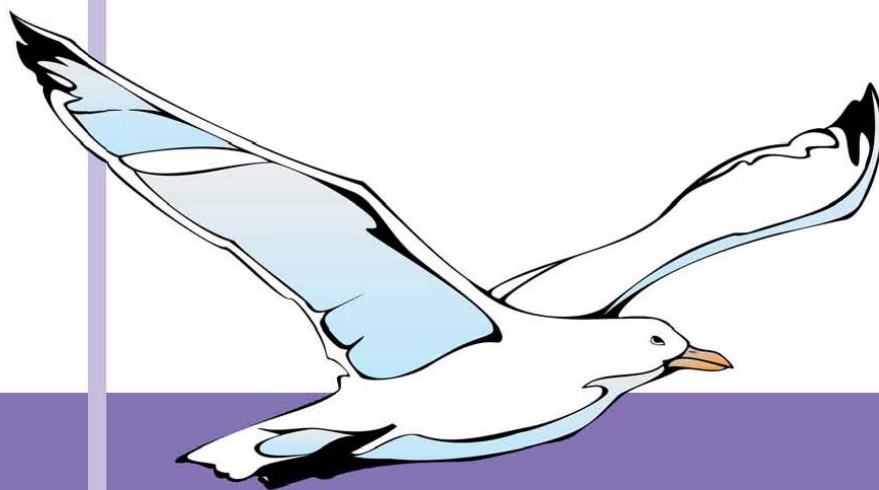


ТУАПСЕ 2016

Современная химическая физика

XXVIII Симпозиум



сборник
тезисов

19 - 30 сентября 2016 года
Пансионат «Маяк», г. Туапсе

УВАЖАЕМЫЕ УЧАСТНИКИ XXVIII СИМПОЗИУМА «СОВРЕМЕННАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА»!

В двадцать восьмой раз мы собираемся на Симпозиуме для того, чтобы обменяться научными новостями и узнать о новых достижениях коллег. Как и в предыдущем году, сборнику трудов Симпозиума присвоен номер международной стандартной нумерации ISBN, что позволит всем желающим найти тезисы в библиотеках страны.

Под эгидой Симпозиума из года в год мы стремимся объединить как можно больше специалистов по нанотехнологиям и профессионалов из смежных областей. Отрадно, что на научных мероприятиях становится все больше молодежи. Студенты, аспиранты и молодые ученые из разных городов России и ближнего зарубежья приезжают на Симпозиум с устными и стендовыми докладами. Приятно осознавать, что у Симпозиума есть и 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 XXVIII Симпозиуме «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 агентство научных организаций

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

Институт синтетических полимерных материалов им.

Н.С. Ениколопова Российской академии наук

Московский государственный университет имени

М.В.Ломоносова

НП «Центр диагностики наноструктур и наноматериалов»

Мероприятие проводится при финансовой поддержке Российского фонда
фундаментальных исследований, проект № 16-03-20242

ОРГКОМИТЕТ

Председатель, Директор

проф. Шуб Б.Р.

Председатель программного комитета

акад. Бучаченко А.Л.

Члены оргкомитета

акад. Алдошин С.М.
акад. Алфимов М.В.
чл.-корр. Анаников В.П.
акад. Берлин А.А.
чл.-корр. Бухтияров В.И.
чл.-корр. Гехман А.Е.
проф. Гордон Е.Б.
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.
проф. Шушин А.И.

Уч. секретарь

Озерин С.А.

Уч. секретариат

Гатин А.К.
Кирсанкин А.А.
Сарвадий С.Ю.
Шарова М.В.

Конкурсная комиссия

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

ПРОГРАММА СИМПОЗИУМА

19 СЕНТЯБРЯ, ПОНЕДЕЛЬНИК

Заезд участников. Регистрация.

20 СЕНТЯБРЯ, ВТОРНИК

Утренняя сессия

Ведущий: проф. Шуб Б.Р.

10.00 Открытие Симпозиума

10.30 **Цодиков Марк Вениаминович** "Особенности превращения нефтяных остатков, фосфорсодержащих загрязнителей и лигнина при воздействии микроволнового излучения"

11.10 **Бучаченко Анатолий Леонидович** "Магнито-индуцированный катализ"

Вечерняя сессия

Биохимическая физика

Ведущий: академик Бучаченко А.Л.

15.00 **Немухин Александр Владимирович** "Компьютерное моделирование молекулярных процессов в белках "

15.40 **Лаврик Николай Львович** "Полоса Соре как тест на состояние лизиса эритроцитов"

15.55 **Поляков Николай Эдуардович** "Физико-химические подходы к изучению взаимодействия природных полисахаридов и сапонинов с клеточными мембранами"

16.10 **Проскуряков Иван Игоревич** ""Новый" механизм тушения триплетных состояний пигментов при фотосинтезе"

16.25 Перерыв

16.35 **Клецов Алексей Александрович** "Физико-химические условия на Земле в катархейский эон и появление первой жизни"

16.50 **Романов Алексей Сергеевич** "Развитие метода МРТ для визуализации газовой фазы"

17.05 **Белашов Андрей Владимирович** "Исследование морфологических изменений в живых клетках индуцированных фотодинамическим воздействием"

21 СЕНТЯБРЯ, СРЕДА

Утренняя сессия

нанохимия, нанофизика и нанотехнологии

Ведущий: проф. Кожушнер М.А.

9.00 **Трахтенберг Леонид Израйлевич** "Моделирование сенсорных и оптических свойств металлоксидных пленок"

9.40 **Бричкин Сергей Борисович** "Особенности эффекта блинкинга в полупроводниковых коллоидных квантовых точках"

9.55 **Эренбург Симон Борисович** "Микроструктура многослойных гетеросистем, содержащих молекулы из квантовых точек Ge и Si, на этапах их зарождения и роста по EXAFS спектрам"

10.10 **Овчинников Олег Владимирович** "Резонансный безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения в гибридных ассоциатах квантовых точек Ag₂S с молекулами тионина"

10.25 Перерыв

10.35 **Будыка Михаил Федорович** "Проблемы функционирования фотонных молекулярных переключателей и логических вентилях"

10.50 **Юхин Юрий Михайлович** "Применение экстракционно-пиролитического метода для модифицирования керамических сенсоров наночастицами серебра и висмута "

11.05 **Титков Александр Игоревич** "Влияние формы взаимодействия стабилизатора N-лаурил-саркозина с поверхностью наночастиц серебра на структурные и электрические свойства серебряных покрытий"

11.20 **Трубина Светлана Владимировна** "Структурные характеристики аморфного K-Vi-цитрата (Де-Нола) и его водных растворов по EXAFS спектрам"

11.35 **Шимкус Юстинас Янюсович** "Водород-аккумулирующие характеристики интерметаллических соединений La_{0.9}Ce_{0.1}Ni₅ и La_{0.8}Ce_{0.2}Ni₅"

Вечерняя сессия

нанохимия, нанофизика и нанотехнологии

Ведущий: к.ф.-м.н. Кожевин В.М.

16.00 **Товбин Юрий Константинович** "Кинетические уравнения эволюции микрогетерогенных твердофазных систем"

16.40 **Маковийчук Мирослав Иванович** "Фликкер-шумовые биохимические мультисенсорные системы "

16.55 **Харламов Владимир Федорович** "Термоэлектрические свойства мелкодисперсных диэлектриков в состоянии, далеком от равновесного"

17.10 **Зайцева Елена Сергеевна** "Анализ поверхностного натяжения в трехмерных и линейного натяжения в двумерных каплях для многокомпонентных паро - жидкостных систем"

17.25 Перерыв

17.30 **Дмитриевский Александр Александрович** "Экспериментальная оценка объема фаз кремния Si-II, Si-III и α -Si, формируемых при индентировании"

17.45 **Жилеева Эльвира Александровна** "Электрон-фононное взаимодействие и высокоэнергетическая часть спектра ARPES купратов с различным допированием "

18.00 **Охалкин Андрей Игоревич** "Влияние параметров индуктивно-связанной плазмы SiH₄/H₂+N₂ и SiH₄/Ar+N₂ на скорость осаждения и свойства тонких плёнок нитрида кремния"

18.15 **Милосердова Ольга Михайловна** "Изучение позиционирования примесного кислорода в порошках тугоплавких соединений получаемых методом СВС"

22 СЕНТЯБРЯ, ЧЕТВЕРГ

Утренняя сессия

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

1. **Андреев Сергей Михайлович** "Диспергирование фуллерена в водной среде приводит к его гидроксигированию и появлению защитной оболочки вокруг сформировавшихся кластеров"

2. **Арапова Ольга Владимировна** "Изучение превращения органической массы лигнина при СВЧ - стимулировании методами колебательной спектроскопии"

3. **Белоусов Сергей Иванович** "Электрореология суспензий трубчатых и слоистых глин в полидиметилсилоксановом масле"

4. **Берестнева Юлия Васильевна** "Углеродные наноматериалы на основе соединений соинтеркалирования графита акцепторного типа"

5. **Беспалко Юлия Николаевна** "Синтез нанокомпозитных материалов для протонпроводящих среднетемпературных мембран "

6. **Борознин Сергей Владимирович** "Исследование детонационных наноалмазов с дефектами замещения"

7. **Борознин Сергей Владимирович** "Теоретическое моделирование механизмов внутреннего заполнения бороуглеродных нанотрубок"

8. **Борознина Наталья Павловна** "Сравнительный анализ сенсорной активности модифицированных углеродных нанотрубок"

9. **Борознина Наталья Павловна** "Углеродные нанотрубки, модифицированные нитро-группой как активные компоненты сенсорных устройств"
10. **Вальнюкова Анастасия Сергеевна** "Наноструктурированные порошки системы никель-кадмий"
11. **Вдовиченко Артем Юрьевич** "Электрофизические свойства нанокompозитов поли-пара-ксилилена и серебра"
12. **Волков Владимир Тимофеевич** "Получение и возможный механизм роста нанопроволок висмута"
13. **Гак Владимир Юрьевич** "Мерцание флюоресценции коллоидных квантовых точек $\text{InP}@ZnS$ "
14. **Голубь Александр Семенович** "Наноразмерные 2D-архитектуры на основе монослойного дисульфида молибдена и азотсодержащих молекул различного строения"
15. **Горбунов Виталий Алексеевич** "Мезомасштабное моделирование самосборки в системе ПЭГ/ТЭОС"
16. **Гребенщиков Юрий Борисович** "Системы магнитного экранирования на основе материала АМАГ-172"
17. **Гребенщиков Юрий Борисович** "Магнитные свойства порошка из сплава 27КХ, аналогичных по составу механических смесей порошков и образцов, изготовленных из них с использованием МПМ технологии"
18. **Гревцева Ирина Геннадьевна** "Оптические свойства гибридных ассоциатов коллоидных квантовых точек Ag_2S с молекулами метиленового голубого"
19. **Гревцева Ирина Геннадьевна** "Физические аспекты гибридной ассоциации коллоидных квантовых точек $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ с молекулами метиленового голубого"
20. **Гришин Максим Вячеславович** "Взаимодействие аммиака с наноструктурированной платиной: влияние электрического потенциала"
21. **Гришин Максим Вячеславович** "Восстановление единичных окисленных наночастиц платины, синтезированных различными методами"
22. **Гусева Дарья Геннадиевна** "Механические свойства наноструктурированных керамик на основе ZrO_2 и Al_2O_3 , стабилизированных Y_2O_3 или CaO "
23. **Датий Ксения Алексеевна** "Получение и изучение гидроксидов железа, кобальта и никеля "
24. **Двужилов Илья Сергеевич** "Оптические импульсы в неоднородной среде углеродных нанотрубок."
25. **Двужилов Илья Сергеевич** "Предельно короткие оптические импульсы в неоднородной среде с поперечной модуляцией углеродных нанотрубок"
26. **Двужилов Илья Сергеевич** "Световые пули в брэгговской среде с углеродными нанотрубками"
27. **Двужилов Илья Сергеевич** "Предельно короткие оптические импульсы в брэгговской среде с поперечной модуляцией показателя преломления с углеродными нанотрубками."

28. **Дьяков Юрий Алексеевич** "Структура и свойства малоразмерных эндоэдральных кластеров золота"
29. **Заварзина Василиса Витальевна** "Разработка методики получения средств лекарственной доставки на основе полимера PLGA с использованием микрофлюидной технологии"
30. **Завьялов Сергей Алексеевич** "Структура и оптические свойства тонких пленок нанокompозитов ППК-S, полученных методом VDP"
31. **Завьялов Сергей Алексеевич** "Влияние степени наполнения и толщины пленок полимерных нанокompозитов поли-п-ксилилен-CdS на их структуру и оптические свойства"
32. **Зайцева Елена Сергеевна** "Одно- и двухкомпонентные капли в ограниченных по размерам двумерных и трехмерных системах"
33. **Захарова Люция Ярулловна** "Наноконтейнеры на основе амфифильных соединений с контролируемыми свойствами"
34. **Ивичева Светлана Николаевна** "Глобулярные и оптически прозрачные фотонные кристаллы на основе 3D-опаловых матриц и кремнезоль легированных РЗЭ"
35. **Ивичева Светлана Николаевна** "Структура 3D-упорядоченных нанокompозитов на основе опаловых матриц и легированных кремнезоль по данным МУРН"
36. **Илюшин Михаил Алексеевич** "Влияние комплекса NCP на структуру поверхности наноалмазов"
37. **Казаков Валерий Алексеевич** "Идентификация и характеристика графеновых материалов: листов оксида графена, восстановленного оксида графена и графеновых аэрогелей методом КР спектроскопии."
38. **Кирсанкин Андрей Александрович** "Покрытия на основе наночастиц меди и серебра, полученные методом термического напыления"
39. **Козловский Александр Валерьевич** "Спектральная зависимость эффекта фотоассистированной адсорбции полимеров из раствора"
40. **Колчина Анастасия Сергеевна** "Кинетические параметры и структурные аспекты взаимодействия пленок сплава на основе палладия с водородом"
41. **Конобеева Наталия Николаевна** "Туннельный ток в графене с глубокой примесью в рамках полуголографического подхода"
42. **Конобеева Наталия Николаевна** "Моделирование двумерных предельно коротких импульсов в силицене в присутствии внешнего электрического поля"
43. **Литвин Яков Александрович** "Самосборка гомохиральных струн и экспериментальное преодоление "хиральной катастрофы""
44. **Лобач Анатолий Степанович** "Суспензии графеновых листов в различных растворителях: исследование методами оптической спектроскопии и динамического рассеяния света"
45. **Мухаметьянова Айсылу Фанилевна** "Синтез и электрофизические свойства конъюгатов фуллерена C60 с метил N-Pht-2, 3-диеноатами"

46. **Некрасов Виктор Михайлович** "Исследование стабильности ЭМФ с редкоземельными металлами Sc, Y, La, Ce, Gd, Ho, Dy, Yb"
47. **Овчинников Олег Владимирович** "Спектральные свойства различных ионных форм молекул метиленового голубого"
48. **Пеньков Сергей Александрович** "Спектры ODMR триплет-дублетных пар молекул в наноструктурах с пространственно бистабильными состояниями"
49. **Прокофьев Сергей Ильич** "Оценка линейного натяжения дислокаций с помощью траекторий теплового движения связанных с ними наночастиц"
50. **Рабаданов Камиль Шахриевич** "Структурно-динамические свойства в системе $(1-x)\text{RbNO}_3 + x\text{Al}_2\text{O}_3$ "
51. **Румянцев Борис Михайлович** "Декремент магнитного спинового эффекта, детектируемого по выходу фотопроцессов с участием микрокристаллов рубрена, в присутствии наночастиц Cu-Ni в пленках полимерных композитов"
52. **Румянцев Борис Михайлович** "Влияние магнитных наночастиц Cu-Ni на фотопроводимость и магнитный спиновой эффект в пленках полимерных композитов с микрокристаллами рубрена"
53. **Сарвадий Сергей Юрьевич** "Структура и некоторые химические свойства золото-никелевого наноструктурированного покрытия на графите"
54. **Свалова Анна Ивановна** "Исследование распределения активных центров разного типа на поверхности наночастиц переходных металлов для различных структурных мотивов"
55. **Скомаровский Владимир Станиславович** "Высокочувствительный сканирующий магнитометр на основе эффекта гигантского магнитного импеданса в аморфных микропроводах"
56. **Смирнов Михаил Сергеевич** "Кинетика люминесценции в коллоидных квантовых точках CdS"
57. **Смирнов Михаил Сергеевич** "Локализованные состояния в коллоидных квантовых точках CdS"
58. **Сон Владимир Бронеславович** "Водородсорбционные свойства интерметаллического соединения Y_2MgNi_9 "
59. **Сорокина Ольга Николаевна** "Высокоградиентная магнитная сепарации наночастиц на металлизированной трековой мембране"
60. **Спицына Наталья Германовна** "Синтез и исследования высокопроводящих солей TCNQ с комплексными катионами Fe(III), показывающими спин-кроссовер переход"
61. **Сулейманова Самира Аббас** "Агрегация асфальтенов в нефтяных дисперсиях по данным методов динамического рассеяния света и электронного магнитного резонанса "
62. **Тамбасов Игорь Анатольевич** "Структурные и магнитооптические свойства тонких нанокompозитных Fe-In₂O₃ пленок "
63. **Товбин Юрий Константинович** "Времена релаксации процессов диффузионного перераспределения компонентов малых твердых смесей к равновесному состоянию"

64. **Товбин Юрий Константинович** "Микроскопический анализ поверхностных свойств микрокристаллов: огранка и поверхностное натяжение "
65. **Трахтенберг Леонид Израйлевич** "Энтропийный броуновский мотор, индуцируемый флуктуациями размера частиц"
66. **Уваров Валерий Иванович** "Влияние жидкофазного горения системы на основе алюминия, оксидов никеля и кобальта на структурную организацию кластеров при формировании каталитически активных мембран."
67. **Флакина Александра Михайловна** "Влияние мостиковых лигандов на состав и свойства молекулярных проводников с анионами $[MX_4]^{2-}$ "
68. **Флакина Александра Михайловна** "Слоистые органические проводники тетраафальваленов с анионными слоями на основе галогенидов свинца"
69. **Харитонов Полина Геннадьевна** "Формирование наноразмерных металлосодержащих планарных слоев для повышения радиационной стойкости полупроводниковых структур"
70. **Харитонов Полина Геннадьевна** "Зависимость состава и структуры органических пленок, структурированных металлом, от pH раствора"
71. **Шуваракова Екатерина Игоревна** "Влияние модификации поверхности нанокристаллического TiO_2 оксидом кремния на его термическую стабильность"
72. **Шушин Анатолий Иванович** "Особенности кинетики аннигиляции T-экситонов в кристаллических и нано-структурированных средах на малых временах"
73. **Шушин Анатолий Иванович** "Характерные асимптотические свойства кинетики аннигиляции T-экситонов на малых временах в органических твердых телах."
74. **Элбакян Лусине Самвеловна** "Исследование электрофизических характеристик полимерных материалов на основе полиметилметакрилата, армированных углеродными нанотрубками"
75. **Элбакян Лусине Самвеловна** "Нанокompозиты на основе эфиров метакриловой кислоты, армированных углеродными нанотрубками"
76. **Абдуллаев Собир Дилшодович** "Детектирование паров толуола сенсором на основе упорядоченных наносфер полистирола"
77. **Козлов Андрей Аркадьевич** "Образование управляемых структур из полистирольных микросфер"

Вечерняя сессия

нанохимия, нанофизика и нанотехнологии

Ведущий: проф. Трахтенберг Л.И.

16.00 **Кожевин Владимир Михайлович** "Генерация сильного электрического поля на молекулах в зазорах между металлическими наночастицами и каталитическая активность структур из таких частиц"

16.20 **Лебедев Николай Геннадьевич** "Пьезопроводимость графеновых нанолент"

16.35 **Пигальский Константин Сергеевич** "Структура и низкочастотная магнитодинамика вихревой системы вблизи поверхности сильно анизотропного сверхпроводника II-рода"

16.50 **Лобач Анатолий Степанович** "Графеновые аэрогели: синтез, характеристика и свойства"

17.05 Перерыв

17.15 **Гатин Андрей Константинович** "Влияние электрического поля на адсорбционные свойства золотых наночастиц"

17.30 **Козловский Александр Валерьевич** "Влияние освещения на адсорбцию полиэлектролитных молекул различной природы в зависимости от типа полупроводниковой подложки"

17.45 **Тверьянович Юрий Станиславович** "Нанослоистые твердые электролиты на основе AgI, полученные лазерной абляцией "

18.00 **Рубина Маргарита Сергеевна** "Металлсодержащие полисахариды: синтез, строение и свойства "

18.15 **Кирсанкин Андрей Александрович** "Физико-химические свойства наночастиц меди, синтезированных различными методами"

23 СЕНТЯБРЯ, ПЯТНИЦА

Утренняя сессия

Квантовая химия

Ведущий: проф. Немухин А.В.

9.00 **Плахутин Борис Николаевич** "Теорема Купманса-Крамерса в методе Хартри-Фока. Общая формулировка "

9.40 **Дзябченко Александр Валентинович** "Ab initio предсказание структур органических кристаллов"

10.00 **Мысовский Андрей Сергеевич** "Спектральное представление кулоновского и обменного операторов в методе Хартри-Фока"

10.15 Перерыв

10.25 **Хренова Мария Григорьевна** "Квантовая химия флавинов-содержащих белков"

10.40 **Завелев Денис Ефимович** "Квантово-химическое изучение кластерных моделей интерметаллидов Pt-Sn в реакции деоксигенации сложных эфиров"

10.55 **Орлов Юрий Димитриевич** "Решение двумерного торсионного уравнения Шредингера в базисе функций Матье"

Вечерняя сессия

Квантовая химия

Ведущий: проф. Плахутин Б.Н.

16.00 **Игнатов Станислав Константинович** "Реакции и динамика водорода на химически модифицированных субнаночастицах платины и их агрегатах. Квантовохимическое и молекулярно-динамическое исследование"

16.30 **Поляков Игорь Вадимович** "Моделирование поглощения светособирающей антенны *Thermochromatium tepidum*"

16.45. **Малыхин Сергей Евгеньевич** "Реакции отрыва водорода активным центром $[FeO]^{2+}$: роль электронного состояния"

17.05 **Шаяхметова Регина Халимовна** "DFT и MD моделирование самосборки урацила, 5-гидрокси-6-метилурацила и изоциануровой кислоты"

24 СЕНТЯБРЯ, СУББОТА

Утренняя сессия

10.00 Стендовая сессия № 2 (биохимическая физика, нанобиология, высокомолекулярные соединения, квантовая химия)

1. **Белик Александра Юрьевна** "Триплетные фотосенсибилизаторы на основе комплексов ксантеновых красителей с водорастворимым поликатионным производным фуллерена C₆₀"
2. **Бельтюкова Дина Михайловна** "Исследование люминесценции фотосенсибилизатора Радахлорин в зависимости от количества кислорода в водном растворе."
3. **Веккер Анна Сергеевна** "Магнитно-изотопный эффект ²⁵Mg в резистентности бактерий *Escherichia coli* к антибиотикам группы хинолонов"
4. **Дженис Юлия Андреевна** "Синергизм и антагонизм ионов при снижении токсичности осадков сточных вод"
5. **Корнилова Татьяна Анатольевна** "Особенности роста изотопно-обогащенных бактерий *E.coli* в присутствии антибактериальных препаратов"
6. **Куртикян Тигран Степанович** "Шести-координационный нитрозильный комплекс Fe(II)-мезо-тетра-р-толилпорфирина с транс триметилфосфиновым лигандом "
7. **Легута Ульяна Григорьевна** "Магнитно-зависимый пул АТФ в бактериях *E. coli*"
8. **Легута Сергей Николаевич** "Длительная люминесценция экзогенных молекул-зондов в живых клетках и тканях"
9. **Лопатина Ольга Алексеевна** "Определение цитотоксического действия и противовирусной активности гетерополикислот в экспериментах IN VITRO"
10. **Сажина Наталья Николаевна** "Изучение антиоксидантных свойств алкогольных напитков электрохимическими методами"
11. **Сорокина Ольга Николаевна** "Циклические гидроксилламины как спиновые зонды для регистрация активных форм кислорода методом ЭПР"

12. **Ткачев Ярослав Владимирович** "LittleForce : модуль с упрощенным интерфейсом задания потенциала смещения для моделирования комплексов CYP17A1 со стероидными ингибиторами методом неравновесной молекулярной динамики"
13. **Максименко Ольга Олеговна** "Методы получения наночастиц на основе PLGA: влияние технологических параметров на характеристики частиц"
14. **Рыбкин Александр Юрьевич** "Фотофизические свойства и фотодинамическое действие водорастворимых диад фуллерен-флуоресцеин и фуллерен-эозин"
15. **Березин Михаил Петрович** "Особенности радикальной полимеризации диакрилата полиэтиленгликоля в электролитных наноконпозициях"
16. **Бобров Андрей Владимирович** "Влияние скорости растяжения на механические характеристики предварительно прокатанных пленок полиэтилентерефталата"
17. **Бужин Михаил Игоревич** "Сульфированный полинафтоиленбензимидазол и его модификация катионом щелочного металла"
18. **Ваганов Глеб Вячеславович** "Получение и свойства полимерных материалов на основе термопластичных термостойких полимеров"
19. **Ваганов Глеб Вячеславович** "Изменение структуры и свойств композиционных волокон и пленок на основе ПЭВП при введении нанодисков"
20. **Голубев Евгений Константинович** "Структурные исследования ориентированных пленок сверхвысокомолекулярного полиэтилена, полученных методом твердофазного непрерывного формования"
21. **Григорьев Тимофей Евгеньевич** "Влияние морфологии полимерных матриц на их биологические свойства"
22. **Долгова Алла Анатольевна** "Влияние геометрического фактора на процесс деформирования волокон ПЭТФ в адсорбционно-активных средах "
23. **Захарова Наталья Владимировна** "Исследование водно-солевых растворов рН-и термочувствительного привитого сополимера с полиимидной основной цепью и боковыми цепями поли-N,N-диметиламино-2-этилметакрилата"
24. **Захарова Наталья Владимировна** "Исследование водных растворов статистического сополимера N-(3- (диэтиламино)пропил)-N-метилакриламида и N,N-диэтилакриламида "
25. **Истакова Ольга Ивановна** "Электрополимеризация пиррола на пористом электроде в условиях принудительной конвекции"
26. **Калинина Ирина Георгиевна** "Биокоррозия пластифицированного поливинилхлорида под воздействием микроскопического гриба *Aspergillus niger* "
27. **Каюмов Руслан Рифатович** "Исследование транспорта катионов щелочноземельных металлов в полимерном электролите на основе Nafion"

28. **Козлова Светлана Геннадьевна** "Магнитные взаимодействия в металл-органических сорбентах [M₂(C₈H₄O₄)₂.C₆H₁₂N₂]. ЯМР 1H и магнитная восприимчивость"
29. **Крашенинников Сергей Владимирович** "Влияние одноосного нагружения на свойства металл-полимерных нанокомпозитов поли-пара-ксилилена и серебра"
30. **Кузнецов Никита Михайлович** "Новые наполнители для электрореологических жидкостей"
31. **Митряева Наталья Сергеевна** "Исследование динамических свойств эластомерного композита, наполненного смесью многостенных углеродных нанотрубок Dealtom с техническим углеродом"
32. **Нежный Пётр Александрович** "Теплопроводящие диэлектрики на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и наполнителей различного типа"
33. **Похарукова Юлия Евгеньевна** "Синтез олигомеров молочной кислоты"
34. **Симонова Мария Александровна** "Процессы самоорганизации в растворах тройных амфифильных привитых сополимеров"
35. **Симонова Мария Александровна** "Влияние концентрации на характеристики растворов водорастворимого термочувствительного хитозана"
36. **Скачкова Вера Константиновна** "Влияние структурных особенностей полиэдрических анионов VnHn²⁻-(n=10,12) на термомеханические свойства супрамолекулярных систем силикаты/VnHn²⁻"
37. **Сосновский Илья Владимирович** "Факторы, влияющие на образование полос сдвига при "холодной прокатке" ПЭТФ"
38. **Старчак Елена Евгеньевна** "Сополимеры этилен/гексен-1, полученные на гомогенных и иммобилизованных металлоценовых катализаторах. Синтез, структура, свойства"
39. **Тенчурин Тимур Хасянович** "Получение на основе полиакрилонитрила в электрическом поле материалов с регулируемой структурой"
40. **Чернышева Анастасия Евгеньевна** "Особенности комплексообразования железа(III) с рядом салициловых кислот в растворах полиэтиленimina"
41. **Бедило Александр Федорович** "Изучение природы и роли электроноакцепторных центров, образующихся на поверхности MgO в ходе реакции с 1-хлорбутаном"
42. **Бреславская Наталья Николаевна** "Механизм и энергетика элементарного акта реакций присоединения синглетного молекулярного дикислорода к стиролу и его производным"
43. **Буранбаева Резеда Сафиулловна** "Спектрально-люминесцентное и квантово-химическое исследование молекулярных и анионных форм N-метилпроизводных 5-фторурацила"
44. **Голубков Максим Геннадьевич** "Неэмпирические расчеты возбужденных состояний молекулы N₂"

45. **Ересько Александр Борисович** "Экспериментальные и GIAO ЯМР ^1H и ^{13}C спектры 2-[2-(пиридин-2-ил)- ^1H -бензимидазол-1-ил]ацетамида"
46. **Ильина Маргарита Григорьевна** "Компьютерное прогнозирование рKa урацила и его производных с учетом специфической и неспецифической сольватации"
47. **Лаврик Николай Львович** "Проявление индукционного эффекта производных пиррола в ИК спектрах"
48. **Лаврик Николай Львович** "Влияния окружения на спектральные характеристики валентного колебания N-H группы молекулы карбазола"
49. **Малыхин Сергей Евгеньевич** "Моделирование свойств твёрдых растворов замещения на основе флюоритной фазы CeO_2 с помощью квантовой химии."
50. **Маматова Алина Артуровна** "Квантовохимическое изучение влияние конформационного строения спиновых меток на параметры спектров ЭПР"
51. **Мерещенко Андрей Сергеевич** "Электронные спектры и структуры индивидуальных галогенидных комплексов меди(II) в ацетонитриле по данным электронной спектроскопии и квантово-химических расчётов"
52. **Пешков Сергей Алексеевич** "Анализ биоадсорбции металлов пробиотическими бактериями с использованием экспериментальных и квантово-химических методов исследования"
53. **Пешкова Татьяна Владимировна** "Квантовохимическое исследование каналов генерации супероксида цинка ZnOO в основном и возбужденном состояниях "
54. **Разуваев Алексей Григорьевич** "Химическая модификация субнаночастиц платины. Квантовохимическое исследование сорбции водорода, CO , сульфанов и альдегидов"
55. **Чуклина Надежда Геннадьевна** "Моделирование собственных дефектов в кристаллах CaF_2 и LaF_3 методом неэмпирической молекулярной динамики с использованием DFT+U"
56. **Чухманов Евгений Петрович** "Кинетика внутримолекулярного электронного переноса в разветвленных элементоорганических соединениях "
57. **Чухманов Евгений Петрович** "Внутримолекулярный перенос заряда в сопряженных перфторалкильных германийорганических соединениях"
58. **Шамсиев Равшан Сабитович** "Квантово-химическое моделирование механизма каталитической деоксигенации пропановой кислоты на частицах Pd"
59. **Шамсиев Равшан Сабитович** "Моделирование методом DFT адсорбционного взаимодействия молекул фенилацетилена и стирола с палладием"
60. **Юрьев Михаил Юрьевич** "Метод построения и исследования сложных многоатомных структур, основанный на использовании шаблонов"

Вечерняя сессия

Нанохимия, нанофизика и нанотехнологии, высокомолекулярные соединения
Ведущий: член-корр. Озерин А.Н.

16.00 **Озерин Сергей Александрович** "Структура и свойства нанокompозитов на основе поли-п-ксилилена и сульфидов свинца и кадмия"

16.15 **Беспалко Юлия Николаевна** "Разработка оксидных нанокompозитов для теплозащитных покрытий лопаток газотурбинных двигателей"

16.30 **Васильков Александр Юрьевич** "Медьсодержащие полиметилсилсеквиоксанные нанокompозиты в реакции каталитического олефинирования"

16.45 **Казакова Мария Александровна** "Синтез и исследование электрофизических свойств композитных материалов на основе полиэтилена и многослойных углеродных нанотрубок, модифицированных наноразмерными частицами Со"

17.00 **Семенова Ирина Владимировна** "Физико-химические аспекты генерации и наблюдения объемных солитонов деформации в полимерных нанокompозитах"

17.15 Перерыв

17.25 **Иванов Павел Леонидович** "Гиалуроновая кислота как активная среда для синтеза гидроксиапатита"

17.40 **Хатмуллина Кюнсылу Гумеровна** "Электрохимические свойства нанокompозитных полимерных мембран на основе сополимера поливинилидендифторида с гексафторпропиленом и SiO₂"

17.55 **Саид-Галиев Эрнест Ефимович** "Феномены физико-химических процессов в сверхкритическом диоксиде углерода"

18.10 **Истакова Ольга Ивановна** "Получение полипорфина кобальта электрохимическим методом и исследование его каталитических свойств в реакции электроокисления сульфит-ионов"

18.25 **Кирюхин Дмитрий Павлович** "Стеклополимерные композиционные материалы на основе стеклотканых наполнителей и радиационно-синтезированных растворов теломеров ТФЭ"

25 СЕНТЯБРЯ, ВОСКРЕСЕНЬЕ

Утренняя сессия

Горение и взрыв

Ведущий: д.ф.-м.н. Медведев С.П.

9.00 **Хомик Сергей Викторович** "Синтез и исследование свойств самовоспламеняющихся ионных жидкостей в качестве ракетного топлива"

9.15 **Рябиков Олег Борисович** "Регулирование момента самовоспламенения гомогенной смеси в ДВС"

9.30 **Селеткова Анастасия Васильевна** "Эффект ингибирования воспламенения смеси H_2-O_2 за ударными волнами малыми добавками $Cr(CO)_6$ "

9.45 **Черепанов Алексей Александрович** "Исследование процесса образования наночастиц при пиролизе смесей углеводородов с пентакарбонилем железа $Fe(CO)_5$ в ударных волнах"

10.00 **Попов Сергей Александрович** "Рабочий процесс установки быстрого расширения: эксперимент и численное моделирование"

10.15 **Тереза Анатолий Михайлович** "Особенности поведения профилей свечения CH^* , C_2^* , OH^* , CO_2^* при самовоспламенении этана за отраженными ударными волнами"

10.30 **Черепанова Тахмина Тахировна** "Моделирование взрывных процессов при выбросе водорода под купол реакторного зала АЭС"

10.45 Перерыв

10.50 **Голубев Владимир Константинович** "Физико-химические свойства и взрывное действие нескольких новых инициирующих взрывчатых веществ"

11.05 **Илюшин Михаил Алексеевич** "О зажигании светочувствительного состава лучом лазерного диода через слой воды"

11.20 **Корчагин Михаил Алексеевич** "Твердофазный режим горения в механически активированных экзотермических порошковых составах"

11.35 **Мееров Дмитрий Борисович** "Роль связующего в процессах агломерации и формирования шлака при горении борсодержащих композиций"

11.50 **Рютин Сергей Борисович** "Неоднородные текучие среды при мощном тепловом воздействии"

12.05 **Медведев Сергей Павлович** "Возможности описания динамики распространения пламени в смесях водород - воздух при введении квантовых поправок в реакционный механизм"

12.20 **Бычков Максим Евгеньевич** "Квантово-химическое численное моделирование инициации цепной реакции в процессе горения водорода в кислороде"

Вечерняя сессия

Фотохимия и радиационная химия, элементарные процессы, химическая радиоспектроскопия

Ведущий: проф. Гордон Е.Б.

16.00 **Цветков Юрий Дмитриевич** "ЭПР спектроскопия импульсного двойного электрон-электронного резонанса (PELDOR). Некоторые итоги и перспективы"

16.40 **Голубков Геннадий Валентинович** "Прохождение дециметрового радиоизлучения через верхнюю атмосферу земли"

17.10 **Мерещенко Андрей Сергеевич** "Влияние растворителя на процессы релаксации возбужденных электронных состояний комплекса CuCl_4^{2-} "

17.15 Перерыв

17.20 **Поздняков Иван Павлович** "Сверхбыстрые процессы для комплексов $[\text{Pt}(\text{en})(\text{I})_2(\text{OH})_2]$ и $[\text{Pt}(\text{en})(\text{I})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ в водных растворах"

17.35 **Фефелов Василий Федорович** "Влияние латеральных взаимодействий на фазовое поведение адсорбционного слоя бинарной газовой смеси"

17.50 **Туровцев Владимир Владимирович** "Расчет термодинамических параметров реакции разложения GeO в интервале 298-1500 К в рамках ангармонической модели"

18.05 **Покоев Александр Владимирович** "Магнитопластический эффект в металлических сплавах после старения в магнитных полях"

18.20 **Лаврик Николай Львович** "Проявление универсальных взаимодействий при тушении флуоресценции нейтральной и моноионной форм салициловой кислоты ионом Cd^{2+} "

18.35 **Асфандиаров Наиль Лутфурахманович** "Приближение Аррениуса в оценке сродства к электрону из данных о временах жизни отрицательных ионов"

18.50 **Голубева Елена Николаевна** "ЭПР диагностика полимерных материалов, полученных в среде сверхкритического CO_2 "

26 СЕНТЯБРЯ, ПОНЕДЕЛЬНИК

Утренняя сессия

10.00 Стендовая сессия № 3 (горение и взрыв, кинетика и динамика химических реакций, химическая физика поверхности)

1. **Волкова Нина Николаевна** "Особенности термического разложения 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена в условиях непрерывного вакуумирования"

2. **Голубев Владимир Константинович** "Некоторые свойства и взрывное воздействие на преграды светочувствительных взрывчатых веществ CP и VNCP "

3. **Горшков Владимир Алексеевич** "Закономерности синтеза оксидных материалов при горении плавящихся систем термитного типа"

4. **Горшков Владимир Алексеевич** "Термодинамический расчет параметров процесса горения высокоэзотермических систем для получения керамических материалов на основе оксидов и нитридов алюминия, магния, иттрия"

5. **Милосердов Павел Александрович** "Получение карбидов и боридов хрома методом СВС-металлургии с использованием хроматов кальция."

6. **Михалкин Виктор Николаевич** "Энергия и мощность источника для инициирования детонации в газах"
7. **Осипов Александр Леонидович** "Модель расчета адиабатической температуры горения"
8. **Осипов Александр Леонидович** "Нейронные сети для расчета концентрационных пределов"
9. **Червонная Надежда Анатольевна** ""Физическая детонация" колебательно-возбужденного водорода в ударной трубе"
10. **Бабкин Вячеслав Степанович** "О природе расширения богатого предела распространения ламинарного пламени в смесях насыщенных углеводородов C1-C3 с воздухом с ростом начального давления "
11. **Баташев Сергей Александрович** "Кинетическая модель гидрокарбометоксилирования циклогексена, катализируемого системой Pd(OAc)₂ - PPh₃ - п-толуолсульфокислота"
12. **Варфоломеева Вера Васильевна** "Квантово-химическое исследование механизма реакции уксусного ангидрида с трет-бутилгидропероксидом"
13. **Голуб Светлана Леонидовна** "Определение степени бактериологического загрязнения углеводородных топлив, применяемых в ракетно-космической отрасли"
14. **Захаров Виктор Владимирович** "Изучение термического разложения 2-(динитрометил)-1,3-диазациклогексана методами ДСК и ТГ"
15. **Калинин Александр Петрович** "Установление газодинамических и кинетических особенностей проникновения пламен через препятствия с помощью скоростной цветной киносъемки и 4D спектроскопии (гиперспектрометр)"
16. **Калинин Александр Петрович** "Инфракрасный гиперспектрометр ближнего ИК диапазона (900 - 1700 нм)"
17. **Калинин Александр Петрович** "Узкоугольный гиперспектрометр с возможностью наведения оси его угла зрения на исследуемый объект"
18. **Киселёв Владимир Дмитриевич** "Энтальпии реакции Дильса - Альдера ряда диенов с тетрацианоэтиленом и 4-фенил-1,2,4-триазаолин-3,5-дионом"
19. **Корнилов Дмитрий Анатольевич** "Гидрофобное ускорение реакций Дильса-Альдера 9-метанолантрацена с N-фенил- и N-этилмалеинимидом и 9,10-диметанолантрацена с N-этилмалеинимидом"
20. **Корнилов Дмитрий Анатольевич** "Определение эффекта ускорения реакций при повышенном гидростатическом давлении"
21. **Коробов Александр Исаакович** "Габриеловы ребра двумерных разбиений Пуассона-Вороного на квадратных решетках"
22. **Летута Александр Сергеевич** "Спин-селективные процессы в трехспиновых системах. Спиновый катализ и трехэлектронные процессы в квантовых точках."
23. **Петрова Светлана Федоровна** "Влияние хлорметилкетона на выход метанофуллерена в реакции Бингеля-Хирша"
24. **Теплов Олег Алексеевич** "Влияние фазового перехода на макрокинетику газового восстановления оксида железа"

25. **Ульянов Алексей Владимирович** "Трансформация компонентов углеводородных топлив на поверхности минерального шунгита"
26. **Чернавский Петр Александрович** "Влияние промотирования калием на динамику формирования каталитически активной поверхности в системах Fe/C."
27. **Щепина Надежда Евгеньевна** "Влияние аннелированных колец на ход ядерно-химического синтеза 1,4- диазиниевых производных "
28. **Алешин Юрий Константинович** "Особенности влияния электрического поля на измерения, проводимые с помощью пьезокварцевых датчиков "
29. **Артемова Екатерина Сергеевна** "Система квантовых точек CdS-Ag₂S"
30. **Васильева Эльмира Альбертовна** "Свойства новых каликс[4]резорцинов с аминокислотными остатками по верхнему ободу"
31. **Евсеева Светлана Ивановна** "Равновесные и кинетические особенности адсорбции этилена на поверхности Cu(410): метод Монте-Карло и трансформатрицы"
32. **Карпушин Александр Александрович** "Зарядовое состояние поверхностных атомов полупроводников A₃B₅ и A₂B₆."
33. **Карпушин Александр Александрович** "Расчет упругих констант c₁₁-c₁₂ полупроводниковых соединений A₃B₅ и A₂B₆."
34. **Кнерельман Евгения Иосифовна** "Альтернативные методы определения величины удельной поверхности и пористости сополимеров диметакрилата триэтиленгликоля с винилпирролидоном"
35. **Левченко Алексей Владимирович** "Потенциометрические сенсоры CO и H₂"
36. **Никитин Лев Николаевич** "Гидрофобизация керамических материалов в растворах сверхкритического диоксида углерода"
37. **Попова Елена Вячеславовна** "Изменение интенсивности люминесценции для агрегатов Cd_xZn_{1-x}S, выращенных на нанокристаллах диоксида титана"
38. **Свиридова Лиана Николаевна** "Адсорбционные слои, формируемые на межфазной границе электрод/раствор в системах, содержащих кукурбитурил и 1-оксиадамтан"
39. **Терентьев Алексей Владимирович** "Специфическое взаимодействие адсорбата и графитированной термической сажи"
40. **Чоба Мария Алексеевна** "Строение межфазных границ механически обновляемого серебряного электрода в растворах электролитов на основе ацетонитрила."
41. **Чоба Мария Алексеевна** "Кинетические эффекты поверхностной сегрегации атомов свинца на границе механически обновляемого электрода из сплава Sn-Pb с раствором на основе ацетонитрила. "
42. **Штейнман Эдуард Александрович** "Физические свойства пленок углерода, полученных при пиролизе метана в электрическом поле"

Вечерняя сессия

Элементарные процессы, кинетика и динамика химических реакций

Ведущий: проф. Плахутин Б.Н.

16.00 **Васютинский Олег Святославович** "Динамика генерации синглетного кислорода в растворах и клетках при фотодинамическом воздействии с помощью фотосенсибилизатора Радахлорин"

16.30 **Киров Михаил Вениаминович** "Согласованное туннелирование протонов в кластерах воды: топологические ограничения"

16.45 **Киселёв Владимир Дмитриевич** "Кинетический анализ возможного участия интермедиатов в реакциях циклоприсоединения"

17.00 **Чайкина Юлия Александровна** "Механизм критической опалесценции и молекулярно-кинетическая модель критического состояния CO₂."

17.15 Перерыв

17.20 **Дохликова Надежда Владимировна** "влияние наночешуйки C54 на энергетическую и пространственную структуру кластера Au₁₃"

17.35 **Шарипова Гульназ Маратовна** "Особенности антиокислительного действия слабых ингибиторов в процессе радикально-цепного окисления органических соединений"

17.50 **Панкина Галина Викторовна** "Влияние природы носителя Fe - содержащих катализаторов синтеза Фишера-Тропша (СФТ) на динамику топохимических процессов с участием монооксида углерода и синтез-газа."

18.05 **Дубовицкий Владимир Абрамович** "Дифференциальные уравнения полихроматической кинетики"

18.20 **Иванов Анатолий Иванович** "Моделирование спектральной динамики в донорно-акцепторных системах со сверхбыстрым переносом заряда"

18.35 **Казак Владислав Олегович** "Влияние калия на процесс активации Fe/сibunит катализаторов синтеза Фишера-Тропша"

27 СЕНТЯБРЯ, ВТОРНИК

Утренняя сессия

Гомогенный и гетерогенный катализ

Ведущий: проф. Цодиков М.В.

9.00 **Столяров Игорь Павлович** "Новое в химии карбоксилатов платины(2+)"

9.15 **Загайнов Игорь Валерьевич** "Мезопористые катализаторы на основе твердых растворов диоксида церия"

9.30 **Гаврилов Константин Николаевич** "Эффективные подходы к использованию порфириновых соединений в катализируемых палладием энантиоселективных превращениях"

9.45 **Сковпин Иван Владимирович** "Индукцированная параводородом поляризация ядерных спинов в гетерогенном гидрировании на иммобилизованных комплексах иридия"

10.00 **Константинов Григорий Игоревич** "Катализаторы с гибридной структурой для парового риформинга углеводородов устойчивые к отравлению сероводородом"

10.15 **Дементьев Константин Игоревич** "Каталитическая декомпозиция полистирола для получения бессернистого высокооктанового компонента автобензинов"

10.30 Перерыв

10.40 **Кенжин Роман Мугарамович** "Изучение влияния фазового состава Al_2O_3 на состояние активных центров (Pd-Rh)/ Al_2O_3 катализаторов методами спиновых зондов и фотолюминесценции"

10.55 **Можжухин Сергей Александрович** "Влияние никеля и восстановленного оксида графита на процесс гидрирования магния"

11.10 **Шуваракова Екатерина Игоревна** "Роль акцепторных центров в реакции дегидрохлорирования 1-хлорбутана на оксидах металлов"

11.25 **Шутилов Алексей Александрович** "Перспективы использования нового нанокристаллического $V_2O_5/Ce-TiO_2$ катализатора восстановления оксида азота аммиаком в выхлопных газах дизельных двигателей автотранспорта"

11.40 **Чистяков Андрей Валерьевич** "Переработка биооксигенатов в углеводородные компоненты топлив в присутствии биметаллических наноразмерных катализаторов"

11.55 **Яковина Ольга Александровна** "Динамические изменения в наноструктурированной системе $Pt/\gamma-Al_2O_3$ под действием водорода "

12.10 **Флид Виталий Рафаилович** "Регио- и стерео-контролируемый перенос водорода в реакциях аллилирования норборнадиена, катализируемых комплексами никеля и палладия"

12.25 **Керимова Ульвия Ахлиман** "Риформинг метана диоксидом углерода в синтез газ с участием $Ni-ReO_x/Al_2O_3$ катализатора"

Вечерняя сессия

Химическая физика поверхности, гомогенный и гетерогенный катализ
Ведущий: проф. Корчак В.Н.

16.00 **Далидчик Федор Иванович** "Физика резонансного туннелирования"

16.30 **Леонтьев Игорь Николаевич** "Размерный эффект параметра элементарной ячейки наночастиц Pt "

16.45 **Гаврилов Владимир Юрьевич** "Адсорбция H₂ на алюмофосфатных и алюмосиликатных цеолитах: расчет потенциала взаимодействия, формы и параметров микроканалов"

17.00 **Бедило Александр Федорович** "Исследование электроноакцепторных центров на поверхности MgO и Al₂O₃ в ходе топохимических и каталитических реакций"

17.15 Перерыв

17.20 **Леонтьев Игорь Николаевич** "Микроструктурная характеристика наноматериалов с использованием данных синхротронного эксперимента"

17.35 **Тухбатуллин Адис Анисович** "Влияние He, Ar, Ne и Kr на излучение радикалов CN и C₂ при триблюминесценции сульфатов лантанидов в атмосфере смеси ацетилена, метана и благородных газов"

17.50 **Артемова Екатерина Сергеевна** "Влияние перекиси водорода на оптические свойства сульфида кадмия."

18.05 **Горбунов Виталий Алексеевич** "Самосборка монофункциональных органических молекул на неоднородных поверхностях с простой топографией"

18.20 **Попова Елена Вячеславовна** "Исследование люминесцентных особенностей конгломератов сульфида кадмия и диоксида титана"

18.35 **Тагиева Шахла Фируддин** "Взаимодействие н-бутанола с Zr/Si оксидным катализатором по данным хроматографии газофазных, термогравиметрии, рентгенофлуоресцентной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии твердых продуктов реакции"

28 СЕНТЯБРЯ, СРЕДА

Утренняя сессия

10.00 Стендовая сессия № 4 (гомогенный и гетерогенный катализ, элементарные процессы, фотохимия и радиационная химия, химическая радиоспектроскопия)

1. **Антонов Дмитрий Олегович** "Особенности протекания риформинга органических субстратов на пористых мембранно-каталитических мембранах. Интегрированный мембранный реактор для получения ультрачистого водорода"

2. **Бабкин Юрий Алексеевич** "Модификация цеолитных катализаторов соединениями молибдена для интенсификации реакций гидрирования в процессе каталитического крекинга"

3. **Берестнева Юлия Васильевна** "Влияние структуры катиона, природы гидропероксида и растворителя в процессе образования комплекса гидропероксид -бромид тетраалкиаммония"
4. **Гаврилов Владислав Константинович** "R*-хиральный триамидофосфит с пиридиновым заместителем как лиганд для асимметрического палладиевого катализа"
5. **Гагиева Светлана Черменовна** "Синтез и исследование гетерометаллических комплексов титана+4 и металлов 1, 2 групп и их каталитическая активность в полимеризации олефинов"
6. **Губанов Михаил Александрович** "Синтез метанола в сларри-реакторе в присутствии Cu-содержащих катализаторов"
7. **Дементьева Оксана Сергеевна** "Особенности молекулярно-массового распределения продуктов синтеза Фишера-Тропша, полученных в присутствии наноразмерных кобальтсодержащих суспензий"
8. **Дмитриева Мария Валерьевна** "Биоэлектродкатализатор из экстракта E.coli BB "
9. **Жарова Полина Александровна** "Кинетические закономерности превращения суперкритического этанола в бутанол-1"
10. **Жеглов Сергей Викторович** "Каталитические системы на основе хиральных амидо- и диамидофосфитов с периферийным пиридиновым циклом"
11. **Зенковец Галина Алексеевна** "Влияние добавок оксида алюминия на наноструктуру и термостабильность диоксида титана анатазной модификации"
12. **Карлова Елена Владимировна** "Золь-гель синтез, модифицирование и функциональные свойства пористых алюмосиликатов "
13. **Кенжин Роман Мугарамович** "Самодиспергирование никельсодержащих сплавов в реакциях с галогенсодержащими соединениями в условиях RAPET"
14. **Коробов Александр Исаакович** "Отравление нанесенного наноостровка в рамках простой решеточной модели, допускающей обратимое изменение формы островка в условиях химической реакции"
15. **Лесин Сергей Викторович** "Применение волновых методов для переработки нефтяных остатков с получением компонентов топлив"
16. **Либерман Елена Юрьевна** "Нанодисперсные катализаторы Au/M1Ce1-xO2, где M - Mn, Sn, Zr, Pr для окисления монооксида углерода"
17. **Луничкина Валерия Павловна** "Каталитически активное покрытие на основе P3M для окисления CO"
18. **Максимова Марина Геннадьевна** "Новые хиральные фосфиты, амидофосфиты и диамидофосфиты с периферийной ариламиногруппой"
19. **Николаев Сергей Александрович** "Сокаталитический эффект золота и меди в превращении биоэтанола в линейные альфа спирты"
20. **Николаев Сергей Александрович** "Сокаталитический эффект золота и никеля в превращении этанола в ценные компоненты моторных топлив (бутанол-1 и гексанол-1)"

21. **Новиков Иван Михайлович** "Пиридилзамещенные оксазолиновые диамидофосфиты - новые асимметрические индукторы в Pd-катализируемых реакциях "
22. **Новикова Ксения Сергеевна** "Влияние содержания иономера в каталитическом слое на характеристики топливного элемента"
23. **Паланкоев Тимур Ахметович** "Кислородсодержащие соединения как ингибитор реакций переноса водорода в условиях каталитического крекинга вакуумного дистиллята"
24. **Плетнева Инна Владимировна** "Синтез и свойства катализаторов окисления тиолов в углеводородах"
25. **Ростовщикова Татьяна Николаевна** "Влияние степени заполнения поверхности оксида алюминия наночастицами платины на их строение и активность в окислении CO "
26. **Садков Анатолий Петрович** "H-D обмен в этане, катализируемый наночастицами золота в водной фазе."
27. **Салихов Рамазан Зайтунович** "Аммониевые соли дитиоокислот фосфора на основе природных азотистых органических соединений "
28. **Севостьянова Надежда Тенгизовна** "Оценка относительной стабильности некоторых форм дифосфин-палладиевого катализатора гидрокарбометоксилирования циклогексена"
29. **Смаль Екатерина Андреевна** "Катализаторы углекислотной конверсии этанола на основе Mn-Cr шпинели, модифицированной CeO₂"
30. **Смирнов Андрей Анатольевич** "Стабилизированные NiCu катализаторы гидрооблагораживания бионефти"
31. **Тускаев Владислав Алиханович** "Новые каталитические системы на основе комплексов никеля в олигомеризации этилена"
32. **Федорова Юлия Евгеньевна** " Ni/PrCeZrO катализаторы паровой конверсии CO: синтез и характеристика "
33. **Флид Виталий Рафаилович** "Каталитическое эпоксидирование α -оксидов пероксидом водорода с использованием наноструктурированного силикалита титана"
34. **Чудакова Мария Владимировна** "Влияние природы полимера на каталитические и физико-химические свойства композитных Fe-содержащих суспензий синтеза Фишера-Тропша"
35. **Чучелкин Илья Валерьевич** "Pd-катализируемые асимметрические реакции с применением нового P,P-бидентатного фосфино-амидофосфитного лиганда на основе (Ra)-BINOL и N-метил-1-(дифенилфосфино)этиламина"
36. **Шилина Марина Ильинична** "Кобальтсодержащий сульфатированный оксид алюминия в каталитическом алкилировании бензола олефинами"
37. **Ширяев Алексей Александрович** "Новые P*-монодентатные диамидофосфитны на основе N-вос-1,2-аминоспиртов"
38. **Юнусов Мирахмад Пулатович** "Новые каталитические и адсорбционные технологии переработки углеводородного сырья"
39. **Карелин Александр Иосафович** "Длинноволновые спектры ИК НПВО - источник информации о характере ион - молекулярных и межмолекулярных

взаимодействий в проводящих мембранах H^+ -, Li^+ -, Na^+ -, K^+ -, Rb^+ - И Cs^+ -
Нафиона, пластифицированных ДМСО"

40. **Османова Севиндж Насиб кызы** "Исследование комплексообразования
рения(IV) с метионином методами спектрофотометрии и динамического
рассеяния света"

41. **Ундалов Юрий Константинович** "Гомологические серии химических
соединений системы (Li-Fe-P-O)"

42. **Бураева Елена Анатольевна** "Радиологическая характеристика
городских почв Юга России"

43. **Втюрина Дарья Николаевна** "Исследование спектров оптического
поглощения примесного центра Bi^+ в составе тройного бромида $CsCdBr_3$ "

44. **Куверова Вероника Владимировна** "Резонансная многофотонная
диссоциация молекулы NO"

45. **Куверова Вероника Владимировна** "Поверхности потенциальных
энергий орбитально вырожденных атмосферных ридберговских комплексов"

46. **Лаврик Николай Львович** "Оценка коэффициента молярного
поглощения спектра салицилата меди в ультрафиолетовой области"

47. **Петрова Светлана Федоровна** "О роли меди (II) в реакциях окисления
окисления молекулярным кислородом 5-гидрокси-6-метилурацила в
основном и электронно-возбужденном состоянии в водных растворах"

48. **Проконова Полина Олеговна** "Деструкция пиридина под действием
анодного микропотока"

49. **Смирнов Олег Валерьевич** "Кулоновский взрыв многозарядного иона
глицина"

50. **Федорова Любовь Владимировна** "Реакционная способность
антоцианов в реакциях с углерод-центрированными радикалами"

51. **Зюзин Игорь Николаевич** "Исследование методом ЯМР ^{15}N алкокси-
NNO-азоксисоединений с другими энергетическими группами"

52. **Йолчуева Ульвия Джейхун** "Исследования нефти Сураханского
месторождения"

53. **Козлова Светлана Геннадьевна** "Подвижность хиральных молекул в
магнитных полях"

Вечерняя сессия

16.00 Закрытие Симпозиума

29 СЕНТЯБРЯ, ЧЕТВЕРГ

Выходной

30 СЕНТЯБРЯ, ПЯТНИЦА

Отъезд участников

Лекции

Динамика генерации синглетного кислорода в растворах и клетках при фотодинамическом воздействии с помощью фотосенсибилизатора Радахлорин

Васютинский О.С., Семенова И.В.

Физико-Технический институт им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

Исследования по фотодинамической генерации синглетного кислорода представляют большой интерес в различных областях биологии и медицины, от фотоокисления, разрушения ДНК, фотодинамической терапии рака до науки о биополимерах.

В настоящем докладе представлен обзор результатов экспериментальных и теоретических исследований динамики генерации синглетного кислорода с помощью перспективного российского фотосенсибилизатора Радахлорин[®] [1] (ФСР) под действием излучения диодного лазера. В частности, был исследован и проинтерпретирован спектр люминесценции водного раствора ФСР в видимой и ближней ИК области, при этом был зафиксирован пик фосфоресценции синглетного кислорода на длине волны 1270 нм с полушириной около 10 нм. Показано, что этот пик наблюдался на фоне люминесценции из триплетных состояний ФСР, причем вклад линии синглетного кислорода составил около 40% к общему уровню сигнала. Проведены исследования временной динамики фотовыцветания водного раствора ФСР при возбуждении лазерным излучением на длине волны 405 нм [2]. С помощью сравнения полученных экспериментальных результатов с развитой теорией, основанной на решении системы связанных кинетических уравнений, определены основные реакции, происходящие при фотодинамическом образовании и деградации синглетного кислорода и установлен основной механизм фотовыцветания, обусловленный химической реакцией, происходящей при столкновении молекулы кислорода с молекулой ФСР, находящейся в нижнем триплетном состоянии. Определена эффективная константа скорости этого процесса, оказавшаяся равной $k_{bl} = 4.7 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3/\text{s}$. С помощью методов цифровой голографической микроскопии [3] исследованы морфологические изменения в живых клетках, помещенных в среду, содержащую ФСР, в процессе фотодинамического воздействия.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант N 14-13-00266.

1. <http://www.radapharma.ru/radahlorin.php>
2. A.L. Glazov, I.V. Semenova, O.S. Vasyutinskii, J. Appl. Laser Spectr. **2**, 9-14 (2015).
3. A.V. Belashov, N.V. Petrov, I.V. Semenova, O.S. Vasyutinskii // Proc. of SPIE Vol. 9529, 95290G (2015).

Прохождение дециметрового радиоизлучения через верхнюю атмосферу Земли

*Голубков Г.В.^{1,2}, Борчевкина О.П.³, Малышев Н.С.¹,
Манжелей М.И.², Голубков М.Г.^{1,2}*

1. Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, Москва
2. Центр химической физики атмосферы, Москва
3. Балтийский федеральный университет им. И.Канта, Калининград

В периоды повышения солнечной активности и формирования геомагнитных возмущений в ионосфере Земли происходят спорадические нарушения спутниковых сигналов глобальной системы позиционирования (GPS), что обусловлено фазовой и групповой задержками при распространении электромагнитного излучения через среду, обладающую резонансными оптическими квантовыми свойствами [1]. В эти периоды формируется сверхфоновое некогерентное высокочастотное (СВЧ) излучение с длинами волн от дециметрового до миллиметрового диапазонов. Излучение обусловлено переходами между ридберговскими состояниями, которые заселяются в неравновесной двухтемпературной плазме нижней ионосферы. Согласно общим представлениям СВЧ излучение должно формироваться в слое, расположенном на высотах 60 – 110 км от Земли, что было недавно подтверждено экспериментально с использованием радиозатмненного метода [2]. Физическая причина задержки спутниковых сигналов связана с каскадом резонансного перерассеяния на ридберговских состояний при прохождении этого слоя. Показано, что наиболее перспективным подходом к изучению его оптических свойств является использование разработанной в ИХФ РАН теории, связывающей воедино сверхфоновый шум со временем задержки распространения сигнала GPS, определяющим ошибку позиционирования. При этом фаза приходящего сигнала также претерпевает сильные искажения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №16-05-00052).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Golubkov G.V., Golubkov M.G., Manzhelii M.I., Karpov I.V. Optical quantum properties of GPS signal propagation medium – D layer / The Atmosphere and Ionosphere. Elementary processes, monitoring, and ball lighting. - Ed. by V.L.Bychkov, G.V.Golubkov, A.I.Nikitin. // Heidelberg, London, New York: Springer, 2014. - P. 1-68.
2. Hauschild A., Markgraf M., Montenbruck O. The navigation and occultation experiment GPS receiver on board a LEO satellite // Inside GNSS. – 2014. - V. 9. - N 5. - P. 49-57.

Физика резонансного туннелирования

Далидчик Ф.И., Балашов Е.М.
ИХФ РАН, город Москва

Резонансное туннелирование (РТ) частиц сквозь барьеры с ловушками - фундаментальный квантовый эффект, известный в атомной и ядерной физике, физике твёрдого тела и поверхности, физике наноструктур, сверхпроводимости и т.д. Особенности этого эффекта сегодня наиболее активно изучаются в связи с развитием методов зондовой туннельной диагностики и становлением молекулярной электроники. Чаще всего здесь проявляются т.н. "резонансы формы" (РФ), к которым популярный метод туннельных гамильтонианов, строго говоря, неприменим. Его используют, желая обойти проблемные вопросы теории РФ и РТ. К таким вопросам можно отнести: неоднозначность выбора связанных и свободных состояний «нулевого» приближения, их неортогональность, неопределённость выбора «возмущения», ответственного за распады (переходы) и т.д. Здесь до сих пор дискутируются общие формулы для скоростей туннельных, экспоненциально маловероятных, переходов. В отличие от случаев стационарных и ортогональных состояний здесь малость "возмущения" не гарантирует возможность применения стандартных вариантов теории возмущений, использующих разложения по степеням малых энергетических параметров. Нули этих параметров, если взаимодействия меняют характер движения на бесконечности, оказываются существенными особенностями. В окрестностях таких особенностей степенные разложения, как хорошо известно, невозможны. Как следствие, комплексный сдвиг уровня "нулевого" приближения, учитывающий переходы в сплошной спектр, не подчиняется дисперсионному соотношению. В отличие от распадающихся состояний систем с туннельными гамильтонианами действительная и мнимая части комплексного сдвига РФ не связаны преобразованием Гильберта, который в иных случаях выражает принцип причинности. Попытки применения здесь этого преобразования приводят к расходящимся интегралам. Фундаментальная причина всех этих трудностей - неадекватность аппарата теории квантовых переходов природе РФ и РТ. Туннельные распады резонансных состояний - это, по существу, реализация принципа суперпозиции квантовых состояний и их эволюции по механизму редукации волновых пакетов.

Резонансное, в том числе, многорезонансное, упругое и неупругое многоканальное туннелирование есть частный случай многократного рассеяния частиц. Для описания последнего ранее нами был предложен адекватный аппарат, использующий формализм операторов рассеяния, которые для резонансных взаимодействий могут быть найдены алгебраическими методами. Полученные нами выражения описывают РТ при произвольных соотношениях энергетических параметров, в число которых входят распадные ширины, действительные сдвиги уровней, обменные

взаимодействия, параметры электронно-колебательных взаимодействий и внешних электромагнитных полей. Новый широкий класс бирезонансных и многорезонансных туннельных процессов представляют оптико-туннельные переходы в молекулярных структурах, взаимодействующих с электромагнитными полями терагерцовых и сверхтерагерцовых частот. Теория предсказывает новые эффекты, которые могут быть взяты за основу при разработке безинерционных одномолекулярных СВЧ - генераторов, детекторов и усилителей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 15-03-03572.

Реакции и динамика водорода на химически модифицированных субнаночастицах платины и их агрегатах. Квантовохимическое и молекулярно-динамическое исследование

Игнатов С.К., Гаджиев О.Б., Оханкин А.И., Разуваев А.Г.
ННГУ, г. Нижний Новгород

Взаимодействие молекулярного и атомарного водорода и других малых органических и неорганических молекул с субнаноразмерными, размерно-селектированными и химически модифицированными металлическими наночастицами – один из фундаментальных процессов, которые открывают пути к новым технологическим перспективам. Такими перспективами являются создание новых способов хранения водорода и водородных сенсоров для нужд водородной энергетики; создание эффективных регио- и стереоселективных катализаторов для нужд тонкого химического синтеза, фармацевтической, косметологической и парфюмерной промышленности; создание перспективных устройств квантовой электроники и спинтроники. В докладе обсуждаются результаты, полученные в нашей группе в последние годы в области квантовохимического, молекулярно-динамического и молекулярно-механического моделирования поверхностной и подповерхностной динамики, диффузии, и каталитических реакций молекулярного и атомарного водорода на поверхности субнаноразмерных и наноразмерных кластеров платины; кластеров, модифицированных органическими лигандами, а также агрегатов таких кластеров на поверхностях оксидных и карбидных подложек. Исследование выполнялось на основе комбинации методов DFT, методов молекулярной динамики и молекулярной механики. Для молекулярно-динамического моделирования использовались модифицированные межатомные потенциалы, подобранные по результатам квантовохимического расчета с помощью оригинальных программ. Построены полные карты энергий адсорбции на поверхности кластеров, найдены переходные состояния поверхностной и подповерхностной диффузии, энергетика переходов между кластерами на подложке и спilloвера водорода на подложку. Изучены термодинамические и кинетические параметры гидрирования бифункциональных органических молекул, адсорбированных на поверхности, в том числе в присутствии ориентирующих лигандов, потенциально обеспечивающих регио-стереоселективность, протекающих процессов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-03-00585)

Компьютерное моделирование молекулярных процессов в белках

Немухин А.В.^{1,2}

1. Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

2. ИБХФ РАН, Москва

Обсуждается применение компьютерного моделирования молекулярных процессов в белковых системах с использованием методов квантовой и молекулярной механики (КМ/ММ). Для описания реакций разрыва и образования химических связей, а также реакций с участием возбужденных электронных состояний необходимо применять квантово-химические методы, в то время как конформационные изменения с белковыми макромолекулами моделируются в приближениях молекулярной динамики. Рассматриваются новые результаты расчетов конкретных систем в рамках комбинированных подходов КМ/ММ, включая реакции в активных центрах холинэстераз, ГТФаз, цинк-зависимых ферментов, химические реакции в цветных белках. Существенное внимание уделяется моделированию молекулярного полиморфизма ферментов человека.

Работы выполняются в рамках проекта РФФ № 14-13-00124.

Теорема Купманса-Крамерса в методе Хартри-Фока. Общая формулировка

Плахутин Б.Н.
ИК СО РАН, Новосибирск

В литературе отсутствует точная формулировка теоремы, известной под названием “Теорема Купманса”. Та формулировка, которая приводится во многих статьях и монографиях в виде соотношения $I_k = -\varepsilon_k$, где I_k - потенциал ионизации и ε_k - орбитальная энергия, представляет собой не формулировку теоремы, а лишь одно из ее следствий.

Фундаментальный смысл “теоремы Купманса” состоит в формулировке дополнительного вариационного условия, налагаемого на хартри-фоковские (ХФ) орбитали. Это условие устраняет неоднозначность ХФ орбиталей, определяемых из вариационного принципа для полной энергии, и тем самым, обеспечивает физический смысл соотношения $I_k = -\varepsilon_k$. Впервые необходимость этого условия и его выполнимость в методе ХФ для замкнутых оболочек были доказаны Крамерсом, и поэтому теорему Купманса правильно называть теоремой Купманса-Крамерса.

В докладе обсуждаются вариационное условие Крамерса, его фундаментальная роль в методе ХФ, и обобщение этого условия на системы с открытыми оболочками. Дана общая формулировка теоремы Купманса-Крамерса, которая применима к молекулам и атомам в произвольных спектроскопических состояниях, включая орбитально вырожденные.

Исследование проведено при поддержке РФФИ (грант 15-03-00830).

1. B.N. Plakhutin, E.V. Gorelik, and N.N. Breslavskaya – *J. Chem. Phys.* **125**, 204110 (2006).
2. B.N. Plakhutin and E.R. Davidson – *J. Phys. Chem. A.* **113**, 12386 (2009).
3. E.R. Davidson and B.N. Plakhutin – *J. Chem. Phys.* **132**, 184110 (2010).
4. B.N. Plakhutin and E.R. Davidson – *J. Chem. Phys.* **140**, 014102 (2014).
5. B.N. Plakhutin, *to be submitted*.

Кинетические уравнения эволюции микрогетерогенных твердофазных систем

Товбин Ю.К.

ГНЦ РФ НИФХИ им. Л.Я.Карпова, Москва

Макроскопические твердофазные системы являются микрогетерогенными в силу неравномерности протекания локальных процессов своего формирования. Активный интерес исследователей к материалам с нанометровыми неоднородностями (разного рода композитам), резко увеличил число микрогетерогенных твердофазных систем.

Характерной особенностью микрогетерогенных систем, состоящих из большого числа ансамблей отдельных «зерен» (микросталлов, гранул и т.д.), является увеличение доли поверхностных атомов, что не позволяет использовать правило фаз Гиббса в равновесии и неравновесной термодинамики для описания временных эволюций изучаемых систем, т.к. значения термодинамических и теплофизических функций в малых телах отличаются от макроскопических значений.

Уменьшение размера зерен связано также с появлением и увеличением межзеренных областей разной структуры (с измененной кристаллической или аморфной структурой, изолированные пустоты, системы пор), что необходимо учитывать при описании состояния системы. Расширена классификация типов границ микрогетерогенных систем: когерентные, частично когерентные, и некогерентные (1 – контактные участки, образующие механическую связь между зернами, 2 – свободная поверхность без прямого механического с другими зернами – переходной участок между областью контакта и «пустотой» - отсутствие контакта, 3 – область поры (изолированной или в связанной подсистеме), имеющей разную форму и ширину (с учетом прямого влияния поля противоположной стенки или ее косвенного влияния при заполнении поры мобильным компонентом).

Обсуждаются модели и кинетические уравнения, описывающие временную эволюцию микрогетерогенных твердых тел. Область их приложений от слабо равновесных состояний твердых растворов и соединений до сильнонеравновесных состояний твердых тел, включая их замороженное состояние и гранулированные потоки: формирования новой фазы в паре, жидкости или твердых телах; процессы механохимии и деструкции твердых тел; внутренние перестройки, коррозионные процессы в деформированных материалах, и т.д..

Даны экспрессные оценки времен релаксаций к равновесным состояниям по диффузионному механизму неравновесных изолированных малых тел и межзеренных областей, как отдельных подсистем твердых тел.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (код проекта 15-03-00587а).

Моделирование сенсорных и оптических свойств металлоксидных пленок

¹М.И. Иким, ¹В.Л. Боднева, ²Т.В. Бельшева, ²Г.Н. Герасимов, ²В.Ф. Громов,
²Е.Ю. Спиридонова, ³В.А. Астапенко, ³С.В. Сахно, ¹М.А. Кожушнер,
¹В.С. Посвянский, ^{1,2,3}Л.И. Трахтенберг

¹ИХФ РАН, Москва

²АО «Научно-исследовательский физико-химический институт имени Л.Я. Карпова», Москва

³МФТИ, Долгопрудный

Развита теория сенсорного отклика на газы восстановители в наноструктурированных полупроводниковых оксидах. Захват электронов проводимости адсорбированным кислородом вызывает перераспределение электронов в наночастицах, так что приповерхностная плотность электронов уменьшается. Проводимость в системе, пропорциональная плотности электронов в контактах наночастиц. При адсорбции газов восстановителей (H_2 , CO) ионы атомарного кислорода вступают с ними в реакцию, электроны освобождаются, и уходят в объем наночастицы. Проводимость системы возрастает – сенсорный эффект. С использованием разработанной ранее модели, описывающей распределение электронов проводимости в полупроводниковой наночастице, построена кинетическая схема, отвечающая описанной выше картине, и решены соответствующие уравнения. В результате найдены теоретические зависимости чувствительности сенсора от температуры, которые неплохо описывают результаты эксперимента.

Рассчитано сечение поглощения фотонов полупроводниковыми наночастицами в инфракрасном диапазоне. Свет поглощается электронами проводимости и электронами в ловушках в объеме и на поверхности наночастицы. Концентрации электронов были получены при минимизации полной свободной энергии зарядов в системе. Сечение фотопоглощения имеет характерные максимумы, соответствующие поглощению на электронах проводимости и поглощению электронами в ловушках наночастицы. Количество электронов в ловушках на поверхности существенно меньше, чем в ловушках в объеме, поэтому их вклад в полное сечение, особенно для больших наночастиц, намного меньше. Только для квантовых точек вклад электронов на поверхности в полное сечение становится заметным.

ЭПР спектроскопия импульсного двойного электрон-электронного резонанса (PELDOR). Некоторые итоги и перспективы.

Ю.Д.Цветков

Институт химической кинетики и горения им. В.В.Воеводского СО РАН

В докладе будут рассмотрены основные возможности спектроскопии PELDOR для исследований дипольных спин-спиновых взаимодействий-определения расстояний и функции распределения по расстояниям для пары спинов, определения числа спинов в группе, изучения особенностей пространственной организации спиновой системы (фрактальные эффекты, геометрия радикальных пар). Будут приведены примеры исследования радикальных и спин-меченых систем методом PELDOR и обозначены возможности будущих приложений PELDOR.

Особенности превращения нефтяных остатков, фосфорсодержащих загрязнителей и лигнина при воздействии микроволнового излучения

М.В.Цодиков¹, О.В.Арапова¹, Г.И.Константинов¹, О.Г.Эллерт²

¹- ИНХС РАН, Москва

²- ИОНХ РАН, Москва

Проведен системный отбор пористых углеродных адсорбентов обладающих высоким значением тангенса угла диэлектрических потерь. Показано, что воздействие МВИ на пористые адсорбенты при плотности тока 100-200 мА генерирует плазму¹.

Найдены оптимальные условия исчерпывающего разложения триэтил- и трифенилфосфатов, гудрона и битуминозной нефти, предварительно адсорбированных в порах адсорбента, за 10 мин при МВ облучении и средней температуре реакционной зоны 350⁰С. На примере индивидуальных парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов показано, что в процессе превращения адсорбированных углеводородов при МВИ интенсивно протекает реакция дегидрирования с выделением Н₂ в газообразных продуктах².

Разработан способ превращения твердого пека, являющегося остаточным продуктом жидкофазной гидрогенизации гудрона, в смеси с углеродным адсорбентом, обладающим способностью к генерированию плазмы при МВИ³. Показано, что при облучении в течение 15 мин конверсия пека составляет 50% с преимущественным образованием в газообразных продуктах Н₂. Этот способ также позволяет осуществить концентрирование металлов (Мо, Ni), содержащихся в пеке и являющихся катализаторами жидкофазной гидрогенизации. Содержание металлов в твердом остатке превращения возрастает более, чем на два порядка по сравнению с их содержанием в исходном пеке.

Разработаны подходы к плазменно-каталитическому углекислотному риформингу лигнина, содержащему на поверхности нанесенные различными способами суперпарамагнитные частицы Ni и Fe при стимулированной микроволновым излучением температуре 700-750⁰С. Показано, что при МВИ конверсия по водороду составляет 85-88%, а выход водорода более, чем на порядок превышает его выход при протекании процесса при конвективном нагреве. Изучение эволюции структуры никеля методами рентгеновской дифракции, ПЭМ и низкотемпературных магнитных измерений позволило идентифицировать образование Обольших областей концентрирования на поверхности лигнина однодоменных кластеров восстановленного Ni с размерами 3-5 нм на расстоянии не превышающим их размеры, которые формируются в процессе микроволнового облучения. Впервые показано, что такие области существенным образом повышают уровень поглощения микроволнового излучения с генерированием плазмы.

Работа проводится при финансовой поддержке РФФИофи (проект № 16-29-10663)

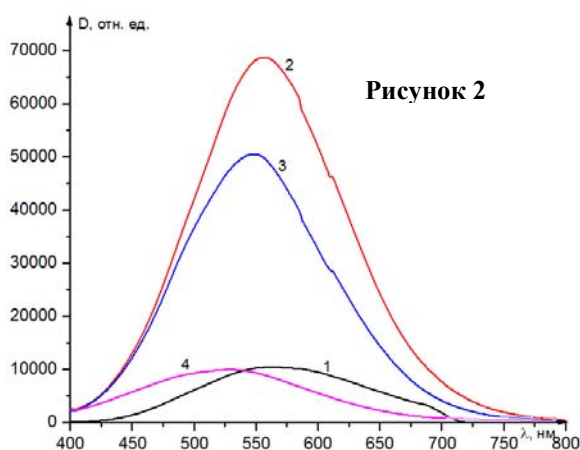
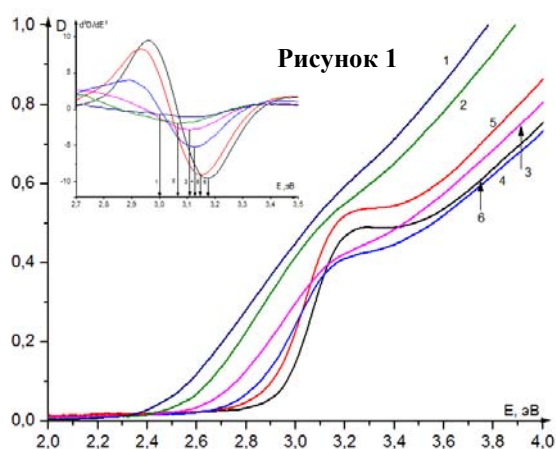
УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Влияние перекиси водорода на оптические свойства сульфида кадмия

Артемова Е.С., Клюев В.Г.

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», г. Воронеж

Исследована серия диспергированных в желатину коллоидных КТ CdS концентрацией относительно воды $C_{CdS} = 0.250\%$, синтезированные золь-гель методом. Поверхность частиц была обработана кислородом, путем многократного добавления перекиси водорода H_2O_2 . H_2O_2 вливалась по 3 мл через каждые 3 минуты. Общий объем добавляемой перекиси водорода составляет $V(H_2O_2) = 10$ мл.



В спектрах поглощения КТ CdS (рис. 1) на кривой 1 наблюдается сильная немонодисперсность распределения по размеру, т.к. кривая имеет почти линейный вид. При добавлении H_2O_2 форма кривых 2-6 изменяется и выделяется явный перегиб в области 2,9 эВ – 3,5 эВ. Так же в области 2,0 эВ – 2,6 эВ уменьшается интенсивность поглощения, что говорит о растворении более крупных кристаллов. Из второй производной мы оценили значения ширины запрещенной зоны. При добавлении H_2O_2 ширина запрещенной зоны увеличивается: $\Delta E_g = 3.07-3.17$ эВ ($\Delta(\Delta E_g) = 0.03$ эВ), что может так же говорить о уменьшении размера и растворении кристалла.

В спектрах люминесценции наблюдается сдвиг максимума интенсивности люминесценции в коротковолновую область (рис. 2). При добавлении 2-х мл перекиси водорода интенсивность люминесценции увеличивается в 7 раз. Увеличение интенсивности люминесценции может происходить по двум причинам. Во-первых, при уменьшении размера КТ CdS происходит увеличение квантового выхода люминесценции. Во-вторых, по-видимому, некоторая часть атомов активного кислорода пассивирует оборванные связи поверхностных атомов кадмия, которые играют роль безызлучательных центров рекомбинации.

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод о том, что перекись водорода растворяет КТ CdS, увеличивая их монодисперсность.

Приближение Аррениуса в оценке сродства к электрону из данных о временах жизни отрицательных ионов

Асфандиаров Н.Л.¹, Пшеничнюк С.А.^{1,2}, Нафикова Е.П.¹, Тулябаев А.Р.³,
Кирьянов И.И.³, Моделли А.⁴

1. ИФМК УНЦ РАН, Уфа
2. Физический факультет СПбГУ, Санкт-Петербург
3. ИНК РАН, Уфа
4. Болонский университет, Болонья, Италия

Сродство к электрону (E_a) одно из важнейших свойств молекул, определяющее их реакционную способность, устойчивость и каналы распада отрицательных ионов (ОИ). В принципе, эта величина может быть измерена различными экспериментальными методами [1,2], однако литературные данные по E_a до сих пор весьма ограничены.

Методом масс-спектрометрии ОИ измерены средние времена жизни относительно автоотщепления электрона молекулярных ОИ ряда производных бензола, нафтохинона и антрахинона. В рамках аррениусовского приближения оценена величина E_a . Для этого использовалась формула:

$$\tau_a \approx \tau_0 \cdot \exp\left[\frac{N \cdot E_a}{E_a + NkT + \varepsilon}\right]$$

где τ_a – время жизни ОИ, τ_0 – время колебательной релаксации, k – постоянная Больцмана, N – число внутренних степеней свободы иона, T – температура молекулы-мишени, NkT – ее запас колебательной энергии, ε – энергия падающего электрона. Результаты оценки E_a в сравнении с известными из литературы величинами [2] и результатами расчетов DFT-V3LYP/6-31G+(d) приведены на рисунке.

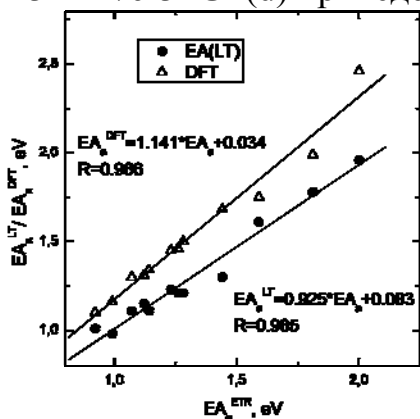


Рисунок. Сравнение оценок E_a из данных о временах жизни отрицательных ионов – EA(LT) и их расчетных величин – DFT с имеющимися литературными данными [2].

Литература

1. R.R. Corderman, W.C. Lineberger. Negative Ion Spectroscopy. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **1979**, 30, 347.
2. P. Kebarle, S. Chowdhury. Electron Affinities and Electron-Transfer Reactions. *Chem. Rev.* **1987**, 7, 513.

Исследование электроноакцепторных центров на поверхности MgO и Al₂O₃ в ходе каталитических и топохимических реакций

Бедило А.Ф.^{1,2}, Шуваракова Е.И.^{1,2}

1. ИК СО РАН, Новосибирск
2. НТИ МГУДТ, Новосибирск

Образование катион-радикалов при адсорбции донорных молекул можно использовать для исследования электроноакцепторных центров различной силы методом ЭПР путем адсорбции органических зондов. Недавно нами была впервые показана возможность тестирования таких центров непосредственно в ходе топохимических и каталитических реакций [1]. В настоящей работе были исследованы изменения концентраций электроноакцепторных центров на поверхности высокодисперсных γ -Al₂O₃ и MgO в ходе топохимической реакции с CF₂Cl₂ и каталитической реакции дегидрохлорирования 1-хлорбутана.

Было обнаружено, что каталитическая активность MgO и γ -Al₂O₃ заметно возрастает по мере протекания реакции дегидрохлорирования 1-хлорбутана, которая сопровождается модифицированием поверхности и объема ионами хлора. На обеих системах концентрация слабых электроноакцепторных центров, тестируемых по ионизации перилена, заметно возрастала по мере хлорирования поверхности, и наблюдалась хорошая корреляция между их концентрацией и каталитической активностью. Существенно другая картина наблюдалась в ходе реакции на поверхности сульфатированного γ -Al₂O₃, обладающего высокой электроноакцепторных центров. Как каталитическая активность, так и концентрация электроноакцепторных центров на поверхности этого материала падали в ходе реакции в результате модификации поверхности ионами хлора вместо изначально присутствовавших сульфатов.

Также была обнаружена хорошая корреляция между скоростью реакции деструктивной сорбции фреона CF₂Cl₂ и концентрацией слабых электроноакцепторных центров на поверхности MgO и γ -Al₂O₃. Эта реакция характеризуется продолжительным индукционным периодом, в ходе которого, как было показано, происходит модификация поверхности хлором и фтором и постепенный рост концентрации электроноакцепторных центров. При этом введение γ -Al₂O₃, обладающего более высокой активностью, даже в количестве всего 5% приводит к исчезновению индукционного периода в реакции MgO с фреоном.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Грант 15-03-08070-а).

[1] A.F. Bedilo, E.I. Shuvarakova, A.M. Volodin, E.V. Ilyina, I.V. Mishakov, A.A. Vedyagin, V.V. Chesnokov, D.S. Heroux and K.J. Klabunde.: J. Phys. Chem. C, 118 (2014) 13715.

Исследование морфологических изменений в живых клетках индуцированных фотодинамическим воздействием

*Белашов А.В.^{1,2}, Беляева Т.Н.³, Васютинский О.С.¹, Жихорева А.А.⁴,
Корнилова Е.С.³, Петров Н.В.², Салова А.В.³, Семенова И.В.¹*

1. ФТИ им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург
2. Университет ИТМО, Санкт-Петербург
3. Институт цитологии РАН, Санкт-Петербург
4. СПбПУ, Санкт-Петербург

Одними из важнейших фотохимических реакций, протекающих в биологических средах, являются реакции с участием синглетного кислорода. Отличительной особенностью этой активной формы кислорода является длительное время жизни первого возбужденного синглетного состояния. Известно, что данная форма кислорода принимает активное участие в процессах передачи сигналов в клетке, ее защитных механизмах, а также иницировании процессов контролируемой клеточной смерти [1]. Одним из наиболее часто используемых методов генерации синглетного кислорода, является передача энергии молекулам кислорода в основном состоянии от возбужденных молекул фотосенсибилизаторов. Этот процесс является основой метода фотодинамической терапии, используемого для лечения дерматологических и онкологических заболеваний.

Данная работа посвящена использованию методов цифровой голографической микроскопии [2] для наблюдения морфологических изменений в живых клетках, помещенных в среду, содержащую фотосенсибилизатор Радахлорин[®], при облучении их лазерным излучением в полосе поглощения фотосенсибилизатора.

В ходе работы было показано, что при отсутствии фотосенсибилизатора воздействие лазерного излучения не ведет к существенному изменению фазового набега, внесенного клетками. В то же время при наличии сенсбилизатора после облучения образца происходит постепенное уменьшение фазового набега, что может быть вызвано уменьшением объема клеток в результате повреждения клеточной мембраны. Исследование выполнено при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере.

Список литературы

- 1) Ogilby P. R. Singlet oxygen: there is indeed something new under the sun //Chemical Society Reviews. – 2010. – Т. 39. – №. 8. – С. 3181-3209.
- 2) Belashov A. V. et al. Digital holographic micro-interferometry of nonradiative transitions in biological specimens //SPIE Optical Metrology. – International Society for Optics and Photonics, 2015. – С. 95290G-95290G-7.

Разработка оксидных нанокompозитов для теплозащитных покрытий лопаток газотурбинных двигателей

*Беспалко Ю.Н.¹, Павлова С.Н.¹, Садыков В.А.^{1,2}, Стояновский В.О.¹,
Кригер Т.А.¹, Ульяницкий В.Ю.³, Statopoulos V.⁴*

1. Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск
2. Новосибирский Государственный Университет, г. Новосибирск
3. Институт Гидродинамики им. А. В.Лаврентьева СО РАН, г. Новосибирск
4. Технический Университет Стериа Эллада, Халкида, Греция

Рабочие лопатки газотурбинных двигателей подвергаются агрессивному воздействию интенсивных тепловых и механических нагрузок. Наиболее эффективными средствами защиты лопаток являются теплозащитные покрытия (ТЗП), поскольку их применение позволяет значительно снизить рабочую температуру поверхности. Система защиты состоит из двух слоев: стойкого к окислению, жаростойкого металлического слоя и пористого термоизоляционного керамического слоя. Система $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ (YSZ), используемая в изготовлении серийных покрытий для защиты лопаток, обладает рядом недостатков: при высоких температурах YSZ претерпевает фазовый переход, происходит спекание, в результате чего керамический слой растрескивается и отслаивается. В настоящее время проводится поиск новых материалов для керамического слоя ТЗП, способных частично или полностью заменить YSZ.

В данной работе предложены системы нанокompозитов $La_2Zr_2O_7 + LaAlO_3$ и $La_2Zr_2O_7 + YSZ$, нанесенные из суспензии шликерным методом, на металлическую подложку из NiCr сплава с дополнительным слоем YSZ.

Генезис текстуры, их состав и структура в зависимости от температуры отжига (до $1300\text{ }^\circ\text{C}$) массивных композиционных материалов и тонких слоев изучались комплексом дифракционных методов (высокого разрешения СЭМ и ТЭМ с edx, РФА) и спектроскопических методов (ИК, УФ, Рамановской, РФЭС, люминесценции).

В нанокompозитах наблюдается разупорядочение координационной сферы катионов и остается остаточная мезопористость даже после спекания при $1300\text{ }^\circ\text{C}$, в то время как перераспределение катионов между фазами невелико. Тонкие нанокompозитные слои на подложках YSZ/NiCr, спеченные при $1300\text{ }^\circ\text{C}$, демонстрируют хорошее связывание с YSZ наряду с меньшими размерами частиц фаз пироклора и перовскита и их более сильно разупорядочение по сравнению с объемными нанокompозитами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта № 16-08-01283-а.

Особенности эффекта блинкинга в полупроводниковых коллоидных квантовых точках

Бричкин С.Б.
ИПХФ РАН, г. Черноголовка

Благодаря своим уникальным спектрально-люминесцентным характеристикам, полупроводниковые коллоидные квантовые точки (ККТ) чрезвычайно перспективны для разработки новых материалов и приборов широкого применения в различных областях. Однако ККТ присуща очень важная особенность, которая ярко проявляется на уровне индивидуальных частиц. Это так называемый эффект мерцания флуоресценции, или «блиндинг», состоящий в том, что отдельная ККТ может спонтанно и обратимо переходить из излучательного состояния «on» в безызлучательное - «off». Время нахождения в таких состояниях колеблется от миллисекунд до минут. Это свойство ККТ не только ограничивает их применение на одночастичном уровне, но также снижает эффективность флуоресценции и стабильность свойств ансамбля ККТ в целом.

Хотя универсального механизма блинкинга в настоящее время нет, активно обсуждаются его различные варианты, среди которых, как наиболее обоснованные, рассматриваются зарядовая модель и модель множественных рекомбинационных центров. Несмотря на различия, все предлагаемые объяснения едины в том, что важную роль в блинкинге играют поверхностные состояния ККТ. В большом количестве публикаций установлено, что интенсивность блинкинга зависит от разнообразных экспериментальных факторов, включая условия синтеза ККТ, состав, структуру и толщину дополнительной полупроводниковой оболочки, лигандное окружение, близость слоев разного состава (серебро, ИТО), или наночастиц (TiO_2 , Ag), УФ-облучение, pH и другие. Такая многофакторная зависимость не вызывает удивления, так как все они влияют на структуру ловушек на поверхности ККТ, которые несомненно играют важную роль в проявлении блинкинга. Эффективное подавление блинкинга может позволить повысить квантовый выход люминесценции и стабильность люминесцентных свойств ККТ.

В докладе представлен анализ современных литературных данных по проявлению механизма эффекта, способам подавления блинкинга, методам синтеза и модификации поверхности ККТ. Учет этих данных позволит повысить эффективность люминесценции и стабильность свойств получаемых наночастиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 16-03-00756.

Проблемы функционирования фотонных молекулярных переключателей и логических вентилях

Будыка М.Ф.

ИПХФ РАН, Черноголовка

Современные средства обработки информации (СОИ) основаны на полупроводниковых (ПП) транзисторах. В настоящее время развитие ПП техники по некоторым параметрам приближается к фундаментальным и технологическим пределам (например, по размеру ПП элементов), а по другим параметрам – уже достигли этих пределов (например, тактовая частота процессоров, практически, не меняется последние 10 лет).

Возможная альтернатива дальнейшего развития СОИ – это переход к молекулярным логическим вентилям (МЛВ). Для выполнения функций МЛВ, молекулярная система должна удовлетворять ряду требований. Уже предложено множество таких систем, для которых входными сигналами являются ионы или нейтральные молекулы, электроны или фотоны, а выходные сигналы считываются по изменению какого-либо свойства – оптической плотности, флуоресценции и т.п.

Одна из главных проблем, затрудняющих применение МЛВ в СОИ – неомогенность входных и выходных сигналов. Применение фотонных МЛВ теоретически решает эту проблему, поскольку и ввод, и считывание информации в этом случае происходит с помощью квантов света. Однако при функционировании фотонных МЛВ возникает ряд специфических проблем, связанных с самой природой поглощения света и свойствами возбужденных состояний молекул.

В докладе эти проблемы и методы их решения будут рассмотрены на примере двухадресных фотонных МЛВ. Такие МЛВ основаны на бифотохромных диадах, в которых переключение из одного состояния в другое происходит путем фотоизомеризации двух фотохромов, связанных ковалентной мостиковой группой. Сближение двух фотохромов в пространстве может играть отрицательную роль, т.к. возникает возможность межфотохромных реакций, в частности, реакции димеризации. Кроме того, если оба фотохрома в диаде имеют одинаковую структуру или близкие спектры поглощения, это делает невозможным селективное возбуждение заданного фотохрома. Селективное возбуждение возможно, если спектры поглощения фотохромов "раздвинуть" по шкале длин волн, но при этом возникает другая проблема – фотоактивность фотохрома, имеющего коротковолновый спектр поглощения, гасится за счет переноса энергии на фотохром, поглощающий в длинноволновой области спектра. Эту проблему можно решить путем уменьшения эффективности переноса энергии, целенаправленно меняя структуру диады.

Квантово-химическое численное моделирование инициации цепной реакции в процессе горения водорода в кислороде

Бычков М.Е., Петрушевич Ю.В., Старостин А.Н.
АО "ГНЦ РФ ТРИНИТИ", г. Троицк

В аварийных ситуациях, связанных с выбросом водорода в окислительную среду, основную опасность представляет неконтролируемое взрывное превращение образующейся газовой горючей смеси. Проблема надежного предсказания развития процессов воспламенения, ведущих к дефлаграционному или детонационному распространению пламени в объемах, содержащих горючие газы, постоянно находится в центре внимания как фундаментальных задач химической физики, так и целого ряда практических задач обеспечения безопасности на производствах, имеющих дело с горючими газами. Детальное изучение этой проблемы должно опираться на выявление ключевых кинетических механизмов, определяющих появление активных радикалов, иницирующих цепные механизмы воспламенения.

Необходимо отметить, что существующие на данный момент исследования, как теоретические, так и экспериментальные, существенно расходятся в оценке ключевых характеристик цепных реакций в процессе горения водорода. Так, например, разброс величины константы скорости реакции с образованием двух радикалов гидроксида OH , измеренной различными авторами, составляет более трех порядков. Кроме того, не существует даже единого мнения о возможных каналах инициирования цепи.

В рамках данного исследования создан алгоритм на основе метода Хартри-Фока с уточняющим циклом вычислений на основе DFT теории, позволяющий при помощи известных и широкодоступных программных методов находить характеристики молекул и реакций в *ab initio* приближении. Данный метод был применен для изучения реакции горения водорода в кислороде, были изучены различные случаи инициации цепных реакций в этом процессе. Основное внимание уделяется реакции с образованием двух радикалов гидроксида OH , так как, по мнению авторов, правильный учет данной реакции в общем процессе горения позволит объяснить ряд расхождений теоретических оценок с экспериментальными данными. Также, используя разработанный подход, оказывается возможным оценить константы скорости реакции в наиболее общем приближении. Разработанный алгоритм обладает достаточной точностью для решения поставленных задач, о чем говорит хорошее совпадение рассчитанных геометрических и энергетических характеристик как с наиболее достоверными экспериментальными данными, так и с результатами некоторых предыдущих теоретических исследований.

Медьсодержащие полиметилсилсеквиоксанные нанокomпозиты в реакции каталитического олефинирования

*Васильков А.Ю.¹, Ненайденко В.Г.², Музалевский В.М.²,
Наумкин А.В.¹, Зубавичус Я.В.³, Будников А.В.¹, Мигулин Д.А.⁴,
Музафаров А.М.^{1,4}*

1. ИНЭОС РАН, Москва
2. МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва
3. НИЦ «Курчатовский институт», Москва
4. ИСПМ РАН, Москва

Новые медьсодержащие кремнийорганические нанокomпозиты синтезированы при взаимодействии разветвленного полиметилсилсеквиоксана с наночастицами меди, полученными методом металло-парового синтеза [1]. Гибридные материалы показали высокую активность в реакции каталитического олефинирования для различных полигалогеналканов – $CBrCl_3$ (86%), CBr_4 (82%) и CF_3CBr_3 (83%).

Реакция олефинирования, основанная на построении алкена из двух различных компонентов – карбонильного соединения и олефинирующего реагента, позволяет широко варьировать природу заместителя при двойной связи [2], что стимулирует поиск новых активных катализаторов для этой реакции.

В качестве кремнийорганического полимера был использован полиметилсилсевиоксанный наногель со структурой типа ядро-оболочка, в котором функциональные винильные группы формируют оболочку макромолекулы [3].

Структура и состав полученных нанокomпозитов, а также размер частиц металла исследованы методами электронной микроскопии и рентгеновской диагностики с использованием синхротронного излучения.

Анализ фотоэлектронного спектра $Cu2p$ поверхности медьсодержащего наногеля показал, что энергии пиков $Cu2p_{3/2}$ 932.09 эВ и $Cu2p_{1/2}$ 951.88 эВ соответствуют металлу в виде Cu^+ . Этот результат согласуется с данными спектра $O1s$ и указывает на наличие металла, близкого к состоянию Cu_2O .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-03-01074).

1. A. Yu. Vasil'kov, D. A. Migulin, A. V. Naumkin, O. A. Belyakova, Y. V. Zubavichus, S. S. Abramchuk, Y. V. Maksimov, S.V. Novichikhin, A. M. Muzafarov. *Mendeleev Commun.*, 2016, **26**, 187-190.

2. V. G. Nenajdenko, V. M. Muzalevskiy, A. V. Shastin, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 973–1050.

3. D. Migulin, E. Tatarinova, I. Meshkov, G. Cherkaev, N. Vasilenko, M. Buzin, A. Muzafarov, *Polym. Int.*, 2015, **65**, 72-83.

Эффективные подходы к использованию порфириновых соединений в катализируемых палладием энантиоселективных превращениях

Гаврилов К.Н.¹, Замилацков И.А.², Михель И.С.²

1. РГУ имени С.А. Есенина, г. Рязань

2. ИФХЭ имени А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва

Лиганды фосфитного типа, характеризующиеся устойчивостью к окислительной деструкции, значительной π -кислотностью, легкостью получения путем простых конденсационных процессов (в том числе с привлечением приемов параллельного и твердофазного синтеза) и невысокой стоимостью, находят широкое применение в асимметрическом металлокомплексном катализе. При этом существенный интерес представляют супрамолекулярные каталитические системы с участием оптически активных фосфитов и амидофосфитов на базе металлопорфиринов.

Получила развитие результативная методология формирования асимметрических палладиевых катализаторов, сочетающая достижения химии порфириновых соединений и хиральных соединений фосфитной природы. В частности, она предусматривает использование: фосфопроизводных порфиринов, располагающих P^* -стереоцентрами; комплексов металлопорфиринов и фосфитов с периферийным пиридиновым циклом; металлопорфиринов как ахиральных добавок к каталитическим системам; лигандов, имеющих в своем составе более одного фосфорного центра, связанного с порфириновым остовом.



В качестве энантиоселективных Pd-катализируемых реакций были выбраны различные варианты аллильного замещения. Они активно используются для оценки новых хиральных индукторов, а также для получения практически значимых энантиоизбыточных соединений, в том числе обладающих выраженной биологической активностью.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 14-13-01383

Адсорбция H_2 на алюмофосфатных и алюмосиликатных цеолитах: расчет потенциала взаимодействия, формы и параметров микроканалов

Гаврилов В.Ю., Гренев И.В.
ИК СО РАН, Новосибирск

Адсорбционное взаимодействие молекул сорбата с решеткой цеолита является эффективным инструментом определения параметров микротекстуры. Использование для этой цели адсорбции H_2 позволяет сопоставить результаты расчетов с доступными экспериментальными данными в широкой области изотермы Генри. Необходимым условием расчетов параметров структуры является предварительное моделирование адсорбционных потенциалов взаимодействия сорбат-сорбент.

Для определения адсорбционного потенциала систем алюмофосфатные цеолиты AIPO - H_2 использовались два различных способа: дискретный (моделирование структуры решетки цеолитов на основе рентгеноструктурных данных) и интегральный (для которого форма микроканалов принималась цилиндрической с постоянным диаметром). В рамках интегрального способа получено выражение для адсорбционного потенциала в цилиндрической поре. Для дискретной модели построены изопотенциальные поверхности нулевого потенциала, позволившие установить форму и теоретический объем микроканалов цеолитов, места преимущественной локализации молекул сорбата в области изотермы Генри. Критерием правильности расчета адсорбционного потенциала являлось сопоставление экспериментальных и расчетных значений величин константы Генри адсорбции H_2 при 77 К.

Дискретный подход для системы силикалит-1 - H_2 позволил получить изопотенциальную поверхность нулевого потенциала и определить форму и параметры пересекающихся микроканалов. Потенциалы адсорбционного взаимодействия H_2 с цеолитами HZSM-5 с модулями 17 и 35 построены с учетом присутствия атомов Al и соответствующего дополнительного потенциала электростатического взаимодействия. Позиции размещения Al в решетке оказывают влияние на адсорбционные свойства элементарной ячейки. Сопоставление экспериментальных и расчетных значений адсорбционных констант Генри демонстрирует их удовлетворительное совпадение.

В дальнейшем на основе полученных адсорбционных потенциалов в исследованных цеолитах можно проводить моделирование адсорбционного процесса за пределами линейной изотермы Генри и процессов диффузии сорбата в микроканалах цеолитов.

Влияние электрического поля на адсорбционные свойства золотых наночастиц

Гатин А.К., Гришин М.В., Колченко Н.Н., Сарвадий С.Ю., Шуб Б.Р.
ИХФ РАН, Москва

Взаимодействие подложки и находящихся на ней наночастиц может оказывать существенное влияние на химические процессы. Выявление основных факторов, влияющих на взаимодействие, может явиться основой для разработки методов управления физико-химическими характеристиками наноструктурированных покрытий на основе наночастиц.

Ранее нами было установлено, что на наночастицах золота, нанесенных на пиролитический графит, при 300 К происходит диссоциативная адсорбция водорода [1]. В контрольных экспериментах, адсорбции водорода на наночастицах золота, нанесенных на золотую подложку, обнаружено не было. Зависимость адсорбционных свойств наночастиц от типа подложки связана, по нашему мнению, с переносом заряда в системе графит-золото. Цель настоящей работы — непосредственное определение влияния электрического поля (заряда) на процессы диссоциативной адсорбции водорода.

Наночастицы золота были нанесены на графит методом пропитки. Эксперименты проводили в установке, снабженной сканирующим туннельным микроскопом, Оже-спектрометром и масс-спектрометром. Давление остаточных газов в камере СТМ не превышало $2 \cdot 10^{-10}$ Торр. Влияние заряжения на адсорбционные свойства наночастиц было экспериментально смоделировано на примере адсорбции водорода на наночастицах золота, нанесенных на поверхность ВОПГ, при приложении электрического напряжения от внешнего источника к образцу.

До экспозиции в водороде зависимости туннельного тока от напряжения (ВАХ), измеренные на нанесенных на графит золотых наночастицах, соответствовали чистому металлу, т.е. имели S-образную форму. После экспозиции в водороде форма ВАХ качественным образом зависит от знака приложенного потенциала. При $U=+5$ В ВАХ не содержит участка с нулевой проводимостью, т.е. электронное строение наночастиц не изменилось, хемосорбции водорода не произошло. При $U=+1$ В картина в целом сохраняется, однако в некоторых точках на поверхности наночастицы можно наблюдать кривые Z-образной формы. При $U=0$ В и $U=-1$ В форма ВАХ полностью менялась от исходной S- к конечной Z-образной, с выраженной областью нулевой проводимости, что свидетельствует о заметном изменении свойств золотых нанокластеров вследствие диссоциативной адсорбции водорода.

Таким образом, экспериментально доказана возможность управления адсорбционными свойствами наночастиц золота, нанесенных на графит, путем создания на них электрического потенциала различной полярности и величины с помощью внешнего источника напряжения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (гранты № 15-33-20831, 15-03-02126, 14-03-00156, 16-03-00046, 16-29-05119, 16-53-0009)

1. А.К. Гатин, М.В. Гришин, С.А. Гуревич, Н.В. Дошликова А.А. Кирсанкин, В.М. Кожевин, Н.Н. Колченко, Т.Н. Ростовщикова, В.А. Харитонов, Б.Р. Шуб, Д.А. Явсин «Взаимодействие водорода и кислорода на поверхности единичных наночастиц золота» Изв. АН., Сер. химич. 2014, №8, с. 1696–1702

Физико-химические свойства и взрывное действие нескольких новых инициирующих взрывчатых веществ

Голубев В.К.^{1,2}, Клапётке Т.М.²

1. Независимый эксперт, Нижний Новгород
2. Университет Людвиг-Максимилиана (ЛМУ), Мюнхен

Работа является продолжением серии работ по изучению свойств и взрывного действия новых взрывчатых веществ (ВВ), синтезированных на химическом факультете ЛМУ [1, 2]. Эти ВВ детально исследуются в плане их последующего практического применения в разного рода приложениях. В данной работе представлены результаты изучения таких инициирующих ВВ, как 4-диазо-2,6-динитрофенол, 6-диазо-3-гидокси-2,4-динитрофенол, диазидоглиоксим, кальций 5-нитриминотетразолат, калий 1,5-динитраминотетразолат и калий 1,1'-динитрамино-5,5'-бистетразолат. Все вещества характеризовались полученными результатами низкотемпературной рентгеновской дифрактометрии, инфракрасной и рамановской спектроскопии, ядерной магнитно-резонансной спектроскопии, элементного анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии, а также значениями их чувствительности к удару, трению и электрическому разряду. Молекулярные свойства определялись для изолированных молекул с использованием методов квантовой химии, реализованных в программе Gaussian 09. Гибридный функционал B3LYP и базовый набор электронных функций 6-31+G(d) использовались в большинстве выполненных расчетов. Были рассчитаны все геометрические и энергетические характеристики молекул, и определены первичные механизмы их разложения. Рассчитывались инфракрасные и рамановские спектры. Теплоты образования веществ рассчитывались с использованием метода полного базисного набора CBS-4M. Параметры детонационных волн и уравнения состояния продуктов детонации в форме Джонса-Уилкинса-Ли определялись с использованием программы EXPLO5 V.6.02. Эти расчеты проводились для различных исходных плотностей ВВ. Расчеты взрывного действия зарядов изучаемых ВВ в различных условиях проводились с использованием программы ANSYS Autodyn. В качестве нагружаемых преград использовались в основном преграды из гексогена. Проведен сопоставительный анализ полученных результатов и сделаны рекомендации для практического использования рассмотренных ВВ.

1. В.К. Голубев, Т.М. Клапётке. Физико-химические и детонационные свойства и взрывное действие новых мощных высокоазотистых взрывчатых веществ ТКХ-50, MAD-X1 и APX. Тезисы докладов международной конференции " XII Забабахинские научные чтения. Снежинск: РФЯЦ-ВНИИТФ, 2014. С. 81-82.

2. V.K. Golubev, T.M. Klapötke. Properties and exploding action of several explosive nitrates. Proc. 19th Int. Seminar "New Trends in Research of Energetic Materials". Pardubice, Czech Republic. 2016. P. 546-554.

ЭПР диагностика полимерных материалов, полученных в среде сверхкритического CO₂

*Голубева Е.Н.¹, Чумакова Н.А.¹, Тимашев П.С.²,
Громов О.И.¹, Кузин С.В.¹, Баграташвили В.Н.^{1,2}, Мельников М.Я.¹*

1. Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва
2. Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва

Сверхкритические флюиды (СКФ) применяют в настоящее время для осуществления процессов, которые ранее невозможно было воплотить в промышленности. При использовании СКФ технологий удастся значительно снизить расход энергии, а проблемы, связанные с экологической безопасностью производств уменьшить или почти исключить. Так, например, сейчас активно развивается подход к получению новых перспективных материалов, таких как физиологически активные субстанции пролонгированного действия, матриксы для тканевой инженерии, косметические средства путем СКФ импрегнации полимеров.

В данной работе обсуждается применение метода ЭПР спиновых зондов для исследования закономерностей импрегнации ряда полимеров, таких как поликарбонат (ПК), полиэтиленоксид (ПЭО) и поли-d,l-лактида (ПЛА) органическими молекулами в суб- и сверхкритическом CO₂. В качестве спинового зонда был выбран стабильный нитроксильный радикал 2,2,6,6-тетраметил-4-оксо-пиперидин-1-оксил (ТЕМПОН). Было показано, что ТЕМПОН может проникать в большинство полимеров, находящихся как в стеклообразном (ПК), так и эластичном состоянии (ПЭО) в температурном интервале 307-343 К при давлении 196-340 бар. ЭПР спектры полимеров, импрегнированных ТЕМПОН в сверхкритическом CO₂, и образцов, полученных при испарении органического растворителя из растворов ТЕМПОН и ПК (или ПЛА) в 1,2-дихлорэтаноле и ацетонитриле были зарегистрированы при 90К и в температурном интервале 295-390 К. Моделирование спектров позволило получить параметры спин-гамильтониана ТЕМПОН в полученных образцах, определить его среднюю и локальную концентрацию, а также амплитуды квазилибраций и коэффициенты вращательной диффузии.

Полученные результаты показывают, что метод спиновых зондов является перспективным подходом для исследования процессов на макро- и микроуровне в системах полимер – органическое вещество-СКФ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №16-03-00333).

Самосборка монофункциональных органических молекул на неоднородных поверхностях с простой топографией

Горбунов В.А.¹, Акименко С.С.¹, Мышлявцев А.В.^{1,2}

1. ОмГТУ, Омск
2. ИППУ СО РАН, Омск

Адсорбция и самосборка функциональных органических молекул на поверхности графита и металлов одним из самых многообещающих подходов к созданию функциональных наноструктур. Морфология адсорбционного слоя обычно определяется балансом между различными типами взаимодействий. В случае адсорбции на энергетически неоднородной поверхности твердого тела, поверхность адсорбента существенным образом влияет на структуру органического адсорбционного слоя [1,2]. Например, при адсорбции функциональных органических молекул на вицинальной поверхности, реконструированной поверхности металла или химически модифицированной поверхности твердого тела, последняя играет ключевую роль в процессе самосборки [1].

В данной работе с помощью методов Монте-Карло и трансфер-матрицы исследован совместный эффект направленности межмолекулярных взаимодействий между органическими молекулами и топографии гетерогенной поверхности твердого тела. В предложенной решеточной модели молекула, обладающая C_4 -симметрией, имеет одно выделенное направление (функциональную группу) и адсорбируется на квадратную решетку. Неоднородная поверхность представлена двумя типами адсорбционных центров. В данной работе изучены две типичные топографии неоднородной поверхности: сильные и слабые адсорбционные центры расположены в 1) параллельные и 2) перпендикулярные друг другу ряды различной ширины. Кроме того, изучено влияние разницы между энергией адсорбции на сильные и слабые центры на термодинамические свойства адсорбционного слоя.

Полученные результаты показывают, что различные топографии неоднородной поверхности, состоящей из двух типов центров, приводят к формированию адсорбционных монослоев с островковой, шахматной, зигзагообразной и линейной структурой. Последовательной образующихся упорядоченных структур с ростом концентрации молекул на поверхности твердого тела определяющим образом зависит от разницы между энергией адсорбции на сильные и слабые центры адсорбции.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России №16.2413.2014/К.

[1] R. Otero, J. M. Gallego, A. L. V. de Parga, N. Martín, and R. Miranda, *Advanced Materials* 23, 5148(2011).

[2] V. A. Gorbunov, S. S. Akimenko, and A. V. Myshlyavtsev, *Adsorption* 22 (2016) 621.

Каталитическая декомпозиция полистирола для получения бессернистого высокооктанового компонента автобензинов

Дементьев К.И., Пахманова О.А., Антонов С.В.
ИНХС РАН, Москва

С ростом производства бытовых пластиков, как в России, так и во всем мире все сильнее проявляется проблема утилизации отработанных полимерных материалов. В настоящий момент на промышленной основе производится лишь захоронение отходов, либо их сжигание; ущерб для окружающей среды от такой «переработки» крайне велик.

Одним из главных компонентов полимерных отходов является полистирол. Активно изучаются термические методы его переработки с получением ценных продуктов; тем не менее, выход мономера при термическом разложении обычно не превышает 60%, что делает процесс неактуальным с точки зрения экономики. Недостатком процесса является также образование смолы (до 20%), а также высокая температура (600 °С).

Альтернативой термическому пиролизу является использование катализаторов. Такой подход позволяет устранить недостатки термических способов деполимеризации: снизить выход смолы, понизить температуру процесса. Наиболее изученными являются катализаторы на основе оксидов Cu, Zn, Mg, проявляющие активность в декомпозиции уже при 450 °С. Основным продуктом при этом является стирол (с выходом около 60%), в заметном количестве образуется толуол, альфа-метилстирол. Катализаторы на основе цеолитов Y, ZSM-5 работают сходным образом, однако, в продуктах отмечается повышенное содержание этилбензола (до 20%).

Отмечается, что эффективность переработки полимеров зависит от равномерности подвода тепла к молекулам полимера. Показано [1], что проведение разложения полиэтилена в углеводородной среде позволяет существенно увеличить конверсию полимера. Применение этого подхода к декомпозиции полистирола на цеолитсодержащем катализаторе, приводит к изменению в маршрутах протекающих реакций. При проведении реакции в среде тяжелого газойля каталитического крекинга основным продуктом является этилбензол, а стирол не образуется совсем. При полной конверсии полимера выход этилбензола в оптимальных условиях составляет 82% в расчете на исходный полимер. Выход бензола и толуола в этих условиях составляет 12 и 6% соответственно. На селективность образования продуктов влияет кислотность цеолита; оптимизация этого параметра позволяет достичь селективности по этилбензолу вплоть до 96% при конверсии полимера 75%. Полученный продукт является идеальной добавкой к автобензинам вследствие высокого октанового числа (более 100), низкого содержания бензола и фактического отсутствия серы.

1. Пахманова О.А., Антонов С.В., Дементьев К.И. и др.//Нефтехимия, 2012, Т. 52, №6, с. 432-441

***Ab initio* предсказание структур органических кристаллов**

Дзябченко А.В.

НИФХИ им. Л.Я.Карпова, Москва

Рассматривается задача предсказания кристаллических структур органического соединения, заданного структурной формулой молекулы - в отсутствие всякой предварительной кристаллографической информации. Решением является список наиболее глубоких локальных минимумов потенциальной энергии, найденных сканированием глобального конфигурационного пространства кристалла. Последнее подразумевает перечисление групп симметрии при варьировании констант решетки и наборов параметров жесткого тела независимых молекул (или структурно-жестких фрагментов в составе гибкой молекулы).

Кристалл является первой инстанцией на пути от молекулы к объемному веществу. Поэтому способность предсказать равновесную структуру кристалла для данной модельной теории означает пройти весьма жесткую проверку, получив оценку ее применимости как собственно для кристалла, но также и для других агрегатных состояний вещества и биомолекулярных систем. Дальнейшим шагом в этом направлении является решение *обратной задачи* - уточнение параметров моделей межмолекулярного взаимодействия на основе сравнения характеристик предсказанной структуры с экспериментом. В предлагаемой технологии решения прямой и обратной задачи эффективно используются как программы автора [1]: РМС (минимизация энергии), CRYCOM (сравнение структур), FitMER (аппроксимация электростатического потенциала молекулы эффективными зарядами), FitPTL (оптимизация параметров ААП по экспериментальным структурным данным), так и общеизвестные программы квантовохимического расчета молекул (Gaussian98/03/09, GAMESS, Firefly), а также электронная информация и поисковые средства Кембриджского банка данных органических структур (CSD).

В независимых тестах на суперкомпьютерах "МВС-100К" МСЦ РАН и "Ломоносов" НИВЦ МГУ алгоритм параллельных вычислений глобального минимума РМС/МІМD показал 100%-ю масштабируемость, что крайне важно в оценке дальнейших перспектив метода, учитывая качественный рост доступных супервычислительных мощностей в мире.

Доклад проиллюстрирован примерами предсказанных и независимо подтвержденных структур, в том числе в рамках участия автора в Кембриджских слепых тестах методов предсказания органических кристаллических структур.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 14-03-01091).

1. Дзябченко А.В. От молекулы к твердому телу: предсказание структур органических кристаллов. *Ж. физической химии*. 2008, 82, 1861.

Экспериментальная оценка объема фаз кремния Si-XII, Si-III и α -Si, формируемых при индентировании

Дмитриевский А.А., Ефремова Н.Ю., Гусева Д.Г., Дмитриевская А.А.
ТГУ им. Г.Р. Державина, г. Тамбов

При сосредоточенных нагрузках в монокристаллах кремния могут развиваться высокие давления, достаточные для фазовых превращений (ФП). Преобразование фазового состава в деформированной области вызывает изменение свойств (вплоть до перехода в проводящее состояние [1]). Несмотря на многочисленные и всесторонние исследования ФП в кремнии (в том числе при микро- и наноиндентировании) [2], некоторые вопросы остаются недостаточно изученными. Целью работы являлась количественная оценка объема метастабильных фаз кремния Si-XII, Si-III и α -Si, формируемых при индентировании.

Экспериментальные данные о количественном содержании металлизированной фазы Si-II (являющейся прекурсором появления фаз Si-XII, Si-III и α -Si) под индентором получали с использованием *in situ* метода (предложенного в [1] и развитого в [3]). Метод основан на синхронной регистрации *P-h*-диаграмм и электрического сопротивления в процессе внедрения индентора в узкий зазор между тонкими проводящими пленками, нанесенными на поверхность Si. Анализ рамановских спектров позволил установить относительные объемные доли фаз Si-XII, Si-III, α -Si, а также алмазоподобной кристаллической решетки Si-I в деформированной области. Совокупность полученных данных, с учетом информации о соотношении плотностей упаковки исследуемых фаз [2], позволила оценить «индивидуальные» объемы метастабильных фаз кремния Si-XII, Si-III и α -Si, а также «совокупный» объем области под отпечатком индентора с измененным фазовым составом.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 15-02-04797 а.

Цитируемая литература

1. Gridneva I.V., Milman Yu.V., Trefiliv V.I. // Phys. Stat. sol. (a), 1972, № 14, P. 177.
2. Dominich V., Gogotsi Y. // Rev. Adv. Mater. Sci., 2002, № 3, P. 1.
3. Дмитриевский А.А., Гусева Д.Г., Ефремова Н.Ю. // Деформация и разрушение материалов, 2016, № 2, С. 31.

Влияние наночешуйки C_{54} на энергетическую и пространственную структуру кластера Au_{13}

Дохликова Н.В., Колченко Н.Н., Гришин М.В., Гатин А.К., Шуб Б.Р.
ИХФ РАН, Москва

В приближении ТФП было исследовано влияние наночешуйки графена C_{54} на пространственное и энергетическое строение кластера золота Au_{13} . Установлено, что распределение электронной плотности кластера при взаимодействии с наночешуйкой перестраивается, образуя слои с различной зарядовой плотностью относительно плоскости наночешуйки. Локальная плотность состояний атома золота коррелирует с электронной плотностью в окрестности слоя, на котором расположен атом – избыток электронной плотности соответствует меньшей плотности состояний в окрестности уровня Ферми. Также была произведена оценка переноса заряда в системе взаимодействующих кластера и наночешуйки. Оказалось, что избыток электронной плотности образуется на наночешуйке графена, т.е. кластер заряжается положительно, что обусловлено сильной размерной зависимостью энергетической структуры наносистем на основе углерода. Численная оценка абсолютной величины «перенесенного» заряда ~ 0.01 e/атом. Энергетическая структура кластера также изменяется: «центр тяжести» плотности состояний сдвигается в сторону уровня Ферми, что в рамках резонансной теории, указывает на увеличение химической активности. Исследование взаимодействия атомарного водорода с кластером $Au_{13}C_{54}$ показало, что в данном случае изменение физико-химических свойств кластера в большей степени определяются перестройкой энергетической структуры.

Дифференциальные уравнения полихроматической кинетики

Дубовицкий В.А.

ИПХФ РАН, г. Черноголовка

Кинетика реакций конденсированных веществ имеет особенности. Связанные. Типичной чертой превращения является «ступенчатый» характер кинетики. В изотермических условиях реакция останавливается на неполной степени превращения, а при изменении температуры на большее значение продолжается и опять прекращается на соответствующем квазистационарном значении. В [1,2] показано, что эти явления хорошо объясняются дисперсией частиц по параметрам. Для краткости используем сокращение «полихроматическая кинетика» (ПК). В принципе связь «ступенчатости» с разбросом реакционной способности установлена безупречно, но математическое описание [1,2] нечётко, что затрудняет применение идей ПК для интерпретации экспериментальных данных и использование модели ПК для прогнозирования. Дефект математического описания ПК закономерен. В ПК приходится вводить в рассмотрение макроскопически большое множество ансамблей, описываемое непрерывным параметром. Поэтому модель ПК имеет вид бесконечной системы дифференциальных уравнений, а связь измеримой макрохарактеристики решения с функцией распределения выражается интегральным уравнением первого рода. Решение последних является некорректной задачей. В литературе так обошли указанные затруднения :

- Рассматривались лишь однокомпонентные системы и макрокинетика, а не кинетика индивидуальных ансамблей
- Предполагалось, что в каждый момент времени ансамбли чётко разбиваются на два класса – где реакция завершена, и где не шла вообще (приближение сечения ансамблей)

Эти парадигмы позволяют написать дифференциальное уравнение для общей концентрации и непосредственно оценить распределения по т.н. кривой размораживания. Но на практике сечение ансамблей является неточной операцией, а соответствующее восстановление даёт грубую оценку распределения. В работе уравнения ПК даны в общем виде. Модель позволяет описать ступенчатую кинетику и корректно поставить обратную задачу восстановления распределения. Даны примеры решения для точной модели и приближений сечения. Показано, что приближения, вообще говоря, искажают картину ступенчатого превращения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (14-43-03670 р_центр_a)

[1] А.И.Михайлов, Я.С.Лебедев, Н.Я.Бубен, *Кинетика и катализ*, 1964, **9**(5), 1020; 1965, **10** (6), 48.

[2] Н.М. Эмануэль, А.Л. Бучаченко, *Химическая физика старения и стабилизации полимеров*, М.: Наука, 1982.

Электрон-фононное взаимодействие и высокоэнергетическая часть спектра ARPES купратов с различным допированием

Жилеева Э.А., Мосейкин Д.В., Мясникова А.Э.
Южный Федеральный Университет, Ростов-на-Дону

Механизм спаривания носителей заряда в купратах, демонстрирующих высокотемпературную сверхпроводимость, остается предметом жарких дискуссий. Один из наиболее информативных методов экспериментального изучения электронной структуры купратов - фотоэмиссионная спектроскопия с угловым разрешением (ARPES). Однако интерпретация особенностей спектров ARPES также горячо обсуждается. Купраты представляют собой систему, где имеют место как сильные электронные корреляции, так и сильное электрон-фононное взаимодействие (ЭФВ), преимущественно дальнедействующее. Сильное ЭФВ проявляется широкими полосами в высокоэнергетической части спектра ARPES. Рассчитать их при одновременном учете обоих взаимодействий удавалось ранее численно для случая короткодействующего ЭФВ [1]. Для случая дальнедействующего ЭФВ такие полосы были рассчитаны аналитически [2] без учета электронных корреляций. Однако при высоких концентрациях носителей заряда предсказания двух упомянутых моделей различны из-за сосуществования локализованных и делокализованных носителей в случае дальнедействующего ЭФВ [3], отсутствующего в случае короткодействующего ЭФВ.

В настоящем исследовании мы развиваем метод [2] с целью учесть электронные корреляции и применить его к системам с любой концентрацией носителей заряда любого знака. Полученный метод позволяет описать совместную релаксацию сильно взаимодействующих электронного и фононного полей. Для описания недопированных и допированных дырками, а также сильно допированных электронами купратов используется функция распределения носителей заряда в системе со спонтанно нарушенной трансляционной симметрией [3]. Расчет по развиваемому методу дает высокоэнергетическую часть спектра ARPES, которая количественно и качественно согласуется с экспериментом при любом уровне допирования, как электронами, так и дырками, включая как наличие “водопадов”, так и величину “провала” дисперсии, различную при разном допировании.

Список публикаций:

- [1] A.S. Mishchenko, N. Nagaosa // Phys. Rev. Lett. 93, 036402 (2004).
- [2] A.E. Myasnikova, E.N. Myasnikov // Phys. Rev. B 77, 165136 (2008).
- [3] A.E. Myasnikova et al. // Phys. Lett. A 379, 458 (2015).

Квантово-химическое изучение кластерных моделей интерметаллидов Pt-Sn в реакции деоксигенации сложных эфиров

Завелев Д.Е.^{1,2}, Цодиков М.В.^{1,2}, Жидомиров Г.М.^{3,4}

1. ИНХС РАН, Москва
2. ИХФ РАН, Москва
3. ИК СО РАН, Новосибирск
4. ИОХ РАН, Москва

Главной проблемой развития технологии гриндизеля является ограниченность числа доступных непищевых источников триглицеридов жирных кислот (ТГЖК). При использовании Pt-Sn/Al₂O₃ катализатора, приготовленного из гетерометаллического комплекса-предшественника со связями Pt-Sn, с мольным соотношением Sn:Pt=5:1, на поверхности катализатора после восстановительной активации в среде H₂ формируются наноразмерные частицы интерметаллического соединения PtSn_x и металлической платины с размерными параметрами 3-5 нм, а также высокодисперсные частицы оксидов олова (2+; 4+) с размером менее 1 нм, что установлено методами электронной микроскопии и РФЭС. В присутствии этого катализатора при 400 °С достигается исчерпывающая конверсия исходных ТГЖК и селективность по углеводородам более 98%; CO, CO₂ и CH₄ образуются в следовых количествах.

С целью определения наиболее вероятного механизма селективного превращения ТГЖК необходим теоретический анализ методами вычислительной квантовой химии. Первым этапом является изучение кластерных моделей интерметаллидов методом DFT (PBE/SBK), программа ПРИРОДА 16.

Для интерметаллидов состава PtSn, PtSn₂ и PtSn₄ получены близкие по структуре и обладающие структурной жесткостью в ходе модельных реакций кластеры Pt₆Sn₅, Pt₆Sn₈ и Pt₆Sn₁₂ соответственно. Для сравнения также использован кластер Pt₆ с геометрией тригональной антипризмы.

На модельных кластерах изучена молекулярная и диссоциативная адсорбция водорода. На всех кластерах интерметаллидов (в отличие от чистой Pt) удалось получить локальные минимумы, соответствующие молекулярной адсорбции водорода, что свидетельствует о том, что интерметаллиды Pt-Sn обладают значительно меньшим сродством к атомарному водороду, чем чистая платина. Расчеты показывают, что на всех кластерах возможно «сползание» атомарного водорода с Pt на Sn.

Изучены первые стадии реакции гидрирования этилацетата на модельных кластерах. Обнаружено, что на интерметаллидах реакция может протекать как путем последовательного переноса атомов водорода на сложный эфир, так и через промежуточное образование полуацетала, в обоих случаях интермедиатами являются альдегид и спирт, последующие превращения которых на данных катализаторах планируется изучить.

Работа выполнена при поддержке РФФ (соглашение № 15-13-30034).

Мезопористые катализаторы на основе твердых растворов диоксида церия

Загайнов И.В., Коновалов А.А.
ИМЕТ РАН, Москва

Интерес к катализаторам на основе диоксида церия связана с тем, что он обладает большим запасом кислородной емкости (OSC) и высокой подвижностью кислорода, что обеспечивает их высокую каталитическую активность. Допирование диоксида церия различными ионами приводит к увеличению OSC и подвижности решеточного кислорода за счет образования высокодефектной структуры. В наших работах [1-4] продемонстрирована возможность использования твердых растворов $Gd_xTi_yZr_zCe_{1-x-y-z}O_2$ в качестве носителей катализаторов экологического назначения.

Показана перспективность применения данных катализаторов в реакции окисления монооксида углерода в смеси $CO-O_2-N_2$ или его избирательного окисления в $CO-CH_4-O_2-N_2$. Температура полной конверсии CO составляла 260-270°C, а при селективном окислении – 320-350°C. Сдвиг в сторону более высоких температур, по-видимому, связан с конкурирующими процессами окисления монооксида углерода и метана. Окисление метана в области температур 250-500°C не наблюдалось, что, возможно, связано с образованием прочных адсорбционных комплексов на поверхности катализатора, что приводит к уменьшению количества доступных активных центров и, как следствие, к снижению каталитической активности. Наибольшей активностью обладает катализатор $Gd_{0.1}Ti_{0.1}Zr_{0.1}Ce_{0.7}O_2$. Также показана перспективность использования $CuO-Gd_{0.1}Ti_{0.1}Zr_{0.1}Ce_{0.7}O_2$ катализаторов. Полная конверсия монооксида углерода в смеси $CO-O_2-N_2$ достигалась при 65°C.

Установлено, что биметаллические NiCo катализаторы с носителем $Gd_{0.1}Ti_{0.1}Zr_{0.1}Ce_{0.7}O_2$ проявляют высокую активность и стабильность в реакциях парциального окисления и углекислотной конверсии метана при 850-900°C без образования сажи.

Таким образом, использование таких мезопористых систем позволит достичь решения проблемы увеличения каталитической активности (т.е. снижения температуры конверсии), кислородонакопительной емкости и мобильности ионов кислорода в кристаллической решетке, а также продлить срок службы катализатора за счет увеличения стабильности материала.

Литература.

1. Zagaynov I.V. *Ceramics International*, 2015, 41, 8730-8734.
2. Zagaynov I.V., Liberman E.Yu., Naumkin A.V. *Surface Science*, 2015, 642, L11-L15.
3. Zagaynov I.V., Loktev A.S., Arashanova A.L., Ivanov V.K., Dedov A.G., Moiseev I.I. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 290, 193-200.
4. Zagaynov I.V., Liberman E.Yu. *Journal of Chemical Sciences*, 2016, DOI 10.1007/s12039-016-1101-5.

Анализ поверхностного натяжения в трехмерных и линейного натяжения в двумерных каплях для многокомпонентных паро - жидкостных систем

Зайцева Е.С., Товбин Ю.К., Рабинович А.Б.
ГНЦ РФ НИФХИ им. Л.Я.Карпова, Москва

Процессы формирования капель являются промежуточной стадией процессов конденсации, которая традиционно описывается в рамках теории нуклеации методами термодинамики и статистической физики. В данной работе этот процесс моделируется на основе дискретно-континуальной молекулярной теории, которая обеспечивает наиболее точное описание распределений молекул внутри малых капель и в переходной области границы раздела жидкость – пар. Молекулярные распределения рассчитываются в квазихимическом приближении, отражающем эффекты прямых корреляций взаимодействующих частиц. Взаимодействие частиц описывается парным потенциалом типа Леннард – Джонса с учетом многочастичных поправок.

Объектами изучения данной работы являются трехмерные ($d = 3$) капли в объемной паровой фазе (числами ближайших соседей $z = 12$) и двумерные ($d = 2$) капли, находящиеся на двух типах однородных граней адсорбентов с различным потенциалом и плотностью поверхностных атомов (случай плоских слабо структурированных поверхностей с $z = 4$ и 6).

Для анализа характеристик границ раздела фаз необходимо рассчитать: 1) фазовые диаграммы и изотермы зависимости давления и плотности объемных фаз; 2) концентрационные профили и размерные характеристики (ширина переходной области, положение реперной линии/поверхности) переходной области, 3) внутреннее давление двумерных/трехмерных равновесных и метастабильных капель с различной разделяющей линией / поверхностью натяжения (эквимолекулярной, или реперными, определенными по методам Баффа, Кондо и Гиббса); а также 4) линейное/поверхностное натяжение исследуемых капель. Проанализированы зависимости поверхностного и линейного натяжения одно- и двухкомпонентных капель от температуры, состава и размера капли.

Проведено сравнение температурных и концентрационных зависимостей физико-химических свойств сосуществующих одно- и двухкомпонентных объемных фаз с экспериментальными данными. Построенные размерные зависимости поверхностного натяжения капель сопоставлены с зависимостями, полученными в рамках других подходов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 15-03-00587а).

Моделирование спектральной динамики в донорно-акцепторных системах со сверхбыстрым переносом заряда

Иванов А.И., Федунев Р.Г., Плотникова А.В.

Волгоградский государственный университет, Волгоград

Представлен подход к исследованию динамики сверхбыстрого фотоиндуцированного переноса заряда в растворах, основанный на разработанной ранее многоканальной стохастической модели [1]. Данный подход включает явное описание всех стадий сверхбыстрого фотохимического процесса: фотовозбуждение и зондирование, процессы разделения (переноса) и рекомбинации зарядов, а также эволюцию ядерной подсистемы (медленные моды растворителя и высокочастотные квантовые внутримолекулярные колебательные моды). Это позволяет описывать динамику сверхбыстрых процессов, протекающих параллельно с релаксацией ядерной подсистемы реагентов и окружающей среды. Принципиальная новизна заключается в том, что рассчитывается не только химическая динамика, но и нестационарные спектры, получаемые по схеме «возбуждение-зондирование» [2]. Возможность их расчета обусловлена тем, что в предлагаемом подходе вычисляются функции распределения частиц во всех возможных квантовых состояниях реагентов, промежуточных и конечных продуктов, в которых содержится вся необходимая информация для расчета нестационарных спектров. Данный подход дает возможность моделирования непосредственно измеряемых в экспериментах нестационарных спектров, что позволяет количественно интерпретировать такие спектры и получать недоступную ранее информацию о кинетике и динамике сверхбыстрых фотохимических процессов, следовательно, и об их детальном механизме. Знание этих механизмов необходимо для разработки более совершенных теорий, а также методов управления скоростями образования продуктов и их выходами. Подчеркнем, что фитинг нестационарных спектров, предъявляет несравненно более жесткие требования к теории, чем фитинг таких интегральных характеристик как константа скорости и квантовые выходы. Возможности разрабатываемого подхода показаны на примере моделирования и анализа нестационарных спектров биариллов.

Литература

1. A.O. Kichigina, V. N. Ionkin, A. I. Ivanov. *J. Phys. Chem. B*, 2013, **117**, 7426.
2. R. G. Fedunov, A.V. Plotnikova, V. N. Ionkin, A. I. Ivanov. *J. Phys. Chem. A*, 2015, **119**, 1964.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 16-13-10122.

Гиалуроновая кислота как активная среда для синтеза гидроксиапатита

*Иванов П.Л.¹, Северин А.В.², Костина Ю.В.³, Калмыкова Т.П.^{3,4},
Антонов С.В.³*

1. ИСПМ РАН, Москва
2. МГУ имени Ломоносова, Москва
3. ИНХС РАН, Москва
4. РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва

Гидроксиапатит (ГАП) обладает уникальными биоактивными свойствами, которые ставят его в ряд важнейших компонентов биокомпозиционных материалов. Уникальные свойства нативной костной ткани связаны с сочетанием в ней органических и неорганических составляющих, поэтому до сих пор актуально развитие новых методов синтеза композитов на основе ГАП, позволяющих получать наноразмерные частицы, включенные в биополимерную матрицу и близкие по морфологии к нативным.

В работе синтезирован новым способом и изучен ряд образцов биоминеральных композитов на основе ГАП с различной концентрацией компонентов; исследованы их структурно-морфологические и реологические характеристики, и показано влияние гиалуроновой кислоты (ГК) как активной среды синтеза, позволяющей получить близкие к нативным кристаллы ГАП в композициях.

Результаты морфологического анализа свидетельствуют о том, что ГК способна замедлить кристаллизацию ГАП, а также взаимодействуя с поверхностью образующегося фосфата кальция, молекулы ГК препятствуют их дальнейшему срастанию между собой.

В ИК-НПВО-спектрах образцов ГАП, синтезированных в ГК, с увеличением концентрации максимум полосы поглощения колебаний РО-связи сдвигается, также происходит сдвиг максимума полос поглощения ионов COO^- ГК, что является одним из признаков возможных взаимодействий между компонентами.

Данные реологического исследования стабильных суспензий показали, что в системах отсутствует предел текучести, что в свою очередь с наблюдаемой стабильностью системы заставляет предположить, что основным фактором стабилизации суспензии ГАП в ГК является не структурно-механический, а адсорбционный.

О зажигании светочувствительного состава лучом лазерного диода через слой воды

Илюшин М.А.¹, Герасимов С.И.², Шугалей И.В.¹

1. СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург
2. СФТИ филиал НИЯУ МИФИ, Саров

В представленной работе приведены результаты экспериментального изучения взаимодействия луча лазерного диода ТО-56 ($\lambda=445$ нм, 1 Ватт) со светочувствительным энергонасыщенным составом ВС-2 (90% комплекса $[\text{Hg}(\text{L})](\text{ClO}_4)_2$, где L=1-Н-5-гидразинотетразол, 10% полимера ПВМТ), находившимся под слоем воды. Для определения момента инициирования состава ВС-2 были установлены широкодиапазонный электронно-оптический фотометр (ШЭОФ) и фотоприемное устройство (ФПУ). Запуск видеокамеры Photron Fastcam SA5 производили от импульса, сформированного ФПУ в момент инициирования состава ВС-2. Результаты воздействия монохромного излучения лазера на состав ВС-2 через слой воды представлены в таблице.

Таблица. Результаты воздействия ЛИ на заряды состава ВС-2.

Оп.№	Высота слоя воды, мм	Время задержки инициирования, мс	Время воздействия ЛИ, с
35	45	32	1
36	50	291	1
37	50	181	1
38.2	75	3013	5
39.1	75	-	20
39.2	30	-	20

В опытах 35 – 38.2 поверхность заряда ВС-2 была отделена от слоя воды тонкой стеклянной пластиной. В опытах 39.1 и 39.2 поверхность заряда состава ВС-2 контактировала с водой.

Выводы:

1. Вода флегматизирует состав ВС-2. Необходимо изолировать свободную поверхность состава от воды тонкой прозрачной преградой (сравни результаты опытов серии 39 с остальными опытами).
2. Вода поглощает часть энергии излучения и увеличивает время задержки зажигания состава ВС-2.
3. Показана принципиальная возможность использования состава ВС-2 в качестве светодетонатора для моделирования и проведения взрывов в воде путем дистанционного инициирования (без использования подрывных оптических кабелей).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 16-29-01056 - офи_мидоговора № 0406-2014 между ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ» и СарФТИ НИЯУ МИФИ.

Получение полипорфина кобальта электрохимическим методом и исследование его каталитических свойств в реакции электроокисления сульфит-ионов

Истакова О.И.^{1,2}, Конев Д.В.^{1,2}, Воротынцев М.А.^{1,2}

1. ИПХФ РАН, г. Черноголовка

2. РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва

В последнее время полимерные пленки на основе порфина магния MgP привлекают большое внимание в связи с их оригинальными свойствами [1, 2]. Найденные способы замены центрального иона в подобных полипорфиновых пленках открывают перспективы получения бесплатиновых катализаторов электровосстановления кислорода благодаря присутствию активного центра MeN_4 ($Me = Fe, Co$), широко используемого в этом качестве в других системах. Использование самого распространенного метода металлизации тетрапиррольного гетероцикла – препаративной обработки свободного основания раствором соли желаемого иона – позволило нам получить полипорфины цинка и кобальта [2]. Однако для подобных препаративных методов металлизации имеется ряд недостатков: возможное загрязнение покрытия продуктами гидролиза солей, а также нарушение адгезии и сплошности электроактивного слоя, длительность процесса, высокая температура и вытекающие из этого повышенные требования к термической стабильности подложки.

Цель настоящей работы – разработка альтернативного метода металлизации полипорфиновой пленки, заключающегося в замене термообработки электрохимической поляризацией электрода с металлируемой пленкой в растворе соли металла (в данной работе – кобальта). В рамках данной работы методом электрополимеризации были получены пленки полипорфина магния pMgP, которые подвергались затем деметаллированию в растворе трифторуксусной кислоты согласно методике [2]. Далее полимеры подвергались металлированию путем электрохимической поляризации электрода в ацетонитрильном растворе перхлората кобальта. Полученные пленки были охарактеризованы комплексом электрохимических и спектральных методов.

Также был обнаружен каталитический эффект модифицированных пленками pCoP электродов в реакции электроокисления сульфит-ионов в водных растворах, что делает возможным применение данных электроактивных материалов в качестве амперометрических сенсоров.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 14-13-01244).

Литература:

[1] M.A. Vorotyntsev et al. // *Electrochimica Acta*. 2010. V. 55. P. 6703-6714.

[2] D.V. Konev et al. // *Electrochimica Acta*. 2014. V. 122. P. 3-10.

Влияние калия на процесс активации Fe/сибунит катализаторов синтеза Фишера-Тропша

Казак В.О., Панкина Г.В., Чернавский П.А., Лунин В.В.
Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва

Синтез Фишера-Тропша (СФТ) является наиболее привлекательным методом получения жидкого топлива и других полезных химических соединений из возобновляемых источников. [1] Железо, кобальт и рутений наиболее часто используются в качестве катализаторов СФТ. Однако железосодержащие катализаторы имеют ряд преимуществ: низкая стоимость, высокая активность в реакции водяного сдвига (что позволяет использовать синтез-газ с низким содержанием водорода), высокая устойчивость к каталитическим ядам. [2, 3] Известно, что активной фазой железосодержащих катализаторов СФТ являются карбиды железа различного состава, а их активность и селективность зависит от состава активирующего катализатор газа. [4]

Настоящая работа посвящена исследованию кинетики образования карбидов железа в процессе активации железного катализатора, нанесенного на сибунит, монооксидом углерода и синтез-газом и влиянию на этот процесс калия. Для исследования кинетики применен метод непрерывного измерения намагниченности *in situ*.

В ходе проведенного исследования было показано, что увеличение содержания калия повышает температуру начала восстановления железонанесенного катализатора. Также установлено, что скорость восстановления и степень карбидизации возрастают с увеличением содержания калия. Было обнаружено, что при восстановлении в чистом СО образуется цементит θ -Fe₃C, в то время как при восстановлении в синтез-газе образуется карбид Хэгга χ -Fe₅C₂. Показано, что степень карбидизации выше при восстановлении в чистом СО.

Работа выполнена при поддержке РФФИ грант № 16-03-00215-а.

Список литературы:

1. Yoon S.J., Choi Y.C., Son Y.I., Lee S.H., Lee J.G. // *Bioresource Technology*. 2010. V. 101. P. 1227.
2. Bartholomew C.H., Bowman R.M. // *Appl. Catal. A*. 1985. V. 15. P. 59.
3. Jothimurugesan K., Goodwin J.G., Gangwal S.K., Spivey J.J. // *Catal. Today*. 2000. V. 58. P. 335.
4. Dry M.E. *Studies in Surface Science and Catalysis*. Amsterdam: Elsevier, 2004. P. 533.

Синтез и исследование электрофизических свойств композитных материалов на основе полиэтилена и многослойных углеродных нанотрубок, модифицированных наноразмерными частицами Со

Казакова М.А.^{1,2}, Семиколенова Н.В.¹, Андреев А.А.^{1,2}, Ищенко А.В.¹,
Селютин А.Г.¹, Мацько М.А.¹, Кузнецов В.Л.^{1,2}

1. Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
2. Новосибирский государственный университет, Новосибирск

Разработка новых композиционных материалов на основе широко используемых полимеров и многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) является одним из перспективных направлений современного материаловедения. Добавление небольших количеств МУНТ в состав композитных материалов на основе полиэтилена позволяет существенным образом улучшить их механические и электрофизические свойства. Добавление еще одной составляющей, такой как магнитные частицы металлов, в композитный материал на стадии приготовления позволит контролируемо изменять электрофизические свойства материала за счет варьирования диэлектрических свойств МУНТ и магнитных свойств металлов. Таким образом, создание подобных «тройных композитов», открывает целый спектр возможностей по получению легких и эластичных композитных материалов, эффективно экранирующих или поглощающих электромагнитное излучение. Данная работа направлена на исследование зависимостей «строение – свойства» сложных композитных материалов на основе полиэтилена и МУНТ, модифицированных наночастицами Со.

Образцы Со/МУНТ готовили методом пропитки окисленных МУНТ ($S_{уд} = 305 \text{ м}^2/\text{г}$, $d = 9,4 \text{ нм}$) растворами солей Со (II) с последующей термообработкой в инертной атмосфере и восстановлением в токе водорода при $T = 350^\circ\text{C}$. Были получены образцы с содержанием Со 3,5-14,5 мас.%. Образцы Со/МУНТ используются в качестве носителей для Ti-содержащих катализаторов полимеризации. Композиты Со/МУНТ-полиэтилен (ПЭ), содержащие 10-15 мас.% Со/МУНТ были получены методом *in-situ* полимеризации. Исследование структуры и морфологии исходных и Со-содержащих МУНТ проводили методом ПЭМ, *in situ* РФА и ^{59}Co ЯМР, а композитов Со/МУНТ-ПЭ методами ПЭМ, ДСК.

Предложенная в работе методика получения Со/МУНТ-ПЭ композитов за счет предварительного распределения Ti-содержащего катализатора полимеризации на поверхности МУНТ позволяет получить композиты с равномерным распределением в структуре ПЭ матрицы как МУНТ, так и наночастиц Со, расположенных во внутренних каналах МУНТ с размером 3-5 нм. Со/МУНТ-ПЭ композиты с высоким содержанием равномерно распределенных МУНТ и магнитных наночастиц Со представляют интерес для создания покрытий эффективно отражающих или поглощающих электромагнитное излучение.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 16-33-00494 мол_а.

Изучение влияния фазового состава Al_2O_3 на состояние активных центров (Pd-Rh)/ Al_2O_3 катализаторов методами спиновых зондов и фотолюминесценции

Кенжин Р.М.^{1,2}, Володин А.М.¹, Ведягин А.А.^{1,2}, Стояновский О.В.^{1,2},
Плюснин П.Е.², Шубин Ю.В.², Мишаков И.В.¹

1. ИК СО РАН, Новосибирск
2. ИНХ СО РАН, Новосибирск

Трехмаршрутные катализаторы (three-way catalysts или ТWC), содержащие в своем составе Pt, Pd и/или Rh, нанесенные на оксидные носители, традиционно используются для борьбы с вредными выбросами бензиновых транспортных средств. Ранее нами были разработаны оригинальные спектроскопические подходы к исследованию биметаллических катализаторов на основе Pd и Rh, нанесенных на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, с низким (начиная с 0.02% вес.) содержанием благородных металлов [1-2]. Методом ЭПР с использованием спиновых зондов была показана определяющая роль собственных донорных центров носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в стабилизации атомарно-диспергированных ионных форм нанесенного палладия. Было показано, что в ряде случаев оказывается возможной одновременная стабилизация на таких центрах биметаллических Pd-Rh ионных кластеров.

Высокие температуры эксплуатации (до 1000°C) ТWC-катализаторов приводят к их дезактивации. Методами ЭПР и фотолюминесценции было показано [1,2], что причиной потери активности палладиевой компоненты катализатора является его спекание при повышенных температурах, а родиевой компоненты – его диффузия в объем носителя, где ионы Rh^{3+} инициируют фазовый переход гамма оксида алюминия в альфа фазу, и оказываются необратимо инкапсулированы. Кроме того, при таких высоких температурах происходит фазовый переход носителя: исходный гамма оксида алюминия превращается в дельта оксид (свыше 800°C). Настоящая работа посвящена изучению роли данного процесса на состояние донорных центров поверхности Al_2O_3 и термостабильность катализаторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 16-33-00359).

[1] A.A. Vedyagin, M.S. Gavrilov, A.M. Volodin, V.O. Stoyanovskii, E.M. Slavinskaya, I.V. Mishakov, Y.V. Shubin, *Topics in Catalysis* 2013, **56**, 1008.

[2] A.A. Vedyagin, A.M. Volodin, V.O. Stoyanovskii, R.M. Kenzhin, E.M. Slavinskaya, I.V. Mishakov, P.E. Plyusnin, Yu.V. Shubin Yu.V., *Catalysis Today* 2014, **238**, 80.

Риформинг метана диоксидом углерода в синтез газ с участием Ni-ReO_x/Al₂O₃ катализатора

Керимова У.А.¹, Османова С.Н.², Сулейманова С.А.¹, Исмаилов Э.Г.¹

1. Институт нефтехимических процессов НАН Азербайджана¹, Баку, Азербайджан

2. Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан

За последние 10-15 лет гетерогенные катализаторы широко исследованы в риформинге метана диоксидом углерода, в основном, для получения синтез-газа с соотношением H₂/CO ~1 и утилизации этих двух парниковых газов в ценные химические продукты. Хотя усилий, направленных на ограничение выбросов CO₂ и CH₄, сделано много, к настоящему времени разработаны лишь несколько промышленных процессов с участием CO₂ в качестве газ-реагента [1-4]. В настоящей работе приведены результаты исследования нанесенных на Ni-содержащие образцы оксида алюминия моно-, би- и гекса-ядерных соединений рения Re(CO)₅Br, Re₂Br₄(CH₃COO)₂•2H₂O и [DMFH]₂Re₆Br₁₄ в качестве катализаторов реакции риформинга CH₄/CO₂ для получения синтез-газа. Реакцию риформинга CH₄ с CO₂ проводили в кварцевом реакторе при давлении 1 атм и температуре реакции 500-700°C. Элементный и фазовый составы, оптические, магнитные, термические свойства образцов определяли с использованием рентгеновского флуоресцентного микроскопа XGT-7000, Horiba, рентгеновского дифрактометра TD 3500, Китай, атомно-абсорбционного спектрометра iCE 3000, Thermo Fisher Scientific, США, UV/Vis-спектрометра, Analytik Jena, Германия, JES-PE-3X радиоспектрометр, Jeol, Япония, ТГ/ДТГ/ДТА/ДСК комплекса для термического анализа, NETZSCH, Германия. Исследовано влияние условий реакции, содержания активных компонентов на соотношение CO/H₂. Показано, что биметаллические Ni-Re катализаторы обладают более высокой стабильностью, чем катализатор никель-оксид алюминия. Обсуждается природа активных центров и углеродных отложений.

Литература

1. B. Eliasson, C.J. Liu, U. Kogelschatz, Ind. Eng. Chem. Res. **2000**, 39, 1221–1227.
2. T. Oberreuther, C. Wolff, A. Behr, IEEE Trans. Plasma Sci. **2003**, 31 74–78.
3. T.V. Choudhary, V.R. Choudhary, Angew. Chem. Int. Ed. **2008**, 47,1828–1847.
4. R.El-Salamony, S.Ghonaim, A.El-Naggar, S.El-Tamlami, A.El-Mursi. ADRRI Journal of Engineering and Technology, **2014**,1, N 1(1), 1-16.

Согласованное туннелирование протонов в кластерах воды: топологические ограничения

Киров М.В.
ИКЗ СО РАН, г. Тюмень

Свойства воды и льда далеки от полного понимания. В частности, это связано с тем, что лед не является кристаллом в полном смысле этого слова. Хотя атомы кислорода занимают вполне определенные кристаллографические позиции, атомы водорода (протоны) расположены на водородных связях неупорядоченно. При этом происходит постоянное перераспределение положения протонов. Перенос протонов по водородным связям является квантовым процессом, который тщательно изучается на протяжении нескольких десятилетий. Особое значение имеют исследования туннельных переходов в малых кластерах воды, учитывая наличие мощных экспериментальных методов террагерцовой спектроскопии, а также возможность проведения высокоточных квантово-химических расчетных методов.

Большое число исследований посвящено изучению туннельных вращательных переходов одиночных молекул в структуре кластера. Однако, недавно было установлено что для кластера воды в форме треугольной призмы более вероятен туннельный вращательный переход не одной из молекул кластера, а согласованное вращение сразу двух молекул, образующих водородную связь [1]. Кластер в форме треугольной призмы представляет собой самый малый полиэдрический кластер воды. Для таких кластеров согласованный туннельный переход двух молекул, образующих водородную связь, фактически означает переворот одной из водородных связей без появления дефектов структуры. Наибольший интерес представляют переходы между самыми энергетически выгодными протонными конфигурациями кластеров, которые и наблюдаются в экспериментах.

Доклад посвящен комбинаторно-топологической классификации согласованных туннельных переходов в пяти самых малых водных полиэдрах. При перечислении протонных конфигураций кластеров использовано понятие приближенной антисимметрии, связанной с изменением направления всех водородных связей. Для приближенной оценки энергии стабилизации кластеров использованы дискретные модели межмолекулярного взаимодействия, а также пакет молекулярного моделирования Tinker.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант N 15-03-04274-а).

Стеклополимерные композиционные материалы на основе стеклотканых наполнителей и радиационно-синтезированных растворов теломеров ТФЭ

Д.П. Кирюхин, Г.А. Кичигина, П.П. Куц, В.Г. Дорохов, В.В. Барелко
ИПХФ РАН, Черноголовка

Для создания фторполимерных композитов использованы новые теломеры ТФЭ, синтезированные радиационно-химическим способом в растворителях различной химической природы - этилацетате (ЭА), пентафторхлорбензоле (ПФХБ), трифтортрихлорэтаноле (фреон 113), хлористом бутиле (ХБ). В качестве наполнителя использовали стандартную промышленную и карамелизованную алюмоборосиликатную стеклоткань. Совокупность полученных экспериментальных результатов позволяет сделать выводы о целесообразности использования различных теломеров для модифицирования стеклоткани. Теломеры, синтезированные в ацетоне, ПФХБ, ХБ и ЭА, технологически применимы для модификации стеклотканого наполнителя, обеспечивая изделию высокую гидрофобность при малом содержании (несколько процентов от массы ткани) нанесенного теломера. Эти теломеры имеют короткую длину цепи, хорошо проникают в межволоконное пространство и, как следствие, образуют качественное покрытие. При использовании относительно высокомолекулярных теломеров во фреоне 113 (среднее число ТФЭ звеньев ~ 300) не достигается высокого уровня гидрофобности полученного композита. Пропитка такими коллоидными растворами теломеров не обеспечивает их хорошее проникновение в межволоконное пространство стеклоткани. Покрытие носит островковый характер, что приводит к проникновению воды в ткань. Свойства композитов зависят как от типа телогена, так и от количества пропиток, то есть от массы нанесенного теломера. Так, при введении в стеклоткань ~ 4 масс. % теломеров, полученных в ЭА, ХБ и ПФХБ, в структуре наполнителя формируется равномерное сплошное покрытие, препятствующее проникновению воды внутрь ткани, обеспечивающее высокий уровень гидрофобности ткани. Необходим комплексный подход к выбору технологии применительно к конкретной практической задаче. Например, теломеры в ЭА не обладают высокой термостойкостью, но, с другой стороны, они более экологичны, чем теломеры, синтезированные в ПФХБ, ХБ и ацетоне. В результате проведенных экспериментов достигнуто повышение устойчивости стеклополимерного композиционного материала в условиях длительного воздействия воды, высоких температур, а также химически агрессивных сред при одновременном значительном снижении содержания в нем достаточно дорогого ПТФЭ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-03-00296).

Физико-химические свойства наночастиц меди, синтезированных различными методами

Курсанкин А.А., Сарвадий С.Ю., Гришин М.В., Шуб Б.Р.
ИХФ РАН, Москва

Наночастицы меди активно изучаются и используются в качестве катализаторов многих химических реакций. Несмотря на активное применение наночастиц меди в составе биметаллических катализаторов, данные о влиянии структурных и электронных характеристик наночастиц меди на их адсорбционные и каталитические свойства являются недостаточными, а зачастую и противоречивыми.

В данной работе методами атомно-силовой микроскопии, сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии были изучены физико-химические свойства наночастиц меди, синтезированных методами пропитки подложки раствором прекурсора и термического напыления с резистивного испарителя. В качестве подложки использовался высокоориентированный пиролитический графит, поверхность которого является атомарно гладкой и химически инертной. Водный раствор прекурсора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ наносился на поверхность графита и выдерживался в высоком вакууме в камере сканирующего туннельного микроскопа при высокой температуре. Контроль образования наночастиц меди осуществлялся с помощью метода сканирующей туннельной микроскопии. В ходе экспериментов получены параметры концентрации раствора прекурсора, времени и температуры выдержки в вакууме, при которых на поверхности графита образуются отдельные агломерации, состоящие из наночастиц меди.

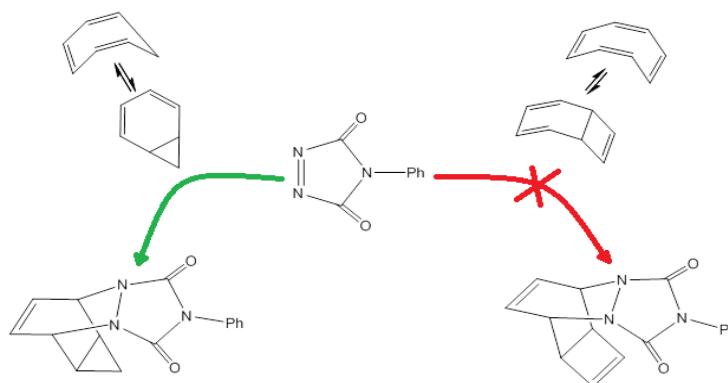
Термическое напыление меди осуществлялось непосредственно на поверхность графита в двух вариантах – испарение медной навески с лодочки и резистивное испарение медной проволоки. Данные о размере наночастиц и степени заполнения поверхности были получены с помощью метода атомно-силовой микроскопии.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-03-00045.

Кинетический анализ возможного участия интермедиатов в реакциях циклоприсоединения

Киселёв В.Д., Корнилов Д.А.
К(П)ФУ, Казань

промежуточных бициклических интермедиатов, содержащих активные циклогексадиеновые фрагменты в равновесии с циклогептатриеном и циклооктатетраеном, и скорости последовательных реакций циклоприсоединения с очень активным 4-фенил-1,2,4-триазаолин-3,5-дионом.



Из полученных кинетических данных следует, что интермедиат из циклогептатриена образуется быстро и участвует в реакции, в отличие от медленно образующегося интермедиата из циклооктатетраена. В последнем случае скорость реакции с менее активным, но присутствующим в большей концентрации циклооктатетраеном, оказалась значительно выше скорости реакции с его интермедиатом.

Напряженный изомер циклогептатриена – квадрициклан, имеющий два циклопропановых кольца, в этой реакции циклоприсоединения проявляет рекордную скорость и рекордную экзотермичность процесса циклоприсоединения.

Физико-химические условия на Земле в катархейский эон и появление первой жизни

А.А. Клецов^{1,2}, А.Н. Панкратов³, И.В. Видяшева², Е.Г. Глуховской^{1,2}

1. ФНБМТ, СГУ, Саратов
2. ОНИ наноструктур и биосистем СГУ, Саратов
3. Институт химии, СГУ, Саратов

Вопрос появления первой жизни до сих пор остается открытым. Недавно палеобиологи сдвинули момент появления первых прокариот в катархейский эон (4,6 — 4,0 млрд лет назад).

Для появления живых организмов необходима генетическая информация, основа которой - азотистые основания (буквы генетического алфавита). Ферус и др. [1] предложили сценарий предбиологического появления азотистых оснований РНК, базирующийся на гипотезе “высыхающей” лагуны Миллера [2], Согласно данному сценарию, в лагуне древнего океана вследствие испарения воды повысилась концентрация мочевины, которая под воздействием различных неорганических катализаторов и упавшего метеорита превратилась в азотистые основания РНК [3].

Мы проводим анализ имеющихся (неоднозначных) данных палеогеологов по физико-химическим условиям на Земле в катархейский эон и делаем выводы по их совместимости с появлением первой жизни. Согласно гипотезе российских ученых Сорохтина и Ушакова, в катархейский эон Земля была холодным космическим телом, так как интенсивность солнечного излучения была в 4 раза меньше современного. Рельеф был похож на лунный – результат метеоритных бомбардировок, прошедших 4,1 — 4,0 млрд лет назад. Поверхность Земли была покрыта слоем реголита – пористого материала, возможно послужившего “формой” для сборки первых биологических молекул. Наличие жидкой воды 4,4 млрд лет назад делает вероятным реализацию гипотезы “высыхающей” лагуны Миллера. Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 14-12-00275.

1. Ferus M., Nesvorný D., Šponer J., Kubelík P., Michalíhiková R., Shestivská V., Šponer J.E., Civiš S. High-energy chemistry of formamide: A unified mechanism of nucleobase formation // Proc. Natl Acad. Sci. U.S.A., 2015, Vol. 112, № 3. с. 657-662
2. Robertson M.P., Miller S.L. An efficient prebiotic synthesis of cytosine and uracil // Nature. 1995. Vol. 375, № 6534. с. 772-774
3. А.А. Клецов, А.Н. Панкратов, Д.С. Овсянников, И.В. Видяшева, Е.Г. Глуховской. От простой органической молекулы к буквам генетического кода: квантово-химическое моделирование реакций предбиологического синтеза нуклеотидных оснований РНК в условиях древней Земли // Современная химическая физика: XXVII Симпозиум. Туапсе, 20 сентября - 1 октября, 2015: Сборник тезисов. М. 2015

Генерация сильного электрического поля на молекулах в зазорах между металлическими наночастицами и каталитическая активность структур из таких частиц

*Кожевин В.М.¹, Ростовщикова Т.Н.², Ильющенко Д.С.¹, Явсин Д.А.¹,
Гуревич С.А.¹*

1. ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург
2. МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

Одной из важных задач, возникающих при исследовании каталитических свойств гранулированных металлических наноструктур является структурных параметров, которые наиболее существенно влияют на активность этих структур. Наиболее интенсивно исследовалось влияние размеров отдельных наночастиц на их каталитические свойства.

Однако дальнейшие исследования показали, что знания только о свойствах отдельных частиц недостаточны, поскольку важным может оказаться взаимодействие этих частиц между собой и с носителем. В частности, в структурах, состоящих из наночастиц с размером 2—3 нм, важную, а иногда и определяющую, роль могут играть процессы туннельного транспорта электронов между компонентами системы, приводящие к зарядению наночастиц или их ансамблей.

В то же время вопрос о корреляции каталитических и электрических свойств наноструктур в настоящее время только начал обсуждаться. Одной из основных причин такого положения являлось, например, то, что надежный метод измерения зарядового состояния структур на поверхности проводящих материалов появился лишь в последнее время.

Появление этого метода позволило провести сравнение каталитических и электрических свойств наноструктур в широком диапазоне плотностей наночастиц, нанесенных как на диэлектрические, так и на проводящие подложки. Проведенное сравнение позволило установить, что каталитическая активность наноструктур, нанесенных на диэлектрические подложки, коррелирует с плотностью пар близкорасположенных, но не контактирующих наночастиц, в то время как каталитическая активность наноструктур, нанесенных на диэлектрические подложки, коррелирует с плотностью отдельно стоящих наночастиц.

Анализ электрических свойств исследованных структур показал, что в обоих случаях каталитическая активность коррелирует с плотностью зазоров нанометрового размера, образующихся между частицами или частицами и подложкой, в которых вследствие туннельного транспорта электронов генерируется электрическое поле с интенсивностью более 10^7 В/см. Важно также, что интенсивность электрического поля на молекулах, проникающих в эти зазоры, вследствие поляризационных эффектов возрастает по сравнению с интенсивностью поля в пустых зазорах в 2-3 раза.

Влияние освещения на адсорбцию полиэлектролитных молекул различной природы в зависимости от типа полупроводниковой подложки

Козловский А.В., Стецюра С.В.
СГУ им. Н. Г. Чернышевского, Саратов

Метод послойной адсорбции заряженных полиэлектролитных молекул из раствора (*Layer-by-layer technique*, далее LbL) на планарную подложку позволяет создавать ультратонкие слои с заданными свойствами. Такие слои в составе гибридной структуры находят всё большее применение в фотовольтаике при пассивации электронных ловушек или как просветляющие покрытия, а также как функциональные слои в био- и хемосенсорах. При этом значительный разброс параметров (неоднородность по толщине, малая плотность адсорбированных молекул и др.) таких слоев приводит к ухудшению параметров всей гибридной структуры. Ранее [1, 2] нами было показано, что при использовании моно-Si в качестве подложки и освещения её светом из диапазона длин волн, соответствующего области собственного поглощения Si, во время адсорбции на подложку молекул полиэтиленimina (ПЭИ) происходит снижение шероховатости итогового органического покрытия, его интегральной толщины, а также плотности электрически активных состояний на границе Si/SiO₂ и SiO₂/ПЭИ. Причем уменьшение толщины и шероховатости наблюдалось независимо от типа проводимости Si.

Однако нанесение следующего, полианионного слоя поверх ПЭИ с использованием указанного метода приводит к нетривиальному результату. В эксперименте были использованы подложки Si *n* и *p* типов. В качестве полианионных молекул использовали фермент глюкозооксидазу (GOx). Последовательное нанесение слоев ПЭИ и GOx осуществлялось как в темноте, так и при освещении Si белым светом при помощи галогенной лампы. Образцы исследовались методами атомно-силовой и Кельвинзондовой силовой микроскопии. Показано, что освещение при нанесении молекул GOx на поверхность *p*-Si приводит к уменьшению поверхностной концентрации молекул фермента по сравнению с темновой адсорбцией с 45 шт/мкм² до 4 шт/мкм², а на поверхность *n*-Si – к увеличению с 60 шт/мкм² до 253 шт/мкм².

Исследования проведены при поддержке РФФИ (грант № 16-08-00524_a).

[1] I.V. Malyar, D.A. Gorin, S. Santer, S.V. Stetsyura // *Langmuir*, 2013, 29 (52), P. 16058–16065.

[2] С.В. Стецюра, А.В. Козловский, И.В. Маляр // *ПЖТФ*, 2015, 41(4), С. 24-32

Катализаторы с гибридной структурой для парового риформинга углеводородов устойчивые к отравлению сероводородом

Константинов Г.И., Курдюмов С.С., Цодиков М.В.
ИНХС РАН, Москва

Процессы риформинга углеводородного топлива в водород и синтез-газ относятся к стратегически важным промышленным производствам основных энергоносителей во всех развитых странах мира .

Жесткие условия процесса парового риформинга выдвигают ряд требований к каталитическим системам: они должны обладать высокой устойчивостью к образованию кокса, а также не отравляться серосодержащими соединениями, сохраняя высокую активность в течение длительного времени .

В докладе представлены результаты по разработке Ni-содержащего катализатора на базе вермикулитовой руды обладающего гибридной структурой “ядро - оболочка” , а также синтетического катализатора на основе γ -Al₂O₃, повторяющей состав активных компонентов поверхности оптимального образца, полученного на основе вермикулитовой руды. В ходе работы было установлено, что исследуемые системы проявляют высокую активность в ходе паровой конверсии метана и обладают повышенной устойчивостью к серосодержащим соединениям (50 ppm) в исходном сырье и коксообразованию. В работе приведены сравнительные длительные опыты, которые показали, что разработанные катализаторы в течение 30 часов не теряют активности, в то время как активность промышленных аналогов заметно снижалась после 5-ти часов работы.

На основании изучения эволюции структуры активных компонентов методами РФА, Мессбауэрской спектроскопии и ПЭМ предложена схема протекания катализа с участием активных компонентов с конфигурацией “ядро-оболочка”, обладающих полифункциональными свойствами.

После стадии восстановительной активации в среде H₂ при 800 оС ядро представляет собой сплав FeNi размером 10 нм, которое окружено оболочкой, представленной в виде суперпарамагнитных частиц γ -Fe₂O₃ с размером 1-4 нм. После проведения процесса парового риформинга метана с примесью H₂S, структура “ядро-оболочка” укрупняется до 40 нм. Укрупнение частиц происходит в результате увеличения размера ядра, в то время как размер оболочки остается без изменения. В данной структуре ядро проявляет высокую активность в процессе конверсии метана в синтез-газ, в то время как оболочка участвует в процессе разложения сероводорода до элементной серы.

Твердофазный режим горения в механически активированных экзотермических порошковых составах.

Корчагин М.А.^{1, 2}, Ляхов Н.З.¹

¹ИХТТМ СОРАН, Новосибирск.

²ТГУ, Томск.

В традиционных экзотермических порошковых составах для реализации самораспространяющейся реакции необходимо участие флюидных фаз (жидких расплавов, или газов). Твердофазные реакции не могут обеспечить наблюдающиеся скорости распространения фронта взаимодействия реагентов.

В результате проведенных исследований найдено несколько экзотермических составов, в которых после кратковременной механической активации (МА) в планетарной шаровой мельнице исходных порошковых смесей, реализуется твердофазный режим самораспространяющихся реакций. Определены режимы и продолжительность предварительной МА, обеспечивающей получение в результате твердофазной реакции продуктов с нанометровым размером зерна. В МА смесях W + C впервые обнаружен сверхадиабатический режим теплового взрыва.

Установлено, что в МА образцах наблюдается снижение эффективной энергии активации реакции до аномально низких значений и изменяется кинетика взаимодействия реагентов. На сотни градусов уменьшается температура инициирования реакции. Максимальное снижение этой температуры (на 1300⁰С) установлено на образцах системы Ti – C. Все обнаруженные эффекты связаны с изменениями микроструктуры исходных реагентов в результате интенсивной пластической деформации при МА.

Приведены результаты рентгенографического и электронно-микроскопического исследования исходных смесей реагентов после МА и продуктов твердофазных самораспространяющихся реакций.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ по поддержке ведущих научных школ (проект НШ – 2938. 2014. 3).

Проявление универсальных взаимодействий при тушении флуоресценции нейтральной и моноионной форм салициловой кислоты ионом Cd^{2+}

Н.Л. Лаврик
ИХКГ СО РАН, Новосибирск

Исследование взаимодействия молекул производных салициловой кислоты ПСК с ионами металлов представляет чрезвычайно интересное поле, поскольку в зависимости от внешних условий сама их структура может иметь несколько видов: нейтральный мономер, моноанион, цвиттер-ион, дианион, Н-связанный цвиттер-ион, монокатион, моноанион+цвиттер-ион.

Данные об изучении взаимодействия ПСК с различными молекулами (ионами) на молекулярном уровне весьма ограничены, а сообщения об изучении влияния кислотно - щелочного равновесия на взаимодействие ПСК с ионами металлов вообще отсутствуют. В настоящей работе было изучено взаимодействие салицилата натрия NaHSal с ионами Cd^{2+} (в составе соли CdBr_2) в зависимости от величины рН с помощью методов абсорбции и флуоресценции.

Было показано, что в зависимости от исходной величины рН добавление CdBr_2 к исходному раствору NaHSal приводит к разным изменениям формы контура полосы поглощения: образование коротковолнового плеча при $\text{pH} < 2$, образование длинноволнового плеча при $\text{pH} > 5$ и наличие коротковолнового сдвига всей полосы поглощения в целом (положение максимума) при $\text{pH} = 2.4$.

При изучении эффективности тушения флуоресценции анионов HSal^- ионом Cd^{2+} в зависимости от рН была получена немонотонная зависимость относительной интенсивности флуоресценции $\alpha = I / I_0$ (I и I_0 – интенсивности флуоресценции HSal^- при наличии и отсутствии Cd^{2+}). При увеличении величины рН от 0.5 до 2 наблюдалось возрастание величины α до 1.5. При дальнейшем увеличении рН наблюдалось уменьшение величины α с «выходом на плато» при $\alpha \sim 0.85$. Определённая константа скорости тушения составила $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$.

Предложена предварительная гипотеза объяснения немонотонной зависимости величины α от рН, суть которой заключается в наличии двух конкурирующих процессов. 1 – при любой величине рН имеет место тушение флуоресценции молекул ПСК ионом Cd^{2+} . 2 - в диапазоне рН = 1-3 при добавлении CdBr_2 имеет место образование вандерваальсовского комплекса $\{\text{H}_2\text{Sal}-\text{Cd}^{2+}\}$, интенсивность флуоресценции которого выше, чем исходной нейтральной форме (H_2Sal). Т.о. увеличение α определяется ростом интенсивности благодаря образованию комплекса встреч, который подавляется процессом тушения в диапазоне рН > 4 .

Полоса Соре как тест на состояние лизиса эритроцитов

Лаврик Н.Л.¹, Ильичёва Т.Н.²

¹ ИХКГ СО РАН, Новосибирск

² Государственный научный центр вирусологии и биотехнологии «Вектор», Новосибирск

Гемоглобины, и частности оксигемоглобин, является одним из важнейших компонентов клеток эритроцитов крови. Изучению его структурных модификаций, деструкции и функциональных свойств различными физико-химическими методами, и, в частности, абсорбционным, посвящено множество работ и монографий. В спектрах поглощения оксигемоглобин имеет три наиболее интенсивные полосы с максимумами на ~ 415 нм (полоса Соре), на ~ 545 нм и на ~580 нм.

Не смотря на многочисленность работ по изучению спектров поглощения оксигемоглобина, систематическая информация об изменении их спектральных свойств при лизисе эритроцитов практически отсутствует. В частности, отсутствует количественная информация об изменении положения максимумов полос и эффективности поглощения оксигемоглобина при лизисе эритроцитов. Изучение вопроса о влиянии лизиса на спектральные параметры оксигемоглобина представляется актуальным, поскольку эта информация могла бы служить простым не инвазивным способом определения степени лизирования эритроцитов, что представляется важным для мониторинга гемолиза.

Целью настоящей работы было изучение влияния лизиса эритроцитов из крови гуся, петуха и морской свинки на спектральные параметры полосы Соре. Изменений в спектре поглощения оксигемоглобина при лизисе клеток априори можно было ожидать, поскольку процесс лизирования может сопровождаться изменением структуры белка и, соответственно, структуры белковых полостей, в которых находятся гемы. Этот процесс может, например, изменять длину координационной связи гем - белок. Изменение этого расстояния может приводить к изменению величины межмолекулярного взаимодействия гем - окружение. Соответственно, изменение энергии взаимодействия молекулы гема с окружением может изменить параметры электронного спектра поглощения оксигемоглобина (положение максимумов и коэффициенты молярного поглощения).

В результате проведённых экспериментов было установлено, что положение максимумов полос Соре заметно смещается в коротковолновую область спектра для лизированных относительно не лизированных образцов эритроцитов. Полученные данные позволили обсудить вопрос о природе изменения спектральных параметров полосы Соре при лизисе.

Пьезопроводимость графеновых нанолент

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

1. ВолГУ, Волгоград
2. ВолГАУ, Волгоград

Разработанная методика [1] применена для исследования пьезорезистивных свойств графеновых нанолент (ГНЛ) [2] различной геометрической конфигурации и ширины. Рассмотрены ГНЛ зигзагообразного, кресельного и смешанного типов, деформированные продольным растяжением (сжатием).

Математическая модель зонной структуры недеформированных и деформированных ГНЛ строилась в рамках метода сильной связи. Рассмотрены относительные деформации растяжения (сжатия) графеновых нанолент $\delta = \pm 0.035, \pm 0.069, \pm 0.104, 0.25$ соответственно. Принципиальных качественных различий зонных структур по сравнению со спектром недеформированных лент не наблюдается. Как и в случае углеродных нанотрубок (УНТ) [1, 3] количественный анализ показывает уменьшение (увеличение) плотности π -электронных состояний в случае растяжения (сжатия).

В рамках модели Кубо-Гринвуда с использованием метода функций Грина рассчитаны продольные компоненты M тензора эластопроводимости ГНЛ разной ширины и геометрического типа. Анализ результатов расчета показал, что с ростом δ величина M возрастает (убывает) при растяжении (сжатии) для ГНЛ всех типов. Как и в случае УНТ, данный эффект связан с изменением плотности электронных состояний в окрестности уровня Ферми и дна зоны проводимости.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 15-19-00028).

1. Лебедева О.С., Лебедев Н.Г. Влияние деформаций растяжения и сжатия на пьезорезистивность углеродных нанотрубок и графеновых нанолент // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Серия «Физико-математические науки», 2014, т. 189, № 1, с. 26 – 34.
2. Чернозатонский Л.А., Сорокин П.Б., Артюх А.А. Новые наноструктуры на основе графена: физико-химические свойства и приложения // Успехи химии. 2014. Т. 83. № 3. С. 251 – 279.
3. Лебедева О.С., Лебедев Н.Г. Деформационное изменение запрещенной щели примесных углеродных нанотрубок // Химическая физика. 2014. Т. 33. № 10. С. 73 – 80.

Микроструктурная характеристика наноматериалов с использованием данных синхротронного эксперимента

И.Н. Леонтьев¹, Н.Г. Леонтьев², А.А. Кульбаков¹, Ю.С. Чусова¹

¹ ЮФУ, Ростов-на-Дону

² ДГАУ, Зерноград

Хорошо известно, что каталитическая активность Pt/C катализаторов для низкотемпературных топливных элементов существенно зависит от их микроструктурных характеристик, таких как: 1) средний размер частиц, 2) параметров распределения частиц по размерам, 3) форма наночастиц [1]. При этом, традиционно для определения среднего размера наночастиц используется хорошо известная формула Шеррера, а для определения формы наночастиц и распределения частиц по размерам используется просвечивающая электронная микроскопия.

В докладе будут представлены методики определения параметров распределения частиц по размерам и формы наночастиц Pt/C катализаторов на основе данных рентгенографических исследований путём анализа анизотропии уширения дифракционных пиков (рис. 1).

Помимо этого, на основе анализа параметров различных распределений частиц по размерам и соответствующей им форме дифракционных пиков будет показано, что ошибка в определении среднего размера наночастиц по формуле Шеррера может достигать 20%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Образования и науки России (госконтракт №14.587.21.0029)

1. M. Dekker, A. Wieckowski, E. Savinova, C. Vayenas (Eds.), *Catalysis & Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces*, New York, 2003.

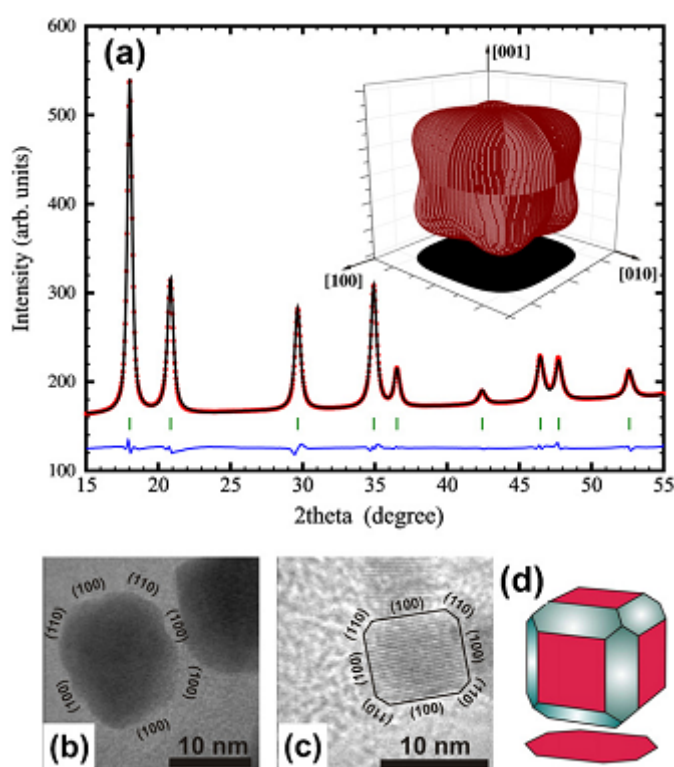


Рис. 1. Рентгенограмма Pt/C катализатора и соответствующая ей форма наночастиц.

Размерный эффект параметра элементарной ячейки наночастиц Pt

*И.Н. Леонтьев¹, А.Б. Куриганова², Н.Г. Леонтьев³,
Ю.С. Чусова¹, Н.В. Смирнова²*

- 1 ЮФУ, Ростов-на-Дону
- 2 ЮРГПУ, Новочеркасск
- 3 ДГАУ, Зерноград

Хорошо известно, что уменьшение межатомного расстояния Pt-Pt (или параметра элементарной ячейки) является одной из причин увеличения каталитической активности в реакции электровосстановления кислорода, вследствие облегчения диссоциативной хемосорбции атомов кислорода [1]. Однако, несмотря на то, что размерный эффект интенсивно изучался во многих исследованиях [2-4], к настоящему моменту получены противоречивые результаты.

Для разрешения этих противоречий, мы провели рентгенографические исследования Pt наночастиц в диапазоне размеров 2,5-28 нм, чтобы ответить на следующие вопросы: существует ли зависимость параметра элементарной ячейки наночастиц Pt и какова она?

Для всех синтезированных образцов параметр элементарной ячейки a Pt наночастиц всегда меньше, чем значение для объемного образца Pt (3.9231 Э). При уменьшении размера частиц D вплоть до ~ 2 нм, параметр элементарной ячейки нелинейно уменьшается на $\sim 0,03$ Э, что соответствует изменению на 0,7% по сравнению с объемной Pt, причем размерный эффект преобладает в диапазоне размеров от 2 до 10 нм. Зависимость $a(1/D)$ хорошо аппроксимировалась линейной зависимостью с параметрами $k=0.0555\pm 0.0067$ нм⁻¹ и $b=3.9230\pm 0.0017$ Э. Для интерпретации полученной экспериментальной зависимости $a(D)$ Pt наночастиц мы использовали следующие теоретические подходы: 1) механизм термических вакансий, 2) давление Лапласа; 3) модель сплошной среды (Continuous-Medium model), и bond-order-length-strength корреляционный механизм. Сравнение рассчитанных на основе вышеперечисленных моделей зависимостей $a(D)$ с экспериментальными данными показывает, что модель сплошной среды наилучшим образом описывает размерный эффект в Pt наночастицах. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Образования и науки России (госконтракт 14.587.21.0029)

1. E. Antolini, J. Salgado, M. Giz and E. Gonzalez // Int. J. Hydrogen Energy. 2005. V.30. P. 1213–1220
2. J. R. C. Salgado et al // Phys. Chem. Chem. Phys.. 10 (2008) 6796–6806.
3. R. Birringer, P. Zimmer // Acta Mater.. 57 (2009) 1703–1716.
4. Scardi and P. Antonucci, // J. Mater. Res., 1993. V.8. P. 1829–1835

Графеновые аэрогели: синтез, характеристика и свойства

*Лобач А.С.¹, Стицына Н.Г.¹, Баскаков С.А.¹, Шульга Ю.М.¹, Дремова Н.Н.¹,
Казаков В.А.²*

1. Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка
2. ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», Москва

Графеновые аэрогели (ГА) являются новым классом углеродных материалов 3D архитектуры. ГА состоят из чистых графеновых листов и их комбинаций с различными материалами: углеродными нанотрубками, наноалмазами, оксидами металлов, полимерами и др. ГА сохраняют уникальные свойства графена – высокую электропроводимость, механическую прочность и высокую удельную поверхность.

Основным методом синтеза ГА является мокрый метод, исходным материалом для которого является водная суспензия оксида графена (ОГ). На первой стадии синтеза происходит процесс гелирования ОГ при его мягком химическом (NaHSO_3 , $\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{I}_2$, витамин С, гидразин, ЭДА, ПЭИ и др.) или гидротермальном восстановлении с образованием гидрогеля восстановленного ОГ (ВОГ), который затем подвергается лиофильной сушке с образованием высокопористого материала графенового аэрогеля с низкой плотностью.

В настоящем сообщении приводятся данные о ГА различного состава: ВОГ, ВОГ–ОУНТ, ВОГ–МУНТ, ВОГ–Гуминовая кислота (ГК), ВОГ–ГК–ОУНТ, ВОГ–ПЭИ. Химический состав ГА определен методом РФС, морфология материала исследована методом СЭМ, структура материала изучена методами ИК- и КР спектроскопии, удельная поверхность методом адсорбции азота и красителя метиленового синего. Суспензии ГА в различных растворителях исследованы методом спектроскопии поглощения в УФ, видимой и ближней ИК областях спектра.

Обсуждаются возможные перспективные области практического применения ГА: электрохимические энергосберегающие устройства; мембраны и адсорбенты в экотехнологиях по защите окружающей среды, включая мембранные технологии для обессоливания морской воды, адсорбенты для очистки воды от загрязнений в том числе от нефти; носители в гетерогенном катализе и биомедицине для систем доставки лекарств; компоненты чернил и материалов для 2D и 3D печати и др.

Работа поддержана РФФИ: грант 14-03-00428а.

Фликкер-шумовые биохимические мультисенсорные системы

Маковийчук М.И.

ЯФ ФТИАН РАН, Ярославль

Применение фликкер-шумовой спектроскопии (ФШС) кремниевых структур в качестве диагностического инструмента микротехнологии продемонстрировано при разработке технологии фликкер-шумовых газовых сенсоров (ФШГС) нового поколения, предлагаемые в качестве составной части мультисенсорных микроаналитических систем.

Современные высокие технологии чаще всего ассоциируют с нанотехнологиями, биотехнологиями и информационными технологиями. Современная сенсорика является сплавом всех этих направлений высоких технологий и находится на острие научно-технического прогресса.

Цель работы – создание базовых лабораторных и промышленных технологий производства планарных сенсоров обеспечивающих развитие инновационных сенсорных технологий, создание новых поколений аналитических устройств и разработку новых методов обработки сигналов.

Сенсорная техника во многом определяет развитие современного производства, обороны, безопасности, здравоохранения и экологического благополучия. Различные виды сенсоров широко используются в технике, начиная с космической, авиационной техники, атомной энергетики, различной оборонной техники, кончая широким кругом бытовой техники и среды обитания человека. Прогресс во всех областях требует постоянного совершенствования сенсоров и сенсорной техники. Переход техники на микро- и наноуровень открыл принципиально новые возможности в создании сенсоров.

В восьмидесятых годах 20-го века начались активные исследования нового типа аналитических и других инструментов, обеспечивающих информацию о физическом состоянии объектов, о составе сред посредством анализа с использованием сенсорных систем. Эти работы в мире ведутся широким фронтом и уже привели к созданию принципиально новых анализаторов газовых и жидких сред, известных под названиями – «электронный нос» и «электронный язык».

Интерес к этому новому типу устройств, базирующихся на принципах параллельной аналитики, особенно усилился в последние годы, что связано с возможностью их широкого коммерческого применения в химической промышленности, биотехнологии, в контроле пищевых продуктов и напитков, косметики и парфюмерии, клинической диагностике и экологическом мониторинге и в других областях деятельности человека. Современные электронные носы и языки представляют мультисенсорные устройства, совокупность сложных сигналов которых интерпретируется с помощью программных средств и тем самым выдается математический или визуальный образ композиции или ее состав.

Реакции отрыва водорода активным центром $[\text{FeO}]^{2+}$: роль электронного состояния

Малыхин С.Е.^{1,2}, Староконь Е.В.¹

1. ИК СО РАН, Новосибирск
2. НГУ, Новосибирск

Феррильный катион $[\text{FeO}]^{2+}$ является активным центром целого ряда ферментов окислительных реакций [1]. Было затрачено немало усилий на поиск биомиметических катализаторов, в которых высокая активность сочетается со стабильностью $[\text{FeO}]^{2+}$ центра в реакционных условиях. Показано, что наиболее активное состояние $[\text{FeO}]^{2+}$ центра — высокоспиновое, $S=2$, при этом желательна координационная ненасыщенность центра [2]. Известно, что именно этими свойствами обладают активные центры Fe^{2+} в матрице цеолита ZSM5 [3].

В данной работе с помощью прецизионных методов квантовой химии исследованы электронные термы молекулы $(\text{OH})_2\text{FeO}$, простой модели $[\text{FeO}]^{2+}$ центра [4]. Показано, что существуют два близких состояния, описываемые валентными схемами $\text{Fe}^+\equiv\text{O}^+$ и $\text{Fe}^{2+}-\text{O}^\bullet$. Они отличаются между собой характером распределения электронов d -оболочки. В случае $\text{Fe}^+\equiv\text{O}^+$ они делокализованы и образуют ковалентные связи, а в случае $\text{Fe}^{2+}-\text{O}^\bullet$ они локализованы.

Для двух электронных состояний $(\text{OH})_2\text{FeO}$ методами квантовой химии CCSD(T), B2PLYP и M06-2X изучены механизмы реакций окисления водорода и метана. Показано, что наилучшее соответствие рассчитанных термодинамических и кинетических параметров реакций с экспериментальными данными для системы FeZSM5 наблюдается только для состояния феррила $\text{Fe}^{2+}-\text{O}^\bullet$. Другими словами, активное состояние $[\text{FeO}]^{2+}$ центра представляет собой $\text{Fe}^{2+}-\text{O}^\bullet$.

Работа поддержана грантом РФФИ: 14-03-01110 «Радикальные формы кислорода на поверхности оксидных катализаторов и их роль в процессах селективного окисления».

Литература

- [1] А.А. Штейнман. Успехи химии, 77 (2008) 1013.
- [2] M. Puri and L. Que Jr. Acc. Chem. Res., 48 (2015) 2443.
- [3] А.М. Володин, С.Е. Малыхин, Г.М. Жидомиров. Кин. Кат. 52 (2011) 615.
- [4] S. Malykhin. Chem. Phys. Lett., 622 (2015) 69.

Возможности описания динамики распространения пламени в смесях водород - воздух при введении квантовых поправок в реакционный механизм

Агафонов Г.Л.¹, Киверин А.Д.^{1,2}, Медведев С.П.¹, Хомик С.В.¹

¹ ИХФ РАН, Москва

² ОИВТ РАН, Москва

При описании экспериментальных данных по задержке самовоспламенения бедных смесей водород – воздух в диапазоне $T < 900\text{K}$ успешно используется теория квантовых поправок к константе скорости химической реакции [1,2]. В данной работе, представленный в [1,2] подход применен для расчета нормальной скорости горения и при моделировании динамики распространения пламени в каналах с препятствиями. Установлено, что учет квантовой поправки в реакционном механизме окисления водорода оказывает наиболее существенное влияние в области бедных составов водородовоздушных смесей при низкой температуре пламени и повышенном давлении. Именно для этих условий имеющиеся экспериментальные данные по нормальной скорости пламени систематически превышают значения, рассчитанные по традиционным кинетическим механизмам. Введение квантовой поправки в значительной мере устраняет выявленное противоречие.

В реальных условиях существенную роль в эволюции пламени играют газодинамические потоки, генерируемые при локализованном выделении энергии в зоне реакции. В результате этого эффект введения квантовой поправки, относительно слабо проявляющийся в случае одномерного плоского фронта, может значительно усилиться. Эта особенность продемонстрирована на примере численного моделирования распространения пламени в канале с препятствиями для бедных смесей водород – воздух. Для смеси 12% H_2 + 88%воздух на начальном участке канала выявлено 4-х кратное ускорение пламени по сравнению с данными расчетов без учета квантовой поправки. Выявленные закономерности целесообразно учитывать при создании программных комплексов моделирования аварийных ситуаций с участием водорода.

Работа выполнена при поддержке Госкорпорации «Росатом» (ГК № Н.4х.44.9Б.16.1009).

1. А.В. Дракон, А.В. Емельянов, А.В. Еремин, Ю.В. Петрушевич, А.Н. Старостин, М.Д. Таран, В.Е. Фортов. *ЖЭТФ*. 145, 943 (2014).
2. S.P. Medvedev, G.L. Agafonov, S.V. Khomik. *Acta Astronautica*. 126, 150 (2016).

Роль связующего в процессах агломерации и формирования шлака при горении борсодержащих композиций

Мееров Д.Б.¹, Муравьев Н.В.¹, Моногаров К.А.¹, Брагин А.А.¹,
Пивкина А.Н.^{1,2}, Никифорова А.С.²

¹ИХФ РАН, Москва

²НИЯУ «МИФИ», Москва

При работе ракетно-прямоточных двигателей (РПД) предполагается, что в камере газогенератора газообразные продукты сгорания твердого топлива выносят порошкообразное горючее (бор) в камеру сгорания, где происходит его взаимодействие с внешним окислителем. Известно, что эффективность работы РПД снижается при укрупнении (агломерации) частиц бора, поступающих в камеру сгорания, а также при формировании в камере газогенератора шлака, содержащего продукты неполного пиролиза связующего и частицы бора. Проведенное исследование направлено на минимизацию процессов агломерации и шлакообразования при сгорании топлив в камере газогенератора РПД с целью повышения эффективности двигательной установки.

Объектом исследования являются борсодержащие композиции для РПД, содержащие перхлорат аммония, бор и инертное связующее. В качестве инертных связующих исследованы композиции на основе полибутадиеновых и полидиенуретановых каучуков с добавлением различных пластификаторов.

Термолиз связующих изучен при нагревании с постоянной скоростью в среде аргона и воздуха, в результате определены стадийность процесса термолиза, характерные температуры и тепловые эффекты, его сопровождающие. Горение модельных борсодержащих композиций изучено при начальном давлении 0.1 - 4.0 МПа. Конденсированные продукты сгорания отбирались из высокотемпературного газофазного потока *in-situ*, а формирующийся при сгорании шлак исследовался *ex-situ*. Методами оптической и электронной микроскопии, лазерной дифрактометрии, аналитической химии и термического анализа определены полнота сгорания и степень агломерации отобранных частиц бора. Скоростная видеорегистрация процесса горения позволила выявить существенные различия в механизме формирования шлака в зависимости от используемого пластификатора связующего. Установлено, что процесс формирования шлака критически зависит от температуры кипения пластификатора связующего. Определены связующие, использование которых приводит к существенному снижению процесса шлакообразования.

Влияние растворителя на процессы релаксации возбужденных электронных состояний комплекса CuCl_4^{2-}

Мерещенко А.С.¹, Ольшин П.К.¹, Мясникова О.С.¹, Тарновский А.Н.²

1. Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург
2. Bowling Green State University, Bowling Green, OH, USA

Фотохимия комплекса CuCl_4^{2-} была изучена в различных растворителях (хлороформ, дихлорметан, ацетонитрил и смесь ацетонитрил - вода) при возбуждении данного комплекса в d-d состояния и состояния с переносом заряда с лиганда на металл методами фемтосекундной и наносекундной спектроскопии нестационарного поглощения. Обнаружено, что при возбуждении CuCl_4^{2-} в d-d состояние 2A_1 с использованием длины волны накачки 1300 нм, происходит внутренняя конверсия в основное электронное состояние. Показано, что время жизни состояния 2A_1 в безводном хлороформе, дихлорметане и ацетонитриле составляет около 5 пс. Добавление воды к раствору ацетонитрила приводит к тушению возбужденного состояния с высокой бимолекулярной константой ($10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$).

Возбуждение комплекса CuCl_4^{2-} в состояние с переносом заряда (длина волны накачки 420 нм) приводит его быстрой внутренней конверсии в основное состояние через нижележащие d-d состояния и к диссоциации комплекса с образованием CuCl_3^- и Cl^- . CuCl_3^- и Cl^- затем рекомбинируют обратно в исходный комплекс CuCl_4^{2-} в наносекундном временном диапазоне. Причём, скорость внутренней конверсии практически не зависит от растворителя, в то время как растворитель оказывает существенное влияние на кинетику и механизм процесса рекомбинации. Предложенные механизмы релаксации возбужденных электронных состояний и рекомбинации комплексов были подтверждены с применением квантово-химических расчётов.

Квантово-химические расчёты были выполнены с использованием вычислительных ресурсов Ресурсного Центра "Вычислительный центр СПбГУ". Оптические измерения проводились при помощи оборудования ресурсного центра «Оптические и лазерные методы исследования вещества» СПбГУ. Работа выполнена при финансовой поддержке фонда РФФИ (проекты № 14-03-01003, 15-03-05139 и 16-33-00646).

Изучение позиционирования примесного кислорода в порошках тугоплавких соединений получаемых методом СВС

Милосердова О.М., Баринов Ю.Н., Игнатьева Т.И., Семенова В.Н.
ИСМАН, г. Черноголовка

Проводимые в ИСМАН исследования позволили создать теоретически обоснованные методы управления скоростью, температурой и полнотой превращения реагентов, обеспечивающие получение в оптимальных условиях высококачественных продуктов заданной структуры и дисперсности методом СВС. Для систематического расширения номенклатуры материалов нового типа с определенными термическими, электрическими и механическими свойствами – необходимо фундаментальное изучение соотношения их свойств с химическим составом основных компонентов и конечных продуктов (в том числе с содержанием примесей).

При установлении химического состава СВС-порошков большое внимание уделяется определению содержания кислорода, как газообразующего элемента. Выяснение причин появления примесного кислорода (адсорбированного и связанного) позволит предложить условия проведения синтеза, переработки и условий хранения для получения продуктов высокого качества с заданными характеристиками.

В работе проводились экспериментальные исследования по раздельному определению различных форм примесного кислорода методом восстановительного плавления с использованием прибора МЕТАВАК-АК.

Регистрация кислорода в приборе МЕТАВАК-АК осуществляется ИК-детектором «ГИАМ-15М», азота - детектором по теплопроводности. Управление и контроль за работой установки проводится автоматически компьютером. При помощи варьирования параметров работы прибора и печи таких как:

- время и температура дегазации тигля, продувки экстракционной камеры, продувки камеры после загрузки;
- режим загрузки пробы: ручной или автоматический
- режим нагрева–плавления (скорость нарастания-спада температуры импульсной печи);
- время выноса продуктов экстракции, а также подбора составов и форм плавней созданы методики для тугоплавких СВС-соединений.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00048 мол_а.

Влияние никеля и восстановленного оксида графита на процесс гидрирования магния

Можжухин С.А.^{1,2}

1.ИПХФ РАН, Черноголовка

2.ИвГУ, Иваново

Перспективным материалом для металлгидридного хранения водорода в водородной энергетике является магний благодаря высокому массовому (7,6 мас.% H₂) и объемному (110 г H₂/л) содержанию водорода в его гидриде, а также широкой распространенности металла в природе и нетоксичности. Однако высокая теплота образования (74,7 кДж/моль) MgH₂ и низкая скорость диффузии атомарного водорода через слой гидрида не позволяют широко использовать данный материал.

Целью данной работы является выявление влияния добавок восстановленного оксида графита (ВОГ) и его композитов с никелем на скорость сорбции водорода магнием.

Синтез оксида графита, ВОГ и композита Ni/ВОГ проводили по методике [1, 2]. Гидрид магния получали в условиях механохимического помола магния в атмосфере водорода с добавками ВОГ и композитов Ni/ВОГ. Установлена эффективность 10%-ной добавки Ni-содержащих композитов на скорость сорбции водорода магнием. Добавка ВОГ также благоприятно сказывается на скорости гидрирования магния. Это можно объяснить предотвращением спекания частиц магния при помоле из-за покрытия графеновым слоем. Увеличение в 2 и 4 раза (Ni 9 мас.%, Ni 17 мас.%, Ni 35 мас.%) содержания никеля в композите Ni/ВОГ не привело к повышению скорости реакции $Mg+H_2 \rightarrow MgH_2$ в условиях механохимической обработки в водороде. Можно предположить, что в системе в процессе помола образуется достаточное количество активированного на Ni водорода для применяемых условий синтеза MgH₂.

Литература

1. С.А. Можжухин, А.А. Арбузов, Б.П. Тарасов. // Альтернативная энергетика и экология, 2015, № 23, с. 78–86.
2. А.А. Арбузов, С.А. Можжухин, В.Б. Сон, Б.П. Тарасов. // Альтернативная энергетика и экология, 2016, № 3–4, с. 24–34.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 16-29-06197-офи_м).

Спектральное представление кулоновского и обменного операторов в методе Хартри-Фока

А.С. Мысовский^{1,2}

¹ ИРНИТУ, г. Иркутск

² ИГХ СО РАН, г. Иркутск

В данной работе представлен новый математический результат – спектральное разложение двухчастичного кулоновского потенциала вида

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \sum_{\lambda} \lambda g_{\lambda}^*(\mathbf{r}) g_{\lambda}(\mathbf{r}'),$$

где базисные функции этого разложения g_{λ} являются решениями уравнения $(\Delta + 4\pi w(\mathbf{r})/\lambda)g_{\lambda}(\mathbf{r}) = 0$ и нормированы условием $\langle g_{\lambda} | g_{\lambda'} \rangle_w = \int d^3\mathbf{r} w(\mathbf{r}) g_{\lambda}^*(\mathbf{r}) g_{\lambda'}(\mathbf{r}) = \delta_{\lambda\lambda'}$. При этом $w(\mathbf{r})$ играет роль весовой функции и может быть выбрана бесконечным числом способов. Аналогичное представление можно построить и для экранированного кулоновского потенциала.

В работе построено несколько вариантов данного разложения кулоновского потенциала, для которых базисные функции выражаются через элементарные функции. Проведен численный анализ сходимости разложения.

Применение построенного спектрального разложения к вычислению кулоновских и обменных интегралов в методе Хартри-Фока немедленно приводит к их факторизации:

$$(\alpha\beta | \gamma\delta) = \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \frac{\alpha^*(\mathbf{r})\beta(\mathbf{r})\gamma^*(\mathbf{r}')\delta(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \sum_{\lambda} \lambda \langle \alpha | g_{\lambda} | \beta \rangle \langle \gamma | g_{\lambda} | \delta \rangle,$$

в результате которой объекты с четырьмя индексами из расчета выпадают и остаются только величины $\langle \alpha | g_{\lambda} | \beta \rangle$, имеющие три индекса.

Данный подход к вычислению кулоновских и обменных интегралов схож с методами RI (resolution of identity) и разложением Холецкого (Cholesky Decomposition), но, в отличие от них, основан на строгом математическом результате, и, кроме того, применим не только к гауссовым, но и к любым другим атомным орбиталям. В работе показано, что реализация метода Хартри-Фока, основанная на спектральном разложении кулоновского потенциала, ведет к масштабируемости вида $N \ln N$ для большой молекулы и N^2 для маленькой молекулы с большим числом базисных орбиталей.

Структура и свойства нанокompозитов на основе поли-*p*-ксилилена и сульфидов свинца и кадмия

Озерин С.А.

ИСПМ РАН, Москва

НИЦ «Курчатовский институт», Москва

Методом VDP-CVD из [2,2]-парациклофана и одновременным соосаждением CdS в неоднородном электрическом поле получены градиентные нанокompозиты поли-*p*-ксилилен (ППК) – сульфид кадмия. Концентрация сульфида кадмия в ходе эксперимента варьировалась в пределах от 0 до 10 об. %. Нанокompозиты ППК – PbS были получены по этой же методике, но без приложения электрического поля.

Методом СЭМ охарактеризована поверхность образцов, установлено, что ее свойства меняются вдоль линий приложенного электрического поля. В синтезированных нанокompозитах обнаружен квантоворазмерный эффект. По смещению края полосы поглощения был оценен радиус наночастиц, который составил 2.7 нм около отрицательного электрода и 3.5 нм у положительного. Измерены вольтамперные характеристики пленок и фотопроводимость. При освещении образца синтезированного при напряженности поля 1 кВ/см фототок на порядок превышает темновой ток, в пленке, полученной при 10 кВ/см фототок больше на 2 порядка. В образце поли-*p*-ксилилен – сульфид кадмия сформированном в поле 10 кВ/см обнаружен выпрямляющий эффект, который можно связать с градиентом наночастиц по размерам при их формировании в неоднородном электрическом поле.

Из данных рентгеноструктурного анализа нанокompозитов ППК – PbS можно сделать вывод, что, используя метод газофазной полимеризации на поверхности с последующей термической обработкой, можно легко формировать наночастицы сульфида свинца размером 5–10 нм с относительно узким распределением по размерам. Последующий отжиг синтезированных нанокompозитов приводит к улучшению кристаллической решетки сульфида свинца и полимерной матрицы ППК и к увеличению размера кристаллитов с 2,8 нм (при 140 °С) до 3,4 нм (при 190 °С). Таким образом, с помощью отжига можно регулировать размер наночастиц PbS, а, следовательно, размер ширины запрещенной зоны, т.е. синтезировать нанокompозиты с заданными оптическими свойствами.

Работа поддержана РФФИ (гранты № 15-03-04149, 14-03-00890).

Резонансный безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения в гибридных ассоциатах квантовых точек Ag_2S с молекулами тионина

*Овчинников О.В., Гревцева И.Г., Кондратенко Т.С., Смирнов М.С.,
Амброзевич С.А., Метлин М.Т., Леонова Л.Ю.*

ФГБОУ ВО "Воронежский государственный университет", Воронеж

Гибридные ассоциаты коллоидных квантовых точек (КТ) Ag_2S с молекулами органических красителей представляют интерес с точки зрения их применения в биомедицине в качестве люминесцентных маркеров и фотобактерицидных систем.

В ассоциатах, сконструированных из коллоидных КТ Ag_2S , синтезированных золь-гель методом в желатине и молекул органического красителя тионина (Th^+), установлена фотосенсибилизация ИК люминесценции в рекомбинационной полосе нанокристаллов с максимумом 1205 нм в полосе поглощения красителя (на длинах волн 545 нм и 630 нм). Интенсивность люминесценции КТ Ag_2S (1205 нм) увеличивалась на порядок и более в результате их гибридной ассоциации с молекулами тионина. Этот эффект усиливался ростом концентрации Th^+ в смесях с КТ Ag_2S .

Важно отметить, что для коллоидных квантовых точек Ag_2S характерным является свойство прямого возбуждения центров ИК рекомбинационной люминесценции. Существование длинноволновой полосы в спектре возбуждения люминесценции КТ Ag_2S в области 1.3 – 2.4 эВ указывает на высокую вероятность оптических переходов с уровней центров люминесценции на уровни размерного квантования электронов (дырок). Оптические переходы, обуславливающие процесс возбуждения центров свечения, вероятно, реализуются с участием высоко возбуждённых уровней размерного квантования. Именно эти переходы сенсибилизируют молекулами тионина.

При возбуждении молекул Th^+ на длинах волн 376 нм и детектировании люминесценции на длине волны 630 нм записана кинетика люминесценции методом время-коррелированного счета фотонов на установке PicoQuant MicroTime 200 с использованием старт-стоповой схемы измерений. Установлено сокращение времени жизни люминесценции тионина от 1.21 нс до 0.81 нс при переходе от молекул тионина в желатине к ассоциатам КТ $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Th}^+$ в желатине. Полученные данные интерпретированы как резонансный безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения от молекул тионина к центрам рекомбинационной люминесценции коллоидных КТ Ag_2S с эффективностью 0.34.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№15-02-04280а).

Решение двумерного торсионного уравнения Шредингера в базисе функций Матье

Белов А.Н.¹, Орлов Ю.Д.¹, Туровцев В.В.^{1,2}

1. Тверской государственный университет, Тверь

2. Тверской государственный медицинский университет, Тверь

Термодинамические и кинетические характеристики многоатомных соединений существенно зависят от вклада внутреннего вращения. Корректно определить вклад ангармонических движений возможно только в рамках математического моделирования. Для данной степени свободы всю информацию получают при решении уравнений Шредингера. В двумерном случае торсионное уравнение Шредингера имеет вид

$$\left[-\frac{\partial}{\partial \varphi_1} \left(F_1 \left(\frac{\partial}{\partial \varphi_1} + \frac{\partial}{\partial \varphi_2} \right) \right) - \frac{\partial}{\partial \varphi_2} \left(F_2 \left(\frac{\partial}{\partial \varphi_2} + \frac{\partial}{\partial \varphi_1} \right) \right) + V(\varphi_1, \varphi_2) \right] \psi(\varphi_1, \varphi_2) = E \psi(\varphi_1, \varphi_2), \quad (1)$$

где F_1 , F_2 - структурные функции, описывающие распределение массы в волчках, V - адиабатический потенциал. Ранее [1] нами была обоснована целесообразность представления F , V и ψ рядом по функциям Матье ($se(q, \varphi)$ и $se(q, \varphi)$), и найдено решение одномерного торсионного уравнения Шредингера в этом базисе [1, 2]. Аналогичные соображения можно распространить и на (1). В представленной работе для решения (1) использовался комплекснозначный базис U_{k_1, k_2} (2), содержащий функции Матье и зависящий от фиксированного действительного параметра q , определяемого при аппроксимации F и V ,

$$U_{k_1, k_2}(\varphi_1, \varphi_2) = U_{k_1, k_2}(ce_{k_1}(q, \varphi_1), se_{k_1}(q, \varphi_1), ce_{k_2}(q, \varphi_2), se_{k_2}(q, \varphi_2)). \quad (2)$$

В базисе (2) в общем виде были получены выражения для элементов матрицы гамильтониана, которые представляют собой интегралы, содержащие в подынтегральном выражении произведения производных функций вида (2) по двумерным углам, например $\int_0^{2\pi} \left(\int_0^{2\pi} \frac{\partial \bar{U}_{k_3, k_2}}{\partial \varphi_1} F \frac{\partial U_{k_1, k_2}}{\partial \varphi_1} d\varphi_1 \right) d\varphi_2$.

Конкретный вид решения зависит от симметрии задачи и аппроксимаций F , V . Также рассмотрен ряд частных случаев представления базиса (2).

1. В. В. Туровцев, Ю. Д. Орлов, А. Н. Цирулев, Потенциал и матричные элементы гамильтониана внутреннего вращения в молекулах в базисе функций Матье // Оптика и спектроскопия, 2015, т. 119, № 2, с. 199.

2. В. В. Туровцев, А. В. Белоцерковский, Ю. Д. Орлов, Решение одномерного торсионного уравнения Шредингера с периодическим потенциалом общего вида // Оптика и спектроскопия, 2014, том 117, № 5, с. 731.

Влияние параметров индуктивно-связанной плазмы $\text{SiH}_4/\text{H}_2+\text{N}_2$ и $\text{SiH}_4/\text{Ar}+\text{N}_2$ на скорость осаждения и свойства тонких плёнок нитрида кремния

Оханкин А.И.^{1,2}, Королёв С.А.², Юнин П.А.², Дроздов М.Н.², Шашкин В.И.²

1. ННГУ, г. Нижний Новгород
2. ИФМ РАН, г. Нижний Новгород

Нитрид кремния - широко применяемый в микроэлектронике материал, обладающий хорошими диэлектрическими, термическими и химически-инертными свойствами. Одним из методов получения тонких плёнок Si_3N_4 является использование плазмы индуктивно-связанного разряда (Inductive Coupling Plasma, ICP). Однако, влияние параметров плазмы на свойства выращенных слоёв нитрида кремния, на сегодняшний день, изучено не полностью и не для всех газовых смесей. В связи с этим, целью работы являлось установление связи между качеством осаждённых плёнок Si_3N_4 и условиями роста на подложке из Si в индуктивно-связанной плазме $\text{SiH}_4/\text{H}_2+\text{N}_2$ и $\text{SiH}_4/\text{Ar}+\text{N}_2$.

Рост диэлектрических слоёв осуществлялся на установке плазмохимического травления Plasmalab 80 Plus с источником индуктивно-связанной плазмы ICP65, фирмы Oxford Instruments. Мощность ICP была постоянной (250 Вт). Остальные параметры варьировались. Оказалось, что повышение мощности ВЧ-излучения приводит к уменьшению скорости осаждения нитрида кремния в виду протекания конкурирующего процесса травления плёнки. Так, в $\text{SiH}_4/\text{H}_2+\text{N}_2$ плазме (расход газов 50 и 6 $\text{см}^3/\text{мин}$ соответственно) при 25Вт (давление 13 мТорр) скорость роста составила 22.6 нм/мин, а при 150 Вт - 18.4 нм/мин. Скорость роста в $\text{SiH}_4/\text{Ar}+\text{N}_2$ плазме при 25 Вт оказалась ниже (21.4 нм/мин), даже при большем расходе реагентов (70 и 4 $\text{см}^3/\text{мин}$). Повышение давления в реакторе от 9 до 30 мТорр сопровождалось увеличением скорости осаждения с 16.8 до 19.6 нм/мин. Полученные плёнки были изучены методами оптической интерферометрии белого света, рентгеновской дифрактометрии, атомно-силовой микроскопии и вторично-ионной масс-спектрометрии. Плёнки имели хорошую морфологию, при которой шероховатость поверхности составила ~3.2 нм. На ВИМС-спектре, помимо основного пика, соответствующего SiN, было заметно наличие примесей H, C и O, доля которых порядка нескольких процентов. Показатель преломления плёнок оказался равным 1.72-1.74, что ниже табличного значения (2.02). В целом при переходе на $\text{SiH}_4/\text{Ar}+\text{N}_2$ плазму качество выращенных плёнок Si_3N_4 существенно возрастает, что подтверждается увеличением плотности слоёв с 2.3-2.4 $\text{г}/\text{см}^3$ до 2.7 $\text{г}/\text{см}^3$.

*Работа поддержана грантом РФФИ (проект 16-32-00189).
Исследование выполнено на оборудовании ЦКП ИФМ РАН.*

Влияние природы носителя Fe – содержащих катализаторов синтеза Фишера-Тропша (СФТ) на динамику топохимических процессов с участием монооксида углерода и синтез-газа.

Панкина Г.В., Лунин В.В.

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

В настоящей работе изучено влияние природы носителя (SiO_2 и $\text{C}_{\text{акт.}}$) и промотирование медью (1 масс.%) на кинетику образования соединений железа в процессе активации катализаторов 15 масс.% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ и 15 масс.% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C}_{\text{акт.}}$ монооксидом углерода и синтез-газом H_2/CO .

Кинетика образования магнетита и карбидирования в процессе активации железо-нанесенных катализаторов Fe/SiO_2 и $\text{Fe}/\text{C}_{\text{акт.}}$ СФТ монооксидом углерода и синтез-газом исследована магнитометрическим методом *in situ* [1]. Показано, что кинетика образования соединений железа принципиально отличается для Fe/SiO_2 и $\text{Fe}/\text{C}_{\text{акт.}}$. В случае силикагеля кинетика восстановления оксидов железа имеет 2-х-стадийный характер: сначала до магнетита, затем до карбида Хэгга χ - Fe_5C_2 . В случае активированного углерода процесс восстановления гематита протекает практически в 1 стадию: до магнетита – в монооксиде углерода и до карбида Хэгга – в синтез-газе.

Результатами термопрограммируемых экспериментов катализаторов Fe/SiO_2 и $\text{Fe}/\text{C}_{\text{акт.}}$ в токе CO и CO/H_2 показано, что присутствие меди ведет к уменьшению температуры начала восстановления гематита до магнетита и образования карбида Хэгга χ - Fe_5C_2 , т.е. наблюдается ускорение процессов восстановления, однако, на стадии образование карбида эффект меди проявляется сильнее.

Работа выполнена при поддержке ГРАНТА РФФИ №16-03 – 00215-а.

1. Чернавский П.А., Лунин В.С., Захарян Р.А., Панкина Г.В., Перов Н. С. //ИТЭ. 2014 . №1. С.1.

Структура и низкочастотная магнитодинамика вихревой системы вблизи поверхности сильно анизотропного сверхпроводника II-рода

Пигальский К.С.
ИХФ РАН, Москва

Проведены расчеты для вихревой решетки вблизи плоской границы сверхпроводника II- рода, имеющего сильную кристаллографическую и магнитную анизотропию, как в термодинамически равновесном состоянии, так и с учетом наличия сил зацепления (пиннинга). Плотность вихрей задается величиной внешнего магнитного поля H и уже начиная с $H \sim 1$ кЭ расстояние между вихрями $a \approx (\phi_0/H)^{0.5}$ становится меньше 100 нм (ϕ_0 – квант магнитного потока). Таким образом, эта система является примером наноструктуры с регулируемой плотностью частиц и с заданными потенциалами взаимодействия частиц друг с другом и с поверхностью.

Для случая термодинамического равновесия численно рассчитаны положения вихревых рядов вблизи поверхности и амплитуда их колебаний под действием малой переменной составляющей внешнего магнитного поля. Определен вклад μ_v от колебательного движения вихрей в магнитную проницаемость. Расчеты проводили как лондоновском приближении, так и более точно, учитывая подавление параметра порядка в сердцевинах вихрей в рамках вариационного метода. Оказалось что, в отличие от статической намагниченности, величина μ_v слабо чувствительна к модели расчетов и хорошо описывается аналитическим выражением, полученным в [1].

Развит математический метод учета взаимодействия вихрей с центрами пиннинга, предложенный в [2], который позволил рассчитать градиент плотности вихрей вблизи поверхности и учесть силовую константу взаимодействия вихрей с центрами пиннинга при расчете малых смещений вихрей относительно равновесного положения. В результате получено аналитическое выражение для μ_v с учетом пиннинга.

Проведены измерения полевых зависимостей комплексной магнитной проницаемости для монокристаллов высокотемпературных сверхпроводников $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($R=\text{Y}, \text{Tm}$) при ориентации внешнего магнитного поля вдоль кристаллографической плоскости ab . В такой геометрии проявляется сильная анизотропия этих объектов, в частности существует механизм собственного пиннинга вследствие модуляции энергии вихря вдоль кристаллографической оси c (c периодом, равным постоянной решетки 1.2 нм). Показано, что для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ этот механизм проявляется слабо, однако при замене Y на магнитный ион Tm^{3+} возникает заметный, индуцируемый магнитным полем вклад в пиннинг, природа которого требует дополнительного исследования.

[1] К.И. Кугель, Л.Г. Мамсурова, К.С. Пигальский, А.Л. Рахманов, ФНТ, т.24, с.823 (1998).

[2] В.В. Брыксин, С.Н. Дороговцев, ЖЭТФ, т.102, с.1025 (1992).

Сверхбыстрые процессы для комплексов $[\text{Pt}(\text{en})(\text{I})_2(\text{OH})_2]$ и $[\text{Pt}(\text{en})(\text{I})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ в водных растворах

Поздняков И.П.,^{1,2} Мельников А.А.,³ Васильченко Д.Б.,⁴ Задесенец А.В.,⁴
Глебов Е.М.,^{1,2} Плюснин В.Ф.^{1,2}

1. ИХКГ СО РАН, Новосибирск
2. НГУ, Новосибирск
3. ИСАН, г. Троицк г. Москва
4. ИНХ СО РАН, г. Новосибирск

Синтез и исследование фотохимических свойств комплексов платины (IV), перспективных в качестве пролекарств для фотодинамической терапии (ФДТ), являются одним из важных направлений в современной химии. Важным условием применимости таких соединений является эффективное фотовосстановление Pt(IV) до Pt(II). Перспективными кандидатами для ФДТ могут быть иодидные комплексы Pt(IV) содержащие этилендиамидный фрагмент. Было показано, что продукты фотолиза этих комплексов могут платинировать ДНК аналогично хорошо известному Цисплатину [1,2].

В данной работе два смешанно-лигандных комплекса Pt(IV) - *cis, trans*- $[\text{Pt}(\text{en})(\text{I})_2(\text{OH})_2]$ и *cis, trans*- $[\text{Pt}(\text{en})(\text{I})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$, перспективных как пролекарства в ФДТ, были синтезированы и исследованы методом сверхбыстрой кинетической спектроскопии ($\lambda_{\text{возб}} = 400$ нм, $E_{\text{имп}} \approx 2.5$ мкДж/импульс, $\tau_{\text{имп}} \approx 100$ фс).

Для обоих комплексов обнаружена мультиэкспоненциальная динамика, которая была объяснена последовательным заселением Франк-Кондоновского возбужденного состояния, его быстрой релаксацией в нижнее возбужденное состояние (0.7 – 0.8 пс), колебательным охлаждением и сольватацией последнего состояния (4 – 6 пс) и его исчезновением с образованием конечных фотопродуктов (75 -90 пс). Показано, что наблюдаемая динамика слабо зависит от pH и структуры исходного комплекса. Дальнейшая работа будет связана с квантово-химическим расчетом оптических свойств возбужденных состояний комплексов и идентификацией конечных фотопродуктов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант РНФ № 15-13-10012).

[1] Kratochwill, N.A., Zabek, M., Range, K.-J., Bednarski P.J. *J. Med. Chem.*, **1996**, *39*, 2499-2507.

[2] Kratochwill, N.A., Parkinson, J.A., Bednarski, P.J., Sadler, P.J. *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1566-1569.

Магнитопластический эффект в металлических сплавах после старения в магнитных полях

Покоев А.В.

Самарский университет, Самара

В настоящее время установлено, что степень упрочнения и твердения стареющих сплавов дисперсными частицами определяется тем взаимодействием, которое возникает между дисперсными частицами-стопорами и движущимися дислокациями. Известно [1], что при искусственном старении бериллиевой бронзы БрБ-2 в постоянном магнитном поле (ПМП), увеличение микротвердости может достигать ~30% («отрицательный» магнитопластический эффект (МПЭ) [2]). В импульсном магнитном поле (ИМП) при идентичных условиях старения сплав БрБ-2 МПЭ имеет «положительный» знак и достигает ~20% [3]. Представляет интерес выяснение степени общности эффекта влияния наложения ПМП на процесс старения и МПЭ других металлических сплавов. В докладе дан обзор по МПЭ в медных, алюминиевых, магниевых и титановых сплавах, полученных в последние годы.

Процессы старения сплавов проводили традиционными технологиями без магнитного поля, в ПМП и в ИМП. Методами микроиндентирования, рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа определяли микротвердость, параметры тонкой структуры и фазовый состав образцов.

Результаты показывают, что величина и знак МПЭ определяется составом сплава, температурой и временем старения, типом магнитного поля и временем его воздействия. «Включение» магнитного поля изменяет величину параметров тонкой структуры, фазовый состав, причем структура сплавов при наложении ПМП и отрицательном знаке МПЭ становится более однородной и мелкодисперсной. В ряде случаев старение сплавов в ПМП приводит к уменьшению размеров блоков когерентного рассеяния до наноразмеров, что может иметь практическое значение для получения наноматериалов с заданными свойствами.

Обсуждаются возможные микроскопические механизмы МПЭ в исследованных сплавах. Начальные стадии процесса агломерации частиц очень важны, а элементарные атомные и спиновые процессы в них должны играть заметную роль.

1. *Осинская Ю.В., Покоев А.В.* // Физика и химия обработки материалов. 2003. № 3. С. 12-17.

2. *Молоцкий М.И.* // ФТТ. 1993. Т. 35. №1. С.11-14.

3. *Osinskaya J.V., Pokoev A.V.* // The Physics of Metals and Metallography. 2008. Vol. 105. No. 4. P. 356-361.

Физико-химические подходы к изучению взаимодействия природных полисахаридов и сапонинов с клеточными мембранами

Поляков Н.Э.¹, Селютина О.Ю.^{1,2}, Апанасенко И.Е.¹, Шелепова Е.А.^{1,2}, Ким А.В.¹, Спиридонов Ю.Я.³, Глинушкин А.П.³, Халиков С.С.^{3,4}

1. ИХКГ СО РАН, Новосибирск
2. НГУ, Новосибирск
3. ВНИИФ, Большие Вяземы, Московская область
4. ИНЭОС РАН, Москва

Релаксационные методы ядерного магнитного резонанса (ЯМР) широко применяются для исследования супрамолекулярных комплексов типа «гость-хозяин» различных биологически активных соединений, а также для изучения взаимодействия молекул «хозяина» с клеточными мембранами. Данный подход основан на высокой чувствительности скорости протонной релаксации молекул к их диффузионной и вращательной подвижности.

В настоящей работе метод ЯМР применен для исследования комплексов некоторых действующих веществ (ДВ) химических средств защиты растений (ХСЗР), входящих в состав многокомпонентного и полифункционального протравителя семян с водорастворимыми природными полимерами (арабиногалактан, Na-КМЦ), олигомерами (циклодекстрины) и сапонинами (глицирризин). Все исследованные комплексы демонстрируют способность к значительному увеличению растворимости ДВ протравителя (10-100 раз). Рассмотрены также различные механизмы влияния «средств доставки» на физические и функциональные свойства клеточных мембран, включая мембранную проницаемость, а также на биологические свойства протравителя.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 15-04-02538 и 15-29-05792).

Литература:

1. С.С. Халиков, О.И. Теплякова, Н.Г. Власенко, М.С. Халиков, В.И. Евсеенко, А.В. Душкин, Применение арабиногалактана для улучшения технологических и биологических свойств протравителей зерновых культур. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2015, 23, №5, 591-599.
2. N. E. Polyakov and L. D. Kispert, Water soluble biocompatible vesicles based on polysaccharides and oligosaccharides inclusion complexes for carotenoid delivery, *Carbohydrate Polymers*, 2015, 128, 207-219.
3. O. Yu. Selyutina, I. E. Apanasenko, N. E. Polyakov, Membrane modifying activity of glycyrrhizic acid. *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, 2015, 64(7), 1555-1559.

Моделирование поглощения светособирающей антенны *Thermochromatium tepidum*

Поляков И.В.¹, Хренова М.Г.¹, Немухин А.В.^{1,2}

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

На пути к полному квантовому расчету максимума полосы поглощения Q_y светособирающего комплекса пурпурной бактерии в настоящей работе использована упрощенная модель эффективного экситонного гамильтониана в кластере из 32 молекул бактериохлорофилла (BChl). Расчеты производились с помощью программ Firefly[1] и GAMESS(US)[2].

Оценка диагональных элементов экситонного гамильтониана производилась в рамках метода конфигурационного взаимодействия с учетом однократных возбуждений (CIS) и временно-зависимой теории функционала плотности (TD-CAM-B3LYP) для изолированных молекул BChl, используя базисный набор 6-31G*. Наибольшие недиагональные элементы рассчитывались через матрицы 2x2 для соответствующих пар BChl, используя методы CIS и TD-CAM-B3LYP.

В случае TD-CAM-B3LYP наименьшие собственные значения экситонного гамильтониана составили 1.535, 1.541 и 1.543 эВ; а для CIS-1.551, 1.554 и 1.560 эВ. Однако, после внесения поправок были получены следующие собственные значения эффективного гамильтониана 1.354, 1.357 и 1.363 эВ, которые неплохо согласуются с экспериментальным максимумом полосы поглощения Q_y светособирающей антенны *Thermochromatium tepidum* (1.355 эВ).

Авторы выражают благодарность научно-исследовательскому вычислительному центру МГУ имени М.В. Ломоносова, МСЦ РАН за предоставленное машинное время суперкомпьютеров.

1. A. A. Granovsky, Firefly, <http://classic.chem.msu.su/gran/games>
2. M.W.Schmidt, K.K.Baldrige, J.A.Boatz, S.T.Elbert, M.S.Gordon, J.H.Jensen, S.Koseki, N.Matsunaga, K.A.Nguyen, S.Su, T.L.Windus, M.Dupuis, J.A.Montgomery. General Atomic and Molecular Electronic Structure System // J. Comput. Chem., 14, 1347-1363(1993).

Рабочий процесс установки быстрого расширения: эксперимент и численное моделирование

Максимова О.Г.¹, Медведев С.П.¹, Попов С.А.², Хомик С.В.¹

¹ ИХФ РАН, Москва

² НИЯУ МИФИ, Москва

Для исследования процессов горения и взрыва в условиях варьирования начальной температуры в широком диапазоне используется, разработанная в Лаборатории гетерогенного горения ИХФ РАН, установка быстрого расширения УБР-1. Основным элементом УБР-1 является обогреваемая взрывная камера (ВК), представляющая собой вертикально расположенный цилиндр длиной 0,6 м и внутренним диаметром 120 мм. Для обеспечения возможности быстрого расширения исследуемой смеси в верхней части взрывной камеры монтируется разрывная алюминиевая или медная мембрана. Функционально ВК подобна камере высокого давления обычной ударной трубы. Взрывная камера заполняется исследуемой горючей газовой смесью. После разрыва мембраны по ВК распространяется волна разрежения. Быстрое расширение приводит к падению давления и температуры. После выравнивания давления между окружающей средой и взрывной камерой, последняя оказывается заполненной горючей газовой смесью при пониженной температуре, которая достигается без сложной системы принудительного охлаждения стенок камеры. Зажигание смеси осуществляется электрической искрой. В рабочем процессе УБР-1 важную роль играют эффекты нестационарных газодинамических течений. Состояние исследуемой среды при зажигании и последующем распространении пламени контролируется с помощью датчиков давления и теневой оптической системы.

В работе представлены результаты измерений параметров течения в рабочем процессе УБР-1. Рассмотрена возможность определения величины турбулентных пульсаций путем обработки последовательности теневых изображений с помощью метода SIV (Schlieren Image Visualization). С помощью двухмерного численного моделирования выявлены особенности рабочего процесса УБР-1, в том числе изменение параметров течения при использовании турбулизирующих вставок.

Исследование люминесцентных особенностей конгломератов сульфида кадмия и диоксида титана

Попова Е.В., Латышев А.Н., Овчинников О.В.
Воронежский государственный университет, Воронеж

Абсорбционное исследование конгломератов, говорит о увеличении в диаметре нанокристалла, который представляет собой конгломерат сульфида кадмия и диоксида титана. Такое увеличение размера легко проверить, посчитав первый возможный переход по второй производной. Получаем следующие значения: $CdS = 3,1 \text{ эВ}$, $CdS - TiO_2,1 = 2,93 \text{ эВ}$, $CdS - TiO_2,2 = 2,98 \text{ эВ}$, $CdS - TiO_2,3 = 2,8 \text{ эВ}$, $CdS - TiO_2,4 = 3,05 \text{ эВ}$. Таким образом, для самого крупного $TiO_2,3$ наблюдается самое большое смещение $0,4 \text{ эВ}$ в сторону малых энергий. Такое поведение можно объяснить тем фактом, что диоксид титана выступает в роли центра формирования, для сульфида кадмия, который конденсируясь, образует слой. Следовательно, получаем более крупную наночастицу сульфида кадмия. Размерный эффект хорошо виден по сдвигу самой интенсивной полосы люминесценции. Получили соединяющие значения для полос люминесценции $CdS = 567 \text{ нм}$, $CdS - TiO_2,1 = 593 \text{ нм}$, $CdS - TiO_2,2 = 592 \text{ нм}$, $CdS - TiO_2,3 = 599 \text{ нм}$, $CdS - TiO_2,4 = 584 \text{ нм}$. Видно, что спектры люминесценции подтверждают увеличение размера, сдвигом самого интенсивного пика люминесценции в длинноволновую область.

В спектрах преобладает широкая полоса, определяемая электронной структурой сульфида кадмия. Видно, что с укрупнением наночастиц полосы люминесценции сдвигаются в длинноволновую область. Наблюдается явное смещение полос в спектре конгломератов $CdS:TiO_2$ по отношению к CdS . Такое поведение полос люминесценции можно объяснить, как особенность образцов, связанная с увеличением размера полученных частиц. Наблюдаемое увеличение размера частиц подтверждается исследованиями ПЭМ и рентгеноструктурным анализом результаты исследований получены на оборудовании ЦКП НО ВГУ. Важно отметить, что на размер частиц центров кристаллизации, которыми в данном случае выступают наночастицы диоксида титана, влияют на размер частиц конгломератов.

При рассмотрении особенностей конгломератов, было исследовано, влияния на частицы напряжения 30 В . Люминесцентный анализ показал следующие широкие полосы $CdS = 595 \text{ нм}$, $CdS - TiO_2,1 = 615 \text{ нм}$, $CdS - TiO_2,2 = 605 \text{ нм}$, $CdS - TiO_2,3 = 617 \text{ нм}$, $CdS - TiO_2,4 = 600 \text{ нм}$. Как видно полосы сместились, также изменилась их интенсивность. Почти в 4 раза увеличилось свечение для CdS , остальные также увеличили свое свечение. Однако $CdS - TiO_2,1$ наоборот ослабил свое свечение в 2,5 раза.

«Новый» механизм тушения триплетных состояний пигментов при фотосинтезе

Проскураков И.И., Клемина И.Б., Фуфина Т.Ю.
ИФПБ РАН, Пущино

Заселение триплетных состояний основных пигментов (хлорофиллы и бактериохлорофиллы) представляет для фотосинтезирующих организмов значительную опасность, поскольку эти состояния при взаимодействии с кислородом воздуха могут вызывать образование химически активного синглетного кислорода. В большинстве случаев проблема триплетных пигментов решается их тушением за счет быстрого Т-Т переноса энергии на молекулы каротиноидов. По ряду причин такой механизм может быть реализован не во всех случаях. Однако и в отсутствие переноса энергии на каротиноиды триплеты хлорофиллов некоторых типов реакционных центров (РЦ) оказываются короткоживущими. Методами ЭПР высокого временного разрешения и оптической спектроскопии в магнитных полях мы исследовали РЦ кислород-выделяющей фотосистемы 2 растений и бактериальные реакционные центры, в которых резкое уменьшение времени жизни триплетов наблюдается в условиях однократно-восстановленного (парамагнитного) первичного акцептора электрона. В таком состоянии РЦ магнитные поля вызывают дополнительное ускорение гибели триплетов. Нами высказывается предположение, что в описанном состоянии РЦ тушение триплетов протекает по механизму триплет-радикальных пар. Этот механизм достаточно часто привлекается для описания процессов в органической фотофизике, но ранее не обсуждался в применении к фотосинтезу. Взаимодействие триплетных и радикальных состояний делает синглет-триплетный переход разрешенным по спине и может приводить к весьма эффективному тушению триплетов. Параллельно тушению триплетных состояний происходит накачка неравновесной спиновой поляризации взаимодействующего с ними радикала. Такая накачка обнаружена в некоторых типах реакционных центров. Обсуждаемый механизм тушения триплетных состояний может играть существенную роль в защите биологических систем от генерации $^1\text{O}_2$.

Авторы выражают благодарность фонду РФФ (грант 14-14-00535) за финансовую поддержку работы.

Развитие метода МРТ для визуализации газовой фазы

Романов А.С.^{1,2}, Ковтунов К.В.², Коптюг И.В.²

1. НГУ, г. Новосибирск
2. МТЦ СО РАН, г. Новосибирск

Магнитно-резонансная томография на сегодняшний день является мощным и универсальным методом визуализации органов и тканей человека, который основан на явлении ядерного магнитного резонанса. Однако совсем не так дело обстоит с визуализацией газовой фазы, где вследствие низкой плотности среды и высокой диффузии получить хороший сигнал ЯМР за приемлемое время является крайне нетривиальной задачей. Среди приложений МРТ газовой фазы, основным является МРТ легких при использовании гиперполяризованных газов, что позволяет на ранней стадии диагностировать такие заболевания, как астма, хроническое обструктивное заболевание легких, и многие другие.

Для усиления сигнала ЯМР существуют различные методы, основанные на создании неравновесной заселенности спиновых подуровней: гиперполяризация инертных (^3He , ^{129}Xe) газов, динамическая поляризация ядер, а также метод индуцированной параводородом поляризации ядер (ИППЯ). Другой подход к развитию метода МРТ газов – это разработка новых, а также оптимизация уже существующих импульсных последовательностей. Проведенные в данной работе исследования показали, что наиболее подходящей для ^1H МРТ газов импульсной последовательностью является UTE (Ultrashort Echo Time). Ее главное преимущество – это очень короткое время эхо, которое составляет всего около 0.2 мс. За счет этого влияние высокой диффузии на получаемый ЯМР сигнал уже не столь значительно, таким образом, становится возможным быстрое получение МРТ изображений с высоким разрешением.

Были получены МРТ изображения пропана, который находился в 15 мм ЯМР ампуле, с использованием гиперполяризации и без использования. Время получения изображения размером 32x32 пикселей с пространственным разрешением $0.9 \times 0.9 \text{ мм}^2$ составило 2 секунды. Также была продемонстрирована возможность подавления сигнала от определенного газа на примере МРТ пропана и пропилена, что существенно расширяет области применения МРТ газовой фазы[1].

Данная работа была поддержана грантами РФФИ (14-03-00374-а, 14-03-93183 МСХ_а и 16-03-00407-а) и грантом Президента МК-4498.2016.3

Металлсодержащие полисахариды: синтез, строение и свойства

Рубина М.С.¹, Будтова Т.В.², Наумкин А.В.¹, Зубавичус Я.В.³, Васильков А.Ю.¹

¹ИНЭОС РАН, Москва

²MINES ParisTech, Sophia Antipolis

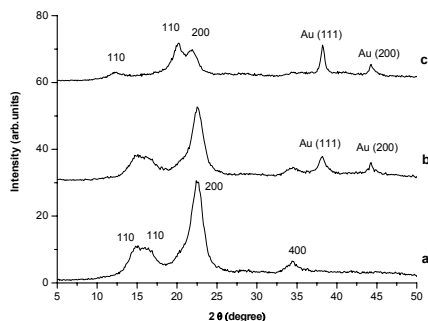
³НИЦ «Курчатовский институт», Москва

Модифицирование полисахаридов наночастицами металлов позволяет получать материалы с функциональными свойствами: магнитными, каталитическими, антибактериальными.

Впервые методом металло-парового синтеза (МПС) получены металлсодержащие (Cu, Ag, Au, Zn, Pt, Fe) системы на основе микрокристаллической целлюлозы (МКЦ), хитозана и коллаген-хитозанового композита [1,2].



Порошковые полисахариды, модифицированные наночастицами металлов, использованы для получения плёнок, гелей и углеродных материалов. Из металлсодержащей микрокристаллической целлюлозы комбинированной технологией, использующей МПС, сверхкритический CO₂ и сублимационную сушку, приготовлены мезопористые гибридные материалы.



Структура и состав полученных нанокомпозитов, а также размер частиц металла исследованы методами электронной микроскопии, рентгеновской диагностики с использованием синхротронного излучения (РФЭС, РФА, EXAFS/XANES) и мессбаэровской спектроскопии.

Рис.2. РФА: а – МКЦ, b - Au/МКЦ (порошок), с – Au/мезопористая целлюлоза

[1] A. Yu. Vasil'kov, M. S. Rubina, A. A. Gallyamova, A. V. Naumkin, M. I. Buzin, G. P. Murav'eva. Mendeleev Commun., 2015, **25**, 358-360

[2] M.S. Rubina, A.A. Kamitov, Ya.V. Zubavichus, A.V. Naumkin, S.S. Suzer A.Yu.Vasil'kov. Applied Surface Science, 2016, **366**, 365-371

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 15-53-61030) и Программы РАН IV.5.5.

Неоднородные текучие среды при мощном тепловом воздействии

Рютин С.Б., Скрипов П.В., Волосников Д.В.
ФГБУН Институт теплофизики УрО РАН, Екатеринбург

Для исследования теплопереноса в неоднородных текучих средах был применен новый метод, разработанный в нашей научной группе, позволяющий проведение сопоставительных опытов в строго заданных условиях нагрева при систематическом изменении внешнего параметра (концентрация, давление и т.п.). Объектами исследования были нанофлюиды и сверхкритические флюиды.

В качестве нагревателя и одновременно термометра сопротивления применена тонкая платиновая проволока диаметром 20 мкм, длиной 1...2 см. Малое время тепловой релаксации зонда (~ 1 мкс) позволило реализовать режимы постоянной мощности и постоянного температурного напора, независимо от изменения теплофизических свойств вещества в процессе нагрева, наличия (отсутствия) фазовых переходов и т.д.

Основные характеристики методики постоянной мощности: длительность импульса $1 \cdot 10$ мс, отклонение установленного значения мощности в серии импульсов $< 0,05\%$, плотность теплового потока $1 \cdot 20$ МВт/м². В методике постоянного температурного напора отклонение от заданной температуры в серии импульсов $< 0,3$ К, длительность импульса от единиц мс до 1 с.

В отношении нанофлюидов установлено как монотонное изменение теплового сопротивления с ростом концентрации наночастиц, так и немонотонное. Значительно расширен диапазон температур в сравнении с известными данными, методика измерений аттестована Госстандартом.

В опытах со сверхкритическими флюидами параметром опыта служило приведенное давление p/p_c . В опыте осуществлялся быстрый перевод вещества, предварительно сжатого до сверхкритического давления, от комнатной температуры до сверхкритических температур. Диапазон приведенных давлений составлял $1 \cdot 6$ p/p_c , в зависимости от вещества, конечное значение температуры в процессе импульсного нагрева достигало 900 К. Обнаружен эффект порогового снижения интенсивности теплопереноса при заходе в область сверхкритических температур, выраженный тем сильнее, чем ближе значение давления к критическому. Масштаб эффекта оказался очень большим и нелинейным. Установлено, что для всех веществ, в отношении которых были проведены опыты, картины теплопереноса подобны, а обнаруженный эффект вырождается при $p/p_c \approx 3,0$. Также обнаружено отсутствие влияния на результаты опытов известных из стационарных измерений пиков избыточной теплопроводности и изобарной теплоемкости. Отмеченные результаты оказались весьма неожиданными и представляют интерес, как в фундаментальном, так и прикладном плане для энергетики.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 16-08-00381.

Регулирование момента самовоспламенения гомогенной смеси в ДВС

Агафонов Г.Л.¹, Власов П.А.^{1,2}, Тереза А.М.¹, Рябиков О.Б.³

¹ ИХФ РАН, Москва

² НИЯУ МИФИ

³ ОИВТ РАН, Москва

В работе методами численного моделирования исследовались особенности самовоспламенения гомогенной водородо-воздушной смеси бедного состава при типичных температурах и давлениях сжатия заряда в условиях ДВС с искровым зажиганием, инициируемого в нужный момент рециркулирующими отработавшими газами и при необходимости - изменением степени сжатия ДВС. Выполнена оценка эффективности воздействия отдельных промежуточных продуктов низкотемпературного окисления на период задержки самовоспламенения при типичных температурах и давлениях сжатия заряда в условиях ДВС с регулируемой степенью сжатия для заданной начальной температуры заряда. Отмечено, что в точке достижения поршнем требуемого угла поворота коленчатого вала перед верхней мертвой точкой на такте сжатия в достаточно широком диапазоне изменения скоростного режима ДВС тех небольших концентраций перекиси водорода, входящей в состав отработавших газов может быть вполне достаточно для реализации надежного и воспроизводимого самовоспламенения.

Феномены физико-химических процессов в сверхкритическом диоксиде углерода

Саид-Галиев Э.Е.¹, Abd-Elsalam K.A.², Хохлов А.Р.¹

¹ИНЭОС РАН, Москва

²ARC, Giza

Доклад посвящен феноменам физико - химических процессов в сверхкритическом диоксиде углерода (СК СО)₂ и включает: особенности растворяющей способности СК СО₂, появление точки “cross-over” на кривой зависимости растворимости от температуры в изобарических условиях, нарушение принципа «подобное растворяется в подобном», нормальную и аномальную диффузию с нарушением закона Фика. Рассмотрены явление эффективного пластифицирования полимеров *in situ* в СК СО₂, иллюстрируемое зависимостью $T_g = f(P)$ (T_g – температура стеклования, P – давление), и явление витрификации. Обсуждается барьерный характер кривых сорбции при прохождении критической точки (кт) по давлению СК СО₂ в изотермических условиях при возрастающих температурах. Рассмотрены особенности конформации макромолекулы в окрестностях кт СО₂, влияние кт на форму кривой фазовой диаграммы агрегатного состояния полимера в СК СО₂. Феномены СК СО₂ как растворителя и транспортной среды показаны на примере аномальной импрегнации. В разработке высокопористых материалов используется характерное для СК СО₂ отсутствие поверхностного натяжения, что дает возможность использовать этот флюид для окончательного высушивания аэрогеля и получать удельную площадь поверхности выше 2000 см²/г. Рассмотрены также особенности диссоциации инициаторов в СК СО₂ в процессах радикальной полимеризации. Авторы благодарят за финансовую поддержку грант RFBR-STDF №15-53-61030, а также программы ОХНМ РАН IV. 5. 5 и IV.5.7.

Эффект ингибирования воспламенения смеси $\text{H}_2\text{-O}_2$ за ударными волнами малыми добавками $\text{Cr}(\text{CO})_6$.

Власов П.А.^{1,2}, Смирнов В.Н.¹, Селеткова А.В.², Тереза А.М.¹

¹ИХФ РАН, Москва.

²НИЯУ «МИФИ», Москва.

Изучение влияния малых добавок карбониллов металлов на воспламенение водородно-воздушных смесей имеет большое практическое и научное значение. В работе одновременно с регистрацией давления проведены спектроскопические измерения свечения OH^* , H_2O^* и поглощения гидроксильных радикалов при воспламенении смесей $\text{H}_2\text{-O}_2$ с аргоном в присутствии 80 ± 20 *ppm* гексакарбонила хрома ($\text{Cr}(\text{CO})_6$) за отраженными ударными волнами. Исследовались смеси $1.5\% \text{H}_2 + 1.5\% \text{O}_2$ и $3\% \text{H}_2 + 3\% \text{O}_2$ в Ar без и с добавками $\text{Cr}(\text{CO})_6$. Эксперименты проводились в диапазоне температур $950\text{--}1330$ К, общая концентрация за отраженной ударной волной выдерживалась в районе 1_{10-5} моль/см³. Установлено, что присутствие малой добавки $\text{Cr}(\text{CO})_6$ увеличивает период индукции воспламенения смеси $\text{H}_2\text{-O}_2$ и уменьшает величину свечения OH^* и снижает выход гидроксильных радикалов. Обнаружено, что малые добавки $\text{Cr}(\text{CO})_6$ изменяют характер временного профиля выхода OH .

Физико-химические аспекты генерации и наблюдения объемных солитонов деформации в полимерных нанокompозитах

И.В. Семенова¹, А.В. Белаиов¹, О.А. Москалюк², А.М. Самсонов¹, В.Е. Юдин²

¹ФТИ им. А.Ф.Иоффе, Санкт-Петербург

²Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург

Полимерные нанокompозитные материалы находят в настоящее время все более широкое применение в таких областях как авиа- и автомобилестроение, где подвергаются разнообразным динамическим нагрузкам.

Как известно, многие аморфные полимеры, такие, например, как полистирол, полиметилметакрилат, поликарбонат в стеклообразном состоянии обладают выраженными нелинейными упругими свойствами. Можно предположить, что нанокompозиты на их основе также будут демонстрировать нелинейные упругие свойства, но при этом иметь отличные от матрицы физико-механические параметры. Знание нелинейных упругих свойств этих полимеров имеет большое значение в частности для формирования в них объемных уединенных волн (солитонов) деформации.

При этом если для измерения статических механических параметров материалов разработаны стандартные процедуры измерений (ISO, ANSI, и т.д.), то общепринятых методов измерения динамических модулей упругости пока не существует. Поэтому параметры объемных солитонов деформации в полимерных нанокompозитах пока не могут быть предсказаны аналитически, а могут быть определены для каждого конкретного материала из эксперимента.

В работе по расплавной технологии получены образцы нанокompозитов на основе полиметилметакрилата и полистирола, с добавлением наночастиц диоксида кремния, поверхностно модифицированных силазанами. Исследовано влияние этих наночастиц на вязкоупругие свойства нанокompозитов с помощью динамического механического анализа и показано, что введение 20 мас.% SiO₂ приводит к повышению в среднем на 30% модуля упругости нанокompозитов при изгибе.

Синтезированные нанокompозиты использовались для исследования распространения объемных нелинейных волн (солитонов) деформации с целью разработки методик неразрушающего контроля и дефектоскопии функциональных и конструкционных элементов, выполненных из таких материалов.

Работа выполнена в рамках проекта РНФ № 14-12-00342.

Индукцированная параводородом поляризация ядерных спинов в гетерогенном гидрировании на иммобилизованных комплексах иридия

Сковпин И.В.^{1,2}, Живонитко В.В.^{1,2}, Коптюг И.В.^{1,2}

1. Международный Томографический Центр СО РАН, Новосибирск
2. Новосибирский Государственный Университет, Новосибирск

Значительное увеличение чувствительности ЯМР (в теории до 10^4), а также характерная форма сигналов, делают индуцированную параводородом поляризацию ядерных спинов (ИППЯ) весьма актуальной в исследовании реакций гидрирования с участием иммобилизованных комплексов переходных металлов. Ранее с применением ИППЯ нами было показано, что гидрирование на иммобилизованном комплексе Уилкинсона протекает через парное *син* присоединение H_2 [1]. Существенным недостатком иммобилизованных комплексов является низкая термостабильность, что приводит к разрушению иммобилизованного комплекса и восстановлению центрального атома.

В настоящей работе мы исследовали иммобилизованные комплексы иридия $Ir(CO)Cl(PPh_3)_2/P-[SiO_2]_n$ и $Ir(COD)Cl/P-SiO_2$ в газо- и жидкофазном гидрировании параводородом субстратов с тройной и двойной связью углерод-углерод. Было найдено, что комплекс $Ir(CO)Cl(PPh_3)_2/P-[SiO_2]_n$, не восстанавливаясь при температурах до $140^\circ C$, позволяет генерировать гиперполяризованный пропен или 1-бутен с 300 и 500 кратным усилением сигнала ЯМР в экспериментах ALTADENA и PASADENA, соответственно. Для обоих комплексов было найдено, что при гидрировании субстратов с тройной связью усиление сигнала ЯМР на продукте существенно больше. Взаимодействие $Ir(COD)Cl/P-SiO_2$ с дейтерием, как в присутствии стирола, так и без него, показало образование HD. Дополнительно, в ИК-спектрах $Ir(CO)Cl(PPh_3)_2/P-[SiO_2]_n$ после гидрирования пропена появлялся интенсивный сигнал (2093 см^{-1}) моногидридного комплекса. В ИК-спектре комплекса, гидрировавшего пропин, этот сигнал также наблюдался, однако его интенсивность значительно меньше. Это позволяет нам предположить, что при гидрировании субстратов с двойной связью протекают побочные процессы, приводящие к образованию моногидридных комплексов, и исключающие возможность образования ИППЯ. В то же время, взаимодействие с пропином стабилизирует исходный комплекс, тем самым уменьшая влияние побочных процессов.

[1] - I. V. Skovpin, V.V. Zhivonitko, I. V. Koptug, Appl. Magn. Reson., 2011, 41, 393-410.

Автор работы выражает благодарность гранту РФФИ (16-33-60198 мол_а_дк) за финансовую поддержку.

Новое в химии карбоксилатов платины(2+)

Столяров И.П., Черкашина Н.В.
ИОНХ РАН, Москва

В отличие от широко применяемого ацетата палладия, ацетат платины(2+) даже в лабораториях используют крайне редко. Это связано с тем, что в качестве реактива он до сих пор никем не производится и хотя его строение давно установлено методом РСтА, различные его свойства и реакционная способность изучены слабо. Не существует даже хорошего препаративного метода синтеза $Pt_4(OAc)_8$ и поэтому малодоступны и ацетатные комплексы платины(2+). Материал под названием «пурпурный ацетат платины» предназначен исключительно для приготовления нанесенных платиновых катализаторов методом пропитки. В нашей лаборатории за последнее десятилетие было синтезировано и изучено большое число новых гетероядерных ацетатных комплексов палладия и лишь один подобный комплекс платины $Pt(\mu-OAc)_4Co(H_2O) \cdot x AcOH$. При восстановлении таких соединений образуются наноразмерные частицы сплавов и интерметаллидов, поэтому сами комплексы в первую очередь представляют интерес в качестве прекурсоров для получения сплавных катализаторов. Кроме того, они проявляют активность в ряде гомогенных реакций органических субстратов.

Нами разработан удобный препаративный метод получения гетероядерных ацетатных комплексов платины(2+) с другими металлами исходя из доступных гидроксокомплексов платины(4+). Кроме того, в некоторых случаях образующиеся гетероядерные комплексы вскоре после образования разлагаются с образованием ацетата платины(2+), что может быть использовано для получения последнего. Комплексы охарактеризованы стандартными методами, включая РСтА.

Полученные новые соединения платины проявляют каталитическую активность в гомогенных реакциях гидролиза нитрилов, гидрирования и окисления различных углеводов. Предполагается испытание их цитостатической активности в клеточных культурах *in vitro*.

Работа поддержана Фондом РФФИ, грант № 15-03-07- 652.

Взаимодействие н-бутанола с Zr/Si оксидным катализатором по данным хроматографии газофазных, термогравиметрии, рентгенофлуоресцентной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии твердых продуктов реакции

Алиева Н.М., Тагиева Ш.Ф., Гасымова Ф.И., Мамедов Э.Э., Исмаилов Э.Г.

Институт нефтехимических процессов НАН Азербайджана, г. Баку

За последние 10-15 лет диоксиду циркония уделено значительное внимание, прежде всего, по причине использования его в качестве катализатора или подложки каталитически активных систем. Вместе с тем относительно низкая площадь поверхности и слабая кислотность ограничивает его применение в катализе. Несмотря на заметные успехи в области синтеза и применения кислотных катализаторов, поиск эффективных кислотных катализаторов для многих реакций по сей день остается главной проблемой каталитической химии, нефтехимии и химической технологии.

В настоящей работе приведены результаты исследования продуктов взаимодействия адсорбированного на Zr/Si оксидный катализатор н-бутанола с катализатором в режиме термодесорбции сочетанием методов термогравиметрии, рентгеновской дифрактометрии, рентгенофлуоресцентной микроскопии твердых продуктов и хроматографии газофазных продуктов реакции адсорбированного спирта с оксидом.

Образцы Zr/Si оксидного катализатора были приготовлены в Институте сорбции и эндоэкологии Национальной Академии Наук Украины под руководством чл.-корр. НАН Украины, проф. В.В.Брея и любезно представлены для исследований. Проведенные исследования позволили установить: 1. Термодесорбция адсорбированного при комнатной температуре н-бутанола с поверхности Zr/Si оксидного катализатора происходит: десорбцией н-бутанола в молекулярной форме при низких ($<120^{\circ}\text{C}$); дегидратацией н-бутанола в олефины при умеренных ($<250^{\circ}\text{C}$); образованием углеводородов с различным составом, строением и продуктов уплотнения при повышенных ($>350^{\circ}\text{C}$) температурах. 2. Синтезированные катализаторы в исходном состоянии являются аморфными и после взаимодействия с н-бутанолом в составе катализатора формируются кристаллические углеродные фуллереноподобные структуры. 3. Дегидратация н-бутанола и образование углеводородов с различным составом и насыщенности, продуктов уплотнения происходит на разных по природе центрах. 4. Образование углеродных структур заметно влияет на элементный состав поверхности Zr/Si оксидного катализатора.

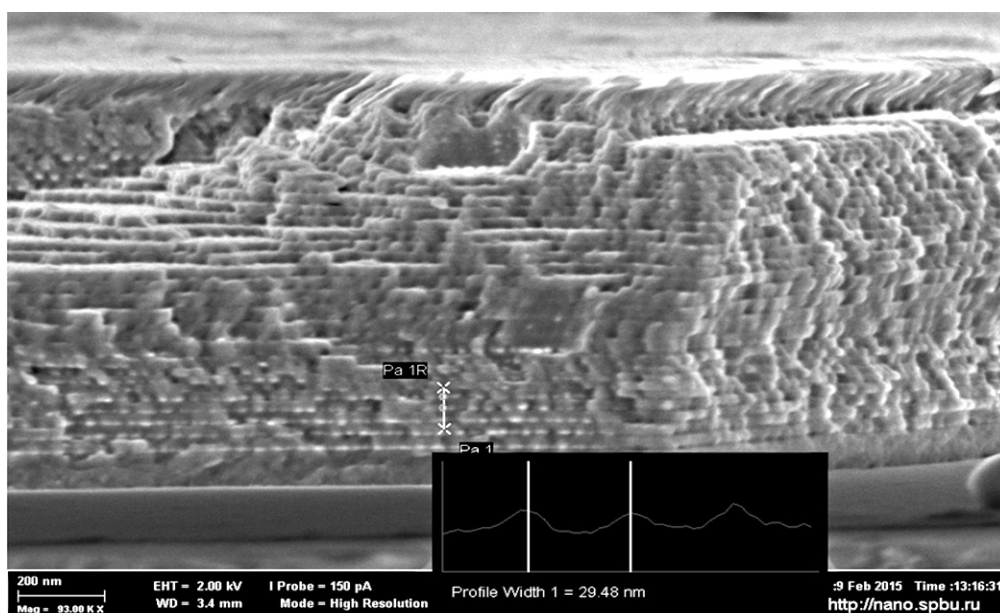
Литература

1. A.Tarafdar, A.Panda, P.Pramanik. //Microporous and Mesoporous Materials, 2005,84, p.223-228
2. R.M.Nikonova, M.A.Merzlyakova, V.I.Lad'yanov,V.V.Aksenova //Inorganic materials. Applied Research, 2012, V.3, N 1, p.44-47.

Нанослоистые твердые электролиты на основе AgI, полученные лазерной абляцией

Тверьянович Ю.С., Фокина С.В., Томаев В.В., Борисов Е.Н.
С-ПбГУ, Санкт-Петербург

Лазерной абляцией получены нанослоистые пленки, образованные чередующимися слоями AgI и халькогенидного стекла. Толщина слоев варьируется от 10 до 100 нм. Показано, что слои AgI имеют стехиометрический состав, а состав слоев халькогенидного стекла совпадает с составом мишени. Изучены особенности фазовых превращений слоев AgI в процессе нагрева до 200 °С и охлаждения до комнатной температуры. При охлаждении температура фазового перехода AgI из высокотемпературной в низкотемпературную модификацию сдвигается в более низкие температуры и величина сдвига зависит от толщины слоев. Изучено изменение электропроводности пленок в процессе нагрева и охлаждения с помощью импедансометрии. Показано, что термообработка приводит к возрастанию электропроводности при комнатной температуры до $0,3 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ и падению энергии активации электропроводности до величины менее 0,1 эВ.



Фотография поперечного скола нанослоистой пленки.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 14-03-00822). Часть измерений выполнена в ресурсных центрах СПбГУ: «Рентгенографические методы исследования», «Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники», «Оптические и лазерные методы исследования».

Особенности поведения профилей свечения CH^* , C_2^* , OH^* , CO_2^* при самовоспламенении этана за отраженными ударными волнами.

Власов П.А.^{1,2}, Смирнов В.Н.¹, Тереза А.М.¹

¹ИХФ РАН, Москва.

²НИЯУ «МИФИ», Москва.

Высокая чувствительность эмиссионных характеристик излучения атомов, радикалов и молекул в совокупности с бесконтактностью при их регистрации обуславливает широкое применение методик их измерения для анализа процессов горения различных углеводородных топлив. В работе проведены измерения сигналов оптического излучения CH^* , C_2^* , OH^* , CO_2^* за отраженными ударными волнами в смесях этана с аргоном для различных соотношений горючее/окислитель ϕ (0.5; 1; 1.9) в диапазоне температуры 1240–1800 К при давлении около 0.1 МПа. Обнаружено, что для всех значений ϕ время достижения максимума свечения CH^* , C_2^* , OH^* , CO_2^* практически одинаково. Установлено, что форма профилей и характерная полуширина сигналов оптического излучения CH^* , C_2^* , OH^* , CO_2^* зависят от значения ϕ и температуры. Проведенное численное моделирование с использованием различных кинетических механизмов, представленных в литературе, показало, что температурные зависимости времени выходов OH^* и CH^* на максимум свечения описываются хорошо для всех ϕ . Однако, для $T > 1500$ К характерное время начала свечения OH^* для $\phi = 1.9$ ни одной кинетической моделью описать не удалось.

Влияние формы взаимодействия стабилизатора N-лаурил-саркозина с поверхностью наночастиц серебра на структурные и электрические свойства серебряных покрытий

Титков А.И.¹, Шундрин И.К.^{1,2}, Юхин Ю.М.¹, Ляхов Н.З.¹

¹ИХТТМ СО РАН, Новосибирск

²НИОХ СО РАН, Новосибирск

В связи с активным развитием печатной электроники в последние несколько лет большое внимание уделяется разработке и исследованию электропроводящих чернил для создания электропроводящих элементов для различных устройств, таких как гибкие дисплеи, солнечные батареи, сенсоры, радиочастотные метки (RFID) [1]. В настоящее время наибольшее распространение получили электропроводящие чернила на основе серебра, ввиду ряда уникальных свойств данного металла, в том числе высокой электропроводности и стойкости к окислению.

В данной работе проведен синтез наночастиц серебра со средним размером примерно 10 нм, стабилизированных производным карбоновой (C12) и аминокислоты - N-лаурил-саркозином, восстановлением солей серебра гидразин гидратом в о-ксилоле и бензиловом спирте. Установлено, что в зависимости от условий синтеза стабилизатор N-лаурил-саркозин образует моно-, бидентантный или смешанный тип связывания с поверхностью серебра. По данным термогравиметрии в зависимости от типа связи с поверхностью наночастиц N-лаурил-саркозин при нагреве разлагается/десорбируется в одну (максимумы пиков при 160 или 225 °С) или две стадии при температурах 110-250 °С. Приготовлены чернила на основе данных наночастиц серебра (10 вес.%) и нанесены центрифугированием на полиимидные и ПЭТ пленки с последующим отжигом полученных покрытий при 100 - 300 °С. Установлено, что в случае слоев, состоящих из наночастиц серебра стабилизированных N-лаурил-саркозином низкое сопротивление (менее 10 мкОм×см) достигается при более низких температурах (130-150 °С) по сравнению с карбоновыми кислотами в качестве стабилизаторов с близкой длиной углеводородной цепи.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда, проект № 15-13-00113.

Литература

1. Kamyshny A., Steinke J. and Magdassi S., Metal-based Inkjet Inks for Printed Electronics // The Open Applied Physics Journal. 2011. Vol. 4. P. 19-36.

Структурные характеристики аморфного К-Vi-цитрата (Де-Нола) и его водных растворов по EXAFS спектрам.

С.В. Трубина¹, С.Б. Эренбург^{1,2}, Ю.М. Юхин³

1. ИНХ СО РАН, Новосибирск
2. ИЯФ СО РАН, Новосибирск
3. ИХТТ СО РАН, Новосибирск

Среди причин, вызывающих язвенную болезнь, одной из основных является инфицирование слизистой оболочки желудка бактериями *Helicobacter pilory*. Одним из первых антибактериальных препаратов, который начали использовать для лечения *Helicobacter pilory* инфекции, стал Де-Нол, выпускаемый фирмой Yamanouchi Europe (Голландия). Фармакологически активной частью препарата является коллоидный субцитрат висмута, который представляет собой высушенный из аммиачного коллоидного раствора комплекс основного цитрата ($\text{cit}=\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7^{4-}$) висмута, цитратов калия и аммония. Препарат выгодно отличается от других солей висмута тем, что обладает способностью растворяться в желудочной слизи, что позволяет ему проникать к *Helicobacter pilory*, которые находятся под её слоем. Хотя биологически активные комплексы на основе цитрата Vi уже давно широко используются в медицине, структуру комплексов начали изучать сравнительно недавно. В настоящей работе предпринята практически первая попытка методом EXAFS-спектроскопии установить структуру координационной сферы Vi в CBS (colloidal bismuth subcitrate) в водных растворах и твердой аморфной форме. Измерены EXAFS-спектры твердого аморфного комплекса Vi с цитратом (препарат De-Nol, Yamanouchi Europe) и его водных растворов в широком интервале концентраций. Для растворов установлено хорошее соответствие структурных параметров «усредненным» межатомным расстояниям и координационным числам кристаллического соединения $(\text{NH}_4)_{12}[\text{Bi}_{12}\text{O}_8(\text{cit}^{4-})_8](\text{H}_2\text{O})_{10}$, составленного из 12-ядерных Vi кластеров. Предполагается, что «частичка-капелька» в коллоидном растворе представляет собой структуру близкую к структуре на базе твердого кластера $\text{Vi}_{12}\text{O}_{22}$. При разбавлении концентрированного раствора структура кластера несколько модифицируется, оставаясь подобной структуре кластера $\text{Vi}_{12}\text{O}_{22}$ даже при десятикратном разбавлении, при этом ближайшие (кислородные) сферы окружения Vi меняются незначительно. Установлено, что структура твердого аморфного комплекса многофазна и, в целом, подобна структуре твердого биядерного комплекса. С подобными отличиями в структуре, возможно, связаны обнаруженные в ряде работ изменения фармакологического действия Де-Нола, введенного в твердом состоянии и в растворе.

Расчет термодинамических параметров реакции разложения GeO в интервале 298-1500 К в рамках ангармонической модели

Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Каплунов И.А.
ТвГУ, Тверь

Термодинамические параметры реакций, как правило, рассчитываются в гармоническом приближении. Уравнения статистической физики, реализующие эту модель, зашиты в большинство квантовохимических программ. Данный подход дает приемлемые результаты для низких температур и в отсутствии движений с большой амплитудой. Однако для больших многоатомных молекул это условие трудно выполнимо, и уже для умеренно сложных молекул ошибка расчета с повышением температуры становится существенной. В нашем подходе при определении термодинамических параметров используется ангармоническая модель.

Германий не образует рудных залежей. Его получают выжиганием из породы и углей, превращая в GeO₂, и далее через цепочку реакций в кристаллический германий. При этом в кристалл неизбежно попадает атомарный кислород, создавая дефекты структуры. Получение бездефектного германия является чрезвычайно ресурсоемкой задачей. Разработка и совершенствование технологических процессов требует знания свойств всех участников реакций в широком интервале температур (вплоть до 1500 К). При восстановлении германия диоксид частично переходит в газовую фазу. В результате над растущим кристаллом висит атмосфера из кислорода и оксидов германия (в том числе GeO). Некоторая доля атомарного кислорода и его соединений с германием обратно растворяется в чистом германии, приводя к образованию дефектов.

Нами на первом шаге проведена калибровка наиболее популярных функционалов на вариационном пределе где рассмотрены их ошибки при воспроизведении свойств реперного соединения (GeO), на втором найдена температурная зависимость энтальпии разрыва связи Ge-O и получены термодинамические свойства ⁷⁴GeO (наиболее распространенного изотопа) и GeO (естественная смесь изотопов), а на третьем найдены энтальпия, свободная энергия и константа равновесия сложной реакции разложения GeO, а также всех промежуточных реакций в интервале 298-1500 К.

В результате были отобраны функционалы, наиболее точно воспроизводящие строение, частоты колебаний и полную электронную энергию, и получены термодинамические свойства оксида германия и реакций с его участием в интервале 298-1500 К.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках реализации ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы», Соглашение 14.577.21.0004 (RFMEFI57714X0004).

Влияние He, Ar, Ne и Kr на излучение радикалов СН и С₂ при триболоминесценции сульфатов лантанидов в атмосфере смеси ацетилена, метана и благородных газов

Тухбатуллин А.А., Багаутдинова А.Р., Абдрахманов А.М., Шарипов Г.Л.
Институт нефтехимии и катализа РАН, г. Уфа

Недавно нами обнаружено, что при триболоминесценции (ТЛ, свечение при деструкции кристаллов) солей лантанидов, во время напуска в рабочую ячейку метана и ацетилена в спектре свечения регистрируются линии радикалов СН и С₂ – продуктов разложения этих газов [1]. Напуск СН₄ или С₂Н₂ приводит также к тушению линий азота в спектре ТЛ солей лантанидов, регистрируемых в атмосфере воздуха, тогда как, напротив, в присутствии благородных газов их интенсивность увеличивается [2]. В связи с этим в настоящей работе проведено исследование ТЛ сульфатов лантанидов, регистрируемой при продувке смесями ацетилена, метана и благородных газов в различных соотношениях, для выявления закономерностей влияния суммарных эффектов активации и тушения этими газами на различные компоненты спектра ТЛ.

Напуск в рабочую ячейку метана или ацетилена в смеси с благородными газами приводит к постепенному снижению (при увеличении содержания СН₄ или С₂Н₂) интенсивностей линий атомов исследованных газов (He, Ne, Ar, Kr) в спектре ТЛ. Практически полное тушение свечения возбужденных атомов благородных газов наступает при 50 % содержания метана или ацетилена в смеси. При этом интенсивность линий радикалов СН или С₂ остается практически неизменной в диапазоне от 10 % до 100% содержания СН₄ или С₂Н₂ в благородном газе. При малых концентрациях (<10 %) метана или ацетилена в благородном газе наблюдается значительный рост интенсивности свечения радикалов СН или С₂, образующихся во время ТЛ сульфатов лантанидов в атмосфере смеси этих газов. Наибольшая интенсивность линий СН и С₂ наблюдается в смесях СН₄, С₂Н₂ и Ar, максимум для СН* соответствует 3-5% СН₄, для С₂* – 0.2-0.4 % С₂Н₂ в аргоне. Одной из причин роста интенсивностей линий СН и С₂, по-видимому, является достижение оптимальных составов смесей СН₄ или С₂Н₂ в благородном газе, для которых имеет место наиболее эффективное образование разрядов во время механического воздействия на кристаллы сульфатов лантанидов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 14-02-97015).

1. Tukhbatullin A.A., et. al. // J. Lumin. **173** (2016) 127.
2. Тухбатуллин А. А., и др. // Опт. и спектр. **116** (2014) 747.

Влияние латеральных взаимодействий на фазовое поведение адсорбционного слоя бинарной газовой смеси

Фефелов В.Ф.¹, Мышлявцев А.В.^{1,2}, Мышлявцева М.Д.¹, Стищенко П.В.¹, Самсонов И.А.¹

1. Омский государственный технический университет, Омск
2. Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

Адсорбция газовых смесей на поверхность твердого тела представляет значительный интерес с точки зрения различных практических приложений: газоразделение, очистка, гетерогенный катализ, получение функциональных покрытий и др. Однако, несмотря на это, в данной области еще остается весьма много нераскрытых вопросов. В связи со значительной сложностью экспериментальных исследований элементарных процессов на поверхности, большое внимание уделяется математическому моделированию [1].

Одним из основных определяющих параметров при построении теоретических моделей адсорбции являются энергии взаимодействия адсорбат-адсорбат и адсорбат-субстрат, именно от их природы и силы будет зависеть поведение адсорбционного монослоя. С ростом производительности вычислительных машин и их доступности появляется большое количество квантово-механических расчетов энергий взаимодействий адсорбат-адсорбат и адсорбат-субстрат для конкретных систем. Несмотря на это, эти данные не позволяют напрямую получить данные о термодинамике адсорбционного монослоя ввиду ряда факторов: огромное количество частиц, зависимость энергий взаимодействия от степени покрытия, реконструкция поверхности, химические реакции, неоднородность поверхности и др. По этой причине для нахождения некоторых общих закономерностей термодинамического поведения адсорбционных систем строятся и исследуются упрощенные модели [1,2].

Цель настоящей работы – систематически исследовать влияние латеральных взаимодействий между адсорбированными молекулами на фазовое поведение адсорбционного монослоя для простейшей модели бинарной газовой смеси. Построенные модели в данной работе исследовались методами Монте-Карло и трансферматрицы.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта проектной части государственного задания Минобрнауки России на 2014-2016 годы (проект No.16.2413.2014/К)

1. D.A. Matoz-Fernandez, M.V. Dóvila, P.M. Pasinetti, A.J. Ramirez-Pastor, *Phys Chem Chem Phys*. 2014 16, 24063.
2. V.F. Fefelov, P. V. Stishenko, V. M. Kutanov, A. V. Myshlyavtsev, M.D. Myshlyavtseva, *Adsorption*. 2016 22, 4, 673-680.

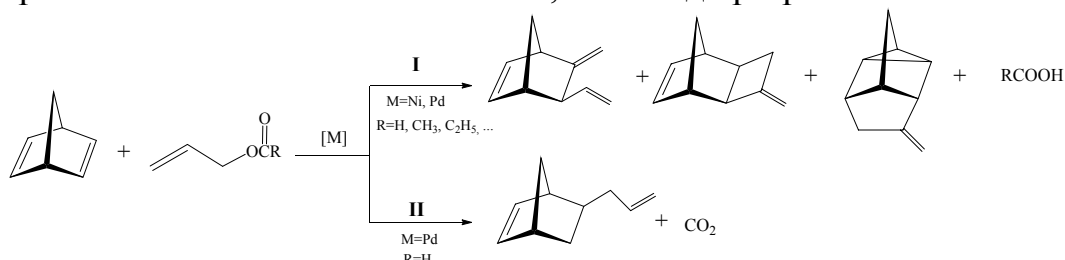
Регио- и стерео-контролируемый перенос водорода в реакциях аллилирования норборнадиена, катализируемых комплексами никеля и палладия

Флид В.Р., Дураков С.А.

Московский технологический университет, МИТХТ, Москва

Важное место в группе реакций образования новых углерод-углеродных связей занимают превращения с участием норборнадиена (НБД). Одной из наиболее интересных реакций НБД и его производных является их аллилирование, позволяющее разработать уникальные стратегии для получения карбоциклических структур, содержащих метиленовые, винильные, аллильные и метиленициклобутановые фрагменты.

Особенностью этой реакции является регулируемая вариативность характера присоединения к НБД аллильного фрагмента, который может претерпевать значительные изменения, вплоть до разрыва С-С-связи:



Принципиальное отличие между направлениями I и II заключается в том, что в первом случае аллильная группа, присоединяясь к НБД, теряет атом водорода (окислительное аллилирование), а во втором - присоединяет его (восстановительное аллилирование). При использовании аллилформиата возможна реализация обоих направлений одновременно.

Проблемы избирательности в многомаршрутных реакциях с участием НБД и его производных приобретают первостепенную важность. На примере аллилирования НБД показана возможность регулирования скорости и селективности различного уровня для реакций этого типа.

Каталитическое аллилирование НБД характеризуется высокой атомной эффективностью и минимальным количеством побочных продуктов. Разработаны концепции проведения никель- и палладий-катализируемых реакций с участием легко доступных реагентов – аллилового спирта и монооксида углерода, генерирующих *in situ* аллильные фрагменты.

Подробно исследованы пути формирования никелевых и палладиевых катализаторов, предложены непротиворечивые механизмы. Установлены факторы, влияющие на направления реакций и позволяющие количественно получать индивидуальные стереоизомеры.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 14-03-00419).

Термоэлектрические свойства мелкодисперсных диэлектриков в состоянии, далеком от равновесного

Соколов А.А., Харламов В.Ф.
Орловский госуниверситет, Орел

Получены материалы, в которых наблюдаются уникальные явления: спонтанная поляризация, усиление более чем в 10^3 раз внешнего переменного электрического поля, охлаждение при протекании переменного тока, а также резко нелинейная зависимость силы постоянного тока от приложенного напряжения. Такими материалами становятся мелкодисперсные диэлектрики после диссоциативной хемосорбции молекул водорода на их поверхности или после хемосорбции атомов водорода. При этом в приповерхностной области частиц порошка возникает резкий градиент концентрации ионов водорода H^+ .

Вычислено изменение термодинамических потенциалов при спонтанной поляризации мелкодисперсных диэлектриков. Показано, что это явление обусловлено уменьшением внутренней энергии порошков при фазовом переходе. При этом состоянию спонтанной поляризации мелкодисперсного диэлектрика соответствует максимально возможное уменьшение его внутренней энергии в связи с возникновением взаимодействия между частицами порошка посредством их электрических микрополей.

Установлено: усиление переменного поля в мелкодисперсных диэлектриках обусловлено уменьшением их свободной энергии при поляризации электрическим полем после изменения знака действительной части их диэлектрической проницаемости после хемосорбции водорода. Ее отрицательное значение возникает благодаря превышению концентрации свободных электронов в частицах порошка определенного значения. Эта концентрация увеличивается в результате образования ионизованных донорных центров на поверхности частиц порошков при хемосорбции водорода.

Найдено: термоэлектрические явления при спонтанной поляризации порошков и их поляризации переменным электрическим полем являются обратными друг другу: при адиабатной спонтанной поляризации порошка его температура увеличивается, а при адиабатной поляризации порошка переменным полем – температура порошка уменьшается. Благодаря этому возможны прямой и обратный круговые процессы (циклы) обмена энергией в форме теплоты и работы с использованием этих явлений.

Установлено влияние положения уровня Ферми на поверхности частиц порошка на их термоэлектрические свойства. Электронный газ на поверхности частиц может находиться в вырожденном и невырожденном состояниях. В случае вырожденных электронов на поверхности частиц порошка наблюдаются диэлектрические потери энергии (порошок нагревается переменным электрическим полем).

Электрохимические свойства нанокompозитных полимерных мембран на основе сополимера поливинилидендифторида с гексафторпропиленом и SiO₂

Хатмуллина К.Г., Шувалова Н.И., Ярмоленко О.В.
ИПХФ РАН, Черноголовка

Получены нанокompозитные полимерные мембраны на основе сополимера поливинилидендифторида с гексафторпропиленом (ПВДФ-ГФП) и нанопорошка SiO₂ (Аэросил 380, средняя величина частиц 7 нм) для литиевых источников тока. Мембраны отливали из раствора тетрагидрофурана с последующей сушкой и вакуумированием. Жидкий электролит 1 М LiBF₄ в гамма-бутиролактоне был введен в мембрану на стадии отлива из раствора, а также на стадии вымачивания готовых мембран в растворе электролита в течение часа. Методом электрохимического импеданса измерена проводимость мембран с различным содержанием SiO₂ (0, 1.25, 2.5, 5.0, 7.5, 10 масс. %). При введении 1.25 мас.% SiO₂ проводимость увеличивается с 2.5 мСм/см до 3.2 мСм/см при 20 °С, а дальнейшее добавление SiO₂ ведет к понижению проводимости до 1.7 мСм/см при 10 масс. % нанополнителя, при этом прочность пленок увеличивается. Методом вольтамперометрии было измерено электрохимическое окно стабильности мембран в ячейке Li/электролит/нержавеющая сталь (НС) в зависимости от содержания SiO₂ (рис.1). Из рис.1 видно, что при введении SiO₂ электрохимическая стабильность мембран повышается на 0.7 В независимо от содержания жидкого электролита. На рис. 2 приведена зависимость электрохимического окна стабильности ПВДФ-ГФП – мембран от концентрации нанопорошка SiO₂.

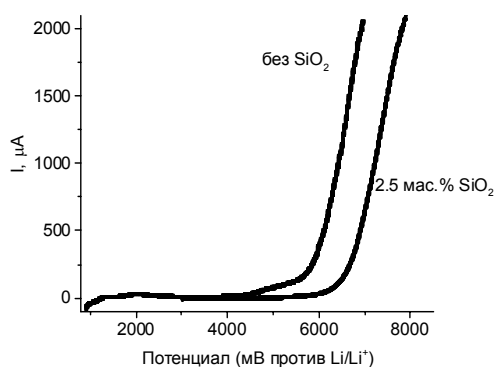


Рис.1. Вольтамперограммы ячеек Li/электролит/НС при скорости сканирования 2 мВ/с для ПВДФ-ГФП – мембран без SiO₂ и с 2.5 мас.% SiO₂

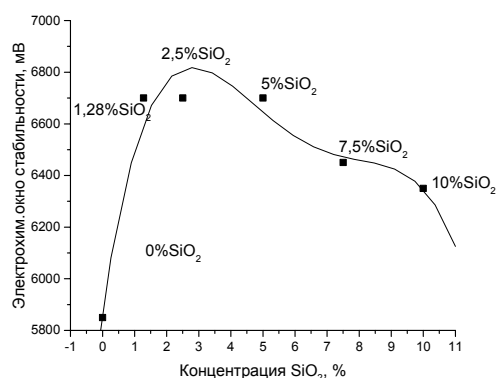


Рис.2. Зависимость электрохимического окна стабильности НКПЭ от концентрации нанопорошка SiO₂

Работа была выполнена при поддержке гранта РФФИ №15-03-02328.

Синтез и исследование свойств самовоспламеняющихся ионных жидкостей в качестве ракетного топлива

Стовбун С.В., Щеголихин А.Н., Усачев С.В., Хомик С.В., Медведев С.П.
ИХФ РАН, Москва

В работе описан синтез новых высокоэнергетических ионных жидкостей (ИЛ) и проведено исследование их самовоспламенения. Синтезированные ИЛ сочетают в себе преимущества традиционных ракетных топлив с энергетическими характеристиками ацетилен-содержащих материалов. Для этого был синтезирован ряд N-алкилзамещенных имидазолов (этил, бутил, гептил), каждый из которых затем алкилировали бромистым пропаргилом и наконец реакцией метатезиса с использованием дицианамида серебра получали соответствующие ионные жидкости. Все полученные ИЛ были охарактеризованы методами ИК-, КР- и ЯМР-спектроскопии. Для N-этил-(ИЛ-1) и N-бутил-пропаргил-имидазольных (ИЛ-2) ионных жидкостей проведены испытания по самовоспламенению в азотной кислоте по модифицированному методу падающей капли (drop test). Модификация заключалась в визуализации процесса посредством теневой высокоскоростной киносъемки и применении двухлучевого фотоприемника для регистрации профиля температуры в процессе самовоспламенения. Показано, что задержка самовоспламенения ИЛ-1 меньше, чем ИЛ-2 и её самовоспламенение протекает в две стадии. Кроме этого, в соответствии с данными киносъемки и полученных профилей температуры ИЛ-1 реагирует в двухстадийном режиме, свидетельствующем о наличии последовательности нестационарных физических и химических процессов приводящих к самовоспламенению.

Квантовая химия флавин-содержащих белков

Хренова М.Г.¹, Немухин А.В.^{1,3}

1. МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

2. ИБХФ РАН, Москва

Флавины – обобщенное название органических соединений, содержащих изоаллоксазиновое кольцо в своем строении. Они играют важную роль во многих процессах в живом организме: могут находиться как в свободном состоянии в клетке, так и быть связанными с различными белками. За счет своих окислительно-восстановительных (Red-Ox) свойств они в паре с никотинамидадениндинуклеотидом поддерживают постоянство Red-Ox потенциала в клетке. В ферментативных реакциях флавин также принимает участие в качестве кофермента из-за своих окислительно-восстановительных свойств. Флавин, являясь сопряженной органической системой, поглощает свет в видимой области и способен к флуоресценции. Эта группа свойств обеспечивает его нахождение в качестве кофактора в фоторецепторных белках. При фотовозбуждении увеличивается основность атома азота N5 хромофора, что и определяет фотохимические свойства.

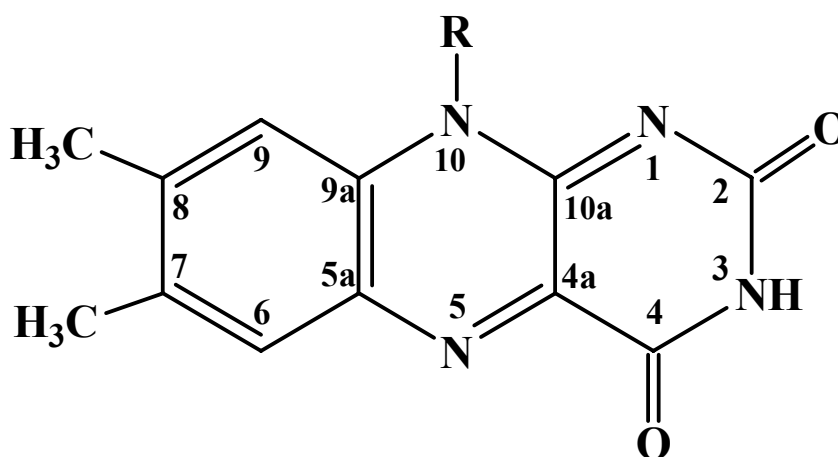


Рис.1. Изоаллоксазиновое кольцо флавина.

В докладе рассматриваются фоторецепторные флавин-содержащие белки, относящиеся к семействам BLUF и LOV, в частности, его флуоресцирующий вариант iLOV. По результатам изученных механизмов фотореакций предложена точечная мутация для изменения фотофизических свойств белка iLOV.

Механизм критической опалесценции и молекулярно-кинетическая модель критического состояния CO₂

Чайкина Ю.А.
ИХФ РАН, Москва

Экспериментальные данные по критическому уширению в CO₂ (В.Г. Аракчеев, В.Н. Баграташвили, А.А. Валеев, В.Б. Морозов, В.К. Попов, СКФ-ТП, 2010, №4) позволили впервые достоверно оценить величину дисперсии (<0.05) и времени жизни (>10 нс) для критических флуктуаций плотности CO₂ (Ю.А. Чайкина, СКФ-ТП, 2015, №1).

Указанные оценки позволяют утверждать: ни один из традиционных подходов к развитию критической опалесценции не может быть применим к критическому CO₂.

В данной работе проведен прямой расчет интенсивности деполяризованной компоненты квазиупругого рассеяния света критическим CO₂. Не использовалась ни гидродинамическая, ни капельная модели критического состояния. Среда рассматривалась как молекулярная, тепловое движение моделировалось термической диффузией отдельных молекул. Критические флуктуации учитывались в рамках молекулярно-кинетического формализма (Ю.А. Чайкина, СКФ-ТП, 2011, №2; СКФ-ТП, 2012, №1).

Полученное угловое распределение интенсивности соответствует особенностям малоуглового квазиупругого рассеяния в критическом CO₂ (Д.А. Зимняков, А.П. Свиридов, А. Н. Коновалов, В.Н. Баграташвили, СКФ-ТП, 2008, №3).

Показано: физическая причина критической опалесценции в условиях малой дисперсии плотности - это наличие в среде долгоживущих локальных флуктуаций плотности и температуры разных знаков.

Механизм формирования подобных локальных состояний в CO₂ следующий. Значение критической плотности CO₂ таково, что в области межмолекулярного взаимодействия находятся две пары частиц. При критической температуре отношение сечения захвата (вычисленное по среднему значению энергии относительного движения пары молекул) к квадрату среднего межмолекулярного расстояния несколько меньше единицы. Поэтому малая положительная флуктуация плотности приводит к тому, что пары сталкивающихся молекул, энергия относительного движения которых меньше средней, с большой вероятностью рассеиваются по спиральным траекториям. Эти долгоживущие пары формируют «плотные и холодные» случайные локальные состояния флюида. При приближении к критической точке число таких локальных состояний резко возрастает.

Впервые формирование критического состояния (фазовый переход второго рода) удалось связать с особенностями теплового движения среды.

Исследование процесса образования наночастиц при пиролизе смесей углеводородов с пентакарбонилем железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в ударных волнах

*Власов П.А.^{1,2}, Смирнов В.Н.¹,
Сычев А.Е.³, Тереза А.М.¹, Черепанов А.А.², Щукин А.С.³*

¹ИХФ РАН, Москва.

²НИЯУ «МИФИ», Москва.

³ИСМАН РАН, Черноголовка.

Проведено экспериментальное исследование и численное детальное кинетическое моделирование процесса образования наночастиц железа, образующихся при быстром термическом распаде молекул пентакарбонила железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в ударных волнах, на которых образуются слои углерода, если в реагирующую смесь добавляется углеводород (в нашем случае этилен). Эксперименты проводились при атмосферном давлении и температурах 1500—2500 К. Исследовались смеси 5% C_2H_4 в Ar, 5% C_2H_4 + 0.5% $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в Ar и 0.5% $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в Ar. Образующиеся наночастицы железа и наночастицы железа покрытые углеродом, а также частицы сажи, образующиеся при пиролизе этилена без добавок $\text{Fe}(\text{CO})_5$ исследовались при помощи метода рентгено-структурного анализа и сканирующей электронной микроскопии. Обнаружено сильное влияние добавок пентакарбонила железа на скорость и температуру образования наночастиц. Характерный размер образующихся наночастиц составлял 10—60 нм для условий эксперимента и состава исследуемой смеси. Образующиеся первичные наночастицы имели почти сферическую форму.

Моделирование взрывных процессов при выбросе водорода под купол реакторного зала АЭС

Максимова О.Г.¹, Медведев С.П.¹, Черепанова Т.Т.², Хомик С.В.¹

¹ ИХФ РАН, Москва

² НИЯУ МИФИ, Москва

Аварии на Чернобыльской АЭС и Фукусиме (Япония) показали, что разрушение ядерного реактора может сопровождаться выделением большого количества водорода и окиси углерода, а также разогревом окружающей среды за счет энергосвободы. Взрыв смеси водорода с воздухом способен оказать значительное механическое воздействие, приводящее к разрушению защитной оболочки реакторного зала и выбросу радиоактивных продуктов в атмосферу.

Для оценки последствий вероятной аварийной ситуации в работе выполнено численное моделирование развития детонационной волны в слое горючей газовой смеси с одной стороны ограниченным стенкой, а с другой объемом, заполненным инертным газом. Расчеты проведены с помощью пакета GasDynamicsTool в двухмерной постановке для модельного газа с параметрами, соответствующими стехиометрической смеси водород – воздух. Выполнен анализ эволюции ячеистой структуры детонационной волны в процессе распространения по полуограниченному слою. Показано, что существует критическая толщина горючего слоя, при которой еще возможно стационарное распространение детонации. Рассмотрена задача ослабления действия взрыва за счет создания промежуточного инертного газового слоя, отделяющего горючую смесь от защищаемой поверхности. Показано, что детонационная волна эффективно разрушается при толщине инертного слоя, соответствующего размеру детонационной ячейки.

Переработка биооксигенатов в углеводородные компоненты топлив в присутствии биметаллических наноразмерных катализаторов

Чистяков А.В.^{1,2}, Жарова П.А.¹, Кривенцов В.В.³, Цодиков М.В.^{1,2}

¹ ИНХС РАН, Москва

² РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва

³ ИК СО РАН, Новосибирск

В последнее время большое внимание уделяется разработке катализаторов, содержащих биметаллические наноразмерные компоненты. Стимулом для развития этого направления явились многочисленные работы, в которых сообщалось о том, что модификация частиц благородных металлов, в том числе и золота, вторым металлом приводит к неаддитивному возрастанию активности или существенному повышению селективности биметаллического нанокompозита в различных реакциях и процессах. Необычные изменения каталитических свойств при переходе от монометаллических нанокompозитов к биметаллическим вызваны взаимодействием активных компонентов, приводящих к образованию различных типов наноразмерных сплавов и/или изменению электронного строения и/или морфологии металлических нанокompонент.

В работе представлены результаты по изучению взаимосвязи структуры нанесенных наночастиц и их каталитической активностью в реакциях превращения биооксигенатов в базовые продукты нефтехимии и компоненты моторных топлив. Отличительной особенностью представленных катализаторов является использование для их создания биметаллических органических комплексов ((PPh₄)₃[Pt(SnCl₃)₅] [1]; Re_{4-x}W_xO₆(OCH₃)₁₂ [2]; Ta₄O₂(OCH₃)₁₄(ReO₄)₂ [3]; PdZn(m-OOCMe)₄(OH₂) [4]), обладающих связью металл-металл, что обеспечивает оригинальность их каталитических свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке министерства образования и науки Российской Федерации в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2014-2020 годы» (Соглашение № 14.575.21.0052, уникальный номер RFMEFI57514X0052)

- 1) Шаповалов С.С., Пасынский А.А., Торубаев Ю.В., Скабицкий И.В., Шеер М., Боденштайнер М. // Координац. химия. 2014. V. 40. № 3. С. 131.
- 2) Д.В. Дробот, П.А. Щеглов, Е.Е.Никишина, Е.Н.Лебедева, Неорганические материалы, 2007, том 43, №5, с.1-9.
- 3) G. A.Seisenbaeva, A. V. Shevelkov, J. Tegenfeldt, L. Kloo, D. V. Drobot, V. G. Kessler, J. of the Chemical Society. Dalton Transactions. 2001. No. 19. P. 2762-2768.

- 4) Kozitsyna N. Yu., Nefedov S. E., Dolgushin F. M., Cherkashina N. V., Vargaftik M. N., Moiseev. I. I.// Inorg. Chim. Acta, 2006. V359. P. 2072–2086.

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку РФФИ (Грант № 16-03-00073 и № 15-03-06479).

Особенности антиокислительного действия слабых ингибиторов в процессе радикально-цепного окисления органических соединений

Шарипова Г.М., Сафарова И.В., Герчиков А.Я.
ФГБОУ ВО «БашГУ», г. Уфа

Ингибиторы - вещества, способные тормозить свободнорадикальное окисление органических веществ молекулярным кислородом. Ингибитор тормозит окисление, либо обрывая цепи, либо разрушая гидропероксид, либо образуя радикалы, менее активные, чем радикалы, ведущие цепь окисления. Тормозящее действие ингибитора зависит от механизма его действия, совокупности реакций, приводящих к торможению и побочных реакций. При этом, механизм действия слабых ингибиторов заметно отличается от механизма действия сильных ингибиторов, что проявляется в кинетической картине реакции. Результаты наших исследований при изучении фуллерена C_{60} и некоторых производных урацилов в качестве ингибиторов радикально-цепного окисления в различных модельных системах, демонстрируют особенности, характеризующие слабые ингибиторы [1,2]. Так, при изучении окисления 1,4 диоксана в присутствии фуллерена C_{60} , а также 5-амино-бметилурацила был установлено, что зависимость начальной скорости окисления 1,4-диоксана от концентрации ингибитора имеет экстремальный характер, когда уменьшение скорости окисления с увеличением начальной концентрации ингибитора сменяется ростом скорости окислительного процесса. Увеличение скорости ингибированного окисления при достижении определенной концентрации ингибиторов свидетельствует о наличии реакции переноса цепи на ингибитор, что является характерным свойством слабого антиоксиданта наряду с отсутствием периода индукции в поглощении кислорода, что также наблюдалось в наших экспериментах. Кроме того, экспериментально полученное значение коэффициента ингибирования в случае обоих ингибиторов оказалось $f < 1$, что свидетельствует о низкой эффективности их антиокислительного действия, а высокие значения энергий активации реакции взаимодействия пероксильных радикалов с молекулами ингибитора вместе низкими значениями констант скорости данной реакции дают основание для отнесения изученных ингибиторов к слабым антиоксидантам.

Литература.

1. Герчиков А.Я., Ахатова Г.Р., Шарипова Г.М. и др. // Кинетика и катализ 2015. Т. 56. № 5. С. 571-576
2. Ахатова Г.Р., Сафарова И.В., Герчиков А.Я. // Бутлеровские сообщения. 2010. Т. 20. № 5. С. 11-15

Работа выполнена при поддержке проекта №4.299.2014/К, исполняемого в рамках проектной части государственного задания Минобрнауки РФ в сфере научной деятельности.

DFT и MD моделирование самосборки урацила, 5-гидрокси-6-метилурацила и изоциануровой кислоты

Шаяхметова Р.Х.¹, Хамитов Э.М.^{1,2}

1. Башкирский Государственный Университет, Уфа
2. Уфимский Институт химии Российской академии наук, Уфа

Известно, что урацил^[1], 5-гидрокси-6-метилурацил^[2,3] и изоциануровая^[4] кислота в кристаллической фазе представляют собой супрамолекулярные ассоциаты, образованные водородными связями.

В настоящей работе методами квантовой химии и молекулярной динамики проведено моделирование самосборки урацила, 5-гидрокси-6-метилурацила и изоциануровой кислоты. Квантово-химические расчеты моно-, ди- и тетрамерных структур проводили с использованием программного пакета Gaussian09^[5] в DFT приближении TPSSh/TZVP. Нековалентные взаимодействия анализировали с помощью RDG^[6] и NBO подходов. Молекулярно-динамическое моделирование проводили с помощью программного пакета Gromacs с использованием силового поля GROMOS96 54a7^[7]. Топологии для всех структур генерировали с помощью сервиса ATB^[8]. В качестве подложки применяли графен размером 6x12 нм, над ним помещали бокс размером 11x5x2 нм, заполненный исследуемыми молекулами.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта №4.299.2014/К, исполняемого в рамках проектной части государственного задания Минобрнауки РФ в сфере научной деятельности, и гранта РФФИ 14-04-97035. Коллектив авторов благодарит ЦКП «Химия» УфИХ РАН за возможность использования кластерного суперкомпьютера.

1. R. F. Stewart, L. H. Jensen, *Acta Crystallogr.* **1967**, 23, 1102-1105.
2. S. P. Ivanov, K. A. Lysenko, O. A. Kolyadina, et al., *Russ. J. Phys. Chem. A.* **2005**, 79, 215-221.
3. А. Р. Гимадиева, Ю. Н. Чернышенко, И. Б. Абдрахманов, et al. *Синтез, модификация и биологическая активность урацилов*; Гилем: Уфа, 2013.
4. G. C. Verschoor, E. Keulen, *Acta Crystallographica Section B.* **1971**, 27, 134-145.
5. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, et al.; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA, 2009.
6. E. R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sánchez, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 6498-6506.
7. N. Schmid, A. P. Eichenberger, A. Choutko, et al., *Eur Biophys J.* **2011**, 40, 843-856.
- 8 <https://atb.uq.edu.au/index.py>

Водород-аккумулирующие характеристики интерметаллических соединений $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Ni}_5$ и $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Ni}_5$

Шимкус Ю.Я.

ИПХФ РАН, Черноголовка

Работа посвящена исследованию водородсорбционных свойств интерметаллических соединений (ИМС) $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Ni}_5$ и $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Ni}_5$ для возможного использования их для металлгидридного хранения водорода.

ИМС изготовлены из исходных металлов высокой чистоты электродуговой плавкой, определены параметры элементарной ячейки (табл. 1).

Таблица 1. Параметры ячейки ИМС

ИМС	a , Е	c , Е	V , Е ³
$\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Ni}_5$	5.0091 ± 0.0006	3.9861 ± 0.0004	86.62 ± 0.14
$\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Ni}_5$	4.9788 ± 0.0016	3.9830 ± 0.0012	85.50 ± 0.14

Волюмометрическим методом построены изотермы в диапазоне температур 15–90°C и рассчитаны количества поглощенного и выделившегося водорода. По изотермам определено наличие одной гидридной фазы составов $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Ni}_5\text{H}_{5.7}$ и $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Ni}_5\text{H}_{5.9}$, охарактеризован гистерезис, вычислены термодинамические параметры реакции ΔH и ΔS (табл. 2). Определены параметры кристаллической решетки гидридов сплавов (табл. 3).

Таблица 2. Термодинамические параметры фазовых переходов

Система	$ \Delta H_{\text{сорб.}} $, кДж/моль	$ \Delta S_{\text{сорб.}} $, Дж/моль·К	$ \Delta H_{\text{дес.}} $, кДж/моль	$ \Delta S_{\text{дес.}} $, Дж/моль·К
$\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Ni}_5\text{-H}_2$	28.5 ± 0.3	106.2 ± 0.2	31.4 ± 0.5	112.1 ± 0.3
$\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Ni}_5\text{-H}_2$	27.6 ± 0.2	110.3 ± 0.1	30.2 ± 0.5	111.9 ± 0.3

Таблица 3. Параметры кристаллической решетки гидридов

Гидрид	a , Е	c , Е	V , Е ³
$\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Ni}_5\text{H}_{5.7}$	5.394 ± 0.008	4.245 ± 0.004	106.97 ± 0.20
$\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Ni}_5\text{H}_{5.9}$	5.416 ± 0.003	4.284 ± 0.003	108.84 ± 0.08

Установлено, что увеличение содержания Се в сплаве повышает давление сорбции и десорбции водорода. Исследованные сплавы рекомендованы для использования в качестве рабочего вещества в металлгидридных аккумуляторах водорода.

Работа выполнена при поддержке ФЦП Минобрнауки (Соглашение № 14.604.21.0124, УИ RFMEFI60414X0124).

Роль акцепторных центров в реакции дегидрохлорирования 1-хлорбутана на оксидах металлов

Шуваракова Е.И.^{1,2}, Бедило А.Ф.^{1,2}, Чесноков В.В.^{1,3}, Кенжин Р.М.¹

1. ИК СО РАН, Новосибирск
2. НТИ (филиал) «МГУДТ», Новосибирск
3. НГТУ, Новосибирск

Аэрогели MgO обладают высокой активностью в реакциях разложения галогенорганических веществ, например CF₂Cl₂ [1]. В этой же работе показано, что увеличение активности в ходе реакции деструктивной сорбции CF₂Cl₂ коррелирует с ростом количества акцепторных центров, детектируемых ЭПР с применением спинового зонда перилена. В ходе реакции дегидрохлорирования 1-хлорбутана снижение удельной поверхности MgO тем не менее сопровождается повышением его активности [2]. Это указывает на то, что в ходе реакции также образуются новые активные центры. Цель данной работы заключалась в поиске корреляции между активностью оксидов металлов в реакции дегидрохлорирования 1-хлорбутана и количеством акцепторных центров на их поверхности.

Нами установлено, что на исходных образцах аэрогелевого MgO акцепторных центров нет, а появлялись они только в ходе реакции. Конверсия 1-хлорбутана коррелирует с концентрацией акцепторных центров. На поверхности же исходного и сульфатированного γ -Al₂O₃, акцепторные центры присутствуют изначально. Активность γ -Al₂O₃ как и MgO возрастает со временем. На сульфатированном γ -Al₂O₃ концентрация акцепторных центров выше, что соответствует изначально большей активности этого образца. В отличие от γ -Al₂O₃ хлорирование поверхности в случае сульфатированного оксида приводит к снижению концентрации акцепторных центров и общему снижению активности.

Таким образом, мы показали, что активные центры в реакции каталитического дегидрохлорирования 1-хлорбутана представляют собой акцепторные центры, детектируемые методом ЭПР по ионизации донорных молекул перилена.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ Грант 16-33-00267 мол_а.

Литература:

1. A.F. Bedilo, E.I. Shuvarakova, A.M. Volodin, E.V. Ilyina, I.V. Mishakov, A.A. Vedyagin, V.V. Chesnokov, D.S. Heroux and K.J. Klabunde, *J. Phys. Chem. C* 2014, **118**, 13715-13725
2. V. Mishakov, A. F. Bedilo, R. M. Richards, V.V. Chesnokov, A. M. Volodin, V. I. Zaikovskii, R. A. Buyanov and K. J. Klabunde, *Journal of Catalysis* 2002, **206(1)**, 40-48

Перспективы использования нового нанокристаллического $V_2O_5/Ce-TiO_2$ катализатора восстановления оксида азота аммиаком в выхлопных газах дизельных двигателей автотранспорта.

Шутилов А.А.^{1,2,3}, Шутилов Р.А.¹, Зенковец Г.А.^{1,2}

1. ИК СО РАН, Новосибирск
2. НГУ, Новосибирск
3. НГТУ, Новосибирск

При существующем развитии технологии самым топливно-эффективным из двигателей является дизельный двигатель, однако он характеризуется высоким уровнем эмиссии таких загрязнителей, как NO, по сравнению с бензиновыми двигателями. В условиях избытка кислорода, характерных для выхлопных газов дизельного двигателя, оксид азота может быть переведен в азот с использованием восстановителей, например аммиака из мочевины, на нанесенных V_2O_5/TiO_2 катализаторах. Основным недостатком данных катализаторов является их низкая термостабильность: активность резко и безвозвратно ухудшается при температуре выше 350 °С. Это обусловлено изменением состояния активного компонента (превращением поверхностных высокодисперсных форм ванадия в грубодисперсную фазу V_2O_5), что также сопровождается и фазовым переходом анатаза в рутил.

Целью данной работы является изучение влияния добавки оксида церия на микроструктуру и термостабильность носителя TiO_2 для разработки нового поколения активных и термостабильных нанесенных ванадиевых катализаторов реакции СКВ NO аммиаком.

Синтез носителя $Ce-TiO_2$ проводили методом пропитки по влагоемкости ксерогеля диоксида титана анатазной модификации водным раствором соли азотнокислого церия с последующей сушкой и термообработкой на воздухе в широком интервале температур.

Полученные в работе носители $Ce-TiO_2$ обладают более высокой удельной поверхностью и более развитой пористой структурой в широком интервале температур прокаливания, по сравнению с чистым TiO_2 , что свидетельствует об их более высокой термостабильности по сравнению с чистым TiO_2 .

Разработанные носители были использованы в получении нанесенных V_2O_5/TiO_2 и $V_2O_5/Ce-TiO_2$ катализаторов, которые были исследованы в реакции СКВ NO аммиаком в присутствии кислорода и паров воды. Катализаторы получали путем пропитки носителей водными растворами солей ванадия с последующей сушкой и термообработкой на воздухе при 650 °С. $V_2O_5/Ce-TiO_2$ катализатор характеризуется более высокой термостабильностью и вплоть до температуры 500 °С обеспечивает практически полную очистку от оксида азота.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта №16-33-00798 мол_а.

Микроструктура многослойных гетеросистем, содержащих молекулы из квантовых точек Ge в Si, на этапах их зарождения и роста по EXAFS спектрам

Эренбург С.Б.^{1,2}, Трубина С.В.¹, Зиновьев В.А.³, Двуреченский В.А.³,
Кучинская П.А.³, Квашина К.А.^{4,5}

1. ИНХ СО РАН, Новосибирск
2. ИЯФ СО РАН, Новосибирск
3. ИФП СО РАН, Новосибирск
- 4 ESRF, Grenoble, France
- 5 HZDR, Dresden, Germany

Проведены измерения спектров GeK EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) и определены параметры микроструктуры для многослойных полупроводниковых гетеросистем SiGe, содержащих группы взаимодействующих квантовых точек (КТ), упорядоченных в кольца, - "молекулы из квантовых точек" на различных этапах их роста. Системы, содержащие молекулы из КТ, являются перспективными кандидатами для высокоскоростных межподзонных (ISB) оптических приборов, основанных на размерном квантовании.

В соответствии с результатами, полученными нами ранее для КТ SiGe [1] и ансамблей КТ [2], для молекул из квантовых точек установлено, что деформация на границах раздела приводит к уменьшению межатомных расстояний Ge-Ge на $\sim 0.03\text{Å}$. Исследовано влияние топологии гетеросистем и температуры на различных этапах их роста на межслоевую диффузию. Определены координационные числа, межатомные расстояния и процентное содержание Ge в слоях последовательно на этапах приготовления квантовых колец. Установлено, что на первом этапе роста при температуре 700°C (рост «затравочных островков», служащих основой для получения молекул) процентное содержание Ge в образцах составляло $\sim 38\%$, при дальнейшем росте - формировании молекул из КТ соответствующие слои содержат $\sim 43-47\%$ Ge в зависимости от условий роста. При формировании КТ без предварительного формирования затравок содержание Ge в КТ составляло $\sim 60-70\%$ в зависимости от толщины и количества слоев Ge. Проведен сравнительный анализ различных методик измерений EXAFS спектров для достоверного определения структурных параметров гетеросистем SiGe различной толщины, выращенных на Si(100) поверхности.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов: РФФИ 16-02-00175а и РФФИ 16-52-00160 Бел_а.

[1] S.B. Erenburg, N.V. Bausk, L.N. Mazalov, A.I. Nikiforov A.I. Yakimov. *Physica Scripta*. 2005, 115, 439.

[2] С.Б. Эренбург, С.В. Трубина, Н.В. Бауск и др. *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2011, 9, 47.

Применение экстракционно-пиролитического метода для модифицирования керамических сенсоров наночастицами серебра и висмута

*Юхин Ю.М.¹, Авдеева Д.К.², Мищенко К.В.¹, Титков А.И.¹,
Логутенко О.А.¹, Ляхов Н.З.¹*

1. ИХТТМ СО РАН, Новосибирск
2. ТПУ, Томск

С целью получения электродов для регистрации микропотенциалов сердца в широкой области частот исследован процесс модифицирования алюмокремниевой оксидной керамической матрицы наночастицами серебра или висмута. Анализ керамической матрицы методом рентгенофазового анализа показал, что она состоит преимущественно из оксида алюминия с примесью кианита (силикат алюминия) и кристобалита (SiO_2) с размерами зерен 2–5 мкм. Электронно-микроскопические снимки пластин керамической матрицы свидетельствуют, что пластины содержат поры размером 1–5 мкм.

Установлено, что при пропитке водным или спиртовым раствором оксалата серебра, а также водным раствором нитрата серебра с последующим его восстановлением муравьиной кислотой содержание серебра в керамической матрице не превышает 15% и при этом оно распределено преимущественно в приповерхностном слое. Наибольшая степень пропитки (39%) и равномерное распределение серебра по объему образца достигнуто в результате обработки керамической матрицы серебросодержащими (250–300 г/л) органическими растворами, которые получены при экстракции серебра из водных растворов азотнокислого серебра раствором разветвленной каприновой (неодекановой) кислоты в толуоле. Установлено, что процесс термического разложения неодеканата серебра на воздухе при 200°C протекает с выделением воды, CO_2 и при этом образуется металлическое серебро с размером частиц 10–30 нм.

Показано, что висмутсодержащая электропроводящая керамика может быть получена в результате ее пропитки раствором формиата или каприлата висмута с последующим прокаливанием в вакууме при 280°C. Согласно рентгенографическим данным висмут находится в образце в виде металлических частиц с размером 50–100 нм, а его содержание составляет 12.4 %. В результате прокаливания на воздухе при 180°C образуется тетрагональная, а при 250°C моноклинная модификация оксида висмута.

Проведенные исследования свидетельствуют, что керамические сенсоры модифицированные частицами серебра имеют дрейф на постоянном токе, менее 5 нВ/с, а уровень собственных шумов не превышает ± 200 нВ, что позволяет создать измерительную аппаратуру от 300 нВ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 15-13-00113)

Динамические изменения в наноструктурированной системе Pt/ γ -Al₂O₃ под действием водорода

О.А. Яковина, А.С. Лисицын
ИК СО РАН, Новосибирск

Нанокластеры металлов обладают уникальными свойствами и представляют большой интерес как для фундаментальных, так и прикладных исследований. В частности, катализаторы Pt/ γ -Al₂O₃ могут содержать суб-нанокластеры Pt (размер <1 нм) и широко используются в промышленности. В нашей работе мы подробно исследовали взаимодействие таких кластеров с водородом, применяя, в основном, хемосорбционные методы и термодесорбцию, поскольку большинство физических методов не позволяют детектировать адсорбированный водород. Для сравнения использованы образцы, содержавшие «обычные» наночастицы Pt (размер 2-3 нм), нанесенные на SiO₂ и TiO₂. Оказалось, что система Pt/ γ -Al₂O₃ способна претерпевать сильные изменения даже при слабых изменениях условий восстановительной обработки. На рис. 1 приведены примеры кривых ТПД-H₂, демонстрирующие высокую чувствительность данного метода. Результаты свидетельствуют, что адсорбция водорода на ультрадисперсных образцах Pt/ γ -Al₂O₃ в области относительно низких температур (200-500 К) является активированной и вызывает динамические изменения в структуре нанокластеров Pt. При более высокой температуре это сопровождается структурными изменениями и на границе раздела металл-носитель. Важно, что степень и характер протекающих процессов зависят от парциальных давлений H₂ и H₂O, что обеспечивает обратимость процессов. Результаты позволяют объяснить устойчивость нанесенных нанокластеров к спеканию и указать причины отмечавшихся ранее необычных эффектов высокотемпературных обработок, а также эффектов «памяти» в катализе.

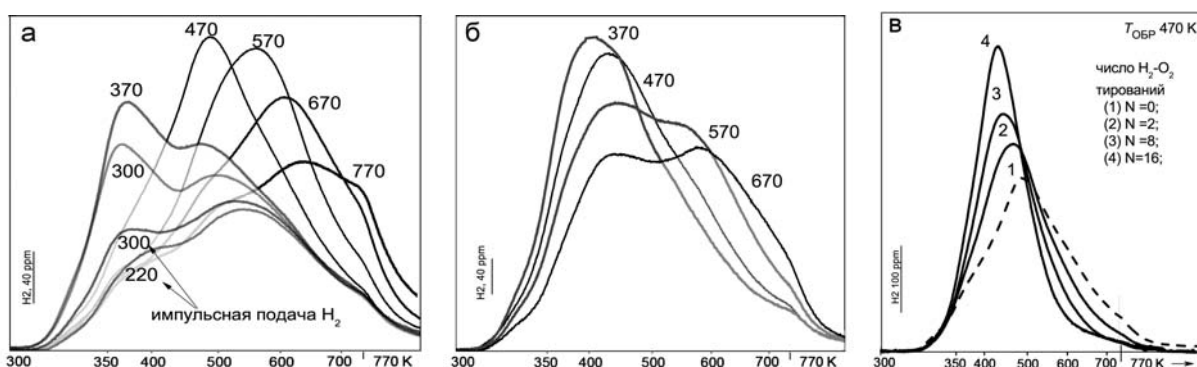


Рис.1. Профили ТПД-H₂ для образца 1%Pt/ γ -Al₂O₃ после обработок в H₂ при различной температуре (T_{ОБР}, указана в кельвинах возле кривых) в «сухих» условиях (а) и в присутствии H₂O (б,в). За некоторым исключением, обработки проведены в токе H₂; вода вводилась посредством H₂/O₂ титрований.

Стендовые доклады

Детектирование паров толуола сенсором на основе упорядоченных наносфер полистирола.

Абдуллаев С.Д.¹, Козлов А.А.¹, Аксенов А.С.¹, Иванов А.В.², Флид В.Р.¹
МТУ (МИТХТ), г. Москва.

МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, г. Москва

Фотонные кристаллы – материалы, обладающие запрещенными и разрешенными зонами для определенных энергии фотонов, за счет своей периодической структуры, характеризуемой периодическим изменением показателя преломления. Принцип работы сенсоров на основе фотонных кристаллов заключается в изменении периода кристаллической решетки фотонного кристалла при взаимодействии его с аналитом, в результате взаимодействия происходит изменение цвета сенсора (детектируемое визуально), что делает метод привлекательным для создания аналитических тест-систем токсических веществ, не требующих специального оборудования.

Фотонный кристалл формировался методом самоорганизации, путем испарения капли водной суспензии монодисперсных полистирольных наносфер размером 230 нм на подложке из полиэтилентерефталата. В результате образовывались наноструктуры с регулярной упаковкой, максимумы диффузного и зеркального отражения лежат в области 520-540 нм и полушириной спектров зеркального отражения 25 нм.

Полученные материалы были использованы в качестве сенсоров на неполярные токсические растворители, в частности на пары толуола, капля толуола наносилась в закрытый объем, куда также помещался сенсорный материал. В результате, в течение минуты происходило изменение окраски сенсорного материала с зеленого на красный, что соответствует сдвигу максимумов спектров диффузного отражения в область 610-620 нм. Визуально представленным методом можно обнаружить $2 \cdot 10^{-6}$ моль толуола

Особенности влияния электрического поля на измерения, проводимые с помощью пьезокварцевых датчиков

Ю.К. Алешин, М.А. Сивков
МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва

Высококочувствительный пьезосенсор, погруженный в жидкость с диэлектрической проницаемостью ϵ , представляет собой конденсатор, состоящий из двух цилиндрических металлических электродов с ограниченными размерами, между которыми находится пьезокварц. Для точного определения статической емкости ПКР численными методами решалась задача Лапласа со смешанными граничными условиями. Емкость конденсатора представлялась в виде

$$C = C_0(1 + \Delta C), \quad (2)$$

где $C_0 = \frac{\epsilon_0 \epsilon \pi a^2 d}{h}$, а ΔC – дополнительная емкость, появляющаяся в результате воздействия краевого электрического поля. Результаты вычисления ΔC хорошо аппроксимируются формулой

$$\Delta C = 1.32 \cdot \exp\left(2.2 \log\left(\frac{d}{a}\right)\right), \quad (3)$$

В эксперименте производились измерения ухода частоты ПКР-датчиков разных радиусов, но одной толщины $d = 15 \cdot 10^{-5}$ м, с одной базовой частотой, при погружении в воду одного электрода или обоих электродов.

Для отношения частот последовательного резонанса можно записать:

$$\frac{f_1^2}{f_2^2} = \frac{C_2}{C_1} = \frac{1 + \beta \epsilon_a \Delta C}{1 + \Delta C}, \quad (4)$$

Здесь f_1 – значение резонансной частоты ПКР в воздухе, f_2 – частота резонатора, полностью погруженного в жидкость, а C_1 и C_2 – соответствующие значения емкостей, а β – безразмерный коэффициент, зависящий от методики измерения.

Из этих соотношений находим коэффициент β .

Измерения частоты проводились многократно для каждой жидкости. Данные и полученные из них значения β и ΔC приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Радиус a , м	ΔC	Вид измерения	f генерации, МГц	Δf , кГц	β
$1,78 \cdot 10^{-3}$	0,254	На воздухе	9,97952	-	-
$1,78 \cdot 10^{-3}$	-	1 электрод в воде	9,97311	6,41	0.0127240
$1,78 \cdot 10^{-3}$	-	2 электрода в воде	9,961945	17,575	0.0127761
$3,34 \cdot 10^{-3}$	0,318	На воздухе	9,976324	-	-

$3,34 \cdot 10^{-3}$	-	1 электрод в воде	9,968634	7,69	0.0127246
$3,34 \cdot 10^{-3}$	-	2 электрода в воде	9.957906	18,418	0.0127691

Как видно из таблицы, при изменении значения ΔC на 25%, коэффициент β изменился менее чем на 0,15%. Таким образом можно сделать вывод, что его значение мало зависит от величины электродов, а является инвариантом для данной методики измерений.

Диспергирование фуллерена в водной среде приводит к его гидроксигированию и появлению защитной оболочки вокруг сформировавшихся кластеров

*Андреев С.М., Шабанова Д.Д., Шатилов А.А., Барабошкина Е.Н.,
Шершакова Н.Н., Хаитов М.Р.*

ФГБУ «ГНЦ Институт иммунологии» ФМБА России, Москва

Несмотря на масштабные исследования водных дисперсий фуллерена, механизм стабилизации коллоидных состояний фуллерена до сих пор мало изучен. Ранее [1] нами был описан простой способ получения водных дисперсий фуллерена C_{60} , dnC_{60} , пригодных для использования в биомедицинских целях, основанный на исчерпывающем диализе раствора C_{60} в водно-N-метилпирролидоновой смеси. В этой работе нами приводится экспериментальное доказательство гидроксигирования молекул фуллерена во время их перехода из органической в водную фазу, и оцениваются защитные свойства водной оболочки, окружающей фуллереновые кластеры, против химической атаки втестовой реакции. Показано, что обработка фуллерена C_{60} в органической среде смесью NaOH и гидроокисью тетраэтиламмония приводит к образованию фуллеренола, тогда как дисперсия фуллерена в воде, dnC_{60} , полностью устойчива к этой обработке. Водная оболочка вокруг частиц фуллерена не удаляется при высушивании dnC_{60} в высоком вакууме. Мы, как и ряд других исследователей, предполагаем, что гидроксигирование молекул фуллерена, наряду с отрицательным зарядом, является общим механизмом стабилизации его коллоидных состояний. Стабильность dnC_{60} в водно-солевой (физиологической) среде можно эффективно повысить, используя, в качестве добавки, амфифильные полимеры, плуроники, и в частности, плуроник F-127. Последний факт очень важен в связи с применением dnC_{60} в качестве противовоспалительного средства, в частности против атопического дерматита [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» (соглашение № 14.604.21.0059 от 27 июня 2014, уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI60414X0059).

[1] Andreev S., Purgina D., Bashkatova E., et al. Study of Fullerene Aqueous Dispersion Prepared by Novel Dialysis Method: Simple Way to Fullerene Aqueous Solution. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2015, 23(9):792-800.

[2] Shershakova N., Baraboshkina E., Andreev S., et al. Anti-inflammatory effect of fullerene C_{60} in a mice model of atopic dermatitis, *Journal of Nanobiotechnology* 14 (2016) 1483-1493, doi: 10.1186/s12951-016-0159-z.

Особенности протекания риформинга органических субстратов на пористых мембранно-каталитических мембранах. Интегрированный мембранный реактор для получения ультрачистого водорода

Антонов Д.О.¹, Федотов А.С.¹, Цодиков М.В.¹, Уваров В.И.²

1.ИНХС РАН, Москва

2.ИСМАН, Черноголовка,

Разработан оригинальный пористый керамический каталитический конвертер для осуществления высокоскоростной конверсии органических субстратов, а именно: процессов парового и углекислотного риформинга метана, этанола, диметилового эфира (ДМЭ) и продуктов ферментации в синтез-газ; паровой конверсии монооксида углерода для получения очищенного водорода. Конвертер изготавливается методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) из высокодисперсных порошков никеля, содержащего до 5% алюминия, добавленного плазмохимическим способом, и оксида кобальта (II, III).

Показано, что химические превращения в каналах пористого керамического каталитического конвертера протекают значительно более интенсивно, чем в традиционном реакторе со стационарным слоем насыпного катализатора, что в первом случае, согласно данным кинетических исследований, является следствием улучшенного массо- и теплообмена. Так в процессе углекислотного риформинга метана (УРМ) на конвертере с эквивалентным соотношением никель-кобальтовых компонентов обнаружен синергетический эффект возрастания каталитической активности. Производительность по синтез-газу на данном образце составила 85000 л/ч·дм³, в то время, как на гранулах это значение было примерно на порядок ниже.

С целью получения чистого водорода, разработан гибридный мембранно-каталитический реактор для совместного получения синтез-газа и чистого водорода, в котором в канал пористого керамического каталитического конвертера интегрирована спираль водородселективной мембраны, состава Pd(94%)-Ru(6%). Конструкция реактора позволяет проводить процесс высокоэффективного парового/углекислотного риформинга органических субстратов и синтетических топлив в синтез-газ совместно с извлечением *in situ* водорода.

Работа проводится при поддержке гранта Министерства образования и науки РФ (Соглашение №14.607.21.0033).

Изучение превращения органической массы лигнина при СВЧ - стимулировании методами колебательной спектроскопии

Арапова О.В., Цодиков М.В., Бондаренко Г.Н.
ИНХС РАН, Москва

Методами колебательной спектроскопии изучено превращение лигнина под влиянием СВЧ - излучения. Показано, что при микроволновом нагреве лигнина в токе CO_2 основным продуктом превращения является синтез-газ с соотношением $\text{CO}/\text{H}_2 \sim 1$, причем в присутствии никеля превращение лигнина происходит в 2-3 раза эффективнее, чем для образцов лигнина, не содержащих Ni. Никель на поверхность лигнина наносили пропиткой 1) из водного раствора ацетата никеля; 2) металлического никеля из коллоидного органического раствора.

Для изучения твердых продуктов превращения лигнина использовали метод ИК - спектроскопии в режиме поглощения, метод КР спектроскопии, а также метод высокотемпературной ИК спектроскопии диффузного отражения *in situ* (ИКДО). Для количественной оценки относительного содержания различных функциональных групп применялась методика введения внутреннего стандарта. Показано, что для образцов с содержанием 1,5 масс.% Ni в лигнине после СВЧ – обработки сохраняется не более 10% алкильных групп и не более 20% ароматических колец относительно исходного лигнина. Простых эфирных связей С-О-С в превращенном остатке лигнина сохраняется около 30-40%. Полученные данные хорошо сопоставимы с результатами углекислотного риформинга лигнина по выходу целевых продуктов H_2/CO . По данным КР спектроскопии в продуктах превращения лигнина образуются конденсированные ароматические кольца в виде графитоподобных частиц.

Исследование спектров ИКДО проводили в ходе нагрева образца в диапазоне температур 25-450 °С в токе аргона или CO_2 в присутствии и в отсутствии никеля. Показано, что ни в одном из спектральных экспериментов ИКДО не были зафиксированы даже следовые количества СО, который наряду с H_2 является основным продуктом углекислотного риформинга лигнина при СВЧ - излучении. Обнаружено выделение на поверхности лигнина смеси ванилиновой кислоты и ванилинового спирта.

Система квантовых точек CdS-Ag₂S

Бездетко Ю.С., Ключев В.Г., Артемова Е.С.
ВГУ, Воронеж

В настоящее время идет поиск новых флуоресцентных материалов, отличающихся высокой фотохимической стабильностью, которые могут найти свое применение в записи оптической информации, в лазерной технике, биомедицине в качестве люминесцентных меток и в других областях.

Квантовые точки (КТ) сульфида кадмия с добавлением серебра, были получены в процессе трехструйного синтеза по методу золь-гель технологии. В реактор, содержащий расплавленную желатину, трехканальным перистальтическим насосом подавались водные растворы растворимых солей CdBr₂, Na₂S и AgNO₃. Образовавшаяся эмульсия поливалась на стеклянные подложки и высушивалась. Серебро вводилось относительно сульфида кадмия в мольных долях (моль.д.) $C_v = \nu(\text{Ag}) / \nu(\text{CdS})$. C_v менялось в диапазоне от 10⁻² до 1.

Анализ ПЭМ изображений показал, что размеры полученных КТ меняются в диапазоне от 1.2 нм до 4.4 нм. Проанализировав спектры поглощения и дифрактограммы (результаты исследований получены на оборудовании ЦКП НО ВГУ), обнаружили наличие не только КТ сульфида кадмия (CdS), но и присутствие КТ сульфида серебра (Ag₂S). Твердый раствор они образовать не могут, так как их кристаллические решетки принципиально разные (гексагональная у CdS и моноклинная у Ag₂S).

При введении в эмульсию раствора азотнокислого серебра ширина спектра люминесценции в видимой области не изменяется, а интенсивность увеличивается. При значении $C_v = 10^{-1}$ и более максимум спектра сдвигается с $\lambda_{\text{max}1} = 560$ нм к $\lambda_{\text{max}2} = 610$ нм. В то же время, с увеличением количества вводимого в эмульсию серебра возрастает интенсивность ИК люминесценции при $\lambda = 1170$ нм.

Таким образом, варьируя концентрацию примеси серебра при синтезе КТ CdS, можно получать образцы, имеющие две полосы люминесценции: в видимой области – полосу люминесценции КТ CdS в диапазоне 550 – 620 нм, а в ближней ИК области – полосу люминесценции КТ Ag₂S в диапазоне 1100 – 1300 нм.

О природе расширения богатого предела распространения ламинарного пламени в смесях насыщенных углеводородов C1-C3 с воздухом с ростом начального давления

Бунев В.А., Шварцберг В.М., Бабкин В.С.
ИХКГ СО РАН, г. Новосибирск

До настоящего времени в проблеме пределов распространения пламени существует ряд вопросов, которые необходимо решить. Один из них связан с различием в поведении пламен вблизи нижнего и верхнего пределов в смесях пропана с воздухом при повышенных давлениях. Ранее численными методами было показано, что при устойчивом горении очень богатых смесей метана с воздухом при высоких давлениях развивается более низкая равновесная температура по сравнению с бедными смесями, что обусловлено развитием сверхадиабатических температур в зоне богатых пламен.

Ранее явление сверхадиабатических температур в богатых смесях было исследовано методом численного моделирования [1]. Авторы [1] связывают появление сверхадиабатических температур с образованием в пламенах сверхравновесной концентрации воды. Это объясняется тем, что в условиях дефицита кислорода в пламени при образовании одного моля воды с расчетом на один атом кислорода выделяется больше тепла, чем на один моль диоксида углерода.

В настоящей работе методом численного моделирования были изучены особенности химии горения богатых пламен пропан/воздух при повышенном давлении и выявлены причины возникновения сверхадиабатических температур. Численное моделирование показало, что вблизи богатого предела распространения пламени в смесях пропана с воздухом при повышенных давлениях максимальная температура во фронте превышает равновесное адиабатическое значение на 300-350 К. Значительное расширение богатого предела с повышением начального давления обусловлено развитием в пламени богатых смесей пропана температур, превышающих равновесное значение.

Сделано предположение, что природа расширения богатого предела идентична для углеводородов метана, этана и пропана

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований № 14-03-01027-а.

1. Бунев В.А., Большова Т.А., Бабкин В.С. О природе верхнего предела распространения ламинарного пламени в метановоздушных смесях при высоких давлениях // ДАН. - 2013. - Т. 452, № 1. - С. 52-54.

Модификация цеолитных катализаторов соединениями молибдена для интенсификации реакций гидрирования в процессе каталитического крекинга

*Бабкин Ю.А., Паланкоев Т.А., Дементьев К.И., Хаджиев С.Н.
ИНХС РАН, Москва.*

В качестве перспективного подхода к переработке тяжелых фракций нефтей предложено модифицирование цеолитных катализаторов каталитического крекинга соединениями молибдена с целью насыщения непредельных соединений за счет внутренних ресурсов водорода в сырье. В работе изучалось два типа модификаторов: карбид молибдена и сульфид молибдена в наноразмерной форме, наносимый в условиях синтеза *in situ* из микроэмульсий.

Для приготовления молибденосодержащих микроэмульсий в качестве прекурсора использовался раствор тиомолибдата аммония, а в качестве дисперсионной среды – гидроочищенный вакуумный дистиллят. С применением смеси ПАВ ОП-7 и SPAN-80 удалось получить микроэмульсию с диаметром частиц дисперсной фазы 67-103 нм. Приготовленная эмульсия была использована для модифицирования катализатора крекинга, представляющего собой цеолит RENU, нанесенный на алюмосиликатную матрицу. В процессе крекинга вакуумного дистиллята полученный катализатор проявил активность в насыщении непредельных соединений за счет внутренних ресурсов водорода – выход молекулярного водорода снизился более, чем в два раза (с 4,7% до 2,2% об.). При этом количество олефиновых углеводородов в газе осталось прежним (соотношение олефины/парафины = 2,41), что указывает на вероятное насыщение ароматических соединений. После окислительной регенерации катализатора с переводом сульфида молибдена в оксид выход водорода в процессе крекинга увеличился до первоначального уровня (4,7%). При этом возросла дегидрирующая активность катализатора – соотношение олефины/парафины в газе увеличилось до 3,51.

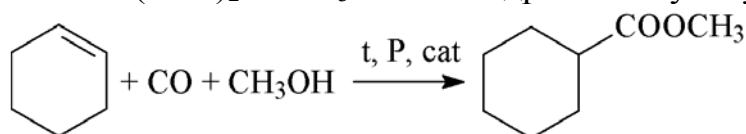
Катализатор, модифицированный карбидом молибдена, был приготовлен путем пропитки раствором парамолибдата аммония с последующей прокалкой и карбидированием. Полученный катализатор проявил заметную дегидрирующую способность, что отражается в существенном увеличении выхода молекулярного водорода – до 12,7% об. Однако соотношение олефины/парафины в газе снизилось до 1,80, что может быть объяснено интенсификацией реакций переноса водорода; высокий выход водорода при этом, вероятно, соответствует конкурирующей реакции дегидрирования нафтенов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 25.

Кинетическая модель гидрокарбометоксилирования циклогексена, катализируемого системой Pd(OAc)₂ – PPh₃ – п-толуолсульфокислота

Баташев С.А., Севостьянова Н.Т., Родионова А.С.
ФГБОУ ВПО «ТГПУ им. Л.Н. Толстого», Тула

Разработка кинетических моделей, отражающих совокупное влияние различных факторов как в области начальных скоростей, так и глубоких конверсий реагентов, представляет практический интерес. В данной работе исследовалось гидрокарбометоксилирование циклогексена при катализе системой Pd(OAc)₂ – PPh₃ – моногидрат п-толуолсульфокислоты (TsOH):



Использование палладиевого катализатора позволяет проводить процесс в мягких условиях с высокими выходами. Реакция не осложняется образованием побочных продуктов. Образующийся эфир может использоваться для получения добавок к топливам и полимерам.

Кинетические исследования проводили в среде толуола при постоянной температуре 378 К. Пробы реакционной массы анализировали методом газожидкостной хроматографии.

В условиях однофакторных экспериментов с варьированием давления CO в диапазоне $(0,25-4,4) \cdot 10^6$ Па и концентраций участников реакции (моль/л): $[C_6H_{10}] = 0,02-0,10$, $[CH_3OH] = 0,05-1,00$, $[Pd(OAc)_2] = (1,0-6,0) \cdot 10^{-3}$, $[PPh_3] = (0,1-9,6) \cdot 10^{-2}$, $[TsOH] = (2,4-6,5) \cdot 10^{-2}$, – были получены значения начальной скорости реакции, которые определяли по тангенсам углов наклона начальных участков кинетических кривых. Полученное ранее кинетическое уравнение реакции, представляющее собой дробно-рациональную функцию, было приведено к линейной форме по отношению к эффективным константам. Оценка констант этого уравнения в программе MS Excel 2010 на основании массива данных по влиянию различных участников реакции на ее скорость позволила получить кинетическую модель:

$$r = \frac{C_M P_{CO} [C_6H_{10}] [TsOH]^2 [CH_3OH]}{\left[(4,63 \pm 0,53) \cdot 10^2 [CH_3OH]^2 + (3,6 \pm 1,4) \cdot 10^{-12} P_{CO}^2 + (2,41 \pm 0,45) \cdot 10^{-8} \frac{P_{CO}}{[PPh_3]} \right]}, \left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{МИН.}} \right]$$

Установлено удовлетворительное соответствие экспериментальных и рассчитанных по кинетической модели значений скорости реакции от области начальных скоростей до глубоких конверсий реагентов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-08-00535-а.

Изучение природы и роли электроноакцепторных центров, образующихся на поверхности MgO в ходе реакции с 1-хлорбутаном

Бедило А.Ф.^{1,2}, Шуваракова Е.И.^{1,2}

1. ИК СО РАН, Новосибирск
2. НТИ МГУДТ, Новосибирск

Образование катион-радикалов при адсорбции донорных ароматических молекул на поверхности оксидных и цеолитных катализаторов хорошо известно. Однако природа активных электроноакцепторных центров, ответственных за протекание этого процесса, остается неясной. В настоящей работе были исследованы электроноакцепторные центры, образующиеся на поверхности высокодисперсного MgO в ходе реакции дегидрохлорирования 1-хлорбутана, и проведено их квантовохимическое моделирование.

Было обнаружено, что каталитическая активность MgO заметно возрастает по мере протекания реакции дегидрохлорирования 1-хлорбутана, которая сопровождается модифицированием поверхности и объема ионами хлора. При этом концентрация слабых электроноакцепторных центров, тестируемых по ионизации перилена, заметно возросла по мере хлорирования, и наблюдалась хорошая корреляция между их концентрацией и каталитической активностью.

Была предложена модель возможного строения электроноакцепторных центров на поверхности MgO, модифицированной хлором. Согласно этой модели они образуются в результате гетеролитической хемосорбции HCl на поверхности частично хлорированного MgO с разделением ионов на значительное расстояние. Образующиеся протонированные центры представляются нам гетерогенным аналогом протонированных молекул растворителя, являющихся активными частицами в гомогенном кислотном катализе.

Нами было проведено моделирование положительно заряженных кластеров, моделирующих такие центры, методом функционала плотности, которое показало, что они действительно обладают значительным сродством к электрону 4,5 - 7 эВ в зависимости от степени замещения кислорода на хлор. При этом было показано, что сродство к электрону заметно растет по мере модифицирования хлором поверхности вблизи места локализации протона. Было проведено квантовохимическое моделирование процесса дегидрохлорирования 1-хлорбутана, и было показано, что электроноакцепторные центры со сродством к электрону выше 6 эВ способны инициировать этот процесс путем отрыва иона хлора с энергией активации близкой к экспериментальной.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Грант 15-03-08070-а).

Триpletные фотосенсибилизаторы на основе комплексов ксантеновых красителей с водорастворимыми поликатионным производным фуллерена C₆₀

*Белик А.Ю., Рыбкин А.Ю., Горячев Н.С., Воронов И.И.,
Трошин П.А., Котельников А.И.*

Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка

В настоящее время большое внимание уделяется исследованию tripletных фотосенсибилизаторов (ФС) из-за широкой сферы их применения в фотокатализе, фотовольтаике, фотополимеризации и фотодинамической терапии. Для этих целей в качестве tripletных фотосенсибилизаторов обычно используются комплексы переходных металлов из-за высокой эффективности процесса интеркомбинационной конверсии. Однако данные комплексы имеют ряд значительных недостатков: слабое поглощение в видимой области спектра, высокая стоимость и пр.

С этой точки зрения перспективно использование фуллеренов в качестве ФС, так как при возбуждении квантом света фуллерен с вероятностью близкой к единице переходит в возбужденное tripletное состояние. Однако слабое поглощение исходного C₆₀ в видимой области спектра делает проблематичным применение нативного C₆₀ в качестве ФС. Перспективным путем создания нового типа ФС может быть объединение фуллерена и подходящего красителя, хорошо поглощающего в красной области спектра и способного передать возбуждение или электрон на ядро фуллерена.

В настоящей работе методами спектрофотометрии, стационарной и кинетической флуориметрии показано, что ксантеновые красители флуоресцеин, эозин Y и эритрозин образуют в водном растворе комплексы с поликатионным производным фуллерена за счет электростатических взаимодействий. Обнаружено, что в структуре этих комплексов синглетные возбужденные состояния красителей эффективно тушатся за счет переноса возбуждения или электрона с красителя на ядро фуллерена. Фотодинамическая активность комплекса значительно превышает активность красителя или производного фуллерена как индивидуальных соединений. Повышается также фотостабильность красителя в составе комплекса. Данные эффекты позволяют прогнозировать создание гибридных ФС нового поколения с использованием красителей, возбуждаемых только в синглетное состояние, что значительно расширяет возможности направленного дизайна таких гибридных структур.

Исследования поддержаны Программой Президиума РАН №1 «Наноструктуры: физика, химия, биология, основы технологий» и грантом РФФИ № 16-34-01156 мол_а.

Электрореология суспензий трубчатых и слоистых глин в полидиметилсилоксановом масле

Белоусов С.И.^{1,2}, Столярова Д.Ю.^{2,3}, Чвалун С.Н.^{2,3}

1. НИФХИ им.Л.Я.Карпова, г.Москва
2. НИЦ «Курчатовский институт», г.Москва
3. ИСПМ РАН, г.Москва

К электрореологическим жидкостям (ЭРЖ) относятся суспензии, состоящие из жидкой непроводящей среды и твердой дисперсной фазы с высокой диэлектрической проницаемостью. ЭРЖ под действием электрического поля мгновенно (порядка миллисекунд) переходят из вязкого в упругое состояние. ЭРЖ применяются в различных устройствах в качестве рабочих тел.

Предметом исследования служили образцы суспензий слоистых – монтмориллонит (ММТ), и трубчатых – галлуазит (ГАЛ) алюмосиликатных наноглин в полидиметилсилоксановом масле. Внешний диаметр трубок ГАЛ составляет 10 – 150 нм, внутренний диаметр 10 – 15 нм, длина трубки порядка 1000 нм. ММТ минерал со слоистой структурой, принадлежащей к группе смектитов. Частицы ММТ, состоят из агломератов пачек параллельно сложенных пластин. Толщина пластин около 1 нм, боковые размеры от 30 нм, до нескольких микрон. ГАЛ и ММТ склонны к интеркаляции и эксфолиации на отдельные слои в водных, органических и полимерных средах. В работе исследованы образцы суспензий ММТ и ГАЛ с различным межплоскостным расстоянием: Cloisite 30B – 1,85 нм, Nanofil SE3010 – 3,15 нм, Cloisite Na⁺ – 1,17 нм и ГАЛ (Halloysite nanoclay CAS 1332-5-7) с характеристическим отношением многостенной нанотрубки L/D=14-100, межплоскостным расстоянием 1 нм. Варьируя концентрацию и вид модификации ММТ и ГАЛ, были получены системы с различными электрореологическими и диэлектрическими характеристиками.

Суспензии исследовали методами ротационной вискозиметрии с электрореологической приставкой высокого напряжения, диэлектрической спектроскопии и рентгеноструктурным анализом в больших и малых углах. Показано значительное влияние форм-фактора частиц на электрореологический отклик. Так пределы текучести суспензий с ГАЛ трубчатой структуры превышают пределы текучести ММТ суспензий со слоистой структурой в несколько раз. В докладе обсуждается механизм наблюдаемого явления.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, проект 15-03-01121 А.

Исследование люминесценции фотосенсибилизатора Радахлорин в зависимости от количества кислорода в водном растворе.

*Д.М. Бельтюкова^{1,2}, В.П. Белик¹, О.С. Васютинский¹, М.В. Петренко¹,
М.А. Петров^{1,2}, И.В. Семенова¹*

¹ФТИ им. А.Ф.Иоффе, Санкт-Петербург

²СПбПУ, Санкт-Петербург

В настоящее время диагностируется все большее число случаев онкологических заболеваний. Одним из методов лечения этих заболеваний является фотодинамическая терапия, суть которой заключается в уничтожении злокачественных клеток с помощью активных форм кислорода. Для образования синглетного кислорода в клетках используются специальные вещества - фотосенсибилизаторы (ФС). Изучение фотофизических свойств ФС, а также эффективность фотосенсибилизированной генерации синглетного кислорода является актуальной задачей.

В данной работе был исследован спектр люминесценции ФС Радахлорин в водном растворе в диапазоне 600 – 1350 нм при возбуждении полупроводниковым лазером с длиной волны 405 нм. Эксперимент строился на базе монохроматора МДР-12, оснащенного дифракционной решеткой 600 штр./мм с рабочей спектральной областью 600 – 2000 нм. В области 930 – 1350 нм регистрация излучения люминесценции осуществлялась инфракрасным ФЭУ Hamamatsu NIR-PMT H10330B-45 в режиме счета фотонов. В области 550 – 1000 нм излучение регистрировалось кремниевым фотодиодом SPD-100. Область спектра 930 - 1000 нм, перекрываемая обоими детекторами, использовалась для сшивки результатов измерений и нормировки на значения измерений ФЭУ. Вторая часть эксперимента заключалась в наблюдении изменения сигнала фосфоресценции синглетного кислорода при различной концентрации кислорода в растворе. Концентрация кислорода контролировалась оксиметром и изменялась в диапазоне от 2 до 16 мг/л.

В результате работы был построен полный спектр люминесценции водного раствора ФС Радахлорин. Было показано, что максимум излучения фосфоресценции Радахлорина находится на длине волны 940 нм. Пик излучения фосфоресценции синглетного кислорода с максимумом на 1270 нм находится на склоне пика фосфоресценции ФС, относительный вклад синглетного кислорода в общий сигнал на этой длине волны составляет 39 %. При увеличении концентрации растворенного кислорода растет сигнал фосфоресценции синглетного кислорода.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 14-13-00266.

Особенности радикальной полимеризации диакрилата полиэтиленгликоля в электролитных наноконпозициях

Березин М.П.¹, Байбуртли А.В.², Хатмуллина К.Г.¹

1. ИПХФ РАН, г. Черноголовка
2. БГПУ им. М.Акумлы, г. Уфа

Ди(мет)акрилаты поли(этиленгликоля) широко используются для создания сетчатой полимерной матрицы при получении твердых полимерных электролитов, в том числе и с использованием различных неорганических наполнителей (Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2). Наночастицы вводят в композицию, как для улучшения ионной проводимости, так и для повышения физико-механических свойств композитных полимерных электролитов. В этой связи несомненный интерес представляет изучение влияния компонентов электролита на кинетику радикальной полимеризации диакрилата.

Цель данной работы заключалась в исследовании кинетики радикальной полимеризации диакрилата полиэтиленгликоля ($M_n=575$) (ДАк-ПЭГ) в среде жидкого электролита (1М LiBF_4 в гамма-бутиролактоне (ГБЛ)) в зависимости от содержания наполнителя диоксида кремния, SiO_2 (марки AEROSIL 380, средняя величина частиц 7 нм) методом изотермической микрокалориметрии. В качестве инициатора использовали пероксид бензоила (ПБ). Установлено, что процесс полимеризации наноконпозиции протекает до предельной конверсии вне зависимости от состава композиции. При этом наблюдается экстремальная зависимость скорости полимеризации от концентрации SiO_2 с двумя максимумами при 2 и 6%, рис. 1. Такая зависимость сохраняется на всем протяжении полимеризационного процесса.

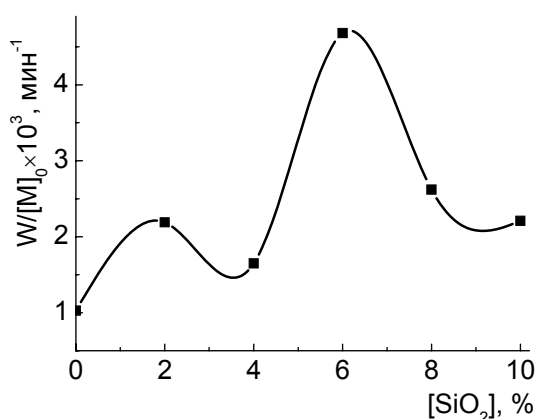


Рис. 1. Зависимость начальной скорости полимеризации акрилатной композиции от содержания SiO_2 . ДАк-ПЭГ -15, ПБ-1, (1М LiBF_4 в ГБЛ) - 84-74; SiO_2 - 0-10 масс.%. $T=60^\circ\text{C}$.

Влияние структуры катиона, природы гидропероксида и растворителя в процессе образования комплекса гидропероксид -бромид тетраалкиаммония

Берестнева Ю.В.¹, Ракша Е.В.¹, Туровский Н.А.²

¹Государственное учреждение «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», Донецк

²Донецкий национальный университет, Донецк

На основе совместного анализа экспериментальных и рассчитанных значений химических сдвигов ядер ^1H и ^{13}C гидропероксида *трет*-бутила предложен подход к выбору вероятной структуры комплекса гидропероксид - бромид тетраалкиламмония (Alk_4NBr) по результатам молекулярного моделирования.

Экспериментально показано влияние структуры катиона тетраалкиламмония, природы гидропероксида и растворителя на термодинамические параметры образования комплекса гидропероксид - Alk_4NBr . Как в хлороформе, так и в ацетонитриле наблюдается уменьшение абсолютного значения значения энтальпии и свободной энергии Гиббса комплексообразования при увеличении собственного объема катиона соли (Рис. 1). Величина ΔG_{comp} для всех исследованных систем имеет небольшое отрицательное значение и лежит в пределах $-1.5 \div -4.8$ кДж·моль⁻¹. Такие значения свободной энергии Гиббса позволяют допустить образование супрамолекулярных комплексов, сопровождающихся существенной структурной реорганизацией одного или обоих реагентов. При этом часть энергии невалентных взаимодействий реагентов расходуется на эти изменения структуры. Поэтому можно предположить наличие структурной реорганизации гидропероксидов в процессе образования комплексов с бромидом тетраалкиламмония.

Квантовохимически показано, что учет комбинированного действия ионов Alk_4NBr при образовании комплексов гидропероксид - Alk_4NBr является необходимым.

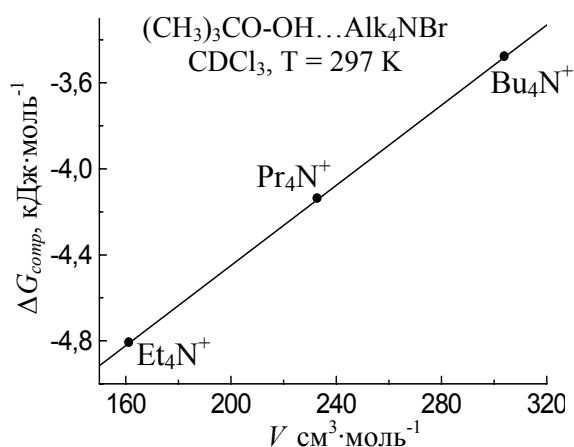


Рис. 1. Зависимости свободной энергии Гиббса образования комплекса $(\text{CH}_3)_3\text{CO-OH} \dots \text{Alk}_4\text{NBr}$ от собственного объема катиона (V) Alk_4NBr (CDCl_3 , $T = 297$ K)

Углеродные наноматериалы на основе соединений соинтеркалирования графита акцепторного типа

Ракиша Е.В., Берестнева Ю.В., Вишневецкий В.Ю., Вдовиченко А.Н.,
Савоськин М.В.

Государственное учреждение «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», Донецк

Получены новые бинарные и тройные соединения соинтеркалирования графита (ССГ) при внедрении в нитрат графита органических веществ: 1,4-диоксана, этилформиата, уксусной кислоты, этилацетата, N, N-диметилацетамида.

С помощью рентгенофазового анализа показано, что полученные вещества представляют собой ССГ IV стадии (α -фаза) и II стадии (β -фаза). Исходя из значения межплоскостного расстояния графита ($d=0,336$ Е) и стадии интеркалирования, определены периоды идентичности (I_c , Е) полученных соединений, а также высота заполненного интеркалантом межслоевого пространства (d_i , Е).

Для серии продуктов соинтеркалирования с этилформиатом и другими органическими соединениями IV стадии (α -фаза) наблюдается линейная зависимость коэффициента вспучивания от величины d_i (рис. 1).

Примечательно, что частицы тройных соединений соинтеркалирования на основе нитрата графита и смесей этилформиат : уксусная кислота и этилформиат : этилацетат, высушенные на воздухе при комнатной температуре демонстрируют вспученную структуру даже без нагревания. Очевидно, в процессе химической обработки таких частиц и их сушки при комнатной температуре происходит так называемое реагентное вспучивание. Причем, в случае использования смеси этилформиат : уксусная кислота реагентное вспучивание более выражено.

Установлено, что обработка ультразвуком в этаноле полученных тройных соединений соинтеркалирования графита позволяет получить графеноподобные наночастицы.

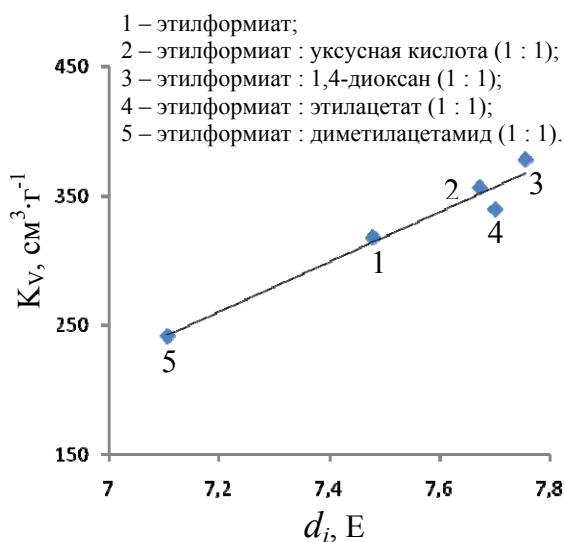


Рис. 1. Зависимость коэффициента вспучивания (K_V) соединений соинтеркалирования графита IV стадии (α -фаза) от высоты

Синтез нанокompозитных материалов для протонпроводящих среднетемпературных мембран

*Беспалко Ю.Н.¹, Павлова С.Н.¹, Садыков В.А.^{1,2}, Кригер Т.А.¹, Чесалов Ю.А.¹,
Уваров Н.Ф.³*

1. Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск
2. Новосибирский Государственный Университет, г. Новосибирск
3. Институт твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск

В последнее время протонпроводящие оксиды интенсивно исследуются в связи с возможностью их использования в различных электрохимических устройствах (топливных элементах, сепараторах и сенсорах водорода и др.). Протонпроводящие мембраны на их основе могут использоваться также для удаления водорода во время проведения каталитических реакций, например, пиролиза или паровой конверсии метана, что способствует увеличению эффективности реакторов.

Для создания нанесенных тонкослойных мембран выделения водорода наиболее перспективными материалами считаются нанокompозиты, состоящие из протонпроводящих оксидов со структурой перовскита или флюорита и металлов (Ni, Cu, Pd) или их сплавов [1]. В данной работе представлены результаты синтеза и исследования композитов, состоящих из ортониобата $\text{La}_{0,99}\text{Ca}_{0,01}\text{NbO}_4$ или вольфрамата $\text{Nd}_{5,5}\text{WO}_{11,25-\delta}$ ($\text{Nd}_{5,5}\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_{11,25-\delta}$) и металлов Ni(Cu) или их сплавов.

Предшественники сложных оксидов синтезировали с использованием модифицированного метода Пекини (ниобат) или цитратного метода (вольфраматы). Для получения нанокристаллических оксидов предшественники подвергали обработке в микроволновой печи циклами: нагрев в течение 40 сек с последующим охлаждением в течение 1 мин. Полученные порошки прокаливали на воздухе при 700-1200 °С. Для получения металлов Ni и Cu, NiO и CuO, полученные из нитратов никеля и меди методом Пекини, восстанавливали в токе H_2 при 350 °С. Нанокompозиты получали обработкой смеси сложных оксидов и металлов Ni и Cu (при соотношении 70:30 вес.%) с добавлением этилового спирта в планетарной мельнице в течение 15 мин. Для измерения протонной проводимости полученные порошки прессовали в таблетки и спекали под воздействием микроволнового излучения в токе гелия при температуре 950 °С. Генезис реальной структуры и текстуры сложных оксидов и нанокompозитов детально исследованы с использованием РФА, Рамановской спектроскопии, РФЭС, ПЭМ высокого разрешения и СЭМ с элементным анализом, проводимость образцов - с помощью спектроскопии импеданса.

[1] Q. Zhang, T. Liu, Zh. Zhu, L. Hao, W. Liu, J. Memb. Sci., V. 415–416, 2012, P. 328–335.

Исследования поддержаны проектом РНФ 16-13-00112, интеграционным проектом II. 2П/V.45-10 СО РАН -НАН Беларуси.

Влияние скорости растяжения на механические характеристики предварительно прокатанных пленок полиэтилентерефталата

Бобров А.В.¹, Баженов С.Л.², Ефимов А.В.³, Гроховская Т.Е.³

1. МПГУ, Москва

2. ИХФ РАН

3. МГУ имени Ломоносова, Москва

Исследовано влияние малых степеней прокатки на распространение шейки и механические свойства пленок аморфного ПЭТФ в области высоких скоростей растяжения.

Известно, что термопластичные полимеры при высоких скоростях растяжения демонстрируют особое механическое поведение, связанное с эффектами разогрева. В непрокатанном ПЭТФ при низких и высоких скоростях растяжения напряжение распространения шейки (σ_d) возрастает при увеличении скорости. При промежуточных скоростях, 20 - 100 мм/мин, σ_d снижается вследствие увеличения температуры переходной зоны с ростом скорости (переход к адиабатическим условиям растяжения). Другим следствием разогрева при высоких скоростях растяжения является интенсивное порообразование в шейке ПЭТФ. Плотность ПЭТФ, вытянутого в шейку при скоростях 500 и 1000 мм/мин падает до значений меньших 1 г/см³ (плотность недеформированного ПЭТФ 1.34 г/см³)

Было установлено, что предварительная прокатка полимера оказывает существенное влияние на характер зависимости напряжения вытяжки от скорости растяжения. Для образцов со степенью прокатки $\lambda = 1.25$ минимум напряжения на зависимости σ_d от V менее глубокий, чем для неориентированных образцов. При $\lambda = 1.5$ минимум практически исчезает и напряжение вытяжки σ_d монотонно возрастает с увеличением скорости.

В работе было также показано, что растяжение прокатанных образцов ПЭТФ с образованием шейки даже при высоких скоростях растяжения, вплоть до 1000 мм/мин, не сопровождается существенным развитием пористости. Уже небольшая предварительная прокатка ПЭТФ, до $\lambda = 1.25$, приводит практически к полному подавлению образования пор при растяжении полимера с высокими скоростями.

В работе установлено, что эти эффекты обусловлены уменьшением степени разогрева при распространении шейки в прокатанных образцах ПЭТФ по сравнению с исходным полимером.

Исследование детонационных наноалмазов с дефектами замещения

Борознин С.В., Запороцкова И.В., Борознина Н.П.
Волгоградский государственный университет, Волгоград

Для исследования наноалмазов с дефектами структуры в виде атомов замещения, нами был смоделирован кластер кристаллической решетки наноалмаза, аналогичный решетке обычного алмаза, с использованием модели молекулярного кластера. Были рассмотрены три типа дефектов: одиночное замещение атома углерода атомом азота; замещение двух соседних атомов С на атомы N; последующая замена одного из атомов N на вакансию. Все дефекты располагались в центре кластера чтобы исключить влияние краевых дефектов.

Анализ данных позволяет сделать вывод, что при введении одиночного атома азота происходит уменьшение энергетической щели за счет появления дополнительных уровней в валентной зоне и зоне проводимости, также как и в случае расположения вакансии рядом с атомом замещения. Однако, при соседнем расположении двух атомов азота происходит увеличение энергетической щели за счет опускания потолка валентной зоны и подъема дна зоны проводимости.

Анализ геометрии системы показал, что не происходит существенного изменения кристаллической структуры, что может быть объяснено сильной связью между атомами углерода в кристалле для случая одиночного замещения. При введении парного дефекта замещения наблюдается незначительное искривление решетки за счет увеличения межатомного расстояния вследствие возникновения связи азот-азот. А в случае соседства атома азота с вакансией наблюдается его выдвигание в сторону вакансии, но из-за сильной связи с остальными соседями, не происходит его отрыва и сильного искажения кристаллической решетки.

Теоретическое моделирование механизмов внутреннего заполнения бороуглеродных нанотрубок

Борознин С.В., Запорожкова И.В., Борознина Н.П., Запорожков П.А.
ВолГУ, Волгоград

Современная промышленность непрерывно ведет поиски новейших материалов в нанометровом диапазоне, которые будут обладать новыми свойствами, применимые в различных сферах. К таким материалам можно отнести бор-углеродные нанотрубки (БУНТ). Особенностью этого соединения является неотличимость по своей геометрической структуре от простых углеродных нанотрубок, кроме того, что вместо идентичных атомов углерода в элементарной ячейке находятся чередующиеся атомы бора. Однако имеются отличия физико-химических свойств, таких как проводимость. Связи С-С в нанотрубке образуют ковалентные связи в решетке, в то время как связь В-С из-за электроотрицательности бора является частично ионной. Это гласит об идентичности бор-углеродных нанотрубок. Это свойство считается преимуществом перед углеродными нанотрубками из-за того, что последние всегда получаются разными, не похожи друг на друга из-за разных хиральностей. Бор-углеродные нанотрубки могут быть как полупроводниками, так и диэлектриками, в зависимости от ширины запрещенной зоны.

Было выполнено моделирование механизмов внутреннего заполнения атомами газовой фазы, внутренней адсорбции на стенки бор-углеродных нанотрубок (БУНТ), а также возможность образования молекул газов внутри нанотрубуленов.

Результаты анализов показали следующее: на внутренней поверхности БУНТ типа BC_3 возможна адсорбция атомов O, H, при этом определяющим фактором является первоначальное расположение атомов внутри тубулена; для образования адсорбционного комплекса «БУНТ-атом водорода» энергетически более выгодным является расположение атома H над атомом B внутренней поверхности трубки; процесс адсорбции атома кислорода к внутренней стенке идет эффективнее, когда он расположен над серединой связи В-С; образование молекулярного кислорода и водорода также возможен, однако, образование молекулы кислорода ведет к разрушению нанотрубулена; возможна внутренняя адсорбция атомарного водорода на внутренней поверхности БУНТ.

Сравнительный анализ сенсорной активности модифицированных углеродных нанотрубок

Борознина Н.П., Борознин С.В., Запороцкова И.В., Запороцков П.А.
ВолГУ, Волгоград

Установлено, что УНТ обладают высокой сорбционной активностью и являются эффективными адсорбентами различных частиц, что делает возможным их применение в качестве химических и биологических сенсоров. Несмотря на имеющиеся эксперименты по созданию карбоксилированных углеродных нанотрубок и исследованию их сенсорной активности в отношении газовых молекул, до настоящего времени слабо изучена активность подобной модифицированной системы в отношении других химических элементов, например, металлов.

Нами было проведено исследование возможности модификации углеродных нанотрубок такими активными группами как карбоксильная (-COOH), амино-группа (-NH₂) и нитро-группа (-NO₂). А также сенсорная активность получившихся систем в отношении атомов щелочных металлов - лития, калия и натрия.

Процесс присоединения активных групп моделировался пошаговым приближением атома углерода активной группы к открытой границе полубесконечной углеродной нанотрубки типа arm-chair и zig-zag. Анализ результатов показал безбарьерное присоединение всех исследуемых групп, а также наличие стабильной химической связи между атомом углерода нанотрубки и атомами углерода и азота активных групп в системе "УНТ - химическая группа".

Проведенные далее исследования сенсорной активности получившейся системы в отношении атомов и ионов натрия, лития и калия заключались в сканировании произвольной поверхности, содержащей подлежащий инициализации атом или ион. Анализ и сравнение получившихся в результате расчетов энергетических кривых позволили установить, что все типы наносистем обладают сенсорной активностью в отношении выбранных металлов. Однако, наиболее высокой сенсорной активностью обладает карбоксильная группа в отношении атома и иона лития.

Расчеты проводились в рамках модели молекулярного кластера с использованием полуэмпирической расчетной схемы MNDO и расчетной схемы DFT.

Углеродные нанотрубки, модифицированные нитро-группой как активные компоненты сенсорных устройств

Борознина Н.П., Борознин С.В., Запороцкова И.В., Запороцков П.А.
ВолГУ, Волгоград

УНТ обладают высокой сорбционной активностью и являются эффективными адсорбентами различных частиц, что делает возможным их применение в качестве химических и биологических сенсоров. Несмотря на имеющиеся эксперименты по созданию карбоксилированных углеродных нанотрубок и исследованию их сенсорной активности в отношении газовых молекул, до настоящего времени слабо изучена активность такой модифицированной системы в отношении других химических элементов, например, металлов.

Был исследован механизм взаимодействия некоторых атомов щелочных металлов (калия, натрия, лития) с краевыми атомом кислорода NO_2 , присоединенной к открытой границе полубесконечной однослойной углеродной нанотрубки (6, 0). Процесс моделировался пошаговым приближением выбранных атомов металлов к атому О функциональной группы. В результате выполненных расчетов были построены профили поверхности потенциальной энергии систем: «нанотрубка + NO_2 – атом металла». Анализ кривых присоединения обнаружил их безбарьерный характер. Каждая кривая имеет минимум, соответствующий образованию связей на определенных расстояниях. Анализ результатов позволил сделать следующий вывод: так как расстояния взаимодействия, соответствующие минимуму на энергетических кривых, довольно велики, можно утверждать, что взаимодействие между атомами функциональной группы и выбранными атомами металлов – слабое вандерваальсовое. Анализ зарядового состояния системы обнаружил, что происходит перенос электронной плотности от атомов металлов к зондовой системе, что увеличивает число носителей и обеспечивает изменение ее электрических свойств.

Также были исследованы сенсорные свойства зонда, выполненного на основе модифицированной нитро-группой углеродной нанотрубки, в отношении атомов и ионов натрия, калия и лития. Изучен процесс сканирования произвольной поверхности, содержащей подлежащий инициализации атом, и определена активность УНТ с краевой функциональной группой в отношении выбранного элемента. Анализ построенных в результате расчётов энергетических кривых взаимодействия установил, что тубулен со специальным образом выбранной функциональной группой становится химически чувствительным в отношении атомов металлов: на кривых присутствует характерный минимум, свидетельствующий об образовании устойчивого взаимодействия атома с нитро-группой.

Сульфированный полинафтоиленбензимидазол и его модификация катионом щелочного металла

*М.И. Бузин, В.Г. Васильев, Г.Г. Никифорова, Н.М. Беломоина,
Е.Г. Булычёва, В.С. Папков*
ИНЭОС РАН, Москва

Среди широкого класса полигетероариленов (ПГА) полинафтоиленбензимидазолы (ПНБИ) обладают наивысшими показателями термо- и теплостойкости, уникальными огне- и хемостойкостью, высокими гидролитической и радиационной устойчивостью. Однако именно этот вид ПГА изучен менее всего. Это объясняется плохой растворимостью ПНБИ в органических растворителях и, как следствие, наличием проблем с их переработкой. Химическая модификация ПНБИ представляется одним из путей к решению этих проблем. Введение в химическую структуру ПНБИ сульфогрупп также представляет значительный интерес как в аспекте получения новых материалов с ценными эксплуатационными характеристиками, так и с точки зрения возможного улучшения растворимости этих полимеров и соответственно нахождения новых путей их переработки. В частности, наличие в ПНБИ SO_3H -группы позволяет проводить реакцию замещения водорода в сульфогруппе на катион щелочного металла и синтезировать на основе сульфированных ПНБИ (СПНБИ) полимерные соли соответствующих ароматических сульфокислот с разнообразными свойствами, зависящими от количества и типа введенного щелочного металла.

Нами впервые разработан метод сульфирования ПНБИ смесью олеума и серной кислоты и получены СПНЮИ с различным содержанием $-\text{SO}_3\text{H}$ групп. СПНБИ с содержанием серы ≥ 5 растворимы в N-МП с образованием стабильных растворов. Было обнаружено, что с возрастанием концентрации полярных сульфогрупп при увеличении степени сульфирования исходного полимера, наблюдается увеличение вязкости растворов СПНБИ в N-МП с уменьшением концентрации. Таким образом, для СПНБИ характерно проявление полиэлектролитного эффекта. Замещение атомов водорода в сульфогруппах на ионы щелочного металла – К проводили путем обработки порошков СПНБИ 5 молярным водным раствором КОН. в гетерогенных условиях. Калиевые соли СПНБИ не растворимы в N-МП. Введение в СПНБИ ионов K^+ приводит к получению иономеров с термостойкостью превышающей термическую стабильность исходного ПНБИ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-03-00624).

Радиологическая характеристика городских почв Юга России

Горбов С.Н., Бураева Е.А., Безуглова О.С., Козырев Д.А., Дергачева Е.А.
Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону

В рамках разнопланового экологического мониторинга проведены исследования содержания радионуклидов в почвах территории Ростовской области – городов Ростов-на-Дону, Аксай и Батайск. Изучали радиоактивность почв естественного сложения и антропогенно-преобразованных почв (АПП), а также зависимость содержания радионуклидов от их физико-химических характеристик, таких как гранулометрический состав, содержание органического вещества и реакции среды.

Удельную активность радионуклидов в нативных и антропогенно-преобразованных почвах региона исследования определяли гамма-спектрометрическим методом радионуклидного анализа с использованием сцинтилляционного спектрометра «Прогресс-гамма».

Удельная активность естественных дозообразующих радионуклидов в исследуемых почвах совпадает с содержанием данных радионуклидов в черноземах Ростовской области в пределах погрешности измерения (10%). С использованием критерия Стьюдента в работе проведено сравнение удельной активности радионуклидов в нативных и антропогенно-преобразованных почвах. Эмпирический критерий Стьюдента $t_{эмп}$ для ^{226}Ra , ^{232}Th и ^{40}K составляет 0,989, 2,887 и 1,038 соответственно. При этом табличное значение критерия Стьюдента $t_{крит}$ для выборки из 132 данных равно 2,576 при доверительном интервале 0,01.

Незначительное превышение удельной активности ^{232}Th в нативных почвах Ростовской агломерации может быть связано как с химическими свойствами данного радионуклида, так и с физико-химическими свойствами почв. Ионы тория эффективно поглощаются тонкодисперсными фракциями глинистых минералов и гуминовой кислотой. В антропогенно-преобразованных почвах содержание гумуса значительно ниже, чем в нативных, что может объяснить более низкую активность тория в данных почвах.

В целом, поглощение тория и радия происходит, в основном, за счет органического вещества и глинистых минералов [1].

Исследование выполнено в рамках проекта № 213.01-2015/002ВГ базовой части внутреннего гранта ЮФУ с использованием оборудования ЦКП «Биотехнология, биомедицина и экологический мониторинг» Южного федерального университета

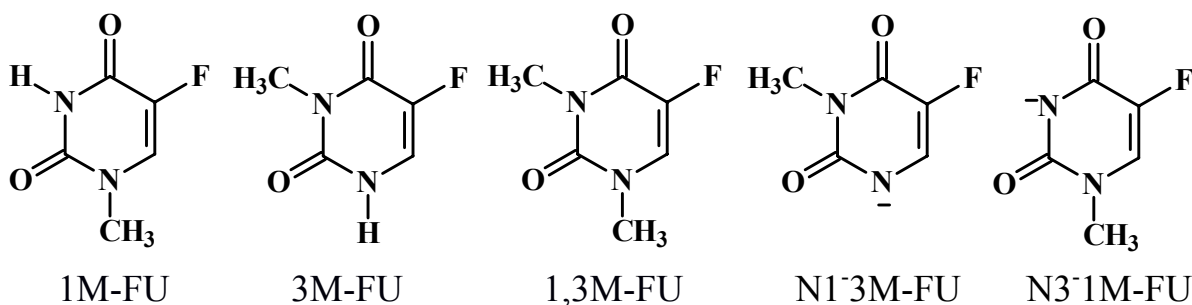
Спектрально-люминесцентное и квантово-химическое исследование молекулярных и анионных форм N-метилпроизводных 5-фторурацила

Буранбаева Р.С., Остахов С.С., Каюмова Р.Р., Овчинников М.Ю., Грабовский С.А., Иванов С.П.

Уфимский институт химии Российской академии наук, Уфа

Целью настоящей работы является определение флуоресцентных параметров молекулярных и анионных форм N-метилпроизводных противоопухолевого препарата - 5-фторурацила (FU), а также установление их взаимосвязи с одним из критериев ароматичности – константой магнитного экранирования.

Впервые зарегистрированы спектры флуоресценции (ФЛ) молекулярных форм FU (рН 7) с максимумами длин волн эмиссии (λ_{em}): 1M-FU = 344 нм, 3M-FU = 348 нм, 1,3M-FU = 342 нм и квантовыми выходами ФЛ (ϕ) $5.2 \cdot 10^{-4}$, $5.3 \cdot 10^{-4}$ и $2.0 \cdot 10^{-4}$, соответственно.



Показано, что для N3⁻ и N1⁻ анионов FU (рН 11) наблюдается батифлорный сдвиг и значительное увеличение ϕ ФЛ: N1⁻3M-FU ($\lambda_{em} = 370$ нм, $\phi = 36.5 \cdot 10^{-4}$), N3⁻1M-FU ($\lambda_{em} = 362$ нм, $\phi = 36.5 \cdot 10^{-4}$), что было интерпретировано, на основании квантово-химических расчетов с использованием методов нестационарной теории функционала плотности, увеличением степени сопряжения в пиримидиновом цикле.

Спектрально-люминесцентные исследования выполнены на оборудовании ЦКП «Химия» УфИХ РАН, а также квантово-химического моделирования на суперкомпьютере ЦКП.

Получение и свойства полимерных материалов на основе термопластичных термостойких полимеров

*Ваганов Г.В., Диденко А.Л., Юдин В.Е., Иванькова Е.М., Попова Е.Н.,
Елоховский В.Ю., Светличный В.М., Москалюк О.А.*
ИВС РАН, Санкт-Петербург

В течение последних трех десятилетий, увеличенная потребность в высокотехнологичных отраслях промышленности (авиационная, аэрокосмическая, судо- и автомобилестроение, микро- и наноэлектроника и приборостроение) является движущей силой для развития новых полимерных систем и материалов сочетающих в себе тепло- и термостойкость с высокими механическими характеристиками. Наиболее привлекательным среди термостойких полимеров является частично-кристаллические полиимиды. Характерной особенностью данных полиимидов является их способность кристаллизоваться из расплава, тем самым позволяет значительно увеличить реальную область рабочих температур, по сравнению с аморфными аналогами.

В представленной работе были получены и исследованы свойства молдингов, волокон и углепластиков на основе частично-кристаллического полиимида и других термопластичных термостойких полимеров. В работе использовали следующие термостойкие полимеры: 1) частично-кристаллический полиимид (РОДФО)ФИ (поли-{{4,4'-бис(4''-N-феноксидифенил)имид 1,3-бис (3',4-дикарбоксифеноксид)бензол}}) синтезированный в ИВС РАН; 2) Аморфный полуэфиримид Ultem-1000 (SABIC Innovative Plastics); 3) Частично-кристаллический полиэфирэфиркетон ПЭЭК (Victrex USA Inc.). 4) частично-кристаллический полифениленсульфид ПФС (Ticona Polymers, Inc.).

Для получения волокон и молдингов использовали двухшнековый микроэкструдер DSM Xplore (Нидерланды) со специальной приставкой DSM Film Device Machine и Micro Injection Moulding Machine, соответственно. Углепластики были получены методом электростатического распыления, порошковой композиции на однонаправленную углеродную ткань Элур П 0,08 (Россия) с последующим каландрированием и прессованием при температуре 360°C.

Исследования термомеханических свойств углепластиков показало, что из всех исследованных термостойких полимеров наивысшей термостойкостью обладают углепластики на основе (Р-ОДФО)ФИ и ПЭЭК. (резкое снижение модуля упругости наблюдается лишь при температуре ~ 320°C).

Работа поддержана российским фондом фундаментальных исследований (грант № 16-03-00501) и российским Министерством образования и науки в рамках государственного контракта № 14.Z50.31.0002.

Изменение структуры и свойств композиционных волокон и пленок на основе ПЭВП при введении нанодисков

*Ваганов Г.В.¹, Иванькова Е.М.¹, Касаткин И.А.², Москалюк О.А.³,
Попова Е.Н.¹, Юдин В.Е.¹*

1. ИВС РАН, Санкт-Петербург
2. СПбГУ, Санкт-Петербург
3. СПбГУТД, Санкт-Петербург

Уже ни для кого не секрет, что структура любого материала оказывает существенное влияние на его механические свойства. Это особенно явно прослеживается на композиционных материалах на основе полимеров. ПЭВП (полиэтилен высокой плотности) принадлежит к числу частично-кристаллических полимеров, и степень совершенства его кристаллической структуры играет важную роль в изменении механических свойств конечных материалов на его основе.

В данной работе были исследованы волокна и пленки, изготовленные из ПЭВП на основе нанокомпозита, наполненного наночастицами в виде углеродные нанодисков. Тонкая структура таких пленок и волокон изучалась с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и большеугловой рентгеновской дифракции (БУР); термический анализ проводился методом ДСК; механические свойства образцов измерялись с помощью разрывной машины INSTRON. Было показано, что количество используемого нанонаполнителя существенно влияет на степень совершенства и ориентацию кристаллитов матрицы ПЭВП, что, в свою очередь, приводит к сильным изменениям механических свойств получаемых материалов. Важно отметить, что эти изменения существенно различаются для волокнистых и пленочных образцов.

БУР эксперименты проводились в Ресурсном центре «Рентгенодифракционные методы исследования» Санкт-Петербургского государственного университета. Работа проводилась при поддержке научно-исследовательского гранта Российского фонда фундаментальных исследований (проект РФФИ № 15-03-06968).

Наноструктурированные порошки системы никель-кадмий

Вальнюкова А.С.^{1,2}, Захаров Ю.А.^{1,2}, Пугачев В.М.¹

1. Кемеровский государственный университет, г. Кемерово

2. ФИЦ УУХ СО РАН, г. Кемерово

В быстроразвивающемся современном мире наноматериалы и нанотехнологии являются одним из наиболее перспективных и востребованных направлений науки, особенно актуальными становятся исследования в области синтеза и анализа наноструктурированных и наноразмерных материалов на основе индивидуальных металлов и их сплавов.

Одним из основных, остающихся неизученными к настоящему времени, относится вопрос о возможности реализации в наноструктурированных системах упорядоченных фаз интерметаллидов. Факторами, препятствующими этому, являются энергонасыщенность и неравновесность таких систем. Так, в ряде биметаллических систем интерметаллиды на фазовых диаграммах являются термически нестабильными и деградируют при невысоких температурах. Система Ni-Cd является интересным объектом исследования, в связи с наличием интерметаллических соединений, составы которых на фазовой диаграмме установлены достаточно надежно.

Получение наноструктурированных порошков Ni-Cd проводили в реакторе открытого типа восстановлением смесей водных растворов солей (нитрат кадмия и хлорид никеля) гидразином в сильнощелочной среде. Составы порошков задавали соотношением солей металлов - прекурсоров.

Фазовый состав, структурные параметры, дисперсность твердых продуктов по ходу процесса восстановления изучены рентгеновскими дифракционными методами, включая анализ малоуглового рассеяния (МУР).

Получение металлического продукта оказалось возможным в достаточно жестких условиях – при кипении реакционной смеси около 420К. Формирование системы Ni-Cd при восстановлении характеризуется наличием индукционного периода. Длительность его зависит от условий реакции – температуры, щелочности реакционной среды, фазового и химического составов промежуточных продуктов - гидроксидов, концентрации восстановителя.

В результате были определены условия получения рентгенографически чистых порошков системы никель-кадмий, изучены особенности их фазового состава и кристаллических структур, а также впервые установлено формирование упорядоченных фаз интерметаллидов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-33-00829 мол_а

Квантово-химическое исследование механизма реакции уксусного ангидрида с трет-бутилгидропероксидом

Варфоломеева В.В., Терентьев А.В.
Самарский университет, г. Самара

В сегодняшней практике сохраняют свою актуальность исследования в области изучения механизмов химических реакций и особенностей промежуточного состояния, направленные на соответствие реальных экспериментальных данных существующим гипотезам. Доказательством пути реакции, образования и накопления промежуточного соединения являются экспериментальные кинетические данные, которые описывают механизм реакции только в свете этих представлений. Многие вопросы, связанные со структурой промежуточных соединений и переходных состояний, расположением активных центров, определением отдельных стадий реакции, протекающих с участием водородно-связанных комплексов различного типа, остаются ещё во многих случаях четко не сформулированными. Такого рода информация для каждого конкретного случая не может быть экспериментально определена. Для правильного подхода, к глубокому пониманию механизма реакции, используют квантово-химические расчёты, которые позволяют понять взаимодействия на молекулярном уровне.

С позиций такого рассмотрения интерес представляет реакция между уксусным ангидридом и *трет*-бутилгидропероксидом. Присоединение по связи C=O уксусного ангидрида приводит к образованию промежуточных соединений различных конфигураций, в том числе водородно-связанных. Были определены два стабильных конформера уксусного ангидрида *гош*- и *анти*-формы. Заселённость *анти*-конформера почти в два раза больше. Энергетический барьер перехода от реагентов к промежуточному соединению значительно ниже у *анти*-конформера. Для выяснения механизма реакции первостепенное значение имеет определение всех типов водородно-связанных комплексов образующихся в реакционной системе и установление их структуры.

В работе методом B97-D3/aug-рс-1 определён возможный механизм реакции и энергия основных и промежуточных состояний. Обсуждена роль межмолекулярной водородной связи (ММВС) C=O...H-O и O...H-O на первой и второй стадиях реакции. Вклад водородных связей в стабилизацию промежуточных продуктов определён методом нековалентных взаимодействий (NCI). Этот метод анализа позволяет разделить и сравнить стабилизирующие силы и отталкивающие взаимодействия в заданной области пространства. Подтверждён автокаталитический характер реакции, связанный с влиянием ММВС, в которую вступает уксусная кислота с промежуточным соединением.

Свойства новых каликс[4]резорцинов с аминокислотными остатками по верхнему ободу

Э.А. Васильева^{1,2}, В.М. Захаров¹, Г.А. Гайнанова¹, Т.Р. Каримова¹, М.Н. Сайфутдинова¹, Е.Л. Гаврилова¹, Л.Я.Захарова^{1,2}, О.Г. Синяшин^{1,2}

¹КНИТУ, Казань

²ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань

Амфифильные каликсарены, имеющие гидрофобные заместители на одном из ободов, являются макроциклическими аналогами ПАВ, поэтому их исследование позволяет оценить влияние геометрии амфифильных молекул на агрегационные свойства.

Сформированы новые супрамолекулярные смешанные системы на основе катионных и анионных ПАВ (цетилтриметиламмоний бромид - ЦТАБ, додецилсульфат натрия – ДСН, гидроксиэтилированных геминальных ПАВ 16-12-16(OH)) и новых амфифильных каликс[4]резорцинов с глициновым остатком по верхнему ободу и гептильным (КР1) или нонильным (КР2) углеводородным радикалом по нижнему ободу. Определены концентрационные пороги существования агрегатов в смешанных системах по отношению к спектральному зонду Судан I и флуоресцентным меткам (пирен и продан). Добавка обоих КР в водные растворы ЦТАБ и ДСН приводит к увеличению критической концентрации агрегации (ККА) по сравнению с критической концентрацией мицеллообразования (ККМ) индивидуальных систем ПАВ. В случае КР2 ККА смешанной системы, найденная методом флуоресцентной спектроскопии, меньше чем в случае КР1. Вероятно, это связано с преобладанием гидрофобного эффекта, несмотря на незначительное различие в длине гидрофобного радикала КР. Методом динамического светорассеяния определены гидродинамические диаметры смешанных систем ЦТАБ-КР в отсутствие и в присутствии зонда Судан I, которые находятся в области 50 нм и 150 нм соответственно. Структура КР оказывает незначительное влияние на размеры совместных агрегатов. Показано, что солюбилизационная емкость (S) по отношению к Судан I для системы ЦТАБ-КР1 составляет $3.54 \cdot 10^{-4}$, а для ЦТАБ-КР2 $5.26 \cdot 10^{-4}$. В обоих случаях S ниже солюбилизующей способности индивидуальных мицелл ЦТАБ ($15.9 \cdot 10^{-3}$). Это можно объяснить тем, что нерастворимый макроцикл, вероятно, выступает в качестве солюбилизата, молекулы которого встраиваются в мицеллы ПАВ, разрушая первоначально сформированные агрегаты. В случае добавки КР2 в водный раствор геминального ПАВ 16-12-16(OH) наблюдается синергетический эффект, который проявляется в снижении ККА по сравнению с ККМ ПАВ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-23-00073).

Электрофизические свойства нанокompозитов поли-пара-ксилилена и серебра

Вдовиченко А.Ю., Крашенинников С.В., Аронзон Б.А., Чвалун С.Н.
НИЦ Курчатовский институт, Москва

Металл-полимерные нанокompозиты обладают уникальными свойствами, среди которых наиболее интересными являются их оптические и электрические: плазмонный резонанс, варьируемая ширина запрещённой зоны, Кулоновская блокада и другие. Эти характеристики зависят от структуры образцов: концентрации, размера и распределения наночастиц, а возможность управлять ими очень важна для получения материалов с заданным комплексом свойств.

Методом газофазной полимеризации на поверхности (ГПП) были получены образцы с различными концентрациями неорганической компоненты. Метод ГПП заключался в следующем: на первой стадии соосаждали в высоком вакууме (10^{-5} торр) мономер п-ксилилен и серебро на охлаждённую жидким азотом подложку, а на второй соконденсат разогревали и происходила полимеризация. Были исследованы оптические и электрические свойства образцов.

In situ исследованы температурные зависимости проводимости на постоянном токе в ходе полимеризации композита и температурные зависимости проводимости сформированного материала. Наблюдалось, что при превышении порога перколяции происходит смена типа проводимости с металлического на активационный.

Оптические свойства были исследованы методом УФ спектроскопии. В спектрах присутствует пик поверхностного плазмонного резонанса в диапазоне 450-480 нм. При увеличении концентрации серебра происходит красный сдвиг пика поглощения, а также характер поглощения материала в длинноволновой области существенно меняется при увеличении концентрации серебра выше порога протекания. При отжиге образцов спектры поглощения изменяются, что можно связать с агрегацией наночастиц.

Работа была выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ № 15-29-01267

Магнитно-изотопный эффект ^{25}Mg в резистентности бактерий *Escherichia coli* к антибиотикам группы хинолонов

Веккер А.С.¹, Летуца У.Г.^{1,2}

1. ОГУ, Оренбург
2. ИКВС УрО РАН, Оренбург

Магнитные изотопы ^{25}Mg , ^{67}Zn и ^{43}Ca способны влиять на скорость ферментативного синтеза АТФ и ДНК *in vitro* [1] и рост бактерий *E. coli* [2]. В связи с описанными открытиями закономерно возникновение новой научной проблемы: создание, апробация и клинические испытания изотопно-обогащенных лекарственных средств нового поколения. Актуальным является и вопрос о влиянии стабильных магнитных и немагнитных изотопов на бактериальную микрофлору, о взаимодействии изотопов с другими лекарственными средствами, в том числе с антимикробными препаратами. Для магнитного изотопа магния ^{25}Mg и двух антибактериальных препаратов группы хинолонов/фторхинолонов, подавляющих синтез ДНК, были обнаружены эффекты синергизма с помощью диско-диффузионного метода определения чувствительности бактерий к антибиотикам [3].

Цель данной работы – исследовать особенности совместного влияния магнитного ^{25}Mg и немагнитных изотопов $^{24,26}\text{Mg}$ магния и антибиотиков – представителей четырёх поколений группы хинолонов/ фторхинолонов, – на рост бактерий *Escherichia coli* и их резистентность. Для каждого из антибиотиков подобраны минимальные ингибирующие концентрации в условиях магний-изотопного обогащения среды. Получены ростовые кривые бактерий *E.coli*, иллюстрирующие влияние антибиотиков на фазы роста. Подобраны условия проявления совместных эффектов магнитного изотопа магния и антибактериальных препаратов на ростовые показатели, как синергетических, так и антагонистических.

[1] А.Л. Бучаченко, Успехи химии, 2014, 83(1), 1.

[2] U.G. Letuta (Shevchenko), E. I. Avdeeva, V.L. Berdinskiy, Russian Journal of Physical Chemistry B, 2012, Vol. 6(4), 531-537.

[3] Летуца У.Г., Веккер А.С., Корнилова Т.А., Грязнов А.А., Чеплаков И.А. ДАН, 2016, 469(4).

Получение и возможный механизм роста нанопроволок висмута

Волков В.Т.¹, Касумов А.Ю.^{1,2}, Касумов Ю.А.¹

1. ИПТМ РАН, г. Черноголовка
2. Universite Paris-Sud ,Orsay, France

Большой интерес к нанопроволокам висмута обусловлен возможностью исследования низкоразмерных явлений. Например, при уменьшении диаметра нанопроволок висмут может становиться топологическим изолятором - в этом случае проводимость осуществляется по поверхности, а по внутренней части электрический ток не идет. Для подобных исследований необходимы нанопроволоки как можно меньшего диаметра с большим аспектным отношением.

Разработанные к данному моменту методы позволяют получать нанопроволоки висмута с минимальным диаметром 50 - 30 нм. В данной работе использовали метод ВЧ диодного распыления Вi на горячую подложку. В качестве подложек использовали окисленный кремний, кремний, плавленый кварц и металлические пленки (Fe, Co, Ni). В процессе осаждения происходил рост большого количества нанопроволок Вi на металлических пленках, в то время как на остальных подложках вырастали единичные нанопроволоки малой длины (см. рис. 1). Полученные результаты можно объяснить различием структуры висмутовых пленок, осажденных на разных подложках, например, количеством дефектов, на которых происходит зарождение и рост нанопроволок. Минимальный диаметр полученных нанопроволок составлял 10 нм.

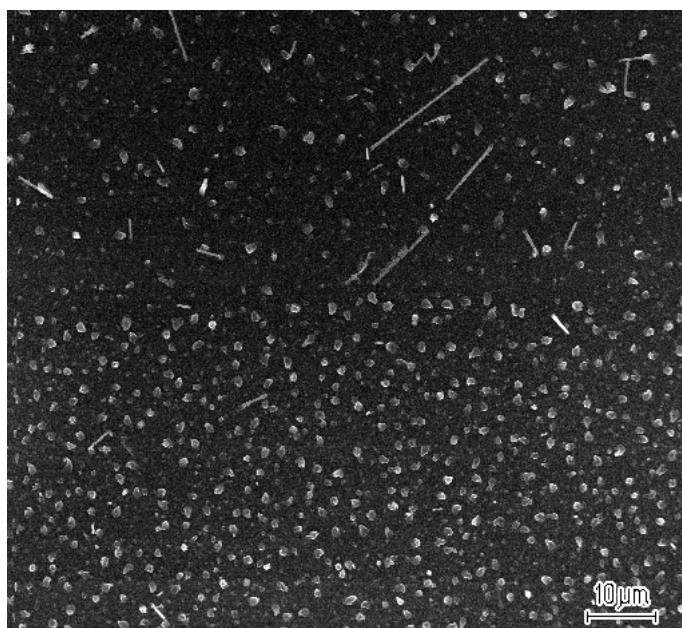


Рис.1. Нанопроволоки Вi на плавленом кварце (нижняя часть) и пленке Fe (верхняя часть).

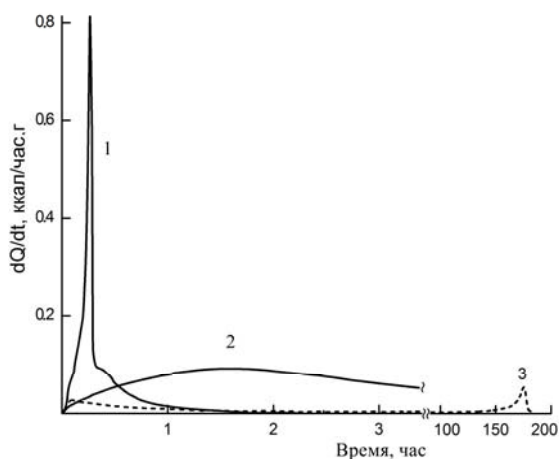
Особенности термического разложения 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена в условиях непрерывного вакуумирования.

Волкова Н.Н., Шастин А.В., Казаков А.И.
ИПХФ РАН, г. Черноголовка

Исследована кинетика убыли массы и тепловыделения 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена (FOX-7) в интервале температур 155 – 218°C при нормальном давлении и в условиях постоянного вакуумирования. Исследования выполнены с помощью автоматических электронных вакуумных весов АТВ-14 и микрокалориметра ДАК-1 (ИПХФ РАН).

Показано, что вид кинетических кривых и скорость потери массы при термостатировании FOX-7 в изотермических условиях зависят от величины остаточного давления в системе: при атмосферном давлении относительное изменение массы образца $\Delta m/m_0$ во времени имеет S – образный вид, при постоянном вакуумировании - протекает по линейному закону до больших глубин превращения ($\Delta m/m_0 > 0.5$), причем с существенно большими скоростями, чем при атмосферном давлении. При пониженном давлении и температурах, не превышающих 200°C, уменьшение массы образца FOX-7 происходит в основном в результате сублимации.

Кинетика тепловыделения FOX-7 при термостатировании в условиях непрерывного вакуумирования резко отличается от закономерностей тепловыделения при проведении экспериментов при нормальном давлении и в предварительно вакуумированных и герметизированных ампулах: на несколько порядков возрастает скорость (рис. 1), меняется режим и кинетический закон процесса.



При постоянном вакуумировании до остаточного давления 0.13 Па, температуре 200°C и навеске образца 130-150 мг кинетические закономерности тепловыделения определяются формой реакционного сосуда: при определенном сочетании длины и диаметра ампулы большие скорости тепловыделения приводят к нарушению изотермичности процесса и к тепловому взрыву.

Рис. 1. Зависимости скоростей тепловыделения от времени при термостатировании FOX-7 в условиях непрерывного вакуумирования: навеска образца 0.1409 г., высота и диаметр ампулы равны, соответственно, 15.5 мм и 4.5 мм (1); навеска 0.1500 г, высота 30 мм, диаметр 2.5 мм (2). Температура 200°C. Скорость тепловыделения FOX-7 в вакуумированной и герметизированной ампуле: навеска 0.0115 г, отношение массы к объему $m/V = 4.9 \cdot 10^{-3}$ г/см³. T = 214 °C (3).

Исследование спектров оптического поглощения примесного центра Bi^+ в составе тройного бромида CsCdBr_3

Втюрина Д.Н.¹, Романов А.Н.¹, Болдырев К.Н.², Шашкин Д.П.¹, Хаула Е.В.¹, Пимкин Н.А.³, Кузнецов М.С.³, Лисицкий И.С.³, Корчак В.Н.¹

1. Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва
2. Институт спектроскопии РАН, Москва
3. АО "Гиредмет", Москва

Рассматриваются спектры оптического поглощения монокристаллических образцов CsCdBr_3 , содержащих изоморфную примесь ионов одновалентного висмута Bi^+ . Произведен теоретико-групповой анализ возможных электронных состояний примесного центра Bi^+ в кристаллическом поле (точечная группа симметрии D_{3h}).

Показано, что спектры поглощения в видимой области возникают в результате оптических переходов из основного состояния A'_1 на возбужденные состояния E' , E'' , A'_1 , образовавшиеся в результате расщепления кристаллическим полем терма 3P_2 свободного иона Bi^+ . В диапазоне 3.2-300 К исследована температурная зависимость формы кривой спектра поглощения, соответствующего переходу $A'_1 \rightarrow E'$.

Обнаружено, что при низких температурах асимметрия полосы поглощения увеличивается, причем происходит это за счет уменьшения оптической плотности в длинноволновом крыле полосы. Также, при понижении температуры в спектре появляется структура, состоящая из бесфононной линии и фононного крыла. Аппроксимация низкотемпературного спектра поглощения ($T=3.2$ К) теоретической зависимостью позволила получить основные спектроскопические параметры оптического перехода $A'_1 \rightarrow E'$ примесного иона Bi^+ в CsCdBr_3 . Полученное значение параметра Хуанга-Риса сопоставимо с величиной, определенной ранее другими методами для оптического перехода примесного центра Bi^+ в KAlCl_4 . Анализ температурной зависимости формы спектра оптического поглощения Bi^+ в CsCdBr_3 позволяет утверждать, что эффект Яна-Теллера в вырожденном возбужденном состоянии E' не оказывает существенного влияния на спектр поглощения примесного центра Bi^+ . Продемонстрировано, что спектральный контур полосы поглощения, соответствующей переходу $A'_1 \rightarrow E'$ не может быть аппроксимирован гауссовой функцией при любой температуре измерения.

Исследования выполнены в рамках Федеральной целевой программы "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы" (проект номер 14.604.21.0131, уникальный идентификатор RFMEFI60414X0131).

***P**-хиральный триамидофосфит с пиридиновым заместителем как лиганд для асимметрического палладиевого катализа**

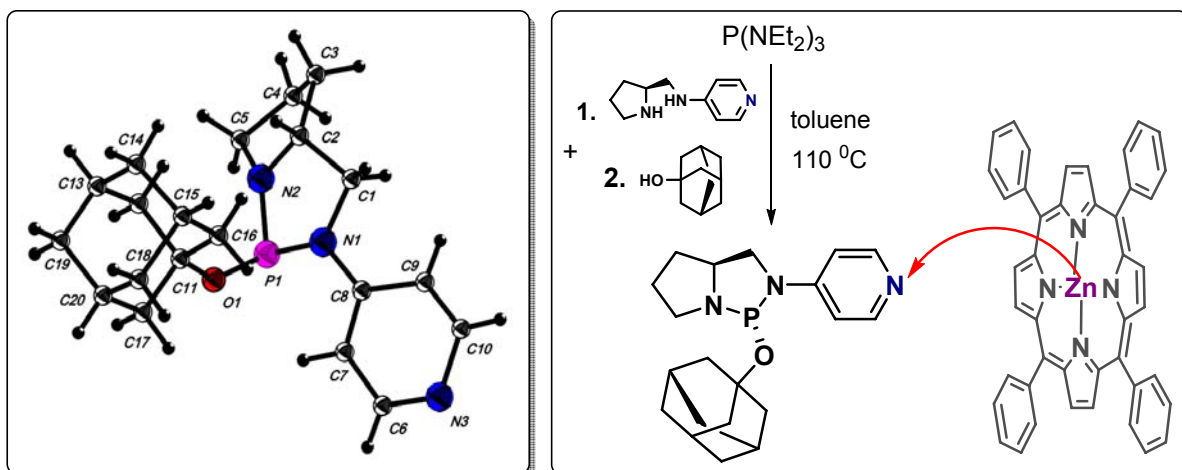
Гаврилов В.К.¹, Луговский В.В.¹, Чернышев В.В.², Тафеенко В.А.²

1. РГУ имени С.А. Есенина, г. Рязань

2. МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва

Перспективной группой хиральных индукторов являются соединения фосфитной природы, располагающие *P**-стереоцентрами. Наличие стереогенного донорного атома фосфора существенно способствует результативной асимметрической индукции на ключевой стадии каталитического цикла, так как этот атом непосредственно связан с центральным атомом (ионом) – комплексообразователем и максимально приближен к координированному субстрату.

Взаимодействием $P(NEt_2)_3$ с (*S*)-*N*-(пирролидин-2-илметил)пиридин-4-амином в кипящем толуоле и, далее, с адамантан-1-олом получен триамидофосфитный лиганд, имеющий пиридиновое ядро при фосфабицикло[3.3.0]октановом каркасе. Он охарактеризован данными ЯМР ^{31}P , 1H и ^{13}C спектроскопии, рентгеновской дифракции, поляриметрии и элементного анализа.



Его использование в Pd-катализируемом асимметрическом алкилировании диметилмалонатом (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата позволило получить до 96% энантиомерного избытка (*ee*), в аминировании этого субстрата пирролидином – до 87% *ee*. Кроме того, до 82% *ee* было достигнуто в Pd-катализируемой десимметризации бискарбаматного производного мезо-циклопент-4-ен-1,3-диола. Обсуждается влияние на каталитическую активность и энантиоселективность добавления к каталитическим системам ахирального 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина цинка(II).

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 14-13-01383

Синтез и исследование гетерометаллических комплексов титана+4 и металлов 1, 2 групп и их каталитическая активность в полимеризации олефинов

С.Ч. Гагиева, В.А. Тускаев

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

Из *орто*-ванилина или метил-6-метоксисалицилата (восстановлением или взаимодействием с реактивами Гриньяра) были получены соответствующие фенолоспирты **1-3**, взаимодействием которых с дибутилмагнием и хлоридом титана были получены гетерометаллические соединения **4-5** (Рисунок 1). Реакция литиевых солей лигандов **1-3** с хлоридом титана приводит к литиевым аналогам **6,7**. Взаимодействие бромированного аналога лиганда **1** с дихлорди(изопропокси)титаном приводит к образованию тетраядерного титанового комплекса **8**.

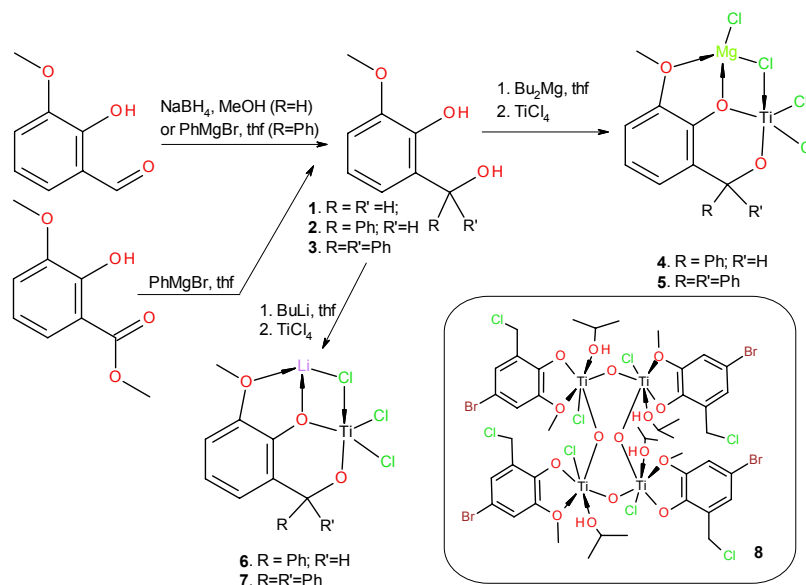


Рисунок 1. Схема синтеза гетероядерных комплексов с лигандами OO^{2-} -типа

Полученные комплексы, в присутствии диэтилалюминийхлорида и дибутилмагния проявляют высокую каталитическую активность в реакции полимеризации этилена (до 2500 кг ПЭ/мольTi·атм·ч). Полученные полимеры, имеют очень высокие молекулярные массы. Часть полимеров нерастворима в трихлорбензоле при 135 °С. В ИК-спектрах пленок полиэтилена отсутствует полоса поглощения деформационных колебаний метильных групп при 1378 cm^{-1} , что свидетельствует об отсутствии разветвленности. Соответственно, для всех этих веществ получены высокие значения температуры плавления (139.2–147 °С) при кристалличности образцов в 52–56 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 14-03-00904 А).

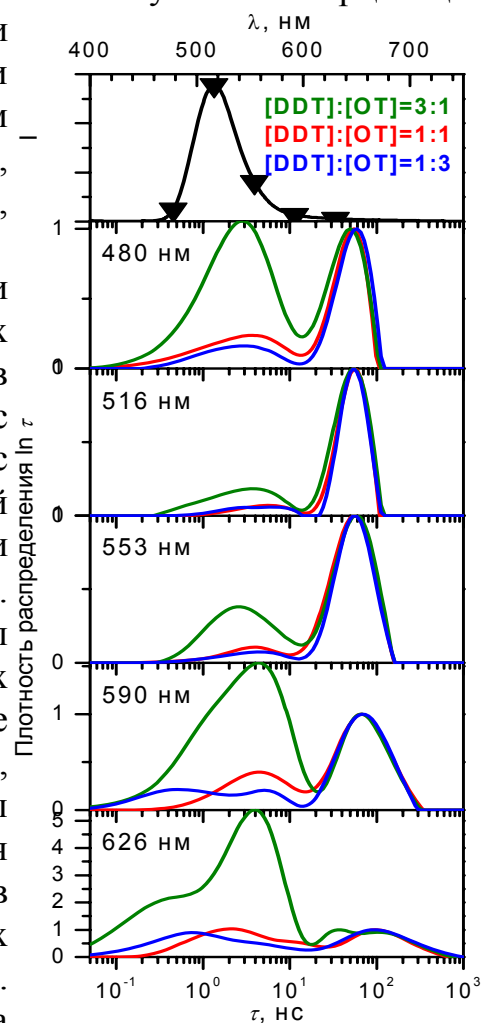
Мерцание флюоресценции коллоидных квантовых точек InP@ZnS

Бричкин С.Б., Гак В.Ю., Разумов В.Ф., Спириин М.Г., Товстун С.А.
ИПХФ РАН, Черноголовка

Полупроводниковым коллоидным квантовым точкам (ККТ) присущ эффект мерцания (*blinking*) флюоресценции, состоящий в спонтанном обратимом переходе ККТ из излучательного состояния *on* в безызлучательное *off*. Это явление снижает эффективность ККТ и их ансамблей при практическом использовании. Предпринимаются усилия, чтобы получить немерцающие ККТ — как с помощью пассивации поверхности стабилизирующими органическими лигандами, так и наращиванием оболочки из широкозонного полупроводника, создающего потенциальный барьер для заряда, уходящего к ловушке.

С использованием олеиламина и додециламина в качестве координирующих растворителей и стабилизирующих лигандов синтезированы ККТ фосфида индия с оболочкой из сульфида цинка InP@ZnS, с интенсивной перестраиваемой полосой люминесценции в диапазоне 500–600 нм и узким ($\approx 10\%$) распределением по размерам. Источником серы служили 1-додекантиол (DDT) и 1-октантиол (ОТ) в различных соотношениях. Тиолы являются также стабилизирующими лигандами, пассивирующими поверхность. Измерены кинетические кривые затухания люминесценции синтезированных ККТ в пределах полосы люминесценции на всех стадиях постпрепаративной промывки. Полученные кривые использованы для расчёта распределений времён жизни люминесценции, которые отражают распределение ККТ в *on* и *off* состояниях (см рис.). Для расчёта разработана [3] методика на основе регуляризации Тихонова с использованием теоремы О'Лири–Раста для оценки доверительных интервалов линейных функционалов от решений линейных обратных задач с ограничением на неотрицательность решения.

Обнаружено, что с увеличением доли ОТ распределение смещается в сторону *on*-ККТ, мерцание на всех длинах волн эффективно подавляется. Также применение такого, более короткоцепочечного лиганда, расширяет возможности использования ККТ в нанокластерах. Исследован фёрстеровский резонансный перенос энергии (FRET) в нанокластерах



данных ККТ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 16-03-00756.

1. Товстун С. А. // Химия высоких энергий. 2016. Т. 50. (в печати).

Определение степени бактериологического загрязнения углеводородных топлив, применяемых в ракетно-космической отрасли

Голуб С.Л.¹, Давидовский Н.В.¹, Ульянов А.В.²

1 – ФГУП ЦЭНКИ, Москва

2 – ИФХЭ РАН, Москва

Углеводородные топлива активно используются в различных областях, в том числе и в ракетно-космической отрасли. Для контроля качества применяемых в ракетно-космической отрасли углеводородных топлив разработаны нормативные документы, которые жестко регламентируют все работы с топливами от производства до заправки. Развитие ракетной техники, в том числе и строительство космодрома в тропиках, привело к необходимости введения дополнительных критериев оценки качества топлив. В частности, после заправки ракет в Гвианском космическом центре (ГКЦ) в остатках топлива в контейнер-цистернах обнаружено бактериологическое загрязнение топлив. С подобной проблемой в ракетно-космической отрасли столкнулись впервые, хотя в авиации, в том числе и гражданской, бактериологическое загрязнение топлив известно давно. Существует большое количество разнообразных бактерий, способных к существованию, в том числе и размножению, в воде, растворенной в углеводородных топливах. Питаясь углеводородами, они могут существенно изменить групповой состав топлива, что сказывается на эксплуатационных характеристиках. Бактерии имеют очень малые размеры (до 1 мкм), что значительно усложняет их обнаружение. Существующие методы контроля качества топлив не позволяют выявить присутствие незначительных количеств бактерий. Поэтому представляет большой интерес диагностика появления бактерий в топливах на ранних стадиях развития их колоний.

Целью настоящей работы являлось определение изменения группового состава углеводородных топлив в результате бактериологического загрязнения и выработка рекомендаций для создания методик определения степени загрязнения топлива бактериями. Методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием приведены сравнительные исследования образцов топлива исходного и после его бактериологического загрязнения. Определены группы органических соединений, количество которых наиболее сильно изменяется в результате бактериологического загрязнения. На основании полученных результатов предложен проект методики определения степени бактериологического загрязнения топлива.

Некоторые свойства и взрывное воздействие на преграды светочувствительных взрывчатых веществ СР и ВНСР

Голубев В.К.^{1,2}

1. Независимый эксперт, Нижний Новгород
2. Университет Людвиг-Максимилиана (ЛМУ), Мюнхен

Работа является продолжением серии работ по изучению свойств основных светочувствительных взрывчатых веществ [1, 2], используемых, в частности, в системах лазерного инициирования. Подобными работами занимаются многие исследователи, однако еще остается целый ряд недостаточно изученных вопросов, решение которых может способствовать более полному пониманию процессов инициирования и более эффективному практическому использованию этих веществ. В данной работе представлены результаты большого числа расчетов свойств молекул таких светочувствительных ВВ, как 2-(5-цианотетразолато- N^2) петраамминокобальт(III) перхлорат (СР) и цис-бис-(5-нитротетразолато- N^2) тетраамминокобальт(III) перхлорат (ВНСР). Молекулярные свойства определялись для изолированных молекул с использованием методов квантовой химии, реализованных в программе Gaussian 09. Гибридный функционал B3LYP и базовый набор электронных функций 6-31+G(d) использовались в большинстве выполненных расчетов. Расчеты проводились для молекул не только в основных, но и в возбужденных и заряженных состояниях. Для всех состояний были рассчитаны все геометрические и энергетические характеристики молекул, и определены первичные механизмы их разложения. Теплоты образования веществ рассчитывались с использованием методов теории функционала плотности и полного базисного набора CBS-4M. Параметры детонационных волн и уравнения состояния продуктов детонации в форме Джонса-Уилкинса-Ли рассчитывались с использованием программы EXPLO5 V.6.02. Расчеты проводились для различных исходных плотностей ВВ и для нескольких концентраций связующих и добавочных компонентов. Расчеты взрывного воздействия зарядов рассматриваемых ВВ на различные преграды проводились с использованием программы ANSYS Autodyn. Рассматривались условия нормальной и объемной детонации слоя ВВ и воздействия на преграды из разных материалов, от гексогена до меди. Проведено сопоставление полученных результатов со всеми известными данными по свойствам СР и ВНСР и их поведению в различных условиях.

1. В.К. Голубев. Квантово-химический расчет структуры, свойств и энергетики разложения молекул некоторых светочувствительных ВВ. Тезисы докладов международной конференции "IX Харитоновские научные чтения. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2007. С. 112-114.

2. V.K. Golubev, M.A. Ilyushin. Analysis of primary decomposition events in nitrotetrazolatoammines of cobalt. Proc. 19th Int. Seminar "New Trends in Research of Energetic Materials". Pardubice, Czech Republic. 2016. P. 535-545.

Структурные исследования ориентированных пленок сверхвысокомолекулярного полиэтилена, полученных методом твердофазного непрерывного формования

*Е.К. Голубев¹, А.Н. Озерин¹, А.С. Кечекьян¹, Т.С. Куркин¹, В.А. Аулов¹,
И.О. Кучкина¹, С.С. Иванчев², Н.И. Иванчева², А.М. Мартьянов³*

1. ИСПИ РАН, Москва

2. С. Петербургский филиал ИК СО РАН

3. ОАО "Красноярская химическая компания"

Известно, что синтез сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) при невысоких температурах полимеризации с использованием высокоактивных катализаторов в ряде случаев позволяет получить насцентный реакторный порошок, морфология которого близка к морфологии монокристалльных матов ПЭ. Для реакторных порошков СВМПЭ такого типа можно осуществить их компактирование, монолитизацию и последующую ориентационную вытяжку при температурах, не превышающих температуру плавления СВМПЭ, то есть в условиях пребывания СВМПЭ в твердой фазе. С использованием данного приема возможна реализация непрерывного процесса получения высокоориентированных материалов из СВМПЭ с достижением рекордно высоких значений их упруго-прочностных характеристик.

Основной задачей данного исследования являлось подробное изучение структурных превращений в реакторных порошках СВМПЭ в процессе их твердофазной переработки в высокопрочные ориентированные материалы (пленочные нити) с целью выявления основных факторов, способствующих достижению высоких значений их разрывной прочности и модуля упругости на растяжение, и построения адекватной структурной модели, описывающей структуру и свойства таких материалов.

В работе использовали сравнительный ряд реакторных порошков СВМПЭ, синтезированных с использованием катализаторов различного типа. Образцы были охарактеризованы методом рентгеновской дифракции, измерением теплофизических характеристик и измерениями механических характеристик при испытании на разрыв.

Полученные результаты сопоставлены с результатами структурных исследований в этой области, выполненных другими авторами и опубликованными в научной литературе.

Неэмпирические расчеты возбужденных состояний молекулы N₂

Адамсон С.О.¹, Озеров Г.К.², Куверова В.В.²,
Мальшев Н.С.², Голубков Г.В.², Голубков М.Г.²

1. Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва
2. Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, Москва

С целью уточнения наиболее вероятных каналов распада ридберговского комплекса N₂^{**} в процессе реакции диссоциативной рекомбинации медленных электронов и молекулярных ионов азота проведены *ab initio* расчеты потенциальных кривых и матричных элементов неадиабатического взаимодействия основного и низших возбужденных синглетных состояний молекулы N₂.

Расчеты проводились в рамках метода конфигурационного взаимодействия с отбором исходных конфигураций (CMRCI), реализованного в программном пакете MOLPRO [1]. Учитывая значительную степень делокализации волновых функций возбужденных состояний, для построения базиса атомных орбиталей был использован *3s2p1d1f* базис натуральных атомных орбиталей [2], дополненный диффузными функциями *s-d* типов ($\zeta < 0.1$). Сравнение с экспериментальными данными [3] показывает, что отклонения между экспериментальными и

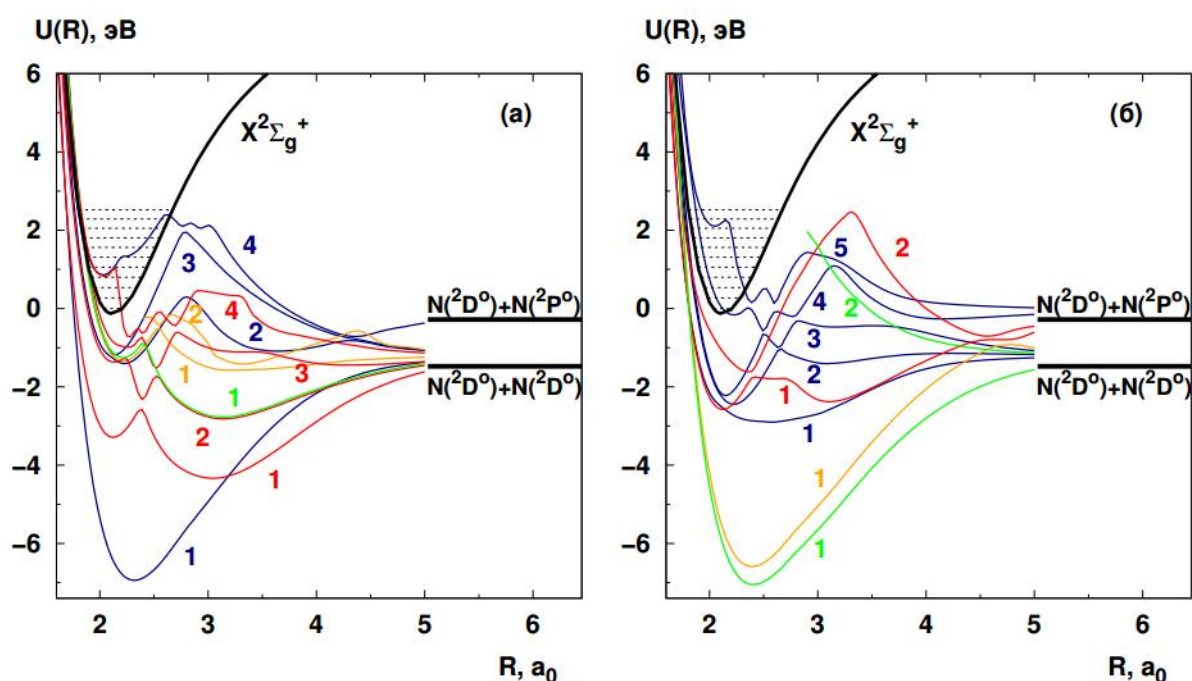


Рис.1. Потенциальные кривые синглетных состояний молекулы N₂: (а) – четные (*g*) состояния; (б) – нечетные (*u*) состояния. Красным цветом обозначены термы симметрии Σ^+ , оранжевым - Σ^- , синим – Π , зеленым – Δ . Черная кривая соответствует основному состоянию молекулярного иона N₂⁺.

вычисленными значениями $R_e < 0.003$ ангстрема, а для $T_e < 800$ см⁻¹, что свидетельствует о высокой точности расчетов.

Результаты расчета потенциальных кривых синглетных состояний молекулы N_2 представлены на Рис. 1. Анализ их поведения позволяет сделать вывод, что наиболее вероятными каналами распада являются $1,2^1\Sigma_g^+$, $1^1\Delta_g$, $2^1\Pi_u$ и $1,2^1\Sigma_g^-$ молекулы N_2 .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №15-03-03396).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz, and others, MOLPRO, version 2010.1, a package of *ab initio* programs, see <http://www.molpro.net>.
2. P. O. Widmark, P.A. Malmqvist, B. Roos. Theor. Chim. Acta, V. 77, P. 291 (1990)
3. K. P. Huber, G. Herzberg Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules. New York: Van Nostrand, 1979.

Наноразмерные 2D-архитектуры на основе монослойного дисульфида молибдена и азотсодержащих молекул различного строения

Голубь А.С., Голоवेशкин А.С., Бушмаринов И.С., Корлюков А.А.,
Цикалова М.В., Лененко Н.Д.
ИНЭОС РАН, г. Москва

Гетерослоистые архитектуры на основе слоистого дисульфида молибдена представляют большой интерес для создания проводящих и полупроводящих пленок, фото- и электрокатализаторов и катодных материалов. В работе рассматривается влияние связывающих взаимодействий на формирование и стабилизацию 2D-архитектур, включающих монослой MoS_2 и катионные (протонированные) ароматические или неароматические гостевые азотсодержащие молекулы (фенантролин, имидазол, гексаметилентетрамин, алкиламины и др). Атомная структура слоев MoS_2 и гостевых органических слоев в полученных гетерослоистых 2D-архитектурах была установлена методом анализа порошковых дифрактограмм в рамках модели Уфера с последующей оптимизацией структурных моделей с использованием квантовохимических расчетов кристаллов с периодическими граничными условиями [1,2]. Данные о природе и энергии связывающих взаимодействий в указанных слоистых системах получены на основе анализа расчетного распределения электронной плотности в рамках теории Бейдера. Установлено, что монослой MoS_2 в изученных архитектурах имеют необычную, нестабильную в чистом MoS_2 , 1T структуру: атомы Mo в ней образуют зигзаги и имеют октаэдрическое окружение из атомов S, которые образуют рельефную поверхность монослоев S-Mo-S с наноразмерными выступами и углублениями. Нанорельеф монослоев сульфида, как найдено, влияет на положение органических молекул между этими монослоями, благоприятствуя формированию различных связывающих контактов. Так, молекулы, имеющие в составе фрагменты, сопоставимые по размерам с периодом рельефа (~0.6 нм), например, алкильные фрагменты, располагаются вдоль “наноуглублений” на поверхности слоя, образуя CH...S контакты, а плоские ароматические молекулы располагаются над выступающими атомами серы, формируя с ними контакты π ...S.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 14-03-00287, 16-29-06184).

[1] A.S. Goloveshkin, N.D. Lenenko, V.I. Zaikovskii, A.S. Golub, A.A. Korlyukov, I.S. Bushmarinov. *RSC Adv.*, **2015**, 5, pp. 19206-19212.

[2] A.S. Goloveshkin, I.S. Bushmarinov, A.A. Korlyukov, M.I. Buzin, V.I. Zaikovskii, N.D. Lenenko, A.S. Golub. *Langmuir* **2015**, 31, 8953.

Мезомасштабное моделирование самосборки в системе ПЭГ/ТЭОС

Горбунов В.А.¹, Горбунова О.В.², Мамонтова С.В.¹

1. ОмГТУ, Омск

2. ИППУ СО РАН, Омск

Перспективным подходом для синтеза пористых кремнеземных материалов и регулирования их текстурных характеристик является золь-гель метод с добавлением структуроуправляющих агентов (СА), которые вводятся до стадии формирования золя и удаляются в процессе прокаливания. Как правило, для синтеза кремнеземных материалов в качестве СА в основном используют сложные амфифильные соединения способные формировать в растворе мицеллы и более сложные пространственные структуры. Данная работа посвящена использованию в качестве СА неионогенный, водорастворимый полимер полиэтиленгликоль (ПЭГ), который не обладает вышеуказанной способностью.

Как правило, экспериментальным путем очень сложно установить прямую связь между природой СА и структурой получаемых кремнеземных материалов, а также исследовать механизм формирования таких материалов в условиях золь-гель синтеза. С этой целью могут быть использованы методы компьютерного моделирования. В данной работе для решения указанной проблемы используется комбинация методов диссипативной динамики частиц и динамической теории функционала плотности. С помощью указанных методов определена морфология водных растворов ПЭГ/ТЭОС с разной концентрацией ПЭГ, а также изучено влияние сдвиговых воздействий на структуру раствора.

Разработанные мезомасштабные модели подтверждают экспериментально установленный факт [1] образования мезопористых материалов при низкой концентрации ПЭГ, и формирование микропор, при более высоких концентрациях. Показано, что пористая структура микро/мезопористых кремнеземных материалов, образована преимущественно пустотами между наноразмерными частицами фазы ТЭОС/ПЭГ и порами, формирующимися в результате выгорания макромолекул ПЭГ в фазе ПЭГ/ТЭОС. Микропористые кремнеземные материалы имеют однородную структуру, пористость которых определяется размером и формой макромолекул ПЭГ. Добавление сдвига в системах с низкой концентрации ПЭГ, изменяет морфологию наночастиц фазы ТЭОС/ПЭГ с преимущественно сферической на цилиндрическую. При концентрации ПЭГ 40 % и выше сохраняется слоистость структуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-00763).

[1] O.V. Gorbunova, O.N. Baklanova, T.I. Gulyaeva, M.V. Trenikhin, V.A. Drozdov, *Microporous and Mesoporous Materials* 2014, 190, 146.

Закономерности синтеза оксидных материалов при горении плавящихся систем термитного типа.

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

Высокоэкзотермические смеси термитного типа способны гореть при температурах выше температур плавления конечных продуктов, состоящих из «металлической» и оксидной фаз. Из-за различных удельных весов под действием гравитации происходит их сепарация.

В настоящей работе изучены закономерности автоволнового химического превращения исходных смесей, гравитационной сепарации металлической и оксидной фаз продуктов горения, последующего формирования фазового состава и микроструктуры целевых продуктов в процессе охлаждения и кристаллизации.

В качестве объектов исследования выбраны следующие системы: (1)- $2\text{MoO}_3/4\text{Al}/3\text{Mg}$; (2)- $2\text{Fe}_2\text{O}_3+6\text{Al}+3\text{Mg}$; (3)- $3\text{MoO}_3 + 5\text{Al}+3\text{Zr}$, (4)- $3\text{Fe}_2\text{O}_3+8\text{Al}+3\text{Zr}$, (5)- $\text{MoO}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3/3\text{Al}$, (6)- $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3/4\text{Al}$, (7)- $3\text{MoO}_3/\text{Y}_2\text{O}_3/4\text{Zr}$, (8)- $2\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3/7\text{Zr}$, (9)- $\text{MoO}_3/3\text{Al}/\text{AlN}$ (10)- $\text{Fe}_2\text{O}_3/4\text{Al}/\text{AlN}$, (11)- $\text{MoO}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3/3\text{Al}/\text{AlN}$, (12)- $2\text{MoO}_3/5\text{Zr}/\text{ZrN}$, (13)- $2\text{Fe}_2\text{O}_3/7\text{Zr}/\text{ZrN}$.

Синтезы проводили в СВС реакторе ($V_p = 3\text{л}$), при начальном давлении аргона $P_n = 5\text{МПа}$. Смеси помещали в кварцевые стаканчики, диаметром 20мм, высотой 50мм. Масса смесей во всех опытах составляла 20г. Процесс горения изучали визуально и с помощью видеокамеры. В экспериментах фиксировали следующие параметры синтеза: прирост давления, скорость горения, величину разброса и полноту выхода целевого (оксидного) продукта в отдельный слиток. Состав и микроструктуру целевых продуктов изучали методами рентгенофазового и локального микроструктурного анализов.

Исследования показали, что смеси (1, 2, 4, 8, 12 и 13) горят в нестационарном режиме с искривленным фронтом без сепарации оксидной и металлической фазы. Конечные продукты получаются в виде «спеков». Смеси (3, 5-7, 9-11) горят в стационарном режиме с плоским фронтом. Конечные продукты получаются в виде двух слитков: внизу – металлический (MoAl , FeAl , MoZr , FeZr), а сверху – оксидный ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{MgO}/\text{ZrO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$). Анализ порошков и шлифов целевых оксидных продуктов показал, что в них наблюдаются включения «металлических» капель, что связано с малым временем «жизни» расплавов.

Из проведенных исследований следует, что получения качественных оксидных материалов в системах: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{MgO}/\text{ZrO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ необходимо увеличить массу образцов и повысить температуру горения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований №16-08-00499.

**Термодинамический расчет параметров процесса горения
высокоэкзотермических систем для получения керамических
материалов на основе оксидов и нитридов алюминия, магния, иттрия.**

Горшков В.А., Милосердов П.А.
ИСМАН, г. Черногловка

Метод СВС – металлургии основан на горении систем термитного типа, с температурами горения выше температур плавления конечных продуктов. Наиболее важными параметрами этого процесса являются температура (Тг) и скорость (Uг) горения. Этим способом получают широкий класс литых материалов, в том числе, оксидной керамики [1, 2].

В настоящей работе проведены термодинамические расчеты высокоэкзотермических систем, на основе которых будут разработаны смеси термитного типа для получения оксидных растворов (Al₂O₃-MgO, Al₂O₃-ZrO₂, Al₂O₃-Cr₂O₃, ZrO₂-Y₂O₃) и оксинитридов (Al-O-N, Al-Cr-O-N, Zr-O-N). Расчеты проводили по программе «Термо» (см.таблицу).

Таблица. Исследуемые системы.

№	Система	Конечные продукты горения	Тг, °К,
1	2MoO ₃ +4Al+3Mg	Mo ^(К) , MgO ^(К) , Al ^(ж) , Al ₂ O ₃ ^(ж) , Mg ^(г) , Al ₂ O ^(г)	2580
2	2Fe ₂ O ₃ +6Al+3Mg	Al ^(ж) , Al ₂ O ₃ ^(ж) , Fe ^(ж) , MgO ^(К) , Mg ^(г)	2570
3	3MoO ₃ + 5Al+3Zr	Al ^(ж) , Al ₂ O ₃ ^(ж) , Mo ^(ж) , ZrO ₂ ^(ж) , Al ₂ O ^(г) , Al ^(г)	3270
4	3Fe ₂ O ₃ + 8Al+3Zr	Al ^(ж) , Al ₂ O ₃ ^(ж) , Fe ^(ж) , ZrO ₂ ^(ж) , ZrO ₂ ^(К)	2980
5	MoO ₃ +Cr ₂ O ₃ +3Al	Al ₂ O ₃ ^(ж) , Cr ^(ж) , Cr ₂ O ₃ ^(ж) , Mo ^(ж)	2920
6	Fe ₂ O ₃ +Cr ₂ O ₃ +4Al	Al ^(ж) , Al ₂ O ₃ ^(ж) , Cr ^(ж) , Fe ^(ж)	2820
7	3MoO ₃ + Y ₂ O ₃ + 4Zr	Mo ^(ж) , Y ₂ O ₃ ^(ж) , ZrO ₂ ^(ж) , Zr ^(ж)	3550
8	2Fe ₂ O ₃ + Y ₂ O ₃ + 7Zr	Y ₂ O ₃ ^(К) , ZrO ₂ ^(К) , Fe ^(ж) , Zr ^(ж)	2700
9	MoO ₃ + 3Al + AlN	Al ^(ж) , Al ₂ O ₃ ^(ж) , AlN ^(ж) , Mo ^(ж)	2780
10	Fe ₂ O ₃ + 4Al + AlN	Al ₂ O ₃ ^(ж) , Fe ^(ж) , AlN ^(К) , Al ^(ж)	2460
11	MoO ₃ +Cr ₂ O ₃ +3Al+AlN	AlN ^(К) , Al ₂ O ₃ ^(ж) , Cr ^(ж) , Mo ^(К) , Cr ^(г) , N ^(г)	2580
12	2MoO ₃ + 5Zr + ZrN	Mo ^(К) , ZrN ^(К) , ZrO ₂ ^(ж) , Zr ^(ж)	3060
13	2Fe ₂ O ₃ + 7Zr + ZrN	Fe ^(ж) , ZrN ^(К) , ZrO ₂ ^(К) , Zr ^(ж)	2790

1. Горшков В.А., Самборук А.А., Юхвид В.И. Химический и фазовый составы продуктов горения смесей термитного типа на основе оксидов хрома, лантана и кальция. Химическая физика, т. 28, №10, 2009, с. 48-51.

2. Горшков В.А., Тарасов А.Г., Юхвид В.И. Автоволновой синтез литых оксинитридов алюминия с высоким содержанием азота. Химическая физика, т. 29, №4, 2010, с. 51-55.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований №16-08-00499.

Системы магнитного экранирования на основе материала АМАГ-172

Ю.Б. Гребенщиков^{1,3}, В.Б. Бузин², С.А. Гудошников^{1,2} А.С. Игнатов¹,
В.П. Тарасов¹

¹) НИТУ «МИСиС», Москва

²) ИЗМИРАН, Троицк, Москва

³) Финансовый университет при правительстве России, Москва

В работе представлены результаты исследований системы магнитного экранирования на основе материала АМАГ-172. Показано, что данные системы позволяют ослабить постоянное поле более чем 5000 раз, а переменное низкочастотное поле - более чем в 100 раз.

Были изготовлены две экранирующие цилиндрические камеры различных размеров с закрытыми торцами. Малая камера имела полезные размеры $D_{s1} = 12,5$ см и $L_{s1} = 20$ см, с внешними габаритами $D_{s2} = 15$ см и $L_{s2} = 24$ см. Соответственно, для большой камеры внутренние размеры равны $D_{l1} = 42$ см и $L_{l1} = 66$ см, а внешние - $D_{l2} = 50$ см и $L_{l2} = 80$ см Коэффициент подобия малой и большой камеры составил 3.3(3).

Конструктивно, каждая камера состояла из двух цилиндрических экранов, внутреннего и внешнего, с линейным коэффициентом подобия 5/6. Каждый из экранов представлял собой полый цилиндрический каркас соответствующего диаметра, с закрытыми торцами. На поверхность каркаса, с нахлестом около половины своей ширины, равномерно навивалась лента из материала АМАГ-172, формируя однородный магнитный слой. Толщина ленты равна 20 мкм, ширина - 30 мм. Торцы камер также обклеивались тем же ленточным материалом. Малая камера покрывалась двумя слоями материала, большая - шестью. Неотъемлемым элементом каждой экранирующей камеры, увеличивающим ее эффективность в десятки и даже сотни раз, являются системы размагничивания экранов: переменным затухающим полем, для ослабления постоянного внешнего поля, и килогерцовым полем постоянной амплитуды, для ослабления переменного внешнего поля.

Проводились измерения ослабления магнитного поля Земли, а также, постоянного поля различной величины, создаваемого в 3-х компонентных кольцах Гельмгольца с линейными размерами $L_g = 2 - 2,2$ м. Кроме того, измерялось ослабление низкочастотного поля различной амплитуды. Уже указанной небольшой толщины магнитного слоя хватило, чтобы ослабить внешнее поле до величин менее 10 нТ. Исследовалась возможность дальнейшего увеличения коэффициента экранирования системы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ по программе повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» № К2-2015-018 и государственного задания №2014/113.

Магнитные свойства порошка из сплава 27КХ, аналогичных по составу механических смесей порошков и образцов, изготовленных из них с использованием МИМ технологии

*Баутин В.А.¹, Гребенщиков Ю.Б.^{1,2}, Гудошников С.А.¹, Ноздрин А.Г.¹,
Сеферян А.Г.¹*

¹ НИТУ МИСиС, г. Москва

² Финансовый университет при правительстве России, Москва

В настоящее время в связи с миниатюризацией технических устройств в прецизионном приборостроении, при производстве точных электронных датчиков, измерительной метрологической техники, компонентов памяти компьютеров, магнитных антенн, магнитопроводов магнитного переменного поля в радиотехнических электротехнических приборах, стремительно возрастает мировая потребность в создании технологий получения микродеталей сложной формы с высокой размерной точностью и, с другой стороны, с новыми возможностями формирования структуры материалов и их магнитных характеристик, используя прецизионные магнитомягкие материалы.

Использование механических смесей порошковых материалов без, и с механической активацией, порошков сплава, соответствующих химическому составу сплава 27КХ для создания объемных магнитных материалов позволяет в широких пределах управлять их характеристиками. Применение сырья различного исходного состояния в данном случае может применяться, для создания материалов с заданным видом кривой намагничивания, в частности для рекордно магнитомягких материалов. Целью настоящей работы является определение влияния параметров исходного качества сырья и дефектов в спеченных экспериментальных образцах на магнитные свойства микродеталей.

В работе представлены результаты исследований магнитных характеристик порошковых материалов одного состава, но в различном исходном состоянии и изделий из них с использованием методов магнито-силовой микроскопии, вибромагнитометрии и ГМИ-сканирующей магнитометрии. Объектами исследования являлись исходные материалы в виде: механической смеси порошков 67,7%Fe 27%Co 0,3%Cr; механической смеси порошков 67,7%Fe 27%Co 0,3%Cr прошедших механическую активацию в планетарных мельницах, соответствующих составу сплава 27КХ, а также порошковый материал из сплава 27КХ полученный методом восстановления из расплава хлоридов и экспериментальные образцы, изготовленные из указанных выше порошковых материалов с использованием технологии МИМ.

Работа выполнена при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России, уникальный идентификатор проекта RFMEFI57815X0128"

Оптические свойства гибридных ассоциатов коллоидных квантовых точек Ag_2S с молекулами метиленового голубого

Гривцева И.Г., Кондратенко Т.С., Овчинников О.В., Смирнов М.С.
ФГБОУ ВО "Воронежский государственный университет", Воронеж

В настоящее время особый интерес представляют гибридные ассоциаты коллоидных квантовых точек с молекулами органических красителей, которые обусловлен перспективой использования таких систем в биомедицине [1]. Данная работа посвящена исследованию оптических свойств смесей коллоидных КТ Ag_2S (2,5 нм) с катионами метиленового голубого (MB^+) (концентрации красителя 10^{-2} моль MB^+ /моль КТ) в желатине. При возбуждении люминесценции излучением с длиной волны 660 нм, интенсивность люминесценции ассоциатов КТ $\text{Ag}_2\text{S}-\text{MB}^+$ значительно превышает интенсивность люминесценции свободных КТ Ag_2S . Усиление интенсивности свечения коллоидных КТ Ag_2S объяснено резонансным безызлучательным переносом энергии электронного возбуждения от молекул красителя к центрам рекомбинационной люминесценции КТ Ag_2S .

Так же особым результатом гибридной ассоциации КТ $\text{Ag}_2\text{S}-\text{MB}^+$ является формирование нелинейно-оптических свойств на длине волны излучения 660 нм. В Z-сканах, полученных в режиме с закрытой апертурой, ассоциатов КТ $\text{Ag}_2\text{S}-\text{MB}^+$ наблюдается явное нарастание отрицательной динамической линзы. Этот эффект может быть вызван повышением тепловой нелинейной рефракции вследствие увеличения эффективного сечения поглощения ассоциата. А так же нарастание отрицательной динамической линзы может быть обусловлено эффектом заполнения зон («band filling»), который может быть вызван процессом перелокализации носителей заряда в ходе возбуждения люминесценции.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ СП-1161.2015.4.

Литература

1. S. Coe, W.-K. Woo, M. Bawendi, V. Bulovic. *Nature*, 420, 800-803 (2002).

Физические аспекты гибридной ассоциации коллоидных квантовых точек $Zn_xCd_{1-x}S$ с молекулами метиленового голубого

Гревцева И.Г., Кондратенко Т.С., Овчинников О.В., Смирнов М.С., Винокур Я.А.
ФГБОУ ВО "Воронежский государственный университет", Воронеж

В последние годы активно исследуются гибридные ассоциаты, состоящие из коллоидных квантовых точек (КТ) и органических молекул, что связано с перспективами их применения для различных приложений фотоники. В работе представлены результаты исследований абсорбционных и люминесцентных свойств гибридных ассоциатов коллоидных КТ $Zn_{0.3}Cd_{0.7}S$ с катионами метиленового голубого (MB^+).

Объектами исследований служили полупроводниковые коллоидные КТ $Zn_{0.3}Cd_{0.7}S$ средним диаметром 3 нм, сопряженные с молекулами метиленового голубого в концентрациях 10^{-2} – 10^{-1} моль MB на 1 моль КТ. Основным проявлением ассоциации в спектрах поглощения является синий сдвиг полосы поглощения MB^+ на 7-10 нм по сравнению со спектром красителя в желатине 664 нм, который указывает на взаимодействие и участие в нем π электронов MB^+ . Для самой высокой концентрации наряду с полосами поглощения мономера и димера появляется полоса в области 530-540 нм. Эту полосу отнесли к формированию ион-ассоциированного комплекса красителя с металлом ($[MB^+-Zn]$ -комплекс), образующегося за счет взаимодействия избыточного количества MB^+ в желатине с ионами цинка. Указанный комплекс является побочным, существенно искажающим спектральную картину конъюгации.

В спектрах люминесценции помимо полосы свечения КТ $Zn_{0.3}Cd_{0.7}S$ (575 нм) в длинноволновой части спектра при сопряжении КТ с молекулами MB регистрировалась полоса люминесценции с максимумом в области свечения мономеров MB (685 нм). При этом для всех типов ассоциатов интенсивность полосы свечения КТ $Zn_{0.3}Cd_{0.7}S$ снижалась по всему спектру, а люминесценция красителя MB – становилась ярко выраженной.

Одновременно найдено сокращение среднего времени жизни люминесценции КТ $Zn_{0.3}Cd_{0.7}S$ и его возрастание для MB^+ . Эти закономерности усиливаются с ростом концентрации MB^+ в ассоциатах КТ- MB^+ . Наиболее заметное ускорение кинетики затухания люминесценции для ассоциатов $Zn_{0.3}Cd_{0.7}S+MB^+$ наблюдается на длине волны 650-660 нм, соответствующей наибольшему провалу в спектре люминесценции ассоциатов и поглощению MB^+ . Совокупность экспериментальных данных позволяет сделать заключение в пользу резонансного безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения от КТ к MB^+ . Эффективность этого процесса $\phi_{ET}^{kin} = 0.69$.

Работа поддержана грантами Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014–2016 гг. (проект № 1230).

Влияние морфологии полимерных матриц на их биологические свойства

Т.Е. Григорьев, И.А. Романова, Ю.Д. Загоскин, С.Н. Чвалун
НИЦ «Курчатовский институт», Москва

Полимерные материалы в настоящее время широко применяются в медицинской практике в качестве шовных, покровных, гемостатических материалов. Такие материалы уже применяются в активно развивающейся области - регенеративной медицине.

Несмотря на значительные успехи в разработке новых полимеров и композиционных материалов природного и синтетического происхождения, в настоящее время отсутствуют систематические данные по кинетике биорезорбции, изменении морфологии и физико-механических свойств материалов в организме в различных тканях и в условиях специфического и неспецифического воспаления.

Исследования в данной области помогут понять фундаментальные процессы поведения полимерных и композиционных материалов *in vivo* в интактных условиях, условиях неспецифического и специфического воспаления. Результаты таких исследований могут быть использованы для создания инновационных методик лечения с применением методов клеточных технологий и регенеративной медицины.

Современные методики физической химии полимеров позволяют создавать широкий спектр материалов различной структуры, морфологии с комплексом различных функциональных свойств. Систематический подбор необходимых параметров материалов – химической структуры, состава активных групп, морфологии полимерного материала, комплекса физико-механических свойств, позволит создать матрицы для клеточных культур обеспечивающие необходимый уровень пролиферации и адгезии клеток.

На основе природных и синтетических полимерных материалов были получены материалы с различной морфологией – нетканые, губчатые, гидрогелевые и пленочные. Скрининг материалов различной морфологии и состава (с использованием модельных культур перевиваемых клеточных линий различного происхождения (эпителиальных и фибробластоподобных) показал, что все исследуемые линии клеток сохраняют способность к адгезии и пролиферации на всех полученных нами матрицах. Для определения уровня экспрессии отдельных маркеров МСК использовали проточную цитофлуориметрию. Морфологию и жизнеспособность клеток определяли с помощью световой и конфокальной микроскопии и регистрировали с помощью цифровой камеры.

Работа выполнена при частичной поддержке проектов РФФИ № 14- 03- 01132 и 15-33-20986

Взаимодействие аммиака с наноструктурированной платиной: влияние электрического потенциала

Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г., Харитонов В.А., Цыганов С.А., Шуб Б.Р.
ИХФ РАН, Москва

Ранее нами было обнаружено, что при положительном электрическом потенциале борорганических наночастиц (БОН) состава $(C_2B_{10}H_4)_n$ скорость разложения NH_3 увеличивалась, а при отрицательном – уменьшалась. В данной работе изучалось влияние электрического потенциала на взаимодействие покрытия из наночастиц платины с аммиаком.

В результате проведенных исследований установлено, что

- Существует возможность управления скоростью разложения аммиака на нанопокрывии платины путем подачи на покрытие электрического потенциала различной полярности и величины от внешнего источника напряжения.

- При краткой экспозиции (15 мин) платины в аммиаке и практически чистой поверхности платины скорость разложения аммиака увеличивается на 44 % при подаче на платину отрицательного потенциала -6 В и возрастает на 70 % при подаче положительного потенциала $+6$ В в условиях эксперимента при 700 К и $5 \cdot 10^{-7}$ торр.

- Длительная экспозиция (2 часа) платины в аммиаке в условиях эксперимента приводит к практически полной пассивации поверхности платины промежуточными продуктами разложения NH_3 .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (гранты № 14-03-00156, 15-03-00515, 15-33-20831, 16-29-05119, 16-53-00009).

Восстановление единичных окисленных наночастиц платины, синтезированных различными методами.

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

Проведено прямое измерение кинетики восстановления единичных окисленных наночастиц платины, нанесенных на поверхность высокоориентированного пиролитического графита методами пропитки подложки раствором прекурсора [1] и лазерного электродиспергирования (ЛЭД) [2].

Эксперименты проводились в сверхвысоковакуумной установке, включающей в себя сканирующий туннельный микроскоп, масс-спектрометр, оже-спектрометр, системы напуска газообразных реагентов и подготовки образцов.

Частицы, полученные методами пропитки подложки и ЛЭД отличаются как распределением по размерам, так и своей структурой. Частицы, полученные методом ЛЭД, являются аморфными, частицы полученные методом пропитки подложки - кристаллическими. В данном случае термин «кристаллические» применительно к наночастицам означает, что дисперсия расстояний и углов между соседними атомами мала и по величине близка к таковой в твердом теле.

Эксперименты проводились следующим образом: во время напуска в камеру СТМ молекулярного водорода при давлении $P = 1 \times 10^{-6}$ торр измерялись $I(U)$ -зависимости туннельного тока при различных экспозициях образца. По мере увеличения экспозиции образца в водороде участок с нулевой проводимостью, $dI/dU = 0$, наблюдавшийся на спектрах, соответствующих наночастице платины неуклонно сокращался. Зависимости ширины участка с нулевой проводимостью от времени экспозиции для аморфной наночастицы диаметром 14 нм и кристаллической частицы диаметром 6 нм представлены на рис. 1 (кривые а и б соответственно) Оценка значений энергий активации делается в предположении о линейной зависимости между шириной участка с $dI/dU=0$ и величиной заполнения поверхности наночастицы Pt кислородом, а также в предположении о первом порядке реакции по кислороду.

Установлено, что эффективные энергии активации процесса восстановления молекулярным водородом окисленных наночастиц платины для аморфной частицы диаметром 14 нм и кристаллической частицы диаметром 6 нм очень близки и составляют 24 ккал/моль и 25 ккал/моль соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (гранты № 15-33-20831, 16-29-05119, 16-53-0009).

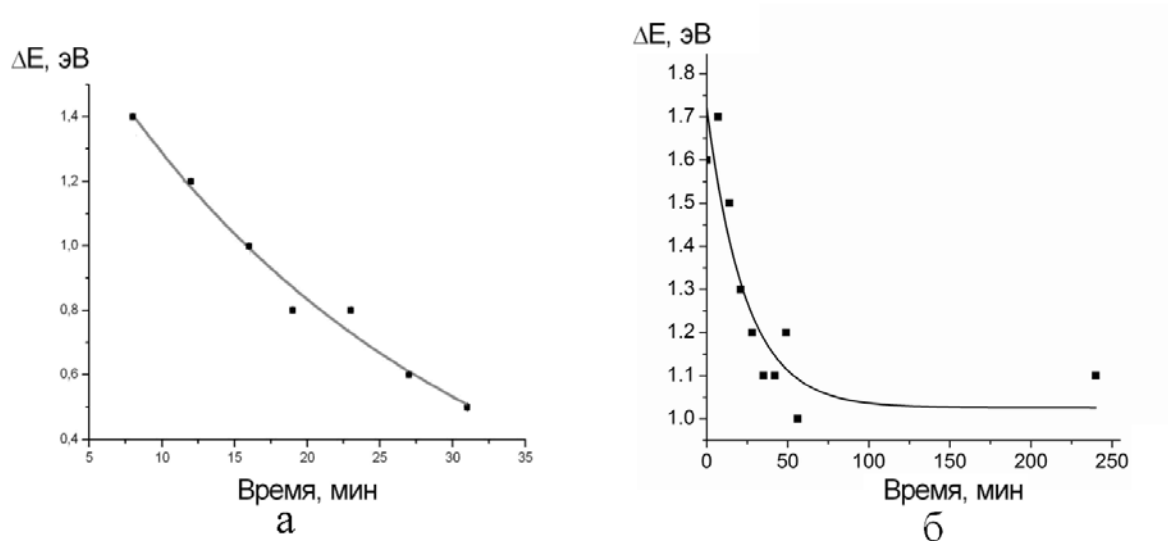


Рис. 1 Зависимости ширины участка с нулевой проводимостью от времени экспозиции в молекулярном водороде для (а) аморфной наночастицы платины с латеральным диаметром 14 н., (б) кристаллической наночастицы платины латеральным диаметром 6 нм

1. Petkov V., Peng Y., Williams G., Huang B., Tomalia D., Ren Y. // Phys. Rev. B. 2005, 72, 195402.
2. V.M. Kozhevin, D.A. Yavsin, V.M. Kouznetsov, V.M. Busov, V.M. Mikushkin, S.Yu. Nikonov, S.A. Gurevich, A. Kolobov. J. Vac. Sci. Technol. B, 18, 1402 (2000)

Синтез метанола в сларри-реакторе в присутствии Cu-содержащих катализаторов

Губанов М.А., Дементьева О.С., Чудакова М.В., Куликова М.В., Хаджиев С.Н.
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

Метанол является важным многоцелевым химическим полупродуктом, который является сырьем для получения моторных топлив, высокооктановых добавок, водорода. Также метанол является экологически чистым растворителем, который удобно транспортировать и хранить.

Основной причиной дезактивации промышленных катализаторов является рекристаллизация меди при температурах выше температуры Таммана (190°C). В промышленных реакторах полочного и трубчатого типа максимально допустимая температура синтеза (270°C) обеспечивается за счет рециркуляции холодного сырьевого газа, что снижает энергоэффективность процесса. В трехфазном сларри-реакторе наличие инертной углеводородной среды обеспечивает более интенсивный теплообмен, что позволяет достичь конверсии близкой к равновесной без рециркуляции.

В докладе представлены результаты по разработке наноразмерных Cu-, Cu-Zn-, Cu-Zn-Al-содержащих каталитических суспензий, приготовленных методом капельного термолиза. Методом динамического светорассеяния охарактеризованы размерные параметры полученных частиц. В ходе работы было установлено, монометаллический Cu-содержащий отличается низкой термической стабильностью и при температурах порядка 240°C практически полностью дезактивируется, введение цинка способствует стабилизации активных частиц, и катализатор проявляет активность в более широком интервале температур. Введение алюминия обеспечивает стабильность катализаторов при температурах вплоть до 320°C, при незначительном снижении селективности по метанолу, за счет образования более высокомолекулярных спиртов C3-C5. Введение цинка и алюминия обеспечивает двухкратное повышение производительности по метанолу по сравнению с монометаллическим Cu-содержащим катализатором.

Работа выполнена в рамках финансирования Программы Президиума РАН № 25 “Фундаментальные аспекты углеводородной энергетики” (тема № 18).

Механические свойства наноструктурированных керамик на основе ZrO_2 и Al_2O_3 , стабилизированных Y_2O_3 или CaO

Гусева Д.Г., Дмитриевский А.А., Жигачев А.О., Тюрин А.И.

ТГУ им. Г.Р. Державина, г. Тамбов

Наиболее перспективными инженерными керамиками на сегодняшний день являются композиты на основе диоксида циркония и оксида алюминия в силу уникальности их механических свойств, сочетающих в себе сильные стороны компонентов. Известны несколько путей увеличения вязкости разрушения при объединении керамик в композиты: трансформационное упрочнение, диспергирование «мягкой» фазы или наполнение «твердыми» мелкодисперсными частицами, а также армирование волокнами. Кроме того, механические свойства керамик находятся в сильной зависимости от условий их синтеза – помола (наноструктурирования), компактирования и спекания. Столь широкий спектр факторов, влияющих на свойства изделия, диктует необходимость поиска оптимальных условий синтеза (в частности - соотношения концентраций ZrO_2 и Al_2O_3 , а также стабилизаторов Y_2O_3 , CaO и др.) указанных керамокомпозитов, что и являлось целью настоящей работы.

В экспериментах исследованы композиты на основе ZrO_2 (частично стабилизированные добавлением Y_2O_3 или CaO) с варьируемым содержанием (0 – 12,5 мол.%) Al_2O_3 . Помол производили в планетарной мельнице в течение 5 часов. Формовку осуществляли путем одноосного сухого статического прессования. Спекание проводили по двухступенчатой технологии (выдержка в течение 5 min при $T_1 = 1300$ °С, затем выдержка в течение 4 h при $T_2 = 1200$ °С).

В работе установлены оптимальные концентрации Al_2O_3 в матрицах диоксида циркония, стабилизированных Y_2O_3 или CaO , обеспечивающие улучшение механических свойств (микротвердость $H = 12,2$ GPa при вязкости разрушения $K_c = 8,5$ МПа*м^{1/2}). Важно отметить, что композиты были изготовлены при низких температурах спекания, что обусловлено стремлением к снижению энергозатрат и стоимости оборудования для термообработки конечных изделий.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 16-19-10405).

Получение и изучение гидроксидов железа, кобальта и никеля

Датий К.А., Жога С.С.

1. Кемеровский государственный университет, г. Кемерово
2. ФИЦ УУХ СО РАН, г. Кемерово

Промежуточными продуктами синтеза наноструктурированных полиметаллических систем при их восстановлении гидразином из растворов солей в сильнощелочной среде являются гидроксиды металлов.

Получение гидроксидов проводили путем растворения солей в горячей воде (90 °C) и добавлением твердой щелочи, затем промывали водой, фильтровали и сушили под вакуумом.

Фазовый состав продуктов и определение структурных параметров были определены методами рентгеновской дифракции на аппарате ДИФРЕЙ-401 (Россия) в железном излучении.

Рассматриваемые гидроксиды имеют структуру бруситового типа с гексагональной решеткой, представляющую собой двухслойную плотнейшую упаковку из гидроксил-ионов, в октаэдрических пустотах которой, через слой, располагаются катионы. Благодаря тому, что размер катионов металлов является близким, то во время соосаждения образуется монофазная система из трехкомпонентного раствора.

В результате смешивания отдельно осажденных гидроксидов происходит перекристаллизация и образуются отдельные фазы с различающимися по ширине дифракционными линиями. Чтобы оценить скорость перекристаллизации отдельно осажденных гидроксидов провели эксперименты с их выдержкой (старением) после перемешивания (от 15 с. до 5 мин.). Основные процессы протекают за 15 с., т.к. свежесоажденные гидроксиды более дисперсны и благодаря большей поверхности быстро формируют новые фазы. Дальнейшие изменения незначительны, а именно уменьшение количества крупной фазы с одновременным увеличением количества высокодисперсных шпинельных фаз, т.е. основным процессом становится окисление железа, которое в получаемых фазах в основном находится в степени окисления +3.

Состава смешанных гидроксидов представляет собой, помимо гидроксил-анионов, также CO_3^{2-} и OON^{3-} . Причем карбонат-анионы также имеют возможность встраиваться в бруситовую структуру, кислородные слои которой состоят из правильных кислородных треугольников, таких же, как и в этих анионах.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-33-00829 мол_а

Оптические импульсы в неоднородной среде углеродных нанотрубок

Двужилов И.С.¹, Невзорова Ю.В.¹, Белоненко М.Б.^{1,2},

1. ВолГУ, Волгоград

2. ВИБ, Волгоград

Изучение динамики предельно-коротких оптических импульсов (световых пульс) в различных средах интересно не только с теоретической точки зрения, но и имеет важные практические приложения. Для устойчивого существования световых пульс необходима нелинейная среда, в которой эффекты, связанные с дисперсией, компенсировались бы нелинейными эффектами. Перспективными средами являются, в частности, углеродные нанотрубки (УНТ), в которых нелинейность обусловлена непараболичностью закона дисперсии электронов, которые взаимодействуют с полем светового импульса.

Закон дисперсии УНТ типа zig-zag был выбран в виде:

$$\varepsilon_s(p) = \pm \gamma \sqrt{1 + 4 \cos(ap) \cos(\pi s / m) + 4 \cos^2(\pi s / m)}$$

где $s = 1, 2 \dots m$, нанотрубка имеет тип $(m,0)$, $\gamma \approx 2.7$ эВ, $a = 3b / 2\hbar$, $b = 0.142$ нм расстояние между соседними атомами углерода.

Уравнения Максвелла для случая немагнитных диэлектрических сред приводятся к виду:

$$\frac{\partial^2 A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 A}{\partial y^2} + \frac{4\pi}{c} n(x, y)(j_1 + j_2) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 A}{\partial t^2} = 0$$

где A - вектор-потенциал, $n(x, y)$ - плотность УНТ, t - время, c - скорость света в вакууме.

При разложении общей плотности тока на две составляющие $\bar{j}_z = j_1 + j_2$, за

внутризонные переходы отвечает $j_1 = \frac{4e}{(2\pi\hbar)^2} \int_{1ZB} \frac{\partial s_c(p)}{\partial p_z} \rho(t, p) d^2 p$, а

межзонные $j_2 = \frac{8e}{(2\pi\hbar)^2 \hbar} \int_{1ZB} \varepsilon_c(p) R_{cv}(p_z, s) \Phi(t, p) d^2 p$. Стоит отметить, что

межзонный ток j_2 полагался равным нулю. Тем самым считалось, что спектр световой пули лежит выше видимой части спектра и минимальная частота колебаний в спектре пули лежит в ближней инфракрасной области.

Предельно короткие оптические импульсы в неоднородной среде с поперечной модуляцией углеродных нанотрубок

Двужилов И.С.¹, Невзорова Ю.В.¹, Белоненко М.Б.^{1,2},

1. ВолГУ, Волгоград

2. ВИБ, Волгоград

Двумерные предельно короткие оптические импульсы (световые пули) привлекают наибольшее внимание среди нелинейных оптических явлений. Не стоит также забывать о важности практических приложений изучения их динамики в системах оптических вычислений.

В линейных средах световые пули неустойчивы вследствие их уширения в силу дисперсии. В свою очередь, для стабильного существования световых пуль требуется нелинейная среда, в которой эффекты, связанные с дисперсией, восполнялись бы нелинейными эффектами.

Уравнение Шредингера в одноэлектронном приближении:

$$i\hbar = \frac{\partial \psi}{\partial t} - \frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta \psi + [W(r) - e(E \cdot r)]\psi$$

Уравнения Максвелла для случая немагнитных диэлектрических сред приводятся к виду:

$$\frac{\partial^2 A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 A}{\partial y^2} + \frac{4\pi}{c} n(x, y)(j_1 + j_2) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 A}{\partial t^2} = 0$$

где A - вектор-потенциал, $n(x, y)$ - плотность УНТ, t - время, c - скорость света в вакууме.

Начальное условие для вектор-потенциала электрического поля световой пули выбиралось в гауссовой форме:

$$\frac{dA(x, y, 0)}{dt} = \frac{2Qxv}{\gamma_x} \exp\left(-\frac{(x-x_0)^2}{\gamma_x}\right) \exp\left(-\frac{(y-x_0)^2}{\gamma_y}\right)$$
$$A(x, y, 0) = Q \exp\left(-\frac{(x-x_0)^2}{\gamma_x}\right) \exp\left(-\frac{(y-y_0)^2}{\gamma_y}\right)$$

Здесь Q – амплитуда импульса; γ_x, γ_y - ширины импульса в направлении x и y соответственно, v - начальная скорость импульса. Уравнения решались при помощи разностной схемы типа «крест». Шаги по времени и координате определялись из стандартных условий устойчивости, и уменьшались до тех пор, пока решение не изменялось в восьмом значащем знаке.

Световые пули в брэгговской среде с углеродными нанотрубками

Белоненко М.Б.^{1,2}, Невзорова Ю.В.¹, Двужилов И.С.¹

1. ВолГУ, Волгоград

2. ВИБ, Волгоград

Одна из основных задач современной оптики – создание сред, при помощи которых можно обрабатывать и управлять оптическими сигналами. Важную роль среди таких сред играют так называемые Брэгговские среды, т.е. среды, в которых показатель преломления периодически пространственно модулирован. Ввиду того что среда имеет периодически переменный показатель преломления, световой импульс распространяется в ней медленнее, чем в среде с любым фиксированным показателем преломления. Это дает возможность строить на основе таких сред оптические линии задержки, которые находят важное применение, например, в фемтосекундной спектроскопии. В то же время возрастающий интерес к физике углеродных нанотрубок (УНТ), и, в частности, усиленное изучение их нелинейных свойств приводят к выводу, что углеродные нанотрубки, с присущими им нелинейными свойствами в оптическом диапазоне, могут быть перспективными материалами для формирования нелинейных брэгговских сред.

Дисперсионное соотношение для УНТ типа зигзаг $(m,0)$ имеет вид:

$$E(\mathbf{p}) = \pm \gamma \sqrt{1 + 4 \cos(ap_z) \cos(\pi s/m) + 4 \cos^2(\pi s/m)}$$

где $\gamma = 2.7 \text{ eV}$, $a = 3b/2\hbar$, $b = 0.152 \text{ nm}$ – расстояние между соседними атомами углерода, а квазиимпульс \mathbf{p} задается как (p_z, s) , $s = 1, 2 \dots m$.

При построении модели распространения ультракороткого оптического импульса в брэгговской среде с учетом системы нанотрубок, в случае геометрии представленной на рис. 1, будем описывать электромагнитное поле импульса на основании уравнений Максвелла, в калибровке Кулона $\mathbf{E} = -\partial \mathbf{A} / c \partial t$. Вектор-потенциал имеет вид $\mathbf{A} = (0, 0, A_z(x, y, t))$.

$$\frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial y^2} - \frac{n^2(x, y)}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} + \frac{4\pi}{c} \mathbf{j} = 0,$$

где $n(x, y)$ задает пространственное изменение показателя преломления, т.е. брэгговскую решетку, \mathbf{j} – ток, обязанный своему появлению воздействию электрического поля импульса на электроны в зоне проводимости углеродных нанотрубок.

Предельно короткие оптические импульсы в брэгговской среде с поперечной модуляцией показателя преломления с углеродными нанотрубками

Белоненко М.Б.^{1,2}, Невзорова Ю.В.¹, Двужилов И.С.¹

1. ВолГУ, Волгоград

2. ВИБ, Волгоград

Среди нелинейных оптических явления наибольшее внимание в настоящее время привлекают двумерные предельно короткие оптические импульсы или так называемые световые пули. Как известно, световые пули представляют собой локализованные в пространстве импульсы электрического поля, и вся энергия таких импульсов сосредоточена в конечной ограниченной области пространства. Можно сказать, что световые пули есть естественное обобщение хорошо известных одномерных электромагнитных солитонов на случай пространства большей размерности. В частности, отличительной особенностью предельно коротких импульсов, интересной с различных точек зрения, является то, что невозможно произвести разбиение формы электромагнитного импульса на огибающую и несущую части. Вследствие этого, хорошо зарекомендовавший себя метод многомасштабных разложений не применим для решения уравнений Максвелла, в данном случае их необходимо решать без отбрасывания каких-либо производных. Отметим, что в том случае, когда среда характеризуется дисперсией, возникновение решений с локализованной энергией даже в одномерном случае требует учета нелинейности.

Начальные условия на вектор-потенциал задавались как:

$$A_{t=0} = A_0 \exp\left\{-\frac{x^2}{\gamma^2}\right\} \exp\left\{-(y - y_c)^2 / \beta^2\right\}$$
$$\left.\frac{dA}{dt}\right|_{t=0} = \frac{2vx}{\gamma^2} A_0 \exp\left\{-\frac{x^2}{\gamma^2}\right\} \exp\left\{-(y - y_c)^2 / \beta^2\right\}$$

где y_c -определяет положение световой пули вдоль оси y , β – параметр, определяющий ширину импульса по оси y , γ – параметр, определяющий ширину импульса по оси x , t_0 – начальный момент времени, v – начальная скорость импульса. Показатель преломления среды при этом моделировался как:

$$n(x) = n_0(1 + \alpha \cos(2\pi x/\chi))(1 + \Delta^2(y - y_0)^2).$$

Особенности молекулярно-массового распределения продуктов синтеза Фишера-Тропша, полученных в присутствии наноразмерных кобальтсодержащих суспензий

Дементьева О.С., Чудакова М.В., Куликова М.В., Хаджиев С.Н.
ИНХС РАН, Москва

Изучение особенностей синтеза Фишера-Тропша в условиях сларри-реактора в присутствии наноразмерных кобальтсодержащих катализаторов, взвешенных в углеводородной среде, представляет определенный интерес, поскольку молекулярно-массовое распределение продуктов, полученных на таких контактах, отличается от классической модели Андерсона–Шульца–Флори. Это указывает на возможное сопутствующее протекание как вторичных реакций каталитического гидрогенолиза алканов, образующихся в ходе синтеза, так и разложение компонентов дисперсионной среды. В рамках проведенного исследования показана возможность регулирования фракционного состава образующихся в ходе синтеза Фишера-Тропша углеводородов путем введения в состав катализатора промотирующих добавок и условий осуществления процесса.

Изученные в синтезе системы были приготовлены термолизом водных растворов солей прекурсоров непосредственно в дисперсионной среде в инертной атмосфере. Методом динамического рассеяния света было установлено, что размер частиц дисперсной фазы суспензий составляет 1-2 нм, при этом окончательное формирование активной металлсодержащей фазы происходит на стадии предварительной активации образцов водородом, в ходе которой образуется высокодисперсная активная фаза.

Исследование каталитических свойств полученных образцов позволило установить нетипичное для процесса Фишера-Тропша молекулярно-массовое распределение продуктов реакции, которое характеризовалось двумя-тремя локальными максимумами, причиной чего является высокая гидрогенолитическая активность полученных катализаторов. Основной вклад в «деформацию» молекулярно-массовых распределений образующихся продуктов реакции вносит гидрогенолиз длинноцепочечных парафинов C₁₉-C₂₇. Таким образом, показана возможность регулирования фракционного состава синтезируемых углеводородов (смещения распределения в сторону образования бензиновой либо дизельной фракции) варьированием состава каталитических систем и температурного режима осуществления процесса.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации № МК-7017.2015.3

Синергизм и антагонизм ионов при снижении токсичности осадков сточных вод

Дженис Ю.А.¹, Ермохин Ю.И.²

ГБПОУ «Южно-Уральский государственный технический колледж», г. Челябинск

ФГБОУ ВО «Омский ГАУ», г. Омск

химический состав, при исследовании токсических свойств осадка сточных вод для дальнейшей его утилизации важно знать комбинированное влияние элементов в нём друг на друга.

Взаимовлияние компонентов в осадке сточных вод проявляется в виде синергизма и антагонизма. Синергизм это явление взаимодействия двух или нескольких компонентов, при котором токсический эффект выше, чем отдельно от каждого компонента [1].

Антагонизм противоположен синергизму, действие компонентов в данном случае будет заключаться в том, что токсический эффект элементов в рассматриваемой смеси осадка сточных вод друг на друга будет минимизироваться.

Нами были рассмотрены комбинированные смеси осадка сточных вод с улучшающими их свойства компонентами. В исследуемых смесях синергетические явления наблюдались в комбинациях тяжелых металлов Cu – Zn, Cu – Cd, Ni - Zn.

При составлении смесей осадка сточных вод с хлорсодержащими удобрениями, наблюдалось возрастание токсичности.

Антагонистами в ходе исследований являлись соли калия, кальция и соли натрия. Соли магния обезвреживаются солями кальция. Растворы хлористого натрия нейтрализуются солями хлористого кальция, хлористый натрий снижает токсичность хлористого кальция и калия.

Для нейтрализации токсических параметров осадка сточных вод содержащих соли тяжелых металлов (меди, цинка, железа), применялось известкование. В качестве нейтрализующего компонента было использовано известковое молоко.

Таким образом, можно отметить, что при учёте явлений антагонизма и синергизма, можно повлиять на снижение токсических свойств осадка сточных вод для дальнейшей его утилизации.

Список используемой литературы:

1. Ермохин Ю.И. Управление почвенным плодородием и питанием культурных растений – Омск: ЛИТЕРА, 2014

Биоэлектрокатализатор из экстракта *E.coli BB*

Дмитриева М.В., Золотухина Е.В., Герасимова Е.В., Добровольский Ю.А.,
Герентьев А.А.

ИПХФ РАН, Черноголовка

Одним из актуальных направлений исследований в области низкотемпературных топливных элементов являются биоэлектрохимические системы на основе ферментов, микроорганизмов, биомиметиков. В данной работе была исследована возможность использования в качестве анодного катализатора «грубого» экстракта, полученного из бактериальной биомассы *E.coli BB*, полученной на различной фазе роста культуры.

Оценка активности полученных экстрактов в отношении к разным субстратам (топливам) показала, что наиболее активными являются экстракты 6 и 8 ч культур в отношении глюкозы и цитрата калия. Для полученных экстрактов окисление топлива может быть достигнуто только путем медиаторного биоэлектрокатализа (перенос электронов с фермента на электрод с помощью медиатора). Были изучены различные редокс-медиаторы (рибофлавин, нейтральный красный, 2,4 – динитрофенол, феррицианид калия, метиленовый синий), из которых наиболее эффективными оказались метиленовый синий (ток окисления глюкозы 8.3 мкА/см^2) и феррицианид калия (16.5 мкА/см^2). Исследование с этими медиаторами показало, что удельные токи (на мг белка), получаемые при окислении глюкозы и цитрата калия являются сопоставимыми (2.2 и $2.7 \text{ мкА}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{мг}^{-1}$). Изучение влияния pH буферного раствора (калийный фосфатный буфер) в диапазоне 6.1...8.0 на электрохимическую активность экстракта биомассы показало, что наибольшие токи воспроизводимо получают в растворах с pH 7.2-7.4 и 7.8 (рис.1). Работа выполнена при поддержке РНФ (Договор № 14-23-00218).

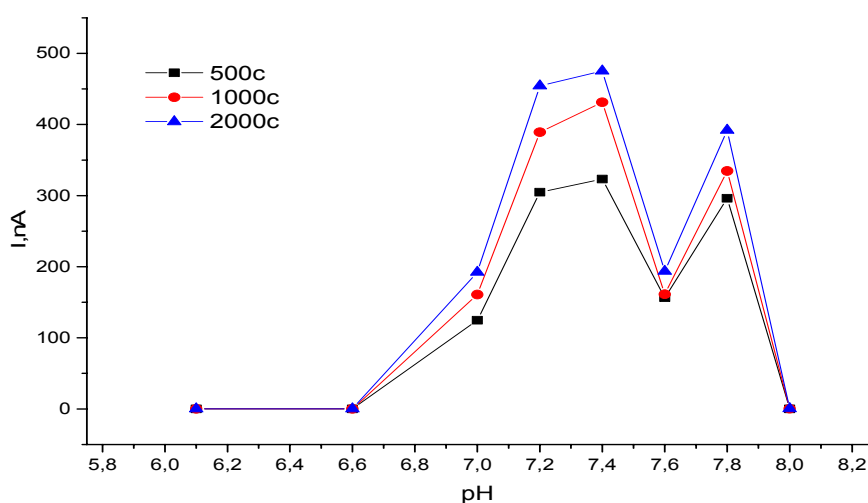


Рис. 1 Влияние pH раствора на ток электрокаталитического окисления глюкозы «грубым» экстрактом из *E.coli BB* с феррицианидом калия в качестве редокс-медиатора.

Влияние геометрического фактора на процесс деформирования волокон ПЭТФ в адсорбционно-активных средах

Долгова А.А., Аржакова О.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.
Химический факультет, МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва

В данной работе изучено влияние геометрического фактора на процесс деформирования волокон на основе стеклообразного ПЭТФ различных толщин (от 35 до 1100 мкм) в адсорбционно-активных средах (ААС). Показано, что деформирование волокон ПЭТФ толщиной 35 мкм в ААС протекает по механизму классического крейзинга с образованием локальных деформационных зон со специфической фибриллярно-пористой структурой, крейзов. Характерной особенностью крейзинга ПЭТФ волокон данной толщины является наступление раннего коллапса нанопористой структуры крейзов при относительно невысоких степенях деформации (до 75%) за счет коагуляции высокодисперсной нанопористой структуры крейзованного материала.

При увеличении толщины волокон от 35 мкм до 700 и 1100 мкм происходит переход от механизма "чистого" классического крейзинга к смешанному механизму при формировании как классических крейзов, так и монолитных полос сдвига в центральной части волокон. Микроскопические исследования тонких срезов волокон толщиной 700 и 1100 мкм показывают, что крейзы с их фибриллярно-пористой структурой образуются на поверхности волокна и прорастают вглубь волокна (на 50-80 мкм), в то время как в центральной части волокна деформирование происходит в отсутствие жидкой среды за счет развития полос сдвига с их монолитной структурой. Показано, что в зависимости от геометрии волокон смена механизма деформирования определяется кинетическим фактором, а именно процессом течения жидкой ААС и ее доставки в вершины растущих крейзов. При относительно высокой скорости вытяжки (20 мм/мин) жидкая ААС не успевает проникнуть в центральную часть волокна, и ее деформирование протекает в отсутствие жидкой среды по механизму образования полос сдвига. При понижении скорости вытяжки ПЭТФ волокон толщиной 700 и 1100 мкм от 20 до 0,05 мм/мин происходит замедление скорости роста крейзов, и ААС успевает проникать к вершинам растущих крейзов, и процесс деформирования вновь протекает по механизму классического крейзинга.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 14-03-00617_а.

Квази-1D сегнетоэлектрик PbHPO_4 (LHP) и его дейтероаналог: квантово-химическое моделирование

Т.Ю.Михайлова, С.П.Долин, Н.Н.Бреславская

Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, Москва

На основе данных квантово-химического моделирования методом кластеров Бете исследованы особенности сегнетоэлектрического поведения в кристалле гидрофосфата свинца и его дейтерозамещенного аналога. Изучено влияние изменений методики расчетов параметров псевдоспинового гамильтониана (вид модельного кластера, метод/базис и др.) на термодинамические характеристики структурного фазового перехода. Показано, что только метод кластеров Бете с рассчитанными параметрами псевдоспинового гамильтониана при учете эффектов туннелирования и дальнего действия обеспечивает разумное полуколичественное описание опытных данных по термодинамическому изотопному эффекту.

Structure and properties of small endohedral gold clusters

*Dyakov Y.A.^{1,2}, Kosheleva K.K.², Yarzhemsky V.G.³, Bulychev N.A.⁴,
Kazaryan M.A.⁴*

1. Karpov Institute of Physical Chemistry, Moscow
2. Genomics Research Center, Academia Sinica, Taipei, Taiwan
3. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Moscow
4. Lebedev Institute of Physics, Moscow, Russia

Gold nanoparticles (AuNPs) attract great attention due to their perfect symmetrical structure and wide range of functional properties. AuNPs were widely used as compounds of antimicrobial agents, as well as in medicine for diagnostics and target drugs delivering to specific organs under treatment. Employment of small AuNPs for drugs delivery could be very promising for a large number of biological applications due to their low toxicity. It was found that AuNPs increase the sensitivity of cancer cells to ultrasound, X-ray and proton radiation in a broad spectrum of relevant clinical energies, and potentially could be used to increase their therapeutic effects.

Metal clusters M_N exhibit enhanced stability at definite numbers N , often referred to as magic numbers. For transition metal clusters, magic numbers $N = 7, 13, \text{ and } 15$ are explained by the formation of symmetric centered bipyramidal and icosahedral structures and a structure of cubic symmetry, in which atoms are located on three- and four-fold axes. Gold nanoparticles form stable cage structures if the number of valence electrons in them is given by the formula $N = 2k^2$, where $k = 3-6$.

In this work we study the stability, shape, and electronic structure of small gold clusters containing 8-20 gold atoms and one additional atom of transition metals (Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt). In our work we investigated neutral, as far as positively and negatively charged clusters with total electric charge from $-4e$ to $+4e$. For calculations, we used both DFT B3LYP and MP2 methods with Lanl2dz basis set. It was found that MP2 method gives much more stable structures, which often differs from structures given by commonly used DFT methods. According to our MP2 calculations, clusters M_N exhibit enhanced stability if total number of valent electrons corresponds to magic numbers. For $Au_{12}M$ clusters, both icosahedral and cuboctahedral structures can be stable, depending of number of valence electrons.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project № 14-03-01091 and 14-02-92019 NNS-a/MOST 103-2923-M-001-04-MY3).

Равновесные и кинетические особенности адсорбции этилена на поверхности Cu(410): метод Монте-Карло и трансфер-матрицы

Евсеева С.И.¹, Горбунов В.А.¹, Мышлявцев А.В.^{1,2}, Мышлявцева М.Д.¹

1. ОмГТУ, Омск

2. Институт проблем переработки углеводородов СО РАН

Одним из важнейших вопросов катализа реакций с участием простых углеводородов на поверхности металлов является взаимосвязь координированности активного центра с селективностью процесса [1]. В частности, с этим связана проблема дезактивации никелевых катализаторов синтеза углеродных нанотрубок и паровой конверсии легких углеводородов, вследствие образования углеродных отложений. Эта проблема может быть решена путем создания на поверхности катализатора активных центров с потенциально меньшей энергией связи углерод-металл, например, используя в качестве катализатора высокоиндексные грани меди.

В данной работе в рамках модели решеточного газа исследованы равновесные и кинетические особенности адсорбции этилена на ступенчатой поверхности Cu(410) с помощью комбинации методов Монте-Карло и трансфер-матрицы. Решеточная модель построена на основе 1) результатов анализа экспериментально измеренных термодесорбционных спектров этилена с поверхности Cu(410) и 2) результатов расчета энергии различных адсорбционных конфигураций этилена на рассматриваемой поверхности методами теории функционала плотности [2]. В частности, предполагается, что этилен адсорбируется на поверхность меди только в виде π -комплекса. С помощью построенной модели вычислены и проанализированы термодесорбционные спектры, изотермы и дифференциальные теплоты адсорбции этилена на поверхности Cu(410).

Установлено, что этилен адсорбируется только на крайние доступные ряды террасы, в то время как адсорбция на средний ряд террасы фактически запрещена из-за отталкивающих межмолекулярных взаимодействий. Молекулы этилена, адсорбированные на различных крайних рядах террасы, ведут себя независимо друг от друга. Причем, сила межмолекулярных взаимодействий вдоль первого и последнего рядов террасы различаются. Таким образом, межмолекулярные взаимодействия в адсорбционной системе этилен на Cu(410) являются анизотропными.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России №16.2413.2014/К.

1. L. Vattuone, L. Savio, M. Rocca, Surf. Sci. Rep 63 (2008) 101

2 T. Makino, M. Okada, A. Kokalj, J. Phys. Chem. C 118 (2014) 27436.

Экспериментальные и GIAO ЯМР ^1H и ^{13}C спектры 2-[2-(пиридин-2-ил)-1*H*-бензимидазол-1-ил]ацетамида

Муратов А.В., Зубрицкий М.Ю., Берестнева Ю.В., Ракша Е.В., Ересько А.Б.
ГУ «ИНФОУ», г. Донецк

В работе представлены результаты комплексного исследования структуры, внутримолекулярной динамики, параметров ЯМР спектров 2-[2-(пиридин-2-ил)-1*H*-бензимидазол-1-ил]ацетамида (РВА).

В приближении изолированной частицы и с учетом влияния растворителя в рамках модели РСМ выполнена оптимизация молекулярной геометрии (метод B3LYP/6-31G(d,p)) и рассчитано изменение полной энергии РВА при внутримолекулярном вращении пиридинового фрагмента в молекуле вокруг связи С–С. На кривой внутримолекулярного вращения локализовано три минимума (Рис. 1)

Для наиболее стабильного конформера (Рис. 2) получены линейные корреляции между экспериментальными (в растворе DMSO- d_6) и рассчитанными (приближение B3LYP/6-31G(d,p)/GIAO/PCM) химическими сдвигами ядер ^1H , ^{13}C в спектре ЯМР.

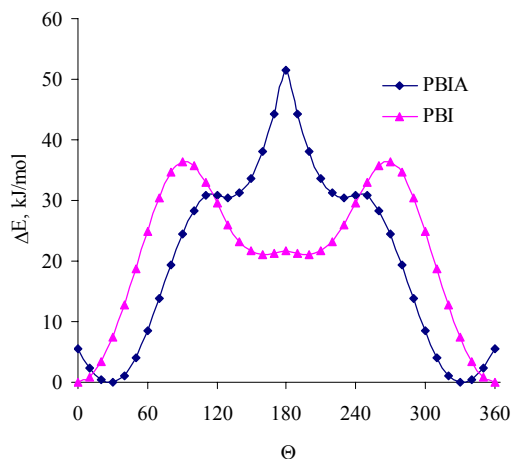


Рис. 1. Кривые внутримолекулярной динамики пиридинового фрагмента в молекулах РВА и незамещенного 2-(пиридин-2-

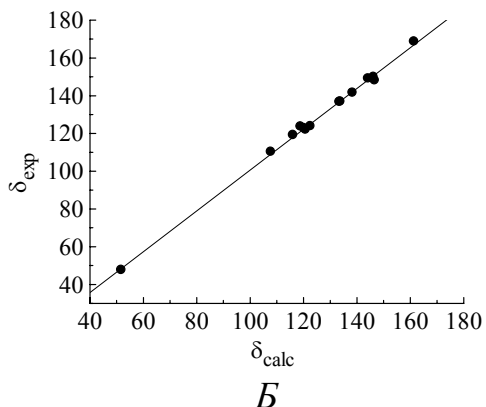
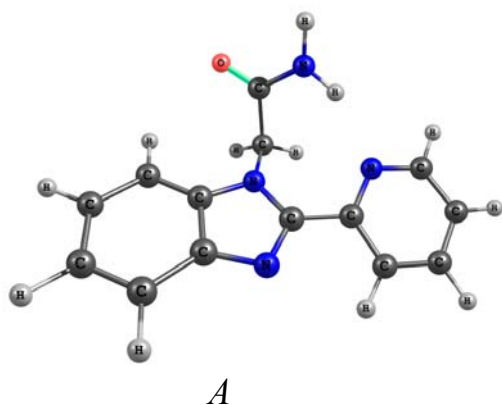


Рис. 2. Структура наиболее стабильного конформера РВА (А) и соотношение между экспериментальными и рассчитанными химическими сдвигами ядер ^{13}C (Б)

Кинетические закономерности превращения суперкритического этанола в бутанол-1

Жарова П.А.¹, Чистяков А.В.^{1,2}, Николаев С.А.³, Цодиков М.В.^{1,2}

1. ИНХС РАН им. А.В. Топчиева, Москва

2. РГУНГ им. И.М. Губкина, Москва

3. МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

Изучены основные закономерности прямого превращения этанола в бутанол-1 и более высокомолекулярные линейные альфа-спирты $C_nH_{2n+1}OH$ ($n=6, 8$) в присутствии оригинальных моно- и биметаллических катализаторов Au/Al_2O_3 , Ni/Al_2O_3 , Cu/Al_2O_3 , $Au-Cu/Al_2O_3$ и $Au-Ni/Al_2O_3$. Обнаружено, что этанол в присутствии биметаллических катализаторов конвертируется в бутанол-1, гексанол-1 и октанол-1 с селективностью достигающей 90 % при конверсии исходного спирта 30-70 %. Установлено, что выход целевых продуктов на биметаллическом катализаторе в 2-3 раза выше выхода, достигаемого на монометаллических аналогах. Различия в каталитическом поведении между $Au-Ni$, $Au-Cu$ и монометаллическими системами обсуждаются с учетом особенностей их структуры и механизма реакции.

Установлено, что в условиях, обеспечивающих сверхкритическое состояние этанола, скорость и селективность реакции резко возрастает. В ходе исследования кинетических закономерностей образования бутанола-1 из этанола в сверх- и докритических условиях обнаружено, что концентрационные кривые удовлетворительно описываются уравнением скорости реакции первого порядка, что вероятно, свидетельствует о лимитировании процесса стадией гидрирования промежуточных продуктов, а не димеризацией ацетальдегида. Найдены значения констант скорости реакции при температурах 265-285 °С, на основании которых определены значения предэкспоненциального множителя и кажущейся энергии активации. Величины предэкспоненциального множителя в докритических условиях на шесть порядков ниже, чем в условиях сверхкритического этанола. Значения кажущейся энергии активации в присутствии $Au-Cu/Al_2O_3$ и $Au-Ni/Al_2O_3$ катализаторов в сверхкритических условиях составили 72,2 и 68,3 кДж/моль, соответственно. Найденные значения энергии активации с высокой степенью вероятности свидетельствуют, что при переходе этанола из сверхкритического состояния в докритическое кинетическая область протекания реакции меняется на диффузионную.

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку РФФИ (Грант № 16-03-00073 и № 15-03-06479).

Каталитические системы на основе хиральных амидо- и диамидофосфитов с периферийным пиридиновым циклом

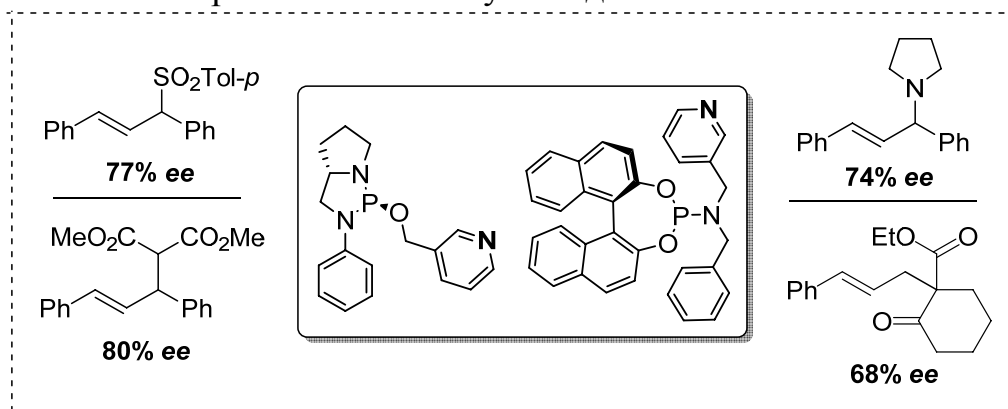
С.В. Жеглов¹, К.Н. Гаврилов¹, И.М. Новиков¹, В.К. Гаврилов¹, И.А. Замилацков², И.С. Михель²

1. ФГБОУ ВО «РГУ имени С.А. Есенина», г. Рязань

2. ИФХиЭ имени А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва

Новые лиганды были синтезированы путем прямого фосфорилирования пиридин-3-илметанола и *N*-бензил-1-(пиридин-3-ил)метиламина соответствующими реагентами в толуоле в присутствии избытка Et₃N.

Палладиевые каталитические системы на их основе обеспечили высокие результаты в модельных процессах асимметрического аллильного замещения: при этом в сульфонилировании (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата *n*-толуолсульфинатом натрия достигнуто до 77% *ee*, в его алкилировании диметилмалонатом — до 80% *ee* и в его аминировании пирролидином — до 74% *ee*. В асимметрическом алкилировании циннамилацетата этил 2-оксоциклогексанокарбоксилатом получено до 68% *ee*.



Добавление к лигандам перед формированием палладиевых катализаторов эквимольного количества порфиринового комплекса 5,10,15,20-тетрафенилпорфирината цинка(II) (Zn-ТФП) в ряде случаев способствует росту энантиоселективности. Это может быть связано с увеличением стерических требований экзоциклических заместителей лигандов при координации их пиридиновых фрагментов с Zn-ТФП. Кроме того, полиароматическая молекула металлопорфирина, обладающая большой поверхностью, способна участвовать в формировании ключевого каталитического интермедиата с координированным субстратом; при этом могут иметь место π - π взаимодействия между порфириновым соединением и ароматическими заместителями в составе аллильного субстрата и/или лиганда.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 14-13-01383).

Разработка методики получения средств лекарственной доставки на основе полимера PLGA с использованием микрофлюидной технологии

*Гроховский В.В., Заварзина В.В., Крашенинникова А.А., Гукасова Н.Г.,
Полтавец Ю.И., Воронцов В.В.*
НИЦ «Курчатовский институт», Москва

В последние годы применение микрофлюидных технологий становится все более актуально, в частности, в фармацевтике для создания новых лекарственных средств, а также для улучшения уже существующих методик синтеза препаратов.

С использованием микрофлюидной технологии в ходе данной работы проводилась разработка методики получения полимерных частиц – носителей противоопухолевого средства этопозида, на основе биodeградируемого сополимера молочной и гликолевой кислот (PLGA). Исследовалось влияние на размеры полимерных частиц ряда факторов, таких как внутренний объем микрореактора, соотношение потоков органических и водных фаз, суммарная скорость фаз, состав фаз.

Проводили сравнение образцов, полученных микрофлюидным методом, с образцами, полученными методом одинарных эмульсий с использованием гомогенизатора типа ротор-статор [1]. Образцы с удовлетворяющей степенью включения, полученные традиционным путем характеризовались средним диаметром частиц $420 \pm 4,2$ нм (метод ДСР), в то время как с помощью микрофлюидной технологии удалось получить частицы с лучшими характеристиками - при сопоставимой степени включения, образцы обладали большей однородностью по форме и размеру частиц, при этом средний диаметр частиц составил $286 \pm 3,4$ нм.

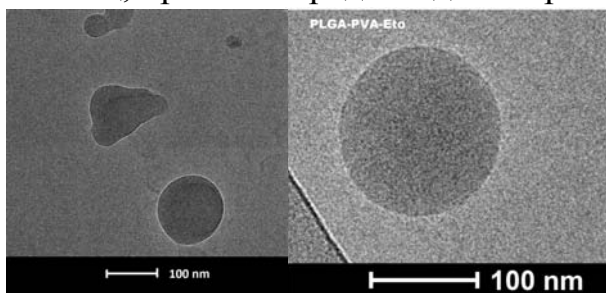


Рисунок 1. Сравнительные фотографии частиц (ПЭМ), полученных эмульсионным методом (слева) и с помощью микрофлюидной установки (справа).

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы» (соглашение о предоставлении субсидии № 14.604.21.0072; уникальный идентификатор проекта: RFMEFI60414X0072) и при участии ресурсного центра зондовой и электронной микроскопии Курчатовского комплекса НБИКС-технологий.

1. А.И. Муравьева, Е.А. Воронцов, Н.В. Гукасова, В.В. Заварзина, С.Л. Кузнецов, И.А. Тубашева, Ю.П. Семочкина, Е.Ю. Москалева, Г.А. Посыпанова, С.Е. Северин. "Разработка полимерной формы противоопухолевого препарата этопозид." // Российские нанотехнологии, том 11, №3-4, 2016, стр. 84-91.

Структура и оптические свойства тонких пленок нанокompозитов ППК-S, полученных методом VDP

*О.П. Иванова¹, Е.П. Криничная¹, С.А. Озерин^{2,3}, П.В. Морозов⁴,
Ю.И. Кирюхин³, С.А. Завьялов³, Т.С. Журавлева¹*

¹ ИБХФ РАН, Москва

² ИСПМ РАН, Москва

³ НИЦ “Курчатовский институт”, Москва

⁴ МПГУ, Москва

Для пленок полимерных нанокompозитов на основе поли-*n*-ксилилена и серы (ППК+S), полученных методом твердофазного криохимического синтеза на подложках из кремния и оптического кварца, проведены исследования оптических и ИК-спектров поглощения, морфологических особенностей и структуры поверхности методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и рентгеновской дифракции в больших углах в зависимости от содержания серы (образцы 1-6, содержание серы уменьшается с ростом порядкового номера). Получена немонотонная зависимость сдвига спектров поглощения в коротковолновую область, относительно спектра чистой серы (образец 1), с максимумом для образца 5. Данные ИК-спектроскопии показали, что молекулярная структура полимерной пленки сохраняется: на всех спектрах видны полосы *n*-замещенного ароматического кольца (820, 1513, 1612, 3013, 3046, 3087 см⁻¹) и насыщенных СН₂- групп (1419, 1448, 2853 и 2922 см⁻¹). Наблюдается сдвиг полосы 820 см⁻¹ и изменение интенсивности отдельных полос спектра в зависимости от содержания серы.

Методом рентгеновской дифракции обнаружено, что для образцов с высоким содержанием серы (образцы 2-4) в рентгенограммах регистрируется только рефлекс 400 β-формы ППК, в образце 5 дополнительно появляются также пики α-формы ППК, а в образце 6 (наименьшее содержание S) - только пики α-формы. АСМ-исследования выявили наличие в нанокompозите ППК+S глобулярной поверхностной структуры: в образцах 2 - 5 наблюдается уменьшение размера наноглобул и величины среднеквадратичной шероховатости, в образце 6 появляются крупные сферолиты. Полученные результаты указывают на сложные процессы полимеризации матрицы, агрегирования наночастиц и формирование связей наночастиц серы с полимерной матрицей.

Влияние степени наполнения и толщины пленок полимерных нанокompозитов поли-п-ксилилен-CdS на их структуру и оптические свойства

Иванова О.П.¹, Криничная Е.П.¹, Стрельцов Д.Р.^{2,3}, Завьялов С.А.³,
Журавлева Т.С.¹

¹ИБХФ РАН, Москва

²ИСПМ РАН, Москва

³НИЦ “Курчатовский институт”, Москва

Исследованы оптические спектры поглощения и морфология поверхности пленок нанокompозитов поли-п-ксилилен – CdS толщиной 0.02, 0.2, 0.5 и 1 мкм, синтезированных методом криохимического синтеза [1] на кремниевых и кварцевых подложках. Для всех толщин получены немонотонные зависимости сдвига спектров поглощения в длинноволновую область в зависимости от концентрации (C) наполнителя CdS с максимумом при концентрации C_0 . Сравнение спектров поглощения при различных концентрациях наполнителя $C \leq C_0$ для всех толщин показало, что спектры отличаются по форме и положению, а при $C > C_0$ ($C \sim 13.5$ об.% для $d \sim 0.02$ мкм и $C \sim 50$ и 90 об.% для $d \sim 0.5$ мкм) - подобны. Наблюдаемое подобие спектров поглощения пленок при $C > C_0$ позволяет предположить, что в этих пленках размер наночастиц наполнителя и структура матрицы ППК совпадают. Величина критической концентрации C_0 возрастает с увеличением толщины пленки. Данные эффекты можно объяснить изменением размера наночастиц CdS, оценка которых была сделана из анализа спектров поглощения.

Методом сканирующей зондовой микроскопии показано влияние концентрации наполнителя CdS и толщины пленок на морфологию поверхности полимерной матрицы в нанокompозите. С ростом степени наполнения фибриллярная морфология переходит в фибриллярно-глобулярную, а затем в глобулярную. В пленках толщиной 1 мкм также наблюдали формирование «дендритных» структур.

Проведенные исследования указывают на корреляцию оптических свойств тонкопленочных нанокompозитов поли-п-ксилилен – CdS с их структурой при различных концентрациях наполнителя и толщинах пленок.

1. Е.П. Криничная, О.П. Иванова, С.А. Завьялов, Е.И. Григорьев, Т.С. Журавлева. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, 2012, 1, с. 28-36.

Одно- и двухкомпонентные капли в ограниченных по размерам двумерных и трехмерных системах

Зайцева Е.С., Рабинович А.Б., Воронцов П.С., Товбин Ю.К.
ГНЦ РФ НИФХИ им. Л.Я.Карпова, Москва

Система считается ограниченной, когда объем новой фазы соизмерим с объемом исходной фазы. В этом случае также становятся соразмерными количества вещества в объемных фазах и в переходной области, и необходимо одновременно учитывать их общий баланс [1]. К таким системам не могут быть применены традиционные методы термодинамической теории нуклеации и молекулярной физики.

В работе рассмотрены паро-жидкостные системы в ограниченном объеме в паре, в полостях пор и на малых гранях микрокристаллах. Расчеты проведены в рамках дискретно-континуальной молекулярной теории на базе модели решеточного газа [2] в квазихимическом приближении, отражающем эффекты прямых корреляций взаимодействующих частиц, для средних значений унарных и парных функций распределений. Взаимодействие частиц описывается парным потенциалом типа Леннард – Джонса. Эффекты флуктуаций плотности, разработанные для данной теории [3], не учитывались.

Разработаны процедуры расчета поверхностного натяжения для капель и микрокристаллов в ограниченных системах, чтобы исследовать роль фактора ограниченности объема системы при разных температурах на условия реализации фазовых переходов разного типа. Показано, что с уменьшением размера системы меняется ход изотерм адсорбции и вид фазовых диаграмм – понижается критическая температура.

На примере трехмерной системы изучено влияние ограничения размера системы на распределения молекул одного и двух сортов в переходной области границы раздела фаз. Получено, что с уменьшением размера системы увеличивается значение величины поверхностного натяжения. Аналогичное изменение происходит для значений внутреннего давления равновесной и метастабильной капель, а также в двумерных системах. Изучено влияние свойств различных граней на изменение перечисленных характеристик адсорбционных систем.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (код проекта 15-03-00587а).

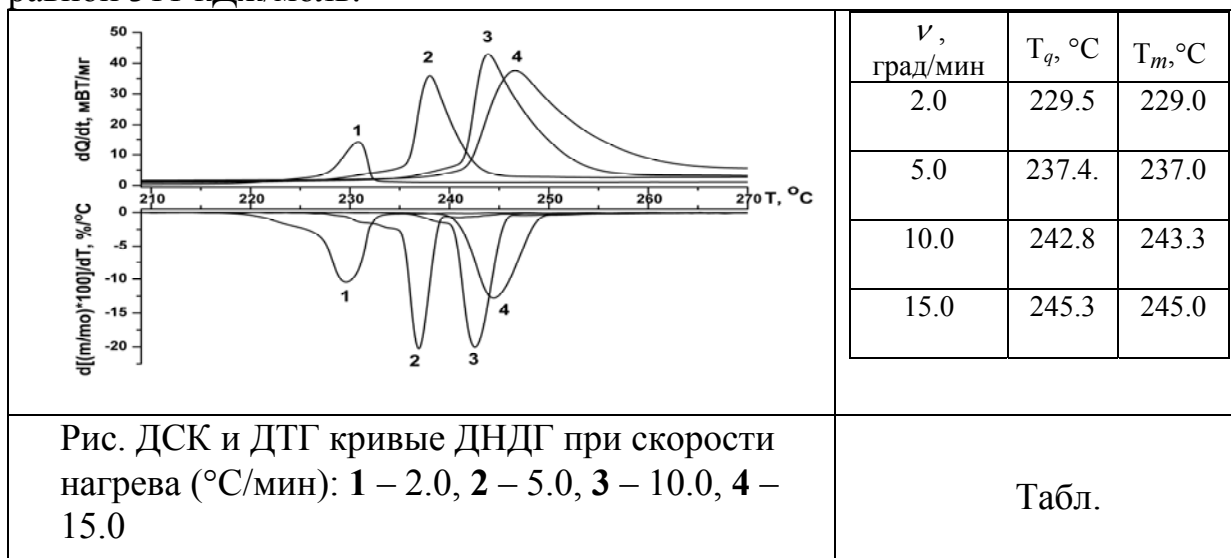
Литература

1. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии, 2015, том 89, № 11, с. 1704.
2. Товбин Ю.К. Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. Москва: Физматлит, 2012.
3. Товбин Ю.К. // Химическая физика, 2010, том 29, № 12, с. 74.

Изучение термического разложения 2-(динитрометил)-1,3- диазадициклогексана методами ДСК и ТГ

Захаров В.В., Шастин А.В., Чуканов Н.В.
ИПХФ РАН, г. Черноголовка

Методами ДСК и ДТГ в диапазоне температур 30–400°C с использованием синхронного термического анализатора NETZSCH STA 409C Luxx изучено термическое разложение энергоемкого соединения 2-(динитрометил)-1,3-диазадициклогексана (ДНДГ) при скоростях нагрева от 2°C/мин до 15°C/мин, продувке аргоном со скоростью 40 мл/мин, массе навесок 2.3–2.4 мг. На рис. представлены ДСК и ДТГ кривые при термическом разложении ДНДГ при различных скоростях нагрева, а в таблице представлены значения температур (T_q и T_m) при которых скорости тепловыделения и уменьшения массы ДНДГ имеют максимальные значения при различных скоростях нагрева образцов. Теплота разложения ДНДГ в исследованном диапазоне температур найдена равной 311 кДж/моль.



С использованием уравнения Киссинджера [1] $\ln\left(\frac{\nu}{T^2}\right) = -\frac{E}{RT} + \ln\left(\frac{AR}{E}\right)$,

где ν – скорость нагрева образца, а T – значения температур, при которых скорости тепловыделения и потери массы ДНДГ имеют максимальные значения при различных скоростях нагрева, определены значения энергии активации разложения ДНДГ, равные, соответственно, 264.0 ± 12.5 кДж/моль ($r = 0.9978$) и 252.3 ± 17.5 кДж/моль ($r = 0.9952$). Соответствующие выражения для предэкспоненциального множителя имеют следующий вид: $k_{ДСК} = 10^{22.85 \pm 0.43} \cdot c^{-1}$ и $k_{ДТГ} = 10^{21.66 \pm 1.47} \cdot c^{-1}$.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 15-53-53004_ГФЕН-а.

[1]. Kissinger H.E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis // Anal. Chem. 1957. Vol. 29. No. 11. P. 1702 - 1706.

Наноконтейнеры на основе амфифильных соединений с контролируемыми свойствами

Л.Я. Захарова^{1,2}, В.М. Захаров¹, О.Г. Синяшин^{1,2}

¹КНИТУ, Казань

²ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань

Амфифильные соединения находят широкое применение для создания систем доставки лекарственных средств. Это позволяет увеличивать растворимость гидрофобных лекарств, защищать их от биodeградации, снижать токсичность и побочные эффекты. Нами разработаны наноконтейнеры для доставки лекарственных препаратов на основе гетероциклических соединений, обладающих фармацевтической активностью, в том числе противовоспалительного лекарственного средства индометацина и противоопухолевого препарата бибензимидазола. Установлено, что эффективность систем доставки (коэффициент загрузки наноконтейнера, терапевтический эффект) зависят от природы ПАВ и активного вещества. Предложены способы регулирования солюбилизующей способности, морфологии и размера систем путем модификации наноконтейнеров добавками макроциклических молекул, инициирующих структурные перестройки и триггерное высвобождение лекарственных молекул. Кроме того, эффективность загрузки может быть увеличена в присутствии гидротропов, способствующих росту растворимости гидрофобных молекул.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-23-00073).

Исследование водно-солевых растворов рН-и термочувствительного привитого сополимера с полиимидной основной цепью и боковыми цепями поли-*N,N*-диметиламино-2-этилметакрилата

Захарова Н.В., Сасина А.С., Филиппов А.П.
ФГБУН ИВС РАН, Санкт-Петербург

Цель настоящей работы – исследование разбавленных водно-солевых растворов термо- и рН-чувствительного привитого сополимера ПИ-g-ПДМАЭМА с полиимидной (ПИ) основной цепью и боковыми цепями поли-*N,N*-диметиламино-2-этилметакрилата (ПДМАЭМА).

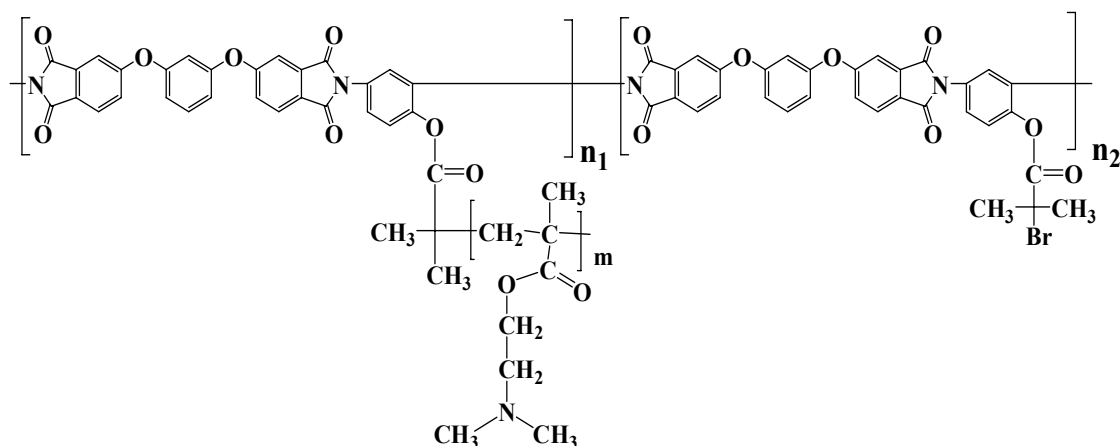


Рис. 1. Структура привитого сополимера ПИ-g-ПДМАЭМА.

Молекулярная масса ПИ-g-ПДМАЭМА $M = 470000$ г/моль, густота цепей ПДМАЭМА $z = n_1/(n_1 + n_2) = 0.44$. Методами статического и динамического светорассеяния и турбидиметрии исследованы растворы ($c = 0.5$ г/дл, рН от 8.5 до 11.8) привитого сополимера ПИ-g-ПДМАЭМА в 0.9% NaCl. Получены температурные зависимости оптического пропускания, интенсивности рассеянного света и гидродинамических размеров рассеивающих объектов. Изучены растворы при концентрации $c = 0.2$ г/дл (рН= 10.6) при различном содержании соли.

Установлено, что с повышением температуры в растворах сополимера наблюдается структурно-фазовый переход. Добавка соли способствует снижению растворимости и приводит к снижению температур фазового расслоения. С увеличением содержания соли при одинаковых значениях концентрации и рН температуры фазового перехода снижаются. При уменьшении рН от 11.8 до 8.5 при одной и той же концентрации полимера и соли в растворе интервал фазового перехода расширяется и смещается в сторону больших температур.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-13-00231)

Исследование водных растворов статистического сополимера N-(3-(диэтиламино)пропил)-N-метилакриламида и N,N-диэтилакриламида

Захарова Н.В.¹, Симонова М.А.¹, Хайруллин А.Р.¹, Филиппов А.П.¹,
Даниловцева Е.Н.², Зелинский С.Н.², Анненков В.В.²

1. ФГБУН ИВС РАН, Санкт-Петербург

2. ЛИН СО РАН, Иркутск

В настоящей работе методами светорассеяния и турбидиметрии изучено поведение водных и водно-солевых растворов статистического сополимера N-(3-(диэтиламино)пропил)-N-метилакриламида и N,N-диэтилакриламида с молекулярной массой $M = 32000$ г/моль. Исследованы растворы сополимера при концентрациях 0.0002 и 0.01 г/см³ в буферах в широком интервале значений pH (pH = 4.01, 7.01, 9.18, 10.00, 12.40 и 13.00). Получены температурные зависимости оптического пропускания, интенсивности рассеянного света и гидродинамических размеров рассеивающих объектов.

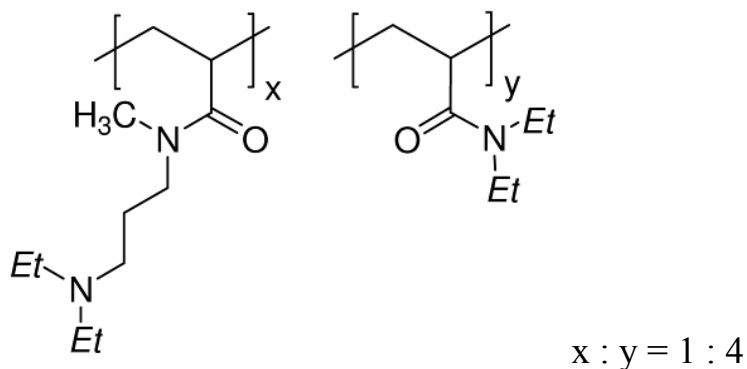


Рис. 1. Структурная формула сополимера N-(3-(диэтиламино)пропил)-N-метилакриламида и N,N-диэтилакриламида

При повышении температуры в растворе происходит фазовое расслоение, причем уменьшение концентрации при одном и том же значении pH сопровождается возрастанием температур интервала фазового расслоения и уширением этого интервала. Такое поведение обусловлено изменением при вариации температуры средней степени протонизации аминных групп, содержащихся в цепях сополимера. Уменьшение кислотности среды при одной и той же концентрации сополимера в буферном растворе сопровождается снижением температур интервала фазового расслоения и сужением этого интервала.

Влияние добавок оксида алюминия на наноструктуру и термостабильность диоксида титана анатазной модификации

Зенковец Г.А.^{1,2}, Шутилов А.А.^{1,2,3}, Гаврилов В.Ю.¹

1. ИК СО РАН, Новосибирск

2. НГУ, Новосибирск

3. НГТУ, Новосибирск

Диоксид титана анатазной модификации широко используется в качестве носителя металлических и оксидных катализаторов. Однако анатаз является метастабильным и при повышении температуры до 700⁰С необратимо переходит в рутил, что ведет к значительному снижению поверхности и изменению пористой структуры. В связи с этим, увеличение термостабильности TiO₂ (анатаза) является актуальной задачей.

Целью данной работы является изучение влияния добавок оксида алюминия на формирование наноструктуры диоксида титана анатазной модификации при термообработке в широком интервале температур.

Образцы диоксида титана, допированные добавками оксида алюминия, синтезировали пропиткой ксерогеля TiO₂, раствором алюминия трет-бутилата с последующей сушкой и термообработкой на воздухе при 500-950⁰С. Полученные образцы использовали в качестве носителей платиновых катализаторов в реакции окисления СО. Физико-химические свойства исследовали методами РФА, НРЕМ, низкотемпературной адсорбции азота.

Полученные данные показывают, что введение добавок оксида алюминия в диоксид титана при термообработке приводит к формированию нанокристаллической структуры, состоящей из не когерентно сросшихся высокодисперсных кристаллитов анатаза с образованием между ними межблочных (межкристаллитных) границ, в области которых стабилизируются ассоциаты ионов алюминия. Такая стабилизация обусловлена тем, что в области границ структура анатаза сильно разупорядочена.

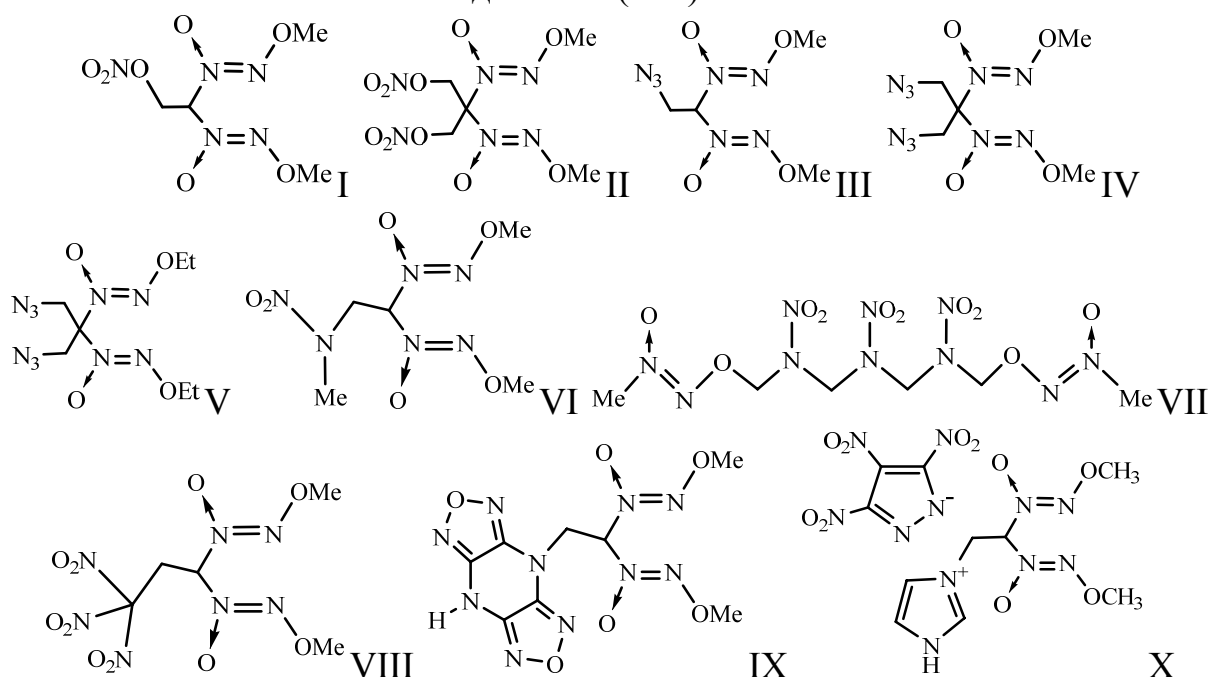
Формирование нанокристаллической структуры TiO₂ при модифицировании оксидом алюминия стабилизирует фазу анатаза до значительно более высоких температур (850-900⁰С) по сравнению с исходным TiO₂. Увеличение термостабильности фазы анатаза приводит к сохранению более высокой удельной поверхности и более развитой пористой структуре. При использовании полученных носителей в платиновых катализаторах термостабильность высокодисперсных частиц платины также значительно возрастает.

Работа поддержана Российским научным фондом (грант № 14-23-00037).

Исследование методом ЯМР ^{15}N алкокси-NNO-азоксисоединений с другими энергетическими группами

Зюзин И.Н., Черняк А.В.
ИПХФ РАН, Черноголовка

Алкокси-NNO-азоксисоединения рассматриваются в качестве биологически активных соединений (доноры NO, противоопухолевые препараты). С другой стороны, они предложены как перспективные компоненты энергетических материалов (ЭМ). В этом качестве наибольший интерес представляют соединения, сочетающие в одной молекуле алкоксиазокси-группы с другими энергетическими группами. В докладе представлены результаты исследования методом ЯМР ^{15}N на природном содержании изотопа десяти таких алкокси-NNO-азоксисоединений (I–X).



Сигналы N(O)=NO-группы отнесены на основании работы [1]. Выявлены некоторые закономерности влияния энергетических групп на химические сдвиги фрагментов N(O)= и =NOMe [1]. Одновременно со спектрами ^{15}N ЯМР для соединений (I–X) измерены спектры ЯМР ^1H и ^{13}C .

1. Зюзин И.Н., Черняк А.В. Исследование алкокси-NNO-азоксисоединений методом ЯМР ^{15}N на природном содержании изотопа. Сборник тезисов докладов XXVI Симпозиума «Современная химическая физика», г. Туапсе, 20 сентября - 01 октября 2014 г., с. 215.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Фундаментальные основы технологий двойного назначения», тема "Исследование новых подходов к созданию высокоэнергетических соединений повышенной эффективности"

Глобулярные и оптически прозрачные фотонные кристаллы на основе 3D-опаловых матриц и кремнезольей легированных РЗЭ

Ивичева С.Н.¹, Каргин Ю.Ф.¹, Горелик В.С.²

1. ИМЕТ РАН, Москва
2. ФИАН, Москва

Трехмерные упорядоченные композиты на основе опаловых матриц и кремнезольей, легированных РЗЭ (с концентрацией, не превышающей 30 ppm), получены методами коллоидной химии. Равномерное распределение ионов люминофора в тетраэдрических и октаэдрических пустотах 3D-опаловых матриц достигалось многократным заполнением порового пространства золями кремнезема, легированными солями РЗЭ [1]. Управление микроструктурой 3D-упорядоченных нанокомпозитов, обеспечивающей получение глобулярных и прозрачных фотонных кристаллов (ФК) достигали вариацией условий высокотемпературного отжига образцов. В глобулярных фотонных кристаллах микроструктура представлена упорядоченной ГЦК решеткой из глобул аморфного кремнезема, тетраэдрические и октаэдрические пустоты которой заполнены мезопористым стеклом, легированным европием. В прозрачных фотонных кристаллах за счет частичного спекания глобул кремнезема и мезопористого стекла, наблюдается периодическое расположение квантовых точек обогащенных кремнеземом с Eu. Выполнены исследования спектров люминесценции синтезированных нанокомпозитов [2]. Установлена зависимость фотолюминесценции от морфологических и микроструктурных характеристик квазикристаллических образцов, при одинаковом спектральном положении стоп-зоны упорядоченных фотонных кристаллов. Обнаружено существенное возрастание интенсивности фотолюминесценции ионов Eu^{3+} при совпадении спектрального положения перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ с краем стоп-зоны прозрачного фотонного кристалла. Показана возможность применения глобулярных и прозрачных фотонных кристаллов, допированных ионами европия, в качестве активной среды для генерации лазерного излучения в красной области спектра.

1. Ивичева С.Н., Куцев С.В., Каргин Ю.Ф., Аладьев Н.А. ГЛОБУЛЯРНЫЕ И ПРОЗРАЧНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ОПАЛОВЫХ МАТРИЦ И КРЕМНЕЗОЛЕЙ ЛЕГИРОВАННЫХ ЕВРОПИЕМ. Неорганические материалы. 2014. Т.50, Вып. 3., с.275-284.

2. Горелик В. С., Ивичева С. Н., Каргин Ю. Ф., Козулин Р. К. СУПЕРЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ЕВРОПИЯ В ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНЫХ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛАХ. Неорганические материалы. 2014. Т.50, Вып. 2., с 166-174.

Структура 3D-упорядоченных нанокompозитов на основе опаловых матриц и легированных кремнезольей по данным МУРН

Ивичева С.Н., Каргин Ю.Ф.
ИМЕТ РАН, Москва

Методами малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) исследована структура трехмерных упорядоченных нанокompозитов на основе опаловых матриц (ОМ) и кремнезольей, легированных различными добавками. Анализ данных МУРН показал, что опалоподобные структуры обладают несколькими системами рассеивающих неоднородностей.

Наличие системы брэгговских пиков на кривой малоуглового рассеяния свидетельствует об определенном упорядочении в образце и об образовании квазикристаллической структуры.

В области переданных импульсов соизмеримых с параметрами структуры трехмерных нанокompозитов (рис.1, область USANS) на основе ОМ можно наблюдать дифракционные рефлексы, соответствующие ГЦК структурной ячейке, которая может быть отнесена к двум структурным типам. Структура исходной ОМ соответствует ГЦК трехслойной плотнейшей

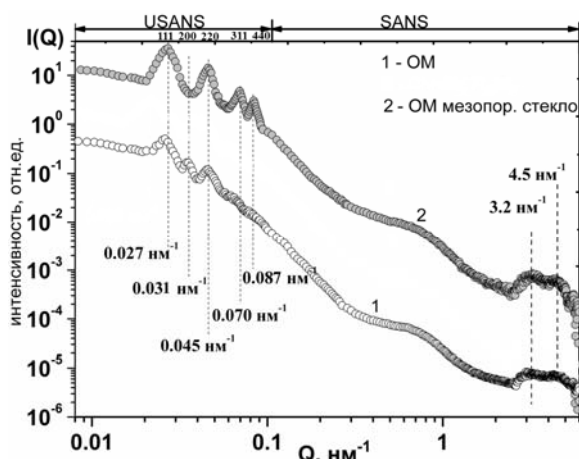


Рис.1 Экспериментальные кривые МУРН (а) от образцов: ОМ (линия 1), ОМ/Sol (линия 2)

упаковке из глобул кремнезема с пространственной группой $Fm\bar{3}m$, (структурный тип меди), с координационным числом (КЧ) для глобул $\text{SiO}_2 = 12$. При многократном заполнении исходной ОМ золями [1] происходит преимущественно первоочередное заполнение тетраэдрических пустот плотнейшей шаровой упаковки ОМ, а октаэдрические пустоты, в силу их больших размеров, остаются заполненными не до конца. При

полной заселённости тетраэдрических пустот ОМ кремнезолью структура ячейки трансформируется в структурный тип флюорита, с КЧ (глобул SiO_2)=4 ($m\bar{3}m$) и КЧ (заполненных золей тетраэдрических пор)=8 ($\bar{4}3m$), что отражается на картине дифракции нейтронов и приводит к изменению в интенсивностях дифракционных рефлексов МУРН.

Индексирование в рамках ГЦК структуры, позволило определить параметры ячейки ОМ и нанокompозита на ее основе, $a=404\pm 5$ нм, что соответствует размеру монодисперсных сферических частиц SiO_2 опаловой матрицы $\sim 280\pm 5$ нм.

Авторы выражают особую признательность А.С. Иванову (ILL, Гренобль) и С.В. Амарантову (ИК РАН).

1. Ивичева С.Н., Куцев С.В., Каргин Ю.Ф., Аладьев Н.А. Неорганические материалы. 2014. Т.50, Вып. 3., с.275-284.

Компьютерное прогнозирование pK_a урацила и его производных с учетом специфической и неспецифической сольватации

Ильина М.Г.^{1,3}, Хамитов Э.М.²

¹ФГБОУ ВО Башкирский государственный университет, г. Уфа

²ФГБУН Уфимский институт химии РАН, г. Уфа

³ГУП Институт нефтехимпереработки РБ, г. Уфа

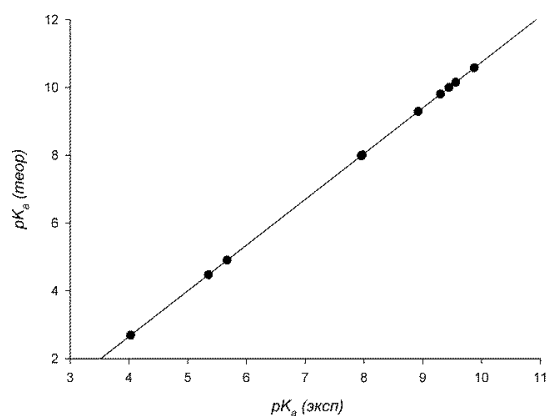
Компьютерное предсказание кислотности в конденсированной фазе в наши дни представляет собой наибольший интерес. В данном подходе pK рассчитывается по формуле:

$$pK_a = \Delta G_{deprot, aq}^0 / 2.303RT \quad (1), \text{ где } \Delta G_{deprot, aq}^0 = G^0(A^-) + G^0(H^+) - G^0(HA).$$

Все расчеты проводили с использованием программного пакета Gaussian09 Revision D. Расчеты были проведены на кластерном суперкомпьютере Enterprise в ГУП ИНХП РБ. Оптимизация всех исследуемых структур выполнена с помощью метода TPSS/aug-cc-pVTZ. Учёт специфической сольватации молекулами воды осуществляли с использованием метода супермолекулы. Неспецифическую сольватацию учитывали с помощью модели SMD. Существует много факторов, которые могут значительно повлиять на количественную разницу между $pK_a(\text{эксп})$ и $pK_a(\text{теор})$. Принимая во внимание этот факт, применение корреляционных поправок приводит формулу (1) к следующему виду: $pK_a = A \cdot \Delta G_{deprot, aq}^0 / 2.303RT + \Delta G_{error, aq}^0 / 2.303RT = A pK_a + B$. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Экспериментальные и теоретические значения величин pK урацила и его производных, полученные по схеме с явным учетом растворителя.

Соединение	$pK_a(\text{эксп})$	$pK_a(\text{теор})$
5NH ₂ U	9.30	9.81
5BrU	7.97	8.01
5ClU	7.96	8.00
5FU	7.95	7.99
5CH ₃ U	9.88	10.58
5NU	5.35	4.48
6NH ₂ U	8.92	9.29
6ClU	5.67	4.90
6FU	4.03	2.69
6CH ₃ U	9.56	10.16
U	9.45	10.00



Работа выполнена при поддержке проекта №4.299.2014/К, исполняемого в рамках проектной части государственного задания Минобрнауки РФ в сфере научной деятельности.

Влияние комплекса NCP на структуру поверхности нанодIAMAZOV

Шустрова О.П., Илюшин М.А., Шугалей И.В.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт

При воздействии лазерного луча на различные материалы огромное значение имеет структура поверхности облучаемого материала. Для регулирования эффекта действия лазерного луча на различные материалы используется принцип химической модификации поверхности. Высокоэффективными модификаторами поверхности являются углеродные наноматериалы. В настоящей работе в качестве модификаторов использовали фуллерены C₆₀ и нанодIAMAZOV детонационного синтеза (ДНА). В качестве модифицируемого материала использовали перхлорат (5-нитротетразолато-N²) пентаамминкобальта (III) (NCP), который претерпевает детонационное разложение под действием лазерного луча. Известно, что наночастицы аллотропных форм углерода снижают порог инициирования лазерным излучением энергетических материалов. Поэтому изучение поверхностного взаимодействия нанодIAMAZOVA с NCP имеет как теоретическое, так и практическое значение.

Поверхностные взаимодействия изучали методом ИК-спектроскопии. Тестировали индивидуальный NCP и смеси состава 90% NCP и 10% углеродного наноматериала: фуллерена C₆₀ и ДНА соответственно. Анализ ИК-спектров индивидуальных компонентов и смесей вышеуказанного состава показал, что в смесях NCP и C₆₀ взаимодействия отсутствуют. Возможно, что причиной этого является гидрофобность фуллерена C₆₀.

ИК-спектры смеси NCP с ДНА существенно отличаются от ИК-спектров индивидуальных компонентов, что свидетельствует о выраженном взаимодействии между компонентами смеси. Известно, что в ДНА алмазное ядро с поверхности окружено разнообразными функциональными группами, среди которых преобладают гидроксильные и карбоксильные, четко проявляющиеся в ИК-спектрах индивидуальных ДНА. В смеси с NCP интенсивность полос, характеризующих указанные функциональные группы, резко снижается, и отчетливо прослеживаются новые полосы в области 2200 см⁻¹ и 2050 см⁻¹, характерные для деформационных колебаний углеродов алмазного ядра. Такие изменения в ИК-спектрах смеси NCP и ДНА отчетливо указывают на выраженное взаимодействие NCP с поверхностью алмазного зерна.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 16-29-01056 - офи_м

Электрополимеризация пиррола на пористом электроде в условиях принудительной конвекции

Истакова О.И.^{1,2}, Конев Д.В.^{1,2}, Воротынцев М.А.^{1,2}

1. ИПХФ РАН, г. Черноголовка
2. РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва

Известные и наиболее распространенные в настоящее время методы синтеза сопряженных поли- и олигомерных систем сводятся к окислению мономеров - ароматических и гетероароматических соединений [1,2]: электрохимически на поверхности электрода с формированием пленки или реагентно (редокс-реакцией) в растворе с осаждением олиго/полимера в виде порошка. Недостатком первого метода является образование межмолекулярных связей внутри пленки, что делает ее материал нерастворимым. Продукт второго метода может (при надлежащем выборе условий) быть растворен в подходящем растворителе, однако требует очистки от остатков мономера и/или окислителя и продуктов его восстановления.

В настоящей работе исследовался подход, сочетающий важные достоинства электрохимического метода (варьирование в широких пределах и с высокой точностью окислительного потенциала, прямой контроль скорости процесса и суммарного количества нужного продукта, широкий выбор типа допирующего аниона/катиона и полимеризационной среды, отсутствие дополнительных химических агентов) с возможностью получать молекулярный продукт без сшивок, т.е. пригодного к последующей переработке.

Было проведено электроокисление пиррола в ацетонитрильном растворе фонового электролита (0.1М ТВАРФ₆) на пористом электроде с одновременной прокачкой полимеризационной среды через поры электрода с заданной скоростью при варьировании параметров прокачки, режима электрополимеризации и концентрации мономера. Результат полимеризации – полипиррол, частично перешедший в раствор в виде коллоида и частично заполнивший поры углеродной бумаги в виде полимерной пленки на ее волокнах –подвергнут электрохимическому и спектральному анализу с целью определения состава обеих частей и соотношения между ними. Выявлены условия, позволяющие максимизировать выход полимера в виде суспензии с целью последующего разделения последней для получения порошка.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 16-03-00916 А).

Литература:

- [1] В.В. Малев, В.В. Кондратьев, А.М. Тимонов. Полимер-модифицированные электроды. - Нестор-История, СПб., 2012.
- [2] Т.А. Skotheim, J. Reynolds (ed.). Handbook of Conducting Polymers, 2 Volume Set. – CRC press, 2007.

Исследования нефти Сураханского месторождения

*Йолчуева У.Дж., Джафарова Р.А., Наджафова М.А., Дадашова Н.Р.,
Азизбейли Э.И., Багиров К.М.*

Институт нефтехимических процессов НАН Азербайджана, г. Баку

Месторождение Сураханы одно из новых перспективных неглубоких (658м) залежей нефти Абшеронского полуострова. Выход бензиновых фракций (н.л.-200°C) составил ~ 22,04 мас. %.

В настоящей работе методами ЭПР-, жидкостно-адсорбционной хроматографии и элементного анализа проведены исследования Сураханской нефти и ее фракций: 250-300°C, 300-350°C, 400-450°C, 450-500°C и остатка > 500°C.

Методом газожидкостно- адсорбционной хроматографии изучен компонентный состав Сураханской нефти. Было установлено, что данная нефть состоит из нафтен - парафиновых (75,42 %масс.), ароматических углеводородов (20,48 %мас.) и смолисто-асфальтеновых веществ – 4,1 % мас.

Согласно ЭПР исследованиям данная нефть содержит изначально 2×10^{16} спин/г асфальтеновых радикалов ($R_{асф.}$) с $\Delta H_{общ.} = 0.88$ мТл, $g = 2,0018$, концентрация которых при фракционировании существенно возрастает и достигает [6×10^{16} спин/г] для остатка > 500°C. Ширина линии ЭПР при этом уменьшается от 0.88 мТл до 0,65 мТл, что может свидетельствовать о низкой доле алифатических заместителей и высокой доле конденсированного ядра по сравнению с асфальтеновыми радикалами, присутствующими в нативной нефти.

В Сураханской нефти и ее фракциях методом ЭПР регистрируются спектры ионов оксида железа ($\Delta H_{общ.} = 168.1$ мТл, $g = 2,24$); окиси никеля ($\Delta H_{общ.} = 117,4$ мТл. $g = 2,21$) и микрокристаллов окиси меди ($\Delta H_{общ.} = 108.9$ мТл $g = 2.27$). Полученные данные хорошо коррелируют с данными элементного анализа этой нефти. Результаты которых показывают, что содержание микроэлементов Сураханской нефти невысокое, за исключением показателей по Fe, Cu и Ni.

Таким образом, представленные данные могут иметь значение для выбора технических решений при углубленной переработке нефтяного сырья и в период его подготовки к техническому процессу.

Идентификация и характеристика графеновых материалов: листов оксида графена, восстановленного оксида графена и графеновых аэрогелей методом КР спектроскопии.

Казаков В.А.¹, Сигалаев С.К.¹, Лобач А.С.²

1. ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», Москва

2. ИПХФ РАН, Черноголовка

Спектроскопия комбинационного рассеяния света является неразрушающим, быстрым и наиболее чувствительным методом для идентификации и характеристики углеродных материалов и изучения разупорядоченности в наноструктурированных sp^2 углеродных системах с наличием пиков индуцируемых различного типа дефектами.

Объектами исследования были графеновые материалы: 2D пленки (толщиной 10-30 мкм) и 3D аэрогели оксида графена (ОГ), восстановленного различными методами ОГ (ВОГ), гибридные материалы на основе ОГ и ВОГ с исходными и функционализированными УНТ (МУНТ, ОУНТ), гуминовой кислотой и полимерами (КМЦ, ПЭИ) [1-3]. Пленки необходимой толщины формировали методом вакуумной микрофльтрации суспензии с использованием фильтров на основе трековых мембран с диаметром пор 0.4 мкм с последующей сушкой в форвакууме и термическим отжигом. Графеновые аэрогели получали в две стадии: (1) мягкое восстановление суспензии оксида графена химическим и гидротермальным методами с образованием гидрогелей восстановленного оксида графена; (2) сублимационная сушка гидрогеля ВОГ с образованием ГА – пористого материала с низкой плотностью.

Спектры КР света регистрировали с помощью прибора T64000 (Horiba Jobin Yvon) с длиной волны возбуждающего лазера $\lambda = 514.5$ нм с 100Ч объективом и малой мощностью излучения на образце 0.1-1.0 мВт, чтобы исключить влияние локального нагрева образца. Для определения положения и значения полуширины пиков в КР спектрах в области D, G и 2D мод использовали аппроксимацию функциями Лоренца. Размеры графеновых кристаллитов в базисной плоскости (L_a) рассчитывали по уравнению: $L_a = (2,4 \times 10^{-10}) \lambda_{\text{лазер}}^4 (I_D/I_G)^{-1}$, где λ – длина волны возбуждающего лазера в нм, I_D и I_G интегральные интенсивности КР D и G полос, соответственно.

В докладе приведены сравнительный анализ КР спектров (положение, полуширины и отношение интегральных интенсивностей D, G и 2D полос в спектрах КР, размеров графеновых кристаллитов в базисной плоскости) исследованных графеновых материалов.

Работа поддержана РФФИ: грант 14-03-00428а.

Установление газодинамических и кинетических особенностей проникновения пламен через препятствия с помощью скоростной цветной киносъемки и 4D спектроскопии (гиперспектрометр)

Калинин А.П.¹, Виноградов А.Н.², Родионов А.И.³, Родионов И.Д.⁴, Родионова И.П.⁴, Рубцов Н.М.⁵, Трошин К.Я.⁴, Цветков Г.И.⁵, Черныш В.И.

¹ ИПМех РАН, г. Москва

² МГУ имени М.В. Ломоносова, физический факультет, г. Москва

³ ЗАО «Научно-технический центр «Реагент», г. Москва

⁴ ИХФ РАН, г. Москва

⁵ ИСМАН, Московская область, г. Черноголовка

Распространение пламени в трубах и каналах важно для установления критериев безопасной прокачки газов по трубам, обеспечения взрывобезопасности в электроэнергетике, добывающих и нефтехимических отраслях промышленности, а также для обеспечения полноты конверсии газа в двигателях внутреннего сгорания. Взаимодействие между пламенем и препятствиями, вызванное присутствием деталей оборудования в реакционных объёмах, может привести к локальному ускорению фронта пламени (ФП).

Влияние препятствий на протекание взрывных процессов, форма пламени в трубах и каналах исследовались в лабораторных условиях. Была показана важная роль акустических волн, генерируемых пламенем и формирующихся волн конечной амплитуды на форму ФП. В работе [1] продемонстрирована возможность изучения процессов горения и взрыва с помощью совместного дистанционного гиперспектрального зондирования и скоростной цветной фотосъемки на примере изучения пространственное распространение ФП стехиометрических смесей н-пентана с воздухом в присутствии добавок инертного газа, при 1 атм и начальной температуре 298К в бомбе постоянного давления.

Целью настоящей работы было установление газодинамических и кинетических особенностей проникновения метано-кислородных пламен через препятствия различной геометрии с помощью 4D спектроскопии и скоростной киносъемки.

1. Н.М. Рубцов Н. М., Виноградов А. Н., Калинин А. П., Родионов А. И., Родионов И. Д., Трошин К. Я., Цветков Г. И., Черныш В. И. Использование метода гиперспектральной съемки и цветной скоростной киносъемки для изучения горения в нестационарных и неустойчивых режимах//Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2016. Т.17, вып. 1. <http://chemphys.edu.ru/issues/2016-17-1/articles/597/>

Инфракрасный гиперспектрометр ближнего ИК диапазона (900 - 1700 нм)

*А.П. Калинин¹, В.В. Егоров², А.Н. Виноградов³, А.И. Родионов⁴,
И.Д. Родионов⁵, И.П. Родионова⁵*

¹ ИПМех РАН, г. Москва

² ИКИ РАН, г. Москва

³ Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва

⁴ ЗАО «Научно-технический центр «Реагент», г. Москва

⁵ ИХФ РАН, г. Москва

Достаточно интересным и информативным является инфракрасный (ИК) диапазон спектра, что обуславливается тем, что именно здесь сосредоточена основная доля собственного электромагнитного излучения большинства окружающих нас объектов естественного и искусственного происхождения.

Инфракрасный гиперспектрометр, работающий в диапазоне длин волн (900 – 1700 нм), состоит из входного объектива, коллиматора, диффракционной решетки, выходного объектива и фотоприемной матрицы. Для уменьшения габаритов прибора его коллиматор выполнен из двух частей, между которыми расположено поворотное зеркало. Технические характеристики гиперспектрометра приведены в таблице.

Таблица. Технические характеристики ИК гиперспектрометра

Наименование параметра	
Спектральный диапазон, нм	900-1700 (*1000-2350)
Угол поля зрения, град	35
Ширина спектрального канала, нм	3,2 (5,4)
Число спектральных каналов	250
Число пикселей по пространственной координате	320
Геометрический размер точки с высоты 1000 м, м	2,0
Масса, кг	8

Данный гиперспектрометр найдет свое применение в лабораторных исследованиях процессов горения и взрыва, в геммологических экспериментах, в дистанционном зондировании Земли для мониторинга состояний сельскохозяйственных угодий и лесных массивов, обнаружения и контроля пожаров, определения экологического состояния воздушного бассейна городов и во многих других областях науки и техники.

Узкоугольный гиперспектрометр с возможностью наведения оси его угла зрения на исследуемый объект

*А.П. Калинин¹, В.В. Егоров², А.Н. Виноградов³, А.И. Родионов⁴,
И.Д. Родионов⁵, И.П.Родионова*

¹ ИПМех РАН, г. Москва

² ИКИ РАН, г. Москва

³ Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва

⁴ ЗАО «Научно-технический центр «Реагент», г. Москва

⁵ ИХФ РАН, г. Москва

В настоящее время гиперспектрометры широко применяются для дистанционного зондирования земной поверхности с борта воздушных и космических летательных аппаратов. Большинство гиперспектрометров, предназначенных для дистанционного зондирования с борта авиационных носителей имеют относительно большое поле зрения и не позволяют осуществлять тщательное исследование выбранного небольшого объекта в поле зрения гиперспектрометра. Поэтому перспективным представляется создание гиперспектрометра с небольшим полем зрения, но с высоким пространственным разрешением, обладающего способностью направлять поле зрения на интересующий объект и отслеживать его, причем целеуказания для него должен выдавать независимый широкоугольный сенсор.

Целью настоящей работы являлось создание такого узкоугольного гиперспектрометра. Этот гиперспектрометр создан по типу push-broom и его принципиальная схема содержит входной объектив, щелевую диафрагму, коллиматор, диспергирующий блок, к которому крепится оптоэлектронный блок, включающий выходной объектив и фотоприемное устройство с матрицей. Основным отличием от обычного гиперспектрометра состоит в том, что перед входным объективом размещен узел сканирования, снабженный блендой. Узел сканирования и бленда заключены внутри обтекателя. В предлагаемом гиперспектрометре сканирующая система реализована на основе вращающейся призмы Дове. Данное решение позволяет осуществлять сканирование в полной полусфере без снижения качественных характеристик гиперспектрометра..

Предлагаемый гиперспектрометр может использоваться в системах технического зрения для решения задач обнаружения малоразмерных объектов, определение их физико-химических характеристик и слежения за пространственно-временной динамикой

Биокоррозия пластифицированного поливинилхлорида под воздействием микроскопического гриба *Aspergillus niger*

Калинина И.Г., Гумаргалиева К.З., Семенов С.А.
ИХФ РАН, г. Москва

Известно, что перемещение низкомолекулярного компонента из полимерного материала вызывает изменение не только его состава, но может вызывать ухудшение механических, диэлектрических, оптических и других эксплуатационных его свойств. Изучение биокоррозии ПВХ – пластика при воздействии активного микодеструктора *Aspergillus niger* показало необратимое повышение электрического сопротивления ПВХ изоляции. Рост электрического сопротивления (не столь интенсивный) наблюдали также в случае контрольных образцов, выдержанных при 29° С и влажности 98 %, без контакта с *Aspergillus niger*. Эта взаимосвязь демонстрирует одинаковый характер протекания процесса. Известно, что полимерная основа ПВХ-пластика микробиологически и химически устойчива, но диалкилфталат (ДАФ), используемый как пластификатор, легко усваивается микроорганизмами. Скорее всего, наблюдаемое при длительном воздействии *Aspergillus niger* возрастание электрического сопротивления изоляции обусловлено уменьшением содержания в полимерном материале пластифицирующей добавки..

Количественное описание изучаемого процесса проводили, используя известные аналитические модели диффузионной десорбции низкомолекулярных компонентов из полимерных материалов. Закономерности изменения содержания пластифицирующей добавки в материале определяются соотношением скоростей диффузии ее из объема к поверхности материала и десорбцией с этой поверхности в окружающую среду.

Полученные данные позволяют утверждать, что при длительном воздействии микроорганизмов на ПВХ - пластикат диффузионная десорбция является доминирующим процессом, приводящим к необратимому изменению диэлектрических свойств материала. При этом процесс выхода пластификатора лимитируется его диффузией в объеме полимера. Показателем микробиологической коррозии материала в этом случае являются коэффициент диффузии низкомолекулярного компонента в объеме материала, а также корреляционный коэффициент (корреляционная зависимость, связывающая значение контролируемой характеристики свойств с концентрацией мигрирующего компонента в материале). Таким образом, при определении показателей микробиологической деградации, обусловленной переносом низкомолекулярного компонента из материала, целесообразно для каждой конкретной пары микроорганизм – материал, определять область протекания процесса.

Длинноволновые спектры ИК НПВО - источник информации о характере ион – молекулярных и межмолекулярных взаимодействий в проводящих мембранах H^+ -, Li^+ -, Na^+ -, K^+ -, Rb^+ - и Cs^+ - нафiona, пластифицированных ДМСО

Карелин А.И., Каюмов Р.Р., Сангинов Е.А., Добровольский Ю.А.
ИПХФ РАН, Черноголовка

Методом ИК спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (ИК НПВО) в диапазоне частот $50 - 4000 \text{ см}^{-1}$ под вакуумом при комнатной температуре было исследовано строение более тридцати различных образцов мембран H^+ -, Li^+ -, Na^+ -, K^+ -, Rb^+ - и Cs^+ - НАФИОНА с толщиной слоя 125-200 мкм, пластифицированных диметилсульфоксидом (ДМСО). Мольное соотношение ДМСО/ H^+ и ДМСО/ M^+ варьировали в пределах 1,5 - 18. Все эти образцы отличаются высокой ионной проводимостью, что показали измерения, сделанные импедансным методом. Пластификация мембран растворителем ДМСО способствует дополнительному росту проводимости. Наибольшее внимание было уделено изучению длинноволновой области $50 - 850 \text{ см}^{-1}$ спектров ИК НПВО, где находятся характеристические полосы ион - молекулярных и межмолекулярных колебаний. Установлено, что сольватация катионов H^+ -, Li^+ -, и Na^+ молекулами ДМСО приводит к появлению аналитических полос при 800, 439, 191 см^{-1} соответственно. Первая может быть отнесена к валентному антисимметричному колебанию $\nu_{as}(O...H...O)$ катиона $H^+(\text{ДМСО})_2$, вторая – к $\nu(\text{LiO})$ катиона $Li^+(\text{ДМСО})_4$ и третья – к $\nu(\text{NaO})$ катиона $Na^+(\text{ДМСО})_4$. При сольватации K^+ появляется континуальное поглощение в интервале 120 - 190 см^{-1} . Сольваты Rb^+ - и Cs^+ , напротив, не имеют ни дискретных, ни континуальных полос металл – кислород в области выше 50 см^{-1} . Время жизни таких сольватов, следовательно, очень мало. Молекулы растворителя, не включенные в состав сольватных оболочек, образуют между собой ассоциаты. В этом случае при 94 см^{-1} появляется дискретная полоса диполь – дипольных взаимодействий молекул. Она же обнаруживается и в длинноволновом спектре ИК НПВО жидкой фазы ДМСО.

Работа выполнена при поддержке РФФ (Договор № 14-23-00218).

Золь-гель синтез, модифицирование и функциональные свойства пористых алюмосиликатов

Карлова Е.В., Конькова Т.В.

РХТУ имени Д.И. Менделеева, город Москва.

Среди большого разнообразия загрязняющих веществ органического ряда, присутствующих в сточных водах пищевой и текстильной промышленности, наибольшую опасность, с точки зрения токсичности для водных организмов, представляют азокрасители. Для удаления органических красителей из сточных вод могут быть использованы как недеструктивные методы, при которых происходит концентрирование органических компонентов без их разложения, так и деструктивные, когда имеет место разложение органических веществ с образованием газообразных или низкомолекулярных продуктов реакции.

Сложность очистки сточных вод, содержащих красители, связана с тем, что они находятся в стоках, главным образом, в растворенном состоянии и являются биохимически стойкими. Для обесцвечивания и минерализации красителей требуется достаточно глубокая деструкция их молекул. Одним из перспективных способов реагентной деструкции органических красителей в сточных водах является их окисление пероксидом водорода с помощью гетерогенных катализаторов типа Фентона.

Цель данной работы состояла в золь-гель синтезе в кислотной и щелочной средах аморфных алюмосиликатов с разным мольным соотношением Si:Al (4:1, 3:2, 2:3, 1:4), исследовании их текстурных свойств, оценке активности и стабильности железосодержащих катализаторов на их основе в реакции окисления органических красителей пероксидом водорода в водных растворах. Объектом исследования и каталитической деструкции служил органический азокраситель анионного типа кармуазин (азорубин) - синтетический анионный моноазокраситель ($C_{20}H_{12}N_2S_2O_7Na_2$).

Полученные данные показывают, что независимо от характеристик и состава пористой структуры, образцы проявляют высокую каталитическую активность в окислении органического красителя пероксидом водорода. За 30 минут конверсия составила 87-99%. Нормы ПДК были превышены только в одном случае. Более устойчивыми к вымыванию ионов железа оказались образцы, синтезированные в кислотной среде.

По результатам данного исследования можно заключить, что железосодержащие катализаторы на основе пористых алюмосиликагелей являются перспективным материалом для очистки сточных вод от азокрасителей.

Зарядовое состояние поверхностных атомов полупроводников A_3B_5 и A_2B_6

А.А. Карпушин, А.Н. Сорокин

Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова, Новосибирск.

Полупроводники A_3B_5 и A_2B_6 и их гетероструктуры широко распространены в полупроводниковой технике. Среди наиболее важных свойств, определяющих возможности и эффективность устройств на базе гетероструктур, являются зарядовое состояние поверхностных атомов. Моделированию этих свойств посвящено большое количество работ. Ранее авторы показали [1], что при моделировании электронной структуры ионных и ионно-ковалентных полупроводников и диэлектриков методом сильной связи необходимо учитывать изменение области локализации валентных электронов атомов при встраивании их в кристалл. Связанное с этим изменение кинетической и потенциальной энергии валентных электронов требует самосогласованного определения зарядового состояния атомов кристалла.

В настоящей работе в рамках метода сильной связи без использования подгоночных параметров в приближении ближайших соседей рассчитана локальная электронная структура поверхностных атомов полупроводников A_3B_5 и A_2B_6 .

На базе расчета локальной электронной структуры A_3B_5 и A_2B_6 найдено зарядовое состояние атомов полупроводника на границе раздела полупроводник - вакуум. Показано, что локальная электронная структура на границе полупроводник-вакуум существенно отличается от объемной лишь для первых четырех поверхностных слоев полупроводника.

1. A. N. Sorokin, A. A. Karpushin, V. A. Gritsenko, and H. Wong, Electronic structure of amorphous silicon oxynitride with different compositions, J. Appl. Phys. **105**, 073706 _2009

Расчет упругих констант c_{11} - c_{12} полупроводниковых соединений A_3B_5 и A_2B_6 .

А.А. Карпушин, А.Н. Сорокин

Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова, Новосибирск.

Гетероструктуры на основе полупроводниковых соединений A_3B_5 и A_2B_6 широко используются в микроэлектронике. Важную роль в формировании гетерограниц этих материалов играют их упругие свойства.

В исследовании упругих свойств широко используется метод сильной связи в рамках сформулированного Харрисоном подхода [1]. Использование этого метода позволило объяснить многие свойства кристаллов. Вместе с тем некоторые из найденных в рамках этого подхода характеристики электронной структуры серьезно отличались от экспериментальных.

Как было показано авторами доклада [2], такое расхождение расчета и эксперимента в значительной степени обусловлено некорректным расчетом матричных элементов Гамильтониана сильной связи. В частности, в [1] не учитывалось изменение кинетической энергии валентных электронов из-за изменения их области локализации. На примере расчета сдвига порога фотоионизации соединений A_3B_5 и A_2B_6 авторами [2] было показано, что учет изменения области локализации валентных электронов в матричные элементы Гамильтониана сильной связи устраняет расхождение с экспериментом.

В настоящем докладе представлены результаты сравнения расчетных и экспериментальных упругих констант c_{11} - c_{12} соединений A_3B_5 и A_2B_6 , полученных методом сильной связи без учета и с учетом изменения области локализации валентных электронов. Показано, что учет изменения области локализации валентных электронов позволил избежать систематического расхождения расчетных и экспериментальных данных по упругим константам.

Литература;

1. Walter A. Harrison, 24. W. Harrison, "Electronic Structure and the Properties of Solids, 1980, Freeman and Company.
2. Карпушин А.А. Сорокин А.Н. Сдвиг порога фотоэмиссии в полупроводниках A_3B_5 и A_2B_6 Письма ЖЭТФ, **99** (6), 378 –381 (2014).

Исследование транспорта катионов щелочноземельных металлов в полимерном электролите на основе Nafion

Каюмов Р.Р., Сангинов Е.А., Карелин А.И., Добровольский Ю.А.
ИПХФ РАН, Черноголовка

В связи с активным развитием электрохимических источников энергии, большое внимание уделяется разработке новых материалов с высокой литий-ионной проводимостью [1,2]. Наибольшее развитие получили работы по созданию твердых полимерных электролитов с униполярной катионной проводимостью, прежде всего, из-за их высоких механических и структурных характеристик, широкий диапазон рабочих температур, а также окна электрохимической стабильности [3,4]. Развитие твердых полимерных электролитов особенно актуально при создании энергоемких устройств с использованием химически активных электродных материалов (Li, Na, Mg и т.д.). В отличие от литий-ионных проводников исследований по полимерным электролитам с другими катионами в апротонных средах существует мало. В частности, в работах [5,6] была изучена ионная проводимость мембраны Нафион® в разных ионных формах, в зависимости от природы пластификатора и катионов. Было показано, что ионная проводимость полимерного электролита на основе диметилсульфооксида (ДМСО) возрастает в ряду Na^+ - Cs^+ , и проводимость Li^+ сравнима с Cs^+ . Тем не менее, не было детально изучено влияние природы катиона на транспортные свойства полимера.

Данная работа была направлена на изучение влияния природы одно- и двухзарядных катионов щелочноземельных металлов, на транспортные свойства и эксплуатационные характеристики полимерного электролита на основе перфторированной мембраны типа Нафион® и ДМСО в качестве пластификатора для электрохимических источников тока.

В докладе будут представлены результаты исследований ионной проводимости электролитов, а также зависимость проводимости от природы катиона и температуры. Особое внимание будет уделено обсуждению результатов исследования инфракрасной спектроскопии, низкотемпературной калориметрии и межмолекулярных взаимодействий в электролите.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Договор № 14-23-00218).

- [1]. V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra, D. Aurbach, *Energy Environ Sci.* 2011. V. 4. P. 3243.
- [2]. K. Xu, *Chem. Rev.* 2004. V. 104. P. 43030.
- [3]. E. Quartarone, P. Mustarelli, *Chem. Soc. Rev.* 2011. V. 40. P. 2525.
- [4]. P.V. Wright, *MRS Bull.* 2002. V. 27. P. 597.
- [5]. P. Aldebert, M. Guglielmi, M. Pineri, *Polym J.* 1991. V. 23. P. 399.
- [6]. C.M. Doyle, M.E. Lewittes, M.G. Roelofs, S.A. Perusich, R.E. Lowrey, *J. Membr. Sci.* 2001. V. 184. P. 257.

Самодиспергирование никельсодержащих сплавов в реакциях с галогенсодержащими соединениями в условиях RAPET

Кенжин Р.М., Бауман Ю.И., Володин А.М., Ведягин А.А., Мишаков И.В.
ИК СО РАН, Новосибирск

Ранее [1,2] нами был обнаружен феномен структурной и химической самоорганизации катализаторов в процессе роста углеродных наноматериалов (УНМ) из хлорзамещенного углеводорода (1,2-дихлорэтана). В качестве предшественника катализатора можно использовать массивные сплавы на основе никеля. Эти материалы в процессе взаимодействия с реакционной средой диспергируются и формируют достаточно однородные по составу частицы металлического никеля. В дальнейшем эти частицы выполняют функции эффективного катализатора роста УНМ.

С целью обнаружения возможных твердофазных интермедиатов нами были предприняты исследования подобных реакций в замкнутом объеме (фактически, в автоклавных условиях), когда отсутствует отвод газофазных продуктов из реакционного объема. Подобный подход к синтезу разнообразных структурированных материалов в замкнутом объеме уже давно и успешно используется в работах группы проф. А. Геданкена [3], и получил название RAPET (**R**eactions under **A**utogenic **P**ressure at **E**levated **T**emperature). Этот метод позволил авторам целенаправленно синтезировать достаточно однородные по размеру и форме структурированные материалы (как углеродсодержащие, так и неорганической природы). В настоящей работе были изучены особенности формирования структурированных твердофазных продуктов в процессе каталитического синтеза наноматериалов из галогенсодержащих органических соединений в условиях RAPET при использовании в качестве катализатора-реагента нихромовой проволоки. Для диагностики появления дисперсного никеля в исследуемых образцах мы использовали метод ферромагнитного резонанса (ФМР). Было обнаружено образование метастабильных твердофазных продуктов – галогенидов никеля, являющихся возможными интермедиатами в процессе каталитической коррозии никеля и его сплавов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 16-33-60034).

[1]. Ю.И. Бауман, И.В. Мишаков, Р.А. Буянов, А.А. Ведягин, А.М. Володин, *Кинетика и катализ*, 2011, 4, 1-8.

[2]. Ю.И. Бауман, Р.М. Кенжин, А.М. Володин, И.В. Мишаков, А.А. Ведягин, *ХИУР* 2012, **20**, 157

[3]. S.V. Pol, V.G. Pol, A. Gedanken., *Chem. Eur.J.* 2004, **10**, 4467.

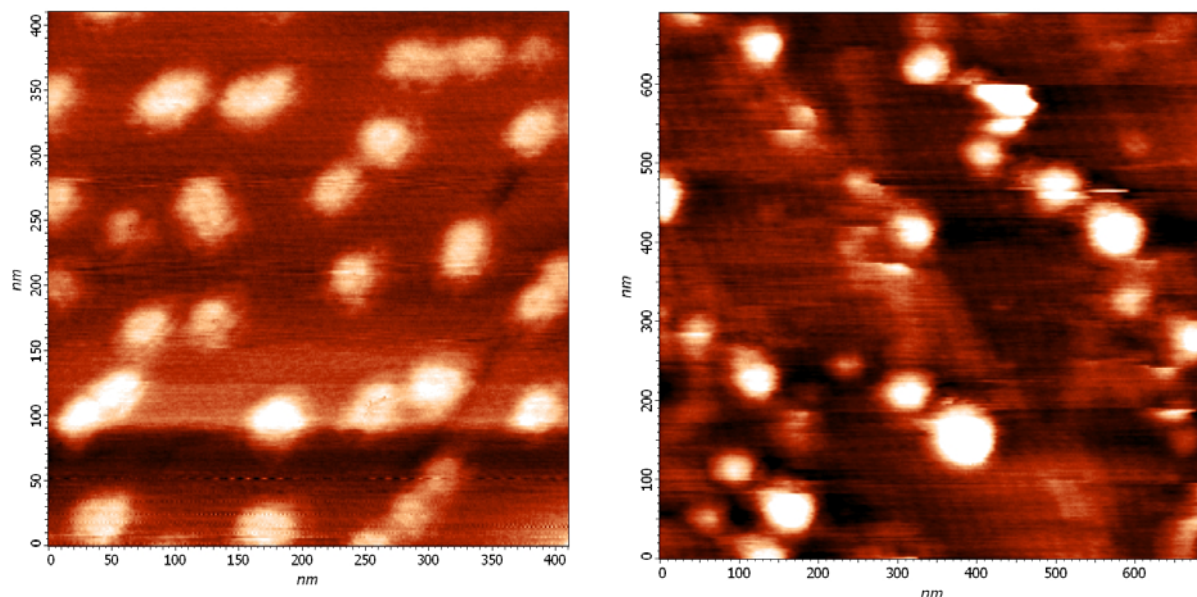
Покрyтия на основе наночастиц меди и серебра, полученные методом термического напыления

Кирсанкин А.А., Сарвадий С.Ю., Гришин М.В., Замота П.Ф., Шуб Б.Р.
ИХФ РАН, Москва

В работе методом атомно-силовой микроскопии были исследованы покрытия на основе наночастиц меди и серебра, полученные методом термического напыления с резистивного испарителя. В качестве подложки использовался высокоориентированный пиролиитический графит.

Термическое напыление меди и серебра осуществлялось в условиях высокого вакуума непосредственно на подготовленную поверхность пиролиитического графита. Для этого металлическая навеска помещалась в танталовую лодочку, на которую подавалось напряжение. Для регулирования степени заполнения поверхности использовались различные полупроницаемые заслонки, а также варьировалось время экспозиции и ток накала. Получены параметры, при которых на поверхности пиролиитического графита формируются отдельные металлические наночастицы.

Топографические изображения поверхности образца с нанесенными наночастицами меди и серебра были получены с помощью метода атомно-силовой микроскопии. На рисунке приведены два изображения: слева – поверхность графита с наночастицами меди, справа – поверхность графита с наночастицами серебра. Как видно, наночастицы меди по сравнению с наночастицами серебра имеют более узкое распределение по размерам.



Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-03-00045.

Энтальпии реакции Дильса—Альдера ряда диенов с тетрацианоэтиленом и 4-фенил-1,2,4-триазолин-3,5-дионом

Киселев В.Д., Корнилов Д.А.
К(П)ФУ, Казань

Сопоставлены энтальпии ($\Delta H_{\text{р-ции}} / \text{кДж моль}^{-1}$) для 16-ти реакций Дильса—Альдера в растворе различных диенов с двумя активными диенофилами - тетрацианоэтиленом (21) и 4-фенил-1,2,4-триазолин-3,5-дионом (22):

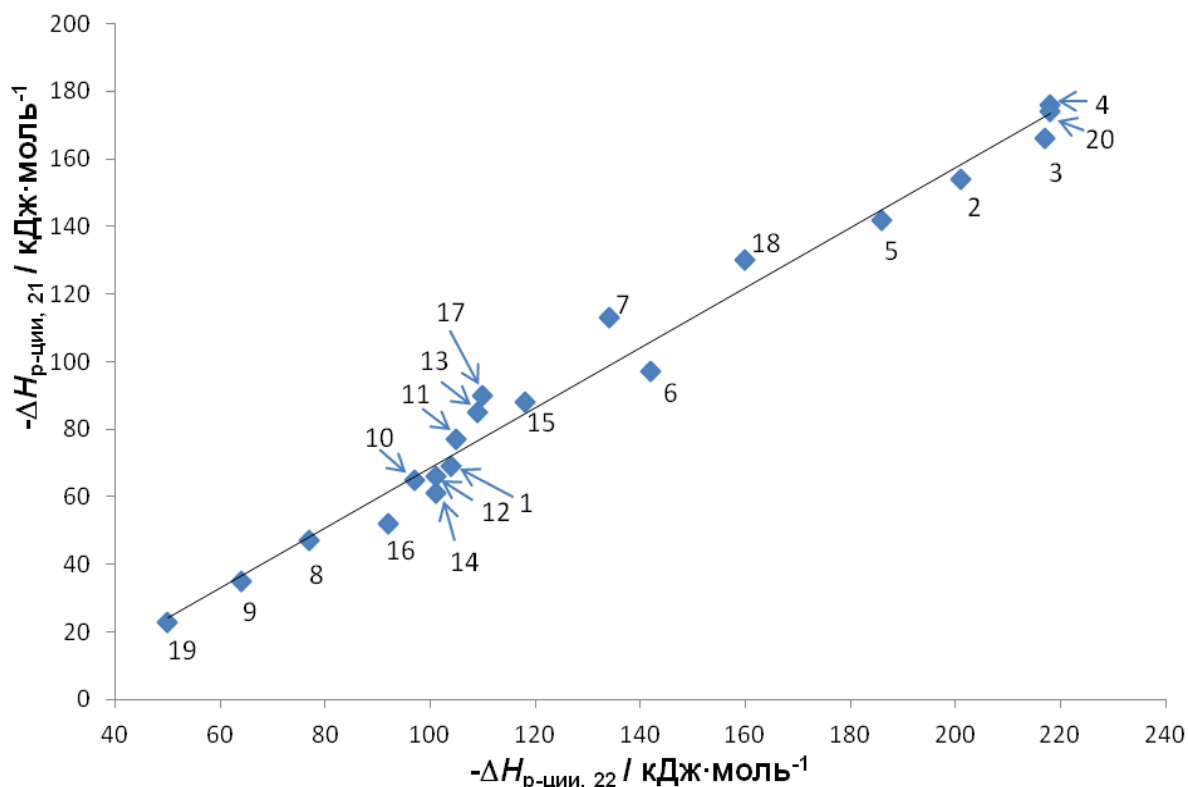


Рисунок 1. Соотношение между энтальпиями реакций Дильса-Альдера диенов (1-20) с тетрацианоэтиленом ($\Delta H_{\text{р-ции},21}$) и 4-фенил-1,2,4-триазолин-3,5-дионом ($\Delta H_{\text{р-ции},22}$):

$$\Delta H_{\text{р-ции}, 21} = (20 \pm 4) + 0.887(\Delta H_{\text{р-ции}, 22}), r=0.9896, SD=6.9, n=16.$$

Из полученного соотношения рассчитаны значения энтальпий очень медленных и/или равновесных реакций. Эти данные позволяют направлено выбирать условия проведения таких реакций в нужном интервале температур и/или высокого гидростатического давления.

Альтернативные методы определения величины удельной поверхности и пористости сополимеров диметакрилата триэтиленгликоля с винилпирролидоном

Кнерельман Е.И.¹, Комаров И.К.², Фадеева Н.В.¹, Давыдова Г.И.¹, Курмаз С.В.¹

1. ИПХФ РАН, г. Черноголовка, Московская обл.

2. МГУ им. М. В. Ломоносова, г. Москва.

В настоящее время проводятся активные исследования по созданию полимерных материалов с регулируемой пористой структурой и изучению их свойств. Такие полимеры обладают разветвлённой сетью мелких пор и каналов и могут служить носителями для различных активных веществ, например, лекарственных препаратов и катализаторов.

Исследование полимеров с заданной структурой невозможно без контроля величины удельной поверхности $S_{уд}$, а также размера и общего объёма образовавшихся пор $V_{пор}$. Для определения этих величин чаще всего используется метод низкотемпературной адсорбции азота. Однако, вследствие вероятного слабого взаимодействия адсорбата с молекулами полимера, значения $S_{уд}$ могут быть несколько заниженными. С другой стороны, метод может не учитывать макропоры. Поэтому возникла задача определить значение удельной поверхности и общего объёма пор альтернативным способом. С этой целью было проведено исследование адсорбции органического красителя бенгальского розового на пористых сополимерах. Сополимеры были получены путём радикальной сополимеризации диметакрилата триэтиленгликоля с винилпирролидоном в присутствии 20% темплатного агента, далее темплат удалялся из сополимера и образовывалась пористая структура [1].

По изменению оптической плотности раствора красителя до и после адсорбции ($\lambda_{max} = 545$ нм) вычисляли количество поглощённого красителя на 1 г сополимера и рассчитывали значение $S_{БРуд}$ пористого сополимера. Для этих же образцов определяли площадь поверхности $S_{N2уд}$ методом низкотемпературной адсорбции азота [2]. Значения удельной поверхности, определённые двумя методами, практически совпали, что позволяет сделать вывод о применимости метода низкотемпературной адсорбции азота к измерению $S_{уд}$. Также был предложен способ расчёта величины $V_{геом-пор}$, исходя из геометрических размеров непористого образца. Данные, полученные этим методом, отличаются от значений $V_{N2пор}$, полученных по низкотемпературной адсорбции азота, что связано с наличием макропор.

1. С. В. Курмаз, И. С. Кочнева, Е. О. Перепелицина. ВМС, Серия А. – 2013. –Т. 55. – № 12. – С. 1408–1417.

2. Грег С., Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. –2-е изд. – М.: Мир, 1984. – 301 с.

Образование управляемых структур из полистирольных микросфер.

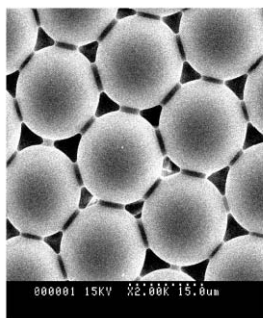
А.А. Козлов, С.Д. Абдуллаев, Н.А. Крюкова, В.Р. Флид
МТУ, г. Москва

Для нанотехнологий особый интерес представляют собой упорядоченные структуры из полимерных микросфер, нанесенных на твердую подложку и закрепленных на ней.

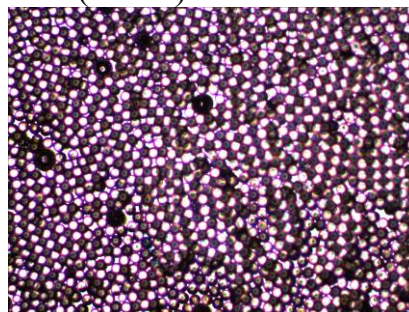
Одним из путей формирования упорядоченных структур из полимерных микросфер является их самоорганизация, в результате которой на поверхности твердой подложки формируются 2D или 3D слои из регулярно упакованных микросфер. Нами была создана самоорганизующаяся структура в виде 2D плотной гексагональной и гранецентрированной кубической упаковок из полистирольных микросфер (ПСМ) диаметром 20 мкм из суспензии на поверхность жидкой фазы, с последующим ее переносом и закреплением на поверхности стекла [1].

Механизм образования самоорганизующихся структур включал в себя процессы:

1. Возникновение градиента поверхностного натяжения, в результате чего появляется перенос вещества вдоль поверхности жидкости. (Эффект Марангони-Гиббса)
2. Возникновение горизонтальных сил притяжения между микросферами.
3. Образование конвекционного переноса ПМ в объеме жидкости, который вызывается испарением с поверхности жидкости. (Рис.1)



ПГУ



Кубическая упаковка

Рисунок 1. Микросферы на твердой подложке

1. Получение и свойства упорядоченных структур из полимерных микросфер. - С. Д. Абдуллаев, А. А. Козлов, В. Р. Флид, И. А. Грицкова, Известия Академии наук. Серия химическая, 2016, № 3, с.756-758

Подвижность хиральных молекул в магнитных полях

Козлова С.Г., Рыжиков М.Р., Компаньков Н.Б., Завахина М.С.
ИНХ СО РАН, Новосибирск

Недавно были представлены первые наблюдения влияния внешнего магнитного поля на подвижность хиральных молекул (R- и S-) 1-фенилэтанола методом ЯМР ^1H [1]. Было обнаружено, что при увеличении внешнего магнитного поля подвижность хиральных молекул в чистой R-форме и хирально-поляризованной RS-смеси выравниваются.

В настоящей работе представлены исследования влияния внешнего магнитного поля на подвижность хиральных молекул 1-фенилэтанола и фенил-1-пропанола с разной степенью хиральной поляризации (η) методом ЯМР ^1H . Обнаружено, что подвижность молекул в RS-смесях молекул 1-фенилэтанола всегда выше, чем подвижность молекул в соответствующих R-формах при $H_0 = 14.1$ Тл. Подвижность молекул в RS-смесях молекул 1-фенил-1-пропанола зависит от степени хиральной поляризации раствора (рис.1).

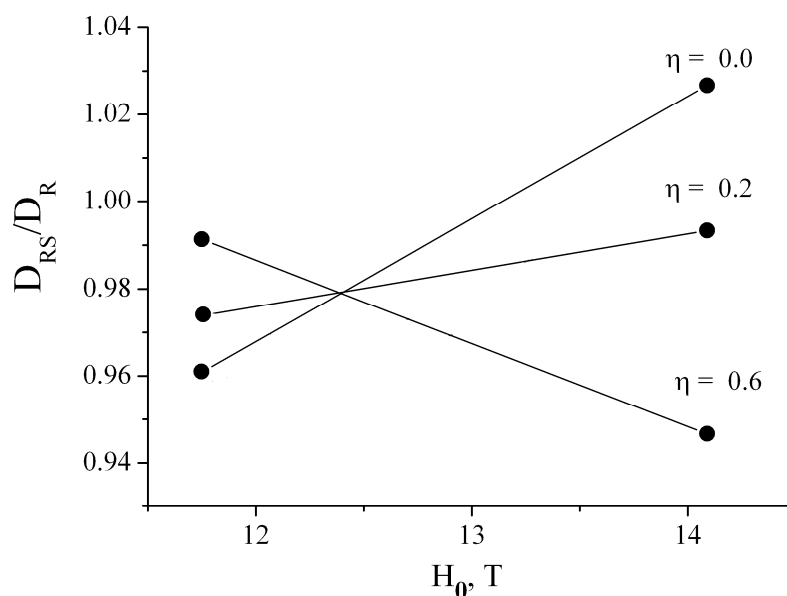


Рис.1. Зависимости отношения коэффициентов диффузии D_{RS}/D_R в растворах хиральных молекул 1-фенил-1-пропанола. D_R — коэффициент диффузии молекул в R-форме; D_{RS} — коэффициент диффузии молекул в RS-форме. Хиральная поляризация раствора $\eta = (x_R - x_S) / (x_R + x_S)$, x_R и x_S концентрации R- и S- молекул. $T=303$ К.

Работа поддержана грантом РФФИ № 15-03-04905.

[1]. Kozlova S.G., Kompankov N.B., Ryzhikov M.R., Slepков V.A. “Mobility inhibition of 1-phenylethanol chiral molecules in strong magnetic fields”//Chem. Phys. Letters. 2015. V.642. PP.1-4.

Магнитные взаимодействия в металл-органических сорбентах [M₂(C₈H₄O₄)₂·C₆H₁₂N₂]. ЯМР ¹H и магнитная восприимчивость

Козлова С.Г.¹, Степнов Д.А.¹, Галлямов М.Р.¹, Ткаченко И.А.², Слободюк А.Б.²

¹ИНХ СО РАН, Новосибирск

²ИХ ДВО РАН, Владивосток

Методами ЯМР ¹H и магнитной восприимчивости исследованы магнитные взаимодействия в металл-органических сорбентах [M₂(C₈H₄O₄)₂·C₆H₁₂N₂] (M = Cu, Ni, Co) (рис.1). В целом поведение магнитной восприимчивости выше 100-150 К соответствует преимущественно антиферромагнитным взаимодействиям между магнитными моментами ионов металла (M-M) и антиферромагнитное взаимодействие является самым слабым в сорбенте с M=Co. В этом же сорбенте наблюдается наиболее сильное магнитное уширение спектральных линий ЯМР ¹H. Для [Co₂(C₈H₄O₄)₂·C₆H₁₂N₂] данные ЯМР указывают на сильный (~ 40 ppm) контактный сдвиг на ядрах водорода молекулы C₆H₁₂N₂ в сторону сильного поля, тогда как контактный сдвиг на ядрах водорода анионов C₈H₄O₄²⁻ в сторону слабого поля составляет ~10 ppm. Качественно значения контактных сдвигов коррелирует данными калориметрии, которые обнаруживают более сильные взаимодействия в цепочках -Zn-Zn-C₆H₁₂N₂-Zn-Zn- по сравнению с взаимодействиями между цепочками через анионы C₈H₄O₄²⁻ [1].

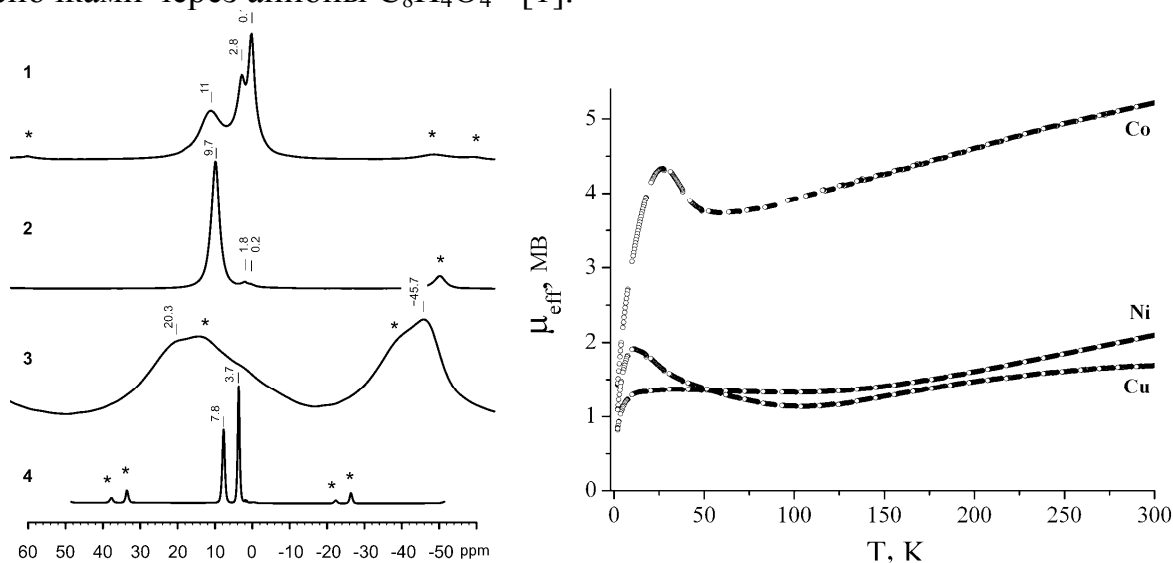


Рис.1. Слева: MAS ЯМР ¹H спектры в [M₂(C₈H₄O₄)₂·C₆H₁₂N₂]: 1) M=Cu; 2) M=Ni; 3) M=Co. 4) M = Zn. *- положение саттелитов. Справа: температурная зависимость эффективного магнитного момента μ_{eff} (T).

Работа поддержана грантом РФФ № 16-12-10016.

[1]. Paukov I.E., Samsonenko D.G., Pischur D.P., Kozlova S.G., Gabuda S.P. Journal of Solid State Chemistry. 2014, 220, 254-258.

Спектральная зависимость эффекта фотоассистированной адсорбции полимеров из раствора

Козловский А.В., Стецюра С.В.
СГУ им. Н.Г. Чернышевского, Саратов

Ранее [1] нами было показано, что применение метода фотоассистированной адсорбции из раствора позволяет управлять толщиной и шероховатостью слоя катионного полиэлектролита, например полиэтиленimina (ПЭИ), при адсорбции на поверхность монокристаллического кремния. При этом управление характеристиками адсорбированного слоя ПЭИ достигалось не за счет нагрева и изменения свойств раствора при облучении и не за счет поглощения энергии квантов молекулами ПЭИ в растворе, а благодаря изменению поверхностного потенциала и проводящих свойств полупроводниковой подложки. Поскольку Si, как любой полупроводник, по-разному реагирует на облучение квантами разной энергии, причем разные длины волн поглощаются на разной глубине и, тем самым, неодинаково влияют на изменение поверхностного потенциала и проводимости подложки, то можно ожидать существенную зависимость эффекта фотоассистированной адсорбции от длин волн и интенсивности облучения. В связи с этим, целью работы являлось определение диапазона освещенностей и длин волн, при которых эффект фотоассистированной адсорбции проявляется максимально.

Был проведен теоретический расчет изменения проводимости полупроводниковой подложки в зависимости от интенсивности и длины волны облучения. Результаты сопоставлялись с теоретическими результатами влияния поверхностной плотности заряда подложки на конформацию молекул адсорбированного полиэлектролита. Экспериментальные исследования проводились с раствором ПЭИ и раствором фермента глюкозооксидазы (GOx). Варьирование уровня освещенности белым светом при адсорбции проводилось в диапазоне 0 – 35000 лк. Также проводилось облучение монохроматическим светом в изоэнергетическом и изоквантовом режимах на длинах волн из области поглощения Si - 405, 532, 650 нм, что соответствует различным глубинам генерации неравновесных носителей заряда в Si. Образцы исследовались методами атомно-силовой и Кельвин-зондовой силовой микроскопии.

Получено, что с увеличением интенсивности освещения до 11000 лк в процессе нанесения GOx в случае использования пластины *p*-Si происходит уменьшение числа молекул, а в случае *n*-Si – увеличение (до значения 22000 лк). Изменение результатов адсорбции при изменении длины волны объяснены зависимостью от энергии поглощенного кванта света электронных процессов в объеме Si и на границе раздела Si/ ПЭИ.

Исследования проведены при поддержке РФФИ (грант № 16-08-00524_a).

[1] Маляр И.В., Santer S., Стецюра С.В. // ПЖТФ, 2013, 39(14), С. 69-76

Кинетические параметры и структурные аспекты взаимодействия пленок сплава на основе палладия с водородом.

Вяткин А.Ф., Волков В.Т., Колчина А.С.
ИПТМ РАН, г.Черноголовка

Ранее нами было установлено[1], что микроструктура пленок сплава палладия В1 ($Pd_{83}Ag_{17}$), формирующаяся на начальных стадиях роста пленок, в существенной мере определяется рядом внешних параметров. К ним относятся следующие: скорость роста пленки, температура роста пленки, химический состав и морфология поверхности подложки, на которой происходит рост пленок. В данной работе проведено исследование влияния микроструктуры тонких пленок сплава В1 на их взаимодействие с водородом при комнатной температуре с использованием метода измерения электрического сопротивления пленок, которое позволило установить следующие закономерности.

Кинетические кривые насыщения образцов пленок сплава при давлении 1 атм. и выделения водорода в среду с парциальным давлением водорода близким к нулю могут быть аналитически описаны только для случаев, когда эти процессы происходят в пределах существования одной фазы. В данном случае такие оценки делались для взаимодействия водорода с α -фазой сплава палладия. Анализ кинетических данных показал, что процесс выделения водорода из α -фазы сплава при указанных условиях лимитируется диффузией водорода в объеме зерен исследуемых тонких пленок. В силу малой толщины пленок и большого коэффициента диффузии водорода в β -фазе сплава процесс насыщения водородом происходил за очень короткие времена, что не позволило получить значимых величин констант насыщения. Величина концентрации водорода, полученная в работе как равновесное значение из кривых насыщения и соответствующая растворимости водорода в β -фазе сплава палладия В1 при давлении 1 атм, существенно ниже, чем для крупнозернистых или монокристаллических образцов.

А так же с помощью метода измерения электрического сопротивления в процессе насыщения и выделения водорода из пленок сплава палладия было показано, что диффузионные характеристики и растворимость водорода в исследуемых пленках главным образом определяются микроструктурой полученных пленок, как нами и было ранее предположено[1].

1. А.Ф. Вяткин, В.Т. Волков, В.Г. Еременко, Ю. А. Касумов, А.С. Колчина, Экспериментальные исследования начальных стадий роста тонких пленок сплава Pd-Ag, Поверхность, 2015, №2, с. 34-38.

Туннельный ток в графене с глубокой примесью в рамках полуголографического подхода

Н.Н. Конобеева¹, М.Б. Белоненко^{1,2}

1. ВолГУ, Волгоград

2. ВИБ, Волгоград

В данной работе исследуется туннельный ток, протекающий в контакте графена с глубокими примесями и металлом. Под глубокой мы будем подразумевать примесь с несколькими уровнями, лежащими выше уровня Ферми в графене и отделенными от уровня Ферми на величину, превышающую kT (k – постоянная Больцмана, T – температура) [1]. Исследование свойств материалов с подобными примесями является очень важным, поскольку эти примеси способны оказывать существенное влияние на электронную структуру вещества, вызывая изменения свойств полупроводниковых материалов [2].

В настоящем исследовании мы будем использовать так называемый полуголографический подход, как обобщение идей ADS/CFT соответствия или голографического подхода [3]. Основная идея данного подхода состоит в том, что графен описывается законом дисперсии, взятым из ADS/CFT соответствия, а взаимодействующая с ней подсистема описывается обычным способом, например, методом функций Грина. В данном случае от голографического описания графена остается только специфический закон дисперсии элементарных возбуждений, используемый в затравочных функциях Грина. С этой точки зрения, данный подход представляется довольно перспективным, поскольку голографическое описание фермионов используется в различных областях физики твердого тела.

Актуальность данной работы также определяется тем фактом, что в последние годы появляется много работ, посвященных практическому применению углеродных наноматериалов (нанотрубок, графена), в том числе в виде компонент различного рода устройств, действие которых базируется на туннельном эффекте.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 16-32-00230 мол_а, грант № 16-07-01265 А).

Список литературы

1. Hu E.T., Yue G.Q., Zhang R.J., Zheng Y.X., Chen L.Y., Wang S.Y. // Renewable Energy. Renewable Energy. 2015. V. 77. P.442.
2. Mantsevich V.N., Maslova N.S. // Pis'ma v ZheTF. 2010. V.91. P. 150.
3. Faulkner T., Polchinski J. // J. High Energy Physics. 2011. V. 2011. P. 12.

Моделирование двумерных предельно коротких импульсов в силицине в присутствии внешнего электрического поля

Н.Н. Конобеева¹, Д.С. Скворцов¹, М.Б. Белоненко^{1,2}

1. ВолГУ, Волгоград

2. ВИБ, Волгоград

В настоящей работе изучается влияние внешнего электрического поля на процесс распространения двумерных предельно коротких оптических импульсов в силицине. В последнее время возрастает интерес к графеноподобным материалам ввиду их уникальных электрофизических свойств. Одним из таких материалов является силицен, представляющий собой один слой атомов кремния в гексагональной решетке [2-3]. Характерной особенностью данной структуры является более сильное спин-орбитальное взаимодействие в сравнении с графеном.

Стоит отметить, что в силицине, в силу того, что атомы кремния не лежат точно в одной плоскости, а расположены выше и ниже ее, существует возможность управлять шириной запрещенной щели прикладывая электрическое поле в направлении перпендикулярном плоскости. В этом случае в силу разности потенциалов между подрешетками величина щели прямо зависит от приложенного постоянного электрического поля. Опираясь на вышеизложенные обстоятельства, представляется важным исследовать взаимодействие таких импульсов с силицином, где ожидаются новые эффекты с широким диапазоном практических приложений.

По результатам проведенного исследования можно заключить, что учет внешнего переменного электрического поля нарушает баланс дисперсии и нелинейности системы, вызывая уменьшение амплитуды предельно короткого оптического импульса. Таким образом, подбирая параметры внешнего переменного поля, можно контролировать процесс распространения предельно короткого оптического импульса в силицине.

Работа поддержана Министерством образования и науки РФ (проект № МК-4562.2016.2), а также Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 16-07-01265 А).

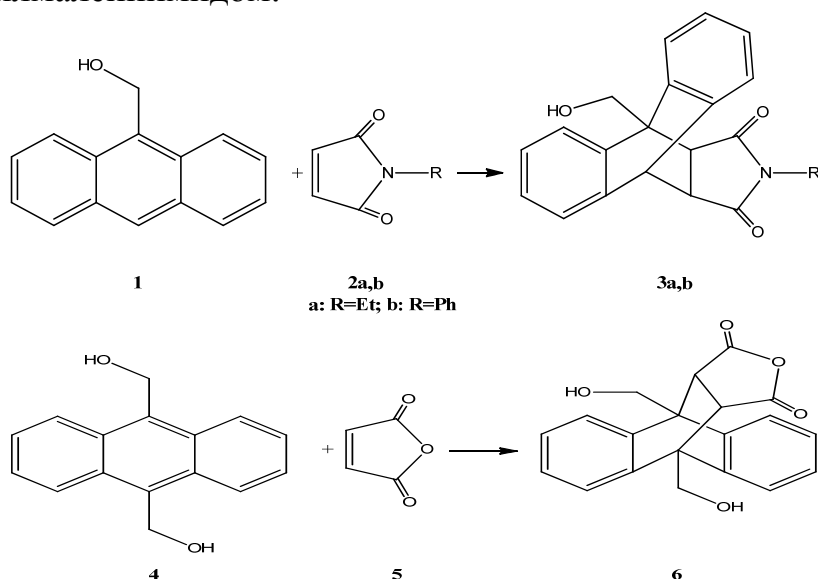
Список литературы

1. Aufray B., Kara A., Oughaddou H., Lйandri C., Ealet B., Lay G. // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 96. P. 183102.
2. Padova P., Quaresima C., Ottaviani C., Sheverdyayeva P., Moras P., Carbone C., Topwal D., Olivieri B., Kara A., Oughaddou H., Aufray B., Lay G. // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 96. P. 261905.

Гидрофобное ускорение реакций Дильса-Альдера 9-метанолантрацена с N-фенил- и N-этилмалеинимидами 9,10-диметанолантрацена с N-этилмалеинимидом

Корнилов Д.А.¹, Киселев В.Д.¹, Аникин О.В.¹
К(П)ФУ, Казань

В данной работе мы изучили влияние органических растворителей и бинарных растворителей 1,4-диоксан-вода на скорость реакции 9-метанолантрацена с N-фенилмалеинимидом и 9,10-диметанолантрацена с N-этилмалеинимидом.



Для всех изученных нами реакций наблюдается ускорение реакций в воде в 60-200 раз относительно органических растворителей. Ускорение реакций вызвано не только водородным связыванием реагентов с водой. Эффект ускорения реакций Дильса-Альдера с различными диенофилами, имеющими различные активирующие группы, способные к образованию водородных связей с водой, в большей степени зависит от природы диенов. Частичное дегидрирование реакционных центров реагентов на пути к переходному состоянию сопровождается большим выигрышем в энергии и становится ясным, что ускорение реакций Дильса-Альдера будет происходить даже с участием реагентов, которые не способны к образованию водородных связей.

Определение эффекта ускорения реакций при повышенном гидростатическом давлении

Корнилов Д.А., Киселев В.Д.
К(П)ФУ, Казань

Недавно нами было показано, что между касательным ($P=0$) и секущим ($P=0-1000$ бар) модулями зависимости $\ln(K_P/K_{P=0})$ от P выполняется надежное ($r=0.9951$) соотношение (1) [1]:

$$(\partial P/\partial \ln K)_{P=0} = (0.858 \pm 0.015) \cdot [1000 / \ln(K_{P=1000}/K_{P=0})] \quad (1)$$

Продифференцировав логарифмическое уравнение $\ln(K_P/K_{P=1}) = C \ln((B+P)/B)$ и взяв обратное значение производной, мы получаем соотношение (2):

$$(\partial P/\partial \ln K)_{P=0} = -RT/\Delta V_{P=0} = B/C \quad (2)$$

Следовательно, данные об объеме ($\Delta V_{P=0}$) активации или реакции при атмосферном давлении (уравнение (2)) позволяют рассчитать значения B/C ($\partial P/\partial \ln K)_{P=0}$, а из уравнения (1) можно рассчитать значение секущего модуля $1000/\ln(K_{P=1000}/K_{P=0})$. Тогда для давления $P=1$ кбар можно записать:

$$\ln(K_{P=1000}/K_{P=0}) = C \ln[(B+1000)/B] \quad (3)$$

Из уравнений (2) и (3) можно определить значения коэффициентов B и C . Сравнения и рассчитать изменение констант скорости и/или равновесия химического процесса при повышенном гидростатическом давлении P . Из полученных нами данных следует, что при упрощенном расчете ($\Delta V = \text{const}$) увеличение констант скорости или равновесия реакций при давлении 20 кбар может быть завышено на 5-10 порядков!

Предложенный нами метод определения эффекта ускорения при повышенном гидростатическом давлении позволяет оптимизировать условия проведения химических процессов при высоком давлении.

[1] D.A. Kornilov, V.D. Kiselev, Int. J. Chem. Kinet. 2015, **47**, 389.

Особенности роста изотопно-обогащенных бактерий *E.coli* в присутствии антибактериальных препаратов

Корнилова Т.А.¹, Летута У.Г.^{1,2}

1. ОГУ, Оренбург
2. ИКВС УрО РАН, Оренбург

Многие химические элементы, важные для нормальной жизнедеятельности организмов, имеют стабильные изотопы, атомные ядра которых имеют магнитный момент, например, ^{13}C , ^{17}O , ^{25}Mg , ^{31}P , ^{43}Ca и другие. Магнитные изотопы способны влиять на скорость ферментативного синтеза АТФ и ДНК *in vitro* [1] и рост бактерий *E. coli* [2]. Цель данной работы – обнаружить эффекты магнитного ^{25}Mg и немагнитных изотопов $^{24,26}\text{Mg}$ магния на чувствительность клеток *Escherichia coli* в процессе роста к антибиотикам основных групп. Это позволит идентифицировать внутриклеточные системы, чувствительные к магнитному изотопу магния. Совместное влияние магнитных моментов атомных ядер и специфически подобранных антибактериальных препаратов будет приводить к изменению антибиотикочувствительности бактерий и их ростовых параметров благодаря суммарному эффекту на конкретную клеточную подсистему – мишень действия антибиотика.

Были протестированы антибиотики 6 различных групп. Обнаружено, что резистентность клеток, обогащенных магнитным изотопом магния, выше к некоторым антибиотикам группы линкозамидов по сравнению с бактериями, обогащенными немагнитными изотопами. Минимальные ингибирующие концентрации антибиотиков из группы производных нитрофурана отличаются для бактерий, культивируемых в присутствии магнитного изотопа магния ^{25}Mg , что связано с действием этих антибактериальных препаратов на синтез нуклеиновых кислот.

[1] А.Л. Бучаченко, Успехи химии, 2014, 83(1), 1.

[2] U.G. Letuta (Shevchenko), E. I. Avdeeva, V.L. Berdinskiy, Russian Journal of Physical Chemistry B, 2012, Vol. 6(4), 531-537.

Отравление нанесенного nanoостровка в рамках простой решеточной модели, допускающей обратимое изменение формы островка в условиях химической реакции

Коробов А.И.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, Харьков

Основные положения модели. Нанесенный металлический островок катализирует реакцию между двумя адсорбированными реагентами, один из которых (А, дипольная молекула) предпочитает атомы островка, в то время как другой (В) предпочитает атомы подложки, хотя оба могут адсорбироваться в любом месте поверхности и легко диффундируют. Металлический островок первоначально компактен и каталитически неактивен. Каталитической активностью обладают только однократно координированные атомы металла. Они появляются в результате отталкивания комплексов Me-A по мере увеличения степени покрытия островка адсорбатом А; компактный островок при этом разворачивается. Атомы металла не могут отделяться от островка и в отсутствие адсорбата образуют компактные структуры. Модель изучена с помощью кинетического метода Монте Карло.

Одна из интересных особенностей модели – отравление адсорбатом А, наблюдаемое при увеличении скорости адсорбции. В области малых скоростей адсорбции изначально компактный островок разворачивается, приобретает каталитическую активность и сохраняет ее на протяжении всего времени счета (10^7 MCS). Но по достижении некоторого порогового значения скорости адсорбции такое «бессмертие» каталитически активному островку уже не гарантировано. Для каждого набора параметров расчет повторялся 25000 раз. С учетом этого обсуждаемое свойство модели удобно описать в терминах ансамбля независимых островков (реплик). При малых значениях скорости адсорбции каталитическую активность сохраняют 100% островков на всем протяжении времен счета. По достижении некоего порогового значения скорости адсорбции наблюдается отравление части островков, тогда как другие сохраняют каталитическую активность. Вблизи этого порогового значения время «каталитической жизни» островка может быть достаточно большим (10^3 - 10^4 MCS). С ростом скорости адсорбции возрастает доля отравленных островков и сокращается время их «каталитической жизни». Таким образом, в рамках обсуждаемой модели принцип «чем больше, тем лучше» не применим в отношении снабжения каталитической системы адсорбатом из газовой фазы. Это представляется интересным в контексте обсуждения взаимосвязи каталитической активности и динамики атомов поверхности.

A. Korobov J. Stat. Phys. **163** (2016) 576

Габриеловы ребра двумерных разбиений Пуассона-Вороного на квадратных решетках

Коробов А.И.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

Случайные разбиения пространства являются одним из основных разделов стохастической геометрии и широко используются при моделировании различных процессов, протекающих по универсальному механизму образования, роста и столкновения зародышей. Представлены результаты, полученные для дискретных мозаик различной плотности с метрикой $\text{dist} = |\Delta x| + |\Delta y|$, построенных на квадратных решетках непосредственно путем выращивания зародышей. Такие мозаики представляют интерес в тех случаях, когда нужно включить в рассмотрение кристаллическую структуру подложки. Частично их отличительные особенности обсуждаются в [1]. Одной из особенностей, не рассмотренных в [1], является возможность проанализировать статистику Габриеловых и не Габриеловых ребер. Эта тонкая характеристика интересна при изучении кинетических свойств мозаик. В дискретном варианте она имеет бóльшую детализацию, чем в континуальном.

В случае континуальной мозаики с Евклидовой метрикой прямая, соединяющая два соседних зародыша, либо пересекает образуемое ими ребро, либо нет. В первом случае ребро называют Габриеловым, во втором – не Габриеловым. В дискретном случае появляется возможность детализировать эту характеристику за счет того, что граница между двумя зародышами обладает определенной структурой. Она всегда имеет ступенчатый диагональный участок с числом плиток $n_G = \min(|\Delta x|, |\Delta y|) + 1$. Этот участок продолжается в обе стороны прямыми, параллельными одной из сторон квадратной решетки. Если число зародышей больше двух, их столкновение может изменить число плиток в ступенчатой части. Это позволяет говорить не только о том, что ребро Габриелово или нет, но и ввести количественную характеристику. Если число плиток в диагональной части границы $n < n_G$, ребро является $G\%$ Габриеловым; $G = (n/n_G)100\%$.

Наиболее интересный результат: доля не Габриеловых ребер практически не зависит от плотности зародышей и составляет 0.3. С увеличением числа сторон случайной ячейки доля не Габриеловых ребер возрастет в среднем от 0.1 для четырехугольников до 0.45 для девятиугольников. Среднее значение для мозаики в целом прекрасно согласуется со средним значением для шестиугольников (как и многие другие характеристики).

[1] Phys. Rev. E89, 032405 (2014)

Влияние одноосного нагружения на свойства металл-полимерных нанокомпозитов поли-пара-ксилилена и серебра

Крашенинников С.В., Вдовиченко А.Ю., Аронзон Б.А., Чвалун С.Н.
НИЦ Курчатовский институт, Москва

Металл-полимерные нанокомпозиты – весьма перспективны для применения в различных областях техник, это связано с их нетривиальными оптическими и электрическими свойствами, такими как: плазмонный резонанс, варьируемая ширина запрещённой зоны, прыжковая проводимость, Кулоновская блокада и другие. Все эти свойства определяются концентрацией наночастиц, их размером и распределением. Критически важной является возможность управления этими параметрами для достижения необходимого результата.

Изученные образцы представляли собой нанокомпозиты на основе поли-пара-ксилилена и серебра, нанесенные на пленочную подложку полиэтилентерефталата. Метод получения – газофазная полимеризация на поверхности (ГПП) Процесс получения двухстадийный: на первой в высоком вакууме (10^{-5} торр) на охлаждённую жидким азотом подложку соосаждаются мономер п-ксилилен и серебро, а на второй соконденсат разогревали, в результате чего происходила полимеризация.

Полученные нанокомпозиты исследовали методом одноосного растяжения с постоянной скоростью в двух режимах: однократное нагружение и циклическое нагружение. В процессе испытаний фиксировали деформацию образцов, напряжение в образцах и электрическое сопротивление.

Получены зависимости электрического сопротивления от деформации для различных концентраций серебра в нанокомпозитах. Показано, что в исследованном диапазоне концентраций большее влияние на проводимость оказывает относительная деформация изученных образцов, чем содержание серебра (в исследованном диапазоне).

Испытания образцов на циклическое нагружение проводили в области деформаций 0,5-3,0 %. В процессе испытаний продемонстрировано циклическое изменение электрического сопротивления симбатно изменению деформации. Величина изменения сопротивления оставалась стабильной в течение всего испытания. Таким образом показана возможность применения исследованных металл-полимерных нанокомпозитов в качестве сенсоров сигнального типа.

Работа была выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ № 15-29-01267

Резонансная многофотонная диссоциация молекулы NO

*Куверова В.В.¹, Малышев Н.С.¹, Озеров Г.К.¹,
Адамсон С.О.², Голубков Г.В.¹, Голубков М.Г.¹*

1. Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, Москва
2. Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва

Фотохимические реакции с участием оксидов азота протекают под действием солнечной радиации и в верхних слоях атмосферы. Загрязнение стратосферы этими веществами происходит в процессе работы реактивных двигателей самолетов и ракет [1]. В настоящей работе рассмотрена резонансная многофотонная диссоциация (РМФД) молекулы NO с участием промежуточных ридберговских $nl\sigma(^2\Sigma^+)$, $nl\pi(^2\Pi)$ и $nl\delta(^2\Delta)$ состояний, которые заселяются слабым пробным полем и распадаются под действием интенсивного ИК излучения за счет переходов в преддиссоционные состояния валентных $V'^2\Delta$, $L^2\Pi$, $I^2\Sigma^+$ и $V^2\Pi$ конфигураций. Основное внимание сосредоточено на ситуации, когда промежуточные резонансные уровни ридберговских серий перекрываются с индуцированными внешним лазерным полем уровнями и возникают составные резонансные вибронные (гибридные) состояния [2,3]. В этом случае открываются дополнительные каналы реакции, когда эффективными оказываются такие $l\Lambda$ - гармоники, которые в отсутствие поля выключены из процесса. Проведен анализ вращательной структуры промежуточных ридберговских и валентных состояний молекулы NO^{**}. Показано, что введение в общую теорию неадиабатической связи с вращением создает новые возможности для лазерного стимулирования процесса РМФД.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №16-33-00206).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зеленин К.Н., Алексеев В.В. Химия общая и биорганическая // Санкт-Петербург: ЭЛБИ, 2003.
2. Голубков Г.В., Иванов Г.К. // Известия РАН. Серия химическая. - 1994. - Т. 3. - С. 367.
3. Иванов Г.К., Голубков Г.В., Дрыгин С.В. // ЖЭТФ. - 1995. - Т. 107. N. 5. С. 1503.

Поверхности потенциальных энергий орбитально вырожденных атмосферных ридберговских комплексов

Куверова В.В.¹, Адамсон С.О.², Озеров Г.К.¹, Голубков Г.В.¹, Голубков М.Г.¹

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

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

Развит метод расчета вибронных поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) атмосферных комплексов, состоящих из орбитально вырожденных ридберговских молекул O_2 , N_2 , NO и молекул нейтральной среды (кислорода и азота) в основном электронном состоянии. Вырожденные состояния образуются в результате процесса l - перемешивания в D и E слоях атмосферы в периоды повышения солнечной активности [1]. Комплексы заселяются в неравновесной двухтемпературной плазме и ответственны за некогерентное сверхфоновое излучение в дециметровом (СВЧ) и терагерцовом (ИК) диапазонах на высоте 80-110 км от поверхности Земли. Для описания взаимодействия слабосвязанного электрона с однозарядным молекулярным ионом и нейтральной молекулой газовой среды использован формализм теории многоканального квантового дефекта. В итоге для ППЭ были получены выражения, включающие величины *длины рассеяния*, квадрупольного момента, средней и анизотропной поляризуемостей как функции межатомного

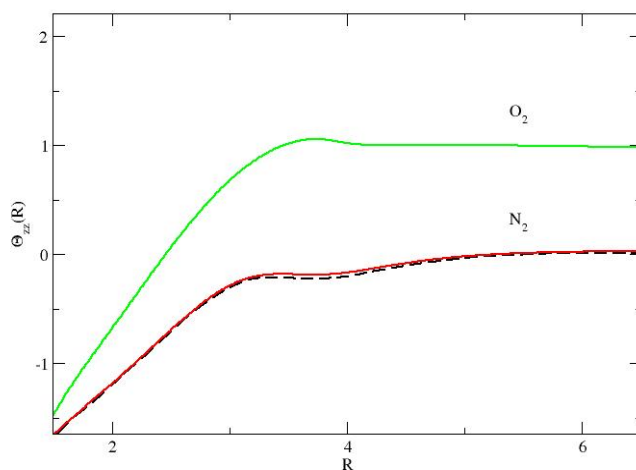


Рис.1. Зависимости квадрупольного момента от межъядерного расстояния (атомные единицы) для молекул N_2 и O_2 . Штриховой линией обозначена зависимость, полученная методом MR-AQCC [2].

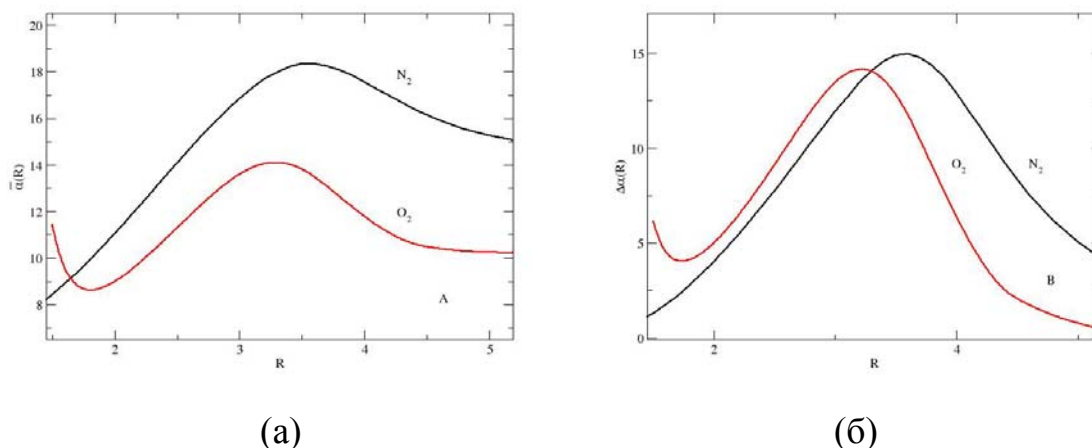


Рис. 2. Зависимость изо- (а) и анизотропные (б) компонент поляризуемости от межатомного расстояния для молекул N_2 и O_2 (атомные единицы).

расстояния. Задача построения ППЭ ридберговских квазимолекул на первом этапе сводится к расчету зависимостей входящих в теорию величин как функций от межатомного расстояния. Результаты таких расчетов для квадрупольных моментов и компонент тензора поляризуемости для молекул N_2 и O_2 с использованием метода конечного поля представлены на Рис. 1 и 2.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №16-05-00052).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Golubkov G.V., Golubkov M.G., Manzhelii M.I., Karpov I.V. Optical Quantum Properties of GPS Signal Propagation Medium – D Layer / The Atmosphere and Ionosphere: Elementary Processes, Monitoring, and Ball Lightning. - Eds. V.L.Bychkov, G.V.Golubkov, A.I.Nikitin // New York: Springer, 2014. - P. 1-68. – 386 P.
2. Li H., Le Roy R.J. // J. Chem. Phys. – 2007. – V. 126. - P. 224301.

Новые наполнители для электрореологических жидкостей

Кузнецов Н.М.,¹ Белоусов С.И.,^{1,2} Чвалун С.Н.¹

¹НИЦ «Курчатовский институт», Москва

²НИФХИ им.Л.Я.Карпова, Москва

Электрореологические жидкости (ЭРЖ) относятся к классу умных материалов – способны изменять свои свойства при наложении электрического поля. ЭРЖ представляют собой суспензии полупроводниковых микро- или наночастиц в среде с низкой диэлектрической проницаемостью. Получение новых наполнителей для подобных систем является перспективной задачей и позволяет получать материалы с новыми характеристиками.

Объекты данного исследования - суспензии на основе полидиметилсилоксана с различными наполнителями. В качестве наполнителей использовали наноразмерный порошок диоксида кремния, натривую форму монтмориллонитовой глины, а также их модифицированные формы. Модификацию наполнителей проводили методом соосаждения частиц наполнителя с солями кальция и титана. Реакцию проводили в растворе этанол-вода, значение рН реакционной смеси поддерживали в районе 5-6 с помощью разбавленного раствора аммиака. Лимонная кислота была взята в качестве хелатирующего агента. В результате получены частицы с кристаллической структурой, для охарактеризации которой использовали методы ИК-спектроскопии, электронной микроскопии и рентгеновские методы с использованием источника синхротронного излучения. ЭРЖ получали диспергированием наполнителей в полидиметилсилоксановое масло с помощью магнитной мешалки. В работе обсуждаются результаты синтеза новых наполнителей и свойства суспензий на их основе.

Непосредственно перед измерением характеристик суспензий образцы подвергали ультразвуковой обработке в течении 30 минут. С помощью метода ротационной вискозиметрии с электрореологической приставкой получены значения пределов текучести исследуемых систем в зависимости от величины напряжения прикладываемого электрического поля, а также концентрации наполнителя. Полученные суспензии обладают повышенной устойчивостью в электрическом поле – во всем исследуемом диапазоне напряжений (1-12 кВ) не наблюдается проводимости системы, что позволяет достичь более высоких значений предела текучести.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, проект 15-03-01121 А.

Шести-координационный нитрозильный комплекс Fe(II)-мезо-тетра-р-толилпорфирина с *транс* триметилфосфиновым лигандом

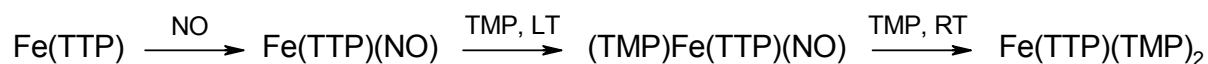
Куртикян Т.С., Оганесян А.А.

Центр исследования строения молекул (ЦИСМ) Научно-технологического центра органической и фармацевтической химии АН РА, Ереван, Армения

Выдающиеся физиологические функции монооксида азота (NO) связаны преимущественно с его взаимодействием с гемовым ионом железа гемопротейнов. Поскольку гем в проксимальном положении изначально связан с электронодонорным атомом аминокислотного остатка, исследования шести-координационных (6с) нитрозильных комплексов модельных ферро- и ферри-порфиринов приобретают особое значение.

Достаточно подробно исследованы 6с нитрозильные комплексы Fe(II)-порфиринов с *транс* N-донорными лигандами [1], менее детально - термически неустойчивые комплексы с *транс* S- и O-донорными лигандами [2]. К настоящему времени, однако, нет сведений о существовании 6с нитрозильных комплексов Fe-порфиринов с биологически значимыми *транс* P-донорными лигандами.

В настоящем сообщении будут приведены данные ИК и электронных абсорбционных спектров, свидетельствующие об образовании 6с нитрозильного комплекса (TMP)Fe(TTP)(NO) в результате низкотемпературного взаимодействия триметилфосфина (TMP) с микропористыми слоями, содержащими 5с нитрозильный комплекс Fe(TTP)(NO). Нагрев слоя до комнатной температуры в присутствии небольшого избытка TMP приводит к его полному переходу в бис-триметилфосфиновый комплекс Fe(TTP)(TMP)₂, как это показано ниже.



Таким образом, фосфиновый лиганд проявляет сильный *транс*-эффект, в значительной степени ослабляющий связь NO с железом.

Разложение 6с комплекса (TMP)Fe(TTP)(NO) сопровождается также частичным окислением TMP в триметилфосфин оксид, остающимся адсорбированным в слое, и выделением в газовую фазу закиси азота N₂O. Реакция, скорее всего, протекает по механизму, предложенному в [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке ГКН МОН Армении (грант №15Т-1Д172).

Литература

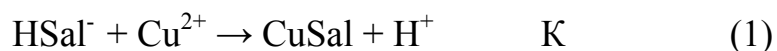
1. Wyllie G. R. A., Scheidt W. R. *Chem. Rev.*, 2002, 102, 1067.
2. Martirosyan G. G., Kurtikyan T. S., Azizyan A. S., Iretskii A. V., Ford P. C. *J. Inorg. Biochem.*, 2013, 121, 129.
3. Lim M.D., Lorković I.M., Ford P.C. *Inorg. Chem.*, 2002, 41, 1026.

Оценка коэффициента молярного поглощения спектра салицилата меди в ультрафиолетовой области

Н.Л.Лаврик, Н.У.Муллоев
ИХКГ СО РАН, Новосибирск

Интерес к изучению физико-химических и, в частности, спектроскопических свойств салициловой кислоты СК и её производных ПСК не ослабевает уже в течение века. Такое внимание к изучению этих молекул связано с тем, что эти молекулы являются составляющей частью в многочисленных природных соединениях, играют значительную роль в гомеостазе человека и поэтому широко стали использоваться при изготовлении многочисленных медицинских препаратов. В связи с этим развитие надёжных подходов для регистрации и количественной идентификации состояния ПСК представляется актуальным. Одним из таких подходов могло бы быть измерение такого параметра как величина коэффициента молярного поглощения КМП молекул ПСК на определённой длине волны.

Целью настоящей работы было определение коэффициентов молярного поглощения молекулы CuSal, которая образуется в результате реакции (1).



В результате проведённых экспериментов было установлено, что средняя величина ϵ_{CuSal} составила $(1.44 \pm 0.09) \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Полученное значение ϵ_{CuSal} в 25 раз превосходит величину ϵ_{HSal^-} , которое на $\lambda = 320 \text{ nm}$ составляет $578 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Таким образом, если принять, что основной продукт реакции (1) - молекула CuSal, то она в спектре поглощения на $\lambda = 320 \text{ nm}$ имеет значительно больший коэффициент молярного поглощения, чем моноанион HSaI⁻.

Однако полученное значение ϵ_{CuSal} следует, по-видимому, рассматривать как «эффективную» величину, которая характеризует коэффициент молярного поглощения, соответствующий не только молекуле CuSal, но и другим видам ПСК. Аргументом в пользу такого заключения является следующее.

1. Добавление $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ к NaHSA приводит к изменению величины pH и таким образом наблюдаемые изменения в спектре поглощения имеют место при разных величинах pH, что безусловно влияет на величину K в (1).
2. Как показал расчёт [CuSal], вариация величины K в рамках схемы (1) в пределах 10^2 ч 10^7 M^{-1} (что охватывает весь диапазон наиболее известных констант равновесия) не описывает её изменения в зависимости от концентрации $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Проявление индукционного эффекта производных пиррола в ИК спектрах

Н.У. Муллоев, М.Р. Файзиева, Дж. Юсупова, М. Ходиев, Н.Л. Лаврик

¹Таджикский национальный университет, Душанбе, Таджикистан

²ИХКГ СО РАН, Новосибирск

Ароматические гетероциклические соединения широко распространены в природе и составляют основу многих природных биологически активных веществ и лекарственных средств. Это связано с особенностями строения и амфотерной способностью группы N-H. В настоящей работе исследовались спектральные свойства некоторых гетероциклических соединений пиррольного ряда (пиррол, индол, карбазол, имидазол, бензимидазол, 1,2,3-бензотриазол, изатин) по изменению частоты валентного колебаний группы N-H производных молекул пиррола.

Таблица. Частоты колебаний группы N-H молекул пиррола и его производных и сдвиг частоты по отношению к пирролу в четырёххлористом водороде.

№	Соединение	C, M	ν , см ⁻¹	$\Delta\nu = \nu_{\text{пир}} - \nu_i$
I	Пиррол	0.002	3497	-
II	Индол	0.005	3491	6
III	Карбазол	0.006	3483	14
IV	Имидазол	0.011	3478	19
V	Бензимидазол	0.008	3478	19
VI	1,2,3- Ббензотриазол	0.002	3462	35
VII	Изатин	0.007	3444	53

Понижение частоты колебания свободных молекул происходит за счет индукционного влияния введенных структурных фрагментов на равновесную электронную конфигурацию группы N-H. При этом происходит смещение электронного облака группы N-H в сторону введенных заместителей, в частности общая электронная пара связи N-H смещается в сторону гетероатома азота. Вследствие этого уменьшается силовая константа и, следовательно, частота колебаний. Таким образом, продемонстрировано проявление индукционного эффекта в ИК-спектрах производных пиррола.

Влияния окружения на спектральные характеристики валентного колебания N-H группы молекулы карбазола

Н.У. Муллоев, М.Р. Файзиева, М.Ходиев, Н.Л. Лаврик

¹Таджикский национальный университет, Душанбе

²ИХКГ СО РАН, Новосибирск

Вопрос о влиянии растворителя на спектральные характеристики молекул растворенного вещества имеет важное значение для молекулярной физики, поскольку в большинстве случаев оптические и другие физические свойства молекул изучаются в растворах. Исследуемая молекула находится при этом под воздействием окружающей среды, влияние которой может привести к существенному изменению ее свойств. В этом случае наблюдаемые спектры характеризуют не только саму исследуемую молекулу, а и систему «исследуемая молекула — среда». В связи с этим, не смотря на весьма продолжительный срок изучения проблемы межмолекулярных взаимодействий, она продолжает оставаться актуальной как с теоретической, так и с практической точки зрения.

В данной работе исследовано влияние природы растворителя на параметры полосы поглощения валентного колебания N-H молекулы карбазола, как представителя азольного ряда.

В таблице 1 приведены спектроскопические характеристики полосы ν_{NH} карбазола в различных растворителях и в ассоциированном состоянии.

Табл.1.

Растворитель	C, M	ν_i, cm^{-1}	$\nu = \nu_{\text{CCl}_4} - \nu_i, \text{cm}^{-1}$	$\nu_{0.5}, \text{cm}^{-1}$
CCl_4	0.01	3483	0	16
гексан	0.004	3480	3	18
хлороформ	0.19	3474	9	20
бензол	0.03	3433	50	24
самоассоциация	-	3414	69	40

Сравнение и анализ контуров полосы показывает, что ее параметры отличаются в различных нейтральных растворителях. Понижение частоты колебания ν_{NH} является характерными признаками образования в растворах комплексов, обусловленными как универсальными взаимодействиями, так и водородными связями. В работе обсуждаются эти возможные причины, обуславливающие изменение спектральных параметров полосы валентных колебаний N-H группы.

Потенциметрические сенсоры CO и H₂

Левченко А.В., Бельмесов А.А., Шмыглева Л.В., Чуб А.В., Добровольский Ю.А.
ИПХФ РАН, г. Черноголовка

Задача мониторинга состава атмосферы, в особенности в промышленных районах и на промышленных объектах всегда стоит весьма остро. Для многих задач требуется мониторинг концентраций водорода и сопутствующих его получению газов, например CO. Одна из основных проблем современных сенсоров водорода и CO – низкая селективность в смесях угарный газ - водород, что резко усложняет определение концентраций этих газов при их совместном присутствии.

Был предложен ряд электрокаталитических материалов на основе платинированного модифицированного диоксида титана для рабочих электродов потенциметрических сенсоров. Изменением состава полученных электродов можно регулировать селективность протекания реакций электроокисления водорода и монооксида углерода.

Были исследованы потенциметрические сенсоры с предложенными электродами, следующей структуры: $PЭ/H^+-TЭ/PbO_2$, где PЭ – рабочий электрод из предложенных материалов, H⁺-TЭ – протон-проводящий твердых электролит на основе гетерополисоединений и калискаренов, PbO₂ – электрод сравнения. Обнаружено, что использование материалов состава 10%Pt/Ti_{1-x}Ru_xO₂ (x>5 мол. %) и 10%Pt/Ti_{1-x}Nb_xO₂ (x>3 мол. %) приводит к появлению селективности электроокисления водорода в смесях H₂-CO, а использование электродных материалов состава 10%Pt/Ti_{1-x}Ru_xO₂ при x<5 мол. % обеспечивает селективное электроокисление монооксида углерода в смесях H₂ – CO. Кроме того, на свойства сенсоров влияет состав использованного твердого электролита, так изменение типа и количества ГПС может изменять скорость реакции и селективность за счет электрокаталитических свойств ГПС. На основе разработанных материалов была предложена и апробирована технология получения тонкопленочных сенсоров.

Применение волновых методов для переработки нефтяных остатков с получением компонентов топлив

Лесин С.В., Фролов В.И., Винокуров В.А.
РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина

Использование волновых методов подготовки сырья является одним из перспективных направлений для упрощения процедуры его дальнейшей переработки. В рамках выполнения работ (Госконтракт № 14.574.21.0077) изготовлена и испытана лабораторная волновая установка, позволяющая при частотах 40-55 МГц, мощности 0,2-0,5 кВт, обрабатывать различные виды нефтяных остатков, увеличивая выход светлых нефтепродуктов на 10-20% масс, в сравнении с процессом без обработки. В зависимости от исходного сырья (гудрон, нефтяные остатки, вакуумный газойль) получается 5-15 % масс бензиновой фракции, 25-40% масс дизельной фракции и 20-30% топлива для котельных установок. В результате проведенных экспериментов установлено, что применение электромагнитных полей для предобработки сырья позволяет получать топливные фракции, которые могут найти применение в качестве моторных топлив. Представленные результаты дают основание предполагать что использование волновых процессов можно применять для получения компонентов топлив в промышленных объемах.

Магнитно-зависимый пул АТФ в бактериях *E. coli*

Авдеева Е.И.¹, Летута У.Г.^{1,2}

1. ОГУ, Оренбург
2. ИКВС УрО РАН, Оренбург

Эффективность магнитных изотопов химических элементов во внутриклеточных процессах уже неоднократно подтверждалась и в экспериментах *in vitro* и *in vivo* [1-3]. Внешнее постоянное магнитное поле может существенно изменять биологические эффекты магнитных изотопов в результате совместного действия сверхтонких и зеемановских магнитных взаимодействий на спиновую конверсию ион-радикальных пар в активных центрах ферментов [2,4-5]. Совместные эффекты магнитного поля и ядерного спина должны сильнее всего проявляться не в сильных, а в слабых магнитных полях, напряженности которых меньше величины константы сверхтонких взаимодействий.

Цель данной работы – поиск экспериментальных доказательств совместного действия слабых магнитных полей (0,8-100 мТл) и магнитных моментов ядер изотопа магния ²⁵Mg на внутриклеточную концентрацию АТФ в бактериях *E. coli*. Показано, что пул АТФ в бактериях *Escherichia coli*, измеренный с помощью биOLUMИнесцентного метода, является магнитно-зависимым показателем жизнедеятельности микроорганизма. Он зависит от величины внешнего постоянного магнитного поля и наличия магнитного момента у ядра изотопа магния, добавленного в питательную среду роста. Совместное влияние магнитного изотопа магния и магнитного поля диапазона 70-95 мТл на пул АТФ подтверждает возможность магнитного управления внутриклеточными ферментативными процессами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-60021 мол_а_дк.

- [1] А.Л. Бучаченко, Успехи химии, 2014, 83(1), 1.
- [2] А. Buchachenko, Bioelectromagnetics, 2016, 37,1-13.
- [3] У.Г. Летута, Е.И. Авдеева, В.Л. Бердинский, Известия наук. Серия химическая, 2014, 5, 1102.
- [4] U.G. Letuta (Shevchenko), E. I. Avdeeva, V.L. Berdinskiy, Russian Journal of Physical Chemistry B, 2012, Vol. 6(4), 531-537.
- [5] У.Г. Летута, В.Л. Бердинский, Известия наук. Серия химическая, 2015, 7, 1547.

Длительная люминесценция экзогенных молекул-зондов в живых клетках и тканях

Летуца С.Н., Алиджанов Э.К., Ишемгулов А.Т., Лантух Ю.Д., Пашкевич С.Н.
ФГБОУ ВО «Оренбургский государственный университет», г. Оренбург

Длительная люминесценция (ДЛ) экзогенных молекул-зондов в живых клетках и биотканях представляет практический интерес для фотодинамической терапии (ФДТ) и оптической диагностики (ОД). В неживых однородных средах ДЛ подробно изучена как экспериментально, так и теоретически. Результаты этих исследований используют для развития ФДТ и ОД, однако в таких неоднородных средах как клетки и ткани, возможности применения простых моделей существенно ограничены.

В настоящей работе представлены результаты исследования особенностей замедленной флуоресценции (ЗФ) и фосфоресценции органических красителей в тканях здоровых мышей линии BYRB и особой той же линии, больных раком молочной железы. Показано, что наиболее весомый вклад в кинетику ЗФ красителей в биотканях вносят термоактивированная обратная интерконверсия в синглетное состояние и синглет-триплетная аннигиляция с участием синглетного кислорода.

Обнаружен эффект светового тушения ЗФ (СТЗФ) при импульсно-периодическом ($\tau_{\text{имп}} = 15$ нс) возбуждении ДЛ красителей в биотканях. Эффект тем заметнее, чем больше энергия возбуждающих импульсов и чем меньше период их следования. Если промежуток времени между импульсами превышает 5 секунд, то СТЗФ не наблюдается. Эффект светового тушения ЗФ обусловлен:

- быстрым расходом активных форм кислорода на окисление клеточного содержимого в течение 0...20 мкс после каждого импульса возбуждения;

- сравнительно медленным восстановлением исходной концентрации кислорода в непосредственной близости от фотосенсибилизаторов в промежутке между импульсами.

Установлена статистически достоверная разница в характере ЗФ и в степени СТЗФ красителей в тканях здоровых и больных мышей. Возможно, это позволит обнаруживать зарождение опухоли на самой ранней стадии.

Показано, что СТЗФ позволяет существенно упростить определение «дозы» облучения при ФДТ непосредственно во время сеанса лечения.

**Спин-селективные процессы в трехспиновых системах.
Спиновый катализ и трехэлектронные процессы в квантовых точках**

Летута А.С.¹, Бердинский В.Л.^{1,2}

1. Оренбургский государственный университет, Оренбург

2. Институт клеточного и внутриклеточного симбиоза УрО РАН, Оренбург

Спин-селективные химические процессы и процессы селективного отбора и/или измерения квантовых состояний способны индуцировать квантовую эволюцию даже в отсутствие физических взаимодействий. В радикальных триадах $((R_1^\bullet, R_2^\bullet)^T, R_3^\bullet)$ третий радикал R_3^\bullet способен индуцировать спиновую конверсию радикальных пар $(R_1^\bullet, R_2^\bullet)^T$ и переводить ее в синглетное состояние $(R_1^\bullet, R_2^\bullet)^S$ в результате двух эффектов:

а) обменных взаимодействий радикалов R_1^\bullet и R_3^\bullet ; R_2^\bullet и R_3^\bullet (Гамильтониан

$$H = -J_{13} \vec{S}_1 \vec{S}_3 - J_{23} \vec{S}_2 \vec{S}_3);$$

б) химически «неудачных» попыток спин-селективных рекомбинаций

$$R_3^\bullet + R_1^\bullet \text{ и } R_3^\bullet + R_2^\bullet; \text{ рекомбинация: } \left(\frac{w_{13}}{2} \{P_s^{13} \rho + \rho P_s^{13}\} + \frac{w_{23}}{2} \{P_s^{23} \rho + \rho P_s^{23}\} \right).$$

В обоих случаях третий радикал R_3^\bullet катализирует триплет-синглетную конверсию РП $(R_1^\bullet, R_2^\bullet)$, ее рекомбинацию и действует как спиновых катализатор. Вероятность спин-селективной рекомбинации РП $(R_1^\bullet, R_2^\bullet)^T$, катализируемой «химическими» спиновыми эффектами радикала R_3^\bullet

$$W = \frac{w_{12}}{w_{12} + w_{13} + w_{23}} \cdot \frac{(w_{13} - w_{23})^2}{w_{12}^2 + w_{13}^2 + w_{23}^2},$$

определяется разностью скоростей $(w_{13} - w_{23})^2$ парных рекомбинаций.

Обсуждаются аналогичные спиновые эффекты в системах 3-х квантовых точек, где спиновая зависимость электронных процессов определяется эффектом Pauli blockade.

Нанодисперсные катализаторы Au/M₁Ce_{1-x}O₂, где М – Mn, Sn, Zr, Pr для окисления монооксида углерода

Либерман Е.Ю.¹, Цодиков М.В.², Наумкин А.В.³, Михайличенко А.И.¹

1.РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва

2.ИНХС РАН им. А.В. Топчиева, Москва

3.ИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова, Москва

Каталитические свойства наночастиц Au известны с 80-ых годов прошлого века. Не смотря на это, до сих пор сохраняется интерес к синтезу новых, совершенствованию уже существующих катализаторов и поиску областей новых областей применения материалов, содержащих наночастицы Au. Как показали многочисленные исследования, высокую каталитическую активность проявляют наночастицы золота, нанесенные на оксиды металлов (TiO₂, Fe₂O₃, CeO₂), обладающих переменной валентностью и дефектной поверхностью. Можно ожидать, что применение в качестве носителей твердых растворов диоксида церия, образующихся в результате внедрения других ионов (Mn³⁺, Zr⁴⁺, Pr³⁺ и др), позволит увеличить каталитическую активность. В настоящей работе представлены результаты по синтезу, изучению строения и каталитической активности в окислении СО металлооксидов на основе CeO₂. Высокодисперсные носители (CeO₂, MnO_x-CeO₂, Pr_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O₂) синтезировали методом соосаждения гидроксидов соответствующих металлов. Образцы сушили при 90°C в течение 20 часов, затем прокаливали при 500°C в течение 2-х часов. Для импрегнирования наночастиц золота из раствора HAuCl₄ использовали метод нанесения-осаждением (DP). Термообработку проводили при 200 и 400°C. Структуру и пористость полученных оксидов исследовали методами рентгеновской дифракции, РФЭС, ПЭМ, низкотемпературной адсорбции азота. Каталитическую активность полученных образцов в реакции окисления СО определяли проточным методом при объемной скорости 12000 ч⁻¹. Модельная газовая смесь имела следующий состав (об.%): СО – 2,0; O₂ – 10,0; N₂ – баланс. Измерение концентраций оксида углерода (II) и кислорода проводили на газовом хроматографе HRGC 5000B. Синтезированные материалы проявляют высокую активность в реакции окисления СО. Показано, что наиболее активными являются образцы, содержащие 1,1-1,25 мас.% Au, при этом размер частиц золота составляет 2-3 нм. При дальнейшем увеличении содержания Au происходит укрупнение частиц и, как следствие, снижение активности. На каталитическую активность образцов оказывает влияние химическая природа носителя и режим термической обработки на стадии приготовления. Так, наиболее активными катализаторами являются Au/MnO_x-CeO₂, что обусловлено присутствием ионов Mn в составе носителя. Показано, что проведение термической обработки после нанесения наночастиц золота приводит к снижению каталитической активности, что обусловлено укрупнением частиц и уменьшением содержания в приповерхностном слое Mn³⁺, Au³⁺ и O⁻.

Самосборка гомохиральных струн и экспериментальное преодоление «хиральной катастрофы»

Я.А. Литвин, А.А. Скоблин, С.В. Стовбун
ИХФ РАН, Москва

Ранее было показано, что в гомохиральных растворах трифторацетилованных аминспиртов (ТФААС) формируются струны – супрамолекулярные квазиодномерные образования с дальним порядком, которые состоят из молекулярно тонких гомохиральных "элементарных" струн [1] – ближайших аналогов (пред)биологических молекул, как они определены в модели предбиологической среды Гольданского [2]. Из этой модели следует вывод о неизбежности т.н. "хиральной катастрофы" – т.е. о невозможности самосборки хирально чистых цепочек длины $N \gg 1$ в системе с хиральной поляризацией, отклоняющейся от 1 на величину $\sim 1/N$.

В настоящей работе было установлено, что в хирально чистых растворах (ТФААС-5 в гептане) противоположной хиральности образуются струны с идентичными, с точностью до зеркального отражения, кристаллическими решётками; что в рацемических растворах ТФААС-1 и 5 в гептане струн нет; что в растворе (ТФААС-5 в гептане) с разным количеством левых и правых энантиомеров образуются струны, причём в ксерогеле их дифрактограммы совпадают с дифрактограммами гомохирального образца. В совокупности с анализом концентрационных порогов, эти данные позволяют утверждать, что в растворе происходит физико-химическая аннигиляция энантиомеров (термин введён в [2]), и растёт поляризация раствора, так что даже небольшой изначальной хиральной поляризации достаточно для образования гомохиральных струн. Проведённые оценки показывают, что такие элементарные струны по крайней мере на порядок длиннее, чем предсказывается в [2].

Также установлено, что в рацемическом растворе ТФААС-6 в CCl_4 образуются струны, причём их дифрактограммы в ксерогеле совпадают с дифрактограммами для аналогичных гомохиральных образцов, т.е. формируются гомохиральные по ТФААС струны двух противоположных хиральностей – происходит спонтанное разделение изомеров.

Таким образом, описанные эксперименты прямо демонстрируют преодоление хиральной катастрофы как в системах с малой хиральной поляризацией, так и в рацемических системах

Литература. 1. Литвин Я.А., Щеголихин А.Н., Скоблин А.А., Стовбун С.В. // Хим. физика. 2016. В печати. 2. Гольданский В.И., Кузьмин В.В. // УФН. 1989. Т. 157. № 1. С. 3.

Суспензии графеновых листов в различных растворителях: исследование методами оптической спектроскопии и динамического рассеяния света.

Спицына Н.Г.¹, Шмыткова Е.А.², Лобач А.С.¹

1. Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка
2. ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», Москва

Суспензии графеновых листов (ГЛ) в различных растворителях представляют интерес с точки зрения практического использования ГЛ, например для приготовления чернил для струйной 2D печати или синтеза композитных материалов и др. Для приготовления суспензий ГЛ необходимо решить ряд проблем связанных с выбором растворителя способного диспергировать графеновые листы с образованием стабильных суспензий с определенной концентрацией и размером частиц. Графит подвергается эксфолиации (расщепляется на графеновые листы) в растворителях имеющих поверхностное натяжение ~ 40 мДж/м².

В качестве растворителей использовали ДМФА, N-МП и смесь этиловый спирт-вода. В работе использовались следующие углеродные материалы: природный чешуйчатый графит и восстановленный оксид графена. Суспензии готовили диспергированием углеродных материалов в указанных растворах (liquid phase exfoliation) с помощью ультразвука по специальным методикам.

Оптические свойства суспензий ГЛ и их концентрации были изучены методом UV-vis-NIR спектроскопии и размеры частиц методом ДРС. Все спектры (Рис.1) поглощения суспензий ГЛ в различных растворителях имеют подобный вид – максимум в районе 264–273 нм, который соответствует σ -плазмону углеродного материала и нисходящая ветвь полосы поглощения до 900 нм, но отличаются по ширине пика. Средний гидродинамический диаметр частиц ГЛ равен 234 нм (Рис.2).

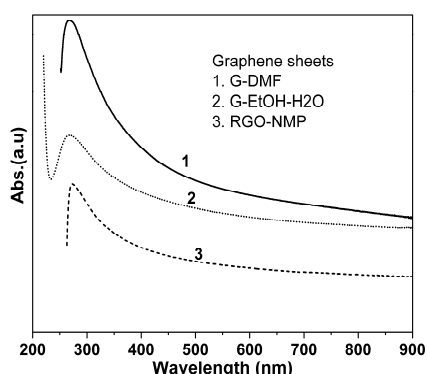


Рис.1. Оптические спектры ГЛ (graphene sheets). 1. ДМФА. 2. Этанол-вода. 3. N-МП.

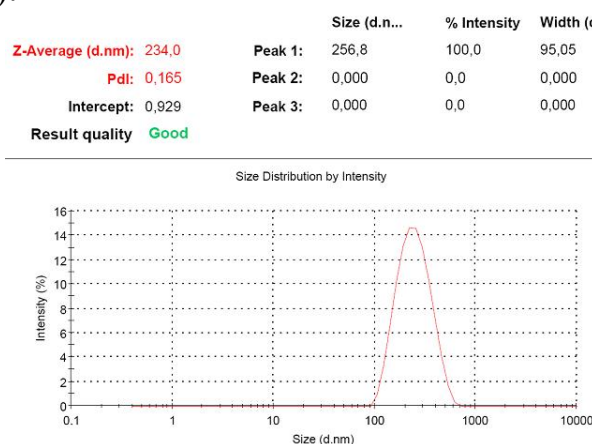


Рис.2. Данные ДРС: Распределение интенсивности рассеяния света (I,%) - d, nm. Суспензия ГЛ – N-МП.

Работа выполнена при поддержке РНФ в рамках проекта 15-13-00166.

Определение цитотоксического действия и противовирусной активности гетерополикислот в экспериментах IN VITRO

*Лопатина О.А.¹, Бокланова О.В.¹, Суетина Е.А.¹, Исаева Е.И.¹, Руссу Л.В.¹,
Гущина Е.А.¹, Ковалевский С.А.², Далидчик Ф.И.², Мезенцева М.В.¹*

1. ФГБУИ «ФНИЦЭМ им.Н.Ф. Гамалеи», город Москва

2. ИХФ РАН, город Москва

Изучено влияние полиоксометаллатов (ПОМ) на перевиваемые клеточные культуры фибробластов эмбриона человека (ФЭЧ), легкого эмбриона человека (ЛЭЧ), клетках костного мозга больного подострой лейкемией (L-41), клетках карциномы легкого человека (A549), клетках почки собаки (MDCK). Комплексом современных диагностических методов, включающим электронную и атомно-силовую микроскопию, колориметрический тест МТТ (биологический стандарт, рекомендованный для оценки действия чужеродных веществ) исследовано цитотоксическое влияние ПОМ на клетки.

Определяли влияние гетерополикислот Кеггина на гемагглютинирующую (ГА) и инфекционную активность различных штаммов вируса гриппа А. (А/Aichi/1/68(Н3N2), А/Калифорния/07/09/(Н1N1) и А/Pert16/09(Н3N2).

Методом обратной транскрипции и полимеразной цепной реакции (ОТ-ПЦР) был исследован широкий спектр активности мРНК генов цитокинов в клеточных культурах ФЭЧ, А-549 и L-41 под влиянием различных образцов ПОМ

Показано, что:

1. Исследуемые ПОМ оказывали токсическое действие на клеточные культуры и приводили к морфологическим изменениям исследуемых линий клеток.
2. Образцы гетерополикислот $H_3PMo_{12}O_{40}$, $H_4SiW_{12}O_{40}$ $H_4SiMo_{12}O_{40}$ обладали выраженным противовирусным действием в отношении различных штаммов гриппа: А/Aichi/1/68(Н3N2), А/Калифорния/07/09/(Н1N1) и А/Pert16/09(Н3N2).
3. Все исследуемые ПОМ способствовали активации экспрессии генов интерферонов I, II и III (ИФН- α/β , ИФН- γ и ИФН- λ), являющимися первым барьером при вирусных и бактериальных инфекциях;
4. Все ПОМ активировали экспрессию гена фактора некроза опухолей альфа (ФНО- α), который является участником противоопухолевого и противовирусного иммунитетов.

Каталитически активное покрытие на основе РЗМ для окисления СО

Луничкина В.П., Подъяельникова Е.С., Либерман Е.Ю., Белова И.А.
РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва

В настоящее время одной из самых актуальных проблем является загрязнение окружающей среды большим количеством СО. Для решения проблемы применяют способ каталитической нейтрализации СО до СО₂.

Керамические сетчато-ячеистые структуры используются как носители катализаторов. Для импрегнирования каталитически активного слоя использованы многокомпонентные гидрозоли кислородсодержащих соединений Y, Ce, Gd и Pr, синтезированные по методике [1].

Нанесение осуществлялось методом пропитки из зольных кислородсодержащих соединений Y-Ce-Pr (в соотношении 4:1:1) концентрацией 1,64 %масс. (расчет на оксиды) и Gd-Ce-Pr (5:2:2) 0,52 % масс. в несколько слоев.

Каталитическую активность катализаторов исследовали проточным методом. Модельная газовая смесь имела следующий состав (об.%): СО – 2,0; О₂ – 10,0; N₂ – баланс. Измерение концентраций оксида углерода (II) и кислорода проводили на газовом хроматографе HRGC 5000В (Konik Tech Lab, Испания). Степень конверсии оксида углерода (II) α рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{[CO]_{исх} - [CO]_{тек}}{[CO]_{исх}} \cdot 100\%$$

где $[CO]_{исх}$ – начальная концентрация СО в исходной смеси, об.%, $[CO]_{тек}$ – текущая концентрация СО, об.%.

Результаты измерений каталитической активности приведены в табл.1

№	Состав активной фазы катализатора	Δm , %	$T_{конв.макс}$, °С	$X_{конв. СО}$, %
1	Y-Ce-Pr	1,53	393	99
2	Y-Ce-Pr	0,43	293	94
3	Y-Gd-Ce-Pr	1,80	293	63

На основании проведенных исследований можно сделать вывод о целесообразности использования для импрегнирования оксидов редкоземельных элементов гидрозолей.

Литература:

1.Белова И.А., Киенская К.И., Гродский А.С., Назаров В.В. Синтез и коллоидно-химические свойства гидрозолей оксогидроксида иттрия // Коллоид. журн. - 2008. - Т. 70. - № 5. - С. 601-606.

Методы получения наночастиц на основе PLGA: влияние технологических параметров на характеристики частиц

Максименко О.О., Шипуло Е.В., Осипова Н.С., Ванчугова Л.В., Гельперина С.Э.
ООО «Технология лекарств», Химки, Московская область

Одними из наиболее распространенных и перспективных подходов для создания систем доставки лекарственных веществ является использование полимерных наночастиц на основе биodeградируемых нетоксичных полимеров (в том числе полилактидов). Подобные субмикронные частицы (наночастицы, НЧ) могут быть использованы как для направленной доставки связанных с ними терапевтических/диагностических агентов, так и для создания на их (НЧ) основе пригодных для парентерального введения лекарственных форм для трудно растворимых в воде субстанций.

Целью данной работы было сравнительное исследование различных методов получения наночастиц на основе различных сополимера молочной и гликолевой кислот (PLGA, мольное отношение звеньев молочной кислоты к звеньям гликолевой кислоты 100:0, 75:25 и 50:50), стабилизированных различными ПАВ, в том числе поливиниловый спирт (ПВС), человеческий сывороточный альбумин (ЧСА), полуксамеры 127, 188 и полуксамин 908, а также SDS и полисорбат 80. Изменяемыми технологическими параметрами были концентрация полимера в органическом растворителе (хлористый метилен либо хлороформ в первом методе либо ацетон, ацетонитрил и их смесь во втором методе), ПАВ и его концентрация в водном растворе, объемное соотношение органического и водных растворов, а также тип гомогенизатора. Для получения НЧ были использованы два метода – гомогенизация/эмульгирование с последующим удалением органического растворителя либо наноосаждение также с удалением органического растворителя.

Показано, что наиболее значимыми параметрами, определяющими размеры НЧ и распределение их по размерам, являются природа и концентрация ПАВ в водной фазе эмульсии. В случае наноосаждения исключительно важным параметром является также концентрация полимера в органическом растворителе и природа ПАВ.

Таким образом, определены параметры, позволяющие получать узкодисперсные ($PDI < 0,20$) полилактидные НЧ заранее заданных размеров (100, 200, 300 нм).

Исследование поддержано грантом ЕС (7 Рамочная программа ЕС, проект SaveMe).

Новые хиральные фосфиты, амидофосфиты и диамидофосфиты с периферийной ариламиногруппой

Максимова М.Г., Захаров С.И., Чучелкин И.В., Филиппова Т.В.

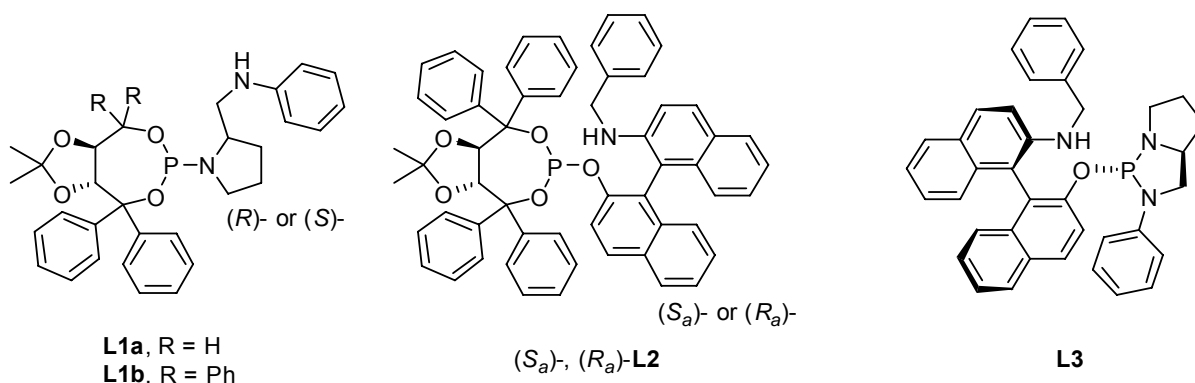
РГУ имени С.А. Есенина, г. Рязань

Конструирование новых эффективных индукторов хиральности фосфитного типа с привлечением доступных энантиочистых исходных соединений является актуальной задачей.

К таким соединениям относятся C_1 -симметричные 1,2-диамины благодаря простоте получения из природных аминокислот, варибельности и легкости модификации. Широкое применение в дизайне хиральных лигандов находят также TADDOL и его производные. Он является одним из наиболее доступных энантиочистых диолов и активно используется в качестве высокоэффективного индуктора хиральности.

Прямым экспрессным методом (состоящим в кратковременном (1-2 минуты) кипячении исходных (R,R) -TADDOL, (R,S) -*semi*-TADDOL в среде PCl_3 в присутствии *N*-метилпирролидона как катализатора) осуществлено получение соответствующих хлорфосфитов. Для синтеза **L3** использовали соответствующий готовый фосфорилирующий реагент. Дальнейшее хемоселективное фосфорилирование (S) -2-(анилинометил)пирролидина и *N*-бензил-NOBIN с участием этих соединений в среде толуола в присутствии Et_3N привело к получению амидофосфитов **L1-L3**.

Эти лиганды зарекомендовали себя эффективными индукторами хиральности в Pd-катализируемых реакциях аллильного замещения с участием (E) -1,3-дифенилаллилацетата (до 98 *ee*) и Pd-катализируемом аллильном алкилировании этил-2-оксоциклогексанкарбоксилатом циннамилацетата (до 97 *ee*) (предкатализатор – $[Pd(allyl)Cl]_2$).



Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-33-00237 мол-а)

Моделирование свойств твёрдых растворов замещения на основе флюоритной фазы CeO_2 с помощью квантовой химии.

Малыхин С.Е.^{1,2}, Гуляев Р.В.^{1,2}

1. ИК СО РАН, Новосибирск
2. НГУ, Новосибирск

Материалы на основе оксида церия широко используются в гетерогенном катализе. Актуальной задачей является квантово-химический прогноз свойств этих материалов. Для её решения нами сконструирован псевдопотенциал церия, предназначенный для расчёта больших систем (порядка 100 и более атомов в элементарной ячейке). В сочетании с DFT+U подходом он воспроизводит известные экспериментальные свойства (параметр решетки, энтальпии образования, объёмный модуль) оксидов CeO_2 и Ce_2O_3 .

Расчёт фазы твердого раствора $\text{Ce}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ флюоритной структуры показывает хорошее согласие теоретической и экспериментальной зависимости параметра решетки от доли олова, x . Предсказано, что создание кислородной вакансии в $\text{Ce}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ведет к восстановлению Sn^{4+} до Sn^{2+} , а не Ce^{4+} до Ce^{3+} . Результат подтвержден методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Расчёт фазы пирохлора $\text{Ce}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, тем не менее, показывает, что в ней существуют Sn^{4+} и Ce^{3+} . Переход флюоритной структуры в пирохлор при высоких температурах без доступа кислорода, зафиксирован методом РФА (рентгенофазовый анализ).

Стабилизация катионов Pd^{2+} и Ni^{2+} в решетке CeO_2 , как показывает расчёт, осуществляется с образованием квадратов $[(\text{Pd}/\text{Ni})\text{O}_4]$. Локальное окружение Pd^{2+} в CeO_2 подтверждено методами спектроскопии комбинационного рассеяния и РФА с анализом радиального распределения электронной плотности [1]. Предсказано, что оптимальный с точки зрения энергии вариант – заполнение образующейся при замещении Ce^{4+} на $(\text{Pd}/\text{Ni})^{2+}$ кислородной вакансии молекулой воды. Этот результат подтверждается выделением H_2 в режиме температурно-программируемой реакции с СО твердых растворов $\text{Pd}(\text{Ni})_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-x-\delta}$. Экспериментальное значение параметра решетки $\text{Pd}(\text{Ni})_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-x-\delta}$, полученное методом РФА, находится между крайними расчётными точками для случая полностью заполненных и совсем не заполненных молекулами воды кислородных вакансий.

Работа поддержана грантом РФФИ: 15-03-06663-а «Твердые растворы $\text{Pd}_x\text{Ni}_y\text{Ce}_{1-x-y}\text{O}_2$ как катализаторы полного окисления CH_4 и CO ».

Литература

- [1] R.V. Gulyaev, A.I. Boronin, T.Yu. Kardash, S.E. Malykhin, O.A. Stonkus, A.S. Ivanova, Phys. Chem. Chem. Phys., 16 (2014) 13523.

Квантовохимическое изучение влияние конформационного строения спиновых меток на параметры спектров ЭПР

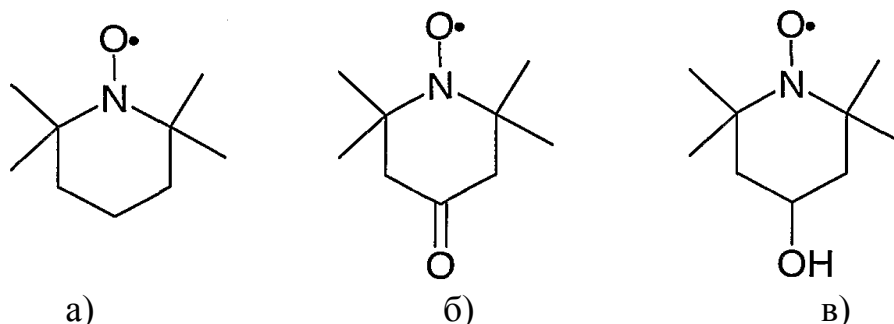
Маматова А.А.¹, Савостина Л.И.^{1,2,3}

1. КФУ, Казань

2. КФТИ КазНЦ РАН, Казань

Изучение влияния конформационных изменений в молекулах на их физико-химические свойства является одной из актуальных задач как в органической химии (влияние конформации молекулы на ее реакционную способность), биологии (зависимость биологической активности вещества от конформации), так и в физике (учет влияния конформаций спиновых меток, на параметры спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), такие как g -фактор и константа сверхтонкого взаимодействия).

Методом функционала плотности DFT были получены стабильные конформации (кресло, твист) нитроксильных радикалов TEMPO ((2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил), TEMPOL (4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил) и TEMPONE (4-оксо-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил). Расчеты проводились с полной оптимизацией геометрии с использованием функционала BP86, B3LYP, BHandHLYP и ряда базисных наборов SVP, TZVP, EPRII, EPRIII в программном пакете ORCA [1]. Были проведены расчеты параметров ЭПР – g -фактор и константа сверхтонкого взаимодействия (СТВ).



Структуры нитроксильных радикалов TEMPO (а), TEMPONE (б), TEMPOL (в)

Расчеты показали, что энергетически выгодная конформация «кресло» для всех изучаемых соединений реализуется при использовании оптимального сочетания функционал/базис - BP86/TZVP. Для энергетически выгодной конформации «кресло» расчетные величины параметров спектров ЭПР, которые имеют сравнимые с экспериментальными данными значения, получаются при сочетании функционал/базис - BHandHLYP/EPRIII.

Малая величина потенциального барьера конформационного перехода от конформации «кресло» в «твист», рассчитанная методом DFT, указывает на то, что в эксперименте могут наблюдаться равновероятно две конформации.

[1] Neese F.: *Comp. Mol. Science*, 2. 73, 2012.

Электронные спектры и структуры индивидуальных галогенидных комплексов меди(II) в ацетонитриле по данным электронной спектроскопии и квантово-химических расчётов

Мерещенко А.С., Ольшин П.К., Мясникова О.С., Скрипкин М.Ю.
Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург

Электронные спектры поглощения хлоридных и бромидных комплексов меди(II) в ацетонитриле были определены в широком спектральном диапазоне (240-2200 нм) с помощью электронной спектроскопии поглощения. Были также рассчитаны константы устойчивости данных комплексов: $\lg \beta_1 = 8.5$, $\lg \beta_2 = 15.6$, $\lg \beta_3 = 22.5$, $\lg \beta_4 = 25.7$ для комплекса $[\text{CuCl}_n]^{2-n}$ и $\lg \beta_1 = 17.0$, $\lg \beta_2 = 24.6$, $\lg \beta_3 = 28.1$, $\lg \beta_4 = 30.4$ для комплекса $[\text{CuBr}_n]^{2-n}$. Как видно, бромидные комплексы меди(II) более устойчивые чем хлоридные из—за того, что ион меди(II) является мягкой кислотой Льюиса, а бромидный ион более мягкое основание Льюиса, чем хлоридный. Анализ электронных спектров электронных комплексов показал, что форма d-d полос хлоридных и бромидных комплексов меди(II) с одним и тем же числом галогенид-лигандов практически совпадает, в то время как полосы переноса заряда бромидных комплексов сдвинуты в красную область у бромидных комплексов. Также, увеличение числа галогенидных лигандов приводит к красному сдвигу вследствие того, что ацетонитрил является лигандом более сильного поля, чем галогениды.

Для выявления наиболее термодинамически стабильных форм хлоридных и бромидных комплексов меди(II) в ацетонитриле, были проведены квантово-химические расчёты с применением метода теории функционала плотности. Были оптимизированы различные формы комплексов с различным координационным числом и геометрией. Согласно расчётам, увеличение числа галогенидных лигандов приводит к уменьшению координационного числа и понижению симметрии. Так, сольватоккомплекс существует в виде октаэдрического $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_6]^{2+}$, моно-, ди- и тригалогенид комплекс - в виде тригональных бипирамид $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{X}]^+$, $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{X}_2]^+$ и $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{X}_3]^-$, соответственно, а тетрогогаленид комплекс – в виде сплющенного тетраэдра $[\text{CuX}_4]^{2-}$.

Квантово-химические расчёты были выполнены с использованием вычислительных ресурсов Ресурсного Центра "Вычислительный центр СПбГУ". Оптические измерения проводились при помощи оборудования ресурсного центра «Оптические и лазерные методы исследования вещества» СПбГУ. Работа выполнена при финансовой поддержке фонда РФФИ (проекты № 14-03-01003, 15-03-05139 и 16-33-00646).

Получение карбидов и боридов хрома методом СВС-металлургии с использованием хроматов кальция.

Милосердов П.А., Юхвид В.И., Ковалев И.Д., Милосердова О.М., Шукин А.С.
ИСМАН, г. Черноголовка

Данная работа направлена на разработку нового подхода к получению высокотвердой литой тугоплавкой керамики на основе карбидов и боридов хрома с использованием метода СВС-металлургии. Вместо нетехнологичного CrO_3 в качестве хромосодержащего агента выбран CaCrO_4 .

СВС-металлургия является одним из базовых вариантов СВС, использующим для синтеза литой тугоплавкой керамики, композиционных материалов и сплавов высокоэзотермические смеси оксидов металлов, активный восстановитель и неметаллы (углерод, бор, кремний или их оксиды). Температура горения таких смесей превышает 3000 – 3500 К, что дает возможность получать тугоплавкую керамику, композиционные материалы и сплавы в литом виде, а также формировать литые изделия и наносить защитные покрытия.

Для исследований были выбраны 2 схемы химического превращения для получения карбидов и боридов хрома заданного состава.

1. $\text{CaCrO}_4 + 2\text{Al} + n\text{C} = \square \text{CrC}_n + \text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{CaO}$, где количество углерода (n) бралось из расчёта для получения фаз Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 , Cr_3C_2 ;

2. $\text{CaCrO}_4 + 2\text{Al} + n\text{B} = \square \text{CrB}_n + \text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{CaO}$, где количество бора (n) бралось из расчёта для получения фаз Cr_2B , CrB , Cr_3B_4 , CrB_2 .

На основе термодинамических расчётов были определены исходные смеси для синтеза литых материалов. Эксперименты проводили в реакторах объемом 3,5 л. при начальном давлении азот 5 МПа. Масса смеси составляла от 15 до 100 г. Проведенные эксперименты показали, что при рассчитанных $n\text{C}$ и $n\text{B}$ все смеси горят, в процессе синтеза происходит разделение металлической и оксидной фаз, слитки легко отделяются друг от друга. Результаты анализов полученных продуктов показали: в первой серии экспериментов целевой продукт (металлический слиток) состоит из различных карбидов хрома и тройного карбида Cr_2AlC , что свидетельствует об участии углерода в окислительно-восстановительной реакции; во второй серии – целевой продукт состоит из боридов хрома и незначительного количества не прореагировавшего алюминия. Увеличение массы исходной смеси и использование высокоэзотермической добавки позволило значительно улучшить качество целевого продукта.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-38-00087 мол_а.

Исследование динамических свойств эластомерного композита, наполненного смесью многостенных углеродных нанотрубок dealtom с техническим углеродом

Митряева Н.С., Акименко С.С., Мышлявцев А.В.
ОмГТУ, г. Омск

Перспективным направлением в резино-технической промышленности является применение углеродных нанотрубок в качестве наполнителей для изготовления эластомерного композиционного материала.

В данной работе использовался гибридный наполнитель, состоящий из многостенных углеродных нанотрубок DEALTOM и технического углерода. Свойства полученной резины значительно превосходят свойства резины, имеющей в своем составе только один наполнитель.

Таким образом, использование гибридных наполнителей в качестве модифицирующей и диспергирующей добавки для эластомеров на сегодняшний день является одним из перспективных направлений.

Объектами исследования были выбраны резиновые смеси на основе синтетического изопренового каучука, в качестве наполнителей использовались многостенные углеродные нанотрубки Dealtom и технический углерод марки N330.

Динамические свойства определяли в температурном диапазоне от минус 40°C до плюс 40°C в условиях осциллирующих нагрузок частотой 1 Гц, в режиме «деформация – растяжение» с помощью динамического механического анализатора DMA 242 D. Исследована зависимость модуля упругости E_g и тангенса механических потерь $tg\delta$ резин от концентрации наполнителей в исследуемых образцах резины.

Из полученных данных видно, что значения $tg\delta$ для резины с концентрацией МУНТ 0,5 и 5,0 масс. ч. при температуре плюс 40°C выше, чем у контрольного образца. При температуре испытаний 0°C и минус 40°C величины $tg\delta$ также незначительно повышаются с увеличением концентрации МУНТ.

Исследование модуля упругости образцов при отрицательных температурах показало повышение его величины с ростом концентрации нанотрубок. В положительном интервале температур (от 0ч40°C) значения модуля близки к значениям модулей контрольного образца. Величины модулей для образцов, наполненных только нанотрубками значительно ниже контрольных значений модулей.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России № 16.2413.2014/К

Энергия и мощность источника для инициирования детонации в газах

Михалкин В.Н.^{1,2}, Медведев С.П.¹, Хомик С.В.¹

1. ИХФ РАН, Москва

2. АГПС МЧС РФ, Москва

Важными параметрами, характеризующими детонационную способность горючих смесей, являются критической энергии инициирования детонации. Экспериментальные данные по определению критической энергии инициирования детонации в зависимости от природы инициатора могут существенно отличаться друг от друга.

Ранее предложенная эмпирическая модель [1] критической энергии инициирования детонации была использована и для оценки мощности источника инициирования детонации в газах. Мощность источника определяли по энергии инициирования и времени прихода волны разгрузки от места изменения сечения трубы к центру трубы при распространении детонации в трубе переменного сечения.

Проведены расчеты энергии и мощности для инициирования детонации в топливо-кислородных и топливо-воздушных газовых смесях по предложенной модели.

Учет энергии и мощности источника инициирования детонации в газах объясняют расхождение экспериментальных данных критических энергий инициирования детонации в газах.

Литература:

1. Михалкин В.Н., Хомик С.В. Эмпирическая модель критической энергии инициирования детонации в газах / XXVII Симпозиум “Современная химическая физика”, тезисы докладов, г. Туапсе, 2015 г. – С.103.

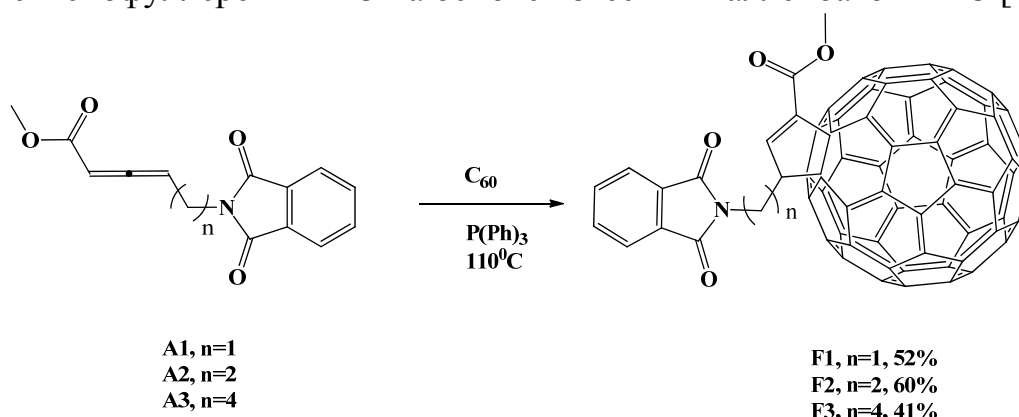
Синтез и электрофизические свойства конъюгатов фуллерена C₆₀ с метил N-Pht-2, 3-диеноатами

Сахаутдинов И.М.¹, Мухаметьянова А.Ф.², Биглова Ю.Н.², Юнусов М.С.¹

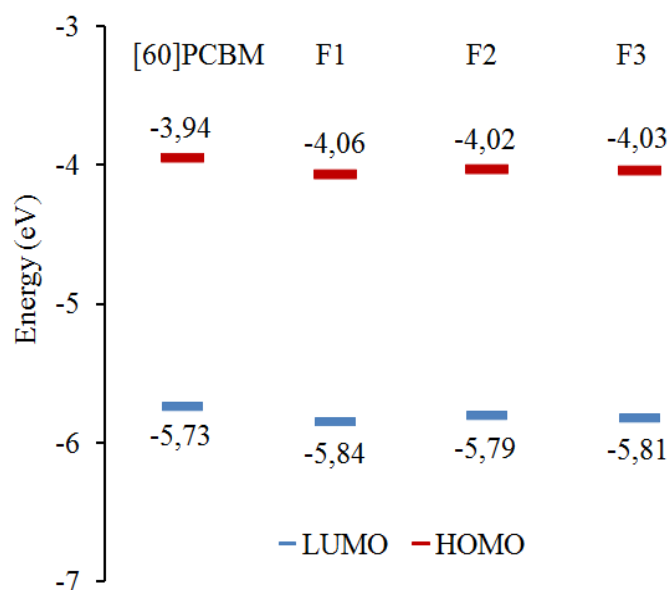
1 Уфимский Институт химии РАН, Уфа

2 Башкирский государственный университет, Уфа

С целью изучения электрофизических свойств синтезированы циклопентенофуллерены **F1-3** на основе известных алленоатов **A1-3** [1].



Методом циклической вольтамперометрии и на основе определенного края оптического поглощения для циклопентенофуллеренов вычислены энергетические уровни НСМО и ВЗМО.



Впервые показано, что циклопентенофуллерены обладают сопоставимыми электрохимическими свойствами с метанофуллеренами, сравнение проводилось с лучшим представителем данного класса соединений – [60]PCBM.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта РФФ "Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований отдельными научными группами" (Номер заявки 14-13-01307).

Теплопроводящие диэлектрики на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и наполнителей различного типа

Нежный П.А.¹, Кудинова О.И.¹, Гринев В.Г.¹, Крашенинников В.Г.¹,
Рывкина Н.Г.¹, Чмутин И.А.², Березкина Н.Г.³, Новокшонова Л.А.¹

1.ИХФ РАН, Москва

2.«Технопарк Слава», Москва

3.ИНЭПХФ РАН, Москва

Синтезированы высоконаполненные композиционные материалы на основе СВМПЭ и дисперсных наполнителей различного типа, как микронного так и нано размеров. Ранее в ИХФ РАН были получены теплопроводящие материалы на основе смеси в регулируемом соотношении нано и микро частиц Al с окисным покрытием. С целью повышения диэлектрических характеристики в данной работе были использованы теплопроводящие наполнители с хорошими электроизолирующими свойствами.

Композиты получали по технологии полимеризационного наполнения (полимеризация *in situ*), включающей активацию поверхности частиц наполнителя соединением переходного металла и последующую полимеризацию этилена на активированной поверхности частиц наполнителя.

Исследовалось влияние мощности ультразвуковой обработки (УЗ) и его воздействия на разных стадиях синтеза на свойства композитов.

Получены композиты на основе СВМПЭ с содержанием наполнителя от 50 до 78 об%, в которых при применении УЗ максимально достигнутая теплопроводность составила 15,7 Вт/м*К, что значительно превышает теплопроводность полученных ранее композитных материалов на основе СВМПЭ с такими же и даже большими степенями наполнения.

Значения электропроводности композитов на основе СВМПЭ и наполнителя с высокими диэлектрическими показателями оказались ниже на 2 порядка по сравнению с композитами на основе СВМПЭ и частиц Al, а стойкость на пробой выше почти в 20 раз.

При исследовании деформационно-прочностных свойств полученных нанокompозитов при сжатии было показано, что материалы обладают пластичностью даже при сверхвысоких наполнениях, а при растяжении разрушаются хрупко только при наполнениях выше 50 об%.

Таким образом, показано, что путем подбора наполнителя, степени наполнения и условий синтеза можно получать конструкционные теплопроводящие электроизолирующие композиты в широком диапазоне функциональных показателей.

Исследование стабильности ЭМФ с редкоземельными металлами Sc, Y, La, Ce, Gd, Ho, Dy, Yb

Некрасов В.М.^{1,2}, Дутлов А.Е.², Трубицын М.Г.², Бубнов В.П.¹, Кареев И.Е.¹

1. ИПХФ РАН, Черноголовка

2. ФФФХИ МГУ, Москва

Эндоэдральные металлофуллерены (ЭМФ) - новые, искусственно созданные соединения, содержащие один или несколько атомов металла, карбиды, нитриды, сульфиды металлов внутри фуллереновой молекулы [1]. Атомы металлов или их соединения, внедренные внутрь фуллереновой оболочки, приводят к образованию новых стабильных изомеров углеродного каркаса, не наблюдаемых у пустых фуллеренов [1]. Таким образом, в случае эндоэдрального комплекса происходит стабилизация углеродного каркаса за счет внедрения атома металла внутрь фуллерена и образуются новые молекулы, имеющие строение, отличное от пустого фуллерена C_{82} с симметрией C_2 . Анализируя строение ЭМФ, можно выделить два основных вопроса, относящихся к этой проблеме. Первый касается зарядового состояния атома металла внедренного в фуллереновую оболочку и особенностью размещения его внутри углеродного каркаса. Вторым вопросом связан со стабильностью, химической инертностью ЭМФ.

В работе впервые получены данные о стабильности ЭМФ $M@C_{82}(C_{2v})$ ($M = Sc, Y, La, Ce, Gd, Ho, Dy, Yb$) в растворах под аргоном, на воздухе, на свету и при взаимодействии их с парами воды методами оптической и ЭПР спектроскопии. В рамках модели Хаббарда в приближении статических флуктуаций впервые вычислен энергетический спектр молекулы C_{82} симметрии C_{2v} . На основе полученного энергетического спектра молекулы фуллерена C_{82} с учетом предложенного правила отбора в приближении молекулярных орбиталей рассчитаны спектры оптического поглощения при разных значениях переноса валентных электронов от внедренного атома металла на фуллереновую оболочку для соединений $Y@C_{82}(C_{2v})$, $Gd@C_{82}(C_{2v})$, $Ho@C_{82}(C_{2v})$. Путем сравнения экспериментальных и расчетных оптических спектров определена величина переноса заряда с атомов металлов на фуллереновый каркас для серии ЭМФ $Y@C_{82}(C_{2v})$, $Gd@C_{82}(C_{2v})$, $Ho@C_{82}(C_{2v})$, что позволило установить взаимосвязь стабильности от величины переноса заряда.

Список литературы:

1. Попов А.А. et al., *Chem. Rev.*, **2013**, 113.

Гидрофобизация керамических материалов в растворах сверхкритического диоксида углерода

В.М. Бузник¹, А.С. Беспалов¹, И.С. Чащин², Л.Н. Никитин²

¹ВИАМ, Москва

²ИНЭОС РАН, Москва

Пористые материалы, создаваемые из волокон, активно применяются для теплоизолирующих и других целей. Исходными материалами для них могут быть различные полимеры и керамики, в первую очередь оксидная. В отличие от полимеров, оксиды имеют высокие температуры их плавления – для SiO_2 она равна 1728°C , а Al_2O_3 – 2050°C , поэтому неорганические пористые материалы применимы и при температурах выше 1000°C , кроме того они могут использоваться для огнестойких изделий. Присутствие воды в межволоконном пространстве в худшую сторону меняет теплофизические и эксплуатационные свойства материала, поэтому актуальна задача гидрофобизации волокон для предохранения изделий от проникновения воды.

Описывается применение метода гидрофобизации кварцевых керамик пористого материала из оксида кремния марки ТЗМК-10 с использованием в качестве гидрофобизатора раствора фторпарафина марки ППУ-90 в сверхкритическом CO_2 .

Была выполнена гидрофобизация пластин образцов ТЗМК-10 с помощью порошка фторпарафина в автоклаве при давлении CO_2 20 МПа и температуре 70°C , что обеспечивало сверхкритическое состояние диоксида углерода. Экспозицию вели в течение 3 часов, в ходе которой, происходило растворение молекул фторпарафина в СК- CO_2 и его проникновение внутрь образца. Затем производилась декомпрессия автоклава.

Измеренные значения угла смачивания после модифицирования достигают 155° , что соответствует супергидрофобному состоянию. Найдено, что за 5 часов контакта в условиях насыщенных водяных паров угол уменьшался на девять градусов.

Авторы благодарят РФФИ (грант №16-29-05334-офи-м) за финансовую поддержку.

Сокаталитический эффект золота и меди в превращении биоэтанола в линейные альфа спирты

Николаев С.А.¹, Кротова И.Н.¹, Эзжеленко Д.И.¹, Егоров А.В.¹, Чумакова Н.А.¹,
Чистяков А.В.², Арапова О.В.², Жарова П.А.², Губанов М.А.², Кирсанкин А.А.³

1. Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

2. ИНХС РАН, Москва

3. ИХФ РАН, Москва

С помощью методов ионного обмена (ИО) и пропитки (ПР) получен композит Cu/Au/Al₂O₃ (ПР/ИО), содержащий 0.2 вес.% Au и 0.1 вес. % Cu. Получены монометаллические аналоги образца Cu/Au/Al₂O₃: Au/Al₂O₃ (ИО) и Cu/Al₂O₃ (ПР). Структура активных фаз в моно- и биметаллических композитах изучена методами ПЭМ, СТМ, ЭДА, ИК и РФЭС. Установлено, что в образце Cu/Al₂O₃ медь находится в виде 4 нм частиц, состоящих из CuO. В образце Au/Al₂O₃ золото находится в виде 10 нм частиц, состоящих из атомов Au⁰. Введение меди в состав предшественника образца Au/Al₂O₃ приводит к селективному формированию биметаллических композиций, состоящих из золота и оксидов меди. Дальнейшая прокалка приводит к формированию на поверхности Cu/Au образца кластеров размером 5 нм, поверхность которых представлена атомами Au⁰, Au^{δ+}, Cu⁰ и Cu⁺.

Изучены закономерности превращения биоэтанола, находящегося в сверхкритическом состоянии, в ценные компоненты моторных топлив (бутанол-1 и гексанол-1). Установлено, что при 275 °С в присутствии Cu/Al₂O₃ конверсия этанола составляет 11.5 %, селективность по спиртам (C₄+C₆) равна 0.2 %. В присутствии Au/Al₂O₃ конверсия этанола равна 30 %; селективность по спиртам (C₄+C₆) равна 16.4 %. В присутствии биметаллического образца Cu/Au/Al₂O₃ конверсия этанола достигает уже 74 %; при этом селективность по спиртам (C₄+C₆) составляет 92.2 %.

Рост конверсии этанола на Cu/Au образце в сравнение с наиболее активным Au аналогом обусловлен на наш взгляд двумя факторами. Во-первых, контакт меди и золота, приводит к росту дисперсности кластеров золота с 10 до 5 нм, поэтому при равных содержаниях золота удельная активная поверхность должна быть выше в Cu/Au образце. Определенный вклад в высокую активность нанокompозита Cu/Au/Al₂O₃ могут вносить новые центры Auⁿ⁺, формирующиеся в зоне контакта фаз Au и CuO. Рост селективности образования бутанола-1 и гексанола-1 на Cu/Au образце в сравнение с наиболее селективным Au аналогом можно объяснить изменением морфологии активного центра катализатора. Из данных ПЭМ следует, что в биметаллическом катализаторе образуются скопления из кластеров Au_n-Cu_n-Au_n-Cu_n. Очевидно, такие скопления благоприятствуют близкой координации сразу нескольких молекул этанола, а, следовательно, облегчается рост более протяженного углеводородного скелета спиртов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Гранты № 16-03-00073, 16-03-00045)

Сокалалитический эффект золота и никеля в превращении этанола в ценные компоненты моторных топлив (бутанол-1 и гексанол-1)

Николаев С.А.¹, Кротова И.Н.¹, Эжзеленко Д.И.¹, Егоров А.В.¹, Чумакова Н.А.¹, Чистяков А.В.², Арапова О.В.², Жарова П.А.², Губанов М.А.², Гришин М.В.³

1. Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

2. ИНХС РАН, Москва

3. ИХФ РАН, Москва

С помощью методов ионного обмена (ИО) и пропитки (ПР) получен композит Ni/Au/Al₂O₃ (ПР/ИО), содержащий 0.2 вес.% Au и 0.1 вес. % Ni. Получены монометаллические аналоги образца Ni/Au/Al₂O₃: Au/Al₂O₃ (ИО) и Ni/Al₂O₃ (ПР). Структура активных фаз в композитах изучена с помощью методов СТМ, ПЭМ, ЭДА, ЭД, РФА, РФЭС и ИК-спектроскопии адсорбированного оксида углерода. Установлено, что в образце Ni/Al₂O₃ никель находится в виде 3 нм частиц, состоящих из NiO. В образце Au/Al₂O₃ золото находится в виде 10 нм частиц, состоящих из атомов Au⁰. Введение никеля в предшественник образца Au/Al₂O₃ приводит к образованию композиций, состоящих из Au⁰ и NiO. Дальнейшая прокалка приводит к формированию на поверхности Ni/Au образца кластеров размером 5 нм, поверхность которых представлена атомами Au⁰, Au^{δ+} и оксидом NiO.

Изучены закономерности превращения этанола, находящегося в сверхкритическом состоянии, в ценные компоненты моторных топлив (бутанол-1 и гексанол-1). Установлено, что при 275 °С в присутствии Ni/Al₂O₃ конверсия этанола составляет 5.8 %, селективность по спиртам (C₄+C₆) равна 0.3 %. В присутствии Au/Al₂O₃ конверсия этанола равна 30 %, селективность по спиртам (C₄+C₆) составляет 16.4 %. В присутствии биметаллического катализатора Ni/Au/Al₂O₃ конверсия этанола равна 64 %, селективность по спиртам (C₄+C₆) составляет 96.2 %.

Рост конверсии этанола на Ni/Au образце в сравнение с наиболее активным Au аналогом обусловлен на наш взгляд двумя факторами. Во-первых, контакт NiO и Au, приводит к росту дисперсности кластеров золота с 10 до 5 нм, поэтому при равных содержаниях золота удельная активная поверхность должна быть выше в Ni/Au образце. Определенный вклад в высокую активность нанокompозита Ni/Au/Al₂O₃ могут вносить новые центры Auⁿ⁺, формирующиеся в зоне контакта фаз Au и NiO. Рост селективности образования бутанола-1 и гексанола-1 на Ni/Au образце в сравнение с наиболее селективным Au аналогом можно объяснить изменением морфологии активного центра катализатора. Из данных ПЭМ следует, что в биметаллическом катализаторе образуются скопления из кластеров Au_n-Ni_n-Au_n-Ni_n. Очевидно, такие скопления благоприятствуют близкой координации сразу нескольких молекул этанола, а, следовательно, облегчается рост более протяженного углеводородного скелета спиртов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Гранты № 16-03-00073, 16-03-00046).

Реакционная способность антоцианов в реакциях с углерод-центрированными радикалами

Домнина Н.С., Фенин А.А., Николаева В.В., Федорова Л.В.
РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва,

В настоящее время хорошо известно, что антоцианы способны вступать в реакции с кислород-центрированными радикалами: супероксидным анион-радикалом, гидроксильным радикалом, перекисным радикалом. В то же время о взаимодействии антоцианов с углерод-центрированными радикалами (УЦР) известно очень мало.

Для изучения взаимодействия антоцианов с УЦР проводили радиолиз водно-органических растворов: водно-этанольного для изучения реакции с ГЭР; водного раствора диметилсульфоксида для изучения реакций метильного радикала; водного раствора уксусной кислоты для генерирования карбоксиметильного радикала. Растворы облучали при комнатной температуре на установке РХМ-γ-20 (источник излучения ^{60}Co). Изменение спектров электронного поглощения растворов при облучении регистрировали на спектрофотометре СФ-2000 в специальных кварцевых кюветах (длина оптического пути 10 мм) соединённых с ампулами для вакуумирования.

Идентификацию продуктов радиационно-индуцированных превращений антоцианов выполняли методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии на хроматографе "Acquity UPLC" с масс-детектором TQD.

Была проведена оценка константы скорости взаимодействия антоцианов с ГЭР, которая оказалась равна для мальвидин-3,5-дигликозида $2,6 \cdot 10^5$ л/(моль·с), а для цианидин-3-гликозида $3,1 \cdot 10^5$ л/(моль·с). Константа скорости реакции агликона – мальвидина с ГЭР равна $3,7 \cdot 10^5$ л/(моль·с), что сопоставимо с константами для гликозидов.

Обнаружено, что гликозиды, в отличие от агликонов, обратимо взаимодействуют с ГЭР образуя лейкооснование окисляющиеся кислородом до исходного антоциана. Взаимодействие антоцианов и антоцианидинов с метильным и карбоксиметильным радикалом является необратимым. Полученные константы скорости реакции взаимодействия мальвидина и мальвидин-3,5-дигликозида с метильным радикалом равны $1,5 \cdot 10^5$ и $1,4 \cdot 10^5$ соответственно. Константы скорости реакции взаимодействия мальвидина и мальвидин-3,5-дигликозида с карбоксиметильным радикалом равны $1,2 \cdot 10^5$. Обратимое взаимодействие гликозидов с ГЭР в отличии от необратимого взаимодействия с метильным и карбоксиметильным радикалом объясняется тем, что в реакции ГЭР антоцианы выступают в качестве окислителя, в то время как с метильным и карбоксиметильным радикалом в качестве восстановителя.

Пиридилзамещенные оксазолиновые диамидофосфиты - новые асимметрические индукторы в Pd-катализируемых реакциях

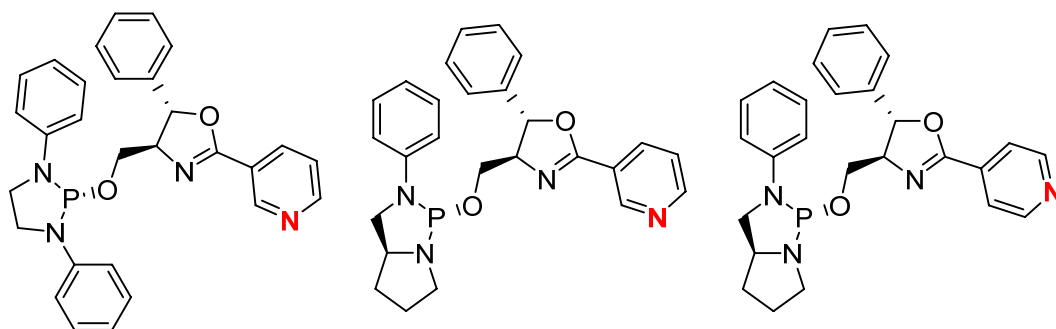
Новиков И.М.¹, Максимова М.Г.¹, Зимарев В.С.¹, Михель И.С.²

1. РГУ имени С.А. Есенина, г. Рязань

2. ИФХЭ имени А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва

Хиральные оксазолиновые лиганды фосфитного типа составляют высокоэффективную группу стереоселекторов для асимметрического металлокомплексного катализа. Оксазолиновые соединения с диамидофосфитным фосфорным центром представляют существенный интерес, поскольку имеют сбалансированные стереохимические и электронные характеристики. Вместе с тем, в литературе отсутствуют примеры таких соединений, располагающих пиридиновыми заместителями в оксазолиновом цикле.

Взаимодействием 1,3-дифенил-2-хлоро-1,3,2-диазафосфолидина или (5*S*)-3-фенил-2-хлор-1,3-диаза-2-фосфабицикло[3.3.0]октана в качестве фосфорилирующих реагентов с соответствующими гидроксидоксазолинами синтезированы диамидофосфитные лиганды, имеющие в своем составе пиридиновые фрагменты. Их состав и строение установлены с привлечением методов ЯМР ³¹P, ¹H и ¹³C спектроскопии, масс-спектрометрии, поляриметрии и элементного анализа.



С их участием в Pd-катализируемом асимметрическом алкилировании диметилмалонатом (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата получено до 87% энантиомерного избытка (*ee*), в аминировании этого субстрата пирролидином – до 86% *ee*; максимальная конверсия составила 100%. В качестве предкатализатора был выбран [Pd(allyl)Cl]₂. Рассмотрено влияние на каталитическую результативность предварительного добавления к каталитически активным палладиевым комплексам с новыми лигандами 5,10,15,20-тетрафенилпорфиринов цинка(II) и меди(I). Показана возможность координации этих металлопорфиринов с атомом азота пиридиновых заместителей.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 14-13-01383

Влияние содержания иономера в каталитическом слое на характеристики топливного элемента

Новикова К.С.^{1,2}, Добровольский Ю.А.²

1. Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И.Платова, Новочеркасск

2. Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

Характеристики топливного элемента (ТЭ) определяются рядом параметров: проводимостью электролита, газодиффузионного слоя, а так же активностью Pt/C катализатора, используемого в качестве активного компонента в анодах и катодах ТЭ. Эффективность Pt/C катализатора зависит от природы углеродного носителя (УН) и содержания ионопроводящего полимера [1]. УН должен обладать высокой электронной проводимостью, хорошими механическими свойствами, достаточно развитой площадью поверхности, пористой структурой и быть устойчивым в окислительных процессах, реализуемых в процессе эксплуатации топливного элемента. Не менее важным является содержание иономера в катализаторе, т.е. развитость реакционной зоны контакта трёх фаз — ионопроводящего полимера, металлического катализатора, как правило, диспергированного на поверхности углеродного носителя, и газовой среды катализатора. Содержание ионпроводящего полимера, обеспечивающего протонную проводимость в каталитическом слое, определяется природой УН.

В настоящей работе исследовано оптимальное содержание иономера для каждого Pt/C катализатора, являющегося необходимым условием стабильного функционирования катализатора в работе ТЭ. В качестве УН использовались углеродная сажа Vulcan XC72, Timrex имеющий структуру графита, выпускаемые в промышленности углеродные нанотрубки Taunit и опытные образцы нанотрубок [2]. Pt/C катализаторы были получены методом электрохимического диспергирования платины [2].

Показано, что на активность Pt/C катализаторов, имеющих различную углеродную структуру, оказывает влияние содержание иономера в каталитическом слое. Максимум мощности при работе ТЭ наблюдается при оптимальном содержании иономера в каталитическом слое $\approx 60\%$ от отношения объёма Nafiona к объёму каталитического слоя.

Литература

1. Rand D.A.J., Dell R.M., eds. Hydrogen Energy: Challenges and Prospects. Cambridge, UK: RSC Publishing. 2008. p.300.
2. N. V. Smirnova, A. B. Kuriganova a , K. S. Novikova ,E. V. Gerasimova //Russian Journal of Electrochemistry, 2014, v. 50, no. 9, p. 899–903.

Спектральные свойства различных ионных форм молекул метиленового голубого

*Овчинников О.В., Смирнов М.С., Леонова Л.Ю., Кондратенко Т.С.,
Перепелица А.С.*

ФГБОУ ВО "Воронежский государственный университет", Воронеж

Выявление закономерностей в поведении молекул красителя метиленового голубого (МВ) при образовании им новых ионных форм является интересным и практически значимым вопросом ввиду широкого применения этого красителя в качестве фотосенсибилизатора синглетного кислорода, а также его использования в других областях науки и техники.

Для изучения поведения молекул МВ в различном окружении в работе использовали спектры оптического поглощения и фотолюминесценции. Исследовались растворы красителя МВ различной концентрации при различном значении показателя рН, лежащего в пределах 0.1ч13.7, а также экстракт из сильнощелочного раствора красителя в неполярный растворитель.

При низких концентрациях ($C=10^{-6}$ - 10^{-5} моль/л) водных растворов молекула присутствует в виде катион-радикала MB^+ . Спектры поглощения данной формы МВ имеют максимум в области 664 нм и особенность в области 610 нм. При увеличении концентрации водных растворов форма полосы поглощения изменяется, что определяется формированием димеров MB^{2+} , а затем Н-агрегатов, образование которых сопровождается смещением полосы в коротковолновую область. Обнаружено, что в этанольном растворе МВ большая часть молекул присутствует в виде мономеров MB^+ . Для них характерна люминесценция в области 680-690 нм, форма полосы которой подчиняется правилу зеркальной симметрии.

При изменении рН водного раствора в сторону кислой среды молекулы MB^+ способны присоединять протон и превращаться в MBH^{2+} . Это сопровождается появлением максимума поглощения в области 750 нм и особенности в области 667 нм. С понижением рН процесс протонирования становится более выраженным, что приводит к повышению интенсивности поглощения в области 750 нм и ее снижению в области 667 нм. Для MBH^{2+} обнаружена люминесценция с максимумом при 780 нм. При рН=13.7 наблюдали полосу широкую поглощения при 550-560 нм, предположительно отнесенную к такой форме как гидроксид метиленового голубого МВ-ОН.

При попытках формирования неионной формы MB^0 в результате экстрагирования неполярным растворителем (толуол) из водно-щелочного раствора в спектре поглощения наблюдали набор максимумов в области 413 нм, 433 нм, 507 нм, 603 нм и 635 нм. Для данных образцов характерна яркая люминесценция с максимумом при 600 нм и особенностью при 650 нм.

Работа поддержана грантом РФФИ №16-32-00203мол_а.

Модель расчета адиабатической температуры горения

Осипов А.Л., Трушина В.П.
НГУЭУ, Новосибирск

В основу вычислительных методов часто закладывается допущение об адиабатичности процессов, протекающих при горении. Поэтому многие расчетные методы, связанные с вычислением такого важного показателя, как нижний концентрационный предел воспламенения [1], требуют знания адиабатической температуры горения. Это приводит к необходимости моделирования адиабатической температуры горения на нижнем уровне T_c в зависимости от структурной формулы химического вещества.

Центральный момент при нахождении зависимости адиабатической температуры горения на нижнем уровне от структуры вещества – это решение вопроса о том, от каких структурных элементов молекулы зависит процесс горения на нижнем пределе. Для моделирования зависимости T_c от структуры вещества используем простейший выбор парциальных структурных инкрементов, в котором в качестве структурных элементов взяты пары непосредственно связанных атомов с учетом того, каким химическим элементам принадлежат эти связи, а также атомы с учетом валентного состояния. Мы использовали структурно-неаддитивные модели, которые имеют следующий вид: $T_c = \sum_k T_k x_k$, где T_k – парциальный вклад k -го структурного элемента в параметр T_c , x_k – доля k -го структурного элемента в молекуле и $x_k = \frac{n_k}{m}$, где m – число структурных элементов, n_k –

число структурных элементов k -го типа в молекуле.

Эффективность подхода исследовалась на выборке в 1000 органических соединений, представляющих широкий класс химических веществ [2]. Среднеквадратическая погрешность составила 2,36. Создана компьютерная система, которая позволяет в режиме диалога осуществлять оперативный прогноз адиабатической температуры горения химических веществ и других физико-химических и биологических свойств.

Литература

1. Осипов А.Л., Криветченко О.В. Компьютерная оценка нижнего концентрационного предела воспламенения химических веществ // В мире научных открытий. 2013. №10.1 (46). С. 34-45.
2. Осипов А.Л. Метод моделирования адиабатической температуры горения химических веществ на основе дескрипторов графов структурных формул // Автометрия. 2004. Т. 40. № 1. С. 74-83.

Нейронные сети для расчета концентрационных пределов

Осипов А.Л., Трушина В.П.

Новосибирский государственный университет экономики и управления,
Новосибирск

В данной работе описана программа, предсказывающая по исходной структурной формуле химического вещества согласно обученной нейронной сети значения нижнего и верхнего концентрационных пределов воспламенения (НКПВ и ВКПВ). Для целей ввода химических веществ разработан редактор структурных формул. Для обучения нейронной сети было отобрано 1000 соединений, относящихся к различным классам химических веществ [1]. Обучение происходит с помощью алгоритма обратного распространения ошибки. В качестве входных обучающих данных используются химические соединения с известными значениями концентрационных пределов воспламенения, полученные экспериментальным путем.

Ввод структурной формулы возможен одним из трех способов: построение в молекулярном редакторе, используя панель инструментов; выбор готового соединения из списка; ввод формулы в формате SMILES.

Подсчет дескрипторов осуществляется в двух основных вариантах - бинарном и целочисленном. Бинарные фрагментные дескрипторы показывают, содержится ли данный фрагмент в структурной формуле, тогда как целочисленные фрагментные дескрипторы показывают, сколько раз данный фрагмент содержится в формуле. Для прогноза НКПВ или ВКПВ подгружается обученная нейронная сеть, и в нее загружаются уже готовые дескрипторы. Когда сеть подстроит значения согласно весам, она выдаст предсказанное значение НКПВ и ВКПВ. Осуществлена возможность добавления в базу веществ с известными значениями НКВП, переобучение нейронной сети с учетом этих значений, а также экспорт отчетов по результатам прогнозирования в MS Excel.

В ходе проведенных экспериментов были получены следующие результаты: при обучении и тестировании нейронной сети выдаются результаты, имеющие точность, адекватную точности экспериментального определения НКПВ и ВКПВ. Проведено сравнение эффективности работы алгоритма, построенного на основе нейросетевых технологий, с традиционными подходами прогнозирования этих показателей с помощью линейных регрессионных моделей.

Литература

1. Осипов А.Л., Криветченко О.В. Компьютерная оценка нижнего концентрационного предела воспламенения химических веществ // В мире научных открытий. 2013. №10.1 (46) – с. 34-45.

Исследование комплексообразования рения(IV) с метионином методами спектрофотометрии и динамического рассеяния света

Османова С.Н.¹, Меджидов А.А.¹, Османов Н.С.¹, Агаева Р.М.¹,
Сулейманова С.А.², Исмаилов Э.Г.²

¹ Институт Катализа и Неорганической Химии им. акад. М.Ф.Нагиева НАНА,
Баку.

² Институт Нефтехимических Процессов им. акад. Ю.Г.Мамедалиева НАНА,
Баку.

Азот-, кислород- и азот-, кислород-, сера- содержащие аминокислоты представляют собой важный класс лигандов в химии комплексных соединений. Синтезировано достаточно заметное количество комплексов этих лигандов с ионами 3d-, 4d- металлов и малое количество комплексов с 5d- металлами, в том числе ионами рения. Синтезированы моно-, би- и полиядерных комплексов 5d- металлов с потенциальными возможностями применения в медицине, сельском хозяйстве, различных областях промышленности. Хорошо известны примеры использования соединений рения для получения катализаторов гидрокрекинга, риформинга в нефтехимии. Гексаядерные кластерные комплексы рения на основе радиоактивных изотопов могут быть использованы для диагностики и в процедурах радио- и фотодинамической терапии злокачественных новообразований (раковых опухолей). Хорошо известны также комплексные соединения рения(V) с бензимидазолом и его производными, проявляющих фармакологические свойства. Несмотря на возросший интерес к химии рения(IV) в целом, число комплексных соединений рения(IV) с азот-, кислород-, сера-содержащими би-, три-дентатными аминокислотами не велико, не исследованы также реакции комплексообразования этих лигандов с соединениями рения(IV) [1-3].

В представленной работе приведены результаты исследования комплексообразования гексахлоро(бром)рената калия $K_2ReCl(Br)_6$ с метионином.

Синтез комплексных соединений рения(IV) с метионином был осуществлен следующим образом. Твердые соль рения-калийгексахлоро(бром)рената $K_2ReCl(Br)_6$ и метионин ($CH_3S(CH_2)_2CH(NH_2)COOH$ - 2-амино-4-метилтиобутановая кислота) в различных соотношениях (моль/моль=1:1; 1:2) смешивали на воздухе и затем растворяли в HCl(HBr). Далее полученную смесь нагревали при температуре 40-45 °С с постоянным перемешиванием до образования сухого порошка зеленого (в случае HCl) и бордового (в случае HBr) цвета. Установлен состав полученных комплексов ($[KLH][ReX_6]$, $[LH]_2[ReX_6]$), электронное состояние и тип координации лиганда к рению различными физико-химическими методами. ЭПР спектры этих комплексов характерны для соединений рения с электронной конфигурацией $5d^1$ ($S=1/2$) и большой величиной константы сверхтонкой структуры, обусловленной взаимодействием неспаренного

электрона с ядрами $^{185,187}\text{Re}$. Получены и сравнены ИК- спектры порошков свободного лиганда- метионина и синтезированных комплексов. Получены электронные спектры поглощения кислых и щелочных растворов синтезированных комплексов, которые характерны для комплексов Re^{4+} с октаэдрическим строением локального окружения иона рения. Исследования динамического рассеяния света водными растворами комплексов $\text{K}_2\text{ReCl}(\text{Br})_6$ с метионином показывают, что в интервале температур 293-333К в этих растворах сосуществуют кластерные образования, гидро- динамические радиусы которых зависят от рН среды и изменяются в интервале от 0.001 до 2.9 мкм. Состав этих кластерных образований установить не удалось. Однако исследование температурной зависимости распределения по размеру этих кластерных образований позволили определить значения термодинамических параметров ($\Delta G, \Delta H, \Delta S$) [4].

Литература

1. Закаева (Гусейнова), Раиса Шарabutдиновна. Координационные соединения рения(V) с бензимидазолом и его производными. *Автореф. дис. канд.хим.наук.*, Владикавказ, 2002.
2. Керимова У.А., Османов Н.С., Бабаева В.И. Синтез и исследование комплексов рения(IV) с некоторыми аминокислотами. *Ж. Известия высших учебных заведений Химия и химическая технология, Иваново.* том 54. вып.1. 2011. с.33-36.
3. Voigt A., Abram U., Bottcher R., Richter U., Reinhold J., Kirmse R.Q. Band single-crystal EPR study and molecular orbital calculations of $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}][\text{Re}^{\text{VI}}\text{NCl}_4/\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_4]$. *J. Chemical Physics.* Volume 253. Issue 2. 2000. P.171-181.
4. Pecora R. Dynamic light scattering measurement of nanometer particles in liquids. *J. Nanoparticle Research.* 2000.V.2. P.123–131.

Кислородсодержащие соединения как ингибитор реакций переноса водорода в условиях каталитического крекинга вакуумного дистиллята.

Паланкоев Т.А., Дементьев К.И., Герзелиев И.М., Хаджиев С.Н.
ИНХС РАН им. А.В. Топчиева, Москва

При превращении углеводородов на цеолитных катализаторах протекают реакции переноса водорода, оказывающие существенное влияние на итоговый состав и качество образующихся продуктов процесса, так как являются одной из причин образования ароматических углеводородов и кокса. Интенсивность реакций Н-переноса в процессе каталитического крекинга характеризуется величиной коэффициента переноса водорода (КПВ): отношением суммарного выхода бутиленов к насыщенным углеводородам C₄.

В представленной работе исследуется влияние введения кислородсодержащих соединений на протекание процессов переноса водорода в условиях каталитического крекинга вакуумного дистиллята. В качестве добавки к нефтяному сырью использовалась смесь глицерина и ацетона, общее содержание кислородсодержащих соединений – 5 %масс. В качестве катализатора использовался промышленный катализатор крекинга на основе цеолита Y, а также смесь этого катализатора с 8 %масс цеолита ZSM-5. Добавка ZSM-5 в данном исследовании применяется для интенсификации реакций переноса водорода.

Показано, что с введением цеолита ZSM-5 в отсутствие кислородсодержащих соединений наблюдается ожидаемое повышение КПВ с 1,00 до 1,40 и изменении группового состава бензиновой фракции продуктов: уменьшается содержание изопарафино-нафтеновых и непредельных углеводородов с 45,37 до 35,7 % и с 23,6 до 17,7 %, соответственно. Содержание ароматических углеводородов увеличивается с 28,0 до 43,9 %. Добавление изучаемых кислородсодержащих соединений в данных условиях нивелирует этот эффект, снижая КПВ с 1,40 до 1,26. Содержание изопарафино-нафтеновых, непредельных и ароматических углеводородов в бензине при этом равно 43,1, 23,1 и 31,3 %, соответственно. Такое влияние на групповой состав может быть объяснено тем, что молекулы ацетона и глицерина, адсорбируясь на кислотных центрах, выступают в роли ингибиторов реакций переноса водорода, вступая в реакции гидрирования-дегидратации и препятствуя образованию ароматических углеводородов из нафтенов нефтяного сырья. В отсутствие ZSM-5 в катализаторе эффект от введения кислородсодержащих соединений аналогичен: коэффициент переноса водорода снижается с 1,00 до 0,87.

Спектры ODMR триплет-дублетных пар молекул в наноструктурах с пространственно бистабильными состояниями

Кучеренко М.Г., Пеньков С.А.

ОГУ, Центр лазерной и информационной биофизики, Оренбург

Спектроскопия оптически детектируемого магнитного резонанса (ODMR) находит все большее применение в разных областях науки. Благодаря своим возможностям она оказалась востребованной в широком наборе приложений: от микроскопии биологических объектов до спинтроники.

В данной работе, помимо решения задачи спиновой динамики когерентных пар реагентов, большое внимание уделено учету характера движения входящих в эти пары триплетных (T) электронно-возбужденных молекул, относительно спин-дублетных (D) молекул-тушителей, в структурированной, на нанометровом масштабе, среде. Рассмотрены различные типы пространственно-неоднородных сред, формирующих специфические функции распределения встреч реагентов. Построение этих функций осуществлялось как традиционным способом – путем решения задачи Смолуховского в потенциальном поле с заданным профилем, так и методом накопления статистических данных о времени первого достижения возбужденного центра молекулой-тушителем. В последнем случае использовалось уравнение Ланжевена для броуновской частицы в потенциале с двуконной конфигурацией. Предполагалось, что иммобилизованный возбужденный триплетный центр локализован в одной из потенциальных ям, тогда как дублетный тушитель является мобильным. Построены спектры ODMR (флуоресцентная индикация) для нескольких типичных двуконных потенциалов, отражающих особенности кинематики надбарьерных переходов в наночастицах с бистабильными состояниями. При этом было использовано ранее найденное точное аналитическое решение задачи о спиновой динамике когерентных T-D-пар в условиях магнитного резонанса.

О роли меди (II) в реакциях окисления молекулярным кислородом 5-гидрокси-6-метилурацила в основном и электронно-возбужденном состоянии в водных растворах

Петрова С.Ф., Остахов С.С., Хурсан С.Л., Муринов Ю.И., Нугуманов Т.Р., Каюмова Р.Р., Иванов С.П.

Уфимский институт химии Российской академии наук, Уфа

Известно, что пиримидиновые основания обладают флюоресценцией [1] и для исследования процессов их фотоиндуцированных и “темновых” окислительных превращений могут быть использованы методы спектрально-люминесцентной спектроскопии.

В данной работе с целью выяснения механизмов окисления 5-гидрокси-6-метилурацила в основном и электронно-возбужденном состоянии молекулярным кислородом в присутствии хлорида меди (II) ФЛ методом изучены его фотоиндуцированные реакции в водных растворах. Показано, что, как и при фотолизе **I**, так и при катализированном ионами Cu(II) “темновом” окислении **I** образуется 5,5,6-тригидрокси-6-метил-пиримидин-2,4-дион (**II**). Определены спектральные параметры (λ_{\max}) и квантовые выходы (φ) флюоресценции (ФЛ) соединений **I** ($\varphi = 8 \times 10^{-4}$; $\lambda_{\max} = 362$ нм) и **II** ($\varphi = 17 \times 10^{-4}$; $\lambda_{\max} = 306, 330$ нм).

В то же время, влияние хлорида меди (II) на окисление 5-гидрокси-6-метилурацила в основном и электронно-возбужденном состоянии кардинальным образом различается. Катализ “темнового” окисления **I** в основном состоянии хлоридом меди (II), как предполагалось в [2], обусловлен фиксацией и образованием активных форм кислорода на комплексе иона Cu(II) с 5-гидрокси-6-метилурацилом, которые затем атакуют C(5)=C(6) двойную связь урацила с образованием основного продукта окисления **II**. Напротив, в электронно-возбужденном состоянии **I** хлорид меди (II) ингибирует окисление 5-гидрокси-6-метилурацила супероксид-ион радикалом.

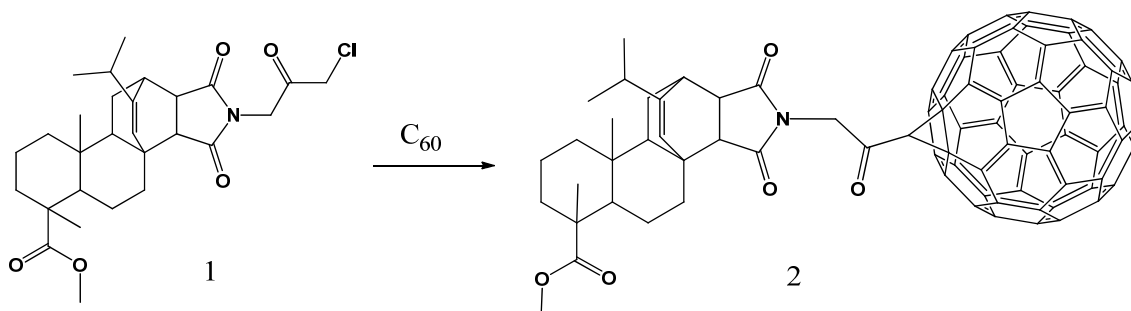
Хроматографические, спектрофотометрические и люминесцентные исследования выполнены на оборудовании ЦКП «Химия» УФИХ РАН, а также квантово-химического моделирования на суперкомпьютере ЦКП.

1. Остахов С.С., Катаев В.А., Мещерякова С.А., Султанбаев М.В. // Оптика и спектроскопия. 2012. Т. 113. № 1. С. 56.
2. Нугуманов Т.Р., Антипин А.В., Грабовский С.А., Кабальнова Н.Н., Муринов Ю.И. // Журн. общей химии. 2011. Т. 81. № 7. С. 43.

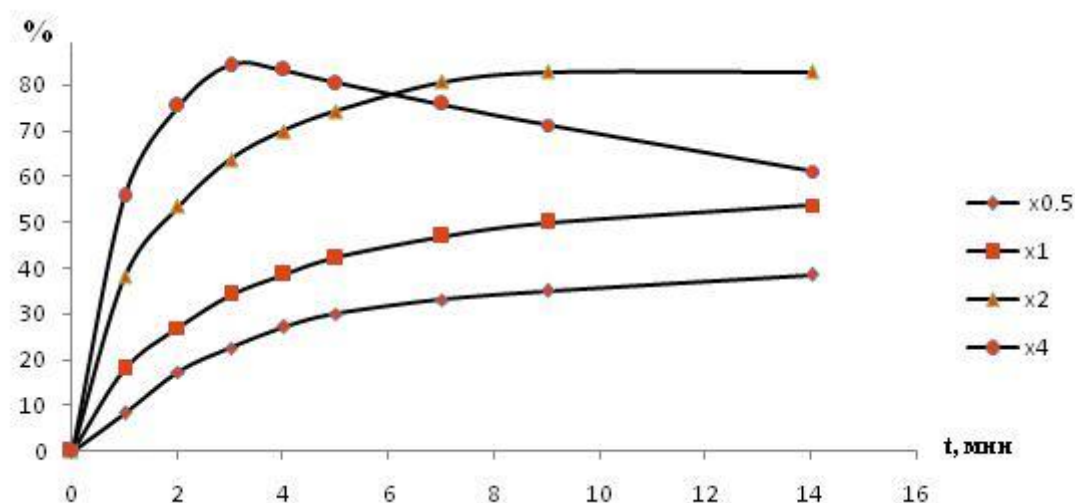
Влияние хлорметилкетона на выход метанофуллера в реакции Бингеля-Хирша

Маликова Р.Н., Петрова С.Ф., Сахаутдинов И.М., Иванов С.П.
Уфимский Институт химии Российской академии наук, Уфа

Метанофуллерены являются наиболее часто применяемыми производными фуллеренов при получении материалов для создания наноустройств и элементов для получения «солнечных ячеек». Показано, что хлорметилкетон **1** с фуллереном C_{60} в толуоле в присутствии ДБУ по реакции Бингеля-Хирша приводит к метанофуллерену с дитерпеновым блоком **2**.



С целью определения зависимости выхода целевого продукта от избытка хлорметилкетона **1** нами проведен анализ кинетических закономерностей протекающих процессов.



По результатам ВЭЖХ можно отметить максимальный выход целевого продукта **2** составил 84% при 4-х кратном избытке хлорметилкетона **1**.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта РФФИ 14-03-00180. Хроматографические анализы проведены на оборудовании ЦКП «Химия» ФГБУН УФИХ РАН.

Анализ биоадсорбции металлов пробиотическими бактериями с использованием экспериментальных и квантово-химических методов исследования

Пешков С.А.
ОГУ, Оренбург

Методами атомной-силовой микроскопии установлено влияние металлов на морфологию клеток бактерий рода *Bacillus*, входящих в состав пробиотических препаратов. Измерены основные морфометрические показатели клеток в присутствии солей металлов и их отсутствии. С помощью метода рентгенно-флуоресцентного анализа изучена динамика накопления металлов клетками микроорганизмов. Построен ряд эффективности поглощения металлов бактериями рода *Bacillus*.

Проанализированы некоторые механизмы накопления металлов на поверхности и внутри клеток микроорганизмов. Методами квантовохимического моделирования определена структура и относительная устойчивость комплексов металлов (Pb, Zn, Cd, Co) с *L*-аланином, фосфотидилсерином и фосфотидилэтаноламином.

Произведено сравнение ИК-спектров аланина с металлокомплексами аланина. Квантовохимическое моделирование осуществляли в рамках метода DFT в приближении B3LYP/DZP с учетом континуальной модели IEFPCM-SMD.

Исследования выполнены при поддержке гранта Оренбургской области в сфере научной и научно-технической деятельности № 17 "Анализ биоадсорбции металлов пробиотическими бактериями для возможного применения пробиотиков при интоксикации тяжелыми металлами у человека и животных"

Квантовохимическое исследование каналов генерации супероксида цинка ZnOO в основном и возбужденном состояниях

Пешкова Т.В.
ОГУ, Оренбург

Исследования оксокомплексов цинка связаны, в основном, с изучением диоксида цинка OZnO. Однако электронные состояния и спектроскопические свойства супероксида цинка ZnOO были субъектами ряда экспериментальных и теоретических исследований. Исследование таких оксокомплексов является актуальным, поскольку возникновение таких комплексов может способствовать образованию активных форм кислорода (АФК), негативно влияющих на биологические процессы. Механизмы образования таких комплексов рассмотрены на примере аккумуляции цинка клетками бактерий рода *Bacillus*.

Известно также, что подобного рода супероксиды экспериментально наблюдаются только в криогенных матрицах в ходе реакций лазерной абляции атомов металла с молекулой O₂.

Целью данной работы является выявление механизмов образования супероксида цинка в реакции взаимодействия атома Zn в основном и возбужденном состояниях с молекулярным кислородом ³O₂, ¹O₂.

В настоящей работе методом CASSCF исследован процесс образования супероксида цинка ZnOO в ходе взаимодействия атома Zn в основном и возбужденном состояниях с молекулярным кислородом. Построены сечения ППЭ реакций возбужденных состояний оксидов металлов с молекулами воды методом MCSCF и оценены каналы генерации АФК в таких реакциях. Подтверждено образование малоустойчивых межмолекулярных комплексов ³[Zn(³P_{2,1,0})–³O₂], ¹[Zn(S)–¹O₂(Δ_g)], ¹[Zn(S)–¹O₂(Δ'_g)]. Выявлено устойчивое состояние ³СПЗ(Zn⁺O₂⁻). Рассчитаны моменты переходов разрешенных S-S, T-T переходов и запрещенных S-T переходов на основе одночастичного приближения оператора спин-орбитального взаимодействия (COB).

Исследования выполнены при поддержке гранта Оренбургской области в сфере научной и научно-технической деятельности № 17 "Анализ биоадсорбции металлов пробиотическими бактериями для возможного применения пробиотиков при интоксикации тяжелыми металлами у человека и животных"

Синтез и свойства катализаторов окисления тиолов в углеводородах.

Плетнева И.В., Гаврилов Ю.А., Силкина Е.Н.
ИХФ РАН, г. Москва

В сообщении приведены результаты исследования синтеза, растворимых в углеводородах, азотсодержащих металлокомплексов Cu (+II) и кинетики катализируемой ими реакции мягкого окисления тиолов кислородом. Металлокомплексы получали взаимодействием безводного CuCl_2 и CuCl в среде ароматических (толуол, орто-ксилол, дихлорбензол) и алифатических (гептан, декан) растворителей. В качестве органических оснований использовали растворимые в углеводородах аминспирты общей формулы $\text{R}_{3-m}\text{N}((\text{CH}_2)_2\text{OH})_m$, где $m=1, 2$ и R - n-butyl или n-octyldecyl.

Изучено влияние условий: температуры, концентраций азотсодержащих лигандов и CuCl , их молярного отношения, давления кислорода и природы растворителя на кинетические закономерности окисления Cu (+I) до Cu (+II), являющейся лимитирующей стадией каталитического цикла окисления тиолов.

Исследование кинетических закономерностей реакции окисления различных тиолов показало, что качественный характер зависимостей слабо зависит от природы тиола HxSH , OcSH , DodSH , BnSH .

Установлено, что скорость поглощения кислорода при окислении Cu (+I)→Cu(+II) (стадия реактивации) в присутствии тиолов сравнима для катализаторов на основе CuCl и CuCl_2 , однако, сложным образом зависит от концентрации катализатора и молярного отношения тиол/катализатор. Так, при увеличении молярного отношения тиол/катализатор $> 1,5$ наблюдается переход от типичных для реакций первого и второго порядка к S-образному характеру кинетических кривых. Показано, что при введении в реакционный объем хлористого водорода отмечается резкое возрастание каталитической активности и переход от S-образного характера вида кривых к нормальному. Величина наблюдаемого эффекта активации определяется молярным отношением HCl /катализатор.

Синтезированные, практически с количественным выходом, дисульфиды по данным ^1H , ^{13}C NMR-спектроскопии и FT IR представляют собой высокочистые кристаллические вещества.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 16-33-00967 мол_а).

Изменение интенсивности люминесценции для агрегатов $Cd_xZn_{1-x}S$, выращенных на нанокристаллах диоксида титана

Попова Е.В., Латышев А.Н., Овчинников О.В.
Воронежский государственный университет, Воронеж

Для получения агрегатов нанокристаллов $Cd_xZn_{1-x}S$ в реакторе производили сливание водных растворов солей металла кадмия, бромида цинка и серы с водным раствором щелочной желатины, при постоянной температуре 40° и интенсивном перемешивании реакционной смеси. Для получения агрегатов $Cd_{0,3}Zn_{0,7}S:TiO_2$ к фракции TiO_2 добавляли водные растворы $CdBr$, $ZnBr$ Na_2S . Спектры поглощения измеряли с помощью прибора Ocean Optics 2000XR+. Измерения проводились для спектральной области 200–1030 нм. Спектры люминесценции возбуждались лазером с длиной волны 405 нм.

Для $Cd_{0,3}Zn_{0,7}S$ размерная особенность, найденная по второй производной, равна 3,8эВ. Аналогичным образом находили особенность для $Cd_{0,3}Zn_{0,7}S:TiO_2$, которая оказалась при 3,97эВ. Для TiO_2 для края поглощения получилось значение, равное 3,1эВ. Таким образом, относительно обоих чистых веществ наблюдается смещение в коротковолновую область. В спектре люминесценции обнаружены следующие полосы: для TiO_2 - 512 нм, для $Cd_{0,3}Zn_{0,7}S$ - 574 нм, а для $Cd_{0,3}Zn_{0,7}S:TiO_2$ - 567 нм. Стоксов сдвиг составил 254 нм для $Cd_{0,3}Zn_{0,7}S:TiO_2$ и 247 нм для $Cd_{0,3}Zn_{0,7}S$. Разница между ними оказалась равной всего 7 нм. Кроме сдвига наблюдается усиление свечения люминесценции, которое увеличилось в 2,2 раза для $Cd_{0,3}Zn_{0,7}S:TiO_2$ по сравнению с $Cd_{0,3}Zn_{0,7}S$. Важно также отметить, что $Cd_{0,3}Zn_{0,7}S:TiO_2$ обладает полосой свечения расположенной ближе к полосе нанокристалла $Cd_{0,3}Zn_{0,7}S:TiO_2$. Такое поведение может говорить о влиянии $Cd_{0,3}Zn_{0,7}S$ на TiO_2 . Предположительно в наночастицах $Cd_{0,3}Zn_{0,7}S$ люминесценция связанная с образовавшимися дефектами, которыми могут быть, например комплексы $[Cd_i-V_{Cd}]$ или $[Zn_i-V_{Zn}]$. В кристаллической решётке нанокристалла место серы может занять примесный атом, например, атом кислорода, водорода и т.д. По-видимому, именно наличие кислородной вакансии диоксида титана повлияло на усиление люминесценции.

Наблюдается сдвиг полос поглощения и фотолюминесценции в коротковолновую область при созданий условий кристаллизации на зародышах нанокристаллов диоксида титана, что в свою очередь хорошо согласуется со случаем коротковолнового сдвига при увеличении содержания цинка в образцах. Благодаря квантово-размерному эффекту происходит сдвиг полос поглощения и фотолюминесценции в коротковолновую область при уменьшении размеров нанокристаллов.

Синтез олигомеров молочной кислоты

Похарукова Ю.Е., Глотова В.Н., Новиков В.Т., Луговская Ю.Б.
ФГАОУ ВО НИ ТПУ, г. Томск

Полиэфир молочной кислоты (полилактид, ПМК) широко используется в течение последних двух десятилетий для производства экологической упаковки [1, 2]. Данный полимер также незаменим для изготовления различных медицинских изделий, т.к. ПМК принадлежит к группе полимеров, имеющие в своем строении гидролизуемые группы, которые восприимчивы к биodeградации до безопасных соединений в организме человека [2, 3].

В производстве ПМК обычно получают полимеризацией через раскрытие кольца лактида. Наиболее распространенный способ получения лактида включает следующие стадии: концентрирование водного раствора молочной кислоты (МК) и дальнейшая её поликонденсация до олигомера МК, а затем деполимеризация олигомера до лактида.

В данной работе концентрирование 80 %-го раствора L-молочной кислоты и процесс олигомеризации проводили на роторно-вакуумном испарителе HeidolphHei-VAP и на простой установке для перегонки жидкостей при атмосферном давлении в интервале температур 100...180°C В качестве катализатора использовался оксид цинка.

В результате было показано, что концентрирование раствора МК (30 мл) и её олигомеризация на стандартной установке длится 615 ± 20 минут, а на роторно-вакуумном испарителе время сокращается до 180 ± 25 , а значение молекулярной массы олигомера МК, измеренное методом ГПХ, достигает значений порядка 1500 г/моль.

При образовании олигомера МК сильно возрастает вязкость реакционной массы, что приводит к затруднению отгонки воды и замедлению реакции получения олигомера МК, поэтому интенсифицирование тепло-массообмена с использованием роторно-вакуумного испарителя с переменной скоростью вращения колбы приводит к резкому сокращению времени реакции.

Использованная литература.

1. Alfonso Jimernez, Mercedes Peltzer, Roxana Ruseckaite. Poly(lactic acid) Science and Technology. Processing, Properties, Additives and Applications. Royal Society of Chemistry, 2015. 353 pp.
2. Handbook of Biodegradable Polymers: Synthesis, Characterization and Applications/Edited by Andreas Lendlein and Adam Sisson. Wiley-VCH, 2011. 426 pp.
3. Biodegradable System in Tissue Engineering and Regenerative Medicine. Editor By Rui L. Reis. Julio San Romбn. CRC PRESS, 2005. 550 pp.

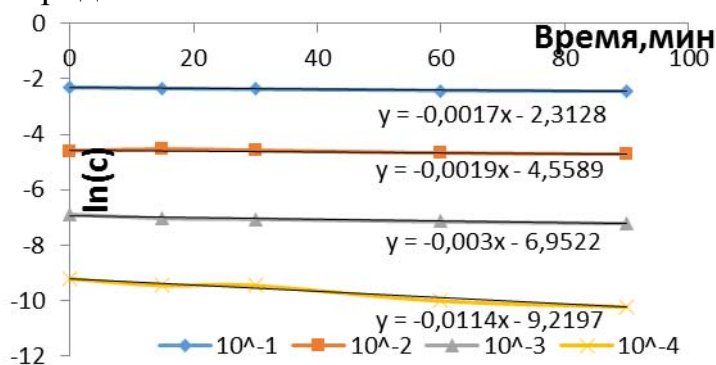
Деструкция пиридина под действием анодного микроразряда

Фролов В.В., Фенин А.А., Проколова П.О., Магомедбеков Э.П.
РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва

Построив кривые накопления гидрокситерефталевой кислоты, образующейся из терефталевой кислоты под действием анодного микроразряда [1], было выявлено, что им характерна логарифмическая форма, что позволяет сделать два предположения: 1 – в прианодной области наблюдается недостаток ТФК, и, как следствие – расходование ГТФК при взаимодействии со свободными радикалами, 2 – со временем происходит снижение интенсивности генерации свободных радикалов ввиду специфики работы электрода.

Для исследования расходования пиридина в водно-щелочном растворе был выбран метод прямого хроматографирования исследуемых растворов. Анализ проводили на газовом хроматографе «Кристалл 5000.2», оснащенный пламенно-ионизационным детектором. Для разделения продуктов воздействия использовалась набивная колонка длиной 2м, заполненная сорбентом "ПолисORB-1" Время анализа составляло 5 мин.; расход воздуха (ПВД) 250 мл/мин, водорода 25 мл/мин; температура (ПВД) 250°C; термостатирование колонок на 230°C; газ носитель – гелий с расходом 40мл/мин; температура испарителя 180°C.

Процесс трансформации пиридина в водном растворе под действием анодного микроразряда формально описывается реакцией псевдопервого порядка: $\ln(c)_t = \ln(c_0)_t - k_t t$. Эффективная константа скорости k зависит, как в случае пиридина, так и в случае продуктов его радиолитического распада от начальной концентрации пиридина. После линеаризации зависимостей оказалось, что эффективная константа скорости k зависит от начальной концентрации пиридина.



Данный факт может быть объяснён протеканием реакций взаимодействия иницирующих радикалов как с исходным, так и с образующимися продуктами.

Таким образом, обнаруженное снижение скорости расходования

пиридина, а в случае с ТФК – снижение скорости образования ГТФК связано с протеканием конкурирующих реакций продуктов разряда за образующиеся радикалы.

1. Xinhua Qu, Louis J. Kirschenbaum* and Edward T. Borish. Hydroxyterephthalate as a Fluorescent Probe for Hydroxyl Radicals: Application to Hair Melanin // Photochemistry and Photobiology, 2000, 71(3): 307–313

Оценка линейного натяжения дислокаций с помощью траекторий теплового движения связанных с ними наночастиц

Прокофьев С.И.¹, Йонсон Э.^{2,3}

1. ИФТТ РАН, Черноголовка, Россия

2. Center for Quantum Devices, NBI, University of Copenhagen, Denmark

3. Department of Wind Energy, DTU Risø Campus, Roskilde, Denmark

Тепловое движение связанных с закрепленной дислокацией наночастиц представляет собой хаотические осцилляции вблизи линии дислокации. Это вызвано их отталкиванием от закрепленных концов дислокации и друг от друга (если частиц несколько), что обусловлено упругостью дислокации [1,2]. Ранее нами было показано [2], что средняя силовая константа поперечных осцилляций частицы на закрепленной дислокации определяется линейным натяжением U_d и длиной L_d дислокации: $f_d = 6U_d/L_d$, что дает возможность экспериментального определения U_d .

С помощью *in-situ* просвечивающей электронной микроскопии исследовано тепловое движение двух частиц жидкого Pb диаметром 14 нм и 15 нм, связанных с закрепленной на концах дислокацией в сплаве Al – 0.65 ат. % Pb, при 447°C. С помощью покадровой обработки видеозаписи наблюдений были получены координаты точек траекторий наночастиц. Затем дислокация была разделена на 1 нм интервалы, для каждого из которых были определены среднее положение частиц и их смещение Δx из него для каждой точки их траекторий в данном интервале. На Рис.1а и Рис.1б показаны, соответственно, гистограммы Δx и потенциалы, в которых частицы осциллируют в поперечном направлении.

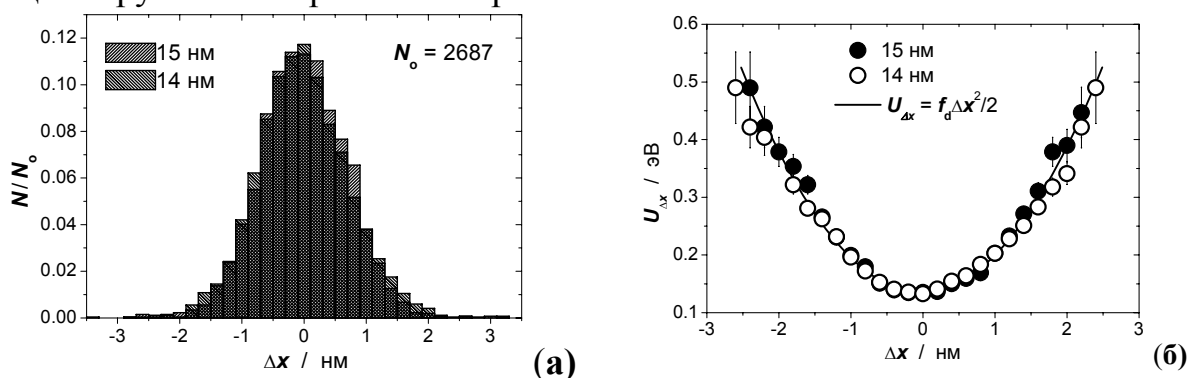


Рис.1б показывает, что оба потенциала описываются одной параболой. Подгоночный параметр f_d приводит к оценке $U_d = 3.9 \cdot 10^{-10}$ Дж/м, которая разумно согласуется с имеющимися данными.

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.

Структурно-динамические свойства в системе $(1-x)\text{RbNO}_3 + x\text{Al}_2\text{O}_3$.

*М.М. Гафуров¹, К.Ш. Рабаданов^{1,2}, М.Б. Атаев¹, М.Г. Какагасанов³,
А.М. Амиров¹, З.Ю. Кубатаев¹*

¹ АЦКП ДНЦ РАН, Махачкала

² Дагестанский государственный университет, Махачкала

³ ИФ ДНЦ РАН, Махачкала

Одним из перспективным методом увеличения ионной проводимости соли, является гетерогенное допирование инертными оксидами металлов. При исследовании физико-химических свойств композитов важно получить информацию различными методами, чтобы иметь возможность глубже понять процессы, происходящие в гетерогенной системе. Одними из информативных методов в плане получения сведений о структурно-динамических свойствах протекающих в ионном проводнике являются методы колебательной спектроскопии.

В настоящей работе изложена спектроскопическое исследование нитрата рубидия, «наполненного» наноразмерным порошком оксида алюминия $(1-x)\text{RbNO}_3 + (x)\text{Al}_2\text{O}_3$ в широком интервале температур и концентраций нанопорошка Al_2O_3 . Основным аргументом выбора нитрата рубидия состоит в том, что данное соединение разупорядочено при высоких температурах и может служить мерой беспорядка решетки, а изменение температуры - индикатором изменений термодинамических параметров вещества.

В ходе исследования было обнаружено что, при концентрациях $(x \geq 0.5)$ наполнителя Al_2O_3 в спектре КР гетерогенной системы обнаруживается дополнительная компонента с максимумом при $\nu_1^c \sim 1049 \text{ см}^{-1}$, которая может быть отнесена к колебаниям NO_3^- , локализованным в приповерхностной области наночастиц Al_2O_3 .

Показано, что при концентрации наполнителя $x=0.6$ время колебательной релаксации моды $\nu_1(\text{A})$ в высокотемпературной фазе $\text{RbNO}_3\text{-II}$ существенно не меняется по сравнению с фазой $\text{RbNO}_3\text{-III}$. А так же при концентрациях $x > 0,7$ параметры колебательной релаксации NO_3^- в композите, в отличие от чистого нитрата рубидия не испытывают заметных скачкообразных изменений при фазовых переходах [2].

Работа выполнена на оборудовании Аналитического центра коллективного пользования ДНЦ РАН, а также при поддержке гранта РФФИ 16-33-60057_мол_а_дк.

Химическая модификация субнаночастиц платины. Квантовохимическое исследование сорбции водорода, CO, сульфанов и альдегидов

Гаджиев О.Б.^{1,2}, Игнатов С.К.¹, Оханкин А.И.¹, Разуваев А.Г.¹

¹ ННГУ, г. Нижний Новгород

² ИХВВ им. Г.Г. Девярых РАН, г. Нижний Новгород

С 1960-х по 1990-е годы были разработаны наиболее эффективные процессы энантиоселективного гетерогенного гидрирования на платине. Открытие в конце 1990-х – начале 2000-х годов новых композитных (гетеро би- и полиметаллических) катализаторов на основе наноструктурированных сплавов платины вызвало бурный рост интереса к данной проблеме. В настоящее время ассиметричный гетерогенный катализ является широко развиваемым направлением (поиск по базе данных SCOPUS приводит к более 3800 результатам цитирования). Предпринимаются попытки объяснить их высокую селективность.

Представлено квантово-химическое исследование на уровне теории BLYP/CRENBS(Pt)+6-31G(d,p)(H,C,O)+Lan12DZ(S) кластеров Pt₂₅, Pt₄₁ (группа кластеров I с активной атомной плоскостью – (100)), кластеров Pt₃₀, Pt₄₀ (группа кластеров II с активной атомной плоскостью – (111)) с одно- и многокомпонентным адсорбатами.

Ахиральный бутилсульфан и хемосорбированный радикал BuS^{*} были использованы в модели как химические модификаторы. Пропеналь и бутен-2-аль – молекулы-мишени для региоселективного гидрирования (модели прохиральных оксо- и оксисоединений важных для фармакологии). Молекула CO является продуктом конкурентной реакции распада альдегида и каталитическим ядом, химическим зондом.

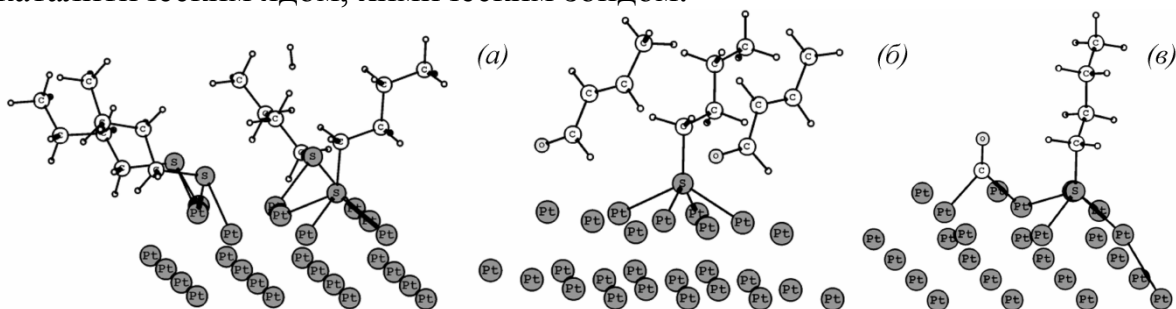


Рис. Структуры плотных покрытий - (а) и (б), косорбция CO и BuS (в)

Установлены энергетические и структурные параметры адсорбционных комплексов и кластеров в различных спиновых состояниях и при различных покрытиях поверхности (рис.). Показано, что мультилигандное окружение относительно слабо влияет на спектры и энергию адсорбции при наличии вакантных атомов Pt, но делает невозможным покрытие даже атомами H. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-03-00585)

Влияние степени заполнения поверхности оксида алюминия наночастицами платины на их строение и активность в окислении СО

*Ростовщикова Т.Н.¹, Голубина Е.В.¹, Локтева Е.С.¹, Маслаков К.И.¹,
Кожевин В.М.², Гуревич С.А.², Явсин Д.А.²*

1. Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва
2. Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

Методом лазерного электродиспергирования[1] приготовлена серия наноструктурированных катализаторов Pt/Al₂O₃ с использованием гранул γ -Al₂O₃ разного диаметра 0.7 и 0.08 мм со степенью заполнения поверхности наночастицами от 2.4 до 0.05 слоев. По данным ПЭМ средний размер наночастиц Pt практически не зависит от плотности частиц и не превышает 2 нм. По результатам РФЭС на поверхности крупных гранул оксида алюминия при поверхностной плотности частиц выше 1 монослоя большая часть Pt находится в металлическом состоянии ($E_{\text{св}}(\text{Pt}4f_{7/2})=71.3$ эВ), при степени заполнения поверхности меньше 0.1 монослоя основным состоянием становится Pt⁺² ($E_{\text{св}}(\text{Pt}4f_{7/2})=72.5$ эВ). На поверхности мелких гранул носителя содержание платины заметно меньше и ее значительная доля присутствует в окисленных состояниях Pt⁺² и Pt⁺⁴ с соответствующими значениями $E_{\text{св}}(\text{Pt}4f_{7/2})$ 72.5 и 75.2 эВ.

Каталитическая активность образцов с разной степенью заполнения поверхности наночастицами Pt проанализирована в окислении СО кислородом. Реакцию проводили в импульсном режиме с использованием смеси состава 2 об. % СО, 1 об. % O₂, 97% He. Для всех образцов при повышении температуры характерно резкое возрастание конверсии СО. Температуры начала реакции и достижения 100% конверсии для образцов с низкими степенями заполнения поверхности (около 0.1 слоя) оказались примерно на 50 градусов ниже, чем для более плотных покрытий (>1 слоя). При повторном использовании образцов в режимах последовательного охлаждения и нагрева эффективность катализаторов повышается. Предварительный прогрев образцов при температурах 400-500°C в атмосфере гелия также приводит к активации катализаторов. Так для образца со степенью заполнения поверхности 0.25 слоя температура 50% конверсии после прогрева образца при 500°C снижается практически на 100 градусов от 380 до 280°C. Различие в каталитической активности образцов с разной степенью окисления платины не выявлено, что может быть обусловлено тем, что в условиях катализа электронное состояние платины меняется. По данным РФЭС на поверхности катализаторов после осуществления окисления СО увеличивается доля металлической платины. Обсуждаются причины большей активности образцов с низкими степенями заполнения поверхности.

[1] Lokteva E.S., Peristyuy A.A., Kavalerskaya N.E. et al. // Pure Appl. Chem. 84 (2012) 495.

Декремент магнитного спинового эффекта, детектируемого по выходу фотопроцессов с участием микрокристаллов рубрена, в присутствии магнитных наночастиц Cu-Ni в пленках полимерных композитов

*Б.М. Румянцев¹, В.И. Берендяев³, А.В. Пибалк³, В.Г. Леонтьев², С.Б. Бибиков¹,
А.Л. Коварский¹*

¹ИБХФ РАН им. Н.М. Эмануэля, г. Москва

²ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова, г. Москва

³НИФХИ им. Л.Я. Карпова, г. Москва

В настоящей работе для композитов синтезированных полиалканэфиримидов с микрокристаллами (МК) рубрена впервые обнаружено и исследовано влияние добавки однодоменных ферромагнитных наночастиц (МНЧ) сплава Cu-Ni с пониженным значением T_C [1] на слабопольный спиновый магнитный эффект (СМЭ), регистрируемый по выходу фотопроцессов (флуоресценция, фотопроводимость) при комнатной температуре (декремент СМЭ Δ), зависящее от интенсивности возбуждения и умеренного нагрева (не выше T_C). Впервые разработан и использован метод оценки среднеквадратичного поля наночастиц H_0 , основанный на измерении декремента СМЭ Δ путем сравнения зависимостей СМЭ от H поля для образца с добавкой МНЧ и контрольного образца (без добавки). Пользуясь этим методом, обнаружена и исследована зависимость величин Δ и H_0 от интенсивности возбуждения, независимого умеренного нагрева (до T_C в диапазоне 40-60⁰ С), обработки пленки композита (фотоокисление, выдержка в темноте, приводящая к изменению размеров МК рубрена (получение т.н. экситонных кристаллов), покрытие поверхности МНЧ слоем адсорбированных макромолекул). Результаты этих исследований свидетельствуют о возможном контактном взаимодействии частично поляризованных триплетных экситонов (спин 1) или заряженных носителей (спин S) МК с поверхностью МНЧ, приводящем к изменению величины H_0 для частиц, находящихся в критическом состоянии. Для наночастиц сняты спектры ФМР в матрице полиалканэфиримидов в отсутствие МК рубрена. В этом случае не замечено влияния актиничного УФ возбуждения в полосе поглощения полимера.

Работа поддержана РФФИ (грант № 15-03-07921)

1. Kuznetsov O.A., Sorokina O.N., Leontiev V.G et al.// Journ. Of Magnetism and Magnetic Materials, 2007, v. 311, pp. 204-207

Влияние магнитных наночастиц Cu-Ni на фотопроводимость и магнитный спиновый эффект в пленках полимерных композитов с микрокристаллами рубрена

*Румянцев Б.М.¹, Берендяев В.И.³, Пибалк А.В.³, Леонтьев В.Г.²,
Бибииков С.Б.¹, Коварский А.Л.¹*

¹ ИБХФ РАН, Москва

² ИМЕТ РАН, Москва

³ НИФХИ, Москва

Получены и исследованы полимерные композиты полиалканэфиримида (ПАЭИ) с высоким содержанием микрокристаллов (МК) рубрена (до 80% масс). Обнаружено значительное влияние стабилизированных магнитных наночастиц (МНЧ) Cu-Ni с низкой температурой Кюри 40-60⁰ С [1] на фотопроводимость пленок композитов в планарных ячейках. Добавление МНЧ в количестве 9% масс. приводит к росту фототока и изменению его ВАХ с $i_{\phi} \sim V^n$ ($n = 1,7-1,8$) до почти линейной: $i_{\phi} \sim V^n$ с $n = 1,05$. При этом наблюдается длинноволновое смещение спектрального распределения фототока и ослабление максимумов, характерных для изолированных частиц рубрена (410, 480 и 520 нм). В обоих случаях наблюдаются сублинейные люксамперные характеристики фототока с показателем степенной зависимости $m = 0,4-0,5$. Для пленок композитов исследован магнитный спиновый эффект (МСЭ), состоящий в снижении фототока и тушении эксиплексной люминесценции МК в слабом магнитном поле диапазона сверхтонкого взаимодействия $H < 100$ Э при комнатной температуре, связанный с магнитной модуляцией синглет-триплетного перехода в ион-радикальной паре, кинетически связанной с эксиплексным состоянием [2]. В присутствии МНЧ обнаружено снижение (декремент) МСЭ как на фототоке (с $-2-3\%$ до $-(1,8-2,3\%)$), так и для люминесценции (с -10% до -7%), зависящее от интенсивности возбуждения I и умеренного нагрева до $T < T_c$. Декремент МСЭ Δ и его зависимость от I и T $\Delta(I, T)$ объясняется влиянием собственного магнитного поля МНЧ на переходы в ион-радикальной паре, которое изменяется при возбуждении и нагреве МК. Сделано предположение о взаимодействии возбужденных состояний (экситонов) МК и фотогенерированных заряженных носителей с поверхностью МНЧ, находящейся в критическом состоянии.

Работа поддержана РФФИ, грант 15-03-07921.

1. Kuznetsov O.A., Sorokina O.N., Leontiev V.G. et al. // Journ. Of Magnetism and Magnetic Materials, 2007, v. 311, pp. 204-207.

2. Румянцев Б.М., Лесин В.И., Франкевич Е.Л. // Химия высоких энергий, 1977, т.11, №3, с.58-64.

Фотофизические свойства и фотодинамическое действие водорастворимых диад фуллерен-флуоресцеин и фуллерен-эозин

Рыбкин А.Ю., Белик А.Ю., Горячев Н.С., Пархоменко И.И., Михайлов П.А., Краевая О.А., Трошин П.А., Котельников А.И.

Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка

Производные фуллерена представляют интерес для применения с точки зрения создания фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии, так как способны с высоким квантовым выходом (~ 1) переходить в триплетное состояние и эффективно генерировать активные формы кислорода. Создание водорастворимых диад фуллерен-краситель могло бы существенно расширить спектр красителей, пригодных для применения в фотодинамической терапии. Фуллерен в подобной структуре оказывается способным осуществлять перевод энергии красителя, возбужденного не только в триплетное, но и в синглетное состояние, в эффективную генерацию активных радикальных частиц.

Настоящая работа посвящена исследованию фотофизических свойств и фотодинамического действия класса водорастворимых полизамещенных производных фуллерена C_{60} . Присоединение к данным производным фуллерена красителей флуоресцеина и эозина с помощью образования ковалентной связи вызывает эффективную дезактивацию как триплетных, так и синглетных возбужденных состояний красителей в водных растворах.

Обнаружено значительное усиление фотохимической активности ковалентных конъюгатов фуллерен-краситель по сравнению с суммарной активностью индивидуальных молекул красителя и фуллерена, как в водном растворе (в 3 раза для диады фуллерен-эозин и в 9 раз для диады фуллерен-флуоресцеин), так и в модельных биологических мембранах.

Показана выраженная способность ковалентных конъюгатов фуллерен-флуоресцеин и фуллерен-эозин вызывать ингибирование роста клеток культуры HeLa при облучении светом в полосе поглощения красителя.

Наблюдаемый эффект увеличения фотодинамической активности диад фуллерен-краситель показывает перспективность подобных гибридных диад как новых эффективных фотосенсибилизаторов для применения в фотодинамической терапии.

Исследования поддержаны Программой Президиума РАН №1 «Наноструктуры: физика, химия, биология, основы технологий» и грантом РФФИ № 16-34-01156 мол_а.

Н-D обмен в этане, катализируемый наночастицами золота в водной фазе

А.Ф. Шестаков, С.А. Голованова, А.П. Садков, В.М. Мартыненко,
ИПХФ РАН, Черноголовка

Ранее было показано, что НЧ золота, стабилизированные додекантиолом, катализируют множественный Н-D обмен метана с D_2 с образованием CD_4 в органической среде (толуоле) [1]. В настоящей работе исследованы каталитические свойства НЧ золота, полученных в результате реакции $HAuCl_4$ с рутином. Они имеют бимодальное распределение со средними размерами 4 и 25 нм по данным метода динамического рассеяния света.

Реакцию С-Н обмена проводили в масс-спектрометрических ампулах. В сосуд помещали водный раствор НЧ золота (2 мл $2,4 \cdot 10^{-4}$ М), вакуумировали, заполняли газами C_2H_6/D_2 2/1 (C_2H_6 - $1 \cdot 10^{-3}$ М) и инкубировали при $t=37^0$ С в течение 7 суток с перемешиванием. Химический состав газов над реакционным раствором в реакторе анализировали с помощью масс-спектрометра МИ 1201В. (Метод ионизации – электронная ионизация (EI), с энергией 70 eV.)

Из анализа масс-спектров следует, что после выдерживания растворов НЧ золота с газовой фазой C_2H_6/D_2 происходит уменьшение относительной интенсивности пиков m/z 25, 26 и 27, а также рост пиков m/z 29 и 30 по сравнению с контрольным образцом. Важно, что появляется также возрастание интенсивности пика с m/z 32 при отсутствии заметных изменений интенсивности пика m/z 31 (см таблицу). Эти данные указывают на образование в системе соединений, соответствующих по массе $C_2H_4D_2$ (преимущественно) и возможно C_2H_5D . В отсутствие дейтерия указанные явления в исследуемой системе с этаном не наблюдаются. Таким образом, можно сделать вывод в пользу преимущественно множественного Н-D обмена в молекуле этана с D_2 в присутствии НЧ золота при умеренной температуре в водной среде.

Таблица

m/z	Относительные интенсивности массовых линий спектров, %			
	Этан – эталон для данного прибора	Контроль: Au-Rut (1:1) + C_2H_6	Опыт: Au-Rut (1:1) + C_2H_6/D_2	Этан - эталон из базы «Nist»
24	0,05	0,09	0,05	0,2
25	2,2	2,06	0,2	2
26	15,9	14,5	13,2	17,5
27	24,8	25,5	23,9	26,8
28	100	100	100	100
29	19,7	20	22,5	19,6
30	25,9	26,2	34,5	25,7
31	0,1	0,1	0,12	---
32	0,2	0,15	0,42	---

Куликова В.С., Шестаков А.Ф. Химическая физика, 2007, т. 26, №8, с. 90-95.

Изучение антиоксидантных свойств алкогольных напитков электрохимическими методами

Сажина Н.Н.
ИБХФ РАН, Москва

С давних времен известно благотворное воздействие на здоровье человека сухих виноградных вин, коньяков и других качественных алкогольных напитков, конечно при умеренном их употреблении. Это связано, в основном, с наличием в них природных антиоксидантов (АО), главными из которых являются биофлавоноиды и другие полифенольные соединения. Согласно некоторым исследованиям, полифенольные соединения винограда, в частности биофлавоноиды, играют ключевую роль в проявлении “французского парадокса”, заключающегося в том, что среди населения, регулярно употребляющего красные сухие виноградные вина, выявлена более низкая подверженность сердечно-сосудистым и онкологическим заболеваниям. Содержание полифенольных соединений и их антиоксидантная активность (АОА) являются важными показателями качества алкогольных напитков.

В настоящей работе проведено исследование АОА более 100 образцов разных алкогольных напитков двумя оперативными электрохимическими методами: амперометрическим и вольтамперометрическим, и сопоставлены полученные результаты. Объектами исследования были сухие, полусухие, десертные, крепленые красные и белые вина, коньяки, ликеры и настойки.

Результаты проведенных измерений амперометрическим методом показали, что наиболее высокие значения АОА и суммарного содержания фенольных АО имеют сухие и полусухие красные вина, что в 3-5 раз больше, чем сухие и полусухие белые вина. Из крепленых вин лидируют «красные» портвейны и кагор. У коньяков, настоек и ликеров уровень АОА и содержания фенольных соединений оказался на порядок ниже. У некоторых их марок он оказался практически нулевым, подобно 40%-ному этанолу. Это подтвердили и результаты измерения АОА этих напитков вольтамперометрическим методом. Относительно низкие значения показателей содержания фенольных АО и их АОА в образцах этих напитков могут свидетельствовать о том, что они, возможно, являются фальсифицированными. Коэффициент корреляции между сопоставляемыми методами для 40 образцов сухих и полусухих красных вин составил 82%, а для 24 образцов сухих и полусухих белых вин – 91%. Для крепких спиртных напитков какой-либо значительной корреляции между содержанием в них фенольных АО и значениями их АОА не наблюдалось. Указанные методы могут быть использованы для контроля качества вин и других алкогольных напитков.

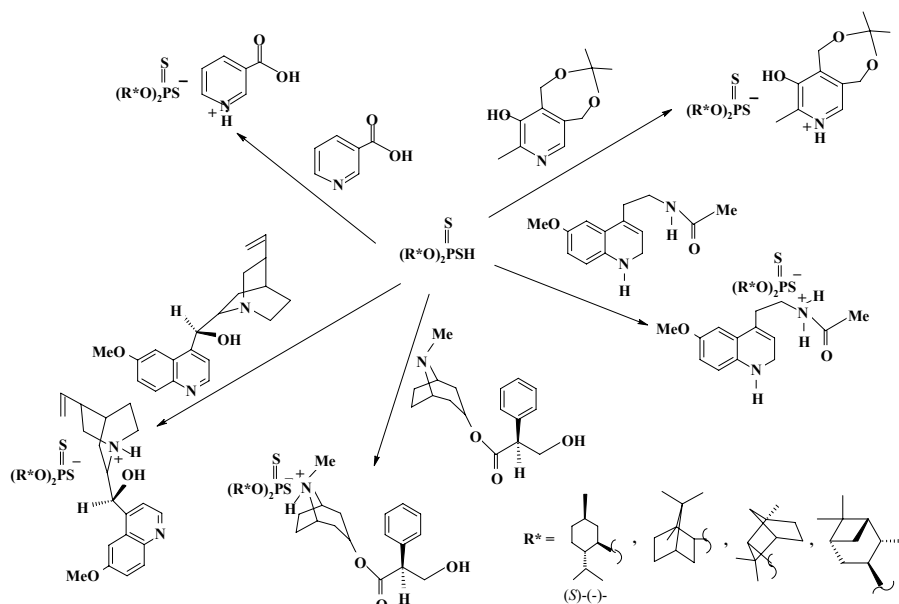
Аммониевые соли дитиокислот фосфора на основе природных азотистых органических соединений

Салихов Р.З., Низамов И.С., Черкасов Р.А., Низамов И.Д.
Казанский федеральный университет, Казань

Примером химической модификации биологически активных веществ природного происхождения может служить синтез аммониевых солей дитиокислот фосфора на основе дитиофосфорилирования выделенных из растений азотистых органических соединений.

Целью работы является синтез новых биологически активных солей дитиокислот фосфора на основе дитиофосфорилирования природных азотистых органических соединений. В качестве дитиофосфорилирующих агентов в работе использованы дитиофосфорные кислоты, полученные на основе (*S*)-(-)-ментола, (1*S*)-эндо(-)-борнеола, (1*R*)-эндо-(+)-фенхилового спирта и (1*S*,2*S*,3*S*,5*R*)-(+)-изопинокамфеола.

Нами изучены реакции никотиновой, 2-пиколиновой и изоникотиновой кислот, (-)-никотина, хинина, цинхонидина, циклического ацетонида пиридоксина, атропина, мелатонина, урацила, тимина, аденина, цитозина и гуанина с оптически активными дитиофосфорными кислотами, полученными из хиральных монотерпеновых спиртов. Установлены условия каталитического ускорения реакций.



Изученные реакции приводят к аммониевым солям дитиофосфорных кислот. Методом лунок установлено, что полученные дитиофосфаты аммония обладают антимикробной активностью.

Структура и некоторые химические свойства золото-никелевого наноструктурированного покрытия на графите

Гатин А.К., Гришин М.В., Колченко Н.Н., Сарвадий С.Ю., Шуб Б.Р.
ИХФ РАН, Москва

Открытие в 1987 году каталитической активности наночастиц Au при низкотемпературном окислении CO дало толчок стремительному росту исследований физико-химических свойств наночастиц различных типов. Помимо монометаллических покрытий представляют интерес и биметаллические, физические и химические свойства которых могут резко отличаться от свойств исходных наночастиц. Цель нашей работы – определить структуру, электронное строение, адсорбционные и реакционные свойства по отношению к водороду и кислороду золото-никелевого биметаллического покрытия.

Исследование проводилось в сверхвысоковакуумном экспериментальном комплексе в составе сканирующего туннельного микроскопа, Оже-спектрометра и масс-спектрометра. Давление остаточных газов в комплексе не превышало $P = 2 \times 10^{-10}$ Торр.

Установлено, что в результате высокотемпературного разложения в вакууме исходных веществ HAuCl_4 и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ на поверхности графита образуется покрытие, состоящее из сферических наночастиц золота (5 нм) и окисленного никеля (2 нм). Наночастицы формируются только в том случае, когда исходные вещества наносятся одновременно или вначале HAuCl_4 , а затем - $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

Экспозиция образца в водороде не повлияла на электронное строение наночастиц никеля, однако электронное строение золотых наночастиц трансформировалось от металлического к полупроводниковому. При взаимодействия адсорбированных водорода и кислорода на поверхности золотых наночастиц, расположенных на периферии плотноупакованного кластера, образованного наночастицами различного диаметра, возможно образование воды и/или OH-групп. Образование воды происходит непосредственно после экспозиции образца сначала в H_2 , а затем в O_2 , в отличие от трехстадийного процесса ($\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2$), характерного для золотых наночастиц, нанесенных на ВОПГ.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, гранты №№ 14-03-00156, 15-03-02523, 15-33-20831, 16-03-00046, 16-03-05119, 16-53-0009.

Исследование распределения активных центров разного типа на поверхности наночастиц переходных металлов для различных структурных мотивов

Свалова А.И., Стищенко П.В., Мышляевцев А.В.
ОмГТУ, Омск

В данной работе для прогнозирования каталитической активности наночастиц мы провели анализ количества атомов с различным числом соседей. Ранее нами были получены для 8-ми переходных металлов (Ni, Cu, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt и Au) в размерных диапазонах от 140 до 3000 атомов предположительно минимальные конфигурации в рамках решёточных моделей: для ГЦК решетки и для решетки с пятиосевой симметрией. Именно на этих конфигурациях были проведены исследования количества активных центров разного типа.

Доля атомов с координационным числом 11 достигает 9% от общего числа атомов на поверхности наночастицы. Эти атомы являются либо соседями дефектов, либо входят в состав некоторых граней. Атомов с координационным числом 10 меньше и их доля составляет не более 2,2%. Грани (111) с координационным числом 9 занимают большую часть поверхности наночастицы. Доля таких граней в поверхности для структурного мотива с пятиосевой симметрией более 50%, для мотива с fcc решеткой доля таких атомов меньше, но превышает 36%. Исключением является наночастица Au с ГЦК структурой доля ее граней (111) в поверхности составляет в среднем 59%. Атомы с координационным числом 8 в ГЦК структуре являются гранями (100), а в структуре с пятиосевой симметрией представляют собой ребро между гранями (111). Соответственно их меньше для структуры с пятиосевой симметрией для всех металлов кроме Au. Для Au таких атомов наоборот меньше в ГЦК структуре, т.к. грани (100) ими формируемые, для этого металла меньше чем у других металлов. Атомы с координационным числом 7 в ГЦК структуре являются гранью (110) или ребром между гранями (111) и (100), а в структуре с пятиосевой симметрией - низко-координационными атомами. Соответственно для структуры с пятиосевой симметрией их меньше чем для ГЦК структуры.

Особый интерес для химических реакций представляют низко-координированные атомы, с числом соседей меньше или равном 6. Их количество существенно меньше в структуре с пятиосевой симметрией. Можно отметить у большинства металлов снижение количества таких атомов вблизи с «магическими числами». Для ГЦК структуры такой зависимости не наблюдается.

Данная работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России №16.2413.2014/К.

Адсорбционные слои, формируемые на межфазной границе электрод/раствор в системах, содержащих кукурбит7урил и 1-оксиадамantan

Свиридова Л.Н., Стенина Е.В.
МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва

Методом спектроскопии электрохимического импеданса изучено адсорбционное поведение инклюзивного кукурбитурильного комплекса нового типа - комплекса кукурбит7урила ($C_6H_6N_4O_2$)₇ (CB7) с нейтральной органической молекулой алмазоподобной структуры - 1-оксиадамantanом (1-AdOH). Комплексы CB7 с 1-AdOH и другими производными адамантана обладают очень высокой прочностью, для комплекса CB7 с AdOH $lgK_s=10.46$.

При индивидуальной адсорбции 1-AdOH на межфазной границе электрод/раствор формируются двумерные конденсированные слои с высокой интенсивностью межмолекулярного взаимодействия в адсорбционном слое. Зависимости дифференциальной емкости (C) от потенциала (E) (C, E -зависимости) в растворах $Na_2SO_4 + CB7$ свидетельствуют о высокой поверхностной активности адсорбата (широкая область потенциалов адсорбции ≈ 2 В и достижение предельного заполнения поверхности при очень низких (10^{-6} М) концентрациях CB7), причем при отрицательных зарядах на электроде адсорбируются положительно заряженные комплексные частицы, которые формируются в растворе. На положительно заряженной поверхности электрода адсорбционный слой состоит из нейтральных молекул CB7, ориентированных карбонильными группами к поверхности металла.

C, E -зависимости в растворе Na_2SO_4 , полученные при совместном присутствии CB7 и 1-AdOH, по форме и интервалу потенциалов адсорбции аналогичны характерным для индивидуальной адсорбции CB7 из растворов Na_2SO_4 , в которых имеет место образование комплекса CB7 с катионом Na^+ . Эти результаты свидетельствуют, что инклюдированная во внутреннюю полость лиганда органическая молекула, проявляющая очень высокую поверхностную активность в индивидуальном состоянии, не оказывает существенного влияния на адсорбционные свойства лиганда.

Совокупность полученных данных позволяет заключить, что в растворах Na_2SO_4 в присутствии CB7 и 1-AdOH формируется сложная комплексная частица, представляющая собой инклюзивный комплекс CB7 с AdOH, одновременно образующий комплекс с катионом Na^+ за счет его взаимодействия с кислородными портами лиганда.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 14-03-00706)

Оценка относительной стабильности некоторых форм дифосфин-палладиевого катализатора гидрокарбонметоксилирования циклогексена

*Севостьянова Н.Т.¹, Нифантьев И.Э.^{2,3}, Баташев С.А.¹, Тавторкин А.Н.³,
Воробьев А.А.¹*

1. ФГБОУ ВПО «ТГПУ им. Л.Н. Толстого», Тула
2. МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва
3. ИНХС им. А.В. Топчиева РАН, Москва

Гидрокарбонметоксилирование позволяет синтезировать сложные эфиры в одну стадию из алкенов, СО и спиртов. Возможность осуществления процесса в мягких условиях открывают фосфин-палладиевые катализаторы, промотированные сильными протонными кислотами. В ряде работ установлено, что органофосфиновые соединения определенной структуры по своей промотирующей способности превосходят лучшие органомонофосфины. В данной работе в качестве каталитического предшественника применялся $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, в качестве кислоты-сокатализатора – *p*-толуолсульфокислота. Промотором являлся транс-2,3-бис(дифенилфосфинметил)норборнан, который, как было установлено ранее, является одним из наиболее эффективных промоторов.

Исследования проводили в реакторе из диамагнитной нержавеющей стали, снабженном магнитной мешалкой и пробоотборником. За начало реакции принимали момент ввода каталитической системы в реакционную массу. В ходе экспериментов отбирали пробы реакционной массы, которые анализировали методом газо-жидкостной хроматографии.

В диапазоне температур 343-373 К проведены серии однофакторных экспериментов по влиянию давления СО, концентрации CH_3OH и дифосфина на скорость реакции. Получены экстремальные зависимости скорости реакции от давления СО и концентрации дифосфина, установлен нелинейный рост скорости реакции с увеличением концентрации метанола. Результаты интерпретированы в рамках гидридного механизма гидрокарбонметоксилирования, дополненного реакциями, приводящими к образованию малоактивных палладиевых форм. Произведена оценка эффективных констант кинетического уравнения реакции и получены аррениусовские зависимости некоторых из эффективных констант. На основе рассчитанных значений эффективной энергии активации были оценены изменения энтальпии в реакциях лигандного обмена между некоторыми палладиевыми комплексами и получен ряд их относительной стабильности в условиях гидрокарбонметоксилирования.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 14-08-00535-а и Российского научного фонда, грант № 15-13-00053.

Процессы самоорганизации в растворах тройных амфифильных привитых сополимеров

Симонова М.А., Хайруллин А.Р., Красова А.С., Филиппов А.П.
ИВС РАН, Санкт-Петербург

Важной фундаментальной проблемой науки высокомолекулярных соединений является разработка путей контролируемого синтеза новых полимеров и установление корреляции между химической структурой, архитектурой полимеров и свойствами индивидуальных молекул, а также исследование процессов самоорганизации на молекулярном и межмолекулярном уровнях.

С целью установления влияния топологии и химической структуры на молекулярные свойства и на процессы самоорганизации в растворах методами статического и динамического рассеяния света проведены исследования тройных амфифильных привитых сополимеров ПИ-прив-(ПТБМА-блок-ПММА) с основными полиимидными цепями (ПИ) и боковыми цепями, построенными из блоков политретбутилметакрилата (ПТБМА) и полиметилметакрилата (ПММА). Использование данных методов особенно эффективно при исследовании свойств надмолекулярных структур, так как дает информацию о системе, неподверженной внешним воздействиям.

В качестве растворителя был использован хлороформ. Для исследованных полимеров метод динамического рассеяния света зафиксировал существование в растворе в хлороформе двух мод. Быстрая мода соответствует изолированным молекулам полимера, а медленная - агрегатам. Методом двойной экстраполяции Зимма была произведена оценка кажущейся молекулярной массы и определены размеры агрегатов привитых сополимеров. Методом седиментационно-диффузионного анализа определены значения молекулярных масс привитых сополимеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00543

Список литературы

- [1] Потемкин И.И., Палюлин В.В. // Высокомолек. соед. А. 2009. Т. 51. С. 163.
- [2] Hadjichristidis N., Pispas S., Floudas G. / Block copolymers: synthesis strategies, physical properties, and applications. Hoboken: Wiley, 2003.
- [3] Forster S., Plantenberg T. // Angew Chem. Int. Ed. 2002. V. 41. N 5. P. 688.
- [4] Wurm F., Frey H. // Prog. Polym. Sci. 2011. V. 36. P. 1.

Влияние концентрации на характеристики растворов водорастворимого термочувствительного хитозана

Симонова М.А.¹, Захарова Н.В.¹, Филиппов А.П.¹, Анненков В.В.²

1. ИВС РАН, Санкт-Петербург

2. СО ЛИИ РАН, Иркутск

Отличительное свойство «умных полимеров» – нелинейный отклик на незначительные изменения характеристик внешней среды. Благодаря этому материалы на их основе широко применяются в различных областях, например, в нефтедобыче, медицине и биотехнологии. Хитозан обладает антибактериальными, противогрибковыми и противовирусными свойствами. Он способен поглощать биологические жидкости и помогать регенерации тканей, которые дают возможность применять его в разных областях медицины.

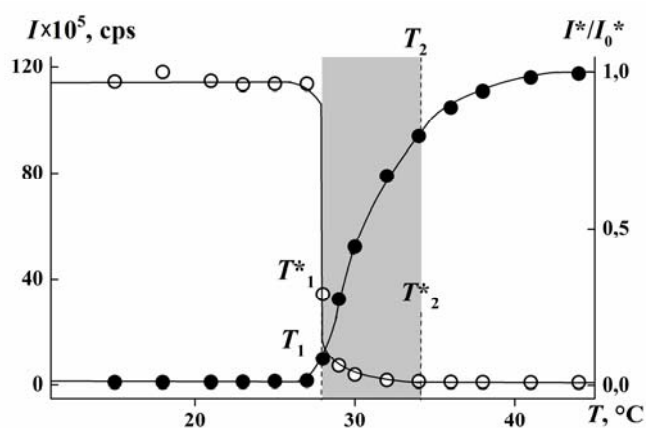


Рисунок 1. Зависимости интенсивности рассеянного света I и величины оптического пропускания I^*/I_0^* от температуры для раствора модифицированного хитозана при $c = 0.2143$ г/дл и $pH = 4.7$. I_0^* - величина оптического пропускания при комнатной температуре.

В настоящей работе методами светорассеяния и турбидиметрии исследованы водные растворы модифицированного хитозана при концентрациях, находящихся в интервале от 0.05 до 0.4 г/дл в деионизованной воде ($pH = 4.7$). Получены температурные зависимости оптического пропускания, интенсивности рассеянного света и гидродинамических размеров рассеивающих объектов. Установлено, что с повышением температуры в растворах сополимера наблюдается структурно-фазовый переход. С уменьшением концентрации возрастают температуры фазового расслоения, а также ширина интервала фазового перехода увеличивается.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-13-00231).

Влияние структурных особенностей полиэдрических анионов $B_nH_n^{2-}$ ($n=10,12$) на термомеханические свойства супрамолекулярных систем силикаты/ $B_nH_n^{2-}$

*Скачкова В.К.¹, Гоева Л.В.², Грачев А.В.¹, Авдеева В.В.², Малинина Е.А.²,
Шаулов А.Ю.¹, Берлин А.А.¹, Кузнецов Н.Т.²*

1.ИХФ РАН, Москва

2.ИОНХ РАН, Москва

Показано, что при взаимодействии $(Et_3NH)_2B_nH_n$ ($n=10,12$) с силикатами жидкого стекла (ЖС), сопровождающимся выделением Et_3N , формируется супрамолекулярная структура (ЖС/ $B_nH_n^{2-}$) за счет многоцентровых катион-анионных контактов $B_nH_n^{2-}$ с катионами силикатов, $(B-H^{\delta-} \dots H^{\delta+}-O-Si$ и $B-H^{\delta-} \dots Na^{\delta+}-O-Si)$. Характер связей в системе ЖС/ $B_nH_n^{2-}$ определяется особенностями электронного строения $B_nH_n^{2-}$. В силу равномерного распределения электронной плотности в икосаэдрической структуре $B_{12}H_{12}^{2-}$ все экзо-полиэдрические атомы водорода обладают одинаковой реакционной способностью в отличие от $B_{10}H_{10}^{2-}$, в котором вершинные B-H с координационным числом 5 имеют повышенную реакционную способность.

Особенности реакционной способности полиэдрического аниона $B_nH_n^{2-}$ оказывают существенное влияние на термомеханические свойства как исходных солей $(Et_3NH)_2B_nH_n$, так и систем ЖС/ $B_nH_n^{2-}$. По данным ТМА система ЖС/ $B_{10}H_{10}^{2-}$ обладает высокой деформационной устойчивостью вплоть до $600^\circ C$ в широком диапазоне соотношения исходных реагентов ЖС/ $(Et_3NH)_2B_{10}H_{10}$ (85/15 – 40/60%), в то время как для ЖС/ $B_{12}H_{12}^{2-}$ аналогичные характеристики наблюдаются в более узком диапазоне концентраций (40/60- 60/40%), при этом для композиции 40/60 в продуктах взаимодействия обнаружены 6,7% анионов $B_{12}H_{11}NEt_3^{2-}$, которые оказывают пластифицирующее действие при $97^\circ C$ (по данным ТМА $\epsilon=14\%$). Возможность пластификации системы ЖС/ $B_{12}H_{12}^{2-}$ может иметь принципиальное значение при переработке.

Исследование полиморфных переходов при $97^\circ C$, для исходной соли $(Et_3NH)_2B_{12}H_{12}$, а также её бутил- и метил- производных и $K_2B_{12}H_{12}$ методами ДСК, ТМА и ИК-спектроскопии, показало, что эндоэффект и пенетрация при данной температуре связаны с поворотной изомерией алкильного заместителя.

Борсодержащие системы ЖС/ $B_nH_n^{2-}$ ($n=10,12$), обладающие высокой деформационной теплостойкостью $\geq 600^\circ C$, перспективны для разработки высокотеплостойких нейтронопоглощающих материалов.

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН №14

Высокочувствительный сканирующий магнитометр на основе эффекта гигантского магнитного импеданса в аморфных микропроводах

*Скомаровский В.С.², Гудошников С.А.^{1,2}, Игнатов А.С.¹, Ноздрин А.Г.¹,
Попова А.В.^{1,2}, Холодков Н.С.¹, Тарасов В.П.¹*

¹ НИТУ МИСиС, г. Москва.

² ИЗМИРАН, г. Москва, Троицк.

Аморфные ферромагнитные микропровода (АФМ) в стеклянной оболочке с диаметрами (5–30 μm) являются уникальными магнитными объектами, в которых может наблюдаться эффект гигантского магнитного импеданса (ГМИ). Эффект проявляется в гигантском изменении импеданса АФМ $Z(H, f)$ на переменном токе высокой частоты f при изменении внешнего магнитного поля. Этот эффект в настоящее время успешно используется при создании миниатюрных высокочувствительных ГМИ-магнитометров [1]. Одним из практических применений ГМИ-магнитометров может стать их использование в качестве чувствительного элемента в сканирующем магнитометре для мониторинга слабых локальных магнитных полей вблизи поверхности исследуемого объекта. В данной работе рассмотрены технические особенности ГМИ-сенсора и конструкция сканирующего ГМИ-магнитометра на его основе.

Сенсор ГМИ-магнитометра представлял собой отрезок АФМ состава Co-Fe-Ni-B-Si-Mo в стеклянной оболочке длиной 5 мм и диаметром магнитного кора ~ 20 мкм, на который была навита приемная катушка диаметром 0.5 мм и длиной 4 мм [2]. Регистрация изменения недиагональной компоненты импеданса АФМ осуществлялась на частоте 4 МГц под действием возбуждающего синусоидального тока амплитудой 1 мА. Сигнал регистрировался с помощью электронной схемы, содержащей возбуждающий генератор, усилители и синхронный детектор. Для измерения локальных магнитных полей использовался немагнитный X – Y-сканер, в котором ГМИ-сенсор располагался вертикально, при этом, расстояние Z между концом микропровода (чувствительная часть сенсора) и поверхностью образца находилось в пределах 0.1–0.2 мм. При проведении измерений платформа с исследуемыми токонесящими структурами и магнитными образцами перемещалась относительно ГМИ-сенсора вдоль координаты X , последовательно смещаясь по оси Y . Результатом измерений являлись карты распределения магнитного поля вблизи поверхности образца.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ по программе повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» № K2-2015-018 и государственного задания №2014/113.

[1] Dufay B., Saez D., Dolabdjian C., Yelon A., Menard D. // IEEE Trans. Magnetics. 2013. V. 49. N 1. P. 85.

[2] Gudoshnikov S., Usov N., Nozdrin A., Ipatov M., Zhukov A., Zhukova V. // Phys. Stat. Solidi. A. 2014. V. 211. N 5. P. 980.

Катализаторы углекислотной конверсии этанола на основе Mn-Cr шпинели, модифицированной CeO₂

Смаль Е.А.^{1,2}, Симонов М.Н.^{1,2}, Садыков В.А.^{1,2}, Кригер Т.А.^{1,2}, Рогов В.А.^{1,2}, Лукашевич А.И.¹

1. ИК СО РАН, Новосибирск

2. НГУ, Новосибирск

Использование биотоплив для получения водорода и синтез-газа является одним из основных направлений развития энергетики на основе возобновляемых источников. Самым распространённым видом биотоплив является этанол, его доля составляет 82% всего производимого в мире топлива из биологического сырья. Реакция углекислотной конверсии (УК) этанола позволяет утилизировать выбросы CO₂ как одного из основных парниковых газов.

Проблемой катализаторов конверсии биотоплив является отложение углерода на их поверхности, что приводит к потере активности катализаторов. Устойчивость к зауглероживанию достигается при использовании катализаторов на основе оксидов с высокой кислородной подвижностью, на поверхности которых стабилизированы частицы нанесенных металлов. Оксиды со структурой шпинели обладают высокой подвижностью кислорода, что обусловило их выбор в качестве носителей. Дополнительное промотирование оксидами со структурой флюорита может повысить подвижность кислорода и, таким образом, увеличить активность катализаторов.

Оксиды состава MnCr₂O₄ были приготовлены с использованием различных методов синтеза – метода Пекини, цитратного метода и соосаждения с мочевиной – и прокалены на воздухе при температурах 500-700°C. Ni, Ru и Pt в количестве 2 вес.% наносили пропиткой по влагеёмкости из водных растворов солей металлов. Для нанесения оксидов со структурой флюорита – CeO₂ и Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ – также использовался метод пропитки по влагеёмкости, образцы прокаливали при 700°C.

Полученные образцы были исследованы комплексом методов – определение удельной поверхности, РФА, РФЭС, ПЭМ, ТПВ H₂. Согласно РФА, метод Пекини обеспечил наибольшее содержание фазы шпинели в образце – около 60 вес.%. При нанесении Ce и Zr на дифрактограмме появились пики фазы флюорита. Катализаторы были испытаны в реакции УК в разбавленных смесях (1% C₂H₅OH и 1% CO₂ в He) и показали хорошие результаты. Для образца 2%Ru/MnCr₂O₄ активное выделение H₂ началось при 500°C, выход H₂ при 700°C составил 83%.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ 16-33-00071-мол_а.

Кинетика люминесценции в коллоидных квантовых точках CdS

Смирнов М.С., Овчинников О.В., Перепелица А.С.

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Полупроводниковые коллоидные квантовые точки (КТ) обладают особыми люминесцентными свойствами, которые существенны для большого числа потенциальных приложений. Люминесценция КТ во многом определяется избранной технологией синтеза. В рамках металлорганического синтеза в триоктилфосфин оксиде получают КТ с преобладающей интенсивной полосой экситонной люминесценции. При водном синтезе присутствует преимущественно дефектная полоса люминесценции.

В работе исследовалась кинетика люминесценции коллоидных КТ CdS стабилизированных желатиной, что обеспечивало гидрофильность образцов. Коллоидные КТ синтезированы в водном растворе желатины из растворов CdBr_2 и Na_2S . Исследование ПЭМ, и XRD показало, что КТ для разных образцов имеют размеры от 2.5 нм до 4.5 нм. Кинетику люминесценции исследовали методикой времякоррелированного однофотонного счёта.

Обнаружено, что полоса дефектной люминесценции испытывает зависимость от размера КТ, энергия кванта в максимуме полосы люминесценции увеличивается при уменьшении размера КТ. Величина этого изменения приблизительно равна аналогичному изменению энергии экситона в поглощении. В полосе дефектной люминесценции КТ CdS кинетика затухания неэкспоненциальна, зависит от среднего размера КТ в ансамбле и от длины волны записи по полосе люминесценции. Так при увеличении среднего размера КТ в ансамбле и увеличении длины волны записи люминесценции скорость затухания уменьшается. Это приводит к длинноволновому сдвигу полосы люминесценции при увеличении времени после импульсного возбуждения.

Предложена статистическая модель люминесценции в КТ CdS, основанная на донорно-акцептроной рекомбинации электрона и дырки для случайного распределения электрона и дырки в объёме КТ CdS. В рамках этой модели удалось объяснить зависимость скорости рекомбинации от длины волны записи кинетики затухания люминесценции и среднего размера КТ в образце, полуширины спектра люминесценции, и неэкспоненциальность кинетики затухания люминесценции.

Работа поддержана совместным грантом РФФИ (№15-52-04078-мол_бел_a и БРФФИ (проект № Ф15РМ-067)

Локализованные состояния в коллоидных квантовых точках CdS

Смирнов М.С., Овчинников О.В., Перепелица А.С.

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Полупроводниковые коллоидные квантовые точки (КТ) обладают большим числом потенциальных приложений благодаря своим размерно-зависимым оптическим свойствам. Выбор технологий синтеза во многом определяют фотофизические и фотохимические свойства коллоидных КТ, которые зависят как от материала полупроводника так и состояния интерфейсов, а также наличия стабилизирующих оболочек на поверхности КТ. Перечисленные факторы влияют на природу люминесценции КТ, а также на концентрацию локализованных состояний, оказывающих влияние на квантовый выход люминесценции КТ.

В данной работе представлены результаты исследования структуры локализованных состояний в гидрофильных коллоидных КТ CdS средним размером 3.1÷4.5 нм, с использованием метода термостимулированной люминесценции (ТСЛ).

Обнаружено два типа локализованных состояний, проявляющих принципиально различную зависимость от размера КТ. Для наиболее мелких ловушек глубина практически не зависит от размера, и равна 0.082 ± 0.002 эВ, то для более глубоких уровней обнаружена немонотонная зависимость, глубина которых составляет 0.180, 0.168, 0.125, 0.180 и 0.150 эВ для КТ CdS среднего размера 3.1, 3.3, 3.5, 3.8 и 4.5 нм, соответственно. Подобное поведение объяснено в рамках различной природы этих локализованных состояний, так как в случае расположения локализованного уровня в «объёме» КТ, его энергия будет претерпевать смещение из-за размерного эффекта, синхронно с основным состоянием электрона в экситоне, в результате чего глубина этого уровня практически не должна зависеть от размера КТ. Напротив, если локализованное состояние расположено на поверхности КТ, или обусловлено макроскопическими состояниями, возникающими из-за скачкообразного изменения диэлектрической проницаемости на границе «КТ – окружающая матрица», положение уровня локализованного состояния относительно энергии электрона, зависит не только от размера КТ, но и от состояния интерфейсов. Локализованные состояния с глубиной около 0.08 эВ предположительно отнесены к «объёму» КТ, а локализованные состояния с глубиной от 0.125–0.180 эВ к интерфейсным уровням.

Работа поддержана совместным грантом РФФИ (№15-52-04078-бел_мол_а и БРФФИ (проект № Ф15РМ-067)

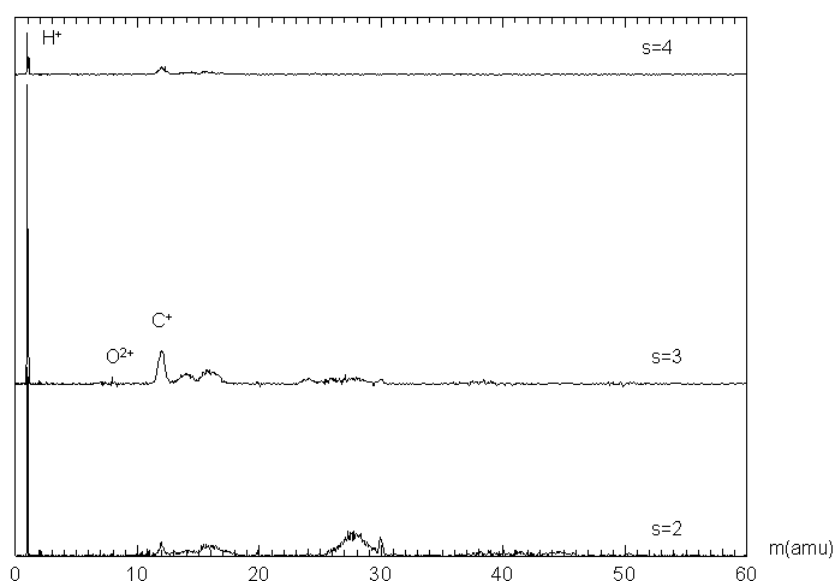
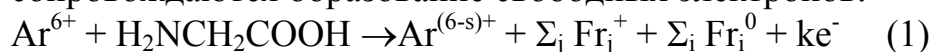
Кулоновский взрыв многозарядного иона глицина

А.А. Басалаев¹, В.В. Кузьмичев², М.Н.Панов¹, О.В.Смирнов³

1. ФТИ им. А.Ф.Иоффе, Санкт-Петербург
2. СПбПУ им. Петра Великого, Санкт-Петербург
3. СПбАУ-НОЦ НТ РАН, Санкт-Петербург

При взаимодействии молекул аминокислот, находящихся в газовой фазе, с ионами с высокой вероятностью осуществляются элементарные процессы, ведущие к фрагментации образующихся молекулярных ионов. Даже наиболее вероятный процесс захвата одного электрона налетающим ионом ведет к фрагментации образующегося однозарядного иона на один заряженный и нейтральный фрагменты ($s=1, j=1, k=0$ в реакции (1)). Вероятность образования недиссоциированного молекулярного иона глицина в этом процессе $\sim 4\%$ от величины полного сечения процесса. Основным по величине сечения является процесс, сопровождающийся отрывом от однозарядного молекулярного иона нейтральной группы COOH .

При взаимодействии с многозарядным ионом высокую вероятность имеют процессы многократного захвата ($s>1$ в реакции (1)), которые часто сопровождаются образование свободных электронов.



На рисунке приведены масс-спектры фрагментов, образующихся в процессах захвата нескольких электронов ($s=2 - 4$), в результате которых образуются промежуточные молекулярные ионы с зарядностью $\geq s$. Образовавшиеся молекулярные ионы фрагментируют в результате кулоновского взрыва на легкие заряженные фрагменты.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ - 14-03-00367.

Стабилизированные NiCu катализаторы гидрооблагораживания бионефти

Смирнов А.А.¹, Рехтина М.А.^{1,2}, Хромова С.А.¹, Быкова М.В.^{1,2}

1. Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск
2. Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск

В связи с постепенным истощением запасов ископаемых источников энергии мировое научное сообщество проявляет активный интерес к исследованию процессов получения альтернативных источников энергии. К примеру, сырьем для получения ценных химических соединений и биотоплив может служить бионефть (БН) – продукт быстрого пиролиза лигноцеллюлозной биомассы (отходы с/х, деревообработки и пр.). Однако, БН не пригодна для непосредственного использования в двигателях внутреннего сгорания в связи с её высокой кислотностью и вязкостью, а также низкой термической стабильностью, обусловленными наличием кислородсодержащих соединений в её составе. В связи с этим необходима предварительная обработка пиролизной жидкости путем каталитического гидрооблагораживания. Особый интерес для данного процесса представляют NiCu системы, модифицированные Mo с целью повышения их коррозионной стойкости в агрессивной реакционной среде.

При изучении активности катализаторов в гидрообработке БН в проточном режиме было показано, что приготовленная золь-гель методом система Ni(57)Cu(6)/SiO₂ подвергается быстрой дезактивации. В то же время модифицированные катализаторы Ni(50)Cu(6)Mo(9)/SiO₂ и Ni(42)Cu(5)Mo(18)/SiO₂ теряют свою активность значительно медленнее, причем образец с меньшим содержанием Mo (9 масс. %) превосходит остальные образцы по своим показателям. Исследование свежих и отработанных катализаторов методом хемосорбции CO, РФА и ПЭМВР подтвердило, что введение молибдена существенно повышает стабильность катализаторов к агломерации частиц активного компонента Ni, что может быть обусловлено образованием твердых NiMo растворов и снижением подвижности никелевых частиц в присутствии трудно восстанавливаемых оксидов молибдена. Исследование коррозионной стойкости восстановленных катализаторов в 1 М растворе CH₃COOH (длительное кипячение) показало, что Mo-содержащие образцы растворяются в модельной кислой среде лишь на 20-25 масс. %. В случае немодифицированной системы NiCu/SiO₂ растворение происходит на 40 масс. %, что указывает на ее более низкую стабильность.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований РФФИ в рамках гранта № 16-33-00424-мол_а.

Водородсорбционные свойства интерметаллического соединения Y_2MgNi_9

Сон В.Б.

ИПХФ РАН, Черноголовка

Ранее нами изучены интерметаллические соединения $La_{3-x}Mg_xNi_9$ ($x = 1; 1,1$) как перспективные материалы для металлгидридных аккумуляторов водорода и Ni-MH перезаряжаемых источников тока [1, 2]. Цель данной работы – приготовление и исследование водородсорбционных свойств Y_2MgNi_9 .

Интерметаллид Y_2MgNi_9 получали из металлов высокой чистоты электродуговой плавкой в атмосфере аргона с последующим отжигом при 950°C в течение 6 часов. Полученный сплав состоит на 90% из основной фазы Y_2MgNi_9 : стр. тип $PuNi_3$, $a = 4,9532(8) \text{ \AA}$, $c = 24,231(7) \text{ \AA}$. Химический анализ показал следующие значения массового содержания металлов: Y – 30,6, Mg – 3,8 и Ni – 65,6 масс.%.

Изучены водородсорбционные свойства приготовленных интерметаллидов волюмометрическим методом. Установлено, что соединение Y_2MgNi_9 поглощает водород значительно быстрее, чем интерметаллид La_2MgNi_9 : $\tau(0,75) = 39 \text{ с}$ для La_2MgNi_9 ; $\tau(0,75) = 12 \text{ с}$ для Y_2MgNi_9 . Построены изотермы для системы $Y_2MgNi_9 - H_2$ в интервале давлений 0–100 атм при температурах 10, 0, -10 , -20 , -30°C и установлено, что в этих условиях образуются две гидридные фазы с содержанием водорода 0,7 и 1,24 масс.%. Вычислены термодинамические параметры фазовых переходов – изменения энтропии и энтальпии:

$$\Delta H^0 = 27 \pm 7 \text{ и } 25 \pm 7 \text{ кДж/моль } H_2,$$
$$\Delta S^0 = 112 \pm 7 \text{ и } 110 \pm 8 \text{ Дж/К}\cdot\text{моль } H_2.$$

Установлено, что замена части иттрия на магний в YNi_3 понижает водородоемкость соединения, повышает равновесное давление, но существенно увеличивает скорость гидрирования.

Литература:

1. Сон В.Б., Шимкус Ю.Я., Тарасов Б.П., Денис Р.В., Яртысь В.А. // Альтернативная энергетика и экология, 2015, № 21, с. 100–106.
2. Сон В.Б., Володин А.А., Денис Р.В., Яртысь В.А., Тарасов Б.П. Известия Академии наук. Серия химическая, 2016, № 8 (в печати).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Московской области (Конкурс РФФИ – Подмосковье, проект № 14-43-03660p_центр_a).

Циклические гидроксиламины как спиновые зонды для регистрация активных форм кислорода методом ЭПР

Сорокина О.Н., Пронкин П.Г., Коварский А.Л., Шапиро А.Б., Татиколов А.С.
ИБХФ РАН, Москва

Для обнаружения свободных радикалов и активных форм кислорода (АФК) часто используют метод ЭПР спиновых ловушек. В последнее время для детектирования АФК активно применяют циклические гидроксиламины, которые могут служить спиновыми зондами на АФК. Циклические гидроксиламины взаимодействуют с АФК с более высокими константами скорости ($k \sim 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) чем соединения с нитронными группами и дают устойчивые хорошо детектируемые радикальные продукты.

В настоящей работе использовали циклический гидроксиламин 1-гидрокси-2,2,5,5-тетраметил-4-фенил-3-имидазолин-3-оксид (ЦГА), который за счет гидроксильной группы представляет собой перспективный зонд для ЭПР детектирования АФК. Экспериментальные спектры ЭПР зонда показывают, что нитронная группа в третьем положении имидазолинового цикла является стерически затрудненной и не участвует в процессе захвата радикалов. ЭПР спектры представляют собой триплет, характерный для стабильных нитроксильных монорадикалов ($g_{\text{iso}} = 2.0054$, $A_{\text{iso}} = 15.40(5) \text{ Гс}$).

Активность ЦГА по захвату АФК проверялась на модельных системах: реакция Фентона и генерация АФК фотолизом красителей бенгальского розового (БР) и полиметиновых красителей (ПК) с ДНК.

При фотолизе БР в присутствии ЦГА рост интенсивности сигнала ЭПР составлял 4.8 отн. ед. после 30 минут фотолиза. При фотолизе в течение 30 мин растворов ПК с ДНК интенсивность сигнала зонда растет на 0.47 отн.ед. Различия можно объяснить более высоким квантовым выходом АФК для БР. В отсутствие ДНК изменений интенсивности сигнала ЦГА при фотолизе ПК не наблюдалось (ПК не переходит в возбужденное триплетное состояние). При фотолизе вакуумированных фотосистем роста интенсивности спектров ЭПР также не наблюдалось, что подтверждает взаимодействие зонда с АФК.

Предлагаемый спиновый зонд оказывается эффективным для анализа систем, генерирующих АФК. К достоинствам предлагаемого соединения можно отнести: водорастворимость, удовлетворительную стабильность в водном растворе, высокую эффективность детектирования АФК (концентрация зонда в растворе составляла $2 \cdot 10^{-4} \text{ Моль/л}$).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (16-03-00735 и 15-03-07921).

Высокоградиентная магнитная сепарации наночастиц на металлизированной трековой мембране

*Сорокина О.Н.¹, Подойницын С.Н.¹, Бычкова А.В.¹, Коварский А.Л.¹,
Левин И.И.², Симакин С.Б.²*

1. ИБХФ РАН, Москва

2. НИИВТ, Москва

Металлизированная трековая мембрана с ферромагнитным покрытием сравнимым по толщине с размером пор предложена в качестве сепарирующего элемента для высокоградиентной магнитной сепарации (ВГМС) субмикронных и наночастиц. В области поры ферромагнитной трековой мембраны (ФТМ) формируется высокоградиентное магнитное поле, способное задерживать на ее поверхности частицы, имеющие более высокую магнитную проницаемость, чем окружающая среда.

Трековую мембрану с размером пор 3 мкм покрывали слоем сплава пермаллой ($\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$) толщиной 1 и 2 мкм по технологии нанесения микронных пленок. В результате получали ферромагнитное покрытие на мембране при этом размеры и форма пор сохранялись после нанесения покрытия.

Теоретически и экспериментально была продемонстрирована возможность разделения суперпарамагнитных наночастиц на ФТМ по магнитным свойствам и размерам. В работе проводили сепарацию гидрозоля наночастиц магнетита со средним диаметром частиц 50 нм на ФТМ с размером пор 3 мкм. Методам ферромагнитного резонанса была оценена эффективность сепарации наночастиц магнетита, которая составляла ~81-75% для ФТМ с покрытием толщиной 2 мкм при скорости сепарации 5 мл/ч, при этом общая намагниченность отфильтрованного гидрозоля уменьшается более чем в пять раз. При сепарации наночастиц на ФТМ с более тонким ферромагнитным покрытием (1 мкм) эффективность сепарации падает до 78-50% при той же скорости прокачки.

Методом динамического светорассеяния было продемонстрировано разделение исходного гидрозоля магнетита на две фракции с размерами частиц 30-35 нм и 65 нм. Частицы меньшего диаметра проходили через поры мембраны, в то время как более крупнодисперсная фракция задерживается на ней. Теоретически и экспериментально доказано преимущество использования ферромагнитных трековых мембран покрытых более толстыми слоями ферромагнитных материалов для более эффективной сепарации магнитных частиц. Более толстые ферромагнитные покрытия увеличивают площадь гарантированного захвата частиц на поверхности ФТМ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (16-08-00704 и 15-03-07921).

Факторы, влияющие на образование полос сдвига при «холодной прокатке» ПЭТФ

*Сосновский И.В.^{1,2}, Баженов С.Л.², Волынский А.Л.³, Ефимов А.В.³,
Большакова А.В.³*

1. МПГУ
2. ИХФ им. Н. Н. Семенова РАН
3. МГУ им. Ломоносова

Цель исследования состоит в изучении влияния прокатки на структуру полимера.

Для изучения были взяты пленки: ПЭТФ, ПК, ПА-6 и ПММА в диапазоне толщин 110 - 910 мкм. После осуществлялись наблюдения с помощью световой и SEM микроскопии за структурными изменениями пленки при прокатке на степень вытяжки: от $\lambda=1.06$ до $\lambda = 1.32$.

В процессе эксперимента было выяснено, что первоначально полимер деформируется неоднородно. Деформация локализована в зигзагообразном рельефе, который имеет периодическую структуру, зависящую от толщины пленки и степени прокатки. Расстояние между полосами сдвига примерно равно удвоенной толщине пленки. «Пилообразный» рельеф объясняется истинным размягчением полимера. В местах выхода полос сдвига на поверхность наблюдаются впадины. После выхода области деформации на поверхность образца она продолжает свое распространение к противоположной стороне, зарождаясь в уже существующей. Причем, если смотреть образец на просвет, сфокусировавшись на одной из его поверхностей, то можно заметить, что часть полос находится не в фокусе, это объясняется особенностью образования рельефа.

Таким образом обнаружены новые особенности структуры аморфного ПЭТФ, появляющиеся после прокатки. Образуется зигзагообразная структура. Полосы сдвига имеют размер порядка толщины пленки. Деформирование полимера происходит по полосам сдвига, который имеют ярко выраженную периодическую структуру.

Синтез и исследования высокопроводящих солей TCNQ с комплексными катионами Fe(III), показывающими спин-кроссовер переход

Стицына Н.Г.¹, Благоев М.А.^{1,2}, Швачко Ю.Н.³, Лысенко К.А.⁴, Ягубский Э.Б.¹

1. ИПХФ РАН, Черноголовка
2. МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва
3. ИФМ УрО РАН, Екатеринбург
4. ИНЭОС РАН, Москва

Среди молекулярных координационных магнетиков большой интерес представляют октаэдрические катионные комплексы Fe^{3+} , в которых наблюдается обратимый спиновый переход (СКО) из низкоспинового состояния ($S=1/2$) в высокоспиновое состояние ($S=5/2$). Переход осуществляется под воздействием температуры, давления, магнитного поля или облучения светом определенной длины волны. Бистабильность, т.е. существование в двух магнитных состояниях, делает спин-кроссоверы весьма привлекательными объектами для практических приложений в качестве сенсоров, элементов памяти, молекулярных переключателей. Наш интерес к СКО связан с созданием на их основе полифункциональных материалов, сочетающих явление СКО и электрическую проводимость. Развиваемый в рамках настоящего исследования комбинаторный подход к синтезу таких соединений заключается в сочетании в одной кристаллической решетке строительных блоков, ответственных за проводимость и магнетизм. В качестве строительных блоков, ответственных за СКО-переход, были использованы катионные комплексы Fe^{3+} с основаниями Шиффа (sal_2 -trien, $3MeO$ - sal_2 -trien, $5Br$ - sal_2 -trien, $5Cl$ - sal_2 -trien продукты реакции между соответствующим салицилальдегидом и триэтилентетрамином), которые показывают выраженный СКО-переход. В качестве электропроводящего блока использовали электронный акцептор 7,7',8,8'-тетрацианохинодиметан (TCNQ), который образует квазиодномерные проводящие анион-радикальные соли.

Проведен сравнительный анализ УФ-, ИК - спектров, структуры, магнитных и проводящих свойств, полученных соединений.

Получены комплексы с полным переносом заряда с низкой проводимостью ($\sigma_{300K} = 10^{-7} \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$), дальнейшее окисление которых приводит к получению соединений со смешанной валентностью, обладающих более высокой проводимостью ($\sigma_{300K} = 1.0\text{-}1.5 \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант N 14-03-00119).

Сополимеры этилен/гексен-1, полученные на гомогенных и иммобилизованных металлоценовых катализаторах. Синтез, структура, свойства.

Старчак Е.Е., Ушакова Т.М., Крашенинников В.Г., Новокшонова Л.А.
ИХФ РАН, г. Москва

Цель работы заключалась в исследовании сополимеризации этилен/гексен-1 на гомогенных и иммобилизованных металлоценовых катализаторах на основе: *rac*-Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂ (1), *rac*-Me₂Si(2-Me-4-Ph-Ind)₂ZrCl₂ (2), *rac*-Me₂Si(2-Me-4-Ph-Ind)₂HfCl₂ (3). В иммобилизованных катализаторах в качестве носителя-активатора применяли монтмориллонит (ММТ, содержание воды ~10 мол. %), содержащий изобутилалюмоксаны, синтезированные на поверхности реакцией частичного гидролиза Al_i-Bu₃ водой ММТ (ММТ-H₂O/Al_i-Bu₃). Иммобилизованные катализаторы, как и их гомогенные аналоги, проявляли высокую эффективность в сополимеризации этилена с гексеном-1, зависящую от природы металла (Zr, Hf), состава и структуры прекатализатора. Изучено влияние $f=[C_6]/[C_2]$ в зоне реакции на состав СЭГ, рассчитаны константы относительной реакционной способности этилена (r_E) и гексена-1 (r_H). Показано, что при иммобилизации металлоценов на носителе наблюдается увеличение константы r_E по сравнению с гомогенными системами. Произведение $r_E \cdot r_H$ как для гомогенных, так и для иммобилизованных катализаторов близко к 1, что говорит об образовании в их присутствии статистических сополимеров. Иммобилизация металлоценов на поверхности носителя приводит к уширению молекулярно-массового распределения полимерных продуктов и повышению молекулярной массы СЭГ. Показано, что на эндотермах плавления сополимеров, полученных на гомогенных катализаторах, например, 1/МАО наблюдается два пика плавления, что свидетельствует о наличии двух популяций ламелей в СЭГ с высокой композиционной однородностью. Кристалличность СЭГ зависит от их состава и ММ. При одинаковых составах сополимеры, полученные на иммобилизованных катализаторах, характеризуются более высокой кристалличностью по сравнению с продуктами, синтезированными на гомогенных системах. ДМА анализ СЭГ, полученных, например, на 1/МАО показал, что на интенсивность и положение релаксационных переходов α и β влияет количество C₆ в сополимере. По мере увеличения количества CH₃/1000C, увеличивается интенсивность β -перехода, а его положение сдвигается в область более низких температур.

Агрегация асфальтенов в нефтяных дисперсиях по данным методов динамического рассеяния света и электронного магнитного резонанса

Сулейманова С.А., Исмаилов Э.Г.

Институт нефтехимических процессов НАН Азербайджана, Баку

Приведены результаты исследования методом динамического рассеяния света (ДРС) в сочетании с методом электронного магнитного резонанса агрегации асфальтенов в образцах сырой нефти из некоторых азербайджанских нефтяных месторождений: Нефтчала, Ширван, Нефтяные Камни, Гарасу, Сураханы. Для измерений использован анализатор LB 550 компании Horiba. Анализатор позволяет исследовать процессы образования и распада частиц, агрегатов, комплексов в диапазоне температур 278-343К; определяемый размер частиц 0,001-6 мкм; мощность источника излучения 5 мВт; длина волны - 650 нм. Спектры электронного магнитного резонанса (ЭПР) образцов нефти, тяжелых продуктов их термической переработки, их дисперсий в различных растворителях (н-гептан, толуол) регистрировали с использованием радиоспектрометра JES-PE-3X Jeol, Япония, в диапазоне температур 293-343К. Результаты показывают, что в сочетании с измерениями вязкости и спектров электронного магнитного резонанса метод ДРС оказывается весьма информативным для изучения коллоидной природы сырой нефти, воздействия различных внешних воздействий - температуры, излучения, магнитных и электрических полей и т.п. на состояние смол, асфальтенов нефти. Ниже приведены данные параметров ДРС в зависимости от температуры измерения для нефти с месторождения Ширван, Азербайджан.

Таблица 1. Значения параметров ДРС для образца нефти из месторождения Ширван, Азербайджан.

T, K	Median, nm	Mode, nm	Mean, nm	D10 ⁻¹¹ , m ² /s
293	839.5	829.8	826.4	5.723
303	877.2	929.9	861.7	5.545
313	1074.8	1082.8	1057.7	4.524
323	1056.6	1078.0	1040.1	4.644

Путем сопоставления экспериментальных спектров с расчетными проведена оценка размера асфальтеновых структур. Исследована зависимость интенсивности спектра ЭПР от содержания асфальтенов, состава среды, природы нефти; выявлены кинетические особенности агрегации асфальтенов в зависимости от температуры измерения.

Структурные и магнитооптические свойства нанокompозитных Fe – In₂O₃ пленок, полученных твердофазными реакциями

Тамбасов И.А.¹, Соколов А.Э.¹, Волочаев М.Н.^{1,2}, Мягков В.Г.¹, Жигалов В.С.^{1,2}, Быкова Л.Е.¹, Мацынин А.А.¹, Тамбасова Е.В.²

1. Институт физики СО РАН, Красноярск

2. СибГАУ, Красноярск

Тонкие пленки, которые обладают сочетанием различных физических свойств, таких как оптическая прозрачность, электропроводность и магнетизм при комнатной температуре, являются перспективными материалами для научных исследований и практического применения. Одними из таких материалов являются нанокompозитные Fe-In₂O₃ пленки.

Тонкие нанокompозитные Fe-In₂O₃ пленки были синтезированы с помощью термитной Fe₂O₃ + In → Fe + In₂O₃ (1) реакции [1]. В работе [1] было показано, что Fe восстанавливается до ~ 65 % в тонких композитных пленках. Кроме этого, в продуктах реакции наблюдались ферромагнитные оксидные соединения железа, основным из которых был Fe₃O₄. Самое интересное, что при проведении реакции (1) можно, за счет технологических параметров синтеза, управлять степенью восстановления чистого Fe и процентным содержанием Fe₃O₄ фазы в нанокompозитных Fe-In₂O₃ тонких пленок. В конечном счете, изменение процентного содержания Fe и Fe₃O₄ фазы могут привести к изменению физических свойств в тонких нанокompозитных пленках. Поэтому целью настоящей работы было исследования структурных и магнитооптических свойств нанокompозитных Fe-In₂O₃ пленок с содержанием восстановленного чистого железа порядка ~ 30 %.

В данной работе мы синтезировали две серии образцов Fe-In₂O₃ пленок с разными толщинами реагирующих слоев Fe₂O₃ и In. С помощью просвечивающей электронной микроскопии были исследованы структурные свойства двойных Fe₂O₃/In пленок до и после проведения термитной реакции (1). Магнитооптические свойства тонких пленок были изучены с помощью оптического (350-1250 нм) магнитно-кругового дихроизма (МКД).

Результаты МКД показали, что спектры имеют схожую картину со спектрами наночастиц Fe₃O₄. Однако существуют значительные отличия.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда РФФИ (гранты № 16-32-00302 мол_а, № 15-02-00948-а, № 16-03-00069-а), программы Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере ("УМНИК" Договор № 6662ГУ2015 № 6650ГУ/2015.), стипендии президента РФ СП-317.2015.1, СП-1373.2016.3.

[1] 12. Myagkov V.G., Tambasov I.A., Bayukov O.A., Zhigalov V.S., Bykova L.E., Mikhlin Y.L., Volochaev M.N., Bondarenko G.N. // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – Т. 612. – С. 189-194.

Получение на основе полиакрилонитрила в электрическом поле материалов с регулируемой структурой

*Тенчурин Т.Х., Шепелев А.Д., Мамагулашвили В.Г., Готовцев П.М.,
Чвалун С.Н.*

НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва

Важнейшей проблемой современной мировой экономики является поиск возобновляемых источников энергии. Особое внимание уделяется разработке альтернативных источников энергии на основе биотопливного элемента (БТЭ). Комплекс электрохимических реакций в БТЭ зависит от взаимодействия биокатализатора с электродами, медиаторами, диффузии субстрата и продуктов его трансформации. При формировании БТЭ на основе иммобилизованных клеток микроорганизмов или ферментов важен выбор носителя - материала электрода. Сопротивление электрода поляризации зависит от материала, из которого изготовлен электрод. Перспективным методом получения материалов с высокой удельной поверхностью для БТЭ является метод электроформования. Данный метод позволяет получать протяженные жгуты прекурсоров углеродных волокон на основе полиакрилонитрила от нескольких десятков нм до нескольких десятков мкм. Проведены исследования процесса электроформования из растворов полиакрилонитрила (ПАН) при температуре раствора от 60 до 100°C. Методом электроформования получены материалы на основе ПАН с изотропной и анизотропной структурой (укладкой волокна) и различной степенью пористости. Исследована структура полученных волокон методом рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии.

Разработка материала электрода с регулируемой структурой и свойствами на основе углеродных нановолокнистых материалов (УНВ) для БТЭ. Наиболее простым и эффективным способом получения прекурсоров для УНВ является метод электроформования, который позволяет получать ПАН волокна в диапазоне от 30 нм до 5 мкм.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых-кандидатов наук (грант МК-6368.2016.3)

Влияние фазового перехода на макрокинетику газового восстановления оксида железа

Теплов О.А., Тужилин А.С.
ИМЕТ РАН, Москва

Гравиметрическое исследование кинетики газового восстановления дисперсного магнетита выявило нетривиальное влияние на скорость процесса фазового превращения продукта реакции. Эксперименты проводили в потоке водорода при линейном нагреве сферических макрообразцов диаметром 11-14 мм. На последней стадии восстановления оксида железа при температуре выше 900 °С наблюдается быстрое уменьшение скорости процесса в 4 и более раз, но при дальнейшем нагреве скорость восстановления снова возрастала и далее затухала по мере расхода остатков оксида. Наблюдаемый эффект связали с $\alpha \rightarrow \gamma$ фазовым превращением железа, как конечного продукта восстановления. Действительно, по мере нагрева образца фронт реакции продвигается вглубь сферы и, как свидетельствуют многочисленные исследования, в подобных условиях, когда остается мало оксида, процесс восстановления определенно тормозится диффузионным звеном, т.е. транспортом газа сквозь слой восстановленного железа. Равновесная температура $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения около 911 °С, наблюдаемая нами начальная температура спада скорости – 929 °С. Для доказательства истинности предположения провели ряд экспериментов по восстановлению оксидов железа с циклическим нагревом-охлаждением на конечной стадии в интервале 860-960 °С. Полученные результаты показали обратимость наблюдаемого эффекта, т.е. при охлаждении образца обратное фазовое превращение $\gamma \rightarrow \alpha$ вызывает увеличение скорости восстановления, а динамическая температура перехода получена равной 895 °С. Таким образом, средняя динамическая температура перехода по циклу нагрева-охлаждения получена равной 912 °С и согласуется с термодинамической температурой. На 4-х циклах нагрев-охлаждение показана устойчивая воспроизводимость влияния фазового перехода на скорость восстановления, т.е. при всех нагревах $\alpha \rightarrow \gamma$ превращение вызывает значительное уменьшение скорости восстановления, и, наоборот, при охлаждении $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение приводит к увеличению скорости. Учитывая примерно равную плотность α -Fe и γ -Fe при 911 °С, экспериментальные данные говорят нам, что при температурах близких к переходу скорость диффузии газа по микропорам макрообразца с α -Fe в разы больше, чем с γ -Fe. Это означает, что в дисперсном слое α -Fe меньше фактор извилистости и/или больше диаметр пор, чем в таком же слое γ -Fe. Необычное устойчивое воспроизведение микроструктурных параметров при циклировании температуры требует дополнительного изучения.

Специфическое взаимодействие адсорбата и графитированной термической сажи

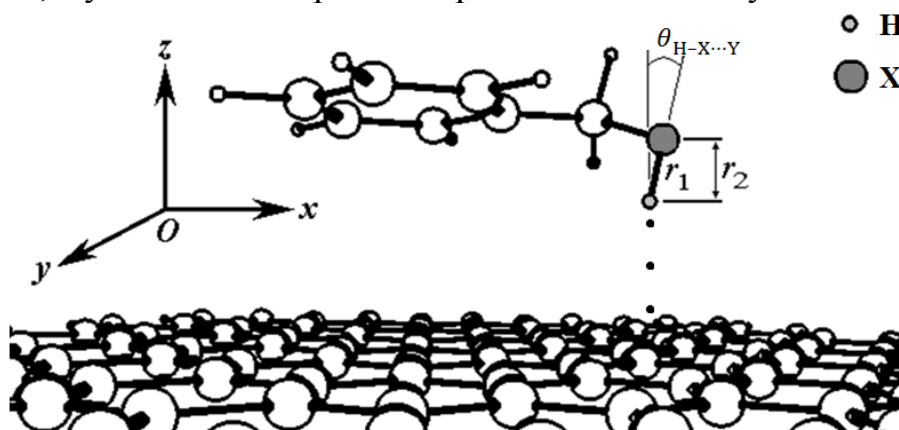
Терентьев А.В.¹, Варфоломеева В.В.¹, Ульянов А.В.², Манжелей Е.А.³

1. Самарский университет, г. Самара

2. ИФХЭ РАН, г. Москва

3. 25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России, г. Москва

Целью работы является изучение специфических межмолекулярных взаимодействий в силовом поле графитированной термической сажи (ГТС). Объектами исследования выбраны спирты и амины, стабильные конформеры которых могут образовывать межмолекулярную водородную связь (ММВС) с π -электронами ГТС $XH \cdots \pi_{ГТС}$. Практическая значимость работы обусловлена формированием методологической базы для нахождения реальных геометрических параметров молекулы на границе раздела газ-твёрдое тело, с учётом геометрии водородно-связанного участка.



Методом теории функционала плотности и молекулярно-статистической теорией адсорбции установлены структурно-энергетические параметры конформеров, стабильных в адсорбированном состоянии. Показано, что ММВС $XH \cdots \pi_{ГТС}$ может оказывать сильное воздействие на значения термодинамических характеристик адсорбции (ТХА), поэтому перед проведением молекулярно-статистического расчёта следует оценить возможность её проявления.

Следует отметить, что в настоящей работе проблема соответствия полученных теоретических результатов с экспериментальными данными решена без использования эмпирических поправок. Для достижения такой высокой предсказательной способности молекулярно-статистического расчёта необходимо учитывать структурно-энергетические особенности различных классов органических молекул в адсорбированном состоянии. Учёт влияния ММВС на значения ТХА позволит расширить область применения молекулярно-статистической теории адсорбции для расчёта соединений, содержащих электроноакцепторные группы.

LittleForce : модуль с упрощенным интерфейсом задания потенциала смещения для моделирования комплексов CYP17A1 со стероидными ингибиторами методом неравновесной молекулярной динамики

Ткачев Я.В.¹, Костин В.А.²

1. ИМБ РАН, Москва

2. ИБХ, Москва

Расчет равновесных NPT-траекторий молекулярной динамики (МД) для больших биомолекулярных систем зачастую не дает нужной информации из-за недостаточности выборки пространства конформаций. Программы для проведения расчетов МД, такие как NAMD [1], позволяют модифицировать потенциал по ходу расчета, включая произвольные силы (смещения). Имеющийся в NAMD абстрактный интерфейс, основанный на языке Tcl, предоставляет большую гибкость в задании смещений, тем не менее, рассчитан на программистов, и необходимый код весьма громоздок даже для элементарных модификаций потенциала. В данной работе представлен модуль кода Tcl, значительно упрощающий задание сил смещения. Конфигурация сводится к заданию групп атомов, при этом используется простой и интуитивный интерфейс. Каждый атом внутри группы адресуется именем, которое может либо совпадать с именем из файла топологии, или же быть локальным псевдонимом. Возможности модуля на данный момент включают:

- Задание дополнительных ковалентных связей
- Приложение случайного вектора сил к центру масс группы (RAMD, [2])
- Придание вращательного момента группе атомов
- Масштабирование сил смещения пропорционально произвольной функции координат (разрыв-образование ковалентных связей, TMD)
- Развертка масштаба сил пропорционально номеру шага МД, что позволяет осуществлять плавное включение и выключение сил смещения

Скрипт может быть включен непосредственно во входной файл NAMD. Разработанный модуль был использован для построения моделей связывания ряда ингибиторов цитохрома CYP17A1 [3], методом RAMD в комбинации с масштабированием константы упругости связи между атомом Fe гема и азотом в боковой группе стероидного лиганда.

1. Phillips J.C., Braun R., Wang W., Gumbart J., Tajkhorshid E., Villa E., Chipot C., Skeel R.D., Kalé L., Schulten K. (2005). *Journal of Computational Chemistry*, 26(16):1781–1802.
2. Luedemann S.K., Lounnas V., and Wade R.C. (2000) *J. Mol. Biol.*, 303:797-811
3. Kuzikov A.V., Dugin N.O., Stulov S.V., Shcherbinin D.S., Zharkova M.S., Tkachev Y.V., Timofeev V.P., Veselovsky A.V., Shumyantseva V.V., Misharin A.Y. (2014) *Steroids* 88:66-71.

Времена релаксации процессов диффузионного перераспределения компонентов малых твердых смесей к равновесному состоянию

Комаров В.Н., Гвоздева Е.Е., Товбин Ю.К.
ГНЦ РФ НИФХИ им. Л.Я.Карпова, Москва

Процессы перераспределения атомов в сплавах происходят по диффузионному механизму с участием вакансий, как в основной решетке сплавов замещения, так и в подрешетках междоузлий сплавов внедрения. В работе проведена оценка времен релаксаций процесса установления вакансионного равновесия в сплавах замещения и внедрения по объему сферических и плоских частиц, на основе величины коэффициента массопереноса. Этот коэффициент выражается через произведение коэффициента самодиффузии и термодинамического сомножителя – последний зависит от способа организации процесса переноса атомов.

Сопоставлены следующие варианты расчеты термодинамического сомножителя: 1) традиционное допущение о равновесном распределении компонентов в сплавах замещения, когда долей вакансий в величинах коэффициентов активности компонентов сплава можно пренебречь; 2) кинетический вариант теории при условии локального равновесия между парными и унарными функциями распределений в неравновесном потоке, и 3) модельное выражение для локальной плотности вакансий.

Исследовано влияние размера образцов на время достижения равновесия в ходе квазиравновесного изменения температуры системы от температуры плавления для разных составов и конечных температур.

Получено, что учет термодинамического фактора уменьшает времена релаксаций процессов диффузионного перемешивания компонентов твердых смеси на 2 – 3 порядка по сравнению с учетом вклада только коэффициента самодиффузии [1-4]. Этот фактор необходимо учитывать при исследовании процессов переноса массы компонентов для одно- и двухкомпонентных матриц за счет вакансионного механизма в твердых телах. Обсуждается влияние присутствия мобильных компонентов в абсорбционных и адсорбционных системах на времена релаксации компонентов твердофазных смесей.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (код проекта 15-03-00587а).

Литература

1. Товбин Ю.К., Комаров В.Н. // Изв. АН, сер. химич. 2013. № 12. С. 2620.
2. Товбин Ю.К., Комаров В.Н. // ФТТ, 2014, том 56, вып. 2. С. 337.
3. Товбин Ю.К., Титов С.В., Комаров В.Н. // ФТТ, 2015, том 57, вып. 2. С. 342.
4. Комаров В.Н., Гвоздева, Е.Е., Товбин Ю.К. // Тезисы докладов XXVII Симпозиума «Современная химическая физика», 20 сентября - 1 октября 2015 г., г. Туапсе. М: Оверлей. С. 338.

Микроскопический анализ поверхностных свойств микрокристаллов: огранка и поверхностное натяжение

Зайцева Е.С., Титов С.В., Товбин Ю.К.
ГНЦ РФ НИФХИ им. Л.Я.Карпова, Москва

В микрокристаллах необходимо учитывать, что их поверхностная свободная энергия сравнима с полной энергией системы. В классической термодинамике эта задача решается на основе принципа Гиббса-Кюри, который утверждает, что в равновесном состоянии поверхностная свободная энергия имеет наименьшее значение при постоянном объеме. Следствием принципа Гиббса-Кюри является теорема Вульфа: грани равновесного монокристалла удалены от некоторой точки на расстояния пропорциональные поверхностному натяжению.

Предложена методика формирования монокристаллов, основанная на последовательном дополнении атомов к поверхности частицы, построенной на ГЦК решётке. Положение нового атома определяется из условия максимума его энергии связи, рассчитанной в рамках потенциала Леннарда-Джонса, с кристаллом. Полностью заполненная поверхность, отвечающая образованию максимально симметричной равновесной огранки, есть магическая структура поверхности, отвечающая минимуму энергии монокристалла. Предложен модельный подход, основанный на выделении объёмного и поверхностного вклады потенциальной энергии, для нахождения магических структур поверхности, для которых построены математические уравнения граней и определены их индексы Миллера. Это позволяет охарактеризовать локальную структуру всех поверхностных атомов: находящихся в центральных областях граней, на ребрах и в вершинах, что необходимо при расчете термодинамических свойств поверхности с помощью модели решёточного газа для любого числа атомов кристалла.

Найденные локальные структуры поверхностных атомов используются для расчета концентрационного профиля атомов кристалла в приповерхностной области при повышенных температурах (до температуры плавления). Методика расчета поверхностного натяжения граней монокристаллов основана на использовании уравнений на распределения атомов и вакансий с учетом вкладов колебательного спектра кристалла. Проведен анализ размеров монокристаллов, при которых нарушается правило Вульфа – независимость величины поверхностного натяжения граней от размера кристалла: величина около-реберных областей поверхностных атомов должна быть много меньше атомов на оставшейся плоскости грани.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (коды проектов 14-03-00886а и 15-03-00587а).

Энтропийный броуновский мотор, индуцируемый флуктуациями размера частиц

Махновский Ю.А.¹, Зицерман В.Ю.², Трахтенберг Л.И.³, S.H. Lin⁴

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва

²Объединённый институт высоких температур РАН, г. Москва

³Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН г.Москва

⁴Institute of Atomic and molecular Sciences of Academia Sinica, Taipei

В периодических системах с нарушенной зеркальной симметрией направленный транспорт частиц возникает под действием неравновесных флуктуаций или регулярно повторяемых возмущений с нулевым средним. Модели, обеспечивающие реализацию этого эффекта, получили название броуновских моторов. Их изучение представляет интерес для понимания механизмов преобразования энергии на наноуровне, принципов функционирования молекулярных белковых моторов и обеспечения контролируемого движения миниатюрных искусственных устройств. Большая часть исследований посвящена возникновению дрейфа частиц благодаря флуктуациям асимметричного потенциала взаимодействия мотора с поверхностью, по которой он движется

В данной работе предложен альтернативный механизм генерации направленного движения, опирающийся на асимметрию геометрического окружения броуновской частицы и флуктуации ее размера. Для изучения эффекта была рассмотрена следующая модель. Частица, пребывающая в одном из двух состояний, диффундирует в двумерном периодическом канале переменного сечения. Каждое из состояний характеризуется радиусом частицы, и, соответственно, ее коэффициентом диффузии. Через равные промежутки времени состояние частицы мгновенно переходит из одного в другое.

Для ответа на интересующие нас вопросы использовалось интенсивное компьютерное моделирование методом броуновской динамики. Показано, что совместное действие флуктуаций размера и асимметрии канала приводит к дрейфу частицы, скорость которого всегда направлена в сторону участка с большим наклоном. Эффект имеет место лишь в ограниченном диапазоне времен переключения. Если это время достаточно велико, то в каждом из состояний успевает установиться равновесие и направленное движение отсутствует. Если же оно очень мало, то распределения в состояниях близки и, по существу, образуется некоторое эффективное промежуточное состояние, в котором нет дрейфа. В промежутке между пределами имеется отчетливый максимум скорости дрейфа, величина которого зависит от параметров геометрии. Предложена оценка, характеризующая величину максимума скорости, его положение и диапазон времен переключения, где эффект наблюдается.

Работа поддержана грантами РФФИ №14-03-00343 и 15-59-32405RT-omi.

Новые каталитические системы на основе комплексов никеля в олигомеризации этилена

В.А. Тускаев, С.Ч. Гагиева

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

Исследовано влияние заместителей в α -положении иминного фрагмента на α -дииминных комплексах никеля (2+) (Соединения 1-4), схема синтеза которых приведена на рисунке 1.

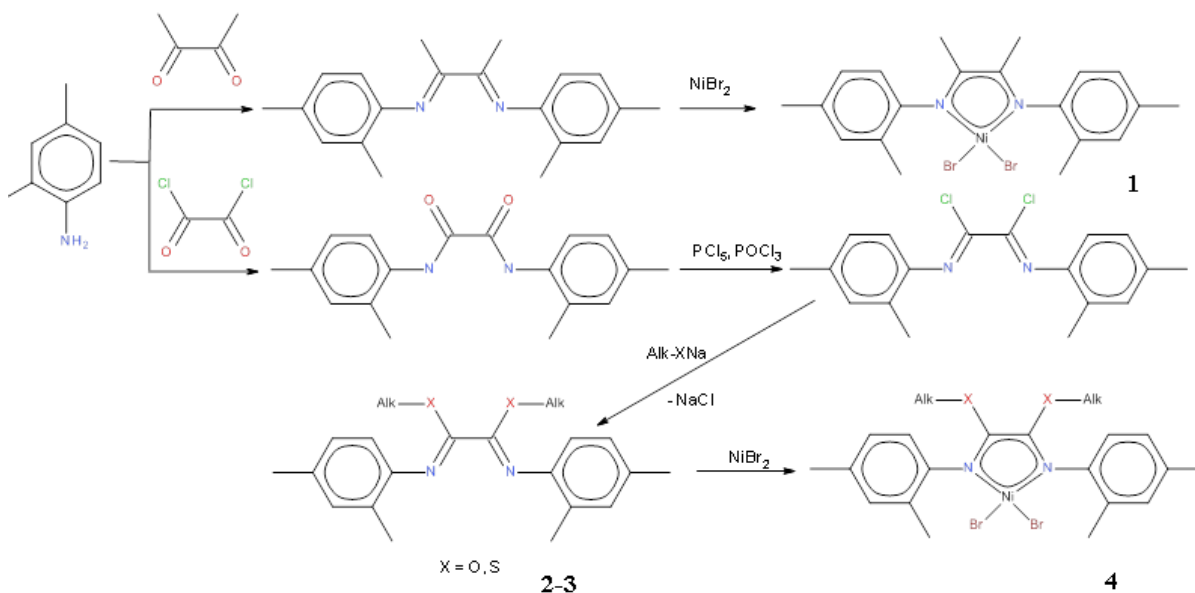


Рисунок 1. Схема синтеза замещенных в α -положение дииминных комплексов никеля (2+).

Показано, что полученные прекатализаторы после активации Et₂AlCl и Et₃Al₂Cl₃ в чистом виде и в сочетании с одним эквивалентом трифенилфосфина являются эффективными катализаторами олигомеризации этилена. Образуются преимущественно бутены.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 16-03-00643 А).

Влияние жидкофазного горения системы на основе алюминия, оксидов никеля и кобальта на структурную организацию кластеров при формировании каталитически активных мембран.

*Федотов А.С.¹, Антонов Д.О.¹, Цодиков М.В.¹, Уваров В.И.², Лорян В.Э.²,
Уваров С.В.², Боровинская И.П.²*

1. ИНХС РАН, г. Москва,

2. ИСМАН РАН, г. Черноголовка, МО.

Одной из приоритетных задач в области энергетики и нефтехимии является разработка эффективных подходов к получению водорода, как наиболее экологически чистого энергоносителя. Помимо процессов нефтехимии, потребляющих водород, в последнее время являются первичным сырьем для топливных элементов. Согласно прогнозам ведущих фирм, в ближайшее десятилетие многие локальные объекты и различные виды наземного, водного и летающие объекты планируется перевести на обеспечение электроэнергией топливными элементами (ТЭ) [1]. Данная работа посвящена формированию металлических нано структур при жидкофазном горении системы на основе алюминия, оксидов никеля, кобальта (NiO-Al-Co₃O₄) в вакууме и получение из них высокотемпературных, коррозионностойких, механически-прочных, каталитически активных мембран. Ожидается, что на поверхности открытых пор синтезируемых высокопористых образцов будет наноситься нано частицы (кластеры) никеля, кобальта, обладающие высокой каталитической активностью, полученные в результате восстановления ультратонких (ультрадисперсных) оксидов исходной шихты металлами, также входящие в состав шихты. Синтезированы образцы на основе NiO-Al-Co₃O₄ со следующими характеристиками: открытая пористость, % 40-48; величина открытых пор, мкм 1-3; размер нано частиц (кластеров) никеля, кобальта на поверхности открытых пор мембраны, нм 10-20; предел прочности при изгибе, МПа 29; газопроницаемость, мкм² 1,19. Был разработан мембранно-каталитический конвертер синтез-газа и ультрачистого водорода, потребляющий в качестве сырья природный газ, а также продукты биомассы, такие как этанол, легкие углеводороды и продукты ферментации без их выделения. На изготовленном конвертере была исследована реакция углекислотно-паровой конверсии метана в синтез-газ: $2\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CO} + 5\text{H}_2$, 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.

Трансформация компонентов углеводородных топлив на поверхности минерального шунгита

Ульянов А.В., Полунина И.А., Полунин К.Е., Буряк А.К.
ИФХЭ РАН, Москва

Шунгит – уникальный углеродный материал, содержащийся в древней породе осадочного происхождения, мировые залежи которого в основном сосредоточены в Карелии. Особенности этого минерального сырья являются дешевизна и большие природные запасы, химическая и каталитическая активность, возможность использования в процессах очистки и обезвреживания жидких и газообразных продуктов, бактерицидные свойства.

Углеводородные топлива (УТ) активно используются в промышленности, в том числе, в ракетно-космической отрасли. При работе с УТ образуется большое количество промышленных стоков, неизбежно происходят утечки и проливы топлива, загрязнение объектов окружающей среды. Сложный состав применяемых топлив и химическая стабильность их компонентов существенно затрудняют дезактивацию промышленных стоков и нейтрализацию проливов.

Целью настоящей работы являлось исследование возможности применения шунгитового материала для дезактивации промышленных стоков и проливов УТ, определение соединений, способных разлагаться на поверхности шунгита, идентификация продуктов их деструкции и трансформации, создание базы данных для разработки методик дезактивации и нейтрализации аварийных проливов УТ.

Методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием исследованы смывы продуктов трансформации компонентов ут на поверхности шунгитового материала; дана качественная и количественная оценка изменениям в составе топлив, контактирующих с шунгитом. Показано, что алифатические соединения и циклоалканы, входящие в состав УТ, деградируют на поверхности шунгита значительно быстрее, чем ароматические соединения и *n*-алканы. идентифицированы продукты трансформации различных компонентов УТ на поверхности шунгита.

Полученные результаты позволили разработать методические указания и дать практические рекомендации по дезактивации промышленных стоков и нейтрализации проливов углеводородных топлив.

Работа выполнена при финансовой поддержке рффи, проект № 15-08-08006а.

Гомологические серии химических соединений системы (Li⁺ – Fe²⁺ – P⁵⁺ – O²⁻)

Ундалов Ю.К., Теруков Е.И., Бобыль А.В.
ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт–Петербург

Химическое соединение (ХС) LiFePO₄ известно как перспективный материал для Li–ионных аккумуляторов. Улучшение характеристик материала для Li–ионных аккумуляторов на базе системы (Li⁺ – Fe²⁺ – P⁵⁺ – O²⁻) требует расширения зоны поиска других ХС этой системы. Так как система (Li⁺ – Fe²⁺ – P⁵⁺ – O²⁻) является четырехкомпонентной, то для обеспечения успеха поиска новых ХС необходимо знать Правила формирования гомологических серий (ГС) четырехкомпонентных ХС (ГСЧХС) в общем виде. Для трехкомпонентных систем такое Правило уже описано. С целью разработать схему формирования ГСЧХС и на ее основе сформулировать общее Правило формирования ГС выбрана система (Li⁺ – Fe²⁺ – P⁵⁺ – O²⁻) в качестве примера. Система представляется четырехугольной пирамидой, в углы которой помещены ионы элементарных веществ. Графическим способом определяются направления взаимодействия ионов элементарных веществ и более сложных заряженных и нейтрально заряженных кластеров. Выявленные направления взаимодействия однозначно описываются уравнениями химических реакций. Анализ системы позволил конкретизировать области пирамиды, в которых располагаются трех- и четырехкомпонентные химические соединения и заряженные кластеры в зависимости от направления развития гомологических серий. В результате появляется возможность описать цепь выявленных последовательно протекающих взаимодействий химических компонент системы формулой ГСЧХС, в которой существуют различные ортофосфаты лития и железа.

Разработанная схема формирования ГС и сформулированное на ее основе Правило формирования ГСЧХС на примере системы (Li⁺ – Fe²⁺ – P⁵⁺ – O²⁻) позволили рассчитать 16 ГС. В частности, членами рассчитанных ГС являются известные из литературы и экспериментально полученные ХС Li₂FeP₂O₇, Li₂Fe₂P₃O₁₀, LiFePO₄, LiFeP₃O₉. Каждое ХС системы является членом трех ГС, развивающихся в трех направлениях Li₂O, FeO и P₂O₅. Показано, что в одном и том же направлении развития существуют разные ГС, что позволяет на основе рассчитанных формул ГС вести расширенный поиск новых ХС, обладающих различными законами изменения фундаментальных характеристик в этих ГС. Так, рассчитаны формулы ГС на базе, например, применяемого в Li–ионных аккумуляторах соединения LiFePO₄: Li₁₀Fe₁₀P_{4+6(n-1)}O_{10+15n}, Li₂Fe_{2+6(n-1)}P₂O_{2+6n} и Li_{2+14(n-1)}Fe₂P₂O_{1+7n}.

Ni/PrCeZrO катализаторы паровой конверсии CO: синтез и характеристика

Садыков В.А., Федорова Ю.Е., Ларина Т.В., Кригер Т.А.
Институт Катализа СО РАН, Новосибирск

В последние несколько лет в литературе активно привлекается внимание к различным вариантам «чистых» источников энергии. Среди них наиболее перспективным является водород, который имеет ряд преимуществ перед традиционными источниками энергии. В то же время водород – сырьё для ряда важнейших промышленных процессов. В настоящее время наиболее рентабельный способ производить водород – это паровая конверсия углеводородов. Перспективно получение водорода из природного газа через стадию получения синтез-газа. Для повышения содержания водорода можно использовать вторую стадию – паровую конверсию CO.

Однако, в процессах паровой конверсии 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 представлены нанокompозитные катализаторы на основе флюоритоподобного сложного оксида ($\text{Pr}_{0,2}\text{Ce}_{0,4}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2$), который был приготовлен с использованием метода Пикини. Ni был нанесен методом пропитки по влагоемкости из водного раствора азотнокислой соли. Катализаторы были исследованы методами РФА, ЭСДО, ПЭМВР. Оценена активность катализаторов в реакции паровой конверсии CO, с содержанием в смеси до 1.1 об. % CO, 2 об.% H₂O и времени контакта 50 мс, в интервале температур от 100 до 600°C.

Кислородная подвижность катализаторов была исследована методом изотопного обмена с C¹⁸O₂ в статических условиях и в проточном реакторе в стационарном состоянии.

Наиболее перспективный состав катализатора, выбранный на основе проведенных исследований (10%Ni/Pr_{0,2}Zr_{0,4}Ce_{0,4}O₂), был нанесен в виде слоев активного компонента на теплопроводный носитель (алитированный пеноникель) для дальнейших испытаний в пилотной установке в реакциях паровой конверсии CO в концентрированных смесях.

Влияние мостиковых лигандов на состав и свойства молекулярных проводников с анионами $[MX_4]^{2-}$

Жиляева Е.И., Флакина А.М., Торунова С.А., Любовская Р.Н.
ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия

В молекулярных проводниках BEDT-TTF, построенных из чередующихся проводящих и непроводящих слоев, непроводящие слои, состоящие из неорганических анионов и молекул растворителя, оказывают существенное влияние на структуру и электропроводящие свойства этих проводников. Так, мы недавно установили, что сочетание анионов тетраэдрической геометрии $[MBr_4]^{2-}$ $M=Co, Hg, Mn$ и молекулы растворителя дихлорбензола приводит к получению органических проводников с проводимостью различного типа, металлической - вдоль проводящих слоев и полупроводниковой - поперек слоев [1]. В данной работе для формирования анионных слоев мы предполагали связывать анионы $[MX_4]^{2-}$ в блоки за счет мостиковых молекул, таких как пиразин (1), 4,4'-дипиридил (2), 1,4-диазабицикло[2,2,2]октан (3), бис(пиридил)-этилен (4), мочевины (5). Проводящие катионные слои при этом мы формировали из катион-радикалов BEDT-TTF⁺.



При окислении BEDT-TTF в присутствии анионов $[CoCl_4]^{2-}$, $[MBr_4]^{2-}$ ($M=Co, Hg, Mn$) в 1,2,4-трихлорбензоле, содержащем 10% этанола, в раствор добавляли мостиковые лиганды 1-5. В случае аниона $[CoCl_4]^{2-}$, при окислении BEDT-TTF в присутствии мочевины и 4,4'-дипиридила выделены соединения, содержащие соответствующий мостиковый лиганд, состава $(BEDT-TTF)_5[Co_2Cl_7(N_2H_4CO)](N_2H_4CO)$ (6) и $(BEDT-TTF)_5Co_2Cl_6(bipy)_2$ (7). В присутствии лигандов 1, 3 и 4 получены только хлориды $(BEDT-TTF)_3Cl_2(H_2O)$ и $(BEDT-TTF)_2Cl(H_2O)_2$, вовсе не содержащие кобальт или лиганд. Соединение 6 проявляет металлический характер температурной зависимости проводимости до 70 К. Проводимость 7 носит полупроводниковый характер.

В присутствии анионов $[MBr_4]^{2-}$ лиганды 1, 3-5 не входят в состав продуктов. Образуются полупроводники $(BEDT-TTF)_4Co_2Br_5Cl$ ($E_a \sim 0.1eV$), $(BEDT-TTF)_2HgBr_3$ ($E_a \sim 0.38eV$) и $(BEDT-TTF)Br$. Обсуждается взаимосвязь строения и свойств полученных соединений.

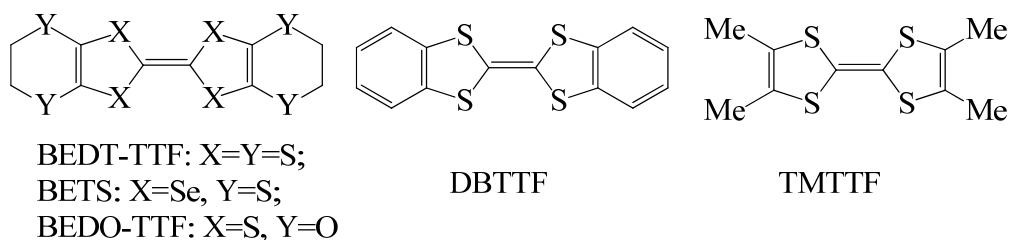
Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №16-03-01103).

[1] E.I. Zhilyaeva, G.V. Shilov, S.A. Torunova, A.M. Flakina, R.B. Lyubovskii, S.I. Pesotskii, S.M. Aldoshin, R.N. Lyubovskaya. *CrystEngComm*. 2014, 16 (43), 10103.

Слоистые органические проводники тетратиафульваленов с анионными слоями на основе галогенидов свинца

Жилыева Е.И., Торунова С.А., Флакина А.М., Шилов Г.В., Любовская Р.Н.
ИПХФ РАН, Черноголовка

Получены гибридные слоистые соединения, в которых проводящие органические слои из π -доноров класса тетратиафульвалена чередуются с непроводящими неорганическими слоями из координационных полимеров на основе галогенидов свинца. В качестве π -доноров использованы BETS, BEDT-TTF, BEDO-TTF, DBTTF, TMTTF. Прослежено влияние природы тетратиафульвалена на состав и электропроводящие свойства соединений.



Синтез проводили электрохимическим окислением π -донора в присутствии электролитов $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{PbI}_3$, $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{PbBr}_3$ и $\{[\text{Bu}_4\text{N}]\text{PbBr}_3 + \text{Bu}_4\text{NBr}\}$. При получении иодоплюмбатов в качестве растворителя использовали смесь PhCl/MeCN , при получении бромоплюмбатов - $\text{PhX}/\text{ацетон}$ или $\text{PhCl}/\text{CH}_2\text{Br}_2$. Тетратиафульвалены BEDT-TTF, DBTTF и TMTTF, содержащие только гетероатомы серы, образуют соли с координационным полимерным анионом $[\text{Pb}_3\text{I}_7]^-$: $(\text{BEDT-TTF})_{2.7}\text{Pb}_3\text{I}_7$, $(\text{DBTTF})_{2.7}\text{Pb}_3\text{I}_7$ и $(\text{TMTTF})\text{Pb}_3\text{I}_7$. В тех же условиях BETS и BEDO-TTF образуют соли с анионами, отличающимися по стехиометрии: $(\text{BETS})\text{PbI}_3$ и $(\text{BEDO-TTF})_3\text{Pb}_{2.67}\text{I}_7$. Кристаллы полученных иодоплюмбатов представляют собой очень тонкие пластинки.

При синтезе бромоплюмбатов на основе BEDT-TTF получены соединения: $(\text{BEDT-TTF})_6\text{Pb}_3\text{Br}_{9.5+\delta}(\text{PhX})$ ($\text{X}=\text{Br}, \text{Cl}$; $\delta \sim 0-0.5$) – утолщенные пластинки-параллелограммы, $(\text{BEDT-TTF})_2\text{PbBr}_3(\text{CH}_2\text{Br}_2)$ – тонкие прямоугольные пластинки, $(\text{BEDT-TTF})_3\text{Pb}_4\text{Br}_{9-10}$ – тонкие иглы. В бромоплюмбатах $(\text{BEDT-TTF})_6\text{Pb}_3\text{Br}_{9.5+\delta}(\text{PhX})$ анионы, образующие непроводящие неорганические слои, имеют форму цепочек.

Измерение проводимости показало, что при понижении температуры полученные соединения – полупроводники, проводимость при комнатной температуре большей части соединений варьирует в интервале 5.0–0.01 См/см, проводимость $(\text{TMTTF})\text{Pb}_3\text{I}_7$ составляет 10^{-6} См/см.

Сочетание в одном соединении проводящих органических слоев и анионных слоев с перовскитоподобной структурой может привести к возникновению новых свойств в этих гибридных материалах.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект №16-03-01103).

Каталитическое эпокси́дирование α -оксидов пероксидом водорода с использованием наноструктурированного силикалита титана

*Флид В.Р.¹, Леонтьева С.В.¹, Козлов А.А.¹, Абдуллаев С.Д.¹, Флид М.Р.²,
Трушечкина М.А.², Сулимов А.В.³, Овчарова А.В.³*

1. Московский технологический университет (МИТХТ), г. Москва
2. НИИЦ «Синтез», г. Москва
3. НГТУ им Р.Е. Алексеева, Н.Новгород

Среди α -эпоксидов эпихлоргидрин (ЭХГ) и глицидол (1,2-эпоксипропанол) являются одними из наиболее распространенных продуктов или мономеров для промышленного органического синтеза. Благодаря особенностям их строения ЭХГ и глицидол реагирует с различными классами соединений, что позволяет получать продукты, востребованные во многих отраслях промышленности (эпоксидные смолы, лаки, клея, каучуки и др.). Однако используемые методы их получения имеют существенные недостатки: невысокий выход целевого продукта, образование значительного количества трудно утилизируемых побочных соединений, загрязнение сточных вод и др.

Перспективным способом получения ЭХГ и глицидола является жидкофазное каталитическое эпокси́дирование аллилхлорида и аллилового спирта экологически чистым окислителем - пероксидом водорода. В литературе отсутствуют сведения о закономерностях данных процессов.

Нами разработан катализатор - наноструктурированный силикалит титана, подобраны оптимальные условия, изучена кинетика жидкофазного эпокси́дирования аллилхлорида и аллилового спирта пероксидом водорода в метаноле с целью построения кинетических моделей.

С целью определения параметров и проверки её адекватности модели проведены серии экспериментов, различающиеся начальными условиями. В этих экспериментах варьировали высоту слоя катализатора, скорость потока, температурный режим (30-60°C), начальную концентрацию пероксида водорода, начальные концентрации аллилхлорида и аллилового спирта и концентрацию метанола. Статистическая обработка кинетической модели показала, что при уровне значимости 0.05 предлагаемая модель адекватно описывает экспериментальные данные и дает возможность прогнозирования состава реакционной смеси в широком диапазоне переменных факторов при различной конверсии перекиси водорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение о предоставлении субсидии № 14.577.21.0093, уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI57714X0093).

Формирование наноразмерных металлосодержащих планарных слоев для повышения радиационной стойкости полупроводниковых структур

Харитонова П.Г., Стецюра С.В.
СГУ им. Н.Г. Чернышевского, Саратов

Знание особенностей формирования металлосодержащих наноразмерных слоев может быть использовано как управляющий фактор при создании структурированных металлом органических покрытий. В качестве базовой технологии нами был использован метод Ленгмюра – Блоджетт (ЛБ), позволяющий создавать пленки с нанометровой контролируемой толщиной. Эти пленки могут иметь различную структуру и содержать различные по форме и составу включения [1]. Причем, меняя технологические факторы (рН, концентрацию раствора) можно получать различную объемную фазу металла в пленке. Ранее в [2] нами было показано получение методом ЛБ структурированной Pb пленки арахината свинца, при переносе которой на пластину CdS и последующем отжиге при 500°C получался гетерофазный материал CdS-PbS с образованием свинецсодержащих включений, обладающий повышенной радиационной стойкостью. Потеря фоточувствительности (ФЧ) при электронном облучении (доза 10⁹ рад) CdS без свинецсодержащих включений составила несколько порядков, а материал с включениями показал изменение ФЧ не более чем на 35 %. Необходимо отметить, что ПАВ (арахиновая кислота) способствует структурной организации металла в пленке, но не несет функциональной нагрузки в готовой структуре для повышения радиационной стойкости и загрязняет поверхность. Последние исследования показали, что возможно получать пленочные покрытия на поверхности субфазы близкие по структуре и свойствам без ПАВ. Было отмечено, что при использовании водной субфазы, содержащей NaOH и Pb(NO₃)₂, на границе раздела раствор/ воздух в течение часа образовывалась однородная пленка. Энергодисперсионный анализ химического состава пленки показал, что процентное содержание свинца составило 2,6 ат. %. Метод ЛБ позволял получать на такой же субфазе пленку с 2,8 ат. %, что позволяет нам считать разработанный режим конкурентоспособным и более технологичным для указанных применений.

Исследования проведены при поддержке РФФИ (грант № 16-08-00524_a).

[1] S.V. Stetsyura, S.A. Klimova, S.B. Wenig, et. al. // Applied Physics A: Materials Science & Processing, 2012, V.109. № 3. P. 571-578.

[2] Пат. RU 2328059 С1 МПК H01L 31/18. / Стецюра С.В., Глуховской Е.Г., Сердобинцев А.А., Маляр И.В. Опубл. 27.06.08. Бюл. № 18.

Зависимость состава и структуры органических пленок, структурированных металлом, от pH раствора

Харитонова П.Г., Стецюра С.В.
СГУ им. Н.Г. Чернышевского, Саратов

В ранее опубликованных работах [1] были представлены результаты исследований монослоев арахиновой кислоты на поверхности водного раствора. Была продемонстрирована зависимость от условий получения структуры и состава пленок солей арахината свинца и образования свинецсодержащих кластеров в пленках Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ), перенесенных на твердую подложку (в частности описано получение металлосодержащих включений в виде дендритов). В работе [2] показана зависимость структуры и состава ПЛБ от pH раствора, а также описаны процессы, приводящие к этим изменениям. В частности, при увеличении pH раствора происходит увеличение центров рассеяния поляризованного света лазера, что свидетельствует о более интенсивном образовании металлосодержащих кластеров и изменение их размеров в водной субфазе. Это в свою очередь существенно влияет на степень упорядоченности и однородности монослоя. В щелочной среде при повышении pH раствора растворимость $Pb(NO_3)_2$ уменьшается, и могут образовываться гидроксонитраты переменного состава $Pb(OH)_x(NO_3)_y$, а при $pH = 9$ и более наблюдается высокая дисперсность среды, вызванная коагуляцией металлосодержащих кластеров.

В проведенном исследовании методом ЛБ были получены пленки арахиновой кислоты, структурированные металлом (Pb), и без металла на границе раздела вода/воздух при pH субфазы, равной 8 и более. Полученные пленки исследовались с помощью атомно-силового и сканирующего электронного микроскопа. На основании полученных изображений сделан вывод, что формирование металлосодержащих включений задано изначальной дендритной структурой органической пленки арахиновой кислоты, формируемой на щелочной субфазе. Таким образом, высокий показатель pH (9 и выше для арахиновой кислоты и соли нитрата свинца) субфазы способствует формированию ПАВ на её поверхности в виде пленок с дендритной структурой.

Исследования проведены при поддержке РФФИ (грант № 16-08-00524_a).

[1] S.V. Stetsyura, S.A. Klimova, S.B. Wenig, et. al. // Applied Physics A: Materials Science & Processing, 2012, V.109. № 3. P. 571-578.

[2] Стецюра С.В., Глуховской Е.Г., Козловский А.В., Маляр И.В. // ЖТФ, 2015, 85(5). С.116-122.

“Физическая детонация” колебательно-возбужденного водорода в ударной трубе

Куликов С.В., Терновая О.Н., Червонная Н.А.
ИПХФ РАН, г. Черногловка

Детонация газовых смесей представляет собой интересное и сложное явление. А может ли вызывать детонацию выделение не химической, а первоначально запасённой внутренней физической энергии молекул, например, колебательной? Если это возможно, то такую детонацию естественно назвать “физической детонацией” [1]. Колебательно-возбуждённый H_2 более всего подходит для реализации “физической детонации” [2].

Метод Монте-Карло нестационарного статистического моделирования применён для численного моделирования задачи об ударной волне в ударной трубе. Полагалось, что в канал низкого давления (КНД) помещался H_2 с колебательной температурой 3000К. Все остальные параметры H_2 были равновесные и соответствовали комнатной температуре T_1 . В камеру высокого давления (КВД), также помещался H_2 : равновесный и подогретый, но с концентрацией в 50 раз большей чем H_2 в КНД. Использовалось 274 процессора многопроцессорной ЭВМ. Было проведено моделирование с простейшим учетом вращательных и колебательных степеней свободы молекул. Основные детали моделирования приведены в [3]. Использовалась модель со стоком энергии [4]. Подобранные параметры данной модели обеспечивали реальные времена колебательной релаксации H_2 при различных температурах. Показано, что для случая H_2 подогретого в КВД как до $2T_1$ так и до $1,5T_1$ имеет место увеличение скорости волны со временем (приблизительно в 1.5 раза). Это приводит к “физической детонации”, когда параметры волны начинают определяться переходом колебательной энергии в тепловую и не зависят от условий её инициирования. Оказалось, что при различных давлениях в КВД достигались очень близкие друг к другу конечные скорости “физической детонации” и профили параметров потока в пробке.

1. Дроздов М.С., С.В. Куликов С.В. // Необратимые процессы в природе и технике. Труды 7-й Всероссийской конференции. Москва. МГТУ, ФИАН, 2013, ч.1, с.10-14.
2. Евтюхин Н.В., Марголин А.Д., Шмелёв В.М. // Хим. Физика, 1985, т. 4, №9, с. 1276-1280.
3. Куликов С.В. // Хим. Физика, 2008, т. 27, №12, с. 40-45.
4. Берд Г., Молекулярная газовая динамика, Мир, Москва, 1981, 319 с. [Bird G.A. Molecular gas dynamics. Clarendon Press, Oxford, 1976].

Влияние промотирования калием на динамику формирования каталитически активной поверхности в системах Fe/C.

*Чернавский П.А., Панкина Г.В., Казак В.О., Перфильев Ю.Д.,
Строкова Н.Е., Бессалова В.В.**

МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва

*МГУ имени М.В. Ломоносова - физический факультет, Москва

Катализаторы железа на углеродных носителях представляют значительный интерес в качестве катализаторов гидрирования СО поскольку малые размеры каталитически активных частиц карбидов железа позволяют получать высокие значения отношения олефин/парафин при короткой длине цепи и, кроме того, обладают большей активностью по сравнению с массивными железными катализаторами в сопоставимых условиях. Калий является наиболее часто используемым промотором в соосажденных железных катализаторах синтеза Фишера-Тропша (СФТ). Присутствие калия позволяет понизить селективность по метану с способствует росту длины цепи.

В настоящей работе рассматривается вопрос о влиянии концентрации калия на кинетику образования карбидов железа в процессе восстановления катализатора Fe/активированный уголь в СО и СО/Н₂.

Показано, что в процессе приготовления катализаторов Fe/C на поверхности и в порах углеродного носителя образуется смесь магнетита и гематита. Восстановление катализатора в потоке СО приводит к превращению гематита в магнетит и последующему частичному восстановлению магнетита до вюстита. Присутствие калия при восстановлении в СО приводит к преимущественному образованию χ -Fe₅C₂, причем, количество образующегося карбида растет с ростом концентрации калия. При восстановлении в потоке синтез-газа в тех же условиях во всех случаях происходит образование карбида χ -Fe₅C₂.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №16-03-00215-а.

Особенности комплексообразования железа(III) с рядом салициловых кислот в растворах полиэтиленимина

Чернышева А.Е., Солодов А.Н., Зиятдинова А.Б., Амиров Р.Р.
К(П)ФУ, Казань

Все большее распространение в технике и в медицине приобретают пленочные слоистые структуры, которые могут быть использованы в аналитической химии в качестве селективных электродов на органические объекты. Особый интерес представляют металлоорганические пленки на основе комплексов Fe(III) с салициловой кислотой и ее производными, которые обладают магнитными и оптическими свойствами, и вкуче с устойчивостью к окислению и незначительной токсичностью они являются наиболее привлекательными лигандами для связывания ионов железа(III) в биологических и абиотических системах. В качестве полимерных матриц для пленкообразования зачастую выступает полиэтиленимин (PEI) выступающий в качестве хелатного агента, который хорошо растворим в воде, и имеет высокое содержание функциональных групп. С другой стороны, он имеет катионную функцию и может связывать анионные комплексы. Кроме того, он имеет хорошую физическую и химическую стабильность, а для подбора в дальнейшем оптимальных условий образования пленок можно использовать образцы PEI с разной молекулярной массой.

В работе методом электронной спектроскопии определены состав, константы равновесия образования и спектральные параметры комплексов железа(III) с рядом ароматических кислот (салициловой кислотой (SA), 2,4- и 2,6- диоксибензойными кислотами (DHB)) в воде и водном растворе полиэтиленимина (PEI). В воде железо(III) последовательно образует три комплексные формы (мон, бис и трис-комплексы) с каждым из лигандов SA, 2,4- DHB и 2,6- DHB. Добавление полиэтиленимина стимулирует образование анионных трис-комплексов, образуемых железом(III) с SA, 2,4-DHB и 2,6-DHB в более кислой среде по сравнению с водой. При этом монолигандные комплексы $[FeHL]^+$ для всех трех лигандов непосредственно превращаются в трис-комплексы. В щелочной среде наблюдаемые в растворах полимера изменения спектров (падение интенсивности и батохромный сдвиг) объяснены замещением в составе трис-комплексов одного аниона лиганда хелатным фрагментом PEI (NN) с образованием разнолигандного комплекса $[Fe(HL)_2(NN)]$ вследствие потери катионного характера полиэтиленимина. Использование полиэлектролита разной молекулярной массы не привело к значительным изменениям его влияния на состояние комплексов железа с ароматическими кислотами в растворе. Максимальный эффект наблюдался для полимера с наибольшей молекулярной массой.

Строение межфазных границ механически обновляемого серебряного электрода с растворами электролитов на основе ацетонитрила.

Чоба М.А., Сафонов В.А., Алешин Ю.К.
МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва

Строение заряженных межфазных границ раздела твердых электродов с растворами электролитов различной природы, особенности процессов, реализующихся при их формировании – одно из ключевых направлений фундаментальной электрохимии и электрохимического материаловедения. Исследования в неводных растворах актуальны, поскольку позволяют получить информацию о влиянии природы растворителя на структуру двойного электрического слоя (ДЭС). Представленные в настоящей работе результаты являются первой попыткой изучения электрохимической границы серебряный электрод/апротонный растворитель.

Используемая в настоящей работе методика электрохимических измерений на электродах, поверхность которых периодически обновляется механическим срезом непосредственно в растворе электролита (не прерывая поляризации) позволяет исключить контакт поверхности электродов с атмосферой и, таким образом, избежать артефактов, связанных с адсорбцией на поверхности неконтролируемых примесей из окружающей среды.

В докладе представлены и проанализированы экспериментальные результаты, полученные с помощью методов циклической вольтамперометрии и электрохимического импеданса на обновляемом серебряном электроде на границе с растворами поверхностно неактивных электролитов на основе ацетонитрила и в аналогичных водных растворах. На основе анализа годографов импеданса, полученных в этих растворах в интервале частот от 20 до 1000 Гц, определены области потенциалов, в которых серебряный электрод в хорошем приближении можно рассматривать как идеально поляризуемый. Установлено, что переход от водных к ацетонитрильным растворам электролитов позволяет анализировать параметры ДЭС в существенно более широком по катодному и анодному пределам интервале потенциалов. Этот вывод хорошо согласуется с данными циклической вольтамперометрии. Основные измерения дифференциальной емкости проводились при выбранной по результатам анализа годографов импеданса частоте переменного тока 370 Гц. Показано, что C , E - кривые, полученные в ацетонитрильных растворах тетрафторбората лития различной концентрации, могут быть удовлетворительно описаны теорией Гуи-Чапмена-Грэма.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований (грант № 15-03-05243) за финансовую поддержку данной работы.

Кинетические эффекты поверхностной сегрегации атомов свинца на границе механически обновляемого электрода из сплава Sn-Pb с раствором на основе ацетонитрила.

М.А. Чоба, В.А. Сафонов, Ю.К. Алешин
МГУ имени М.В.Ломоносова, г. Москва

Поверхностный состав сплавов обычно существенно отличается от объемного. Вопрос о «движущих силах» процесса поверхностной сегрегации (самопроизвольного выхода отдельных компонентов сплавов в поверхностный слой) и механизме его реализации представляет очевидный интерес для теории и практики. 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 представленной работе с использованием традиционных электрохимических методов (импедансной спектроскопии и циклической вольтамперометрии) исследованы временные эффекты, которые наблюдаются на механически обновляемом электроде из сплава Sn-Pb на границе с растворами поверхностно неактивных электролитов на основе ацетонитрила и в аналогичных водных растворах. Установлено, что с ростом времени контакта с момента обновления наблюдаются изменения измеряемых величин дифференциальной емкости на исследуемом электроде, которые свидетельствуют о протекании процессов обогащения поверхности атомами Pb, т.е. этот компонент проявляет поверхностно активные свойства. На основании анализа полученных результатов, включающего в себя расчет зависимостей степени заполнения поверхности атомами Pb от времени с момента обновления при разных потенциалах (зарядах) электрода сделан вывод о том, что поверхностная сегрегация свинца обусловлена разницей величин обратимой работы образования поверхности компонентов сплава.

Наблюдаемая эффективная скорость обогащения поверхности электрода атомами свинца является аномально быстрой, по сравнению со скоростями процессов, протекающих в твердой фазе. Сам процесс может быть описан закономерностями поверхностной диффузии, а его кинетика определяется электрохимическими параметрами (скачок потенциала на границе раздела, заряд поверхности).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант. 15-03-05243/16).

Влияние природы полимера на каталитические и физико-химические свойства композитных Fe-содержащих суспензий синтеза Фишера-Тропша

Чудакова М.В., Дементьева О.С., Куликова М.В., Хаджиев С.Н.
ИНХС РАН, Москва

Для проведения процессов гидрирования СО, в частности для синтеза Фишера-Тропша, наиболее перспективными в настоящее время считается технология со сларри-реактором, в котором процесс проводится в трехфазной системе газ–жидкость–твердое тело в присутствии катализатора, суспендированного в высококипящей углеводородной жидкости. Основной трудностью применения данной технологии является сложность формирования не склонных к седиментации и агрегации каталитических металлосодержащих суспензий. В настоящей работе методом капельного термолиза ультрадисперсные катализаторы были сформированы и активированы непосредственно в дисперсионной среде (парафин П-2) с применением в качестве стабилизирующего компонента полимерных компонентов различной природы.

Методами динамического светорассеяния и ИК-Фурье спектроскопии были изучены каталитические Fe-содержащие суспензии с добавлением таких полимеров как поливиниловый спирт (ПВС), полиамид (ПА), полиэтилен (ПЭ), сополимер стирола с дивинилбензолом (ССДВБ), полиакрилонитрил (ПАН), полистирол (ПС).

Установлено, что активность полученных полимерсодержащих катализаторов в синтезе Фишера-Тропша в большей степени определяется способностью полимера формировать в условиях приготовления участки полисопряженных связей, а контакты, в полимерной матрице которых отсутствует полисопряжение, несмотря на малые размеры частиц, проявляют низкую каталитическую активность. Из изученных образцов формирование полисопряжения характерно для катализаторов, содержащих полиакрилонитрил, поливиниловый спирт и сополимер стирола с дивинилбензолом, при этом поливиниловый спирт и сополимер стирола с дивинилбензолом образуют так называемые, «дефектные участки полисопряжения» и менее активны в синтезе Фишера-Тропша.

Наибольшую каталитическую активность в синтезе Фишера-Тропша проявил катализатор с добавлением полиакрилонитрила, в присутствии которого выход жидких углеводородов C₅₊ достигал 91 г/м³ при конверсии СО 80%.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации № МК-7017.2015.3

Моделирование собственных дефектов в кристаллах CaF_2 и LaF_3 методом неэмпирической молекулярной динамики с использованием DFT+U

Чуклина Н.Г.^{1,2}, Мысовский А.С.^{1,2}

¹ИГХ СО РАН, Россия, г. Иркутск

²ИрНИТУ, г. Иркутск

В настоящее время одним из самых распространенных методов теоретического расчета структуры и свойств кристаллических материалов является теория функционала плотности (DFT) в сочетании с моделью периодической ячейки. Зонная структура, пространственное строение и различные дефекты в металлах, полупроводниках и диэлектриках относительно просто и достоверно могут быть рассчитаны этим методом. Есть, однако, класс материалов, для которых применение этого метода вызывает серьезные затруднения – это фторидные кристаллы. Дело в том, что метод DFT в приближениях LDA и GGA не способен описать стабильный ион F^- , и, соответственно, не дает и правильной локализации дырочных состояний во фторидных кристаллах.

В данной работе мы рассмотрели такие дефекты, как автолокализованные дырки (Vk-центры) и автолокализованные экситоны (АЛЭ) в кристаллах LaF_3 и CaF_2 . Для расчета этих дефектов правильная локализация дырочного состояния совершенно необходима. И чтобы добиться ее в периодическом расчете DFT, мы использовали приближение DFT+U для 2p-орбиталей ионов фтора. Зависимость результатов от параметров метода U и J будет подробно рассмотрена, в частности, на Рис. 1 показана зависимость энергии локализации дырки от U и J.

Далее было проведено моделирование молекулярной динамики Vk-центра и АЛЭ в кристаллах CaF_2 и LaF_2 в диапазоне температур от 50 до 450°C. Нас интересовали такие фундаментальные процессы, как диффузия Vk-центра и эволюция автолокализованного экситона. Установлено в частности, что прыжок Vk-центра вдоль его оси имеет существенно меньшую энергию активации, чем реориентация с разворотом на 90°. Смоделирована эволюция автолокализованного экситона, включая перестройки между различными его конфигурациями и его последующий распад.

Кинетика внутримолекулярного электронного переноса в разветвленных элементарганических соединениях

Чухманов Е.П.,¹ Игнатов С.К.,¹ Ермолаев Н.Л.,^{1,2} Разуваев А.Г.¹

¹ ННГУ, г. Нижний Новгород

² ИПФ РАН, г. Нижний Новгород

Внутримолекулярный электронный перенос в разветвленных элементарганических соединениях представляет собой явление, которое является основой функционирования фотосинтетических систем живых организмов и может быть использовано для создания принципиально новых приборов молекулярной электроники. Кинетика электронного переноса в подобных соединениях описывается на основе различных подходов, среди которых одной из наиболее простых и удобных является теория возмущений [1, 2] в сочетании с различными методами локализации состояний в олигомерной молекуле [3]. Данная работа посвящена изучению применимости теории возмущений для расчета констант скорости реакций электронного переноса и времен реакций электронного переноса в металлоорганических разветвленных молекулах. На основе теории возмущений разработана компьютерная программа для расчета электронных матричных элементов электронного переноса, констант и характерных времен переноса между локализованными состояниями, в качестве которых рассматриваются локализованные орбитали NBO молекулы. Рассмотрен класс элементарганических соединений переходных элементов на основе разветвленных полимеров гетероциклов пиррола, в которых электронный перенос может осуществляться по различным направлениям в зависимости от состояния реакционного центра и окружающей среды. Исследуемые структуры оптимизированы методом DFT (B3LYP/6-31G(d,p)), донорные и акцепторные состояния локализованы методом NBO. Константы скорости реакций электронного переноса и характерные времена процессов оценены для всех возможных переходов электрона на расстояние до 7 Å. Полученные результаты демонстрируют возможности осуществления электронного переноса по различным направлениям в разветвленной молекуле в зависимости от состояния молекулярного окружения.

1. Naleway C.A., Curtiss L.A., Miller J.R. *J. Phys. Chem.* 1991, **95**, 8434.
2. Liang C., Newton M.D. *J. Phys. Chem.* 1992, **96**, 2855.
3. Amini A., Harriman A. *J. Photochem. Photobiol. C.* 2003, **4** 155.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 14-03-00585, 16-03-00319)

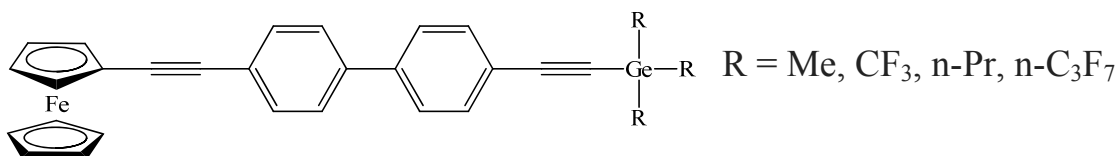
Внутримолекулярный перенос заряда в сопряженных перфторалкильных германийорганических соединениях

Ермолаев Н.Л.,^{1,2} Чухманов Е.П.², Логинова А.С.², Игнатов С.К.²

¹ ИПФ РАН, г. Нижний Новгород

² ННГУ, г. Нижний Новгород

Поиск органических полупроводниковых материалов, содержащих устойчивые электроноакцепторные центры, важен для создания устройств фотовольтаики, наноразмерной и молекулярной электроники. Среди них выделяется класс материалов на основе перфторалкильных германийорганических соединений, характеризующихся высокой устойчивостью к действию факторов окружающей среды и большим рабочим ресурсом. В настоящей работе квантовохимическим методом исследованы структурные, электронные и термодинамические характеристики, колебательные спектры и спектры электронного возбуждения недавно синтезированных соединений на основе 4-[трис(трифторметил)гермилэтинил]бифенила с триметилгермильными, трис(трифторметил)гермильными и ферроценильными заместителями:



Эти молекулы являются аналогами молекул, в которых ранее мы впервые продемонстрировали экспериментальными и теоретическими методами эффект внутримолекулярного переноса энергии и заряда на германийорганическую группу [Ermolaev, N.L. et al., *J. Organometal. Chem.* 2015, **797**, 83]. В соединениях, исследуемых в настоящей работе, аналогичный эффект может приводить к существенно более высокой степени переноса, что позволило бы, например, значительно увеличить эффективность устройств фотовольтаики. Электронный перенос в этих системах был изучен на основе расчета энергий электронного возбуждения и оптимизации структур возбужденных состояний. Расчеты проводились методом TD DFT (B3LYP/6-31G(d,p) и B3LYP/6-311G(2d,2p)) (изучены 20 низших синглетных и 20 триплетных состояний). Изменения структурных и электронных параметров при электронном возбуждении обсуждаются в докладе.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-03-00319)

Pd-катализируемые асимметрические реакции с применением нового *P,P*-бидентатного фосфино-амидофосфитного лиганда на основе (*R_a*)-BINOL и *N*-метил-1-(дифенилфосфино)этиламина

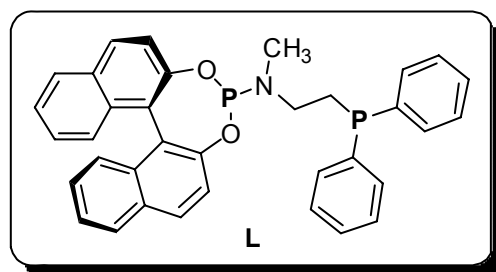
Чучелкин И.В.¹, Гаврилов К.Н.¹, Милюков В.А.²

1. РГУ имени С. А. Есенина, Рязань

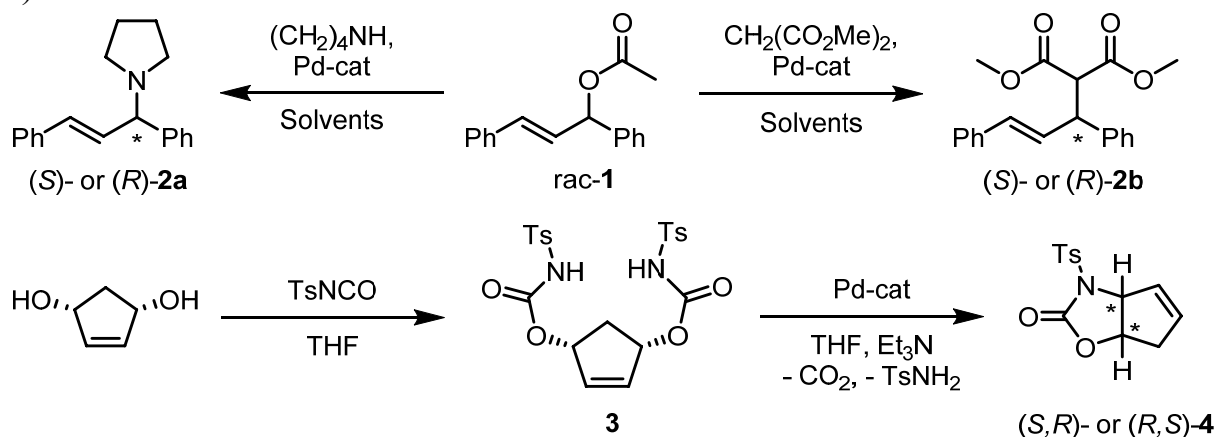
2. ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань

Асимметрический металлокомплексный катализ является одним из наиболее эффективных методов получения энантиоизбыточных соединений. При этом эффективность каталитических систем во многом определяется грамотным выбором соответствующих асимметрических индукторов, в первую очередь фосфорсодержащих. Большой интерес представляют гибридные *P,P*-бидентатные лиганды с двумя фосфорными центрами различного типа.

Нами получен новый гибридный фосфино-амидофосфит **L**, включающий фрагменты (*R_a*)-BINOL и *N*-метил-1-(дифенилфосфино)этиламина.



Асимметрический индуктор **L** был протестирован в Pd-катализируемых реакциях асимметрического аллильного замещения (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата (**1**) (до 60% *ee*) и десимметризации бискарбаматного производного мезо-циклопент-4-ен-1,3-диола (**3**) (до 73% *ee*).



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-3-50007).

Квантово-химическое моделирование механизма каталитической деоксигенации пропановой кислоты на частицах Pd

Шамсиев Р.С., Соколов И.Е.
МИРЭА, Москва

Интерес к реакции деоксигенации жирных кислот и их производных до углеводородов связан с тем, что этот процесс лежит в основе промышленных технологий получения биодизеля углеводородного состава из масел и жиров, одного из видов возобновляемого сырья. Ранее проведенные теоретические исследования основных направлений деоксигенации – декарбоксилирования (А) и декарбонилирования (Б) на палладиевых частицах показали, что в адсорбированной на активном центре молекуле C_2H_5COOH (как модели жирных кислот) могут последовательно протекать стадии разрыва связей С–Н и С–С. В результате чего на активном центре образуется $COOH$ -фрагмент, превращения которого определяют протекание того или иного направления.

В настоящей работе в рамках скалярно-релятивистского приближения метода DFT-PBE и с использованием полноэлектронного базисного набора L11 проведено расширенное моделирование механизма направлений каталитической деоксигенации пропановой кислоты. В качестве модели катализатора (Z) выбран гидрид кластера палладия $Pd_{13}(H)_2$, имеющего икосаэдрическую структуру.

Как показало моделирование энергетически предпочтительный путь для направления А включает в себя следующие стадии: адсорбцию молекулы кислоты, формирование на активном центре пропаноат-иона, разрыв связи С–Н в лимитирующей стадии ($\Delta^\ddagger G_{623} = 21.7$ ккал/моль) с формированием интермедиата $Z(CH_2CH_2COO^*)$ и последующий его распад по связи С–С с образованием CO_2 . Оптимальный маршрут для направления Б связан с формированием в лимитирующей стадии ($\Delta^\ddagger G_{623} = 21.8$ ккал/моль) интермедиата $Z(CH_3CH_2CO^*)$ и распадом фрагмента $CH_3CH_2CO^*$ по связи С–С. Маршруты, связанные с формированием диолов или их фрагментов $Z(C_2H_5C(OH)_2^*)$, по кинетическим причинам маловероятны.

Несмотря на то, что направления А и Б имеют различный набор интермедиатов (при этом заметно отличающиеся по энергии) итоговые свободные энергии активации очень близки, что может объяснять наблюдаемое в эксперименте образование продуктов, характерных для обоих направлений деоксигенации жирных кислот.

Исследование выполнено при поддержке РФФИ (грант № 16-33-60190).

Моделирование методом DFT адсорбционного взаимодействия молекул фенилацетилена и стирола с палладием

Шамсиев Р.С., Данилов Ф.О.
МИРЭА, Москва

Одной из актуальных задач каталитической химии является очистка стирола (СТ) от примесных количеств фенилацетилена (ФА). Традиционно эти примеси очищают гидрированием в присутствии палладиевых катализаторов, нанесенных на различные носители. Для селективного гидрирования необходимо, чтобы молекулы ФА связывались с активным центром катализатора прочнее, чем молекулы СТ. Известно, что прочность связывания молекул реагента с поверхностью катализатора, в основном, определяется адсорбционными возможностями активного центра.

В настоящей работе в рамках скалярно-релятивистского приближения метода DFT-PBE и полноэлектронного базисного набора L11 проведено квантово-химическое моделирование взаимодействия молекул ФА и СТ с палладиевой поверхностью. В качестве модели палладиевого катализатора рассматривался кластер Pd₂₁, расположение атомов на поверхности которого близко к их относительному положению на грани {111}.

Как показало моделирование, формирование адсорбционных комплексов ФА и СТ с палладиевым кластером протекает безбарьерно. Молекула ФА может взаимодействовать с Pd₂₁ как с участием фенильного кольца, так и без. Изменение энергии Гиббса адсорбции для этих вариантов достигает величин -53 и -45 ккал/моль соответственно. Присутствие на поверхности Pd₂₁ двух атомов водорода уменьшает величину $\Delta_{\text{ads}}G_{298}$ до -38 ккал/моль, при этом взаимодействие фенильного кольца с поверхностью металла становится маловероятным.

В случае молекулы СТ, взаимодействие с частицей Pd₂₁ осуществляется в единственно возможном варианте – с участием ароматического фрагмента. Свободная энергия в процессе адсорбции молекулы СТ понижается на 41 ккал/моль, что на 14 ккал/моль меньше аналогичной величины для молекулы ФА. А на гидриде Pd₂₁(H)₂ величина $\Delta_{\text{ads}}G_{298}$ для молекулы стирола уменьшается до -31 ккал/моль. Тем не менее, селективный характер адсорбции молекул ФА у кластера палладия сохраняется.

Исследование выполнено при поддержке РФФИ (грант № 16-33-60190).

Кобальтсодержащий сульфатированный оксид алюминия в каталитическом алкилировании бензола олефинами

Шилина М.И., Кротова И.Н., Бойченко А.Н.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва

Катализаторы на основе сульфатированного оксида алюминия и переходных металлов подгруппы железа эффективны при получении линейных алкилбензолов путем алкилирования бензола длинноцепочечными олефинами [1]. Целью данной работы явилось выявление взаимосвязи каталитической активности модифицированного кобальтом сульфатированного оксида алюминия и состоянием атома переходного металла на поверхности катализатора. Синтез каталитических систем проводили методом пропитки по влагоемкости сульфатированного γ - Al_2O_3 водными растворами нитрата кобальта разной концентрации. Содержание кобальта в полученных образцах варьировалось в диапазоне 0,1-2% масс. Активность катализаторов тестировали в реакции жидкофазного алкилирования бензола октенем-1 в температурном диапазоне 295-348 К.

Установлено, что основными продуктами реакции с выходом около 90% являются линейные моноалкилбензолы: 4-фенилоктан, 3-фенилоктан, 2-фенилоктан. Кинетика реакции на каталитической системе $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ описывается кинетическим уравнением первого порядка по олефину. Зависимость активности катализаторов $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ от содержания кобальта носит экстремальный характер, максимум соответствует содержанию кобальта 0,3-0,5 % масс. Эффективная энергия активации реакции на $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ составляет 40 ± 3 кДж/моль и снижается до 31 ± 3 кДж/моль в присутствии модифицированного кобальтом сульфатированного оксида алюминия.

Методом ИК фурье спектроскопии диффузного отражения с участием тестовых молекул-зондов (пиридин, монооксид углерода) обнаружено, что при сульфатировании оксида алюминия наблюдается значительный рост числа Бренстедовских кислотных центров и повышение силы кислотных центров Льюиса. Электронное состояние кобальта на поверхности сульфатированного Al_2O_3 , по данным ИК спектроскопии адсорбированного СО и рентгенофотоэлектронной спектроскопии близко к состоянию изолированных катионов металлов в цеолитах. Методом электронной спектроскопии диффузного отражения показано, что активным центром на поверхности каталитической системы $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ является Co^{2+} в тетраэдрическом окружении.

1. Ланин С.Н., Банных А.А., Власенко Е.В., Кротова И.Н., Обрезков О.Н., Шилина М.И. // Журнал физической химии. 2016, №12

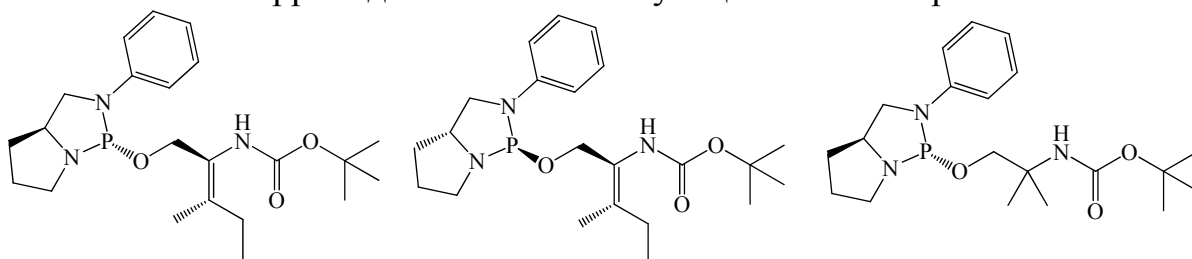
Новые *P**-монодентатные диамидофосфитны на основе *N*-вос-1,2-аминоспиртов

Ширяев А.А.¹, Грошкин Н.Н.², Новиков И.М.²

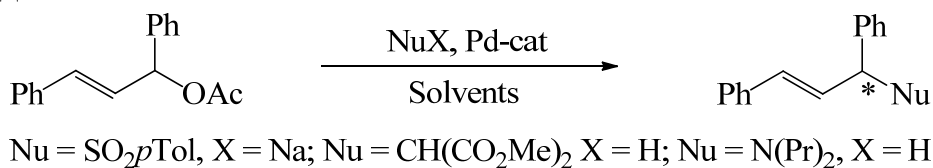
1. РГРТУ, Рязань

2. РГУ имени С.А. Есенина, Рязань

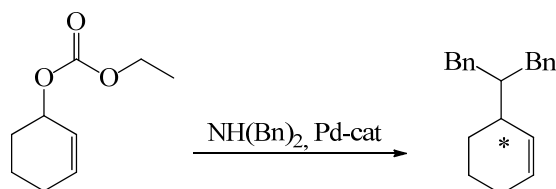
Путем одностадийного фосфорилирования была получена серия новых *P**-монодентатных диамидофосфитных лигандов. Исходные реагенты легко и с высоким выходом получают из доступных (*S*)-2-анилинометилпирролидина и соответствующих аминоспиртов:



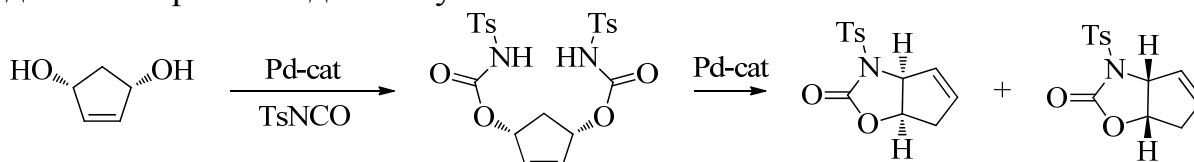
Полностью охарактеризованные лиганды были протестированы в Pd-катализируемом асимметрическом катализе. В аллильном замещении с использованием (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата в качестве субстрата достигнуто до 98 *ee*:



В аллильном аминировании циклогекс-2-енилкарбоната дибензиламином достигнут 61 % энантиомерного избытка.



В десимметризации *N,N'*-дитозил-мезо-циклопент-4-ен-1,3-диолбискарбамата достигнуто 86% *ee*:



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-00396-а).

Физические свойства пленок углерода, полученных при пиролизе метана в электрическом поле

С.К.Брантов, А.Н.Терещенко, Э.А.Штейнман, Е.Б.Якимов¹

ИФТТ РАН, г.Черноголовка

¹⁾ ИПТМ РАН, г.Черноголовка

Способ синтеза CNF на подложке кремния при термической диссоциации метана в электрическом поле не позволяет получать компактные алмазные пленки со столбчатой структурой, но результатом его применения является получение композиционных углеродных структур значительной площади и толщины. В составе композита содержится до 38% vol. кластеров размерами ~ 3-5 nm со структурой, предположительно, лонсдейлита. Данные фото- и катодной люминесценции совпадают и демонстрируют пик интенсивности на длине волны 420 nm.

При нагреве от комнатной температуры до 570 К зависимость проводимости CNF соответствует поведению традиционного пиролитического графита. При превышении указанной температуры материал ведет себя как полупроводник, причем можно четко выделить 2 температурных интервала, в которых наблюдается значительное снижение электросопротивления при увеличении температуры.

Совокупность представленных данных позволяет сделать основной вывод: CNF не является полупроводником в классическом смысле, но обладает терморезистивными свойствами. Материал содержит структурные компоненты, проводимость которых резко увеличивается при нагреве и создает видимость полупроводникового поведения композита. Непрозрачность для света в широкой спектральной области (до 20 мкм) исключает возможность отнесения этого материала к классу полупроводников.

Влияние модификации поверхности нанокристаллического TiO_2 оксидом кремния на его термическую стабильность

Шуваракова Е.И.^{1,2}, Бедило А.Ф.^{1,2}, Володин А.М.¹

1. ИК СО РАН, Новосибирск
2. НТИ МГУДТ, Новосибирск

Применение нанокристаллических оксидов в качестве прекурсоров для синтеза новых наноматериалов с сохранением размеров исходных наночастиц представляет значительный интерес для получения нанокристаллических материалов, которые трудно получать в наноразмерной форме другими методами. Основной проблемой при этом является спекание и рост размеров наночастиц при протекании топочимических реакций при повышенных температурах. Недавно нами была показана возможность использования пористого углеродного покрытия для предотвращения спекания нанокристаллических оксидов магния, алюминия и титана [1]. В настоящей работе была изучена возможность использования нанесения небольших количеств SiO_2 для предотвращения спекания нанокристаллического TiO_2 и его влияние на состояние электроноакцепторных центров поверхности TiO_2 .

Было показано, что независимо от источника кремния (тетраэтоксисилан или олигометилгидридсилаксан) нанесение уже 2% Si предотвращало спекание TiO_2 вплоть до температуры прокалики 800°C , сохраняя размер наночастиц анатаза менее 10 нм и высокую удельную поверхность. При этом полностью предотвращалось превращение фазы анатаза в рутил, в то время как исходный образец TiO_2 в таких условиях почти полностью превращался в рутил со значительным ростом размеров частиц и падением удельной поверхности более чем на порядок.

Для определения доступности активных центров поверхности TiO_2 после нанесения кремния, исследовали электроноакцепторные центры поверхности TiO_2 методом ЭПР по ионизации молекул перилена. При этом на поверхности SiO_2 такие центры отсутствуют. Было показано, что нанесение 2% Si приводит к сохранению концентрации электроноакцепторных центров $\sim 4 \times 10^{18}$ центров/г при прокалке вплоть до температуры 800°C , когда на поверхности чистого TiO_2 такие центры исчезали полностью в результате спекания и превращения в рутил.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 16-13-10168).

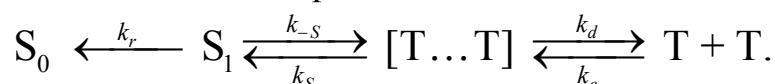
[1] А.М. Володин, А.Ф. Бедило, И.В. Мишаков, В.И. Зайковский, А.А. Ведягин, Р.М. Кенжин, В.О. Стояновский, К.С. Голохваст. Российские нанотехнологии, 9, 78-82 (2014).

Особенности кинетики аннигиляции Т-экситонов в кристаллических и нано-структурированных средах на малых временах.

Шушин А.И.
ИХФ РАН, Москва

Осуществлен теоретический анализ кинетики аннигиляции триплетных (Т)-экситонов в молекулярных кристаллических, нано-кристаллических и аморфных средах. Особое внимание уделено строгому описанию эффекта относительной миграции экситонов.

Механизм аннигиляции определяется схемой



В предложенной схеме была учтена спиновая селективность аннигиляции в клетке, т. е. предполагалось, что скорость аннигиляции k_S отлична от нуля только в синглетном (S) состоянии [ТТ] - пары. Предполагалось также, что захват пар изолированных Т-экситонов в связанное состояние (состояние [Т...Т] – клетки) является диффузионно-ассистированным процессом.

В рамках предложенной модели выведено достаточно простое выражение для зависящей от времени заселенности $n_{S_1}(t)$ состояния S_1 , которая определяет экспериментально наблюдаемую временную зависимость интенсивности флуоресценции: $I_1(t) \equiv I_{S_1 \rightarrow S_0}(t) \propto n_{S_1}(t)$. Важным предсказанием модели является медленное убывание $I_1(t)$ на больших временах: $I_1(t) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} t^{-3/2}$, согласующееся с экспериментально найденным.

Полученное выражение позволило воспроизвести ранее измеренные другими авторами экспериментальные зависимости $I_1(t)$ для ряда молекулярных кристаллов и аморфных твердых тел. Подгонка теоретических зависимостей $I_1(t)$ дала возможность определить значения характерных скоростей процесса, указанных на схеме.

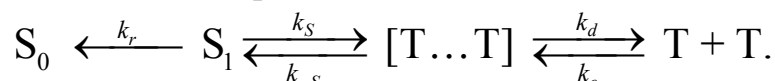
Анализ полученных таким образом результатов показал, что при переходе от кристаллической формы исследованных органических твердых тел к аморфным заметно увеличивается скорость распада k_{-S} и, в конечном счете, выход независимо диффундирующих пар, определяющих амплитуду асимптотики $I_1(t) \propto t^{-3/2}$.

Характерные асимптотические свойства кинетики аннигиляции Т-экситонов на малых временах в органических твердых телах.

Шушин А.И., Чайкина Ю.А., Кожушнер М.А.
ИХФ РАН, Москва

Проанализированы особенности кинетики аннигиляции триплетных (Т)-экситонов в молекулярных кристаллических, нано-кристаллических и аморфных средах в пространствах различной размерности. Особое внимание уделено строгому описанию эффекта относительной миграции экситонов в том числе в низкоразмерных пространствах ($n = 1,2$).

Механизм аннигиляции определяется схемой



В предложенной схеме была учтена спиновая селективность аннигиляции в клетке, т. е. предполагалось, что скорость аннигиляции k_{-S} отлична от нуля только в синглетном (S) состоянии [ТТ] - пары. Предполагалось также, что захват пар изолированных Т-экситонов в связанное состояние (состояние [Т...Т] – клетки) является диффузионно-ассистируемым процессом. В рамках развитого подхода модели выведено простое выражение для зависящей от времени заселенности $n_{S_1}(t)$ состояния S_1 , определяющее наблюдаемую зависимость интенсивности флуоресценции от времени: $I_1(t) \equiv I_{S_1 \rightarrow S_0}(t) \propto n_{S_1}(t)$.

Выражение позволило сделать вывод, что размерность пространства проявляется в основном в особенностях относительной диффузии Т – экситонов, которая определяет форму долговременной зависимости кинетики $I_1(t)$. В трехмерном пространстве $I_1(t) \propto 1/t^{3/2}$, в двумерном пространстве $I_1(t) \propto 1/t$, а одномерном пространстве мы получаем $I_1(t) \propto 1/t^{3/2}$ для высокой скорости аннигиляции и $I_1(t) \propto 1/t^{1/2}$ - для низкой.

Влияние аннелированных колец на ход ядерно-химического синтеза 1,4-дiazиниевых производных

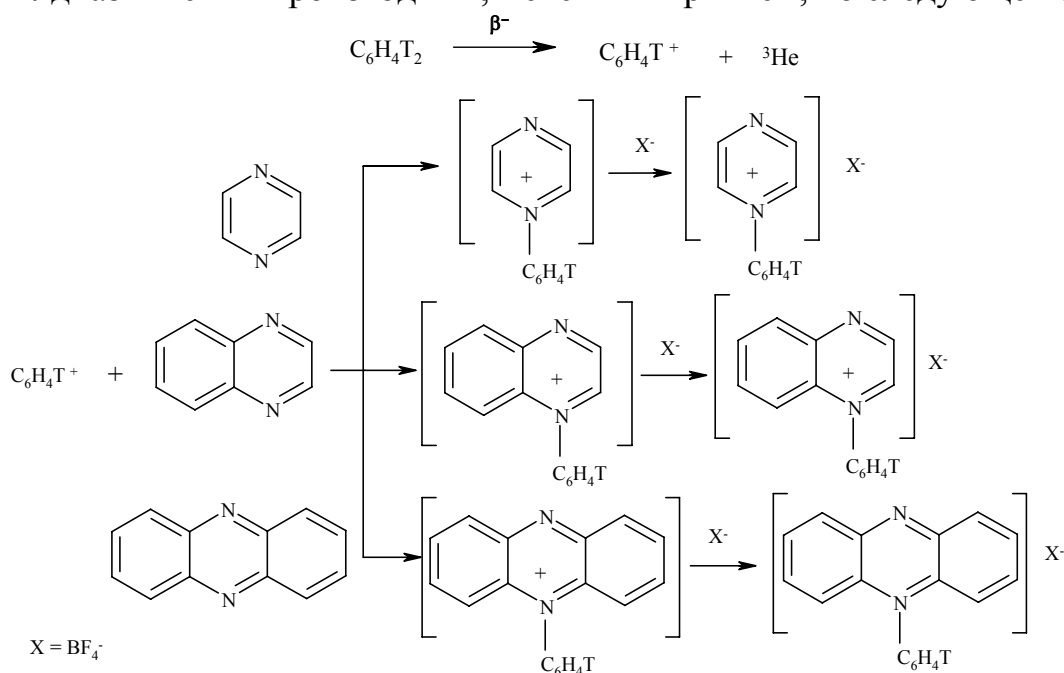
Щетина Н.Е.¹, Аврорин В.В.², Бадун Г.А.³

¹ ЕНИ ПГНИУ, г. Пермь

² СПбГУ, г. Санкт-Петербург

³ МГУ, г. Москва

Интерес к 1,4-дiazинам сохраняется крайне высоким, это связано, главным образом, с тем, что пиразиновая система и ее производные являются фрагментами многих биологически важных соединений и медицинских препаратов. В настоящее время прогресс в области биохимии, молекулярной биологии и генетики, а также практической медицины во многом определяется возможностью широкого использования радиоактивных биологических маркеров (в частности, тритиевых), позволяющих проводить детальные и высокочувствительные исследования механизмов химических и биохимических процессов в живых организмах, установление путей метаболизма природных и синтетических лекарственных препаратов. Применение ядерно-химического метода, основанного на генерировании свободных нуклеогенных фенил-катионов, дает уникальную возможность осуществления одностадийного синтеза труднодоступных *N*-фенилдiazиниевых производных, меченных тритием, по следующей схеме:



Теоретически и экспериментально показана зависимость ядерно-химического синтеза от наличия аннелированных колец в 1,4-дiazине.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (базовая часть).

Исследование электрофизических характеристик полимерных материалов, армированных углеродными нанотрубками

Запорожкова И.В., Белоненко М.Б., Элбакян Л.С.

Волгоградский государственный университет, Волгоград

Полимеры на основе сложных эфиров метакриловой кислоты широко используются в качестве материала твердотельной электроники. Были изготовлены образцы диаметром 20 мм и толщиной от 0.5 до 1.5 мм с добавлением различного количества углеродных нанотрубок. Образцы для стабилизации их свойств выдерживались при $t = 100^\circ\text{C}$ в течение нескольких часов. Для измерения проводимости к полученным образцам прикладывалась разность потенциалов в диапазоне от -1 В до 20 В с частотами 200 кГц, 300 кГц и 400 кГц. Разность потенциалов создавалась с помощью двух металлических электродов, между которыми зажимался исследуемый образец. Обнаружена нелинейная зависимость проводимости от приложенного напряжения для различных частот. Результаты представлены на рис. 1.

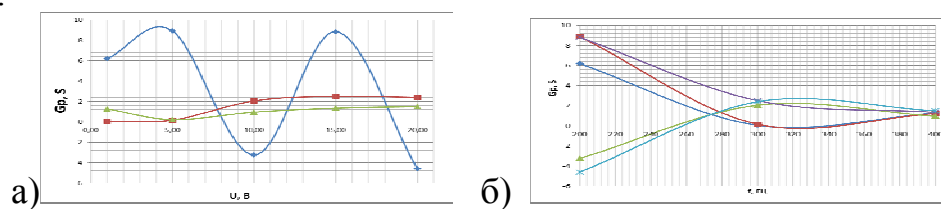


Рис. 1. а) Проводимость материала при различных значениях разности потенциала для частот 200 кГц график синего цвета, 300 кГц график красного цвета и 400 кГц график зеленого цвета; б) Зависимость проводимости материала от частоты, для 1В (синий график), 5В (красный график), 10В (зеленый график), 15В (фиолетовый график), 20В (голубой график).

Анализ полученных зависимостей проводимости от напряжения и частоты обнаружил, что амплитуда первой гармоники тока с ростом амплитуды переменного поля испытывает сложные убывающие осцилляции. Это дает возможность в широком интервале значений управлять амплитудой данной гармоники с помощью переменного электрического поля. Полученные результаты позволяют прогнозировать возможность применения нанокompозитов на основе СМЭЭМК, допированных углеродными нанотрубками, в качестве материалов приборов наноэлектроники с изменяющимися электрофизическими характеристиками.

Нанокompозиты на основе эфиров метакриловой кислоты, армированных углеродными нанотрубками.

И.В. Запороцкова, Л.С. Элбакян

Волгоградский государственный университет, Волгоград

В работе рассмотрен полимерный материал на основе сложных эфиров метакриловой кислоты (основными компонентами являются метакриловая кислота, метилметакрилат и бутилметакрилат). Была подготовлена серия образцов (размерами 15x10x5мм) с различным процентным содержанием УНТ (0,01-0,05 мас.%) и образец сравнения без УНТ (0 мас. %).

Были выполнены испытания для определения некоторых наиболее значимых физико-механических характеристик полимерного композита, а именно, определены твердость, предельная допустимая нагрузка и механическая прочность материала (табл.1).

Табл.1. Значения твердости, максимально допустимой нагрузки и разрушающего напряжения композитных образцов на основе ММА с различным процентным содержанием углеродных нанотрубок, σ – среднее квадратичное отклонение

Содержание УНТ в полимере, %	0	0,01	0,03	0,05
Твердость $\pm\sigma$, НРС 45к/мм ²	39 \pm 4	44 \pm 2	52 \pm 4	68 \pm 2
Содержание УНТ в полимере, %	0	0,01	0,03	0,05
Максимально допустимая нагрузка F, Н	62,15	64,83	69,20	73,48
Разрушающее напряжение при сжатии $\sigma_{ср}$, МПа	0,041	0,043	0,046	0,049

Анализ результатов позволил сделать вывод о том, что введение УНТ в общий объем полимерной матрицы в объеме 0,05 % по массе обеспечивает существенное улучшение эксплуатационных характеристик полимерного материала без критического ухудшения его цветовой характеристики.

Новые каталитические и адсорбционные технологии переработки углеводородного сырья.

Турабджанов С.М.¹, Гуломов Ш.Т.², Насуллаев Х.А.², Юнусов М.П.²

¹Ташкентский химико –технологический институт, Ташкент, Узбекистан

²Узбекский научно-исследовательский химико-фармацевтический институт им.А.Султанова, Ташкент, Узбекистан.

В последние годы резко возросли требования к экологической безопасности и эксплуатационным свойствам товарных нефтепродуктов, технологических газов и природного газа, подаваемого в газопроводы, на фоне увеличения доли высокосернистого сырья. В связи с этим нами разработаны следующие каталитические и адсорбционные системы для улучшения качества природного газа, топлив и масел.

1). Гидроочистка природных и попутных газов с высоким содержанием CO₂ на Fe-Ni-Mo и Fe-Co-Mo катализаторах, адаптированных к сырью Мубарекского ГПЗ, обеспечит снижение содержания меркаптанов в товарном газе до новых жестких требований (0,015 г/м³). Сопоставлена текстура, фазовый состав, дисперсность активной фазы и поверхностные свойства катализаторов в оксидной и сульфидированной форме, приготовленных последовательной пропиткой носителей соединениями металлов VI и VIII групп Периодической системы, однократной пропиткой растворами гетерополисоединений 6-го ряда и «поверхностной сборкой» через стадию формирования промежуточных хелатных комплексов. Варьированием температуры (300 - 350оС), давления (0.01- 2 МПа), и объемной скорости природного газа (2000-5000 час⁻¹) найдены условия для снижения содержания меркаптановой серы с 0.005 % до 0.00001 %.

2). Удаление воды из технологических углеводородных газов. Разработан способ синтеза адсорбента, основанный на перекристаллизации Ангреновского каолина в цеолит NaA в сильно щелочной среде в гранулах, без применения связующего. Получены цеолитные адсорбенты, сорбционная емкость которых по парам воды достигала 25-30 г/100 г сорбента, что сопоставимо с показателями импортных цеолитов.

3). Повышение качества товарных продуктов и экономической эффективности при переработке жидкого углеводородного сырья. Приведены результаты мониторинга опытно-промышленных испытаний триметаллического Co-Ni-Mo катализатора гидроочистки, и Ni-Mo катализатора гидродеароматизации позволяющие получать базовые масла повышенного качества. Обсуждена роль размерного фактора в формировании активной фазы Ni-Mo и Ni-Mo-W катализаторов с точки зрения активности и стабильности в насыщении водородом три- и бициклических ароматических углеводородов. Выявлено, что разработанные катализаторы обеспечивают производство авиакеросина Jet A-1 и масел II группы по классификации API.

Метод построения и исследования сложных многоатомных структур, основанный на использовании шаблонов

М.Ю. Юрьев¹, А.С. Мысовский^{1,2}

¹Иркутский национальный исследовательский технический университет, г. Иркутск

²Институт геохимии имени А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск

Мы предлагаем новый метод поиска и построения сложных многоатомных структур, основанный на применении шаблонов. Новому методу можно дать сокращенное английское название PASS – Pattern Assisted Structure Search. Работу алгоритма, реализующего новый метод, можно представить как последовательность операций «поиска и замены», выполняемых над группами атомов в многоатомной системе по заданным структурным шаблонам.

Структурным шаблоном мы называем набор данных, необходимый и достаточный для поиска в структуре вещества определенных фрагментов с учетом заранее заданного пространственного расположения атомов, длин связей и углов между ними, а также для анализа или модификации данных фрагментов.

В данной работе показана применимость шаблонного метода для построения углеродных наноструктур, а именно, фуллеренов и наноторов. Новый метод позволил построить наноторы малого размера, неизвестные ранее. Впервые построена корреляционная зависимость между числом атомов нанотора и энергией кривизны, приходящейся на один атом (рис.1). Энергией кривизны называется величина $E_C = (E_{\text{nano}} - E_{\text{graphene}}) / N$, то есть разность полных энергий углеродной наночастицы и листа графена с тем же числом атомов N , отнесенная на один атом. Установлено, что для наноторов эта величина имеет вид зависимости приблизительно $N^{-1.3}$, в то время как для фуллеренов наблюдается зависимость вида N^{-1} .

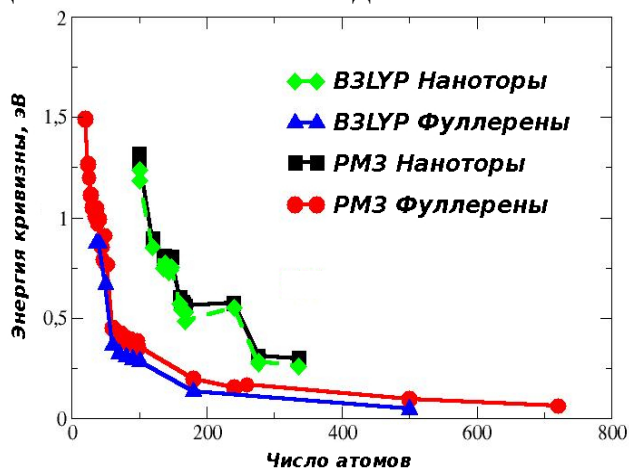


Рис. 1. Зависимость энергии кривизны наноторов от числа атомов

Перспективы научных организаций в Российской Федерации

Иванов П.Л.
ИСПМ РАН, Москва

По мнению большинства экономических аналитиков, современная мировая экономика находится в нижней точке цикла Кондратьева, то есть в ближайшее время последует экономический подъем. С другой стороны, в мировой экономике наблюдается заметное смещение вклада инновационной составляющей в общую долю бюджета развитых стран. Особое место в этой составляющей занимают «подрывные» и «прорывные» технологии. К сожалению, необходимо признать, что РФ упустила лидерство по научным разработкам и даже выпала из первой десятки по этому показателю. Текущая экономическая ситуация (низкая цена на нефть) существенно сократила возможности и перспективы финансирования научных учреждений и повлекла целевое перераспределение средств, что в перспективе перетрансформируется в реформирование отрасли.

В последнее десятилетие роль университетов и научных организаций в мире меняется, а привычные функции (образовательная и научная) дополняются бизнес (предпринимательской) функцией, реализуя которую, организации становятся лидерами и центрами новых технологических отраслей, внося определяющий вклад в глобальную конкурентоспособность страны.

В РФ сейчас идет активная дискуссия по вопросу стратегического развития научной отрасли. При этом основной «крен» склоняется к формированию университетов уровня 3.0 и 4.0 (американская модель), то есть созданию «технопарков». В РФ уже созданы по этому проекту технопарк «Сколково» и др. Статус университета 3.0 присвоен МГУ, «ФизТеху» и др. При этом перспектива академических организаций остаётся неясной. С большой долей вероятности можно утверждать, что последует профильное соединение институтов РАН с последующим внедрением в тематический Технопарк или Университет 3.0.

В докладе анализируются последствия предлагаемой Правительством РФ модели развития, оцениваются её существенные недостатки, не учитывающие инвестиционный климат, предпринимательскую активность, инфраструктуру и экономическую ситуацию, а также другие специфические аспекты.

В работе оценивается возможность сохранения индивидуальности институтов РАН за счет освоения и внедрения методики прогнозирования развития технологических систем в определенном периоде и осуществление интеллектуальных разработок с последующим их внедрением. При этом должен быть сформирован штат продвижения и управления разработками.

Механизм и энергетика элементарного акта реакций присоединения синглетного молекулярного диоксида к стиролу и его производным

*Бреславская Н.Н., Долин С.П., Михайлова Т.Ю., Марков А.А., Моисеева Н.И.,
Гехман А.Е.*
ИОНХ РАН, Москва

Изучены возможные каналы реакции окисления стирола и его метильных и фенильного производных с участием молекулярного диоксида в его низшем синглетном состоянии. Получен вывод о многоканальном характере указанных реакций во всех случаях. Найдены и проанализированы все возможные продукты этих реакций. Полученные результаты качественно объясняют наблюдаемую на опыте относительно невысокую (не выше 70%) селективность реакций во всех системах, где основным продуктом являются диокситеновые формы.

Исследование жизнеспособности эмбрионов мыши после воздействия на них фемтосекундного лазерного излучения различной интенсивности

*Костров А.Н.¹, Залесский А.Д.¹, Осыченко А.А.¹, Рябова А.В.²,
Кривохарченко А.С.¹, Надточенко В.А.¹*

1. ИХФ РАН, Москва;

2. ИОФ РАН, Москва;

Доимплантационное развитие млекопитающих – сложный процесс, изучение которого является важной фундаментальной задачей. Манипуляции с ранними эмбрионами млекопитающих – один из наиболее эффективных и значимых методов изучения доимплантационного развития. Основными тенденциями в данной области исследования является разработка методов неинвазивной лазерной хирургии и манипулирования клетками и эмбрионами. Появление в руках экспериментатора микроманипуляционных инструментальных средств для работы с единичной клеткой, дающее возможность активно вмешиваться в ее функционирование, не нанося ей значительных повреждений, было одним из самых важных условий экспериментального развития этих исследований. При помощи лазера на данный момент успешно осуществляется инактивация ядра ооцитов и бластомеров, выполняется слияние бластомеров внутри эмбриона.

В ряде работ по лазерной нанохирургии на доимплантационных эмбрионах показано, что жизнеспособность эмбрионов после различных воздействий пико- и фемтосекундным лазером остается относительно высока. Однако детального исследования жизнеспособности и развития эмбрионов после воздействия лазерного излучения различной интенсивности еще не было проведено. В данной работе проводится исследование жизнеспособности эмбрионов мыши после фемтосекундного лазерного воздействия различной интенсивности. Произведено исследование развития и качества эмбрионов после воздействия фемтосекундным лазером в случаях слияния и не слияния бластомеров.

Лазерное воздействие проводили с помощью фемтосекундного титан-сапфирового лазера Mai Tai (Spectra Physics) с длиной волны 780 нм. Длительность импульса составляла 100 фс, частота следования импульсов 80 МГц. Лазерный луч фокусировался в зону контакта двух бластомеров. Для оценки эффекта использовалось лазерное излучение с различными параметрами энергии импульса (от 0,3 до 2 нДж) и времени воздействия (от 15 до 60 мс). Каждая исследуемая группа состояла из 20 эмбрионов. Для того, чтобы идентифицировать полярные тельца, использовался метод окраски ДНК флуоресцентным красителем Hoechst. Результаты наблюдений были поделены на 4 группы: 1) Слияние бластомеров; 2) Морфологических изменений не произошло; 3) Деградация одного из бластомеров; 4) Деградация обоих бластомеров. Составлена таблица полученных результатов.