

ТУАПСЕ 2017

Современная химическая физика

XXIX Симпозиум



сборник
тезисов

17 - 28 сентября 2017 года
Пансионат «Маяк», г. Туапсе

УВАЖАЕМЫЕ УЧАСТНИКИ XXIX СИМПОЗИУМА «СОВРЕМЕННАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА»!

В двадцать девятый 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 XXIX 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 № 17-03-20360

ОРГКОМИТЕТ

Председатель, Директор

проф. Шуб Б.Р.

Председатель программного комитета

акад. Бучаченко А.Л.

Члены организационного и программного комитетов

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.
д.ф.-м.н. Медведев С.П.
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.
проф. Флид В.Р.
акад. Цветков Ю.Д.
проф. Цодиков М.В.
проф. Шушин А.И.

Рабочая группа

Гатин А.К. (ученый секретарь)
Сарвадий С.Ю.
Шарова М.В.

Конкурсная комиссия

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

ПРОГРАММА СИМПОЗИУМА

17 СЕНТЯБРЯ, ВОСКРЕСЕНЬЕ

Заезд участников. Регистрация.

18 СЕНТЯБРЯ, ПОНЕДЕЛЬНИК

Утренняя сессия

Ведущий: проф. Шуб Б.Р.

10.00 Открытие Симпозиума

10.30 **Цодиков Марк Вениаминович** «Особенности структуры и каталитической активности пористых мембранно-каталитических систем в процессах получения водородсодержащего газа»

11.10 **Васютинский Олег Святославович** «Двухфотонная фемтосекундная спектроскопия биологических молекул»

Вечерняя сессия

Биохимическая физика

Ведущий: академик Бучаченко А.Л.

16.00 **Немухин Александр Владимирович** «Молекулярные механизмы формирования и разрушения хромофоров в цветных белках»

16.40 **Летута Ульяна Григорьевна** "Магниточувствительность бактерий *E. coli*"

16.55 **Хренова Мария Григорьевна** "Молекулярный механизм гидролиза антибиотиков металло- β -лактамазами"

17.10 **Королев Дмитрий Владимирович** "Исследование эффективности различных способов аминирования магнитных наночастиц для медицинского применения"

17.25 **Костюкевич Юрий Иродионович** "Структурные исследования биомакромолекул методами масс-спектрометрии сверхвысокого разрешения"

17.40 **Никольский Виктор Михайлович** "Биоразлагаемые комплексоны. Влияние оптической изомерии на их кислотно-основные характеристики"

19 СЕНТЯБРЯ, ВТОРНИК

Утренняя сессия

нанохимия, нанофизика и нанотехнологии

Ведущий: проф. Кожушнер М.А.

9.00 **Трахтенберг Леонид Израйлевич** «Проводящие, оптические и сенсорные свойства бинарных наноструктурированных металлоксидных систем»

9.40 **Шушин Анатолий Иванович** "Кинетика распада возбужденного синглетного состояния в органических полупроводниках. Проявление миграции T-экситонов."

9.55 **Бричкин Сергей Борисович** "Фотоактивация люминесценции коллоидных квантовых точек и мерцание их флуоресценции"

10.10 **Лебедев Николай Геннадьевич** "Квантовая модель однодоменного магнитомягкого ферромагнетика"

10.25 Перерыв

10.35 **Трубина Светлана Владимировна** "Новый гибридный материал Vi(III)@MIL-101 на основе мезопористого координационного полимера. Структура, свойства."

10.50 **Шмыглева Любовь Вячеславовна** "Влияние природы оксидного носителя рабочего электрода на свойства потенциометрических сенсоров на водород и монооксид углерода"

11.05 **Некрасов Виктор Михайлович** "Необычная региоселективность C1-C70(CF₃)₁₀ в реакции Дильса—Альдера"

11.20 **Васильков Александр Юрьевич** "Гибридные материалы медицинского назначения: металло-паровой синтез, строение и свойства"

Вечерняя сессия

нанохимия, нанофизика и нанотехнологии

Ведущий: к.ф.-м.н. Кожевин В.М.

16.00 **Товбин Юрий Константинович** «Ограничения классической термодинамики»

16.40 **Эренбург Симон Борисович** "Диффузия и деформации в гетеросистемах со сверхрешетками GaN/AlN"

16.55 **Зайцева Елена Сергеевна** "Расчет поверхностного натяжения жидких и твердых чистых металлов и их сплавов"

17.10 **Маковийчук Мирослав Иванович** "Дефектно примесный фликкер-шумовой метод информационного анализа в микро- и нанотехнологии"

17.25 **Григорьева Татьяна Федоровна** "Механохимическое получение карбидов титана и гафния"

17.50 **Григорьева Татьяна Федоровна** "Механохимическое получение ультрадисперсных порошков Si, Ge, Cu, Ag"

20 СЕНТЯБРЯ, СРЕДА

Утренняя сессия

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

1. **Абдрашитов Георгий Олегович** "Получение и каталитические свойства ферромагнитных биметаллических наночастиц на основе кобальта"

2. **Берестнева Юлия Васильевна** "Графеноподобные частицы из терморасширенного графита на основе тройного соинтеркалата нитрата графита"

3. **Бричкин Сергей Борисович** "Влияние фото- и термо-активации CdSe-ядер на люминесцентные свойства коллоидных квантовых точек CdSe@CdS"

4. **Вдовиченко Артём Юрьевич** "Особенности процесса формирования нанокмполитов поли-п-ксилилена и серебра"

5. **Волков Владимир Тимофеевич** "Большое положительное магнитосопротивление в модифицированном графене в поле до 0.5 Тесла"

6. **Гаджиев Олег Боярович** "Адсорбция бутен-2-аля на химически модифицированной поверхности кластера Pt₂₅. Квантово-химическое исследование"

7. **Гак Владимир Юрьевич** "Влияние фотоактивации и толщины сульфидной оболочки на мерцание флюоресценции коллоидных квантовых точек"

8. **Голубь Александр Семенович** "Наноструктурированные гетерослоистые соединения дисульфида молибдена с аминопроизводными нафталина"

9. **Гребенщиков Юрий Борисович** "Новый метод расчета тонкостенных магнитных экранов на основе материала АМАГ-172"

10. **Гревцева Ирина Геннадьевна** "Фотофизические и фотохимические процессы гибридной ассоциации коллоидных квантовых точек Ag₂S с молекулами органических красителей"

11. **Гревцева Ирина Геннадьевна** "Механизмы межмолекулярных взаимодействий, обеспечивающих образование гибридных ассоциатов коллоидных КТ Ag₂S с молекулами МВ"

12. **Гришин Максим Вячеславович** "Физико-химические свойства покрытий образованных золотыми и никелевыми наночастицами"

13. **Гришин Максим Вячеславович** "Взаимодействие биметаллических наноструктурированных катализаторов с СО, О₂ и Н₂"

14. **Гусева Дарья Геннадиевна** "Влияние режима спекания композитов Са-ZrO₂ - Al₂O₃ на их механические свойства"

15. **Дохликова Надежда Владимировна** "Атомная и электронная структура кластеров Au_nHu"
16. **Завьялов Сергей Алексеевич** "Влияние полимерной матрицы на формирование и стабилизацию аномальных структур наночастиц в тонкопленочных нанокompозитах"
17. **Завьялов Сергей Алексеевич** "Влияние толщины и концентрации пленок полимерных нанокompозитов ППК-CdS на их оптические свойства и размер наночастиц "
18. **Завьялов Сергей Алексеевич** "Распределение по размерам полимерных глобул в пленках нанокompозитов ППК-CdS разной толщины в зависимости от концентрации наполнителя "
19. **Загайнов Игорь Валерьевич** "Электропроводящие свойства твердых растворов на основе диоксида церия"
20. **Зайцева Елена Сергеевна** "Время вакансионной релаксации плотности в каплях металлов"
21. **Звягин Андрей Ильич** "Нелинейные абсорбционные свойства водных растворов красителей"
22. **Звягин Андрей Ильич** "Термостимулированная люминесценция в коллоидных квантовых точках Ag₂S"
23. **Ивичева Светлана Николаевна** "К структуре 3D-упорядоченных нанокompозитов на основе опаловых матриц. Малоугловое рассеяние."
24. **Ивичева Светлана Николаевна** "Получение трехмерных нанокompозитов на основе опаловых матриц различного функционального назначения при обработке спиртами в сверхкритических условиях"
25. **Карелин Александр Иосафович** "Спектры ИК НПВО и строение комплекса H⁺(DMCO)₂ в Нафине"
26. **Козлов Андрей Аркадьевич** "Сенсоры с высокой чувствительностью детектирования паров толуола на основе фотонных кристаллов"
27. **Козловский Александр Валерьевич** "Описание фотоэлектронных процессов на границе «полиэлектролит - полупроводниковая подложка» при фото- и электростимуляции адсорбции полиэлектролитов"
28. **Козловский Александр Валерьевич** "Описание процессов токопереноса на границе структур «органическое покрытие - полупроводниковая подложка», полученных при фотостимулированной адсорбции"
29. **Колчина Анастасия Сергеевна** "Структурные аспекты взаимодействия водорода со сплавами Pd-Ag и Pd-In-Ru"
30. **Конобеева Наталия Николаевна** "Влияние электрического поля на проводимость графеновых флейков с примесями"
31. **Конобеева Наталия Николаевна** "Влияние многоуровневых примесей на динамику двумерных предельно коротких оптических импульсов в германене "
32. **Куприянов Леонид Юрьевич** "Особенности проводимости фрактальных нанопленок на основе оксидных полупроводников"
33. **Леонова Лиана Юрьевна** "Влияние температуры на люминесцентные свойства гибридных ассоциатов молекул красителя тионина с коллоидными квантовыми точками Ag₂S"

34. **Леонова Лиана Юрьевна** "Исследование спектральных свойств $Cd_xZn_{1-x}S$ и CdS , выращенных на поверхности нанокристаллов диоксида титана"
35. **Прокофьев Сергей Ильич** "Тепловое поведение цепочки нановключений жидкого Pb , связанных одной дислокацией в Al матрице"
36. **Разумцев Александр Алексеевич** "Влияние стеклофазы $V_2O_5 \cdot GeO_2$ на свойства нанослоев AgI "
37. **Румянцев Борис Михайлович** "Фотопроцессы и спиновые магнитные эффекты в пленках полимерных композитах с рубреном и магнитными наночастицами: их взаимодействие с возбужденными состояниями"
38. **Рыжкина Ирина Сергеевна** "Самоорганизация и свойства водных дисперсных систем на основе(S)- и (R)-лизина в интервале низких концентраций и физиологически важных температур"
39. **Сарвадий Сергей Юрьевич** "Особенности взаимодействия CO и H_2 на поверхности наночастиц золота, нанесенных на $VOPO$ "
40. **Сергеева Светлана Юрьевна** "Разработка физико-химического предскрининга биоэффектов растворов биологически активных веществ низких концентраций"
41. **Трахтенберг Леонид Израйлевич** "Направленное движение частиц, генерируемое флуктуациями их размера"
42. **Уваров Валерий Иванович** "Разработка СВС мембраны для процесса парового риформинга диметилового эфира"
43. **Харитоновна Полина Геннадьевна** "Формирование пространственного и потенциального рельефа границы раздела "полупроводник - органическое покрытие" при структурировании органического слоя металлосодержащими наночастицами"
44. **Харитоновна Полина Геннадьевна** "Процессы самоорганизации металлических и металлосодержащих частиц в органической матрице, полученной при использовании различных технологических приемов"
45. **Шапочкина Ирина Викторовна** "Теория броуновских моторов со слабо флуктуирующими потенциалами "
46. **Юнусов Мирахмад Пулатович** "Синтез наноразмерных катализаторов оксида никеля в матрице пористого Al_2O_3 методом молекулярного наслаивания"
47. **Баймуратова Гузалия Рафиковна** "Эффект наночастиц SiO_2 на сопротивление межфазной границы нанокомпозитный полимерный электролит/литиевый электрод"

Вечерняя сессия

нанохимия, нанофизика и нанотехнологии

Ведущий: проф. Трахтенберг Л.И.

16.00 **Кожевин Владимир Михайлович** "Возбуждение молекул в сильном электрическом поле, генерируемом при влете этих молекул в зазоры между металлическими наночастицами"

16.30 **Датий Ксения Алексеевна** "Наноструктурированная полиметаллическая система Fe-Co-Ni"

16.45 **Вальнюкова Анастасия Сергеевна** "Синтез и некоторые свойства гидроксидов Ni-Cd"

17.00 **Харламов Владимир Федорович** "Охлаждение мелкодисперсных полупроводников постоянным и переменным электрическим током"

17.15 Перерыв

17.20 **Гатин Андрей Константинович** "Адсорбция водорода на наночастицах золота"

17.35 **Кирсанкин Андрей Александрович** "Взаимодействие водорода с единичными нанесенными наночастицами меди"

17.50 **Амиров Ильдар Искандерович** "Формирование наносетчатых, фторированных, углеродных наноструктур на поверхности кремния в двухстадийном процессе травления во фторсодержащей плазме"

18.05 **Харитонов Василий Анатольевич** "Взаимодействие нанесенных платиновых и борорганических наночастиц с газообразными реагентами"

21 СЕНТЯБРЯ, ЧЕТВЕРГ

Утренняя сессия

Квантовая химия

Ведущий: проф. Немухин А.В.

9.00 **Дзябченко Александр Валентинович** "Модели эффективных зарядов для описания межмолекулярных взаимодействий"

9.40 **Туровцев Владимир Владимирович** "Задача внутреннего вращения в химической физике"

10.10 Перерыв

10.20 **Игнатов Станислав Константинович** "Глобальная оптимизация структуры кластеров и наночастиц платины комбинированным методом DFT/ReaxFF"

10.40 **Орлов Юрий Димитриевич** "Строение и свойства сопряженных органических радикалов"

10.55 **Завелев Денис Ефимович** "Квантово-химическое изучение деоксигенации сложных эфиров на Pt Sn катализаторах"

Вечерняя сессия

Фотохимия и радиационная химия, элементарные процессы, химическая радиоспектроскопия

Ведущий: проф. Гордон Е.Б.

16.00 **Будыка Михаил Федорович** "Фотоизомеризация двойной связи как действующее начало молекулярных устройств: роторов, автомобилей, переключателей, логических вентилях"

16.15 **Болотов Василий Александрович** "О природе СВЧ-активированного состояния гиббсита "

16.30 **Дмитриевский Александр Александрович** "Количественная оценка объемов метастабильных фаз кремния Si-II, Si-XII, Si-III и a-Si, формируемых при индентировании исходных и предварительно облученных монокристаллов"

16.45 **Иванов Анатолий Иванович** "Нарушение симметрии в возбужденных квадрупольных молекулах "

17.00 Перерыв

17.10 **Феськов Сергей Владимирович** "Математическая модель многостадийного фотоиндуцированного переноса электрона в недебаевском полярном растворителе"

17.25 **Тихонов Геннадий Викторович** "Жидкие активные среды на Yb³⁺ для лазеров с диодной накачкой"

17.40 **Хатымов Руستم Владиславович** "Электронное сродство изомерных молекул полициклических ароматических углеводородов и автонеутрализационное время жизни молекулярных отрицательных ионов"

17.55 **Поздняков Иван Павлович** "Стимулированная триоксалатным комплексом железа и фульвокислотой фотодеградация гербицидов в водных растворах"

22 СЕНТЯБРЯ, ПЯТНИЦА

Утренняя сессия

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

1. **Летута Сергей Николаевич** "Динамика изменения концентрации кислорода в биологических тканях при импульсно-периодическом возбуждении фотосенсибилизаторов"

2. **Проскуряков Иван Игоревич** "Влияние магнитного поля на рост фототрофных пурпурных бактерий"

3. **Сажина Наталья Николаевна** "Ингибирующее действие некоторых биоантиоксидантов и их смесей в разных модельных системах"

4. **Столяров Игорь Павлович** "Противоопухолевая активность аллильных комплексов палладия с гетероароматическими лигандами in vivo "

5. **Ткачев Ярослав Владимирович** "Конформационный анализ нормальных и изомеризованных амилоидных пептидов Abeta1-42 для определения потенциальных интерфейсов связывания с белками-мишенями"

6. **Чумакова Наталья Анатольевна** "ЭПР диагностика полимерных структур, содержащих биологически активные вещества"

7. **Андреев Сергей Михайлович** "Биораспределение и фармакокинетика фуллерена C₆₀, введенного в форме водной дисперсии dnC₆₀"
8. **Максименко Ольга Олеговна** "Противоионы как способ регулирования параметров ПЛГА-НЧ с доксорубицином"
9. **Бузин Михаил Игоревич** "Силоксан(бутиленоксид)уретановые блок-сополимеры. Синтез в массе и свойства"
10. **Голубев Евгений Константинович** "Структура ориентированных материалов, полученных твердофазным формованием реакторных порошков СВМПЭ "
11. **Демина Варвара Анатольевна** "Композиционные материалы на основе полилактида и фосфатов кальция"
12. **Загоскин Юрий Дмитриевич** "Гидрогели на основе биоразлагаемого сополимера молочной кислоты и этиленгликоля"
13. **Калинина Ирина Георгиевна** "Экспресс метод оценки грибостойкости полимерных материалов"
14. **Кузнецов Никита Михайлович** "Электрореологические жидкости наполненные нанотрубками галлуазита"
15. **Роечко Алексей Валерьевич** "Кросс-метатезис между производными полинорборнена и полициклооктена: влияние боковых заместителей"
16. **Скачкова Вера Константиновна** "Поликонденсация силикатов в присутствии кластерных анионов бора [B₁₀Cl₁₀]²⁻, [B₁₀H₁₀]²⁻, [B₁₂H₁₂]²⁻"
17. **Старчак Елена Евгеньевна** "Реакторные смеси сверхвысокомолекулярного полиэтилена с сополимерами этилен/гексен-1, полученные на гомогенном металлоценовом катализаторе "
18. **Долин Сергей Петрович** "Применение методов квантовой химии (КХ) в микротехнике структурных фазовых переходов (СФП) для H-связанных сегнетоэлектриков (СЭ) и родственных систем"
19. **Логинова Анастасия Сергеевна** "Спектральные, структурные и электронные свойства композитных сополимеров на основе полититаноксида с наночастицами золота. Квантовохимическое исследование"
20. **Маматова Алина Артуровна** "Изучение различных конформаций молекул казеина методами квантовой химии "
21. **Наумов Владимир Сергеевич** "Растворение и ассоциация биологических полимеров в водных средах различной кислотности. Молекулярно-динамическое исследование"
22. **Панкратьев Евгений Юрьевич** "Квантово-химический расчёт поляризуемости термодинамически наиболее стабильных изомеров фуллеренов C₂₀ - C₇₂₀"
23. **Разуваев Алексей Григорьевич** "Термодинамика водных кластеров с различными типами сетки водородных связей"
24. **Тулибаева Галия Зайнетдиновна** "Квантово-химическое моделирование строения сольватных комплексов LiBF₄ в этиленкарбонате с учетом данных ЯМР спектроскопии высокого разрешения"

25. **Ярмоленко Ольга Викторовна** "Квантово-химическое моделирование изменения структур органических катодных материалов при допировании литием"
26. **Зленко Дмитрий Владимирович** "Раскручивание нанофибрилл лимитирует скорость нитрования целлюлозы"
27. **Зленко Дмитрий Владимирович** "Молекулярная структура растворов тартрата натрия"
28. **Веденкин Александр Сергеевич** Влияние производного тиазолидин-2,4-диона на мембрану клетки и синтез эргостерола патогенного гриба *Candida albicans*
29. **Веденкин Александр Сергеевич** Профилактическое защитное действие азотнокислого лантана при бактериальных инфекциях
30. **Веденкин Александр Сергеевич** "Роль структурных напряжений при термодеструкции нитроцеллюлозы"
31. **Веденкин Александр Сергеевич** "Кальциевая соль N-(5-гидроксиникотиноил)-L-глутаминовой кислоты изменяет реакцию пирамидных нейронов CA1 области гиппокампа при ортодромной стимуляции в срезах гиппокампа крыс"
32. **Никольский Сергей Николаевич** "Установка ИХФ РАН для физико-химического модифицирования товарной целлюлозы"

Вечерняя сессия

Нанохимия, нанофизика и нанотехнологии, высокомолекулярные соединения

Ведущий: член-корр. Озерин А.Н.

16.00 **Стовбун Сергей Витальевич** "Суперспирализация: супрамолекулярные модели, эволюция, порох"

16.30 **Никольский Сергей Николаевич** "Целлюлозно-бумажная промышленность России: современное состояние и перспективы развития"

17.00 **Куркин Тихон Сергеевич** "Полимерные композиционные материалы на основе термоотверждаемых эпоксидных связующих, модифицированных алмазосодержащими наполнителями"

17.15 Перерыв

17.20 **Григорьева Татьяна Федоровна** "Механокомпозиты биологически активных органических кислот на основе лекарственного полимера"

17.35 **Каюмов Руслан Рифатович** "Перенос катионов щелочных металлов в аprotонных полимерных электролитах на основе Нафтона"

17.50 **Сулейманова Самира Аббас** "Влияние ПАВ на агрегативную устойчивость нефти по данным методов динамического рассеяния света и электронных спектров поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях"

18.05 **Мясоедова Вера Васильевна** "Особенности свойств композитов на основе смесей производных целлюлозы, термопластов и компатибилизаторов"

23 СЕНТЯБРЯ, СУББОТА

Утренняя сессия

Горение и взрыв

9.00 **Медведев Сергей Павлович** "Экспериментальное моделирование крупномасштабных взрывов полугораниченных водородно-воздушных облаков"

9.40 **Селеткова Анастасия Васильевна** "Влияние $Fe(CO)_5$ на воспламенение водородно-кислородных смесей в отраженных ударных волнах"

9.55 **Михалкин Виктор Николаевич** "Распространение газовой детонации при локальном воздействии"

10.10 **Голубев Владимир Константинович** "Физико-химические свойства, механизмы разложения и взрывное действие ряда разработанных в ЛМУ взрывчатых веществ"

10.25 **Черепанов Алексей Александрович** "Влияние длины парафиновой части ионных жидкостей на основе пропаргил – имидазола на параметры самовоспламенения в смеси с окислителем"

10.40 Перерыв

10.50 **Черепанова Тахмина Тахировна** "Особенности течения при детонации водородовоздушной смеси, ограниченной тонкостенной быстроразрушающейся оболочкой"

11.05 **Тереза Анатолий Михайлович** "Образование наночастиц железа, инкапсулированных в углеродную оболочку, в ударных волнах"

11.20 **Назарова Нина Владимировна** "Воспламенение смесей ацетона с кислородом в ударных волнах"

11.35 **Кочетков Роман Александрович** "Природа концентрационных пределов распространения волны горения в порошковой и гранулированной смеси $Ti+C+xAl_2O_3$ "

11.50 **Кочетков Роман Александрович** "СВ синтез карбида титана с никелевой связкой из гранулированной шихты насыпной плотности"

12.05 **Мееров Дмитрий Борисович** "Горение модельных составов на основе бора и его соединений с перхлоратом аммония"

Вечерняя сессия

Кинетика и динамика химических реакций, химическая радиоспектроскопия

Ведущий: проф. Плахутин Б.Н.

16.00 **Чумакова Наталья Анатольевна** "Возможности спектроскопии ЭПР X-диапазона в определении характеристик ориентационной упорядоченности, а также вращательной и трансляционной подвижности молекул."

16.30 **Киселёв Владимир Дмитриевич** "Кинетика и термохимия активированной N=N связи в реакциях циклоприсоединения."

16.45 **Коптелов Александр Александрович** "Оценка индукционного периода теплового взрыва энергетических материалов по данным термического анализа"

17.00 **Корнилов Дмитрий Анатольевич** "Сольвофобное ускорение реакции Дильса-Альдера между 9,10-дигидроксиметилантраценом и N-этилмалеинимидом"

17.15 Перерыв

17.30 **Салин Алексей Валерьевич** "Кориолисово взаимодействие и вторичные кинетические изотопные эффекты в реакции третичных фосфинов с активированными алкенами"

17.45 **Капралова Галина Александровна** "Кинетика газофазной реакции метанола с трихлоридом бора"

18.00 **Чайкина Юлия Александровна** "Критическое состояние CO₂ как пример стохастической наносборки."

18.15 **Чернавский Петр Александрович** "Топохимические реакции наночастиц оксидов железа в катализаторах синтеза Фишера-Тропша."

18.30 **Айбуш Арсений Валерьевич** "Фемтосекундная КАРС микроспектроскопия для изучения биологических объектов"

24 СЕНТЯБРЯ, ВОСКРЕСЕНЬЕ

Утренняя сессия

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

1. **Голубев Владимир Константинович** "Молекулярные свойства и первичные механизмы разложения взрывчатых перхлоратов тетразолатоамминокобальта(III)"

2. **Медведев Сергей Павлович** "Численное моделирование образования частиц сажи в условиях камеры сгорания дизеля: влияние добавок H₂O₂ и H₂"

3. **Осипов Александр Леонидович** "Методы вычисления концентрационных пределов"
4. **Тверьянович Юрий Станиславович** "Термическое и фотолитическое разложение перхлоратов тетразолат-амминатов кобальта(III)"
5. **Аникин Олег Викторович** "Влияние гидростатического давления, температуры и среды на протекание реакции $[2\pi+2\sigma+2\sigma]$ -циклоприсоединения квадрициклана с 4-фенил-1,2,4-триазолин-3,5-дионом"
6. **Аникин Олег Викторович** "Кинетика и термохимия реакции $[2\pi+2\sigma+2\sigma]$ -циклоприсоединения между квадрицикланом и тетрацианоэтиленом"
7. **Бердинский Виталий Львович** "Спинзависимый квантовый эффект Зенона в радикальных триадах."
8. **Варфоломеева Вера Васильевна** "Межмолекулярные водородные связи в реакции алкоголиза хлорангидридов карбоновых кислот алифатическими спиртами"
9. **Дубовицкий Владимир Абрамович** "Оптимальное управление замкнутым периодическим реактором"
10. **Захаров Виктор Владимирович** "Изучение термического разложения 2-(динитрометил)-1,3-диазаацетопентана методами ДСК и ТГ"
11. **Зюзин Игорь Николаевич** "Стандартные энтальпии образования N-(2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил)пиразола, его 3- и 4-нитропроизводных"
12. **Казак Владислав Олегович** "Влияние калия на процесс активации Fe/сибунит катализаторов синтеза Фишера-Тропша"
13. **Киселёв Владимир Дмитриевич** "Лёгкое протекание запрещённой правилами Вудворда-Хоффмана термической реакции $[2p+2p]$ -циклоприсоединения 4-фенил-1,2,4-тризолин-3,5-диола с адамантилиден-адамантаном"
14. **Корнилов Дмитрий Анатольевич** "Влияние гидростатического давления, температуры и среды на скорость реакции Дильса-Альдера между 9,10-дигидроксиметилантраценом и малеиновым ангидридом"
15. **Коробов Александр Исаакович** "Линейные зависимости скейлинговых характеристик двумерных разбиений Пуассона-Вороного на квадратных решетках"
16. **Куртикян Тигран Степанович** "Шести-координационные нитрокомплексы Co(II)-порфиринов с транс диметилсульфоксидным лигандом"
17. **Панкина Галина Викторовна** "Особенности поведения Fe/Сагт и FeCu/Сагт катализаторов при активации монооксидом углерода и синтез-газом."
18. **Ульянов Алексей Владимирович** "Масс-спектрометрическое исследование влияния внешних факторов на разложение НДМГ на поверхности шунгитового материала"
19. **Звягина Ольга Владимировна** "Зависимость морфологии поверхности пленок твердых растворов системы CdS-ZnS от концентрации ионов Zn^{2+} "
20. **Карпушин Александр Александрович** "Сдвиг зон на гетерогранице полупроводниковых соединений АЗБ5"

21. **Михалева Мария Геннадьевна** "Прямой метод контроля качества поверхности мелованных видов бумаги "
22. **Простнев Александр Сергеевич** "О притяжении вакансий на поверхности Cu(111)"
23. **Свиридова Лиана Николаевна** "Адсорбционные характеристики кукурбит[8]урилы на межфазной границе электрод/раствор "
24. **Штамм Елена Валентиновна** "Кинетические особенности трансформации опасных химических веществ в природных водах их формы и пути миграции"
25. **Ковалев Иван Дмитриевич** "Высокотемпературная рентгенография карбида бора: исследование изменений структурных характеристик"
26. **Кислов Владимир Михайлович** "Конверсия пиролизных смол, образующихся при сверхadiaбатической газификации древесины, в горючий газ"
27. **Насибулов Егор Андреевич** "Теоретическое описание импульсной Оверхаузеровой ДПЯ"

Вечерняя сессия

Гомогенный и гетерогенный катализ

Ведущий: проф. Корчак В.Н.

16.00 **Флид Виталий Рафаилович** "О природе парамагнитных комплексов никеля в каталитических реакциях формирования и разрыва С-С-связи"

16.20 **Шестаков Александр Федорович** "Теоретическое изучение механизма восстановления малых молекул с кратными связями полиядерными комплексами молибдена"

16.40 **Гаврилов Константин Николаевич** "Асимметрический металлокатализ с участием бисдиамидофосфитов"

16.55 **Юнусов Мирахмат Пулатович** "Влияние способа формирования пористой структуры носителей на активность катализаторов нефтегазопереработки"

25 СЕНТЯБРЯ, ПОНЕДЕЛЬНИК

Утренняя сессия

Гомогенный и гетерогенный катализ

Ведущий: проф. Цодиков М.В.

9.00 **Ростовщикова Татьяна Николаевна** "Наноструктурированные катализаторы, полученные лазерным электродиспергированием, в окислении CO "

9.40 **Корчак Владимир Николаевич** "Окислительное десульфирование как метод сверхтонкой очистки моторных топлив"

10.00 Перерыв

10.10 **Столяров Игорь Павлович** "Новые каталитические реакции гетероядерных комплексов палладия и платины"

10.25 **Чистяков Андрей Валерьевич** "Превращение сверхкритических этанола и изопропанола в бутанол-1 и пентанол-2 в присутствии гетерогенных катализаторов"

10.40 **Константинов Григорий Игоревич** "Получение водородсодержащего газа путем воздействия микроволнового излучения на тяжелые нефтяные остатки"

Вечерняя сессия

Химическая физика поверхности

Ведущий: проф. Корчак В.Н.

16.00 **Далидчик Федор Иванович** "Многорезонансные туннельные и оптооттуннельные электронные переходы"

16.40 **Кожушнер Мортко Аврумович** "Взаимодействие заряда с металлом"

17.00 **Гудков Максим Владимирович** "Аэрогели на основе восстановленного оксида графена"

17.15 **Тухбатуллин Адис Анисович** "Сонолиз суспензий кристаллов соединений лантанидов в углеводородах"

26 СЕНТЯБРЯ, ВТОРНИК

Утренняя сессия

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

1. **Волкова Нина Николаевна** "Изменение скорости термической деструкции поликарбонатных пленок в присутствии нанопроволок платины и серебра"

2. **Гаврилов Владислав Константинович** "Новый P*,P*-бидентатный диамидофосфит на основе 1,8-октандиола в Pd-катализируемых асимметрических реакциях"

3. **Жарова Полина Александровна** "Переработка растительных масел в алканы и линейные α -олефины в присутствии оригинального Pt-Sn/Al₂O₃ катализатора"

4. **Жеглов Сергей Викторович** "Каталитические системы на основе хиральных лигандов фосфитной природы с фрагментом (R,R)-TADDOL"

5. **Коробов Александр Исаакович** "Основные режимы решеточной модели обратимого изменения формы островка нанесенного катализатора в условиях химической реакции"

6. **Либерман Елена Юрьевна** "Низкотемпературное окисление монооксида углерода на Pd-Ag/CeO₂"
7. **Махаев Виктор Дмитриевич** "Новые каталитические системы олигомеризации этилена на основе комплексов никеля"
8. **Насуллаев Хикматулло Абдулазизович** "Применения не традиционного сырья в процессах нефтепереработки"
9. **Николаев Сергей Александрович** "Синергизм каталитического действия Au-Cu, Au-Ag и Au-Zr композитов в прямой конверсии этанола в линейные альфа-спирты"
10. **Новиков Иван Михайлович** "Диамидофосфитные лиганды в Pd-катализируемых ассиметрических реакциях"
11. **Свиридова Лиана Николаевна** "Механизм окисления 2,3,5,6 тетра-метил-пиазин-ди-N-оксида - медиатора электрокаталитического окисления изопропанола на электродах из стеклоуглерода и одностенных углеродных нанотрубок"
12. **Чудакова Мария Владимировна** "Cu-Co катализаторы превращения синтез-газа в спирты C₂-C₄"
13. **Ширяев Алексей Александрович** "Новый P, P, P-тридентатный фосфинобисфосфорамидит на основе (Ra)-BINOL и 2-(дифенилфосфино)этиламина"
14. **Штерцер Наталья Владимировна** "Особенности формирования и восстановительной активации оксидных Cu-содержащих соединений со структурой шпинели"
15. **Куверова Вероника Владимировна** "Диссоциативная рекомбинация медленных электронов и молекулярных ионов азота"
16. **Голубков Геннадий Валентинович** "Процессы тушения орбитально вырожденных ридберговских частиц на молекулах кислорода"
17. **Калинин Александр Петрович** "Спектральные особенности излучения метано-кислородных пламён в условиях проникновения через препятствия. Возможности метода 4D спектроскопии "
18. **Куверова Вероника Владимировна** "Потенциальные кривые синглетных ридберговских и диссоциативных состояний молекулы N₂"
19. **Куверова Вероника Владимировна** "Низкотемпературные реакции обмена с участием O, N, O₂, N₂ и ридберговских частиц в орбитально вырожденных состояниях"
20. **Малышев Николай Семенович** "Сечения многофотонной резонансной диссоциации молекулы NO"
21. **Родионов Игорь Дмитриевич** "Узкоугольный гиперспектрометр (угол зрения 3,50) видимого и ближнего инфракрасного диапазона"
22. **Родионов Алексей Игоревич** "Использование ультрафиолетовых и гиперспектральных сенсоров для изучения процессов горения и взрыва"
23. **Терентьев Алексей Владимирович** "Специфическая адсорбция одно- и многоатомных спиртов на графитированной термической саже"

24. **Хатымов Рустем Владиславович** "Особенности диссоциативного присоединения низкоэнергетических электронов молекулами фруктозы и глюкозы"
25. **Втюрина Дарья Николаевна** "Широкополосная ИК-фотолюминесценция легированного висмутом иодида $TlCdI_3$ "
26. **Гавришова Татьяна Николаевна** "Синтез и фотохимические свойства бифотохромной диады на основе 1-(хинолил-2)-2-(пиренил-1)этилена"
27. **Кирюхин Дмитрий Павлович** "Радиационно-химический синтез теломеров тетрафторэтилена в хлорсиланах и их применение"
28. **Ли Виталий Моисеевич** "Фотохимические и люминесцентные свойства 1-пиренил- и 9-фенантрин-хинолинэтиленов в нейтральной и протонированной формах"
29. **Поташова Наталья Игоревна** "Реакции фотоизомеризации и фотоциклоприсоединения в бис-стирилбензохинолиновой диаде с 2,3-нафтиленовым мостиком"
30. **Румянцев Борис Михайлович** "Парамагнетизм полиимидов на основе парафенилендиамина, участие радикалов в процессах фотогенерации носителей тока"
31. **Шаповалова Оксана Вячеславовна** "Окисление метана и этилена, инициируемое продуктами богатого пламени метана и водорода"
32. **Шиянова Ксения Алексеевна** "Исследование влияния Ni-содержащего катализатора на матричную конверсию метана"
33. **Маслов Дмитрий Александрович** "Влияние Fe (III), Bi(III), Pb(II) –ионов на фотохимические свойства $TiO_2 / F:SnO_2$ пленок, полученных из алкоксида титана"
34. **Родин Богдан Александрович** "Конверсия спиновой намагниченности в долгоживущие спиновые состояния в многоспиновых системах"
35. **Паланков Тимур Ахметович** "Селективная каталитическая деоксигенация ацетона в углеводородной среде на цеолитных катализаторах"
36. **Рыжикова Александра Игоревна** "Свойства железосодержащих композиционных материалов на основе полимера, проявляющих активность в реакции гидрирования CO"
37. **Антонов Дмитрий Олегович** "Особенности превращения органических субстратов в гибридном мембранно-каталитическом реакторе"
38. **Дементьев Константин Игоревич** "Влияние состава цеолитного катализатора на распределение продуктов каталитической деполимеризации полистирола в углеводородной среде"
39. **Дементьева Оксана Сергеевна** "Изменение маршрутов гидрирования CO в синтезе Фишера-Тропша путем промотирования наноразмерных железосодержащих систем"
40. **Вульпе Алена Викторовна** "Свойства наноразмерных железосодержащих промотированных суспензий в синтезе Фишера-Тропша"
41. **Арапова Ольга Владимировна** "Углекислотный риформинг лигнина в присутствии наноразмерных катализаторов при стимулировании микроволновым излучением"

42. **Зайцева Наталья Николаевна** "Кинетические особенности трансформации опасных химических веществ в природных водах их формы и пути миграции"

43. **Зайцева Наталья Николаевна** "Роль металлов переменной валентности в окислительно-восстановительных и свободно-радикальных процессах, протекающих в природных водах"

27 СЕНТЯБРЯ, СРЕДА

12.00 Закрытие Симпозиума

28 СЕНТЯБРЯ, ЧЕТВЕРГ

Отъезд участников

Лекции

Многорезонансные туннельные и оптооттуннельные электронные переходы

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

Туннельный транспорт электронов - фундаментальный квантовый процесс, определяющий многие свойства наносистем и наноматериалов. Наибольший интерес представляет резонансный транспорт, ускоренный (по сравнению с нерезонансными) и допускающий внешнее управление (посредством наложения магнитных, электрических и электромагнитных, ЭМ, полей). Туннельные резонансные переходы интенсивно изучаются на примере квантовых ям и наногетероструктур (НГС), обладающих свойствами отрицательных дифференциальных сопротивлений, ОДС, которые необходимы для создания нано - генераторов, - усилителей и - преобразователей ЭМ - излучения. В перспективе нано-электронные устройства (НЭУ), туннельные и оптооттуннельные, терагерцовые и безинерционные, могут найти практические применения в различных областях грядущей нано-информатики. Сегодня здесь приоритетными являются задачи улучшения рабочих характеристик уже опробованных НЭУ и совершенствования способов управления ими. Решение этих задач можно искать, следуя общим принципам молекулярной электроники. В частности, заменяя "синтетические" НГС "натуральными" (молекулами с подходящими электронными спектрами) и применяя методы бирезонансного и многорезонансного оптооттуннельного управления.

Некоторые возможности первого направления, предполагающего замену НГС молекулами полиоксометаллатов, демонстрируют результаты работы [1]. Выводы о новых возможностях комбинированных, оптооттуннельных, методов управления бирезонансными туннельными электронными переходами, следуют из результатов работы [2]. Последние допускают многочисленные далеко идущие обобщения. Например, на трёхрезонанснооптооттуннельные переходы, которые могут осуществляться по схеме электронного парамагнитного резонанса, не требующего низких температур. Такие переходы должны проявляться в туннельных спектрах характерными резонансными особенностями, которые описываются выражением:

$$J(V, \omega) = \frac{const}{|E_1 - E_2|^2 |E_2 - E_3|^2 |E_3 - E_1|^2} \left(\frac{|E_2 - E_3|^2}{\text{Im}(E_1)} + \frac{|E_3 - E_1|^2}{\text{Im}(E_2)} + \frac{|E_1 - E_2|^2}{\text{Im}(E_3)} \right),$$

Здесь E_1, E_2, E_3 - зависящие от напряжения, V , и частоты электромагнитного поля, ω , комплексные энергии (и квазиэнергии) квазистационарных состояний, через которые осуществляется каскад туннельных переходов, а $const$ зависит от вероятностей переходов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Грант № 15-03-03572).

1. Е.М. Балашов, Ф.И. Далидчик, С.А. Ковалевский, Письма в ЖЭТФ **101**(9), 717 (2015).
2. Ф.И. Далидчик, Е.М. Балашов, С.А. Ковалевский, Письма в ЖЭТФ **105**(5), 291 (2017).

Модели эффективных зарядов для описания межмолекулярных взаимодействий

Дзябченко А.В.^{1,2}

1. ГНЦ РФ НИФХИ им. Л.Я. Карпова, г. Москва
2. ИОХ им. Н.Д.Зелинского РАН, г. Москва

В теоретических моделях межмолекулярного взаимодействия многоатомных молекул и заряженных молекулярных частиц для описания электростатической компоненты используют эффективные заряды атомов и/или вспомогательных силовых центров, найденные аппроксимацией распределения электростатического потенциала (МЭП) из волновой функции молекулы. Ранее нами был развит метод и программа FitMEP [1], позволивший радикально повысить качество аппроксимации МЭП точечными зарядами за счет оптимизации координат центров зарядов в объеме молекулы. В настоящем докладе обобщен опыт применения данного метода на многочисленных примерах молекул органических и неорганических соединений различных химических классов, где он показал универсальную применимость. Последнее подтверждается как низкими значениями среднеквадратичных отклонений модельного потенциала от квантовомеханического (R_r менее 1%), так и практически полным совпадением дипольного и квадрупольного моментов молекул, рассчитанных с эффективными зарядами, с квантовомеханическими величинами.

Более того, наилучшие модели эффективных зарядов позволили добиться успеха в предсказании ряда структур молекулярных кристаллов, в частности, одной из тестовых структур 6-го Кембриджского слепого теста методов предсказания органических структур [2].

Представлена новая версия программы FitMEP, расширенная в приложении к молекулярным ионам и/или ион-радикалам, в частности, на примере анион-радикалов нитрометана и других нитрозамещенных алифатических углеводородов.

Один из выводов настоящей работы состоит в том, что весьма близкие по уровню точности модели эффективных зарядов могут различаться как числом центров, так и их численными характеристиками (величина и знак заряда, его координаты). В приложении к молекулам, конформация которых зависит от молекулярного окружения (что довольно типично для органических кристаллов), проблемой является учет этого влияния на МЭП и, соответственно, на модель эффективных зарядов без потери ее точности.

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

1. Дзябченко А.В. Мультипольная аппроксимация электростатического потенциала молекул. *Ж. физической химии*. 2008, 82, 875–884.
2. Reilly A.M., *et al.* Report on the sixth blind test of organic crystal-structure prediction methods. *Acta crystallogr.* 2016. B72. 439-459.

Экспериментальное моделирование крупномасштабных взрывов полуограниченных водородно-воздушных облаков

Медведев С.П.¹, Петухов В.А.², Хомик С.В.¹

¹ ИХФ РАН, Москва

² ОИВТ РАН, Москва

Параметры горения и взрыва крупномасштабных (10м^3 и более) водородно-воздушных облаков имеют критическое значение для разработки средств обеспечения безопасной эксплуатации атомных электростанций и перспективных двигательных установок. В типовых сценариях аварийных ситуаций, связанных с выбросом водорода, его смешение с воздухом (окислителем) приводит к образованию взрывоопасной смеси. При этом важно учитывать, что легкий (относительно воздуха) водород неизбежно скапливается в припотолочном пространстве, например, под куполом реакторного зала АЭС. Таким образом, вероятный взрыв происходит в условиях, когда облако водородно-воздушной смеси ограничено сверху жесткой стенкой, а снизу объемом негорючего газа (обычно воздуха). Сложность описания динамики горения и детонации в таких геометрических условиях усугубляется неизбежным, из-за диффузии и перемешивания, наличием градиента концентрации водорода в воздухе.

В докладе приведен обзор современных методов экспериментального моделирования крупномасштабных взрывов полуограниченных водородно-воздушных облаков. Показаны достоинства и недостатки различных методик и установок. Подробно рассмотрена схема экспериментов, проводимых в ОИВТ РАН, в которых перед зажиганием смесь водород – воздух заполняет тонкостенную резиновую оболочку (шар – зонд) объемом до 40м^3 . Оболочка размещается в верхней части сферической взрывной камеры 13ЯЗ внутренним диаметром 12 м. По аналогии со сценарием аварии на АЭС, ограниченный оболочкой объем водородно-воздушной смеси моделирует взрывоопасное облако в прикупольном пространстве реакторного зала, а стенка взрывной камеры рассматривается как объект, подвергаемый воздействию взрыва, т.е. собственно купол. Помимо традиционного использования результатов экспериментов для валидации компьютерных кодов, описываемая методика позволяет определить параметры ударно-волнового нагружения элементов конструкций в хорошо контролируемых условиях и предложить способы его ослабления.

Молекулярные механизмы формирования и разрушения хромофоров в цветных белках

Немухин А.В.^{1,2}, Григоренко Б.Л.^{1,2}, Московский А.А.^{1,2}, Луцкекина С.В.²

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

2. ИБХФ РАН, Москва

Цветные белки семейства зеленого флуоресцентного белка (GFP) в настоящее время активно используются как светящиеся цветные метки в живых системах. За поглощение и флуоресценцию отвечает хромофорная группа, образованная природными аминокислотными остатками. В работе обсуждаются результаты моделирования молекулярных механизмов формирования хромофорной группы, а также ее разрушения при фотоиндуцированном выцветании.

Для определения молекулярных механизмов соответствующих химических реакций, проходящих в белковой матрице, использованы варианты метода квантовой механики/молекулярной механики (КМ/ММ). Полный цикл элементарных реакций для трех основных стадий формирования хромофора (циклизации, дегидратации и окисления) из остатков тирозина, серина и глицина описан впервые. Рассмотрены также варианты формирования хромофора из других наборов аминокислотных остатков.

Показано, что при фотовозбуждении хромофора внутри макромолекулы флуоресцентного белка в присутствии молекулярного кислорода может происходить последовательность реакций, приводящих к разрушению хромофорной группы и необратимому выцветанию белка.

Работы выполняются в рамках проекта РФФИ № 16-03-00078.

Целлюлозно-бумажная промышленность России: современное состояние и перспективы развития

*Ковалева К.И.¹, Политенкова Г.Г.¹, Горшков В.В.², Никольский С.Н.¹,
Стовбун С.В.¹*

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

2. ООО «НПО АСУ ТП», г. Лобня МО

Лесная отрасль, вопреки сложившемуся мнению в крупном бизнесе России, по доходности сравнима с нефтегазовым сектором в его лучшее время. Продукция лесного комплекса с высокой добавленной стоимостью незаменима в повседневной жизни. По ключевым показателям (валовая рентабельность, рост выручки) целлюлозно-бумажная промышленность опережает такие отрасли как нефтедобыча, пищевая промышленность, производство фанеры и плитных материалов. Самых высоких значений рентабельности достигают проекты конечного передела, предусматривающие производство продукции с высокой добавленной стоимостью: целлюлозы, бумаги, картона, готовых упаковочных решений, лесохимии. Актуальным остается подход компаний мирового уровня, продающих не бумагу и картон, а комплексные решения; не упаковку, а сохранность товара; не гофрокартон, а эффективную логистику и сокращение затрат за счет индивидуального размера упаковки специально для нужд потребителя или производителя. Данное восприятие лесной отрасли является передовым не только для инвесторов, но и для самих лесопромышленников [1]. На глобальном рынке Россия обладает рядом конкурентных преимуществ. В первую очередь это касается уникальной сырьевой базы. В XXI веке доля России, обладающей 25% лесов планеты, в общем мировом объеме продукции лесного комплекса не превышает 1,9%. Большой потенциал для развития ЦБП РФ представляют рынки стран ЕврАзЭС и ШОС, где объемы потребления бумаги и картона в 3 раза меньше, чем в странах Евросоюза и в 4 раза ниже, чем в США и Японии. В работе выполнен анализ текущего состояния целлюлозно-бумажного производства в РФ и странах СНГ, представлены основные изготовители продукции и перспективы развития процессов глубокой химической переработки растительного сырья. Рассматривается созданная в ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН экспериментальная линия по модифицированию товарной целлюлозы до уровня требований, предъявляемых к целлюлозе, предназначенной для химической переработки (вискозная, кордная) [2].

1. Малков С. Лесной потенциал – вызов для российского бизнеса // *Pulp & Paper Industry*. – 2016. - № 1 (1). – С. 7 – 9.

2. Ковалева К.И., Горшков В.В., Никольский С.Н., Стовбун С.В. Технологическая автоматизированная линия физико-химической модификации товарной целлюлозы. 18-я Международная научно-техническая конференция «Год экологии в России и на предприятиях ЦБП. Качество макулатурного сырья». Караваево, Россия, 2017.

Наноструктурированные катализаторы, полученные лазерным электродиспергированием, в окислении СО

Ростовщикова Т.Н.¹, Локтева Е.С.¹, Кожевин В.М.², Гуревич С.А.²

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

2. Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

Лазерное электродиспергирование (ЛЭД) позволяет осаждать наночастицы металлов заданного размера на внешнюю поверхность носителя независимо от степени заполнения природы носителя [1]. Такие «корочковые» катализаторы по строению, адсорбционным и каталитическим свойствам отличаются от нанесенных катализаторов с близкими размерными характеристиками, полученных традиционными методами [2]. Важными особенностями катализаторов ЛЭД являются необычно высокая каталитическая активность и зависимость каталитической способности от степени заполнения поверхности, обнаруженные для ряда процессов [3]. В данной работе особенности строения и каталитического поведения моно- и биметаллических Pt, Pd, Au и Ni катализаторов с низким содержанием металлов, полученных осаждением наночастиц на Al_2O_3 методом ЛЭД, анализируются на примере окисления СО кислородом.

Резкое различие в адсорбционной и каталитической способности обнаружено для наночастиц Ni и Au близкого размера в образцах ЛЭД и нанесенных катализаторах других типов. По данным ИК ДО и РФЭС на биметаллических образцах Ni/Au/ Al_2O_3 (ЛЭД) уже при комнатной температуре происходит диссоциативная адсорбция СО. Ni катализаторы ЛЭД, в отличие от образцов, приготовленных пропиткой, активны в окислении СО и даже превосходят по активности катализаторы на основе наночастиц Au. Их повышенная каталитическая способность определяется спецификой строения и легкостью восстановления окисленных состояний никеля в катализаторах ЛЭД. Влияние поверхностной плотности частиц на строение и активность образцов с 0.02-0.002% Pt и степенью заполнения поверхности Al_2O_3 наночастицами от 3.5 до 0.04 слоев обнаружено в окислении СО в импульсном режиме с использованием стехиометрической смеси 2 об. % СО, 1 об. % O_2 , 97% He. Температуры начала процесса и 100% конверсии при степенях заполнения поверхности катализатора ниже 1 слоя оказались примерно на 50 градусов ниже, чем для многослойных покрытий. Понимание причин этих явлений важно для поиска путей повышения эффективности нанокатализа.

[1] Lokteva E.S., Peristyuy A.A., Kavalerskaya N.E. et al. // Pure Appl. Chem., 84 (2012) 495.

[2] Гатин А.К., Гришин М.В., Гуревич С.А. и др. // Известия АН. Серия хим. (2015) 2337.

[3] Ростовщикова Т.Н., Локтева Е.С., Кавалерская Н.Е. и др. // ТЭХ, 49 (2013) 37.

Суперспирализация: супрамолекулярные модели, предбиологическая эволюция, порох.

Стовбун С.В.
ИХФ РАН, Москва

В низкоконцентрированных ($\sim 10^{-2}$ - 10^{-3} г/г) растворах хиральных соединений (трифторацетилованных аминспиртов с массой ~ 200 Д) исследовано спонтанное образование и свойства супрамолекулярных суперспирализованных квазиодномерных конструкций (струн). Установлено, что суперспирализация выступает как физический механизм проявления молекулярной хиральности на макроскопическом масштабе. На моделях струн исследованы процессы формирования гомохирального мира в рацемической и гетерохиральной среде. Показано, что иерархичность структуры суперспирализованных струн характеризуется сменой знака хиральности, характерной для большинства биомакромолекул. Экспериментально обнаружено формирование суперспирализованных струн в фотоиницированной реакции Бутлерова. Сделано предположение о суперспирализации, как физическом инварианте, связывающем химическую и биологическую стадию эволюции. Установлена роль суперспирализации целлюлозы как хирального биополимера в процессах ее нитрования и горения пороха.

Ограничения классической термодинамики

Товбин Ю.К.

ГНЦ РФ НИФХИ им. Л.Я.Карпова, Москва

В следующем году исполняется 140 лет со дня создания Гиббсом современной равновесной термодинамики, которая позже была дословно перенесена на неравновесную термодинамику через концепцию локального равновесия. Традиционные подходы классической термодинамики ориентированы на макроскопические системы и малые отклонения от локального равновесия. С развитием многочисленных исследований в области наноразмерных материалов встал вопрос, в какой мере классическая термодинамика применима к таким масштабам и в какой мере ее известные результаты могут быть обоснованы для малых систем.

Разработки статистической механики для равновесных и неравновесных процессов позволили сформулировать ограничения классической термодинамики по пространственным масштабам и временным интервалам. Эти ограничения отражают учет: различий в характерных временах релаксации при переносе импульса, энергии и массы в разных агрегатных состояниях изучаемых систем; и достижения статистической механики, позволившие получить критерии: на размеры минимальных областей, в которых применима термодинамика, и формирования новых фаз, а также критерии на реализацию локального равновесия.

Проведенный анализ позволил уточнить методологию термодинамики и ее базовые результаты: правило фаз при наличии искривленных границ раздела, смысл и область применимости концепции «пассивных сил» Гиббса, показал искусственность уравнения Кельвина как следствие грубости термодинамического подхода к рассмотрению малых тел, и сформулировал критерии на характер эволюции парных функций распределений в условиях локального равновесия.

Показана некорректность как введения в термодинамические построения молекулярных параметров, так и использования грубых молекулярных подходов (типа уравнения ван-дер-Ваальса и асимптотической теории жидкости, не содержащей вклады от отталкивательной ветви в потенциальных функциях межчастичных взаимодействий) для описания малых систем и границ раздела фаз.

Формулировка ограничений, по сути, является логическим завершением классической термодинамики – фиксируются области ее применимости, что позволит ограничить произвол и исключить из практики многочисленные неточности в интерпретациях измерений.

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

Проводящие, оптические и сенсорные свойства бинарных наноструктурированных металлоксидных систем

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

²Нифхи им. Л. Я. Карпова, Москва

³МФТИ (ГУ), 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.

Задача внутреннего вращения в химической физике

Туровцев В.В.^{1,2}, Каплунов И.А.¹, Орлов Ю.Д.¹

¹ ТвГУ, Тверь,

² ТвГМУ, Тверь

Внутреннее вращение – внутримолекулярное движение, приводящее к конформационным переходам. Каждый конформер представляет собой отдельную потенциальную яму на поверхности потенциальной энергии, в которой помещается хотя бы один энергетический уровень. Ранее нами было получено решение торсионного уравнения Шрёдингера с произвольным периодическим потенциалом в базисе плоских волн [1]. Решение в комплексной арифметике учитывает, что наиболее общие зависимости кинематических коэффициентов и потенциалов от двугранного угла, должны включать и косинусоидальные и синусоидальные гармоники. В представленной работе впервые на основе полученных соотношений [1] найдено аналитическое выражение для плотности вероятности торсионных состояний. Это позволяет найти характеристики внутреннего вращения и его вклад в свойства конформеров и соединения в целом.

Увеличение порядкового номера состояния приводит к явлению делокализации состояния, а для уровней, лежащих выше потенциальных барьеров, исчезает различие в конформациях. Корректное описание таких явлений требует перехода к многомерным потенциальным поверхностям, что существенно усложняет задачу. Уменьшение размерности задачи основано на процедуре отнесения уровней к ямам на ППЭ. Полученное аналитическое выражение для плотности вероятности позволило ввести численный критерий – меру локализации/делокализации состояний в потенциальных ямах. Введение критерия, физический смысл которого есть вероятность нахождения состояния в яме, позволило непротиворечиво обобщить смысл вращательного числа симметрии на задачу асимметричного внутреннего вращения и найти вклады в термодинамические свойства индивидуальных конформеров, их мольные доли и энтропию смешения при высоких температурах и/или низких барьерах на поверхности потенциальной энергии, а также получить в явном виде соотношения для вероятностей переходов и величин интенсивностей в торсионных спектрах.

Работа выполнена в Тверском государственном университете при поддержке Минобрнауки России в рамках реализации государственного задания по научной деятельности.

1. В. В. Туровцев, А. В. Белоцерковский, Ю. Д. Орлов // Оптика и Спектроскопия, 2014, том 117, № 5, с. 731–733.

Особенности структуры и каталитической активности пористых мембранно-каталитических систем в процессах получения водородсодержащего газа.

Цодиков М.В.
ИНХС РАН, Москва

Водород является одним из основных энергоносителей 21 века и широко используется в нефтехимическом комплексе, а также для энергетических установок нового поколения. В этой связи большую важность приобретает развитие подходов для эффективного получения водорода с различной степенью чистоты вплоть до ультрачистого, содержащего не более 5 ppm примесей. Особая роль в этом направлении отводится созданию мобильных и малогабаритных установок, способных обеспечить водородсодержащим газом малотоннажное производство важных мономеров, а также энергетических установок по выработке электроэнергии.

В работе представлены результаты направленного получения гибридных мембранно-каталитических систем (МКС), изучения их строения и каталитической активности в процессах получения водородсодержащего газа и ультрачистого водорода путем риформинга метана, продуктов ферментации, дизельной фракции и диметилового эфира. Представлены подходы к созданию градиентно-пористых мембранно-каталитических систем, в которых проявляется эффект анизотропии проницаемости газов и реализуется анизотропия мембранно-каталитических свойств в процессе разложения метанола в синтез-газ. Разработаны механо- и термоустойчивые пористые мембранно-каталитические конвертеры методом высокотемпературного самораспространяющегося синтеза. Проведение риформинга в каталитических порах конвертера приводит к интенсификации протекания превращения органических субстратов в синтез-газ, позволяющие достигнуть рекордную производительность по синтез-газу более чем $100 \text{ л/дм}^3 \text{ ч}$. Создана и испытана модельная лабораторная установка по выработке электроэнергии, в которой МКС интегрирована с высокотемпературным твердооксидным ТЭ, позволяющая достигнуть плотности тока 300 мА/см^2 и плотности мощности 150 мВт/см^2 . Важно отметить, что один конвертер с габаритами $14 \times 1,5 \text{ см}$ способен обеспечить первичным топливом (синтез-газ) до 5-ти ТЭ мощностью до 100 Вт.

Разработан оригинальный конвертер, который во внутреннем объеме содержит мембрану в виде трубки, изготовленную из палладий - содержащего сплава. Показано, что в гибридном конвертере при переработке органических субстратов наряду с синтез-газом состава $\text{H}_2/\text{CO} - 2,7$, из реакционной зоны выделяется до 52% ультрачистого водорода, предназначенного для питания низкотемпературного топливного элемента.

С использованием методов ПЭМ, рентгеновской дифракции и адсорбционных методов представлены данные по изучению эволюции

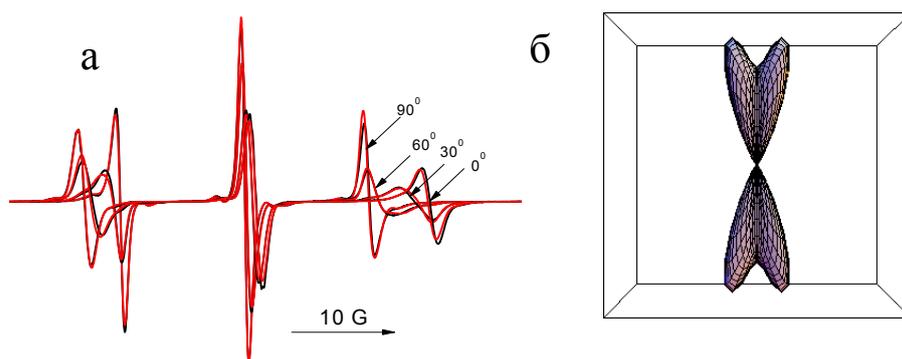
пористости и структуры активных компонентов на стадии синтеза и восстановительной активации МКС.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект № 17-13-01270)

Возможности спектроскопии ЭПР X-диапазона в определении характеристик ориентационной упорядоченности, а также вращательной и трансляционной подвижности молекул.

Чумакова Н.А., Воробьев А.Х.
МГУ, Москва

В докладе будут представлены результаты по определению ориентационных функций распределения и характеристик вращательной подвижности нитроксильных спиновых зондов различного строения в жидких кристаллах, полимерах, полимерно-жидкокристаллических композициях, ионных жидкостях и на поверхности оксида графита. Рассмотрены новые подходы к компьютерному анализу угловых зависимостей спектров ЭПР, дающие возможность определять ориентационные параметры порядка высоких рангов (до 18-20) и характеризовать анизотропию вращения парамагнитных молекул. Показана возможность определения коэффициентов трансляционной диффузии радикалов из анализа температурной зависимости концентрационного уширения спектров ЭПР.



Результат компьютерного моделирования угловой зависимости спектров ЭПР нитроксильного радикала А5 в жидком кристалле НОРДОВ (а), ориентационная функция распределения радикалов (б).

Численное моделирование спектров ЭПР используется для получения информации об ориентационном распределении, анизотропии и механизме вращательной подвижности, трансляционной диффузии молекул в структурированных средах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 16-03-00333, 17-02-00445) и РНФ (грант 16-03-00333).

Устные доклады

Фемтосекундная КАРС микроспектроскопия для изучения биологических объектов.

Айбуш А.В., Гостев Ф.Е., Титов А.А., Надточенко В.А.
ИХФ РАН, Москва

В последнее время в мире активно развиваются подходы использования фемтосекундных лазерных импульсов в рамановской микроскопии. Одним из подходов является двухимпульсная схема в которой импульс накачки растягивается во времени в сотни раз (до десятков пикосекунд), а импульс Стокса оставляется в фемтосекундной шкале времен (Рис 1). Тогда при каждой позиции задержки во времени, длины волн импульса Стокса (ширина ~ 400 $1/\text{см}$) взаимодействуют с узким спектральным окном импульса накачки, что дает спектральное разрешение порядка 10 $1/\text{см}$.



Рис.1 Двухимпульсная схема генерации КАРС сигнала.

Поскольку фемтосекундные импульсы характеризуются высокой пиковой интенсивностью то с помощью методики возможна эффективная генерация высоконаправленных нелинейных процессов рамановского рассеяния, в т.ч. когерентное антистоксово рассеяние света (КАРС). Время получения рамановского спектра шириной 400 $1/\text{см}$ составляет ~ 10 нс, что на порядок лучше, чем в традиционных рамановских микроскопах и существенно ускоряет процесс сканирования материалов. Данные преимущества оказываются наиболее существенными для исследования химической композиции сложных биологических объектов (Рис.2) в их эволюции во времени.

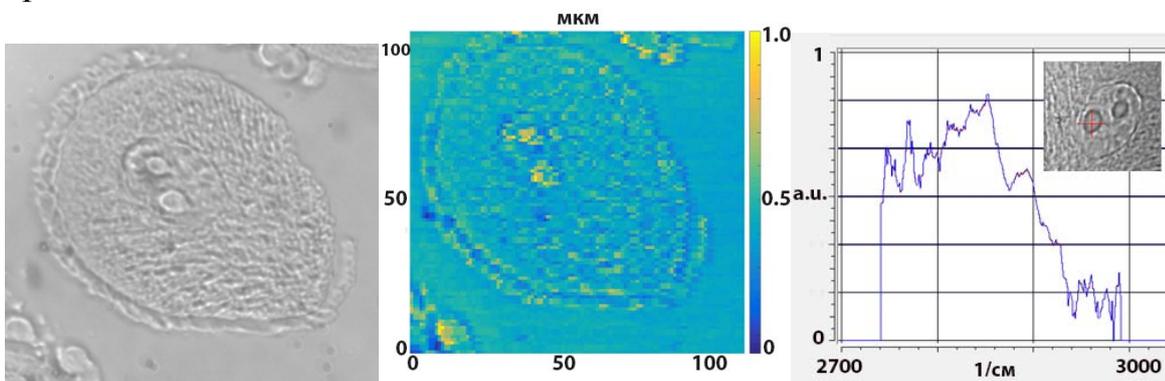


Рис.2 Оптическое изображение, рамановский (КАРС) скан (2700 - 3100 $1/\text{см}$), а также спектр в отдельно взятой точке среза ооцита мыши.

Формирование наносетчатых, фторированных, углеродных наноструктур на поверхности кремния в двухстадийном процессе травления в фторсодержащей плазме

Амиров И.И., Изюмов М.О., Мазалецкий Л.А.
ЯФ ФТИАН РАН, г. Ярославль

Низкотемпературная фторуглеродная плазма широко используется в технологии микроэлектроники для травления микро- и наноструктур, а также для осаждения фторуглеродных полимерных пленок (ФУП). Последние обладают супергидрофобными и биосовместимыми свойствами и поэтому получение пленок с необходимыми свойствами является предметом интенсивных исследований. В работе проведены результаты исследования нового способа формирования наносетчатой фторированной углеродной структуры (НСФУС) на поверхности Si на основе двухстадийной обработки поверхности в плазме C_4F_8/Ar и в плазме SF_6 . Эксперименты проводили в реакторе плотной плазмы ВЧ индукционного разряда подробно описанном в [1]. На первой стадии получения ФУП во фторуглеродной плазме при повышенной энергии ионов ($E_i \sim 200$ эВ) на поверхности Si образовывалась углеродсодержащая фторированная пленка толщиной 2-10 нм. Толщина и морфология ФУП зависела от времени обработки. После 30 с поверхность была зернистой (рис.1а). Определение

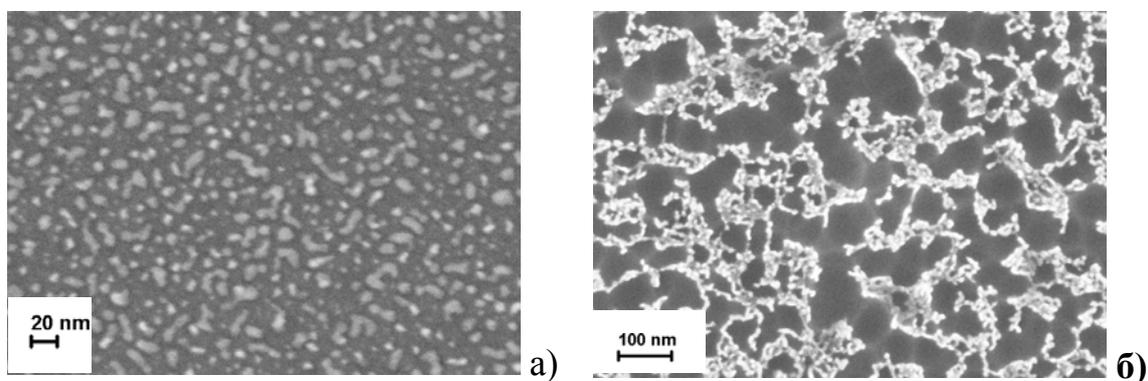


Рис.1. Вид поверхности Si после осаждения ФУП -а) и после травления в плазме SF_6 - б).

ее состава методом энергодисперсионного рентгеновского анализа показало, что отношение C/F в пленке достигало 6. При последующем ее травлении в плазме SF_6 на поверхности Si образуется НСФУС с толщиной сетки ~ 10 нм и размером ячейки ~ 100 нм (рис. 1б). Кратковременная обработка ФУП в плазме SF_6 приводила к проявлению и, возможно, инициированию образования НСФУС. Размеры ячеек зависели от условий проведения процесса.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект №17-07-00657).

1. Амиров И.И., Алов Н.В. Химия высоких энергий. 2006. Т. 36. №4. с. 35.

О природе СВЧ-активированного состояния гиббсита

*Жужгов А.В.^{1,2}, Болотов В.А.^{1,2}, Калинин П.В.^{2,3}, Танашев Ю.Ю.¹,
Пармон В.Н.^{1,2}*

1. Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
2. Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск
3. Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск

Ранее нами был выполнен цикл работ, посвященных физико-химическим исследованиям продуктов СВЧ-активации кристаллических гидроксидов Al. Обнаружено, что в результате воздействия СВЧ-излучения на грубодисперсный гидроксид алюминия (гиббсит (ГБ) – γ -Al(OH)₃) происходит аморфизация микрокристаллов, происходящая в пределах их исходных границ. СВЧ-активированные продукты обладают повышенной реакционной способностью по отношению к растворению в кислотах и щелочах, а также к водным растворам переходных и непереходных металлов Mⁿ⁺.

В ходе исследования процесса СВЧ-активации ГБ с использованием стенда резонаторного нагрева и гиротронного комплекса установлено, что изменение частоты (2,45°ГГц и 24,1°ГГц) и напряженности СВЧ поля (1200°В/см и 250°В/см соответственно), по данным РФА и ПЭМВР, не приводит к качественному изменению фазового состава СВЧ активированных продуктов. В то же время, данные термического анализа свидетельствуют об увеличении содержания аморфной составляющей (АС) в образцах, активированных на частоте 24,1°ГГц.

Кроме того, полученные новые экспериментальные результаты при СВЧ-активации ГБ на частоте 24,1°ГГц свидетельствуют о возможности разделения эффектов дегидратации и кристаллизации аморфной составляющей. Так, по данным термического анализа нами показано, что кристаллизация АС в СВЧ-активированных образцах, по сравнению с соединениями, получаемыми известными методами быстрого нагрева («flash» – процессы), происходит с экстремумом при 430-450°С. Отметим, что в образцах на основе таких методов быстрого нагрева, как термохимическая активация (ТХА) и центробежная термоактивация ГБ, кристаллизация рентгеноаморфной алюмооксидной фазы происходит при температурах 800-850°С.

Таким образом, можно утверждать, что процесс СВЧ-активации носит нерезонансный характер по СВЧ полю, а наблюдаемые изменения обусловлены специфическим способом подвода энергии к образцу.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИК СО РАН (проект № 0303-2016-0004), исследования по СВЧ-активации гиббсита на гиротронном комплексе выполнены при поддержке РФФ (проект № 17-73-30032)

Фотоактивация люминесценции коллоидных квантовых точек и мерцание их флуоресценции

Бричкин С.Б.

ИПХФ РАН, г.Черноголовка

Фотоактивация люминесценции (ФАЛ) коллоидных квантовых точек (ККТ) – это изменение их спектрально-люминесцентных свойств под действием света. Важнейшим из ее проявлений является существенное увеличение квантового выхода люминесценции. Этот процесс вызывает большой интерес в связи с возможностью дополнительного управления характеристиками ККТ. Однако в механизме ФАЛ остается много неясного. ФАЛ наблюдается для ККТ разного состава, стабилизированных различными лигандами, как для гидрофобных, так и для гидрофильных наночастиц. Эффект имеет экстремальный характер по времени облучения. Нередко при воздействии света в спектрах поглощения и люминесценции ККТ наблюдаются коротковолновые сдвиги. Квантовый выход люминесценции, достигнутый в результате фотоактивации, может обратимо уменьшаться или сохраняться в течение долгого времени. Эффективность ФАЛ зависит от различных факторов, включая интенсивность света, тип растворителя, присутствие кислорода, воды, pH и др. Очевидно, что эффект действия света связан с различными механизмами, среди которых рассматриваются: - фотоотжиг за счет теплового действия света; - фотоиницированная адсорбция молекул воды и кислорода с образованием оболочки, например, из CdOH; - фотоперегруппировка стабилизирующих поверхностных лигандов; - фотоокисление поверхностных дефектов с образованием, например, SeO₂. Несмотря на различие, все предлагаемые механизмы имеют дело с пассивацией дефектов на поверхности ККТ, отвечающих за безызлучательную релаксацию возбуждения в них. Такие поверхностные дефекты также являются причиной эффекта мерцания флуоресценции (блинкинга) ККТ, состоящего в спонтанном обратимом переходе наночастицы из излучательного «on» в безызлучательное «off» состояние. Поэтому ФАЛ, воздействующая на поверхностные дефекты, может приводить не только к увеличению квантового выхода люминесценции, но и к эффективному подавлению блинкинга за счет увеличения количества ККТ в ансамбле в «on» состоянии и увеличении времени жизни этого состояния.

В докладе рассматриваются современные представления о механизмах фотоактивации люминесценции и особенностях ее влияния на эффект блинкинга в ККТ.

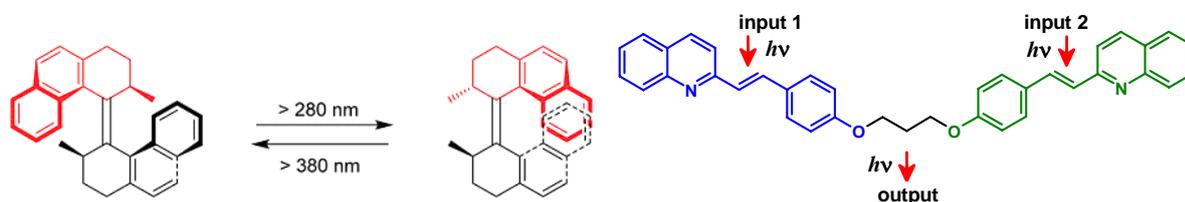
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 16-03-00756.

Фотоизомеризация двойной связи как действующее начало молекулярных устройств: роторов, автомобилей, переключателей, логических вентилях

Будыка М.Ф.
ИПХФ РАН, Черногловка

Реакция фотоизомеризации (ФИ) двойной связи является одной из важнейших фотохимических реакций, она лежит в основе зрительной рецепции. Исследование механизма реакции показало, что она может протекать по диабатическому или адиабатическому пути, по механизму "поворот вокруг связи" (one-bond-flip) или "хула-твист" (hula-twist).

Независимо от конкретного механизма, в любом случае реакция ФИ сопровождается перемещением фрагментов молекулы – заместителей у двойной связи – друг относительно друга в пространстве. Начиная с конца прошлого века, это свойство используется для дизайна, синтеза и исследования разнообразных молекулярных устройств, в которых реакция ФИ транслируется в механические действия, совершаемые на молекулярном уровне. Среди таких молекулярных устройств – фотодвижимые роторы, фотоуправляемые ножницы и шарниры, фотопереключаемые тормоза, фотозапирающийся контейнер, и даже четырехколесный "автомобиль", способный передвигаться по поверхности.



В докладе рассмотрены примеры конкретных молекулярных структур, выполняющих перечисленные выше механические действия, принципы их функционирования, возможность транслировать эти действия на макроуровень.

Еще одно направление использования реакция ФИ в молекулярных устройствах – фотопереключатели и логические вентилях, которые, возможно, придут на смену полупроводниковым транзисторам в средствах обработки информации. На пути достижения этой цели имеется ряд фундаментальных и технических проблем, которые будут обсуждены.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 17-03-00789, и госзадания № 01201361847.

Синтез и некоторые свойства гидроксидов Ni-Cd

Вальнюкова А.С.^{1,2}, Захаров Ю.А.^{1,2}, Пугачев В.М.¹

1. КемГУ, г. Кемерово

2. ФИЦ УУХ СО РАН, г. Кемерово

В настоящей работе исследовано получение промежуточных продуктов высокодисперсных металлических порошков в системе Ni–Cd. Фазовой состав, а также форморазмерные характеристики изучены рентгеновскими дифракционными методами. Данные рентгенофазового анализа представлены на рисунке 1, из которых следует, что при небольшом содержании кадмия (до 6–8 мол.%) основной фазой является смешанный гидроксид (СГ) $Ni_xCd_{1-x}(OH)_2$ со структурой бруситового типа. С увеличением общего содержания кадмия рефлексы СГ закономерно смещаются к меньшим углам с большими межплоскостными расстояниями вследствие замещения атомов никеля более крупными атомами кадмия. Положение линий гидроксида кадмия постоянно при всех составах и соответствует данным баз ICDD, т.е. гидроксид никеля в гидроксиде кадмия в условиях экспериментов не растворяется. Смешанный гидроксид формируется в виде наноразмерных пластинчатых кристаллитов: оцененный по уширению дифракционных линий размер вдоль плоскостей (001) 20–30 нм, размер вдоль направления [001] (толщина пластинок) 5–8 нм. Гидроксид кадмия крупнее и не обнаруживает анизотропии, размеры кристаллитов около 100 нм.

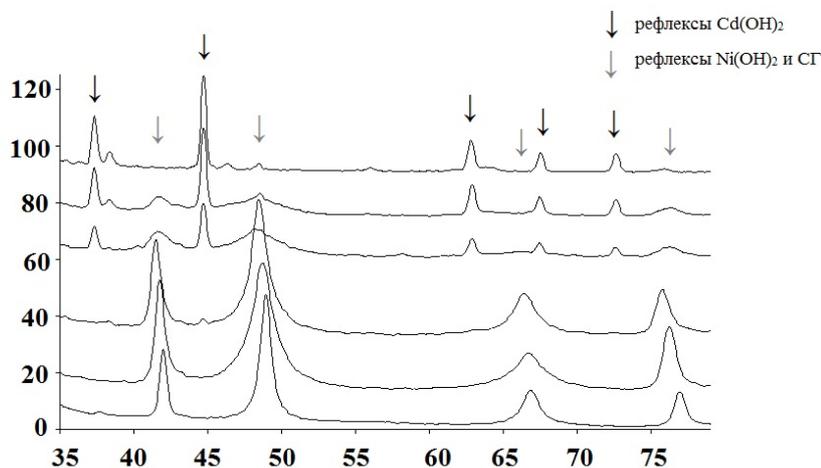


Рисунок 1. Дифрактограммы гидроксидов, полученных соосаждением из раствора солей никеля и кадмия, мольная доля кадмия снизу вверх 0, 5, 10, 20, 30 и 100 %

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-33-00829 мол_а.

Гибридные материалы медицинского назначения: металло-паровой синтез, строение и свойства

Васильков А.Ю.
ИНЭОС РАН, Москва

Представлены возможности использования метода металло-парового синтеза (МПС), позволяющего получать наночастицы металлов (Cu, Ag, Au), для создания искусственных эндопротезов, obturаторов, перевязочных, хирургических шовных и других материалов медицинского назначения.

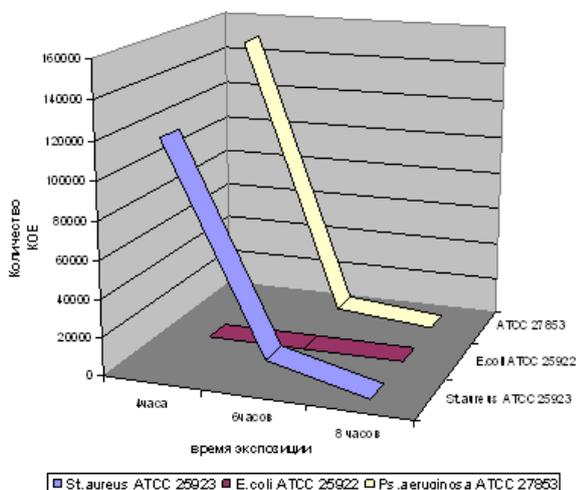
Модифицированием сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) наночастицами Ag получены износостойчивые нанокомпозиты с содержанием металла 0.2-0.4 масс.%, имеющие лучшие трибохимические характеристики по сравнению с исходным полимером, что позволяет использовать их в антифрикционных деталях эндопротезов тазобедренных суставов [1].

Разработан метод получения Ag- и Au-содержащего волокнисто-пористого политетрафторэтилена – биостабильного, химически инертного и гидрофобного полимера с антибактериальными свойствами, который может быть эффективен в качестве биологических барьерных элементов, obturаторов, изолирующих и перевязочных материалов [2].

Модифицированием наночастицами Ag хирургического шовного материала на основе полиамида получен новый гибридный композит с антибактериальным эффектом [3]. Анализ количества КОЕ после 4, 6 и 8-часовой экспозиции металлосодержащего шовного материала по отношению к микроорганизмам показал, что процент редукции КОЕ в отношении ATCC 25922 E.coli составил 100 %, а для ATCC 25923 St.aureus и ATCC 27853 Ps.aeruginosa – 92 и 90 % соответственно.

Структура и состав полученных гибридных материалов исследованы методами электронной спектроскопии и рентгеновской диагностики.

1. Патент RU № 2 354 668 С1.
2. А.Ю. Васильков , Л.Н. Никитин , А.В. Наумкин и др. Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4. № 11-12. С. 52-56.
3. Б.О. Кабешев, Д.Н. Бонцевич, А.Ю.Васильков и др. Медико-биологические проблемы жизнедеятельности. 2012. №1 (7). С. 25-30.



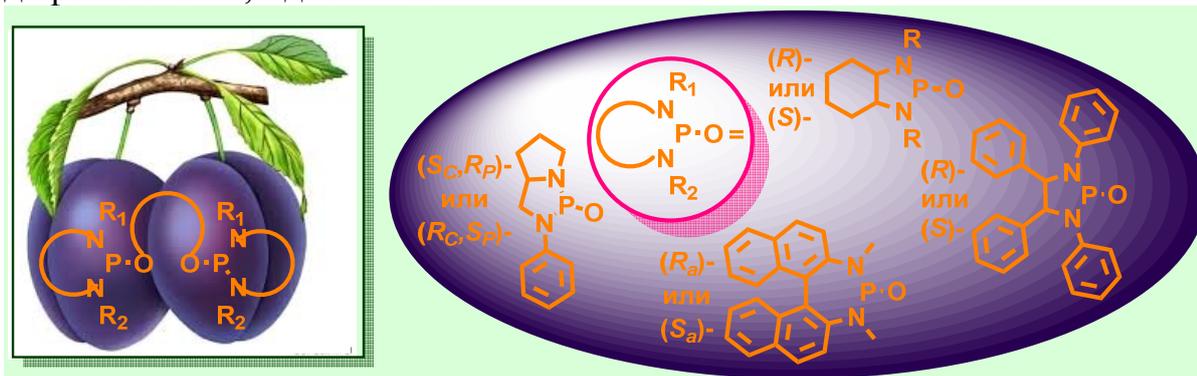
Асимметрический металлокатализ с участием бисдиамидофосфитов

Гаврилов К.Н.

РГУ имени С.А. Есенина, г. Рязань

Хиральные бисдиамидофосфиты представляют собой относительно немногочисленную, но эффективную группу фосфорсодержащих лигандов для процессов асимметрического металлокомплексного катализа. Следует отметить простоту их получения путем несложных конденсационных процессов, сбалансированные электронные характеристики, устойчивость к окислению и гидролизу, удобство управления стерическими и электронными параметрами посредством варьирования заместителей при атомах азота, а также природы связующего фрагмента между фосфорными центрами.

При построении фосфациклов, входящих в состав известных бисдиамидофосфитных лигандов, были использованы оба энантиомера 2-[(*N*-фениламино)метил]пирролидина, *N,N'*-диметил-1,1'-бинафтил-2,2'-диамина, а также производные обоих энантиомеров 1,2-диаминоциклогексана и 1,2-дифенилэтан-1,2-диамина.



Рассмотрено применение бисдиамидофосфитных индукторов хиральности в энантиоселективных Pd-катализируемых реакциях аллильного замещения, дерацемизации, десимметризации и циклоприсоединения, а также в Rh-катализируемых реакциях гидрирования прохиральных ненасыщенных субстратов, гидроформилирования и присоединения фенолборной кислоты к 2-метоксибенальдегиду. Эти превращения активно используются для оценки эффективности новых хиральных лигандов, а также для получения практически значимых энантиоизбыточных органических и элементоорганических соединений, в том числе обладающих различными видами биологической активности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки России (НИР, государственное задание № 4.9515.2017/БЧ).

Адсорбция водорода на наночастицах золота

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

Золото, как правило, рассматривается как инертный металл. Однако, физико-химические свойства наночастиц могут существенным образом отличаться от свойств массивных образцов. Причинами повышения активности золота при переходе к наноразмерам могут выступать различные факторы, включающие размерное квантование, зарядение наночастиц за счет взаимодействия с носителем, увеличение удельной доли низкокоординированных атомов золота при уменьшении размера частиц и другие. На сегодняшний момент вопрос о причине активности золотых наночастиц является дискуссионным. По-видимому в каждом конкретном случае одновременно работают несколько причин, оказывая большее или меньшее влияние.

Экспериментально хемосорбция водорода на поверхности золотых наночастиц была обнаружена сравнительно недавно [1,2,3]. В нашей работе [2], было показано, что экспозиция 2000 Л наночастиц золота, нанесенных на поверхность высокоориентированного пиролиитического графита (ВОПГ) в водороде приводит к появлению на поверхности наночастиц золота слоя хемосорбированного водорода, что детектируется по снижению локальной проводимости наночастиц.

Целью настоящей работы было установить преимущественные места адсорбции водорода при малых выдержках и проследить динамику заполнения поверхности наночастиц золота хемосорбированным водородом по мере увеличения экспозиции.

С использованием методов сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии установлено, что заполнение поверхности наночастиц золота, нанесенных на ВОПГ хемосорбированным водородом начинается с интерфейса графит-золото, причем уже при сравнительно малых экспозициях в водороде (200 Л) наблюдается область у границы графит-золото, практически заполненная хемосорбированным водородом. С увеличением времени выдержки ширина этой области растет и при экспозиции ~ 1800 Л наночастицы полностью покрываются слоем хемосорбированного водорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 15-03-02126)

1. Maela Manzoli, Anna Chiorino, Floriana Vindigni, Flora Boccuzzi, *Catalysis Today* 181 (2012) 62– 67
2. А.К. Гатин, М.В. Гришин, А.А. Кирсанкин, В.А. Харитонов, Б.Р. Шуб, *Российские нанотехнологии*, т.8, №1-2 2013, стр. 39-45
3. I.P. Silverwood, S.M. Rogers, S.K. Callear, S.F. Parker and C.R. A. Catlow, *Chem. Commun.*, 2016, 52, 533

Физико-химические свойства, механизмы разложения и взрывное действие ряда разработанных в ЛМУ взрывчатых веществ

Голубев В.К.^{1,2}, Клапётке Т.М.²

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

Работа является обзором ряда недавних работ по изучению физико-химических и взрывчатых свойств ряда наиболее интересных и перспективных взрывчатых веществ, разработанных и исследованных в группе энергетических материалов Университета Людвига-Максимилиана [1]. Около сорока взрывчатых веществ выбраны для представления, причем немного более половины из них являются мощными бризантными веществами, а остальные – инициирующими и пластифицирующими. В качестве первых можно отметить такие, как диаминоуроний 5-нитриминотетразолат, дигидроксиламмоний 5,5'-бистетразол-1,1-диолат, бис-(3,4,5-тринитропиррачетахазолил)метан, 5,5'-бис-(2,4,6-тринитрофенил)-2,2'-би-(1,3,4-оксадиазол). Из вторых можно указать 6-диазо-3-гидрокси-2,4-динитрофенол и калий 1,1'-динитрамино-5,5'-бистетразолат, а из третьих - 1,3-динитрамино-2-нитроксипропан и бис-(1,3-диазидопропан-2-ил)малонат. Все они 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, молекулярных комплексов и входящих в их состав ионов с применением методов квантовой химии, реализованных в программе Gaussian 09. Использовались гибридный функционал B3LYP и базовые наборы электронных функций, от 6-31+G(d) до 6-311+G(2d,2p), а также метод полного базисного набора в реализациях CBS-4M и CBS-3BQ. Были рассчитаны все геометрические и энергетические характеристики молекул и комплексов и определены первичные механизмы их разложения. Рассчитывались и сопоставлялись с экспериментом инфракрасные и рамановские спектры, определялись энтальпии образования при нормальных условиях. В результате термодинамических расчетов с использованием программы Explo5 V.6.02. определялись параметры детонационных волн и коэффициенты уравнения состояния продуктов детонации, которые использовались в расчетах взрывного воздействия на различные преграды в широком диапазоне изменения их свойств.

1. V.K. Golubev, T.M. Klappcke. Physicochemical properties and exploding action of quite a number of new promising explosives. 1. High explosives. 2. Primary explosives. 3. Plasticizing explosives Proc. XIX Int. Seminar "New Trends in Research of Energetic Materials". Pardubice, Czech Republic. 2017.

Механохимическое получение карбидов титана и гафния

*Григорьева Т.Ф.¹, Толочко Б.П.^{1, 2}, Логачев П.В.², Анчаров А.И.^{1, 2, 3},
Восмериков С.В.¹, Девяткина Е.Т.¹, Петрова С.А.⁴, Удалова Т.А.¹, Павлов Е.А.⁵,
Ляхов Н.З.¹*

1. ИХТТМ СО РАН, Новосибирск
2. ИЯФ им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск
3. НГУ, Новосибирск
4. Имет УрО РАН, Екатеринбург
5. ОАО «Красцветмет», Красноярск

Карбиды титана широко используются в различных отраслях промышленности вследствие высокой тугоплавкости, твердости, жаростойкости, электропроводности, низкой скорости испарения. Карбид гафния является чрезвычайно эффективным коллектором электронов. Он может быть использован для создания термоэмиссионных электрогенераторов и частей мощных ионных двигателей. Кроме того, карбид гафния, являясь одним из самых тугоплавких соединений (т. пл. 3960°C), используется для производства сопел космических ракет и некоторых конструктивных элементов газозаправочных ядерных реактивных двигателей.

Известны различные методы получения карбидов: восстановление оксидов углеродом, осаждение из газовой фазы хлоридов с последующим восстановлением, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) и др. Их недостатками являются: нестехиометрический состав образующихся карбидов, высокие температуры процессов, многостадийность, наличие вредных отходов.

Целью настоящей работы является изучение механизма механохимического синтеза ультрадисперсных карбидов титана и гафния.

Методами дифракции с использованием синхротронного излучения (энергия квантов 33.7 кэВ) и сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения исследованы продукты механохимического взаимодействия в системах Ti – C и Hf – C, проведенного в высокоэнергетической шаровой планетарной мельнице. Высказано обоснованное предположение о механизме механостимулированных реакций в данной системе. Взаимодействие протекает с образованием на первом этапе (≤ 2 мин активации) механокомпозитов Ti/C и Hf/C, последующим плавлением титана и гафния, растеканием расплавленных металлов по поверхности частиц сажи и практически одновременным образованием карбидов титана и гафния. Применение активатора такого типа позволяет существенно ускорить процесс формирования TiC и HfC.

Работа выполнена в рамках Комплексной программы Сибирского отделения РАН № П.2П «Интеграция и развитие» (проект П.2П/V.45-9).

Механокомпозиты биологически активных органических кислот на основе лекарственного полимера

Ворсина И.А., Григорьева Т.Ф., Восмерилов С.В., Девяткина Е.Т., Удалова Т.А., Ляхов Н.З.

ИХТТМ СО РАН, Новосибирск

Исследования процесса формирования композитов биологически активных органических кислот (янтарной, лимонной, салициловой, аминоксусной) на основе лекарственного полимера поли-N-винилпирролидона (ПВП) в процессе совместной механической активации (МА) методами инфракрасной спектроскопии (ИКС) и рентгенофазового анализа показали, что полимер механохимически взаимодействует со всеми указанными кислотами, кроме аминоксусной. Продукт взаимодействия – гомогенный высокодисперсный механокомпозит, в котором полимер и кислота химически связаны между собой посредством водородных связей между карбонилами боковых циклов полимера и карбоксильными группами мономерных молекул кислот. В ИКС после МА об этом свидетельствуют чёткие изменения параметров суммарной полосы, соответствующей валентным колебаниям карбонильных групп кислоты [1] и полимера [2].

Из экспериментальных данных следует, что в процессе МА смесей происходит разрыв водородных связей в ассоциатах кислот, а на поверхности полимера появляются активные атомы кислорода [2], способные за счет неподеленной электронной пары к образованию водородных связей с мономерами органических кислот.

Строение скелета основной карбоцепи полимера и структура янтарной кислоты в композитах сохраняются, т. е., имеет место полимераналогичное превращение с образованием механокомпозита – полимераналога.

Молекулы аминокислот представляют собой биполярные ионы, поэтому для них невозможно механохимическое взаимодействие с ПВП, подобное взаимодействию янтарной, лимонной, салициловой кислот с полимером. Анализ ИКС активированных тройных смесей ПВП, например, с аминоксусной и янтарной кислотами, при определенных массовых соотношениях говорит о протекании в них механохимического взаимодействия, которое отличается от взаимодействия ПВП с янтарной кислотой. В процессе МА тройной смеси ПВП с янтарной и аминоксусной кислотами часть карбоксильных групп янтарной кислоты взаимодействует с ПВП путем образования прочных водородных связей с активными атомами кислорода на поверхности полимера, а другая часть – с биполярными ионами аминоксусной кислоты, образуя катионы глицина.

1. Л. Беллами. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: ИЛ, 1963, 590 с.
2. Барамбойм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений. М.:Химия, 1971. 363 с.

Механохимическое получение ультрадисперсных порошков Si, Ge, Cu, Ag

*Григорьева Т.Ф.¹, Горина Е.Н.², Удалова Т.А.¹, Восмерилов С.В.¹,
Девяткина Е.Т.¹, Ворсина И.А.¹, Павлов Е.А.³, Ляхов Н.З.¹*

1. ИХТТМ СО РАН, Новосибирск
2. НГТУ, Новосибирск
3. ОАО «Красцветмет», Красноярск

Ультрадисперсные порошки находят широкое применение при получении материалов с повышенной пористостью (изготовление электродов аккумуляторов, топливных элементов, в фильтрах и адсорбентах); в качестве добавок при спекании микропорошков различного состава; модификации свойств полимерных матриц (повышение прочности, износостойкости, микротвердости); высокодисперсных систем с жидкой средой; паст для 3D принтеров.

Существуют различные методы получения ультрадисперсных порошков металлов, такие как золь-гель-процесс, гидротермальный синтез, пиролиз полимеров, реакции в неводных растворах и различные варианты газофазного синтеза, электрохимический синтез, синтез в ударных волнах, плазмохимический и механосинтез.

Целью настоящей работы является исследование механохимического восстановления соединений металлов активными металлами и отделение ультрадисперсных металлов из механокомпозитов.

В процессах механической активации протекание реакций восстановления оксидов металлов магнием обеспечивается большими величинами экзотермических эффектов процессов - порядка нескольких сотен килоджоулей. Восстановление оксидов металлов магнием завершается к 2 - 8 минутам активации. Основными продуктами восстановления являются металл и оксид магния. Для отделения ультрадисперсных частиц металла от MgO предложена обработка механокомпозитов (Me/MgO) разбавленными растворами кислот.

Полученные ультрадисперсные порошки металлов состоят из агрегатов первичных частиц, почти сферической формы и размером ~50-100нм, которые входят в состав вторичных частиц-агрегатов с размерами от 0.2 до 10мкм. Определены условия защиты ультрадисперсных порошков металлов от окисления. Дифрактограммы, форма и размеры частиц порошков не изменяются при хранении в обычных условиях в течение 1-2 месяцев.

Исследования проведены методами рентгенфазового анализа, атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивной плазмой и электронной микроскопии.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект 0301-2016-0021).

Аэрогели на основе восстановленного оксида графена

*Гудков М.В.¹, Горенберг А.Я.¹, Калиниченко В.Н.¹, Мальцев А.А.²,
Мельников В.П.¹*

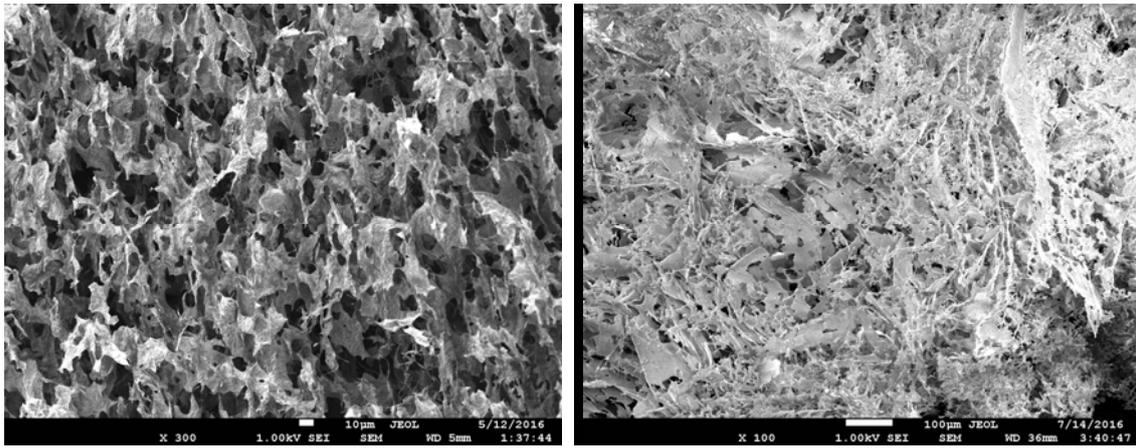
¹ИХФ РАН, Москва, Россия

²ИБХФ РАН, Москва, Россия

Основной целью работы является получение и исследование перспективных композиционных материалов на основе 2D углеродных наноструктур с определенной архитектурой, препятствующей агрегации графеновых слоев, обеспечивающей стабильность параметров в циклах заряд/разряд, обладающей высокоразвитой поверхностью и высокой электропроводностью, имеющих потенциальную технологическую реализацию в качестве новых электродных материалов и сенсоров.

Одним из новых направлений является получение активных материалов электрохимических накопителей энергии на основе графеновых аэрогелей, обладающих трехмерной электропроводящей структурой, высокой удельной поверхностью и пористостью. Описанные электродные материалы на основе аэрогелей, обладают относительно высокими характеристиками, однако острой необходимостью является их совершенствование, что связано с хрупкостью графеновых аэрогелей и электродных материалов на их основе, а также необходимостью модификации поверхности с целью регулирования пористости. Предлагаемый в данной работе подход основан на введении полимерного связующего в аэрогель и последующем формовании, что дает возможность создания электродных материалов с регулируемой и стабильной (закрепленной) 3D структурой взаимопроникающих графеновой и полимерной сеток.

В работе предложены несколько различных методов получения композиционных материалов, включая введение водорастворимых/диспергируемых в воде полимеров в структуру аэрогеля и полимеризацию полиэтилена на высокоразвитой поверхности графеновых аэрогелей. Показано, что подобные материалы имеют высокоразвитую структуру (рис. 1), высокую удельную поверхность до 500 м²/г и удельную емкость более 50 Ф/г при испытании материалов в качестве активного электродного слоя в ячейках суперконденсаторов.



а

б

Рис. 1. Аэрогели на основе восстановленного оксида графена с различными наполнителями: а – 5% сажи и 10% поливинилового спирта; б – 10% сажи

Наноструктурированная полиметаллическая система Fe-Co-Ni

К.А. Датий^{1,2}, Ю.А. Захаров^{1,2}, В.М. Пугачев¹

1 Кемеровский государственный университет, г. Кемерово

2 Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, г. Кемерово

Доклад содержит обобщение и анализ полученных результатов изучения свойств наноструктурированных порошков Fe-Co-Ni: морфология частиц, фазовые составы и структурные параметры, состав поверхности и термостимулированные превращения, а также магнитные свойства. Комплекс результатов позволяет впервые рассмотреть и классифицировать общие особенности свойств системы относительно массивной в равновесном состоянии.

Морфология частиц качественно подобна и описывается трехуровневой моделью: нанокристаллиты (5-20 нм для разных составов) формируют компактные агрегаты (60-200 нм.), которые образуют рыхлые агломераты суб- и микронных размеров.

На поверхностях сорбированы H_2O , O_2 и CO_2 ; слои 1-5 нм. окислены до гидроксидов, окислов и вероятно, основных карбонатов, претерпевающих термораспад при температурах ниже температур разложения их в макроразмерных состояниях.

Особенности диаграмм фазовых состояний дают основание для введения общего для представления о специфичной для системы области повышенных температур, при которой диаграммы фазовых состояний являются близкими фазовым диаграммам; общей спецификой является также формирование в наноструктурах неравновесных твердых растворов.

Особенности фазовых составов и фактор наноразмерности определяют специфику магнитных характеристик систем, в наибольшей мере проявляющуюся в многофазных составах с большим содержанием железа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 16-33-00829 мол_а.

Количественная оценка объемов метастабильных фаз кремния Si-II, Si-XII, Si-III и α -Si, формируемых при индентировании исходных и предварительно облученных монокристаллов

*Дмитриевский А.А., Ефремова Н.Ю., Гусева Д.Г.,
Васюков В.М., Жигачев А.О., Хабарова Е.И.*

ТГУ имени Г.Р. Державина, Тамбов

При сосредоточенных нагрузках (в том числе, в процессе индентирования) в монокристаллах кремния могут развиваться высокие давления, достаточные для фазовых превращений (ФП). Известно [1], что малодозовое бета-облучение (флюенс $F \sim 3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$) оказывает влияние на процесс ФП при индентировании. В связи с этим работа направлена на получение количественной информации о влиянии малодозового бета-облучения ($^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ источник) на объем метастабильных фаз кремния Si-II, Si-XII, Si-III и α -Si, формируемых при индентировании.

Количественная информация о содержании указанных фаз получена путем анализа данных рамановской спектроскопии, а также синхронно регистрируемых P - h -диаграммы и зависимости электрического сопротивления от глубины внедрения индентора. Выявлено значительное (от полутора до двух с половиной раз) подавление ФП Si-I \rightarrow Si-II (при внедрении индентора) и Si-II \rightarrow Si-XII/Si-III/ α -Si (при извлечении индентора), вызванное предварительным бета-облучением. Содержание алмазоподобной структуры Si-I в области под отпечатком индентора в облученных кристаллах, напротив, увеличено. Последнее свидетельствует о бета-индуцированной «стабилизации» алмазоподобной кристаллической решетки кремния, подверженного сосредоточенным нагрузкам.

Показано, что используемый метод позволяет производить количественную оценку степени влияния внешних факторов (в частности, малодозового бета-облучения) на процесс ФП Si-I \rightarrow Si-II и Si-II \rightarrow Si-XII/Si-III/ α -Si при индентировании. Полученные данные свидетельствуют о перспективе использования предварительного малодозового бета-облучения как способа подавления процессов ФП кремния при высоких давлениях, достигаемых в ходе различных «подготовительных» процедур, а также в процессе эксплуатации устройств (изготавливаемых на основе Si) и стабилизации алмазоподобной кристаллической решетки кремния.

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

Список литературы:

1. Ю.И. Головин, А.А. Дмитриевский, А.В. Шуклинов, П.А. Косырев, А.Р. Ловцов, Влияние низкоинтенсивного бета-облучения на фазовые превращения в кремнии при микроиндентировании, Известия ВУЗов. Серия Физика. 54 (2011) 73.

Квантово-химическое изучение деоксигенации сложных эфиров на Pt-Sn катализаторах

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. 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 вероятных каналов протекания селективного превращения сложных эфиров проведен теоретический анализ методом DFT (PBE/SBK), программа ПРИРОДА 16.

На модельном соединении (этилацетат) изучены основные возможные каналы протекания деоксигенации сложных эфиров. На первом этапе деоксигенации происходит в 2 стадии (с лимитирующей первой стадией) образование спирта и альдегида. Также на второй стадии возможно образование полуацетала с последующим разложением или гидрированием, однако барьеры для таких реакций существенно выше. При этом наименьшие активационные барьеры имеют место для интерметаллидов и моделей, сочетающих PtSn_x и SnO₂; для одной из таких моделей возможен синхронный перенос 2 атомов водорода с образованием полуацетала, однако последующие барьеры весьма велики.

Гидрирование альдегида в спирт протекает на тех же активных центрах с сопоставимыми барьерами. При этом дегидратация спирта (через поверхностный алколят) на всех изученных модельных кластерах сопровождается высокими активационными барьерами, поэтому логично предположить, что в данной каталитической системе за эту стадию отвечает носитель (γ-Al₂O₃). Это объясняет и высокую долю α-олефинов в продуктах деоксигенации: гидрирование α-олефинов на рассмотренных Pt-содержащих кластерах сопровождается небольшими активационными барьерами, но, вероятно, в ходе реакции значительная часть образующихся на носителе α-олефинов не попадает на Pt-Sn активные центры.

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

Расчет поверхностного натяжения жидких и твердых чистых металлов и их сплавов

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

Теплофизические характеристики, такие как поверхностное натяжение, металлов и их сплавов являются важной информацией для организации производственных процессов. Накопленные в научной литературе экспериментальные данные по поверхностному натяжению металлов плохо согласуются между собой. В свете этого приобретают огромное значение надежные теоретические измерения поверхностного натяжения металлических сплавов, справедливые в широких интервалах температур и концентраций.

Расчеты проведены в рамках дискретно-континуальной молекулярной теории на базе модели решеточного газа в квазихимическом приближении, отражающем эффекты прямых корреляций взаимодействующих частиц. Взаимодействие частиц описывается парным потенциалом типа Леннард – Джонса.

В работе исследовались как макрофазы, так и капли конечного размера чистых металлов и их сплавов в жидком и твердом состоянии. Основное внимание было уделено разработке подходов для жидкого состояния – для аналогичных твердых систем алгоритмы перестроены с учетом простейших кубических структур.

С целью уточнения параметров Леннард – Джонсовского потенциала были изучены фазовые диаграммы металлических сплавов и сопоставлены значения критических параметров с экспериментом.

В рамках анализа характеристик границ раздела фаз чистых металлов и их сплавов были получены изотермы зависимости давления и плотности объемных фаз, концентрационные профили переходной области между фазами, внутренние давления объемных металлических фаз и равновесных и метастабильных капель конечного размера. Проанализированы зависимости поверхностного натяжения одно- и двухкомпонентных капель от температуры, состава и размера капли.

Проведено сравнение температурных и концентрационных зависимостей поверхностного натяжения и его температурного коэффициента объемных фаз чистых металлов и их сплавов с экспериментальными данными. Построенные размерные зависимости поверхностного натяжения капель сопоставлены с зависимостями, полученными в рамках других подходов.

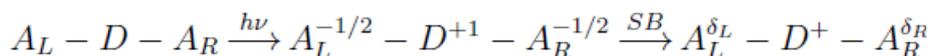
Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 15-03-00587а).

Нарушение симметрии в возбужденных квадрупольных молекулах

Иванов А.И.

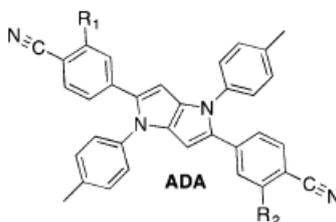
Волгоградский государственный университет. г. Волгоград

Развита модель, описывающая нарушение симметрии распределения заряда в возбужденных симметричных молекулах вида: A_L-D-A_R , где D – донор электронов, A_L и A_R – идентичные акцепторы. Экспериментальные данные свидетельствуют о протекании процессов после возбуждения молекулы в полярном растворителе



с $\delta_L \neq \delta_R$. Нарушение симметрии проявляется в большом сольватохромном сдвиге полосы флуоресценции и расщеплении ИК полос характеристических внутримолекулярных колебаний, локализованных на разных акцепторах [1].

Предложен новый механизм нарушения симметрии, обусловленный прямым кулоновским взаимодействием зарядов на акцепторах. Показано, что данный механизм оказывается важнее рассмотренного ранее механизма, связанного с взаимодействием молекулы с полярной средой на примере молекулярной структуры, представленной на рисунке



Выполнен фитинг зависимости сдвига ИК полос, обусловленный нарушением симметрии молекулы, от полярности растворителя. Предсказанный моделью пороговый характер этой зависимости подтверждается экспериментальными данными [1].

Литература

1. B. Dereka, A. Rosspeintner, M. Krzeszewski, D. T. Gryko, E. Vauthey, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, **55**, 15624.

Работа поддержана грантом РФФ № 16-13-10122

Глобальная оптимизация структуры кластеров и наночастиц платины комбинированным методом DFT/ReaxFF

Игнатов С.К.¹, Разуваев А.Г.¹, Гаджиев О.Б.^{1,2}

1. ННГУ, г. Нижний Новгород
2. ИХВВ, г. Нижний Новгород

Размерно-селектированные кластеры и наночастицы платины рассматриваются как элементы для создания перспективных устройств молекулярной электроники и спинтроники, а также как основа для каталитически-активных материалов нового поколения с повышенной эффективностью и селективностью. В связи с этим актуален вопрос о структуре и свойствах кластеров и наночастиц платины Pt_n в диапазоне нуклеарности $n=10-200$. В настоящее время прямые квантовохимические расчеты таких частиц с локальной оптимизацией структуры и оценкой энергетики в различных спиновых состояниях проведены только для небольшого числа кластеров. В большинстве случаев выполнена локальная оптимизация методом DFT в базисе плоских волн. Известно, что глобальная оптимизация кластеров на основе потенциалов Gupta, Sutton-Chen и MEAM приводит к результатам, заметно отличающимся друг от друга и от результатов DFT. В настоящей работе проведены квантовохимические расчеты модельных кластеров Pt_n $n=2-10, 13, 19, 24, 38$ на уровнях UBYLP/CRENBS, UBWP91/CRENBS, UBWP91/LANL2DZ и UPBE0/LANL08 с целью изучения их структуры, термодинамических свойств, спинового состояния и получения реперных данных для дальнейшей калибровки межатомных потенциалов. Оптимизированные структуры и энергии кластеров использованы для репараметризации атома платины в потенциалах Gupta, Sutton-Chen и реакционном силовом поле ReaxFF. Новые параметры использованы для глобальной оптимизации кластеров платины различной нуклеарности в интервале $n=13-201$ методом пчелиной колонии. Наиболее выгодные найденные структуры затем использованы для повторной локальной оптимизации методом DFT. Полученные в результате комбинированной оптимизации демонстрируют значительно более высокую склонность к формированию FCC-структур при меньших n по сравнению с икосаэдрическими.

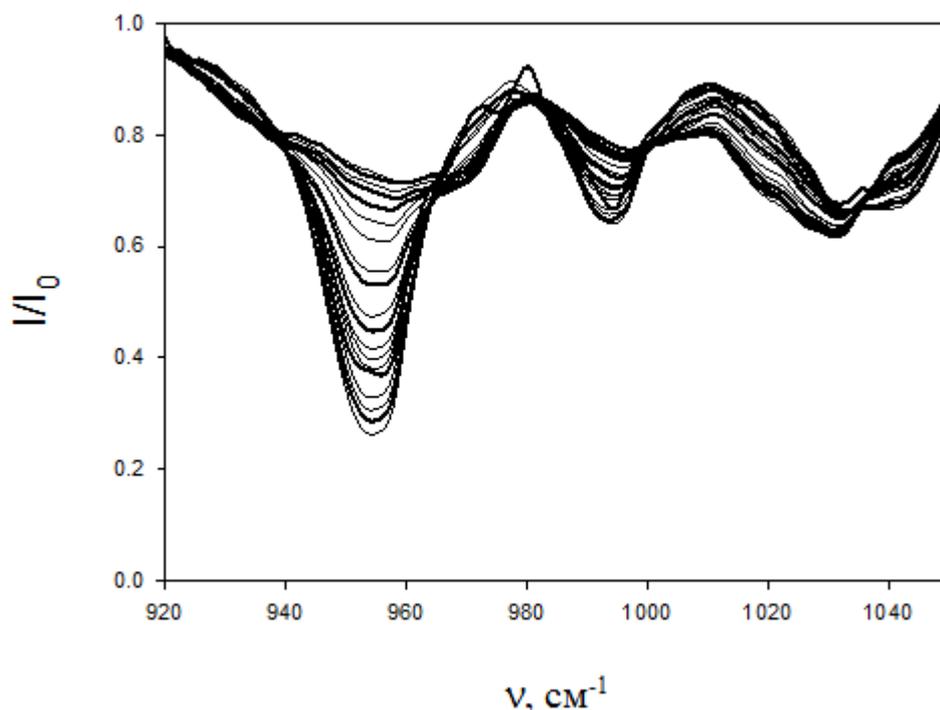
Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 17-03-00912)

Кинетика газофазной реакции метанола с трихлоридом бора.

Капралова Г.А., Чайкин А.М.

ИХФ РАН, Москва

В работе приведены результаты первого применения спектрального комплекса, разработанного для исследования кинетики химических газофазных реакций совместно Научно-технологическим центром приборостроения РАН и авторами. Комплекс включает в себя химический



реактор, оптически и конструктивно объединенный с серийно выпускаемым инфракрасным фурье-спектрометром АФ-3. Математическое обеспечение комплекса позволяет регистрировать спектры с заданным интервалом времени непосредственно в ходе превращения. Достоинство АФ-3 состоит в том, что за время регистрации одного скана, требующее всего около 4-х секунд, снимается спектр в широком диапазоне частот при высоком разрешении 1 cm^{-1} .

Для изучения возможностей комплекса была выбрана элементарная бимолекулярная реакция между трихлоридом бора и метиловым спиртом. Константу скорости реакции находили, используя данные о кинетике расходования BCl_3 , полученные с помощью АФ-3, по уменьшению поглощения молекулами $^{11}\text{BCl}_3$ на частоте 954 cm^{-1} . На рисунке представлена часть ИК-спектра, иллюстрирующая изменение интенсивности полос поглощения в ходе реакции. Видно, что по мере протекания реакции становится заметным искажение полосы поглощения $^{11}\text{BCl}_3$. Об этом отчетливо свидетельствует сдвиг точек минимума в сторону более высоких частот. Поэтому изменение давления BCl_3 находили, используя лишь те полосы поглощения, где минимальное значение относительного поглощения I/I_0 не отклонялось от 954 cm^{-1} .

В результате исследования впервые определено значение константы скорости реакции между основанием и кислотой Льюиса $\text{BCl}_3 + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OBCl}_2 + \text{HCl}$ при комнатной температуре в области давления 1,5-27,9 торр. Полученное значение константы скорости близко к значениям констант скорости радикальных реакций. Это подтверждает наше предположение о том, что при взаимодействии молекул трихлорида бора и метилового спирта решающую роль играют кислотно - основные по Льюису свойства реагентов.

Перенос катионов щелочных металлов в апротонных полимерных электролитах на основе Нафiona

Каюмов Р.Р., Сангинов Е.А., Карелин А.И., Добровольский Ю.А.
ИПХФ РАН, Черноголовка

Наиболее яркими представителями электрохимических устройств являются ТЭ. Одной из главных составляющих которого являются протонообменные мембраны. В последнее время все больше работ посвящено синтезу и исследованию свойств новых электролитов с высокой катионной проводимостью. Это связано с необходимостью перехода от жидких электролитов к твердым. Разработка твердых полимерных электролитов особенно актуальна при создании энергоемких устройств с использованием химически активных электродных материалов (Li, Na, Mg и др.). Больше всего работ в этой области посвящено литиевым формам в силу их широкого практического применения. В частности, в работах [1,2] была изучена ионная проводимость мембраны Нафion® в разных ионных формах, в зависимости от природы пластификатора и катионов. Тем не менее, не было детально изучено влияние природы катиона на транспортные свойства полимера.

Для исследования влияния природы катиона на свойства полимерного электролита были получены образцы мембран Nafion-M⁺, пластифицированного ДМСО с различным содержанием, где M⁺ = Li, Na, K, Rb, Cs.

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 № 17-79-30054).

[1]. P. Aldebert, M. Guglielmi, M. Pineri, Polym J. 1991. V. 23. P. 399.

[2]. C.M. Doyle, M.E. Lewittes, M.G. Roelofs, S.A. Perusich, R.E. Lowrey, J. Membr. Sci. 2001. V. 184. P. 257.

Взаимодействие водорода с единичными нанесенными наночастицами меди

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

Данная работа посвящена изучению адсорбционных свойств единичных наночастиц меди на примере взаимодействия с водородом.

Синтез наночастиц меди осуществлялся методом пропитки непосредственно в камере сканирующего туннельного микроскопа (СТМ). В качестве прекурсора использовался водный раствор нитрата меди (II) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Раствор прекурсора наносился на очищенную поверхность ВОПГ, представляющую собой обширные атомно-гладкие террасы. После высыхания раствора образец помещался в камеру сканирующего туннельного микроскопа, где прокаливался в условиях сверхвысокого вакуума при температуре 470 К в течение 40 часов.

Морфология и электронная структура полученных наночастиц меди исследовалась с помощью методов атомно-силовой микроскопии, сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии. Метод пропитки подложки прекурсором позволяет синтезировать на поверхности высокоориентированного пиролитического графита крупные агломерации из наночастиц с размером 3-6 нм. Наночастицы имеют полупроводниковую структуру с шириной запрещенной зоны 1,3 эВ и по-видимому представляют собой нестехиометрический оксид.

Адсорбционные свойства полученных наночастиц меди были изучены на примере взаимодействия с водородом. Газ напускался непосредственно в камеру сканирующего туннельного микроскопа, в которой располагался образец. Взаимодействие наночастиц с водородом определялось с помощью метода туннельной резонансной спектроскопии по изменению вольт-амперных зависимостей, измеренных на наночастицах.

Работа поддержана грантом РФФИ № 16-03-00045.

Кинетика и термохимия активированной N=N связи в реакциях циклоприсоединения.

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

Необычное и благоприятное сочетание повышенной электрофильности N-атомов в N=N связи 4-фенил-1,2,4-тризолин-3,5-диона (ФТАД) с пониженной энергией разрыва реагирующей π -связи в N=N приводит к резкому (на 5-8 порядков) увеличению скорости реакций $[4\pi+2\pi]$ -; $[2\pi+2\pi+2\pi]$ -; $[2\pi+2\sigma+2\sigma]$ -; $[2\pi+2\pi]$ -циклоприсоединения и Альдер-енового синтеза. Проведен анализ кинетических и термохимических данных и влияния растворителя на скорость реакций ФТАД с квадрицикланом, норборнадиеном, адамантилиден-адамантаном и β -пиненом. Поведение ФТАД в перечисленных реакциях значительно отличается от поведения активированной C=C связи. Рассмотрены возможные причины такого различия [1-3].

Литература

- [1]. В.Д. Киселёв, Д.А. Корнилов, О.В. Аникин, Л.И. Латыпова, М.В. Бермешев, П.П. Чапала, А.И. Коновалов. *ЖОрХ*, 2016, Т. 52, стр. 793-795.
- [2]. V.D. Kiselev, D.A. Kornilov, O.V. Anikin, I.A. Sedov, A.I. Konovalov. *Journal of Physical Organic Chemistry*. 2017 (in press).
- [3]. V.D. Kiselev, D.A. Kornilov, A.I. Konovalov. *International Journal of Chemical Kinetics*. 2017 (in press).

Возбуждение молекул в сильном электрическом поле, генерируемом при влете этих молекул в зазоры между металлическими наночастицами.

Кожевин В.М., Ильющенко Д.С., Горохов М.А., Гуревич С.А.
ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

Одной из важных задач, возникающих при исследовании каталитических свойств гранулированных металлических наноструктур является изучение роли различных размерных эффектов. Соответственно, исследованию роли размерных на каталитическую активность посвящено большое число работ, при этом наиболее интенсивно исследовалось влияние размеров отдельных наночастиц.

Однако дальнейшие исследования показали, что важными являются также параметры, характеризующие структуру ансамблей этих частиц. Одним из наиболее значимых параметров является средняя величина межчастичного зазора. В частности, было показано, что каталитическая активность структур, состоящих из металлических наночастиц с размером 2—3 нм, для большого числа химических реакций строго коррелирует с поверхностной плотностью заряженных наночастиц. Зарядка наночастиц происходит вследствие туннельного обмена электронами между соседними наночастицами в случае использования диэлектрического носителя или вследствие туннельного обмена электронами между наночастицами и носителем для проводящего носителя.

Анализ электрических свойств исследованных структур показал, что в обоих случаях плотность заряженных частиц коррелирует с плотностью зазоров нанометрового размера, образующихся между частицами или частицами и подложкой. В этих зазорах генерируется электрическое поле с интенсивностью более 10^7 В/см, которое характеризуется существенной неоднородностью на расстояниях, сравнимых с размером частиц. При проникновении молекул внутрь зазора происходит концентрация электрического поля на молекулах, что приводит к его возрастанию по сравнению с интенсивностью поля в пустых зазорах в 2-3 раза, при этом неоднородность поля многократно возрастает.

Учет неоднородности поля важен, прежде всего, при рассмотрении газофазных реакций, поскольку возбуждаемые при пролете молекулы внутри зазора колебания электрического поля в наночастицах могут оказаться резонансными с собственными частотами молекул. В докладе рассматриваются условия достижения такого резонанса.

Взаимодействие заряда с металлом

М.А. Кожушнер^{1,2}, В.С. Посвянский^{1,2}, Б.В. Лидский¹

¹ИХФ РАН, Москва

²МФТИ, Долгопрудный

Строгий расчёт термодинамического равновесия системы «металл + внешний заряд» показал, что общепринятое положение о том, что электрическое поле не проникает вглубь металла, неверно. Поле проникает в металл, и взаимодействие заряда с металлом заметно больше, чем стандартное взаимодействие с зеркальным изображением заряда, оно зависит от характеристик электронной системы металла, от знака заряда и несколько иначе, чем стандартное, зависит от величины заряда.

Получение водородсодержащего газа путем воздействия микроволнового излучения на тяжелые нефтяные остатки

*Константинов Г.И., Чистяков А.В., Курдюмов С.С., Передерий М.А.,
Цодиков М.В.*
ИНХС РАН, Москва

В настоящей работе представлены результаты по изучению закономерностей превращения тяжелых нефтяных остатков (гудрон, пек, деасфальтизат), в присутствии пористого углеродного поглотителя электромагнитной энергии в водород при воздействии микроволнового излучения (МВИ).

При проведении сравнительных экспериментов по изучению влияния МВИ и конвективного нагрева на конверсию гудрона было установлено, что при МВ воздействии нагрев образца протекает значительно интенсивнее. Конверсия гудрона при МВ- стимулировании существенно выше, чем при использовании традиционного конвективного нагрева (~99% против ~60%), при этом в процессе МВ- стимулирования выделяется большее количество водорода.

При проведении серии последовательных опытов по переработке пека (нефтепродукты с $T_{кип} > 550$ °С) при воздействии электромагнитного поля была установлена возможность получения водородсодержащего газа. Так же была установлена возможность концентрирования металлов, содержащихся в исходном пеке, на поверхности пористого углеродного поглотителя. Концентрация металлов увеличивается на порядок по сравнению с их содержанием в исходном сырье (пек).

В ходе сравнительных опытов по изучению влияния МВИ и традиционного конвективного нагрева на конверсию пека было установлено, что в условиях конвективного нагрева образуется только жидкий продукт, представляющий собой фракцию высококипящих углеводородов ($T_{кип} > 550$ °С). В условиях МВИ удалось достигнуть выхода дополнительного количества водорода и легких углеводородов C1-C5.

При проведении экспериментов на модельных соединениях, представляющих собой углеводороды различных классов, было продемонстрировано, что при воздействии на них МВИ действительно преобладает крекинг С-Н связи, что обуславливает повышенный выход водорода, в сравнении с традиционным конвективным нагревом, где преобладает крекинг С-С связи.

Оценка индукционного периода теплового взрыва энергетических материалов по данным термического анализа

Коптелов А.А., Rogozina A.A., Матвеев А.А.
ФГУП “ФЦДТ “Союз”, г. Дзержинский

Оценка параметров теплового взрыва изделий на основе энергетических материалов (ЭМ) возможна при наличии надёжных данных о кинетике их термического разложения. Для получения таких данных часто применяют методы термического анализа (ДСК, ТГА). Кинетические параметры (КП), полученные этими методами в разных лабораториях при атмосферном давлении, характеризуются очень большими разбросами. Более достоверные и однозначные значения КП методом ДСК могут быть получены при повышенных давлениях [1,2]. Значения энергии активации (E) термического разложения октогена (HMX), найденные методом ДСК в работе [1] при давлении 5 МПа, близки к значениям E, полученным в экспериментах ODTX в Ливерморской лаборатории (LLNL).

Целью настоящей работы явилось расчетное определение характеристик самовоспламенения образцов и изделий в условиях, отличающихся от лабораторных. В докладе приведены результаты расчета температурных полей в образцах ЭМ при совместном решении уравнений теплопроводности и кинетики. Энергия активации для ряда ЭМ определены методом Киссинджера по данным ДСК, полученным при давлениях до 10 МПа и низких скоростях нагрева ($b = 0.1-2.0$ К/мин). Для описания автокаталитических реакций использовано кинетическое уравнение в форме Prout-Tompkins. Предэкспоненциальный множитель находили из условия наилучшего совпадения расчетных и экспериментальных температур максимумов экзотермических пиков при всех b . Расчетный момент воспламенения соответствовал резкому росту температуры образца. Определенные таким образом индукционные периоды теплового взрыва и соответствующие им температуры окружающей среды для образцов HMX в форме шара согласуются с экспериментальными данными LLNL в пределах их разброса.

1. Милёхин Ю.М., Коптелов А.А., Баранец Ю.Н., Rogozina A.A. Зависимость параметров термического разложения энергетических материалов от условий проведения экспериментов // Журнал прикладной химии. 2015. Т. 88. Вып. 7. С. 1043-1050.

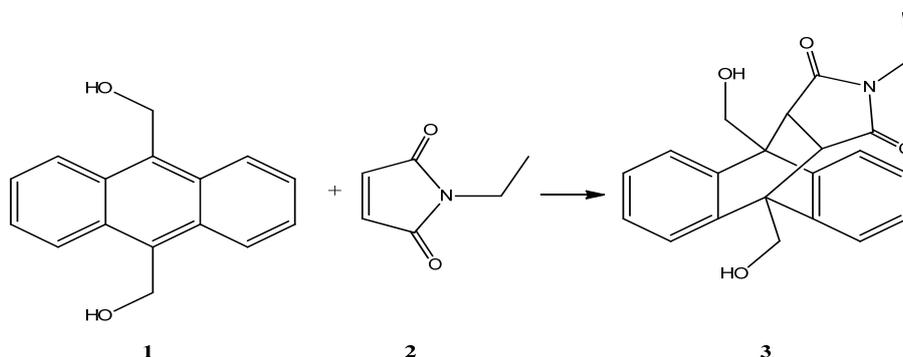
2. Burnham A.K., Weese R.K., Wardell J.F., Tran T.D., Wemhoff A.P., Koerner J.G., Maienschin J.L. Can thermal analysis reliably predict thermal cookoff behavior ? // Proc. of 13th Int. Detonation Symposium. Norfolk, VA, United States, July 23-28, 2006. UCRL-CONF-222234.

Сольвофобное ускорение реакции Дильса-Альдера между 9,10-дигидроксиметилантраценом и N-этилмалеинимидом

Корнилов Д.А., Киселев В.Д., Седов И.А.
К(П)ФУ, г. Казань

Известно несколько способов повышения скорости реакции Дильса-Альдера. Образование прочных π, ν -комплексов (донорно-акцепторных комплексов) между гетероатомами заместителей в диенофиле, сопряженными с реакционным центром, и кислотами Льюиса повышает скорость реакции до шести порядков без изменения констант равновесия [1]. Проведение реакций циклообразования в условиях высокого гидростатического давления приводит к увеличению и констант скорости, и констант равновесия. Проведение реакций Дильса-Альдера в воде не привлекало большого внимания до тех пор, пока не были проведены кинетические измерения. Обнаруженное неожиданное ускорение неполярной реакции Дильса-Альдера в воде вызвало повышенный интерес как к возможности применения воды - практически безопасного («зеленого») и доступного растворителя, так и для изучения механизма эффекта ускорения.

В данной работе нами было изучено влияние температуры и среды на скорость реакции 9,10-дигидроксиметилантрацена (1) с N-этилмалеинимидом (2).



Кинетика данной реакции была изучена нами в широком ряду растворителей. Нами было установлено, что скорость реакции 9,10-дигидроксиметилантрацена с N-этилмалеинимидом возрастает при переходе от растворителя с низкой энергией межмолекулярного взаимодействия к ассоциированным растворителям и достигает максимального значения в воде. Нами была установлена корреляция между скоростью реакции 9,10-дигидроксиметилантрацена с N-этилмалеинимидом и растворимостью 9,10-дигидроксиметилантрацена.

[1] V.D. Kiselev, A.I. Konovalov, J. Phys. Org. Chem. 2009, **22**, 466.

Исследование эффективности различных способов аминирования магнитных наночастиц для медицинского применения

*А.С. Варламов¹, К.Ю. Бабилова¹, К.Г. Гареев¹, Н.В. Евреинова^{2,3},
Д.В. Королев^{2,4}*

¹СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург

²СЗФМИЦ им. В. А. Алмазова Минздрава России, Санкт-Петербург

³СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург

⁴ПСПбГМУ им. И.П. Павлова Минздрава России, Санкт-Петербург

Направленная доставка лекарственных препаратов позволяет уменьшить выраженность побочных эффектов препаратов и увеличить терапевтический эффект. Для этих целей можно использовать магнитные наночастицы (МНЧ) [1]. Самый удобный способ иммобилизации действующих веществ на поверхности любых наночастиц лежит через аминирование их поверхности [2].

В работе использованы два типа готовых МНЧ: магнетитные (МНЧ1) и магнетитные с диоксидом кремния (МНЧ2) [2]. В качестве аминирующих агентов использовались глицин и 3-аминопропилтриэтоксисилан (АПТЭС). Аминирование проводилось для глицина из водной среды, для АПТЭС из водной среды и органического растворителя (этанола). Для аминирования из органического растворителя водная суспензия, содержащая 50 мг НЧ в 2 мл воды, центрифугировалась течение 5 минут на скорости 3000 мин⁻¹. Осадок пятикратно промывался этанолом. Затем проводилось диспергирование НЧ на ультразвуковом диспергаторе УЗД-2 (ФГУП НИИ ТВЧ, Россия) в течение 5 минут в этаноле. Аминирование проводилось следующим образом. Суспензию, содержащую 50 мг МНЧ в 2 мл этанола, либо дистиллированной воды, помещали в полипропиленовую пробирку емкостью 15 мл, добавляли 200 мкл АПТЭС и перемешивали на шейкере LS-220 (LOIP, Россия) в течение 30 минут при скорости 300 мин⁻¹ при комнатной температуре. Полученные образцы пятикратно промывались с магнитной сепарацией и анализировались при помощи ИК-Фурье спектроскопии. Во всех образцах были найдены характерные для аминокрупп линии. Количество доступных аминокрупп в образцах исследовалось по емкости флуоресцентного красителя индоцианина зеленого (ИЦЗ), содержащего карбоксильную группу.

Таблица — Емкость по ИЦЗ

Образец	МНЧ1- АПТЭС	МНЧ2- АПТЭС	МНЧ1- Глицин	МНЧ2- Глицин	МНЧ1- АПТЭС	МНЧ2- АПТЭС
	Из водной среды				Из этанола	
Содержание ИЦЗ, мг/мл	0,005	0,005	0,006	0,010	0,020	0,020

Учитывая данные емкости по ИЦЗ для дальнейшего применения можно рекомендовать МНЧ2, аминированные глицином, и МНЧ1(2), аминированные АПТЭС из органического растворителя.

Литература

1. Y. G. Tороpova, A. S. Golovkin, K. G. Gareev, A. B. Malashicheva, A. N. Gorshkov, M. V. Afonin, D. V. Korolev, M. M. Galagudza. In vitro toxicity of Fe_mO_n , $Fe_mO_n-SiO_2$ composite, and $SiO_2-Fe_mO_n$ core-shell magnetic nanoparticles // International Journal of Nanomedicine, 2017, 12. – P. 593–603.
2. B. Sahoo, S. Dutta, D. Dhara. Amine-functionalized magnetic nanoparticles as robust support for immobilization of Lipase // J. Chem. Sc., 2016, N. 7. – P. 1131–1140.

Структурные исследования биомакромолекул методами масс-спектрометрии сверхвысокого разрешения

Костюкевич Ю.И.^{1,2,3}, Николаев Е.Н.^{1,2,3}

1. Сколковский институт науки и технологий, г.Москва, Московская обл.
2. ИНЭПХФ им. В.Л.Тальрозе РАН, г. Москва,
3. Московский физико-технический институт г. Долгопрудный

Широкий круг задач фармацевтики, химической промышленности, медицинской диагностики, геологии, искусствоведения, археологии могут быть решены используя молекулярный состав объекта исследования. Одним из самых информативных методов, нашедший широкое применение практически во всех областях науки и промышленности является масс-спектрометрия. Однако, несмотря на то, что современные масс-спектрометры позволяют достигать рекордных значений точности изменения масс и разрешающей способности (до 10^6), методы исследования структуры молекул, особенно при исследовании сложного молекулярного ансамбля развиты крайне слабо. Практически ничего не известно о химических свойствах индивидуальных молекул составляющих молекулярной ансамбль нефти, торфа, гуминовых кислот, взвешенного органического вещества.

В докладе описывается разработанный авторами подход к исследованию структуры индивидуальных биомакромолекул, основанный на комбинации масс-спектрометрии сверхвысокого разрешения и изотопного обмена. Используя метод дейтеро/водородного обмена и метод обмена подвижных атомов кислорода, удалось исследовать структуры отдельных молекул, входящих в состав таких сложных смесей как нефть, гуминовые вещества, продукты высокотемпературной переработки органики, взвешенное органическое вещество. Используя реакцию дейтеро/водородного обмена молекулярных ионов при атмосферном давлении, удалось исследовать процессы конформационных изменений больших биологических молекул, таких как белки, олигонуклеотиды и олигосахариды.

Кроме того, были изучены процессы термической диссоциации и металлизации органических молекул, которые являются сопутствующими и часто не желательными при проведении ион-молекулярных реакций при атмосферном давлении.

Природа концентрационных пределов распространения волны горения в порошковой и гранулированной смеси $Ti+C+xAl_2O_3$

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

Грануляция исходных порошковых смесей, применяемых для синтеза различных соединений в режиме горения (автоволновой синтез – СВС) показала себя как эффективный прием, позволяющий влиять как на скорость горения и последовательность реакций, протекающих в смеси, так и на фазовый и химический состав продуктов горения. Данная работа посвящена установлению закономерностей горения гранулированных и порошковых смесей $Ti+C$ насыпной плотности вблизи пределов распространения пламени и зависимости пределов горения от структуры и способа приготовления исходной смеси. Необходимо отметить, что для гранулированных смесей, в отличие от порошковых, возможно два варианта разбавления. В одном случае разбавитель добавляется в исходную порошковую смесь, и изготавливаются гранулы одинакового состава. В другом случае, приготавливаются гранулы двух типов: одни из неразбавленной исходной смеси, а другие из разбавителя. Смешение этих двух типов гранул позволяет получить разбавленную смесь нужного состава. На основе сравнения закономерностей горения шихт, приготовленных различными способами, предполагалось выявить роль перколяционных эффектов при горении гранулированных систем, а также их влияние на пределы распространения пламени и состав продуктов горения, что имеет большое значение для решения вопросов пожаровзрывобезопасности при обращении с гранулированными смесями.

В качестве инертного разбавителя был выбран оксид алюминия Al_2O_3 – в виде порошка (размер частиц порядка 50 мкм) и крупных частиц (размер частиц порядка 1 мм). Средний размер гранул был равен 1,2 мм. Выбор данного вещества для разбавления обусловлен, во-первых, тем, что оно в данном случае не принимает участия в химической реакции, а также обладает высокой температурой плавления (2317 К), которая значительно выше температуры плавления титана (1933 К).

Совокупность полученных результатов позволяет сделать вывод о перколяционном механизме горения в смесях $Ti+C+xAl_2O_3$ вблизи пределов распространения при разбавлении смеси инертными гранулами и, соответственно, о применимости теории перколяции для объяснения концентрационных пределов закономерностей распространения волны горения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №16-03-00694)

СВ синтез карбида титана с никелевой связкой из гранулированной шихты насыпной плотности

Р.А. Кочетков, Б.С. Сеплярский, Н.И. Абзалов
ИСМАН, Черноголовка

Материалы на основе карбида титана TiC имеют широкий спектр применения: от абразивов и защитных покрытий до конструкционных трибологических сплавов. При этом из-за высокой хрупкости карбида титана в материалах на его основе используется связка, например, одна из наиболее распространенных – никель Ni.

Эксперименты показали, что при горении гранулированных смесей Ti-C-Ni после синтеза гранулы сохраняют свои размеры и не спекаются друг с другом.

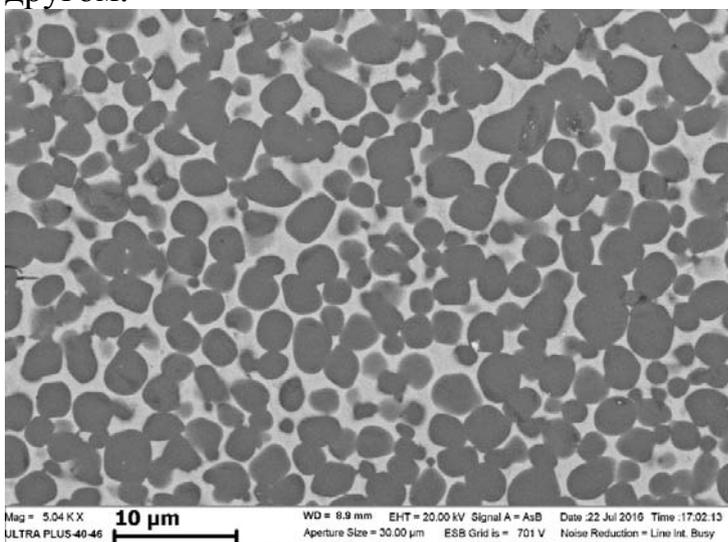


Рис.1 Микроструктура гранулы Ti+C+25%Ni после синтеза.

На рис. 1 приведена фотография микроструктуры гранул Ti+C+25%Ni после синтеза. Из рисунка видно, что средний размер зерен карбида составляет 2-4мкм, что на порядок меньше исходных размеров частиц титана (50мкм), т.е. в процессе горения происходит так называемое «самодиспергирование» частиц титана, а никелевая связка препятствует росту зерен карбида титана после синтеза. Особое внимание стоит уделить тому факту, что Ni равномерно распределен по грануле после синтеза (светлые области на рис.1, темные – карбид титана). Также важно, отметить, что горение данной смеси, как порошковой, так и гранулированной, происходило в 2 этапа – сначала проходил фронт горения, а сразу после этого начиналось разгорание (более яркое свечение) образца, длившееся в среднем 7-8с.

**Полимерные композиционные материалы на основе термоотверждаемых
эпоксидных связующих, модифицированных алмазосодержащими
наполнителями**

*Куркин Т.С.¹, Тикунова Е.П.¹, Яблокова М.Ю.², Кечекьян А.С.¹,
Голубев Е.К.¹, Долматов В.Ю.³, Озерин А.Н.¹*

1. ИСПМ, Москва

2. МГУ, Москва

3. ЗАО «Алмазный центр», Санкт-Петербург

Исследованы структурные особенности и физико-химические свойства перспективных терморезистивных связующих, модифицированных алмазосодержащими наполнителями – детонационными наноалмазами и наноалмазной шихтой. Показано, что для эпоксидных связующих при содержании алмазной шихты 0.05 мас.% можно добиться увеличения разрывной прочности на 127% (по сравнению с разрывной прочностью немодифицированного отвержденного связующего), увеличения предела прочности при изгибе – на 24%, и увеличения параметра G_{1C} – на 67%.

Исследована зависимость температуры стеклования связующих от содержания алмазной шихты в диапазоне концентрации 0.025–0.1 мас.%, и установлена корреляция этих результатов с механическими характеристиками (прочностью на разрыв и на изгиб, стойкостью к образованию трещин) отвержденных связующих. Во всем диапазоне концентрации алмазной шихты определены параметры гелеобразования и рассчитаны значения энергии активации этого процесса.

Получены экспериментальные результаты, демонстрирующие возможность создания препрегов с использованием углеродной ткани 1.5 К и модифицированного детонационной алмазной шихтой связующего на основе смеси эпоксидных смол Epikote828/Epikote154 с отвердителем ангидридного типа. Обнаружено, что реологические характеристики связующего, модифицированного алмазной шихтой, не претерпевают существенных изменений после двух–трех суток хранения при комнатной температуре.

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

Квантовая модель однодоменного магнитомягкого ферромагнетика

В.К. Игнатьев, Н.Г. Лебедев, А.А. Орлов
ВолГУ, Волгоград

Физика явления магнитного гистерезиса является хорошо изученной областью физики магнитных материалов [1], но до сих пор остается актуальным направлением исследования. Одной из проблем является объяснение физической природы петли гистерезиса, отражающей нелинейные свойства ферромагнитных сред. Строгое аналитическое описание явления наталкивается на существенные трудности, которые преодолеваются с помощью построения математических моделей, например, Прайсаха, Джилеса-Атертона, Хаузера и др., основанных на решении нелинейных дифференциальных уравнений [2].

В данной работе построение модели ферромагнетика основано на квантовом подходе в описании основных видов взаимодействий в веществе с использованием феноменологических гамильтонианов [1] и проведено на примере кристалла α -железа. Для описания ферромагнитного состояния однодоменного кристалла α -Fe использована локализованную модель, эффективный гамильтониан которой включает операторы зеемановской энергии и энергии кристаллического поля. Параметры модели найдены из сравнения с экспериментальными данными по магнитной анизотропии железа.

В рамках представления Гейзенберга получено нелинейное уравнение движения намагниченности одного домена:

$$\frac{d\mathbf{J}}{dt} = \mu_0\gamma[\mathbf{H} \times \mathbf{J}] - \frac{4W}{N^2\hbar} \left[(J_x^3 \mathbf{e}_x + J_y^3 \mathbf{e}_y + J_z^3 \mathbf{e}_z) \times \mathbf{J} \right], \quad (1)$$

где \mathbf{J} – полный механический момент домена, \mathbf{H} – напряженность магнитного поля, $\gamma = 2\mu_B/\hbar$ – гиромагнитное отношение для полного момента электрона, μ_B – магнетон Бора, N – число элементарных ячеек, $W = 0.25$ мкэВ – константа кристаллического поля.

Решение нелинейных уравнений (1) получено численно методом Рунге-Кутты и имеет характерный вид петли гистерезиса, основные параметры которой количественно согласуются с экспериментальными данными исследований магнитных свойств наночастиц железа и оксида железа [3].

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

- [1]. Miyazaki T., Jin H. The physics of ferromagnetism. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag. 2012. 498 p.
- [2]. Лукичев А.А., Ильина В.В. // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2011. Т. 13. С. 39 – 44.
- [3]. Камзин А.С. // Физика твердого тела. 2016. Т. 58, Вып. 3. С. 519 - 525.

Магниточувствительность бактерий *E. coli*

Летута У.Г.
ОГУ, Оренбург

Ферментативные реакции синтеза АТФ и ДНК чувствительны к наличию магнитного момента у ядра изотопа магния, цинка или кальция, находящегося в активном сайте фермента. Выход продуктов реакции значительно изменяется, если в ней принимает участие магнитный изотоп ^{25}Mg , ^{43}Ca или ^{67}Zn [1-2]. Подобные магниточувствительные внутриклеточные процессы могут выступать в качестве «первичного приёмника» внешних магнитных полей и стать источником проявления магнитно-изотопных и магнитно-полевых эффектов на организменном уровне. 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 [3].

В данной работе исследовалось проявление магнитно-изотопных эффектов ^{25}Mg и ^{67}Zn и магнитно-полевых эффектов в росте и развитии клеток *E. coli*. Бактерии *E. coli* культивировались в слабом магнитном поле 0-100 мТл на синтетических питательных средах, содержащих магнитные и немагнитные изотопы магния ^{25}Mg или цинка ^{67}Zn . Экспериментально были определены ростовые характеристики (колониеобразующая способность, скорость роста) и биохимические показатели (внутриклеточное содержание АТФ и различных химических элементов), свидетельствующие о магниточувствительности бактерий. Диапазон магниточувствительности был определён с помощью теоретических расчётов [3] и подтверждён экспериментально. Совместное действие изотопа магния ^{25}Mg и внешнего магнитного поля обнаружено на количество КОЕ бактерий и внутриклеточное содержание АТФ в диапазоне 70-80 мТл. Магнитно-полевые эффекты были обнаружены в диапазоне 0-10 мТл для всех бактерий.

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. Вучаченко, Bioelectromagnetics, 2016, 37,1-13.

[3] У.Г. Летута, В.Л. Бердинский, Известия наук. Серия химическая, 2015, 7, 1547.

Дефектно примесный фликкер-шумовой метод информационного анализа в микро- и нанотехнологии

Маковийчук М.И.
ЯФ ФТИ РАН, Ярославль

За любой попыткой взглянуть на природу «детерминистическими глазами» кроется наивное интуитивное убеждение в тривиальности влияния флуктуаций в среде.

Проведенные за последние годы систематические теоретические и экспериментальные исследования показали, что в широком классе явлений природы случайный характер среды, несмотря на свое, казалось бы, дезорганизирующее действие способен индуцировать гораздо более богатое разнообразие режимов, чем те, которые возможны при соответствующих детерминированных условиях.

В отличие от внутренних флуктуаций, которые для макроскопически больших систем пренебрежимо малы, флуктуации, обусловленные случайностью среды, весьма существенны. Основное различие между внутренними флуктуациями и внешним шумом состоит в том, что флуктуации среды ведут себя не как обратные степени характерного размера системы. Кроме того, в отличие от внутренних флуктуаций стохастичность среды имеет не микроскопическое происхождение. Внешний шум часто проявляется в турбулентном, или хаотическом, состоянии окружающей среды и отражает зависимость внешних параметров от большого числа взаимосвязанных факторов среды. Вследствие этого флуктуации среды изменяются не пропорционально обратной степени характерного размера системы. Именно поэтому они не исчезают на макроскопическом уровне описания системы.

Интенсивностью внешнего шума в определенных пределах можно управлять - при тщательной постановке эксперимента уровень шума может быть понижен. С другой стороны, интенсивность флуктуаций среды можно контролируемым образом повысить, чтобы исследовать ее влияние на поведение системы. Это еще одно отличие внешнего шума от внутренних флуктуаций, делающее его гораздо более податливым «материалом» в руках экспериментатора.

Таким образом, с учетом вышесказанного, особое место среди новых электрофизических методов информационного анализа, удовлетворяющих требованиям дефектно-примесной инженерии, занимает метод совместного измерения удельного (или слоевого) сопротивления и его спектральной плотности фликкерных флуктуаций в исследуемых структурах – метод дефектно-примесной фликкер-шумовой спектроскопии структурно-неупорядоченных кремниевых систем.

Горение модельных составов на основе бора и его соединений с перхлоратом аммония

Мееров Д.Б.¹, Мельников И.Н.²

¹ИХФ РАН, Москва

²НИЯУ «МИФИ», Москва

Бор является высококалорийным горючим компонентом энергетических конденсированных систем. Однако, практическое использование бора в высокоэнергетических составах, как правило, сопровождается невысокой полнотой его сгорания, формированием агломератов частиц бора и каркаса - твёрдого остатка - в камере сгорания. Как следствие, эффективность двигательных установок снижается. Основная причина этого связана с особенностями процесса горения частиц бора, в частности с наличием жидкого оксида на поверхности частиц при температуре выше 450°C.

Известно, что окисление и горение бора критически зависит от размера и морфологии частиц, а также от наличия примесей.

Цель работы – оценить влияние физико-химических параметров частиц бора различных марок на процессы горения модельных составов с перхлоратом аммония (ПХА).

Порошки бора изучены методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии, лазерной дифрактометрии, газовой адсорбции и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Содержание активного бора и его оксида определены химико-аналитическим и термогравиметрическим методами. Термодинамические расчеты проведены с помощью программы ASTRA.

Скорость горения модельных составов бора и ПХА определена с добавлением парафина, введенного для снижения пористости образцов. Определены параметры горения, исследованы агломераты бора, вылетающие с поверхности горения.

Полученные результаты проанализированы с точки зрения влияния физико-химических характеристик исходного бора на параметры горения модельных составов на его основе.

Распространение газовой детонации при локальном воздействии

Михалкин В.Н.^{1,2}, Медведев С.П.¹, Хомик С.В.¹

¹ *ИХФ РАН, Москва*

² *АГПС МЧС РФ, Москва*

Интересным как с теоретической, так и практической точки зрения является исследование влияния локального воздействия на динамику стационарной детонационной волны, распространяющейся в горючем газе. Результатом такого воздействия может быть как разрушение (распад) детонации, так и пережатие детонационной волны, которое может существенно повлиять на условия обеспечения взрывобезопасности. В случае, когда горючим является водород, эта проблема актуальна, в частности, для разработки мер по безопасной эксплуатации атомных электростанций и перспективных двигательных установок.

В работе рассмотрены следующие виды воздействия на детонационную волну: геометрические, например, за счет изменения площади сечения трубы и химические, осуществляемые путем изменения состава смеси. Как при химическом, так и при геометрическом воздействии разрушение детонационной волны происходит, если энергия и мощность реинициирования после локального воздействия оказывается меньше критической. Ранее предложенная эмпирическая модель [1] для оценки критической энергии и мощности инициирования детонации была использована для определения результата локального воздействия того или иного рода на детонационную волну в газах.

Проведенные исследования демонстрируют возможность применения данной модели для рассматриваемых случаев. Сравнение расчетных величин с редкими экспериментальными данными показало хорошее соответствие.

Литература:

1. Михалкин В.Н., Медведев С.П., Хомик С.В. Энергия и мощность источника для инициирования детонации в газах/ XXVIII Симпозиум “Современная химическая физика”, тезисы докладов, г. Туапсе, 2015 г. – С.107.

Особенности свойств композитов на основе смесей производных целлюлозы, термопластов и компатибилизаторов

Мясоедова В.В.¹, Лушкова А.В.¹, Мелешкина А.М.²

1. ИХФ РАН, г. Москва

2. МАМИ, Институт инженерной экологии и химического машиностроения, г. Москва

Изучение закономерностей проявления полиморфизма этилцеллюлозы (ЭЦ) в смесях с синтетическими полимерами (полиолефинами, каучуками и термоэластопластами) актуально как в научном, так и в практическом плане.

Цель настоящей работы – систематическое исследование закономерностей влияния состава смесей полимеров: ЭЦ, полипропилена (ПП), бутадиен-нитрильных каучуков и различных наполнителей и компатибилизаторов, а также температурных условий их переработки на особенности свойств композитов.

В качестве объектов были использованы ЭЦ марки К100, ПП марки «Каплен», термоэластопласты SEBS марки SL-161-60А и TPV марки UV-424-45, ДСТ-30-01, а также различные неорганические и органические наполнители природного происхождения, в том числе, нанодисперсный гидрофобизированный карбонат кальция, измельченная древесная целлюлоза и др..

Методами термопрессования, экструзии и литьевого формования получены образцы пленок, стренгов, лопаточек индивидуальных полимеров и смесей.

Методом ИКС проведено исследование структурных особенностей и физико-химических параметров двухкомпонентных смесей полимеров (ЭЦ, ПП и термоэластопластов), а также дисперснонаполненных композитов на их основе. Полученные

ИК спектры свидетельствуют об отсутствии химического или другого сильного взаимодействия между полимерами в смесях ЭЦ/ПП, ПП/TPV, ПП/SEBS, ПП/ДСТ. На основе сравнения результатов физико-механических испытаний образцов смесей полимеров в широком диапазоне концентраций выбраны оптимальные количества добавок компатибилизаторов к ПП: 5-10% масс. TPV/ПП, 5-10% масс. SEBS/ПП, 15% масс. ДСТ/ПП, которые приводят к образованию стренгов, обладающих наибольшими удлинениями при разрыве. Методом ДСК установлено при изучении композитов вышеперечисленных составов, что особенности их свойств, проявляющиеся в повышенной разрывной прочности, обусловлены изменением аморфно-кристаллического состояния систем и вероятным изменением размеров кристаллитов под влиянием введения указанных термоэластопластов в ПП, а также в смеси ЭЦ/ПП. Повышение содержания ЭЦ в составе смеси с ПП приводит к увеличению значения T_g и склонности к кристаллизации систем.

Для термомеханического анализа и построения термомеханических кривых вышеперечисленных смесей образцов полимеров и композитов

использовали измеритель термомеханических параметров ТМ-101, оснащенный компьютерным интерфейсом, разработанный «Машпласт». Условия проведения эксперимента: температурный режим в интервале от -50 до 160 град. С, время изменения температуры – 60 минут, тянущий груз-гира весом 100 г. Был применен метод изодинамического нагрева, который заключается в постоянном воздействии на образец нагрузки, создающей заданное напряжение, а деформацию регистрировали при линейном повышении температуры в испытательной ячейке.

На основе сравнения результатов физико-механических испытаний образцов смесей полимеров в широком диапазоне концентраций выбраны оптимальные количества добавок компатибилизаторов, которые, например, для РР составили 5-10% масс. для РР/TPV, 10-15% масс. для РР/SEBS, 15% масс. для РР/DST.

Физико-механические характеристики образцов стренг пленок оптимальных композиций на основе смесей ПП/ТЭП представлены в Таблице:

Композиция, % масс	Образцы стренг		Образцы пленок		
	Относительное удлинение при разрыве, %	Прочность, МПа	Относительное удлинение при разрыве продольное, %	Относительное удлинение при разрыве поперечное, %	Прочность, МПа
ПП/TPV 90/10	322,8	32,21	119,47	45,26	20,09
ПП/SEBS 90/10	400,91	41,33	93,18	19,87	21,17
ПП/SEBS 85/15	546,05	37,4	436,52	44,85	44,45

При вышеперечисленных соотношениях компонентов пленки и стренги из смесей полипропилена и изученных термоэластопластов характеризуются наибольшими значениями величин удлинения при разрыве.

Воспламенение смесей ацетона с кислородом в ударных волнах.

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

¹ИХФ РАН, Москва.

²НИЯУ «МИФИ», Москва

Исследование воспламенения и горения ацетона обусловлено его присутствием в качестве промежуточного звена в процессах горения различных углеводородных топлив. В работе проведено экспериментальное и расчетно-теоретическое исследование воспламенения стехиометрической смеси ацетона с кислородом в аргоне за отраженными ударными волнами. Диапазон температур составил 1350 – 1810 К при общей концентрации $[M_{50}] \sim 10^{-5}$ моль/см³. Регистрация эмиссии проводилась одновременно по свечению OH^* ($\lambda = 308$ нм) и CO_2^* ($\lambda = 365$ нм; $\lambda = 451$ нм). Установлено, что время достижения максимума свечения OH^* и CO_2^* практически совпадают во всем диапазоне температуры. В тоже время профили свечения CO_2^* после достижения максимума регистрируемые на длине волны 451 нм заметно отличаются от профилей, регистрируемых на $\lambda = 365$ нм. Для численного описания профилей OH^* и CO_2^* были использованы соответствующие кинетические блоки реакций возбуждения и тушения OH^* и CO_2^* , представленные в литературе. В ходе численного моделирования удалось достичь хорошего описания, как собственных результатов, так и представленных в литературе данных по воспламенению ацетона в аналогичных экспериментах.

Unusual regioselectivity of $C_1-C_{70}(CF_3)_{10}$ in the Diels-Alder reaction

Nekrasov V.M.^{1,2}, Dytlov A.E.^{1,2}, Bubnov V.P.², Kareev I.E.²

¹Department of Fundamental Physics and Chemical Engineering, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation

²Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russian Federation

Trifluoromethylfullerene $C_1-C_{70}(CF_3)_{10}$ has a very interesting structure. Ten of the twelve pentagons $C_1-C_{70}(CF_3)_{10}$ have one attached a CF_3 group. The remaining two pentagons are connected by a unique, sterically unencumbered 6:6 junction, which should be the most reactive for cycloadditions.

The Diels–Alder reaction of $C_1-C_{70}(CF_3)_{10}$ with dimethoxy *o*-quinodimethane (generated in situ by thermolysis of the sultine) gave a single-isomer adduct with 73% yield. The single-crystal X-ray diffraction study showed unambiguously that the addition took place across the C33 = C34 bond. Thus, these results show that addition of CF_3 groups to a fullerene cage can activate some of the cage double bonds and make them significantly more susceptible to further chemical derivatization.

In this work we have developed synthetic procedures for the preparation of cycloadduct of $C_1-C_{70}(CF_3)_{10}$ with butene fragment. For the first time in the Diels-Alder $C_1-C_{70}(CF_3)_{10}$ with butadiene sulfone was synthesized single $C_{70}(CF_3)_{10}C_4H_6$ regioisomer. Systematic studies of the effect of reaction conditions (temperature, time, ratio of reagents, concentration of reagents) on the product composition and conversion of starting material allowed us to find specific conditions for preparation of the products with yield 82 mol% and conversion of starting material 100 %. Also we showed that the alloy Cu-Zn or Zn can be regarded as perspective promoter for high-temperature reactions with RI reagents. Single isomer $C_{70}(CF_3)_{10}C_4H_6$ with purity 95 mol.% was purified HPLC and characterized by ESI-MS, UV-Vis, FT-IR, ¹H, 1D and 2D ¹⁹F NMR spectroscopy and DFT calculations. Analysis of our data NMR and DFT calculations suggests that C_4H_6 fragment attachment near the CF_3 groups on C4 and C19 atoms but not energetically favorable position of the C33 = C34. This arrangement butene fragment can be explained by the reaction mechanism of the Diels-Alder reaction. To progress the Diels-Alder reaction requires the formation of the transient complex which may be provided by the formation of hydrogen bonds between butadiene and $C_{70}(CF_3)_{10}$, followed by formation of the six-membered ring. To answer the question about the C-C bond of attachment C_4H_6 fragment and explain the data ¹⁹F NMR spectroscopy allow only the results of single-crystal X-ray analysis. $C_{70}(CF_3)_{10}C_4H_6$ is interesting because the presence of a double bond in C_4H_6 fragment further allows the regioselective functionalization of this compound.

Биоразлагаемые комплексоны. Влияние оптической изомерии на их кислотно-основные характеристики

Никольский В.М., Логинова Е.С., Волчкова Е.С.
ТвГУ, Тверь

В живой природе часто бывает востребована определенная конфигурация молекул. Так, для обеспечения специфических связей в белках используются только L-аминокислоты, а в составе нуклеиновых кислот присутствует исключительно D-дезоксирибоза [1]. На современном этапе природа сталкивается с мощным потоком хиральных соединений антропогенного происхождения. Изменение устоявшегося соотношения между L- и D-изомерами в биологических объектах может вызвать некоторые заболевания организма и даже может являться причиной его старения [2]. Проблема «хиральной чистоты» биосферы является одной из фундаментальных проблем биохимической физики. Эта, по сути, экологическая тема имеет под собой биогеофизическую и биогеохимическую основу. Изучение различий в свойствах оптических изомеров, производных дикарбоновых кислот, актуально не только из-за широких возможностей практического применения этих комплексонов, но и в теоретическом плане. Причина этого состоит в разнообразии стерических эффектов, которые могут проявиться из-за различного пространственного расположения атомов в лигандах, например, при образовании цвиттер-ионов.

В ряду комплексонов, производных аспарагиновой кислоты, нами синтезирован L-изомер N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты (L-КМАК) и методом рН-метрического титрования определены его кислотно-основные характеристики.

Лиганд	pK ₁	pK ₂	pK ₃
D,L-КМАК [3]	2.73	3.86	9.68
L-КМАК	3.32 ± 0.02	4.40 ± 0.04	10.42 ± 0.01

Высокую основность атома азота L-КМАК (pK₄ = 10.42) можно объяснить тем, что для отрыва бетаинового водорода от аминогруппы L-изомера при титровании, необходимо предварительно разрушить цикл, образованный ионизированной α-карбоксильной группой и протонированной аминогруппой с молекулой воды, включенной в этот цикл за счет водородных связей:

Литература

1. Гольданский В.Н., Кузьмин В.В.//Успехи физ. наук. 1989. Т.157. № 1.С. 3.
2. Твердислов В.А., Яковенко Л.В., Жаворонков А.А.//Российский хим. журнал. 2007. Т. 51. № 1. С. 13.
3. Knyazeva N.E., Nikol'skii V.M., Gorelov I.P.//Russian J. Coord. Chem. 2002. V. 28. № 2.P. 127. DOI: 10.1023/A/61014236202268.

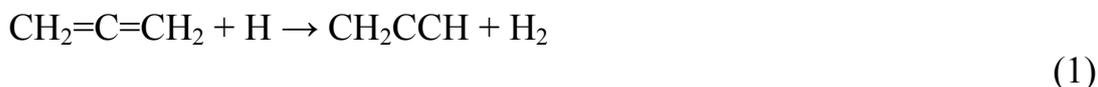
Строение и свойства сопряженных органических радикалов

Чернова Е.М.¹, Орлов М.Ю.¹, Ситников В.Н.¹, Туровцев В.В.^{1, 2}, Орлов Ю.Д.¹

1. Тверской государственный университет, г. Тверь

2. Тверской государственный медицинский университет, г. Тверь

Сопряженные органические радикалы (СОР) имеют ряд особенностей строения и свойств, выделяющих их из общего класса органических свободных радикалов. Известными представителями этого класса являются аллил (CH_2CHCH_2) и пропаргил (CH_2CCH); для которого ранее нами уже было проведено соответствующее исследование [1]. В СОР при наличии одного неспаренного электрона (состояние с мультиплетностью $G=2$) вследствие его делокализации существуют два (или более) радикальных центра. При этом одинаковые с точки зрения классических представлений структуры СОР могут быть получены путем разрыва связей в различных соединениях. Например:



Возникает вопрос о степени идентичности и тождественности структур, образованных различными способами типа (1), а именно:



Экспериментальные исследования сталкиваются с большими затруднениями, связанными с высокой реакционной способностью СОР и не дают корректного ответа на указанный вопрос.

Нами проведено целенаправленное изучение строения и свойств СОР на основании квантовомеханического подхода с использованием методов квантовой химии и квантовой теории атомов в молекуле. Были исследованы структурные, электронные, энергетические, спектральные и термодинамические свойства СОР. Сделаны выводы о возможностях изомерии в СОР и закономерностях распределения электронной и спиновой плотности в этих соединениях.

1. Туровцев В.В., Чернова Е.М., Ситников В.Н., Емельяненко В.Н., Орлов Ю.Д., Изучение электронного строения и свойств пропаргильного радикала // Журнал структурной химии. 2016. Т. 57. № 3. С. 453-460.

Стимулированная триоксалатным комплексом железа и фульвокислотой фотодегградация гербицидов в водных растворах

Поздняков И.П.^{1,2}, Шерин П.С.³, Плюснин В.Ф.^{1,2}

1. ИХКГ СО РАН, Новосибирск
2. НГУ, Новосибирск
3. МТЦ СО РАН, Новосибирск

В связи с активным использованием в сельском хозяйстве, химической стабильностью и устойчивостью к биодегградации органические гербициды относятся к наиболее распространенным загрязнителям поверхностных вод [1]. Известно, что фотохимические реакции играют важную роль в процессах трансформации и деградации гербицидов в окружающей среде. В связи с этим встает вопрос о роли в этих процессах природных фотосенсибилизаторов - комплексов трехвалентного железа и гуминовых кислот [2, 3].

В данной работе методами оптической спектроскопии, стационарного (365 нм) фотолиза и ВЭЖХ была изучена фотодегградация гербицидов 2,4-DB и амитрола (АМТ) в нейтральных водных растворах в присутствии триоксалатного ($\text{Fe}(\text{Ox})_3^{3-}$) комплекса железа и фульвокислоты (Hunan ChangSheng Corp.)

Показано, что окисление АМТ в присутствии фульвокислоты (ФК) связано с генерацией активных форм кислорода (АФК) при возбуждении ФК. 80% гербицида окисляется синглетным кислородом, остальные 20% - гидроксильным и пероксидным радикалами. Квантовый выход фотодегградации АМТ ($\phi^{365\text{nm}}$) падает линейно с 2.2×10^{-3} до 1.2×10^{-3} при увеличении [ФК] с 1.1 до 30 мг/л. Наоборот, увеличение [АМТ] с 0.8 до 25 мг/л приводит к практически линейному росту $\phi^{365\text{nm}}$ с 1.8×10^{-4} до 4×10^{-3} . Эти факты объясняются конкуренцией АМТ и ФК за АФК в растворе.

Окисление 24-DB в присутствии $\text{Fe}(\text{Ox})_3^{3-}$ так же связано с генерацией АФК (преимущественно $\cdot\text{OH}$ радикала) [2]. Анализ зависимости степени деградации 24-DB от начальной концентрации гербицида, оксалат-иона и ионов Fe(III) позволил определить как квантовую эффективность данного фото процесса, так и оптимальные условия для полной деградации 24-DB.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 14-03-00692 и 15-03-03376).

[1] L. Muszkat, D. Raucher, M. Mogaritz, D. Ronen, in: U. Zoller (Ed.), Groundwater Contamination and Control, Marcel Dekker, 1994, pp. 257–271.

[2] I. Pozdnyakov, P. Sherin, V. Grivin, V. Plyusnin, Chemosphere 146 (2016) 280-288

[3] I.P. Pozdnyakov, P.S. Sherin, V.A. Salomatova, M.V. Parkhats, V.P. Grivin, B.M. Dzhagarov, N.M. Bazhin, V.F. Plyusnin, Env. Sci. Pollut. Res., 2017, DOI 10.1007/s11356-017-8580-x

Кориолисово взаимодействие и вторичные кинетические изотопные эффекты в реакции третичных фосфинов с активированными алкенами

Салин А.В.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань

В продолжение исследования механизма взаимодействия третичных фосфинов с алкенами, активированными электроноакцепторными группами [1,2], были установлены вторичные кинетические изотопные эффекты (КИЭ) для реакций с участием 2-*d*-акрилонитрила, *d*₃-акрилонитрила, 2-*d*-акриламида и *d*₁₅-трифенилфосфина в качестве изотопнозамещенных соединений. Если дейтерирование акрилонитрила в β-положении относительно CN группы привело к ожидаемому обратному вторичному КИЭ ($k_H/k_D=0.89\pm 0.01$), то замена протия на дейтерий в α-положении акрилонитрила неожиданным образом привела к нормальному вторичному КИЭ ($k_H/k_D=1.17\pm 0.02$). Объяснение данного аномального эффекта потребовало отказа от общепринятого приближения Борна-Оппенгеймера и привлечения концепции колебательно-вращательного (кориолисова) взаимодействия между плоскостным и внеплоскостным деформационным колебанием фрагмента C–C≡N акрилонитрила. Это взаимодействие, ранее обнаруженное в микроволновом спектре терагерцевого диапазона [3], является следствием огромного вращательного момента молекулы акрилонитрила, величина которого значительно уменьшается при α-дейтерировании. За счет силы Кориолиса внеплоскостное колебание в изотопомерах акрилонитрила поразному вносит вклад в плоскостное колебание C–C≡N, которое определяет координату реакции на скорость лимитирующей стадии переноса протона к гетероатому от растворителя (уксусной кислоты). Наблюдение этого эффекта стало возможным благодаря динамическому поведению фосфониевого цвиттер-ионного интермедиата, малое время жизни которого позволяет передать историю его образования от стадии нуклеофильной атаки фосфина к последующей стадии переноса протона. Аномальное происхождение вторичных КИЭ для α-положения акрилонитрила было подтверждено отсутствием такового эффекта для 2-*d*-акриламида ($k_H/k_D=1.01\pm 0.02$).

В докладе обсуждаются также стерические изотопные эффекты для реакции *d*₁₅-трифенилфосфина с серией активированных алкенов.

1. A.V. Salin, A.R. Fatkhutdinov, A.V. Il'in, E.I. Sotov, A.A. Sobanov, V.I. Galkin, B.R. James. *J. Phys. Org. Chem.* **2013**, 26, 675–678.
2. A.V. Salin, R.M. Aminova, V.I. Galkin. *Int. J. Quantum Chem.* **2013**, 113, 1086–1094.
3. Z. Kisiel, L. Pszczykowski, B.J. Drouin, C.S. Baruer, S. Yu, J.C. Pearson. *J. Mol. Spectrosc.* **2009**, 258, 26–34.

Влияние $\text{Fe}(\text{CO})_5$ на воспламенение водородно-кислородных смесей в отраженных ударных волнах.

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

¹ИХФ РАН, Москва.

²НИЯУ «МИФИ», Москва.

Промотирующее и ингибирующее влияние карбониллов металлов на процесс воспламенения водородно-воздушных смесей имеет важное прикладное значение. Однако, кинетический механизм их воздействия и значения констант скоростей элементарных реакций с участием атомов железа изучены недостаточно. В работе проведены экспериментальные исследования влияния пентакарбонила железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$ на самовоспламенение водородно-кислородных смесей разбавленных аргоном за отраженными ударными волнами в диапазоне температур 1000–1500 К и давлении около одной атмосферы за отраженными ударными волнами. На основе имеющихся в литературе кинетических и термодинамических данных разработан подробный кинетический механизм, описывающий, как собственные, так и литературные данные по исследованию влияния малых добавок $\text{Fe}(\text{CO})_5$ на воспламенения смесей $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-Ar}$ в широком диапазоне температур, давлений и концентраций.

Новые каталитические реакции гетероядерных комплексов палладия и платины

Столяров И.П., Черкашина Н.В., Якушев И.А.
ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

Синтезировано и структурно охарактеризовано много гетероядерных ацетатных комплексов двухвалентных палладия и платины с другими металлами – от щелочноземельных до переходных и редкоземельных. Основной структурный мотив в строении этих комплексов – «китайский фонарик» $M(\mu\text{-OAc})_4M'$, причем межатомное расстояние между атомами металлов заметно меньше суммы их ковалентных радиусов. Такие соединения легко восстанавливаются с образованием наноразмерных интерметаллидов и сплавов, что позволило применить их в качестве прекурсоров металлических катализаторов гидрирования и гидроочистки.

Между тем, интересно было бы исследовать взаимное влияние соседних атомов разных металлов в молекуле комплекса на их реакционную способность применительно к гомогенному катализу. Наиболее яркий пример такого рода – катализаторы Циглера-Натта для стереорегулярной полимеризации алкенов. Ацетатные гетероядерные комплексы платины и палладия ввиду различной электроотрицательности атомов разных металлов должны оказывать сильное поляризующее действие на молекулы субстратов, что не может не влиять на их реакционную способность. Кроме того, одновременная или поочередная координация разных субстратов на соседних разных атомах металлов может вести не только к ускорению каталитической реакции, но и к изменению ее направления. В гомогенных реакциях гидрирования ранее не замечали никакого влияния атома второго металла на скорость реакции, а в реакциях окисления алкенов в Вакер-процессе атомы меди играли вспомогательную роль переносчиков O_2 в реокислении восстановленных форм палладия. Недавно было обнаружено, что ацетатные гетероядерные комплексы палладия и платины проявляют необычную активность в гомогенных реакциях, связанных не только с гидрированием и переносом водорода, но и с окислением. Комплекс

$Pd(\mu\text{-OAc})_4Co$ катализирует окислительную дегидроциклизацию сложных эфиров сульфаминовой кислоты, хотя ацетаты палладия и кобальта не способны катализировать эту реакцию. Каталитическая активность

$Pd(\mu\text{-OAc})_4InOAc$ и $Pd(\mu\text{-OAc})_4GaOAc$ многократно превышает активность ацетата палладия в реакции гомогенного гидрирования алкенов, хотя ацетаты индия и галлия неактивны. Комплекс $Pt(\mu\text{-OAc})_4Co$ катализирует гомогенную реакцию окисления циклогексена в адипиновую кислоту. Будут обсуждены механизмы этих и других каталитических реакций.

Влияние ПАВ на агрегативную устойчивость нефти по данным методов динамического рассеяния света и электронных спектров поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях

Сулейманова С.А., Исмаилов Э.Г.

Институт нефтехимических процессов НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан

Приведены результаты исследования методом динамического рассеяния света (ДРС) в сочетании с измерениями вязкости и методом электронных спектров поглощения в ультрафиолетовой и видимой (УФ/Вид.) областях устойчивости асфальтено-смоло-парафиновых структур в образцах сырой нефти из некоторых месторождений Азербайджана. В качестве ПАВ использован реагент СНПХ 9633. Для измерений использован анализатор LB 550 компании Horiba. Анализатор позволяет исследовать процессы образования и распада частиц, агрегатов в диапазоне температур 278-343К; определяемый размер частиц 0,001-6 мкм; мощность источника излучения 5 мВт; длина волны - 650 нм. УФ/Вид. спектры образцов нефти, их дисперсий в различных растворителях (н-гептан, толуол) регистрировали с использованием спектрофотометра 6850 Jenway в области длин волн 190-1100 нм в диапазоне 293-343К. Результаты показывают, что в сочетании с измерениями вязкости и электронных спектров поглощения в УФ/Вид. области метод ДРС является весьма информативным для изучения коллоидной природы сырой нефти, воздействия различных внешних факторов - температуры, поверхностно-активных веществ на состояние смол, асфальтенов нефти. Ниже приведены значения параметров ДРС в зависимости от температуры измерения образцов нефти с месторождения Булла Дениз, Азербайджан в присутствии и отсутствии ПАВ.

Таблица 1. Значения параметров ДРС образца нефти из месторождения Булла Дениз, Азербайджан, в присутствии и отсутствии ПАВ.

Т, К	Медиана, nm		Ср.знач. разм. частиц, nm		Амплитуда, (отн.ед.)		Коэф.диффузии, $D10^{-11}, m^2/s$	
	без ПАВ	с ПАВ	без ПАВ	с ПАВ	без ПАВ	с ПАВ	без ПАВ	с ПАВ
293	285,6	1,1	289,5	1,1	0,578	0,104	123,6	3,637
303	970,5	3,2	984,3	3,2	0,489	0,358	103,5	3,444
313	1359,1	3,4	1383,8	3,4	1,002	0,446	106,5	4,218
323	2809,4	4,0	2853,3	4,0	0,490	0,506	664,3	4,534
333	4252,5	6,1	4288,9	6,1	0,401	0,559	5569,0	3,754

Образование наночастиц железа, инкапсулированных в углеродную оболочку, в ударных волнах

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

¹ИХФ РАН, Москва.

²НИЯУ «МИФИ», Москва.

³ИСМАН, Черноголовка, М.О.

В работе проведено экспериментальное и расчетно-теоретическое исследование процесса образования наночастиц чистого железа при термическом распаде пентакарбонила железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$, наночастиц углерода (сажи) при пиролизе этилена C_2H_4 и комбинированных частиц, состоящих из зародышей (наночастиц железа), окруженных углеродной оболочкой, при нагреве смеси $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и C_2H_4 в аргоне в отраженных ударных волнах. Исследована форма и функция распределения этих наночастиц по размерам на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения Zeiss Ultraplus на базе Ultra 55 и на просвечивающем электронном микроскопе FEIOsiris с детектором Bruker SuperX с ускоряющим напряжением 200 кВ для проведения дополнительных HRTEM и HAADSTEM исследований. На основе имеющейся в литературе кинетической информации, проведено детальное кинетическое моделирование процессов термического распада молекул пентакарбонила железа и конденсации атомов железа с образованием наночастиц железа, образования частиц углерода (сажи) при пиролизе этилена и процесса совместного образования наночастиц железа и углерода и наночастиц железа, покрытых углеродной оболочкой. Теоретически определены концентрации наночастиц, средние размеры частиц и функции распределения наночастиц по размерам.

Жидкие активные среды на Yb^{3+} для лазеров с диодной накачкой

Г.В. Тихонов, Е.А. Серёгина, А.А. Серёгин, А.С. Бабкин
ГНЦ РФ-ФЭИ, Обнинск

Интенсивное развитие лазерных диодов как эффективных источников накачки возродило интерес к неорганическим лазерным жидкостям. Благодаря уникальной схеме энергетических уровней Yb^{3+} иттербийсодержащие жидкости перспективны для создания на их основе мощных прокачных лазеров с диодной накачкой.

Соединения Yb(III) растворяли в бинарных апротонных растворителях $\text{POCl}_3\text{-MCl}_x$ (M: Sn, Zr, Si, Ti, Sb, Tl и Al), $\text{SOCl}_2\text{-MCl}_x$ (M: Ti, Sb, Tl, Al и Ga) и $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{-GaCl}_3$. Максимальная концентрация Yb^{3+} в растворах отличалась на порядок при использовании разных MCl_x и исходных соединений Yb(III) и была существенно меньше, чем концентрация Nd^{3+} при одинаковых условиях синтеза.

Измерены спектрально-люминесцентные характеристики Yb^{3+} в приготовленных растворах при температурах 300 и 78 К. Вид полос поглощения и люминесценции Yb^{3+} в люминофорах $\text{POCl}_3\text{-MCl}_x\text{-Yb}^{3+}$ с временем жизни возбужденного состояния Yb^{3+} $\tau > 1$ мс практически одинаков независимо от MCl_x , исходных соединений Yb(III) и других условий синтеза. Определены положения штарковских подуровней возбужденного $^2F_{5/2}$ и основного $^2F_{7/2}$ уровней Yb^{3+} в $\text{POCl}_3\text{-MCl}_x$, рассчитаны равновесная населенность подуровней, излучательное время жизни возбужденного состояния $^2F_{5/2}$ Yb^{3+} и спектральные зависимости сечений поглощения и вынужденного излучения.

В $\text{SOCl}_2\text{-MCl}_x$ и $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{-GaCl}_3$ характеристики Yb^{3+} зависят как от MCl_x , так и от исходного соединения Yb(III) . В $\text{SOCl}_2\text{-GaCl}_3$ штарковская структура уровней Yb^{3+} выражена хуже, чем в $\text{POCl}_3\text{-MCl}_x$, в $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{-GaCl}_3$ – значительно лучше, чем в $\text{SOCl}_2\text{-GaCl}_3$, причём штарковское расщепление основного уровня $^2F_{7/2}$ заметно больше, чем в $\text{POCl}_3\text{-MCl}_x$.

Найдены условия синтеза и впервые приготовлены жидкие иттербийсодержащие лазерно-активные среды $\text{POCl}_3\text{-MCl}_4\text{-Yb}^{3+}$ (M: Zr или Sn), $\text{SOCl}_2\text{-GaCl}_3\text{-Yb}^{3+}$ и $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{-GaCl}_3\text{-Yb}^{3+}$ с характеристиками, необходимыми для получения лазерной генерации при диодной накачке: $[\text{Yb}^{3+}]$ до 0.3, 1 и 0.25 моль/л; $\tau > 1$, 1 и 0.7 мс, соответственно.

Создана теоретическая модель и рассчитаны энергетические характеристики жидкостного иттербиевого лазера с диодной накачкой в зависимости от параметров источника накачки, резонатора и свойств лазерно-активной среды. Показано, что на приготовленных средах можно создать лазер с поперечной диодной накачкой с оптическим КПД до 50%.

Исследования проведены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Калужской области (проект 14-43-03116).

Новый гибридный материал $\text{Bi(III)}@MIL-101$ на основе мезопористого координационного полимера. Структура, свойства.

Трубина С.В.¹, Эренбург С.Б.^{1,2}, Коваленко К.А.^{1,3}, Квашина К.О.^{4,5}

1. ИНХ СО РАН, Новосибирск
2. ИЯФ СО РАН, Новосибирск
3. НГУ, Новосибирск
4. European Synchrotron Radiation Facilities, Grenoble, France
5. Helmholtzzentrum Dresden-Rossendorf, Institute of Resource Ecology, Dresden, Germany

Разработка новых фотокаталитических материалов является одной из приоритетных задач современной химии. Основными факторами, влияющими на активность фотокатализатора, являются морфология, площадь поверхности и размер частиц. С этой точки зрения особенно важным представляется метод импрегнации наночастиц фотокатализатора в стабильную пористую матрицу. Идеальными кандидатами на роль такой матрицы являются металлосодержащие органические каркасы (MOF), например MIL-101 (терефталат хрома(III)). Использование таких каркасов для катализаторов, содержащих оксигалогениды висмута (BiOX , $X=\text{Cl}$, Br , I), приводит к значительному улучшению каталитических свойств системы.

Структура комплексов Bi(III) внутри матрицы MIL-101 была исследована методом спектроскопии рентгеновского поглощения с высоким разрешением (EXAFS HERFD). BiL_3 и ClK XAFS спектры поглощения были измерены на канале ID26 Европейского центра синхротронного излучения (ESRF, Франция).

В результате моделирования EXAFS спектров установлено, что координационное окружение атома висмута для комплекса, находящегося внутри матрицы, соответствует шести атомам кислорода, в то время как в исходном оксихлориде висмута BiOCl каждый атом висмута связан с четырьмя атомами кислорода и четырьмя атомами хлора. Таким образом, хотя по аналитическим данным в синтезированном соединении включения большое количество атомов хлора (~11%), атомы висмута не связаны с атомами хлора, т.е. атомы хлора занимают отдельные поры в структуре MIL-101. На основании данных EXAFS предложена структурная модель в виде трехядерных кластеров Bi с координацией 6, которые образуются внутри макрополостей матрицы MIL-101 в процессе синтеза [1].

Исследование каталитической активности $\text{Bi(III)}@MIL-101$ на примере фотодеградация метилового красного показало, что активность синтезированного соединения в четыре раза превышает активность исходного BiOCl .

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №14-23-00013.

[1] Kovalenko K.A. et al. New J. Chem. 2017, DOI: 10.1039/C6NJ03482A.

Сонолиз суспензий кристаллов соединений лантанидов в углеводородах

Тухбатуллин А.А.¹, Бурангулова Н.Ф.², Абдрахманов А.М.¹, Шарипов Г.Л.¹

¹Институт нефтехимии и катализа РАН, г. Уфа

²Башкирский государственный университет, г. Уфа

В настоящее время ультразвук (УЗ) достаточно широко применяется в промышленных технологиях. Особенно возрастает интерес к применению УЗ в процессах нефтепереработки, а именно для изменения химического состава нефтепродуктов и анализа их физико-химических характеристик. Например, сообщали, что при сонолизе некоторых углеводородных растворителей образуются газообразные продукты, которые легко регистрируются в спектре сонолюминесценции [1].

В развитие этих исследований нами проведены эксперименты по УЗ обработке суспензий кристаллов неорганических соединений лантанидов с регистрацией свечения – сонотриболюминесценции (СТЛ) в углеводородах ($C_{11}H_{24}$, $C_{12}H_{28}$, $C_{16}H_{34}$, $C_{17}H_{36}$, $C_{10}F_{18}$). Использование суспензий обусловлено тем, что высокие скорости столкновений кристаллов в углеводородах во время сонолиза ведут к активации процесса механолюминесценции, а также к образованию свежих поверхностей кристаллов, обладающих хорошими адсорбционными свойствами и каталитической активностью [2]. На этих поверхностях может происходить эффективное превращение органических веществ. УЗ обработку суспензий в углеводородах проводили в течении 15-20 мин, в том числе во время насыщения различными газами. После сонолиза проводили качественный анализ образовавшихся продуктов механохимических реакций. Так, хроматографический анализ свидетельствует о том, что УЗ обработка суспензии приводит к образованию высших углеводородов C_{13} - C_{20} . В спектрах СТЛ также регистрируются светоизлучающие продукты разложения углеводородов – радикалы SH и C_2 , что является дополнительным подтверждением появления во время сонолиза радикальных продуктов расщепления некоторых углеводородов, которые при взаимодействии друг с другом могут образовывать более сложные продукты.

1. Suslick K.S., et. al. // J.Phys.Chem. 1983, V. 87, P. 2299.
2. Шарипов Г.Л., Казаков В.П., Толстикова Г.А. Химия и хемилюминесценция 1,2 - диоксетанов. – Наука, Москва, 1990, 288 с.

Математическая модель многостадийного фотоиндуцированного переноса электрона в недебаевском полярном растворителе

Феськов С.В.

ВолГУ, Волгоград

Межмолекулярный перенос электрона (ПЭ) в полярной среде чувствителен к распределению диэлектрической поляризации в окрестности частиц-реагентов, флуктуации которой создают условия для электронного «прыжка» с донорной молекулы на акцепторную. Стандартная модель ПЭ в донорно-акцепторной паре в недебаевском растворителе описывает реакцию в терминах нескольких поляризационных координат, напрямую связанных с релаксационными модами среды (см., например, [1,2]). Вместе с тем, каскадные фотоиндуцированные реакции не могут быть описаны в рамках двухцентровых моделей, если включают в себя сверхбыстрые процессы, протекающие на субпикосекундных временах. Причиной является неравновесность растворителя, формируемая на начальных этапах реакции и оказывающая влияние на ее последующие стадии.

Данная работа посвящена построению общей модели фотоиндуцированного ПЭ в полярной среде, принимающей во внимание как многомодовую релаксацию растворителя, так и переходы между различными центрами локализации электрона внутри супрамолекулы. В основе модели лежит предположение о линейности взаимодействия заряда со средой, справедливое для сильнополярных растворителей. Предлагаемый нами подход основан на построении диабатических термов фотосистемы в многомерном композитном пространстве, образованном координатами двух типов: «пространственными» и «релаксационными». Используя метрические свойства этого пространства, нами предложен алгоритм реконструкции поверхностей потенциальной энергии фотосистемы на основе оцененных из эксперимента (или рассчитанных численно) значений энергии реорганизации среды, соответствующих различным электронным переходам. Обсуждается соответствие предложенной модели известным на настоящий момент методам описания электронного переноса в конденсированных средах.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 16-1310122).

[1] L.D. Zusman // Chem. Phys. 119 (1988) 51.

[2] S.V. Feskov, V.A. Mikhailova, A.I. Ivanov // J. Photochem. Photobiol. C. 29 (2016) 48.

О природе парамагнитных комплексов никеля в каталитических реакциях формирования и разрыва С-С-связи

Флид В.Р., Шамсиев Р.С., Дураков С.А., Замалютин В.В.
Московский технологический университет, МИТХТ, Москва

Парамагнитные комплексы никеля могут участвовать в каталитических процессах в качестве интермедиатов. Так комплексы Ni(I) обнаружены в реакциях гомо- и кросс-сочетания арилгалогенидов, олигомеризации пропена, тримеризации фенилацетилен, полимеризации стирола и норборнена, циклодимеризации норборнадиена (НБД). В ряде из них также зафиксированы комплексы Ni(III), однако роль парамагнитных частиц в катализе остается неясной.

При взаимодействии Ni $allyl_2$ (all – C₃H₅, 1-CH₃C₃H₄, 2-CH₃C₃H₄, 1-C₆H₅C₃H₄) и НБД обнаружены парамагнитные комплексы никеля (I). Такие комплексы впервые наблюдаются для систем, не содержащих традиционные стабилизирующие лиганды. Напротив, их присутствие приводит к исчезновению парамагнитных частиц. При взаимодействии НБД с разными по строению Ni $allyl_2$ стационарные концентрации Ni(I) существенно различаются (10⁻³ - 10⁻⁶ от общей концентрации никеля при 298 К). В основе механизма образования Ni(I) лежат реакции стехиометрического аллилирования НБД и контрдиспропорционирования Ni $allyl_2$ и Ni(НБД)₂. Основные стадии получили экспериментальное и теоретическое подтверждение при использовании модельных систем.

Вероятно, при формировании комплекса Ni(I) существенную роль играют гидриды никеля. Экспериментально подтверждено их наличие в реакционной системе. В то же время доказано, что наблюдаемые сигналы ЭПР относятся к соединениям негидридной природы. Парамагнитные гидриды никеля весьма лабильны и легко внедряют НБД по связи Ni-H. Формирующиеся при этом π, σ -комплексы никеля с НБД значительно более устойчивы и доминируют среди соединений Ni(I).

Методом DFT/PBE теоретически обоснован «гидридный» маршрут циклодимеризации НБД. Тем не менее, его вклад в суммарный каталитический процесс, вероятно, незначителен.

Разработана серия высокоэффективных и легкодоступных катализаторов на основе комплексов никеля с диазабутадиеновыми лигандами для гомосочетания арилгалогенидов. Методом ЭПР-спектроскопии впервые зафиксирован и исследован парамагнитный комплекс никеля (I) – вероятный интермедиат каталитической реакции. На основании кинетических и спектральных данных предложен непротиворечивый механизм гомосочетания арилгалогенидов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 17-03-00463).

Взаимодействие нанесенных платиновых и борорганических наночастиц с газообразными реагентами.

В.А. Харитонов, М.Я. Быховский, А.К. Гатин, М.В. Гришин, В.Н. Корчак, С.Ю. Сарвадий, В.Г. Слуцкий, Б.Р. Шуб.
ИХФ РАН, Москва

В работе исследованы физико-химические свойства наночастиц платины, нанесенных методами пропитки и лазерного электродиспергирования на поверхности высокоориентированного пиролитического графита и окисленного кремния. Определены форма, размеры и электронное строение наночастиц а также их адсорбционные свойства по отношению к водороду, кислороду и воде. В частности определена эффективная энергия активации, E_a , восстановления единичных окисленных наночастиц платины молекулярным водородом. Установлено, что величина эффективная энергия активации слабо зависит от атомного строения наночастиц и природы подложки и составляет $E_a = 21-26$ ккал/моль.

Доказана возможность управления скоростью разложения аммиака на платиновом нанопокрывтии путем подачи на него электрического потенциала различной полярности и величины от внешнего источника напряжения. Установлена возможность управления скоростью гидрирования этилена на платиновом нанопокрывтии путем подачи на покрытие электрического потенциала различной полярности и величины от внешнего источника напряжения. Схожие свойства по отношению к реакции разложения аммиака проявили исследованные нами покрытия борорганических наночастиц на пиролюитическом графите. При этом, в отличии от наночастиц платины, борорганические наночастицы при приложении потенциала проявляют как большую так и меньшую каталитическую активность, в зависимости от знака потенциала.

Выполнены квантово-химические расчеты энергетики реакции гидрида платины с водородом $Pt_2H_2 + H_2 \rightarrow Pt_2H_3 + H$, а также энергетических характеристик аналогичных реакций с участием отрицательно и положительно заряженных Pt_2H_2 . По результатам расчетов предложен механизм влияния заряда платины на ее каталитическую активность при гидрировании этилена.

Охлаждение мелкодисперсных полупроводников постоянным или переменным электрическим током

Харламов В.Ф.

Орловский госуниверситет, Орел

Проанализированы процессы превращения энергии, сопровождающие поляризацию мелкодисперсных полупроводников. Рассмотрены неизвестные ранее термоэлектрические эффекты. В отличие от линейных аналогов (эффекты Пельтье и Зеебека) они описываются интегральными уравнениями. Определены условия охлаждения синусоидальным электрическим током двухслойной пленки «мелкодисперсный полупроводник–диэлектрик». Установлено: спонтанно поляризованный мелкодисперсный полупроводник служит источником постоянного электрического тока вследствие его охлаждения током и превращения поступающей из окружающей среды теплоты в работу электрического поля. Теоретические результаты соответствуют экспериментальным данным.

Поляризация мелкодисперсного полупроводника электрическим полем сопровождается возникновением дипольных моментов у частиц порошка и взаимодействием поляризованных частиц посредством своих микрополей. Вследствие этого электронные явления в порошках при их поляризации имеют отличительные особенности по сравнению с однородными полупроводниками в тех же условиях.

Используем основное уравнение термодинамики для диэлектрика в электрическом поле: $TdS = dU - (\mathbf{E}, d\mathbf{D})$. Получим их сумму для объемов V и V_1 двухслойной пленки «полупроводник–диэлектрик»: $TdS_\Sigma = dU_\Sigma - \beta V(\mathbf{E}, d\mathbf{D})$, где $\varepsilon \mathbf{E} = \varepsilon_1 \mathbf{E}_1 = \mathbf{D} / \varepsilon_0$; $\beta = 1 + \varepsilon V_1 / \varepsilon_1 V$. В случае переменного поля при выполнении условия $\varepsilon \approx \varepsilon' < 0$ векторы \mathbf{E} и \mathbf{D} в полупроводниковой пленке направлены в противоположные стороны (антипараллельны). Поэтому имеем: $TdS_\Sigma = dU_\Sigma + \beta V \mathbf{E} d\mathbf{D}$. Благодаря инверсии поля в пленке полупроводника возможно охлаждение двухслойной пленки переменным электрическим полем в адиабатном процессе. При выполнении условий: $dS_\Sigma = 0$; $dU_\Sigma = C_\Sigma dT$; $\beta > 0$; $d\mathbf{D} > 0$ получаем: $dT < 0$. Создание электрического поля в пленке сопровождается уменьшением ее температуры.

Используя условие $TdS = dU + \delta A$, в случае изотермического процесса получаем: $TdS/dt = \delta A/dt$. Применим это выражение к объему спонтанно поляризованного мелкодисперсного полупроводника, включенного в замкнутую электрическую цепь. Находим: $q_n = IG$, где I - сила постоянного тока в цепи; G - электродвижущая сила источника тока. Получаемый порошком от термостата поток теплоты q_n обеспечивает постоянство температуры порошка, поляризационных зарядов и создаваемого ими электрического поля. Благодаря этому происходит превращение теплоты в работу электрического поля.

Электронное сродство изомерных молекул полициклических ароматических углеводородов и автонейтрализационное время жизни молекулярных отрицательных ионов

Хатымов Р.В., Муфтахов М.В., Щукин П.В.
ИФМК УНЦ РАН, Г. УФА

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) представляют обширный класс соединений, имеющих фундаментальное значение для физико-химической науки и, благодаря широко варьирующимся термодинамическим, спектральным и другим уникальным свойствам, представляющих широкий выбор материалов для органической электроники, фотоники, для синтеза новых веществ. Молекулы большинства ПАУ при взаимодействии с низкоэнергетическими электронами в газофазных условиях образуют долгоживущие молекулярные отрицательные ионы (ДМОИ) [1]. В настоящей работе представлено дополнительное экспериментальное подтверждение корреляции автонейтрализационного времени жизни (τ_A) ДМОИ с электронным сродством молекул (E_a). Величину E_a можно расценивать как высоту активационного барьера на пути автоотщепления "лишнего" электрона. Анализ показал, что E_a широко варьируется даже в ряду структурно близких ПАУ. В частности, для линейно-конденсированной молекулы тетрацена величина E_a составляет 1.06 эВ, и для него зарегистрированы ДМОИ с $\tau_A > 12$ мс, а для трифенилена, разветвленного соединения-изомера, так же состоящего из 4 бензольных колец, $E_a = 0.14$ эВ, и ДМОИ не обнаружены, очевидно, по причине крайне короткого для масс-спектрометрической детекции $\tau_A < 1$ мкс. Причины столь существенного различия E_a изомеров ПАУ в работе рассматриваются на основе анализа структуры их молекулярных орбиталей (МО). Нижние вакантные π^* -МО (НВМО) антрацена и фенантрена, простейших представителей линейных и ангулярных ПАУ, могут быть рассмотрены как комбинация одних и тех же фрагментных π^* -НВМО цис-бутадиена и нафталина при их латеральном и ангулярном сближении. В результате существенно связывающего взаимодействия НВМО фрагментов НВМО антрацена стабилизирована по энергии, в то время как в случае фенантрена, из-за симметричных особенностей, пара фрагментных π^* -НВМО комбинирует неэффективно, оказывая гораздо меньший стабилизирующий эффект на результирующую НВМО фенантрена. Этим и объясняется в рамках теоремы Купманса низкая величина E_a фенантрена по сравнению с таковой антрацена.

Работа выполнена при финансовой поддержке АН РБ и РФФИ, гранты №№ 14-02-97028 и 17-42-020643

Литература

1. Khatymov R. V. *et. al* // JETP Letters, 2011.– V. 93.– P. 437

Молекулярный механизм гидролиза антибиотиков металло- β - лактамазами

Хренова М.Г., Кулакова А.М., Капусти Д.П., Фирсов Д.А.
Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва

Металло- β -лактамазы – группа цинк-зависимых ферментов, обеспечивающих устойчивость бактерий к ряду антибиотиков, поэтому изучение их строения, свойств и функций имеет важное фундаментальное и прикладное значение. В частности, определение каталитически значимых аминокислотных остатков может помочь при разработке ингибиторов такого фермента. Наличие экспериментальных данных по кинетике единично каталитического цикла открывает возможность для прямого сопоставления экспериментальных данных с результатами молекулярного моделирования.

В работе использовались методы молекулярного моделирования, включая комбинированный метод квантовой механики / молекулярной механики (КМ/ММ) и метод молекулярной динамики с классическими и КМ/ММ потенциалами. При расчете сечения поверхности потенциальной энергии использовался метод функционала электронной плотности с гибридным функционалом PBE0 и базисом 6-31G** для описания квантово-механической подсистемы. В случае МД расчетов КМ подсистема описывалась методом функционала электронной плотности с обобщенно-градиентным функционалом PBE и комбинированным базисом гауссовых функций и плоских волн и псевдопотенциалами для ускорения расчетов. По результатам расчетов интерпретированы результаты кинетических экспериментов и данные мутагенеза, проведен анализ связи структура-свойство для скоростей гидролиза группы родственных антибиотиков.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 16-03-00077).

Критическое состояние CO₂ как пример стохастической наносборки.

Чайкина Ю.А.
ИХФ РАН, Москва

В данной работе по результатам эксперимента [Зимняков Д.А., Свиридов А.П., Коновалов А. Н., Баграташвили В.Н. . СКФ-ТП, 2008, Т.3, №3, С.30.] и расчета углового распределения интенсивности критической опалесценции CO₂ [Чайкина Ю.А., СКФ-ТП, в печати] предложен молекулярно-кинетический механизм перехода флюида CO₂ через критическое состояние.

Показано, что парадоксальная особенность экспериментов [Зимняков Д.А., Свиридов А.П., Коновалов А. Н., Баграташвили В.Н. . СКФ-ТП, 2008, Т.3, №3, С.30.]: 30% падение интенсивности рассеяния «вперед» при росте полной интенсивности критической опалесценции, которое наблюдается в CO₂ при приближении к критической точке, связано со своеобразным кроссовером: сменой экспоненциальной формы вероятности попадания пары молекул в один локальный объем на более компактный гауссиан. Кроссовер происходит в области температур $(T-T_c)/T_c \sim 10^{-5}$ и сопровождается ростом, вплоть до критической точки, характерного масштаба критических флуктуаций λ (от 30 до 50 мкм), характерного времени жизни критических флуктуаций (от 10 до 100 нс) и времени корреляции импульсов пар молекул (от 10^{-1} нс до 1 нс).

Предположено, что два последние обстоятельства не являются независимыми, и рост времени жизни критических флуктуаций вызван ростом времени корреляции импульсов пар молекул. Отсюда следует: формирование критического состояния CO₂ обязано эффекту динамического захвата при парных столкновениях молекул и представляет собой пример стохастической наносборки.

Влияние длины парафиновой части ионных жидкостей на основе пропаргил – имидазола на параметры самовоспламенения в смеси с окислителем

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

Проведен синтез гомологического ряда ионных жидкостей на основе пропаргил – имидазола имеющих различную длину парафиновой части молекулы. Полученные соединения использованы в качестве модельных топлив самовоспламеняющихся при контакте с белой дымящейся азотной кислотой. Выполнены измерения задержки самовоспламенения по модифицированной методике падающей капли. Выявлена зависимость задержки самовоспламенения от длины парафиновой части молекулы.

Особенности течения при детонации водородовоздушной смеси, ограниченной тонкостенной быстроразрушающейся оболочкой

Черепанова Т.Т., Медведев С.П.
ИХФ РАН, Москва

Для достижения контролируемых условий в крупномасштабных экспериментах по детонации газовых облаков горючую смесь часто заключают в тонкостенные быстроразрушающиеся оболочки. При анализе результатов экспериментов обычно пренебрегают конечным временем разрыва оболочки, которое при определенных условиях может оказать заметное влияние на картину газодинамического течения. Для оценки этого влияния на динамику распространения детонации в газовых смесях использован вычислительный комплекс Gas Dynamics Tools. Тонкостенная быстроразрушающаяся оболочка моделировалась твердым телом, которое удалялось из расчетного поля через заданный промежуток времени (время разрыва) после прихода фронта детонационной волны.

Расчеты проведены для условий экспериментов по распространению детонации в смесях водород – воздух в полуограниченном плоском слое горючей смеси [1] и в сферической геометрии с центральным инициированием [2]. Выявлено влияние быстроразрушающейся оболочки на ячеистую структуру фронта детонационной волны. Установлены максимально допустимые времена разрыва, при которых можно пренебречь влиянием оболочки на параметры взрывных процессов в водородсодержащих смесях.

1. J. Grune, K. Sempert, H. Haberstroh, M. Kuznetsov, T. Jordan. J. Loss Prevention in the Process Industries., 2013, **26**, 317-323.

2. В.А. Петухов, Н.П. Бублик, П.А. Гусев, Л.Д. Гуткин, О.И. Солнцев. ТВТ., 2016, **54**, 92–98.

Топохимические реакции наночастиц оксидов железа в катализаторах синтеза Фишера-Тропша.

Чернавский П.А., Панкина Г.В., Казак В.О.

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

Рассмотрено влияние природы носителя (SiO_2 и Cac), также промотора калия на кинетику и механизм формирования каталитически активной поверхности Fe-нанесенных катализаторов ФТ.

Показано, что в зависимости от природы носителя присутствие калия оказывает диаметрально противоположное действие на реакцию восстановления наночастиц гематита до магнетита и хи-карбида при реакции с CO или CO/H_2 . Так при использовании SiO_2 в качестве носителя калий тормозит процесс восстановления гематита до магнетита и ускоряет переход магнетит – карбид.

Напротив, при использовании активированного угля в качестве носителя, калий ускоряет процесс восстановления гематита до магнетита. Показано также, что действие промотора калия зависит от последовательности нанесения промотора.

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

Превращение сверхкритических этанола и изопропанола в бутанол-1 и пентанол-2 в присутствии гетерогенных катализаторов

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

¹ ИХС РАН, Москва

² ИХФ РАН, Москва

³ МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

Исследован процесс прямого превращения этанола в линейные α -спирты (Схема 1) и β -алкилирования изопропанола этанолом (Схема 2) в присутствии биметаллических Au-M/Al₂O₃ катализаторов, где М – Cu, Ni.

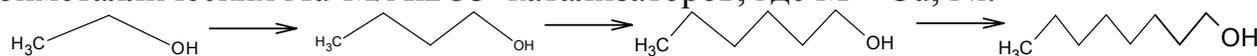


Схема 1. Превращение этанола в линейные α -спирты.

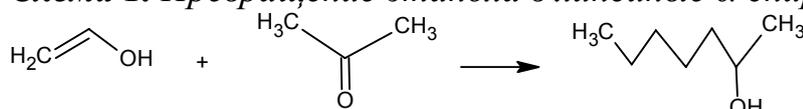


Схема 2. β -алкилирование изопропанола этанолом с образованием пентанола-2.

В присутствии биметаллических Au-Ni/Al₂O₃ и Au-Cu/Al₂O₃ катализаторов в условиях, обеспечивающих сверхкритическое состояние (275°C, P_{EtOH}=120 атм) этанол превращается, главным образом, в бутанол-1, с селективностями составляющими 58.4 и 74.4 %, соответственно. Суммарная селективность образования линейных α -спиртов в присутствии биметаллических Au-Ni/Al₂O₃ и Au-Cu/Al₂O₃ катализаторов составляет 85.2 и 92.2 % при степени превращения этанола 63.5% и 33.4%, соответственно.

Впервые в присутствии биметаллических гетерогенных катализаторов Au-M/Al₂O₃ (где М – Cu, Ni) осуществлена реакция β -алкилирования изопропанола этанолом. В продуктах совместной конверсии изопропанола и этанола содержание пентанола-2, являющегося структурным предшественником пиперилена, достигает 35 мас.%. Суммарная селективность образования продуктов кросс-конденсации составляет 66% (пентанол-2, пентанон-2, пентанон-3). Основными побочными продуктами являются диэтиловый эфир (S=4%), бутанол-1 (S=10%) и ацетон (S=10.6 %). Т.е. этанол параллельно с реакцией β -алкилирования вступает в процесс самоконденсации, приводящий к формированию бутанола-1.

Полученные результаты демонстрируют возможность прямого высокоэффективного получения топливных компонентов и важных мономеров из растительного сырья в присутствии биметаллических Au-Ni/Al₂O₃ и Au-Cu/Al₂O₃ катализаторов.

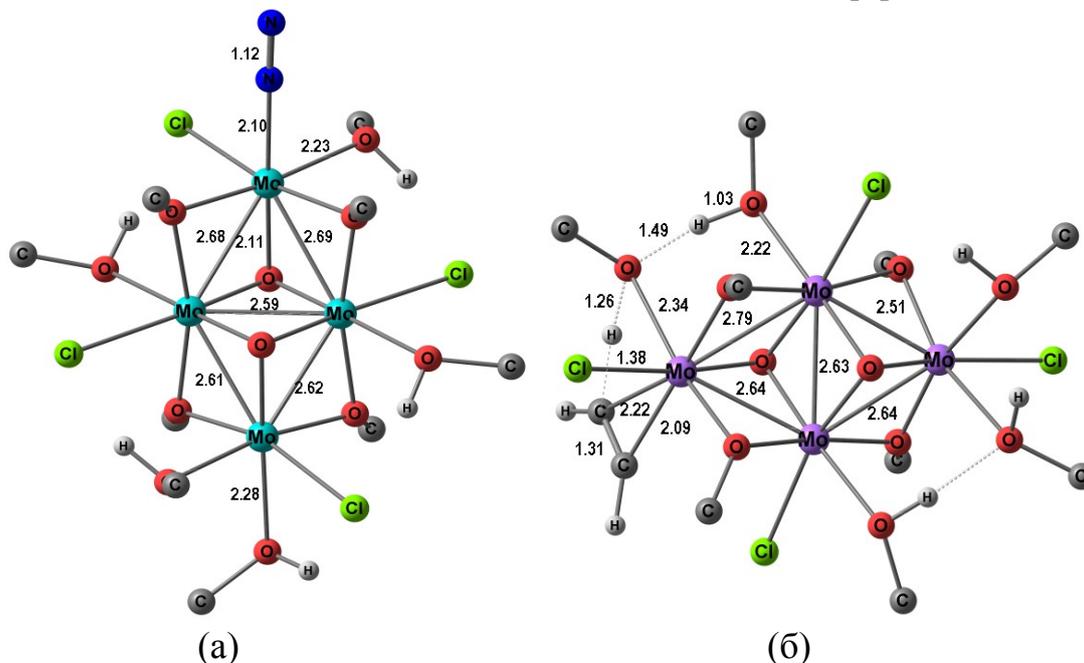
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант №15-13-30023)

Теоретическое изучение механизма восстановления малых молекул с кратными связями полиядерными комплексами молибдена.

Шестаков А. Ф.

Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка.

Методом функционала плотности исследована реакционная способность тетраядерного комплекса $[\text{Mo}^{\text{III}}_4\text{Cl}_4(\mu_3\text{-O})_2(\text{OCH}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})_6]$, моделирующего активный центр нитрогеназы, при восстановлении малых молекул с кратной связью. Для этой цели был применен функционал PBE и использован расширенный базис для валентных электронов и SBK псевдопотенциал. Изучены энергетические эффекты при замещении нейтральных лигандов в различных позициях на молекулы субстратов и рассчитан энергетический профиль реакций протонирования координированных субстратов, сопряженных с переносом электронной плотности от Mo^{III} центров. Полученные закономерности согласуются с экспериментальными данными по изучению каталитической активности данного комплекса [1].



В качестве примера на рисунке приведена структура наиболее стабильного азотного комплекса (а) и переходного состояния внутримолекулярного протонирования C_2H_2 лиганда (б).

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы №1 ОХНМ РАН. Все вычисления проводились на Межведомственном суперкомпьютерном центре РАН.

[1] D. A. Kuznetsov, T. A. Bazhenova, I. V. Fedyanin, V. M. Martynenko, A. F. Shestakov, G. N. Petrova and N. S. Komarova. Dalton Trans., 2016,45, 16309.

Влияние природы оксидного носителя рабочего электрода на свойства потенциометрических сенсоров на водород и монооксид углерода

Леонова Л.С., Шмыглева Л.В., Добровольский Ю.А.
ИПХФ РАН, Черногловка

В последнее время разработка дешевых, быстродействующих, стабильно работающих сенсоров на водород и монооксид углерода стала особо востребована в связи с решениями задач альтернативной энергетики.

В потенциометрических твердотельных сенсорах в качестве протон проводящей мембраны чаще всего используют хорошо проводящие электролиты типа гетерополисоединений (ГПС) [1]. Недавно нами был обнаружен новый класс высокоэффективных протонных проводников - каликсаренсульфокислот [2]. Существенным достоинством каликсаренсульфокислот является их пластичность, позволяющая формировать сенсоры без введения в электролит непроводящих пластифицирующих добавок типа полиэтилена. Ранее нами была показана работоспособность композитных систем на основе каликсарена и ГПС в качестве прессованной протонпроводящей мембраны в потенциометрических сенсорах на водород. [3]

В качестве рабочих электродов в потенциометрических сенсорах обычно используется платиновые электроды. Однако как чистая платина, так и платина на углеродном носителе (Pt/C) не обладают толерантностью к монооксиду углерода. Поэтому в докладе будет показано влияние природы оксидных носителей катализатора на основе диоксида титана, допированного рутением ($\text{TiO}_2(\text{Ru})$) и оксидов олова и сурьмы ($\text{SnO}_2\text{-SbO}_x$) на чувствительность, быстродействие, стабильность потенциометрического сенсора на водород и монооксид углерода при естественных температурах.

1. Park C. O., Fergus J. W., Miura N., Park J., Choi A. // *Ionics* 15 (2009) 261–284.
2. Shmygleva L. V., Sanginov E. A., Kayumov R. R., Ukshe A. E., Yu. A. Dobrovolskii // *Rus. J. Electrochem.* 51 (2015) 468–472.
3. Leonova L., Shmygleva L., Ukshe A., Levchenko A., Chub A., Dobrovolsky Yu. // *Sensors and Actuators B* 230 (2016) 470–476.

Кинетика распада возбужденного синглетного состояния в органических полупроводниках. Проявление миграции Т-экситонов.

А.И. Шушин

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

Кинетика распада возбужденного синглетного состояния S_1 в органических полупроводниках, т.е. спонтанного расщепление на пару триплетных (Т) экситонов, как известно, существенно зависит от процесса обратной ТТ-аннигиляции. В работе показано, что корректная интерпретация этого эффекта требует учета стохастической миграции Т-экситонов. Предложена модель двух состояний (МДС), позволяющая описать проявление миграции в кинетике ТТ-аннигиляции и, таким образом, в кинетике распада S_1 -состояния. В МДС эффект миграции трактуется как результат переходов между [ТТ]-состоянием взаимодействующих экситонов (на малых Т-Т расстояниях) и [Т+Т]-состоянием свободно диффундирующих экситонов (на больших Т-Т расстояниях).

В рамках МДС получено аналитическое выражение для кинетики $I_{S_1}(t)$ спада флуоресценции (КСФ) из S_1 -состояния (называемой быстрой флуоресценцией). Это выражение использовано для описания КСФ, измеренных в ряде органических полупроводников (аморфных и кристаллических) в отсутствие магнитного поля. Подгонка параметров модели позволила с хорошей точностью воспроизвести экспериментальные КСФ. Анализ полученных теоретических КСФ дал возможность выявить существенный эффект миграции Т-экситонов в КСФ $I_{S_1}(t)$, выражающийся, в частности, в характерной зависимости $I_{S_1}(t) \sim t^{-3/2}$ на больших временах.

Диффузия и деформации в гетеросистемах со сверхрешетками GaN/AlN

С.Б. Эренбург^{1,2}, С.В. Трубина¹, К.С. Журавлев³, Т.В. Малин³, Б. Печ⁴

1. ИНХ СО РАН, Новосибирск

2. ИЯФ СО РАН, Новосибирск

3. ИФП СО РАН, Новосибирск

4. Институт технической физики и материаловедения, Будапешт, Венгрия

Одним из перспективных путей увеличения скорости и объема передающейся информации является переход к оптическим методам генерации, передачи и регистрации сигналов. Для создания быстродействующих, терагерцовых фотонных приборов весьма перспективными являются гетероструктуры на основе нитрида галлия. Для этих сильно ионных материалов характерно мощное электрон-фононное взаимодействие, которое обеспечивает фемтосекундные времена восстановления исходного состояния, что на порядок быстрее, чем в других полупроводниках.

Методом аммиачной МЛЭ синтезированы многослойные образцы с предельно узкими квантовыми ямами GaN в матрице AlN. С использованием метода EXAFS- спектроскопии, электронной микроскопии высокого разрешения, малоуглового рассеяния определены параметры микроструктуры (межатомные расстояния, координационные числа, факторы Дебая-Валлера), установлена их связь с морфологией GaN/AlN сверхрешеток.

Для многослойных образцов GaN/AlN с «толстыми» (550–850 нм) сверхрешетками обнаружено минимальное уменьшение ($\sim 0.01E$) межатомных Ga-Ga расстояний $R(\text{Ga})$ по сравнению с толстой пленкой, что согласуется с обнаруженным для них большим количеством дислокаций и соответствующей релаксацией напряжений в GaN слоях. Для образцов с меньшим количеством слоев, «тонкими» (80–150 нм) сверхрешетками, межатомные Ga-Ga расстояния $R(\text{Ga})$ уменьшаются более существенно (на $\sim 0.03E$), что соответствует более существенным деформациям и напряжениям в согласии с результатами, полученными нами ранее для GaN-квантовых точек в AlN- матрице [1-2].

Обнаружено влияние условий роста и толщины сверхрешеток на перемешивание в приграничных слоях и оптические свойства GaN/AlN. В частности, установлено, что перемешивание Ga–Al весьма существенно только для ближайшего к границе слоя.

Работа выполнена при использовании оборудования ЦКП СЦСТИ ИЯФ СО РАН и финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-02-00175А.

[1] S.B. Erenburg N.V. Bausk et al. Nucl. Instr. Meth. Phys. A, 543, (2005), 188

[2] S.B. Erenburg, S.V. Trubina et al. J. Phys: Conf. Ser., 190, (2009) 012131

Влияние способа формирования пористой структуры носителей на активность катализаторов нефте-газопереработки

*Юнусов М.П., Исаева Н.Ф., Гуломов Ш.Т., Саидов У.Х., *Маматкулов Ш.И.*
Узбекский научно-исследовательский химико-фармацевтический институт,
*Учебно-экспериментальный Центр высоких технологий.

г. Ташкент. Узбекистан.

Целенаправленное регулирование пористых характеристик носителей осуществлено путем рационального выбора компонентов исходного сырья, с учетом его коммерческой доступности и локализации, варьирования технологическими параметрами и аппаратным оформлением основных стадий производственного процесса: помол, смешение и гомогенизация, формование, сушка, прокалка и химическое модифицирование поверхности прокаленных носителей. Разработана технология приготовления алюмокаолиновых носителей с бимодальным распределением пор по радиусам 4-5 нм и 7-10 нм из псевдобемитов алкогольного происхождения (Sasol SB, Германия), термодиспергирования гиббсита (Ишимбай, Россия), неликвидного гидроксида алюминия бемитно-псевдобемитной модификации и отработанного алюмооксидного адсорбента. Учитывая перспективность катализаторов гидроочистки на носителях со строго фиксированным размером широких пор, предпринята попытка синтеза алюмооксидных носителей электрохимическим анодированием алюминиевой фольги.

Никельмолибденовые и кобальтмолибденовые катализаторы были получены пропиткой носителей соответствующими совместными растворами гептамолибдата аммония и нитратов никеля или кобальта в присутствии хелатообразующих агентов. Выявлена взаимосвязь текстуры носителей, дисперсности молибдатных структур в оксидной форме и гидродесульфирующей функцией катализаторов в процессе гидроочистки высокосернистого деасфальтизированного нефтяного остатка в диапазоне давления водорода от 3 до 5 МПа.

Тестирование каталитических свойств однородно пористых Со-Мо катализаторов, полученных пропиткой электрохимически анодированных пленок оксида алюминия, проводили на мелком зерне (1.5-2 мм) в импульсном режиме. Активность синтезированных образцов катализаторов сопоставлена с активностью Со-Мо катализаторов на носителях с бимодальной пористой структурой в модельной реакции гидрогенолиза меркаптанов в идентичных условиях на микро каталитической установке при давлении водорода 0.001-0.02 МПа и температуре 300-350°C.

Стендовые доклады

Биораспределение и фармакокинетика фуллерена C₆₀, введенного в форме водной дисперсии dnC₆₀

Андреев С.М., Барабошкина Е.Н., Шершакова Н.Н., Смирнов В. В., Егоренков Е. А., Шабанова Д.Д., Хаитов М.Р.,
ФГБУ "ГНЦ Институт иммунологии" ФМБА России, Москва

Учитывая, хорошие перспективы применения фуллерена C₆₀, как основу в противовоспалительных препаратах [1], вопросы его поведения в организме, включая распределения по органам, метаболизма, токсикологии и выведения являются наиболее критическими. Отсутствие этих данных является основным тормозом практического применения фуллерена.

Нами проведено исследование по распределению по органам и фармакокинетика водного раствора (дисперсии) фуллерена dnC₆₀ при парентеральном и накожном путях его введения линейным мышам BALB/c. Используемый раствор dnC₆₀, полученный диализным методом, содержит кластеры C₆₀ размером 70-80 нм и дзета-потенциалом около -30 мВ. Для определения фуллерена в тканях использован метод, основанный на твердофазной экстракции фуллерена из биологической пробы, с дальнейшим анализом путем ВЭЖХ в сочетании с тандемным масс-спектрометрическим детектированием.

Анализ показывал, что при внутривенном введении (10 мкг/мышь) максимум концентрации фуллерена в сыворотке наблюдался уже через 2 мин, но через 8-10 часов она снижалась почти до 0. Фуллерен при этом определялся во всех исследуемых органах (селезенка, печень, почки, легкие и мозг) за исключением кожи. Наибольшее содержание фуллерена установлено в печени и почках. Очень небольшие количества фуллерена выявлялись в мозге, что означает проникновение фуллерена через гематоэнцефалический барьер. Через 48 часов после однократной инъекции фуллерен уже не детектировался в этих органах. Это указывает на отсутствие эффекта кумуляции. Накожное нанесение водного раствора фуллерена мышам показало отсутствие какого-либо всасывания в кровь и, как следствие, отсутствие фуллерена во внутренних органах. Однако фуллерен обнаруживался в коже в течение 6 часов после нанесения. Мы впервые обнаружили, что фуллерен активно выводится из организма в значительной степени в течение 72 ч через почки, и, очевидно, через желчные протоки в кишечник и затем в фекалии. Степень его выведения в неизменном виде составляла, по крайней мере, около 70%. Не исключено, что часть его выводится также в форме метаболитов за счет микросомального окисления в печени.

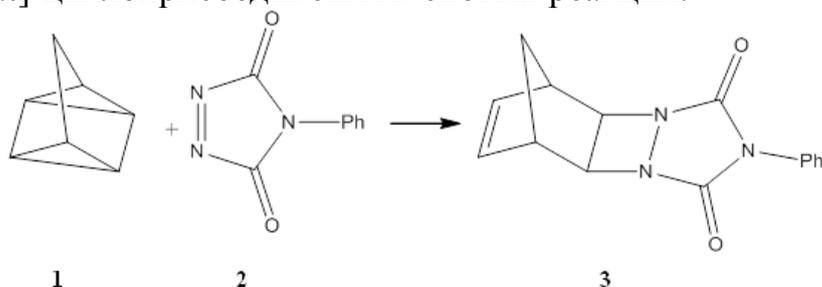
1. Shershakova N., Baraboshkina E., Andreev S. et al. Anti-inflammatory effect of fullerene C₆₀ in a mice model of atopic dermatitis. *J. Nanobiotech.*, 2016, 14:1483-1493.

Влияние гидростатического давления, температуры и среды на протекание реакции $[2\pi+2\sigma+2\sigma]$ -циклоприсоединения квадрициклана с 4-фенил-1,2,4-триазолин-3,5-дионом

Аникин О.В., Киселев В.Д., Корнилов Д.А., Никитина Т.В.
К(П)ФУ, г. Казань

В данной работе непосредственный интерес представляет участие квадрициклана в реакции $[2\pi+2\sigma+2\sigma]$ -циклоприсоединения, которая в некоторой степени подобна $[2\pi+2\sigma]$ -циклоприсоединению диенофилов с напряженными циклопропановыми системами (бицикло[2.1.0]пентан, бициклобутан)[1].

Нами установлено, что влияние растворителя на скорость реакции $[2\pi+2\sigma+2\sigma]$ -циклоприсоединения квадрициклана (1) с 4-фенил-1,2,4-триазолин-3,5-дионом (2) аналогично влиянию среды на скорость реакций $[4\pi+2\pi]$ -циклоприсоединения и еновых реакций.



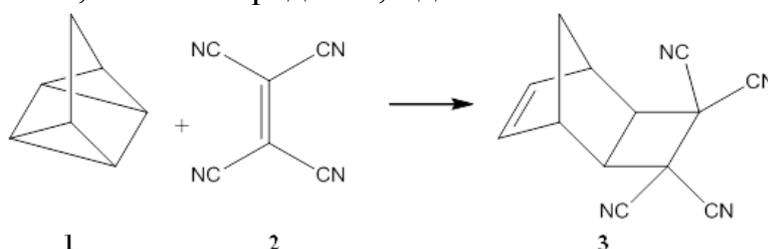
Нами также была изучена кинетика реакций квадрициклана с тетрацианоэтиленом, N-фенилмалеинимидом и диэтилазодикарбоксилатом. Разница в константе скорости реакций с данными диенофилами достигает 9 порядков и главным образом обусловлена различием энтальпии активации, в то время как значения энтропии активации для разных диенофилов в одном и том же растворителе весьма близки. Это различие не коррелирует со стандартными энтальпиями реакции, вероятно, является следствием высокой чувствительности скоростей реакций $[2\pi+2\sigma+2\sigma]$ -циклоприсоединения к энергии донорно-акцепторных взаимодействий между реагентами.

[1] V.A. Petrov, N.V. Vasil'ev, *Curr. Org. Synth.* 2006, **3**, 215.

Кинетика и термодинамика реакции $[2\pi+2\sigma+2\sigma]$ -циклоприсоединения между квадрицикланом и тетрацианоэтиленом

Аникин О.В., Киселев В.Д., Корнилов Д.А.
К(П)ФУ, г. Казань

В литературе [1] имеется большой объем данных о структуре полученных аддуктов реакции $[2\pi+2\sigma+2\sigma]$ -циклоприсоединения с участием квадрициклана **1**, но полностью отсутствуют данные о константах скорости и параметрах активации этих реакций. В данной работе нами определены кинетические и термодинамические параметры реакции циклоприсоединения квадрициклана **1** с тетрацианоэтиленом **2** и сопоставлены с полученными ранее параметрами для реакций **2** с участием изомерных диенов, норборнадиена, циклогептатриена, а также с рядом 1,3-диенов.



Скорость данной реакции измеряли методом остановленной струи (RX 2000, спектрофотометр Cary 50 Bio) при 20 и 40 °С, поскольку полупериод реакции не превышал 0.5 с.

Нами также было определено значение объема реакции, которое соответствует обычному объему для большинства реакций Дильса-Альдера [2]. Объем активации, который можно рассчитать из зависимости скорости реакции от внешнего гидростатического давления нам определить не удалось из-за высокой скорости реакции.

[1] V.A. Petrov, N.V. Vasil'ev, *Curr. Org. Synth.* 2006, **3**, 215.

[2] V.D.Kiselev, D.A. Kornilov, I.I. Lekomtseva, A.I. Konovalov, *Int. J. Chem. Kinet.* 2015, **47**, 289.

Особенности превращения органических субстратов в гибридном мембранно-каталитическом реакторе

Антонов Д.О.¹, Федотов А.С.¹, Уваров В.И.², Хаджиев С.Н.¹, Цодиков М.В.¹

1. ИНХС РАН, Москва

2. ИСМАН, г. Черноголовка

Разработан оригинальный пористый керамический мембранно-каталитический конвертер для осуществления высокоскоростной конверсии органических субстратов, а именно: процессов парового и углекислотного риформинга метана, этанола, диметилового эфира (ДМЭ) и продуктов ферментации биомассы в синтез-газ. Конвертер изготавливается методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) из высокодисперсных порошков никеля, содержащего до 5% алюминия, добавленного способом механоактивации, и оксида кобальта (II, III).

В процессе углекислотного риформинга метана (УРМ) на конвертерах, содержащих эквивалентное соотношение никель-кобальтовых компонентов (1:1) обнаружен значительный всплеск неаддитивного возрастания каталитической активности. Производительность по синтез-газу на данном образце составила 85000 л/ч·дм³, в то время, как на гранулированном катализаторе аналогичного состава это значение было примерно в 2,2 раза ниже, что в первом случае, согласно данным кинетических исследований, является следствием улучшенного массо- и теплообмена.

В результате структурных исследований, проведённых с использованием современных методов анализа, таких как SEM, TEM, XRD и XAS показано, что в процессе приготовления конвертера происходит поверхностная сегрегация активных компонентов, таким образом, на поверхности γ -Al₂O₃ формируются наноразмерные частицы Ni-Co сплава, размером 10 нм.

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%). В результате извлечения одного из компонентов из зоны реакции конверсия термодинамически устойчивых субстратов, таких как метан, эффективно протекает при значительно более низкой температуре, чем в обычном режиме. При этом достигаются высокие степени извлечения водорода из системы. Проведены предварительные испытания гибридного реактора в процессе дегидрирования бутена в бутадиен. Работа выполнена в ИНХС РАН при финансовой поддержке Российского научного фонда (Соглашение № 17-13-01270).

Углекислотный риформинг лигнина в присутствии наноразмерных катализаторов при стимулировании микроволновым излучением

Арапова О.В.¹, Чистяков А.В.¹, Цодиков М.В.¹ Васильков А.Ю.²

¹ ИНХС РАН, Москва

² ИНЭОС РАН, Москва

Разработаны подходы к плазменно-каталитическому углекислотному риформингу лигнина, содержащему на поверхности нанесенные различными способами суперпарамагнитные частицы Ni-, Fe и Ni-Fe при стимулированной микроволновым излучением температуре 700-800 °С. 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. Установлено, что нанесение на поверхность лигнина 0.1 мас.% ацетилацетоната железа приводит к резкому увеличению поглощающей способности микроволнового излучения при его мощности 0.5 кВт и превращению лигнина в водородсодержащий газ при степени извлечения водорода достигающей 90%. Максимальная конверсия лигнина (65%) при микроволновом облучении достигается за 10 мин. Впервые показано, что нанесение металлов (Fe и Ni) на лигнин, позволяет направленно менять селективность процесса риформинга в синтез-газ и классифицировать процесс как плазменно-каталитический. Полученные результаты позволяют минимизировать количество используемого катализатора и предложить эффективный путь производства водорода и синтез-газа из отходов лигнина.

Методами рентгеновской дифракции, ПЭМ, Мессбауэровской спектроскопии, а также магнитными методами изучена микроструктура и магнитные свойства никель- и железосодержащих наночастиц на лигнине до и после риформинга. Изучение эволюции структуры никеля позволило идентифицировать образование больших 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. Показано, что в процессе риформинга образцов, полученных нанесением ацетилацетоната железа, на поверхности лигнина формируются частицы «ядро-оболочка» со средним размером 8-20 нм. Эти наночастицы имеют сложный состав γ -Fe-C/Fe₃O₄ и обладают высокой способностью к поглощению МВИ.

Эффект наночастиц SiO₂ на сопротивление межфазной границы нанокомпозитный полимерный электролит/литиевый электрод

Баймуратова Г.Р., Игнатова А.А., Ярмоленко О.В.
ИПХФ РАН, г. Черноголовка Московской области

Методом электрохимического импеданса исследовано формирование твердоэлектролитного слоя (solid electrolyte interphase- SEI) на поверхности литиевого электрода при контакте с нанокомпозитным полимерным электролитом (НПЭ). В качестве нанонаполнителя использовали SiO₂ марки Аэросил 380: площадь поверхности 380 м²/г, гидрофильный, рН(в 4%-ой водной дисперсии)=3.6-4.3, средняя величина частиц 7 нм.

НПЭ синтезировали методом радикальной полимеризации диакрилата полиэтиленгликоля (15 мас.%) в среде жидкого апротонного электролита состава 1 М LiBF₄ в гамма-бутиролактоне (81 мас.%) с добавкой 3 мас.% SiO₂ в присутствии радикального инициатора перекиси бензоила (1 мас.%). При этом получали тонкие прозрачные пленки толщиной ~0.25 мм.

Импеданс измеряли в симметричных пуговичных ячейках с двумя электродами из литиевой фольги на импедансметре Z-2000 фирмы Elins (Россия), интервал частот 10 - 1×10⁵ Гц с амплитудой сигнала 10 мВ. Ячейки собирали в аргоновом боксе MBraun. Результаты измерений обрабатывали с помощью программы ZView2.

Найдено, что проводимость пленок электролита со временем не меняется, а сопротивление (R_{SEI}) на границе литий/НПЭ претерпевает значительные изменения. На рис.1 приведены результаты расчета сопротивления R_{SEI} для 3-х ячеек. Сразу после сборки $R_{SEI}^0 \sim 100$ Ом, на 6-9^й день оно резко увеличивается на порядок величины и больше, а затем, уменьшается и достигает 35-45 Ом, что меньше в 2-3 раза R_{SEI}^0 . Без введения SiO₂ такой эффект не наблюдается, что говорит о прямом участии данных наночастиц в формировании высокопроводящего SEI.

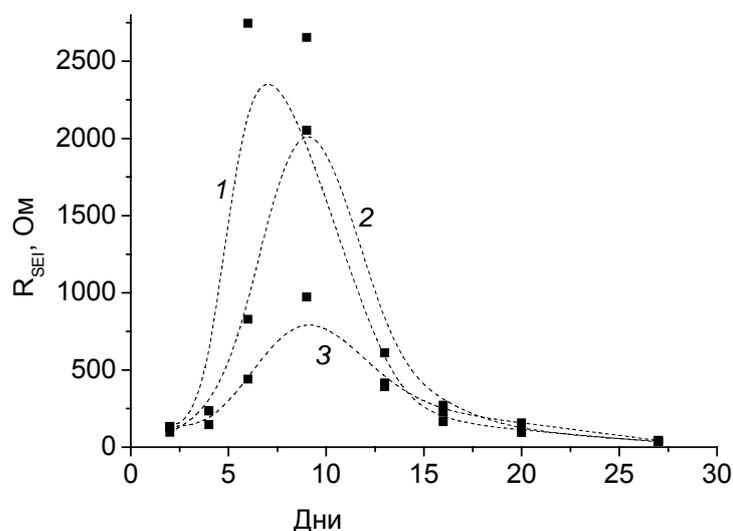


Рис.1. Зависимость сопротивления SEI на границе литий/НПЭ во времени

Спинзависимый квантовый эффект Зенона в радикальных триадах.

Летута А.С., Бердинский В.Л.

Оренбургский государственный университет, Оренбург

Исследованы спиновая и химическая динамики радикальных триад $((R_1, R_2), R_3)$, содержащих спин-коррелированную радикальную пару $(R_1, R_2)^T$ в триплетном состоянии и неполяризованный радикал R_3 . Такие триады образуются в растворах, содержащих радикал R_3 при фотолизе диамагнитной молекулы. Предполагается, что в растворе возможны все три реакции спин-селективной рекомбинации, $R_1 + R_3$, $R_2 + R_3$ и $R_1 + R_2$, только в том случае, если это допустимо спиновыми правилами отбора; для триплетных состояний пары $(R_1, R_3)^T$ рекомбинация невозможна. Спиновая и химическая динамика радикальных триад описывается уравнением Лиувилля для матрицы плотности, которое в отсутствии физических взаимодействий неспаренных спинов радикалов (зеemanовских обменных, СТВ) содержит только рекомбинационные члены. Из-за предполагаемого отсутствия физических взаимодействий в этом уравнении нет члена, описывающих «физические» механизмы спиновой эволюции; спиновая эволюция триад возможна только в результате спин-селективных процессов. Показано, что в результате таких рекомбинационных процессов радикальная пара (R_1, R_2) переходит в синглетное состояние, вероятность которого зависит от всех трех констант w_{12} , w_{23} , w_{13} парных рекомбинаций. Выход продуктов реакции рекомбинации $R_1 + R_2$ определяется разностью констант $(w_{13} - w_{23})$.

Процессы, аналогичные спиновому катализу в радикальных триадах, происходят в системах трех квантовых точек, где переходы электрона из одной квантовой точки в другую лимитируются спиновыми запретами под названием Pauli's blockade. Системы квантовых точек с процессами спин-селективного транспорта электронов рассматриваются как возможные части элементной базы квантовых компьютеров. Работа поддержана Российским Фондом Фундаментальных Исследований (Грант 16-33-00832 мол_а).

Графеноподобные частицы из терморасширенного графита на основе тройного соинтеркалата нитрата графита

Берестнева Ю.В., Ракша Е.В., Вдовиченко А.Н., Савоськин М.В.
ГУ «ИНФОУ», г. Донецк

Путем расслоения под действием ультразвука в различных жидких средах образцов терморасширенного графита (ТРГ) на основе нитрата графита, соинтеркалированного этилформиатом и уксусной кислотой, получены суспензии малослойных графеноподобных частиц, содержащих также однослойный графен. На ПЭМ-микрофотографиях (Рис. 1) видны графеноподобные, в целом плоские, наночастицы размером до нескольких десятков микрометров, дающие чёткие рефлексы гексагональной структуры. При выдерживании таких наночастиц на аморфной углеродной подложке в течение 40 суток их структура не меняется. Судя по картине дифракции электронов, а также исходя из анализа спектров КР, содержащих линии G (~ 1572 см $^{-1}$), 2D (~ 2667 см $^{-1}$) и D (~ 1327 см $^{-1}$), характерные для графеноподобных структур, толщина таких частиц составляет от 1–4 и выше атомарных слоев.

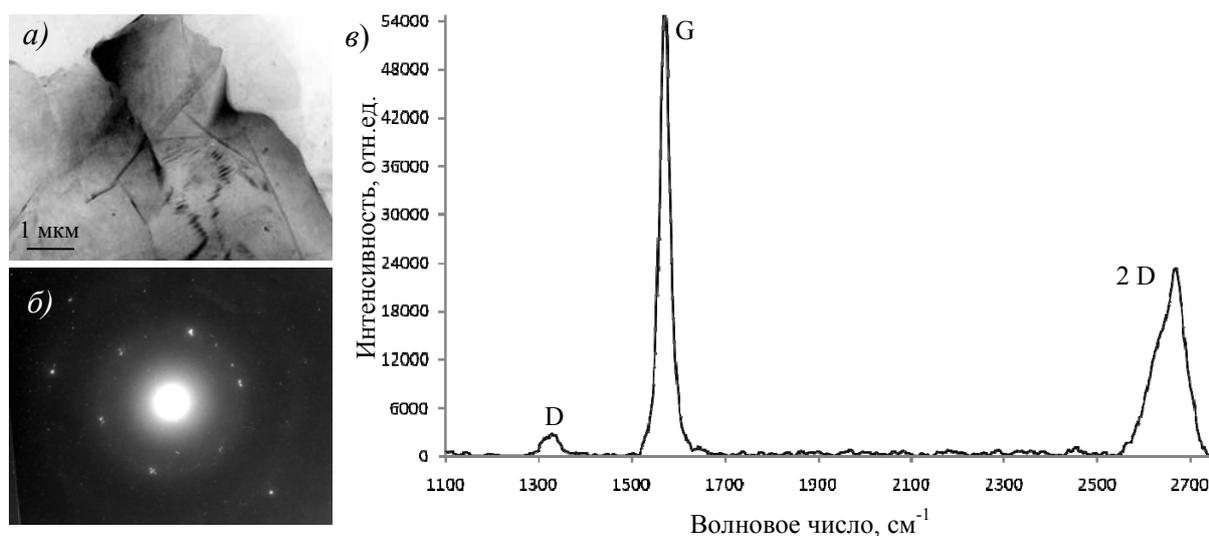


Рис. 1. ПЭМ-микрофотография (а), электронограмма (б) и спектр КР (в) графеноподобных частиц, полученных расслоением ТРГ на основе нитрата графита, интеркалированного этилформиатом и уксусной кислотой действием ультразвука в *трет*-бутиловом спирте

Влияние фото- и термо-активации CdSe-ядер на люминесцентные свойства коллоидных квантовых точек CdSe@CdS

Бричкин С.Б., Спириин М.Г., Разумов В.Ф.
ИПХФ РАН, г.Черноголовка

Фотоактивация – хорошо известный метод повышения эффективности люминесценции коллоидных квантовых точек (ККТ) CdSe. Другим способом значительного увеличения квантового выхода люминесценции является наращивание на CdSe-ядрах оболочки из полупроводника с более широкой запрещенной зоной, например, CdS, и создания ККТ ядро@оболочка CdSe@CdS.

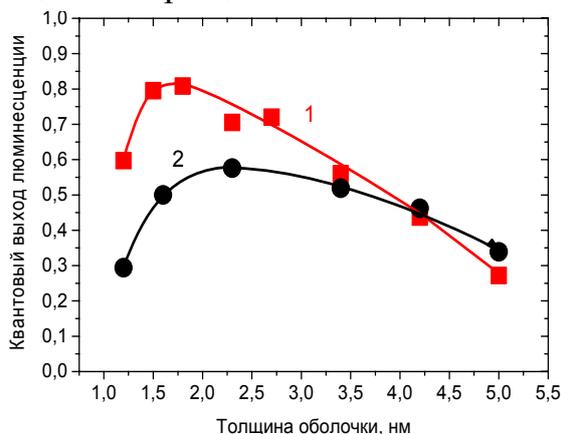
В данной работе предпринята попытка совместить оба метода для достижения более высоких люминесцентных характеристик ККТ. CdSe-ядра были активированы светом 405 нм в толуоле при одновременном их прогреве при 50С. В течение 2,5 часов такой обработки интенсивность их люминесценции увеличилась примерно в 1,5 раза. Сразу после активации на этих ядрах были синтезированы ККТ CdSe@CdS. Для сравнения такие же ККТ были синтезированы на CdSe-ядрах, не подвергавшихся активации

На рисунке представлены результаты изменения квантового выхода люминесценции ККТ CdSe@CdS в процессе наращивания CdS-оболочек на активированных (кривая 1) и неактивированных (кривая 2) ядрах.

Из рисунка следует, что максимальный квантовый выход люминесценции ККТ CdSe@CdS, выращенных на активированных ядрах, превышает 80%, что значительно больше, чем для таких же ККТ, полученных на CdSe-ядрах, не подвергавшихся активации.

Кроме того, ККТ CdSe@CdS, полученные на активированных CdSe-ядрах, обладают высокой фотостабильностью. При облучении УФ-светом в течение 3 часов в гексане эффективность их люминесценции не только не уменьшается, но даже увеличивается почти на 40%. При дальнейшем хранении в обычных условиях она немного снижается, но даже через несколько недель ККТ сохраняют свои люминесцентные свойства на уровне выше исходного.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН №I.1П «Наноструктуры: физика, химия, биология, основы технологий», и проекта госзадания №01201361848.



Силоксан(бутиленоксид)уретановые блок-сополимеры. Синтез в массе и свойства

*М.И. Бузин, Л.И. Макарова, В.Г. Васильев, Л.В. Филимонова, Е.С. Афанасьев,
Г.Г. Никифорова, В.С. Папков*
ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва

Сочетание в силоксануретановых блок-сополимерах в полной мере позитивных сторон каждого из компонентов - актуальная задача полимерной химии, но достаточно сложная в силу термодинамической несовместимости полиуретановых и органосилоксановых блоков. Различные аспекты модификации полиуретанов полисилоксанами являются объектами исследования большого числа работ, посвященных, как правило, синтезу и изучению свойств сополимеров полиблочной структуры, полученных сложным многостадийным синтезом в среде различных растворителей [1, 2]. В то же время известно, что наибольший интерес, в частности, для использования в медицине, представляют полиуретановые эластомеры, получаемые в отсутствие растворителей [3].

При синтезе силоксан(бутиленоксид)уретановых блок-сополимеров (ПСБОУ) в массе были использованы бутиленоксидуретановый преполимер, модифицированный олигосилоксандиолом и ароматические диамины в качестве сшивающего агента. Преполимеры были получены при выдержке смеси промышленного олигобутиленоксидуретана (ММ=1500) с олигосилоксандиолом (ММ=1950) при 70°C в течение 30 минут.

Установлена зависимость температуры стеклования ПСБОУ от соотношения компонентов. Обнаружено увеличение термической стойкости блок-сополимеров при введении силоксанового блока, как это наблюдали в [4]. Исследование механических свойств синтезированных блок-сополимеров показало, что максимальное удлинение при разрыве достигает 750%, а разрывная прочность 43 МПа.

1. *K. Madhavan, B. S. R. Reddy* Synthesis and characterization of poly(dimethylsiloxane-urethane) elastomers: Effect of hard segments of polyurethane on morphological and mechanical properties. // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2006, V. 44, № 9, P.2980–2989.

2. *F. Askari, M. Barikani, M. Barmar* Siloxane-Based Segmented Poly(urethane-urea) Elastomer: Synthesis and Characterization// *J. Appl. Polym. Sci.* 2013, V. 130, №3, 1743–1751,

3. *R. Hernandez, J. Weksler, A. Padsalgikar, J. Runt* Microstructural Organization of Three-Phase Polydimethylsiloxane-Based Segmented Polyurethanes// *Macromolecules* 2007, V. 40, № 15, P.5441-5449

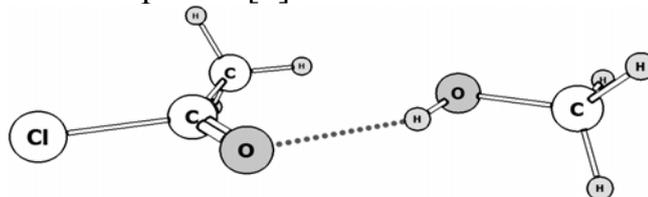
4. *Y. Ma, Q. Tang, L. Wang C. Yao* // *J. Chil. Chem. Soc.* 2014.V. 59. № 4. P. 2652
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 15-03-04366.

Межмолекулярные водородные связи в реакции алкоголиза хлорангидридов карбоновых кислот алифатическими спиртами

Варфоломеева В.В., Терентьев А.В.
Самарский университет

На современном этапе развития теории химической кинетики центральной является проблема зависимости реакционных свойств химической системы от строения молекул реагирующих веществ. Для её решения необходимо выявить факторы, которые можно было бы использовать для оценки реакционной способности участников процесса в конкретном типе реакций. Таковыми факторами являются образующиеся межмолекулярные водородные связи и промежуточные соединения. Они тесно связаны с механизмом соответствующих элементарных стадий.

Целью настоящей работы является определение роли водородно-связанных комплексов в реакции взаимодействия хлорангидридов карбоновых кислот с алифатическими спиртами [1].



Вклад каждого отдельного типа водородно-связанного комплекса рассматривается как система, находящаяся в новом энергетическом состоянии. Реакционная система представлена в виде совокупности отдельных стадий, протекающих с участием водородно-связанных комплексов различного типа. Общая скорость процесса равна сумме скоростей параллельных реакций, каждая из которых учитывает индивидуальные активационные состояния реагирующих молекул. Специфические особенности водородно-связанных комплексов сказываются на величинах активационных барьеров отдельных стадий процесса. В работе были рассчитаны значения реакционных барьеров методом B3LYP/aug-cc-pVDZ.

Для получения детальной картины каждой стадии реакции, было выяснено: какие свойства проявляют реагенты, где расположены активные центры, каковы состав и структура промежуточных соединений и переходных состояний, какие стадии реакции с участием водородно-связанных комплексов снижают или повышают активационный барьер. Такая информация для каждого конкретного случая не может быть определена экспериментально. Поэтому были проведены квантово-химические расчёты.

[1] Варфоломеева В.В. // ЖОХ, 2007. Т. 77. Вып. 11. С. 1835.

Влияние производного тиазолидин-2,4-диона на мембрану клетки и синтез эргостерола патогенного гриба *Candida albicans*

Веденкин А.С.¹, Зленко Д.В.², Левшин И.Б.¹, Стовбун С.В.¹

1. ИХФ РАН, Москва

2. МГУ имени М. В. Ломоносова, Москва

Проблема химиотерапии заболеваний, вызванных патогенными грибами, до сих пор не решена. Трудности лечения поверхностных и глубоких микозов определяются особенностями биологии возбудителей, иммунным статусом пациентов, характером и расположением патологического процесса. Для лечения тяжелых, хронических форм грибковых заболеваний требуются различные фунгицидные лекарственные средства (ЛС) местного и системного действия. Развитие резистентности грибов к известным препаратам подталкивает исследователей к изучению новых веществ.

Установлено, что один из механизмов противогрибкового действия производных тиазолидин-2,4-диона реализуется посредством ингибирования белка маннозилтрансферазы, что выгодно отличает этот класс химических соединений от других представителей класса противогрибковых средств, действующих в основном на синтез эргостерола.

В ходе экспериментов, в которых клетки гриба *Candida albicans* выращивались в присутствии производного тиазолидин-2,4-дион в течение двух суток было обнаружено, что несмотря на выраженную фунгицидную активность, 3-этоксикарбонил-5-(4-хлорбензилоиден)тиазолидин-2,4-дион не оказывает практически никакого влияния на содержание эргостерола в клетках гриба *Candida albicans*. Наблюдается выраженное снижение биомассы клеток гриба под действием препарата, связанное с его цитотоксическим и цитостатическим действием.

Мембраноповреждающее действие производного тиазолидин-2,4-диона было исследовано при помощи катионного красителя этидиум бромид, квантовый выход флуоресценции которого многократно возрастает в случае его встраивания в молекулу двуцепочечной ДНК. В случае повреждения плазматической мембраны ядра клеток начинают интенсивно флуоресцировать в красной области. Выяснилось, что производное тиазолидин-2,4-диона не оказывает повреждающего действия на мембраны клеток гриба.

Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что 3-этоксикарбонил-5-(4-хлорбензилоиден)тиазолидин-2,4-дион не действует равно на биосинтез эргостерола и на плазматические мембраны *C. albicans* как таковые. Следовательно, плазмалемма клетки гриба в широком смысле не является его мишенью.

Профилактическое защитное действие азотнокислого лантана при бактериальных инфекциях

Веденкин А.С.¹, Калинина Т.С.², Литвин А.А.¹, Николаева Т.Н.³, Стовбун С.В.¹

1. ИХФ РАН, Москва

2. Институт фармакологии РАМН, Москва

3. ФГБУ «ФНИЦЭМ им. Н. Ф. Гамалеи», Москва

В настоящее время в мире остро стоит проблема антибиотикорезистентности микроорганизмов. В этих условиях, актуальной задачей является поиск новых биологически активных и малотоксичных веществ, отличных от имеющихся. Развитие лекарственной устойчивости микроорганизмов к известным препаратам подталкивает исследователей к изучению новых ЛС и внедрению их в практику здравоохранения нашей страны.

Ионы лантана обладают многими интересными фармакологическими свойствами, связанными со способностью замещать ионы кальция в клеточных структурах, что приводит, например, к стабилизации клеточной мембраны и изменению ее проницаемости. В связи с этим возникла гипотеза о возможном усилении под действием лантана защитных функций клеток от бактериальной инфекции.

Азотнокислый лантан в виде мази (доза действующего вещества 1г/30 мл) наносили на кожу спины мышам (0,8см x 0,8см) в количестве 0,5 мл двукратно: за 24 и 4 часа соответственно до заражения. В последующие сутки фиксировали гибель мышей. В каждой группе по 10 мышей.

Показано, что при внутрибрюшинном заражении мышей вирулентным штаммом *Sh flexneri 2a516*, процент выживших мышей превысил уровень контроля на 50% (100% выживаемость по сравнению с 50% гибелью в контрольной группе). Протективный эффект азотнокислого лантана на модели внутривенного заражения бактериями *Klebsiella pneumoniae* также составил 50%. При внутрибрюшинном заражении мышей бактериями *Staphylococcus aureus* протективный эффект азотнокислого лантана не выявлен.

Исследовали также дозозависимость протективного действия водного раствора азотнокислого лантана при внутрибрюшинном введении на модели шигеллезной инфекции, вызванной штаммом *Sh.flexneri516*. Показано, что предварительное (за 3 часа до заражения) введение азотнокислого лантана в дозах 3000 и 300 мкг/0,2 мл на мышью оказывает защитное действие. Выживаемость мышей при последующем заражении *Sh.flexneri516* в дозе 7×10^8 КОЕ/0,5 мл составила 90 и 70% соответственно при 40% выживаемости в контроле.

Обсуждаются возможные механизмы протективного действия азотнокислого лантана, связанные со способностью ионов Ln^{3+} замещать ионы Ca^{2+} в клеточных структурах.

Роль структурных напряжений при термодеструкции нитроцеллюлозы

Стовбун С.В.¹, Ломакин С.М.², Щеголихин А.И.², Скоблин А.А.¹,
Мельников В.П.¹

¹ИХФ РАН, Москва

²ИБХФ РАН, Москва

Экспериментально установлено, что существуют два различных механизма потери массы нитроцеллюлозы (НЦ) при нагреве.

Первый механизм соответствует обычной термической деструкции макромолекул НЦ путем разрыва ковалентных связей с небольшим, ~ 10 К, перегревом, характерным для диапазона температур $\sim 180 - 200^\circ\text{C}$. Он реализуется при относительно небольших значениях скорости нагрева или содержания азота в НЦ. Полученные при этом экспериментальные значения кинетических констант ($K_0 = 10^{13} \text{ c}^{-1}$, $E = 150 \text{ кДж/моль}$, $n = 1$) хорошо согласуются с аналогичными, полученными для других полимерных материалов, в том числе, целлюлозы.

Напротив, термофлуктационный механизм С.Н. Журкова деструкции НЦ наблюдается при высоких скоростях разогрева и/или большем ($>13\%$) содержании азота. Для него характерна резкая ступенчатая или пороговая зависимость потери массы от скорости разогрева. Мы считаем, что такой режим возникает из-за того, что время релаксации структурных напряжений в НЦ оказывается больше времени достижения глубоких степеней конверсии, и потому термодеструкция происходит путем разрыва нерелаксировавших, напряженных связей, существенно менее прочных, чем ненапряженные. Согласно предложенному нами механизму, обнаруженный пороговый характер термодеструкции НЦ с содержанием азота $>13\%$ обеспечивается работой $A=37 \text{ кДж/моль}$ структурных напряжений по снижению активационного барьера реакции термодеструкции, определяемого ковалентными связями с энергией активации $E \sim 150 \text{ кДж/моль}$ при скорости нагрева $\sim 4 \text{ К/мин}$ и больше. В условиях порогового характера потери массы, эти напряжения и совершаемая ими работа по преодолению потенциального барьера ковалентных связей, ускоряют реакцию термодеструкции примерно в 2000 раз. Эта экспоненциальная зависимость выхода продуктов горения от величины структурных напряжений позволила впервые объяснить резкое или даже пороговое изменение качества пороха при относительно небольшом изменении содержания азота. Таким образом, впервые сформулировано теоретическое обоснование общепринятой классификации НЦ по содержанию азота (колаксилин – 11.5 – 12.0 %; пироксилин №2 – до 12.4%; пирокolloдий – 12.5 – 12.7%; пироксилин №1 – от 13.0 – 13.5%).

Кальциевая соль N-(5-гидроксинокотиноил)-L-глутаминовой кислоты изменяет реакцию пирамидных нейронов CA1 области гиппокампа при ортодромной стимуляции в срезах гиппокампа крыс.

Стовбун И.С.^{1,2}, Мотин В.Г.³

1. ИХФ РАН, Москва
2. ФГБНУ «НИИ фармакологии имени В.В. Закусова», Москва
3. ФГБНУ «НИИНФ имени П.К. Анохина», Москва

Изучено влияние кальциевой соли N-(5-гидроксинокотиноил)-L-глутаминовой кислоты (N-5-НГК) на нейрональную активность в поле CA1 гиппокампа в ответ на стимуляцию коллатералей Шаффера с частотой 1Hz (30 импульсов в течение 30 сек) на переживающих срезах гиппокампа (толщиной 350 мкм) крыс самцов Вистар *in vitro*.

Состав перфузионной среды в mM: NaCl - 126; KCl - 3; MgSO₄ - 1,2; NaH₂PO₄ - 1,25; CaCl₂ - 2; NaHCO₃ - 26; глюкоза - 10. Раствор насыщался газовой смесью 95% O₂/5% CO₂ и имел pH 7,4 при температуре 34±0,5С. Скорость протока составляла 2 мл/мин. Период адаптации среза к солевой среде составлял 1ч. Регистрацию популяционных спайков (ПС) в stratum pyramidale поля CA1 осуществляли с помощью одноканальных стеклянных микроэлектродов, заполненных 0,15 М NaCl. Ортодромную электрическую стимуляцию проводили посредством платиновых биполярных электродов (прямоугольные импульсы длительностью 0.1 мс, амплитудой 3-8 В), которые помещали соответственно в области коллатералей Шаффера (stratum radiatum). Усиленные сигналы (30kHz полоса пропускания) от регистрирующих электродов поступали на аналогоцифровой преобразователь, а затем на компьютер.

При регистрации ортодромных ПС (первого и тридцатого) установлено, что N-5-НГК (500 мкМ, 1мМ, 2мМ и 10 мМ) облегчает синаптическую передачу в системе «коллатерали Шаффера – пирамидные нейроны поля CA1 гиппокампа», оказывая максимальное действие в концентрации 2 мМ. В концентрации 10 мМ соединение N-5-НГК вызывало эпилептиформную активность, которую ингибировал специфический неконкурентный антагонист NMDA(N-метил-D-аспартат)-рецепторного комплекса МК-801.

Полученные результаты указывают на участие глутаматной системы гиппокампа в механизме антиамнестических свойств соединения N-5-НГК, установленных ранее в экспериментах *in vivo*.

Особенности процесса формирования нанокомпозитов поли-п-ксилилена и серебра

Вдовиченко А.Ю.^{1,2}, Сахарутов Д.А.¹, Завьялов С.А.¹, Озерин С.А., Аронзон Б.А.¹, Стрельцов Д.Р.^{2,1}, Чвалун С.А.^{1,2}

1. НИЦ Курчатовский институт, Москва
2. Институт синтетических полимерных материалов РАН, Москва

Гибридные полимерные нанокомпозиты на основе полиерной матрицы и диспергированных в ней неорганических наночастиц представляют значимый интерес для электронных, оптических, сенсорных и каталитических применений. Использование поли-п-ксилилена и метода низкотемпературной газофазной полимеризации на поверхности позволяет технологично синтезировать тонкоплёночные нанокомпозиты без растворителей и катализаторов с наночастицами с узким распределением по размерам. Исследование процесса формирования таких композитов позволит управлять их структурой и, как следствие, свойствами.

В данной работе был исследован механизм формирования нанокомпозитов Ag-поли-пара-ксилилен с различной концентрацией серебра. При помощи метода дифференциальной сканирующей калориметрии определены термодинамические параметры низкотемпературной полимеризации соконденсата Ag-п-ксилилен. Показано, что атомы серебра, обладая значительной кинетической энергией, инициируют частичную полимеризацию п-ксилилена в процессе осаждения соконденсата и ингибируют его дальнейший процесс полимеризации. Также в процессе синтеза, *in situ*, измерялось сопротивление плёнок. По изменению сопротивления плёнок соконденсата можно судить о кинетике образования и изменении структуры композитов в процессе полимеризации. Методом оптической и атомно-силовой микроскопии изучена морфология, а методом рентгеноструктурного анализа – структура нанокомпозитов Ag/ППК. Показано что зависимость структуры от концентрации имеет перколяционный характер и полимерная матрица выступает не только как стабилизирующий элемент, но и как шаблон, изменяющий пространственное распределение частиц.

Работа была выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ № 15-29-01267

Большое положительное магнитосопротивление в модифицированном графене в поле до 0.5 Тесла

Волков В.Т., Матвеев В.Н., Левашов В.И., Кононенко О.В.
ИПТМ РАН, г. Черноголовка

Для создания магниторезистивных сенсоров особенно привлекательными являются материалы с высоким магнитосопротивлением (MR) при комнатной температуре (300 К) в малых магнитных полях. Рекордное увеличение MR до 880% в поле 9 Т при температуре 400 К было получено на структуре, в которой графен помещали на пленку нитрида бора [1]. При 300 К в поле 0.5 Т эта величина составляла около 25%.

В данной работе представлены результаты исследования MR пленок графена при 300 К в полях до 0.5Т. Графен выращивали на окисленном кремнии с подслоем железа в виде полосок и холловских структур с шириной линий 0.5 мм методом осаждения из паровой фазы при низком давлении (LPCVD), используя однократный напуск ацетилена [2]. Пленку фиксировали на подложке с помощью Pt площадок. Платиновые площадки служили не только электрическими контактами, но и не давали оторваться графену от подложки в процессе последующего травления железа в водном растворе нитрата железа.

В результате травления было получено значение положительного MR равное 70 % в магнитном поле 0.5 Т, перпендикулярном плоскости пленки, при комнатной температуре. MR графена, выращенного по вышеописанной методике и перенесенного после травления на окисленный кремний, составляло в аналогичных условиях 0.1-0.3%. По-видимому, именно процесс травления приводит к получению модифицированной пленки графена с большим положительным MR. Возможно, модификация графена происходит уже в процессе его роста на подслое Fe, например, по границам зерен растущей пленки графена, а последующее травление только убирает шунтирующий слой железа. Кроме того, величина MR зависит от количества слоев графена: чем меньше слоев, тем сильнее проявляется эффект. В полях 0.07 - 0.5 Т MR(H) имеет квазилинейную зависимость, что особенно привлекательно для создания магниторезистивных сенсоров.

1. K. Gopinadhan, Y. Shin, R. Jalli, T. Venkatesan, A. Geim, A. Neto, H. Yang, Nature Commun. V.6, P.8337 (2015)
2. Y.A.Kasumov, A.Shailos, I.I.Khodos, V.T.Volkov, V.I.Levashov, V.N.Matveev, S. Gueron, M.Kobytko, M.Kociak, H.Bouchiat, V.Agache, A.S.Rollier, L. Buchailot, A.M.Bonnot, A.Y.Kasumov, Appl. Phys. A V.88, P.687 (2007)

Изменение скорости термической деструкции поликарбонатных пленок в присутствии нанопроволок платины и серебра

Волкова Н.Н., Гордон Е.Б., Карабулин А.В., Матюшенко В.И.
ИПХФ РАН, г. Черноголовка

Исследована кинетика термической деструкции поликарбонатных пленок, содержащих нанопроволоки из Pt и Ag. Нанопроволоки платины толщиной 3 нм и серебра толщиной 5-6 нм получали методом лазерной абляции в сверхтекучем гелии [1] и в виде трехмерной паутины наносили на пленку полимера. За кинетикой разложения следили по уменьшению массы образцов при температурах 319 и 327°C при постоянной откачке реактора до давления 0.1 Па. Измерения производили с помощью электронных автоматических вакуумных весов, изготовленных в ИПХФ РАН.

На рис. 1 приведены кривые изменения скорости термодеструкции поликарбонатных пленок во времени. Как видно, скорости разложения пленок в

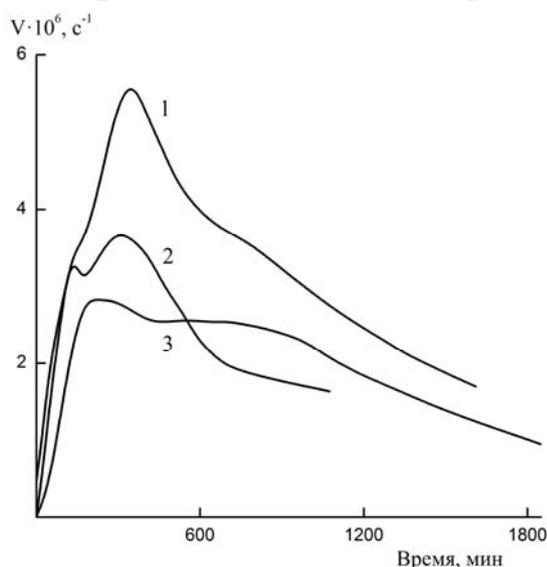


Рис. 1. Кинетика термического разложения пленок поликарбоната при температуре 319°C:
(1) - образец содержит 2% мас. Pt;
(2) - 0.1% мас. Ag; (3) – без металла

присутствии нанопроволок из Pt и Ag увеличиваются, так, максимальное значение скорости разложения полимера, содержащего нанопроволоку платины, возрастает в 2 раза.

Сделан вывод о том, что нанопроволоки платины и серебра катализируют реакции, приводящие к разложению поликарбонатов. Это согласуется с результатами работы [2], где показано, что скорость деструкции поликарбонатных пленок существенно ускоряется в присутствии наночастиц серебра различной формы.

Литература

1. Е.В. Gordon, А.В. Karabulin, А.А. Morozov, V.I. Matyushenko, V.D. Sizov, I.I. Khodos, J. Phys. Chem. Lett. 2014.(5). P. 1072.
2. Н.Н. Волкова, Л.М. Богданова, Л.И. Кузуб, Н.Н. Дремова. Высокомолек. соединения. Серия Б. 2015. Т.57. № 1. С. 36.

Широкополосная ИК-фотолюминесценция легированного висмутом иодида TlCdI_3

Втюрина Д.Н.¹, Пимкин Н.А.², Кузнецов М.С.², Лисицкий И.С.², Михалева М.Г.¹, Иким М.И.¹, Фаттахова З.Т.¹, Шашкин Д.П.¹, Романов А.Н.¹, Корчак В.Н.¹

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

2. ОАО "Гиредмет" ГНЦ РФ, Москва.

Рассматривается получение и оптические свойства монокристаллических образцов TlCdI_3 , легированных висмутом. Методом Бриджмена–Стокбаргера выращены монокристаллические образцы легированного висмутом TlCdI_3 .

Для этого материала определен оптический спектр поглощения, спектры фотолюминесценции в ближней ИК-области. Также определена кинетика затухания фотолюминесценции образца Bi:TlCdI_3 после импульсного возбуждения источником света с длиной волны 445 нм и 808 нм. Затухание сигнала фотолюминесценции при возбуждении на длинах волн 445 нм и 808 нм хорошо описывается двухэкспоненциальной моделью. Показано, что в обоих случаях присутствует основная составляющая сигнала фотолюминесценции с характерным временем затухания ~ 33 мкс и небольшая быстро затухающая компонента с характерным временем ~ 16 мкс. Временные характеристики фотолюминесценции заметно отличаются от временных характеристик в материалах, где оптически активным центром является примесный ион Bi^+ .

Спектры фотолюминесценции образца Bi:TlCdI_3 получены при возбуждении лазерными источниками с различной длиной волны. Показано, что на всех спектральных кривых присутствует широкая интенсивная полоса фотолюминесценции с максимумом на 1175 нм. Несмотря на сходство спектров фотолюминесценции, они незначительно различаются по соотношению интенсивности в центре и на крыльях полосы. Это свидетельствует о том, что в образце присутствует один оптический центр, который отвечает за основную часть испускаемого излучения, однако наряду с ним данный материал содержит еще один или несколько излучающих центров, вносящих незначительный вклад в общий сигнал фотолюминесценции. Излучение этих центров обуславливает различия в спектрах фотолюминесценции, полученных при возбуждении на разных длинах волн.

Проведено сравнение свойств легированного висмутом TlCdI_3 и ранее изученных хлоридов и бромидов, содержащих оптические примесные центры Bi^+ в ИК-диапазоне спектра. Показано, что оптический центр в TlCdI_3 не является катионом одновалентного висмута.

Широкая полоса люминесценции, негигроскопичность и легкость получения монокристаллов Bi:TlCdI_3 делает их привлекательным материалом с точки зрения потенциальных применений в области фотоники.

Свойства наноразмерных железосодержащих промотированных суспензий в синтезе Фишера-Тропша

Вульпе А.И., Дементьева О.С., Куликова М.В., Хаджиев С.Н.
ИНХС РАН, Москва

Синтез углеводородов по методу Фишера-Тропша в присутствии наноразмерных систем в настоящее время привлекает все большее внимание, поскольку размерный фактор частиц катализатора оказывает значительное влияние на их активность. Производительность таких контактов возрастает за счет увеличения удельной площади их поверхности, при этом концентрация активного компонента в реакционном объеме может быть уменьшена в 10-30 раз в сравнении с традиционными системами без снижения степени превращения исходного сырья.

Изученные в настоящем исследовании контакты с добавками щелочных металлов и оксидов циркония и алюминия были получены методом термического разложения прекурсоров активного металла и промотирующих добавок непосредственно в дисперсионной среде суспензий. Разработанный метод формирования катализаторов позволяет синтезировать системы с размером частиц дисперсной фазы не превышающим 2-3 нм.

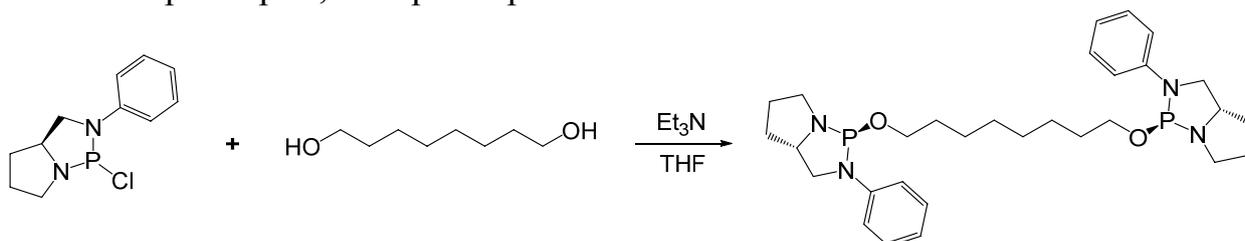
Показано, что введение в состав системы 0,01% масс. калия или натрия приводило к двух- трехкратному повышению степени превращения СО (от 8-32 до 23-80%, соответственно) с одновременным увеличением выхода целевых продуктов синтеза в диапазоне температур 260-300°C. Производительность по жидким углеводородам при 300°C при введении щелочной добавки возрастала от 205 до 690-709 г/кг_{Fe}/ч. Повышение концентрации калия в составе образца от 0,01 до 0,02% масс. способствовало дальнейшему увеличению конверсии исходного сырья и выхода продуктов C₅₊ в изученной области температур. Введение большего количества натрия, однако, приводило к значительному снижению активности катализатора в сравнении с непромотированным образцом: степень превращения СО при 300°C уменьшалась до 19%. Стоит отметить, что селективность в отношении образования основного побочного продукта синтеза – метана – в присутствии добавок щелочных металлов снижалась от 11-15% (для непромотированной системы) до 4-6%. Введение в состав калийсодержащей системы оксидных промоторов (ZrO₂, Al₂O₃) способствовало при соизмеримых значениях степени конверсии монооксида углерода повышению селективности по жидким углеводородам за счет подавления образования метана и легких углеводородов C₂-C₄.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН № 18

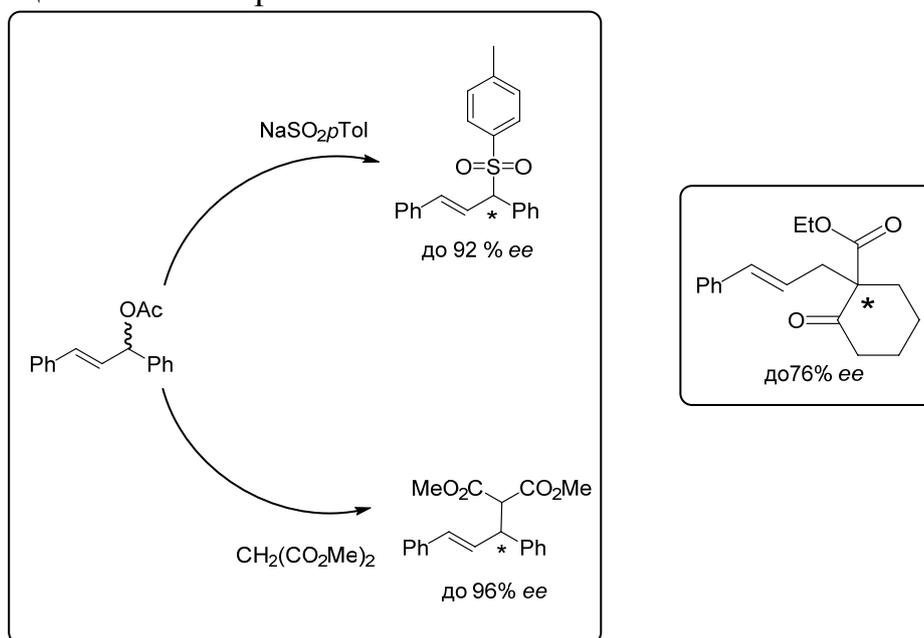
Новый P^*,P^* -бидентатный диамидофосфит на основе 1,8-октандиола в Pd-катализируемых асимметрических реакциях.

Гаврилов В.К., Зимарев В.С., Фирсин И. Д.
РГУ имени С.А. Есенина, г. Рязань

Прямым фосфорилированием 1,8-октандиола синтезирован диамидофосфитный лиганд, содержащий асимметрические атомы фосфора с составе 1,3,2-диазафосфолидиновых циклов. Полученный лиганд охарактеризован с использованием методов ЯМР ^{31}P , ^1H и ^{13}C спектроскопии, масс-спектрометрии, поляриметрии и элементного анализа.



Новый лиганд успешно использован в качестве асимметрического индуктора в Pd-катализируемых реакциях с достижением до 96% и 92% энантиомерного избытка (ee) в алкилировании и сульфонировании (E)-1,3-дифенилаллилацетата, а также до 76% ee в алкилировании коричневого ацетата этил-2-оксоциклогексанкарбоксилатом.



Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки России (НИР, государственное задание № 4.9515.2017/БЧ).

Синтез и фотохимические свойства бифотохромной диады на основе 1-(хинолил-2)-2-(пиренил-1)этилена

Будыка М.Ф.¹, Поташова Н.И.¹, Гавришова Т.Н.¹, Гринева И.А.^{1,2}

1. ИПХФ РАН, Черноголовка

2. МГУ имени М. В. Ломоносова, Москва

В настоящей работе синтезирована бифотохромная диада **1** на основе 1-(хинолил-2)-2-(пиренил-1)этилена (**1**) и исследованы ее спектральные и фотохимические свойства в сравнении со свойствами модельного "монофотохромного" соединения. Установлено, что при облучении мягким УФ или видимым светом диада участвует в двух конкурентных реакциях: фотоизомеризации и [2+2] фотоциклоприсоединения (ФЦП), рис. 1.

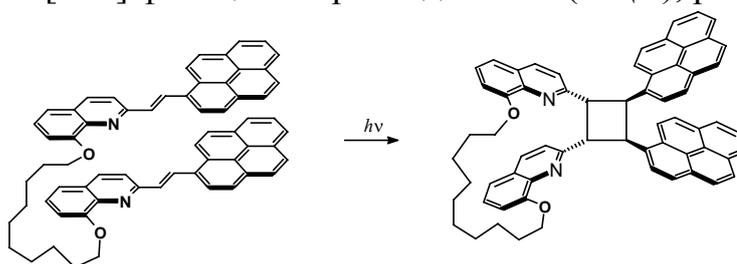


Схема. Реакция [2+2] фотоциклоприсоединения при фотолизе диады **1**

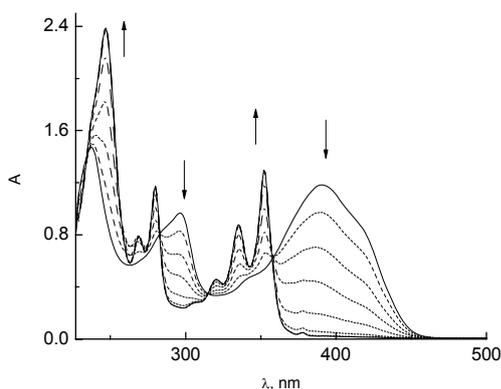


Рис. 1. Спектральные изменения при облучении воздушно-насыщенного раствора диады **1** в хлористом метиле светом с длиной волны 408 нм, время фотолиза 10,5 минут.

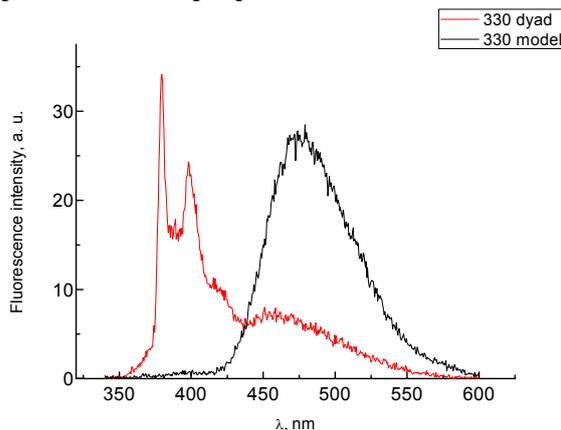


Рис. 2. Спектры люминесценции (при возбуждении на $\lambda = 330$ нм) растворов после фотолиза диады **1** и модели **2** светом с длиной волны 408 нм. Спектры не исправлены.

В спектре люминесценции раствора диады **1** после фотолиза (рис. 2) помимо длинноволновой полосы исходной диады присутствует характерная коротковолновая структурированная полоса продукта реакции ФЦП – замещенного циклобутана, люминесценция которого обусловлена наличием несопряженных пиреновых ядер (см. схему). Поскольку конечный циклобутан не поглощает на длине волны облучения (408 нм), реакция ФЦП протекает до полного расходования диады (рис. 1).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 17-03-00789).

Адсорбция бутен-2-аля на химически модифицированной поверхности кластера Pt₂₅. Квантово-химическое исследование

Гаджиев О.Б.^{1,2}, Игнатов С.К.¹, Масунов А.Э.³

1. ННГУ, г. Нижний Новгород

2. ИХВВ им. Г.Г. Девярых РАН, г. Нижний Новгород

3. University of Central Florida, Orlando, Florida, United States

Методом DFT (BLYP/CRENBS(Pt)/LANLdp(S)/6-31G(d,p)(C,H,O)) изучены адсорбция кротенового альдегида (бутен-2-аля), взаимодействие молекул адсорбата и химически привитой группы BuS, которая, как предполагается, оказывает не только стабилизирующее действие на наночастицы, но и ориентирующее действие на молекулу α,β -непредельного соединения, обуславливая рост селективности каталитического гидрирования на модифицированной поверхности nc-Pt по сравнению с немодифицированной частицей.

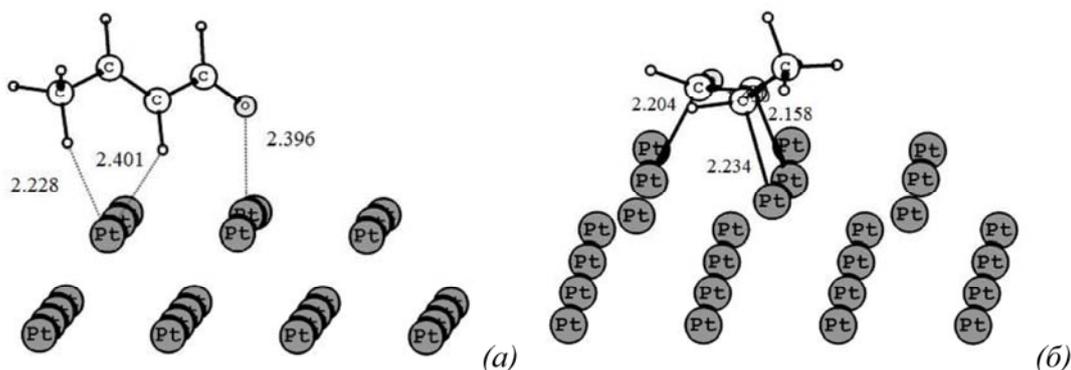


Рис. Две координационные моды бутен-2-аля: (а) $E_{\text{ads}} = -43.2$ кДж/моль, (б) $E_{\text{ads}} = -93.3$ кДж/моль. Межъядерные расстояния указаны в Å.

Рассмотрены различные координационные моды адсорбции одной молекулы бутен-2-аля, влияние различных спиновых состояний кластера Pt₂₅ (особенно квазивырожденных по энергии) на структуру комплекса и энергию стабилизации, а также взаимное влияние группы BuS и 1,2,3 молекул адсорбата. Обнаружены вертикальные, горизонтальные, боковые координационные моды бутен-2-аля (два поверхностных комплекса показаны на рис.). Наиболее термодинамически стабильной координационной модой является мода (б) (рис.), что соответствует обнаруженной ранее расчетами в периодическом приближении. При координации 1, 2 и 3 молекул бутен-2-аля около группы BuS энергия адсорбции последующей уменьшается, указывая на формирование пространственно затрудненного окружения как на причину роста селективности каталитического гидрирования.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований

Влияние фотоактивации и толщины сульфидной оболочки на мерцание флюоресценции коллоидных квантовых точек

Гак В.Ю.¹, Спиринов М.Г.¹, Товстун С.А.¹, Волкова Е.Е.², Бричкин С.Б.¹,
Разумов В.Ф.¹

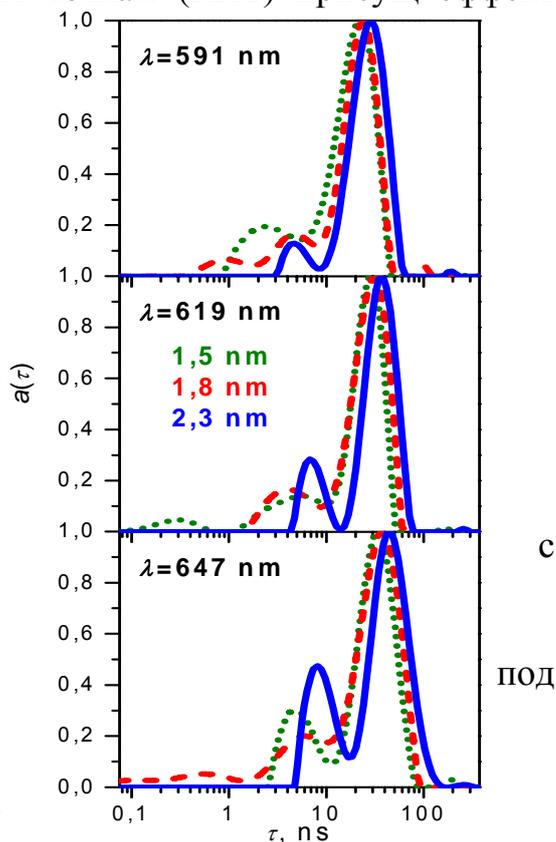
1. ИПХФ РАН, Черноголовка

2. ФФХИ МГУ, Москва

Полупроводниковым коллоидным квантовым точкам (ККТ) присущ эффект мерцания флюоресценции, состоящий в их спонтанном обратимом переходе из излучательного состояния *on* в безызлучательное *off*. Это снижает эффективность ККТ при практическом использовании. Предпринимаются усилия, чтобы получить немерцающие ККТ — как наращиванием оболочки из широкозонного полупроводника, создающего потенциальный барьер для заряда, уходящего к ловушке, так и с помощью пассивации поверхности. Эффект фотоактивации люминесценции ККТ связан различными фотофизическими и фотохимическими механизмами, пассивирующими поверхностные дефекты действием света.

Было исследовано влияние фотоактивации CdSe-ядер на люминесцентные характеристики сформированных на них ККТ CdSe@CdS. Проведены два синтеза ККТ: на активированных и неактивированных ядрах. Активация производилась экспонированием светом 405 нм в толуоле. Были записаны кинетические кривые затухания люминесценции, использованные для расчёта функции распределения времен жизни $a(\tau)$, отражающей распределение ККТ в *on* и *off* состояниях. Фотоактивация ядер существенно влияет на характер распределения в сторону его сужения и смещения в область длинных времён, что свидетельствует об эффективном подавлении мерцания.

Также было исследовано влияние толщины полупроводниковых оболочек на люминесцентные характеристики ККТ. Для фотоактивированных CdSe-ядер и CdSe@CdS в процессе наращивания оболочки производился отбор проб с разной толщиной оболочки. Обнаружено, что в ядрах в распределении преобладает вклад малых времён, соответствующих *off*- и *grey*- («серым») состояниям. Формирование оболочки приводит к их подавлению. Видно, что с ростом её толщины распределение смещается в сторону *on*-ККТ, мерцание на всех длинах волн эффективно подавляется (рис.). Аналогичные результаты



были получены для ККТ InP@ZnS.

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

Структура ориентированных материалов, полученных твердофазным формованием реакторных порошков СВМПЭ

*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. ИСПМ РАН, Москва
2. С. Петербургский филиал ИК СО РАН
3. ОАО "Красноярская химическая компания"

Наиболее распространенной технологией получения упрочненной пленочной нити из реакторного порошка сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) является гель-технология. Этот метод обладает существенными недостатками как с технологической, так и с экономической точки зрения, в частности: для растворения реакторного порошка СВМПЭ используется от 95 до 97% растворителя, который в дальнейшем экстрагируется и отдельно регенерируется. Таким образом, более выгодным выглядит метод получения упрочненных пленочных нитей через твердофазную переработку.

В данной работе были изучены коммерчески доступные пленочные нити, полученные через гель-технология, зарубежные аналоги, полученные методом твердофазного формования, а также синтезированные в ИК СО РАН реакторные порошки, переработанные через твердую фазу. На первом этапе были изучены механические характеристики всех типов нитей и они были поделены на две группы: «хорошие» (с разрывной прочностью более 2.1 МПа) и «плохие» (с разрывной прочностью менее 2.1 МПа). Были проведены исследования распределения кристаллитов по размерам для всех образцов и показано, что числовые и объемные распределения кристаллитов по размерам для «хороших» и «плохих» образцов существенно отличаются. Для лучшего из образцов, с точки зрения механических характеристик, было изучено изменение распределения кристаллитов по размерам в зависимости от кратности и показано, что в предельно-ориентированном состоянии распределение для этого образца сходно с распределением для монокристалльных матов.

Молекулярные свойства и первичные механизмы разложения взрывчатых перхлоратов тетразолатоамминокобальта(III)

Голубев В.К.^{1,2}

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

Работа является продолжением серии работ по изучению физико-химических и взрывных свойств ряда взрывчатых перхлоратов тетразолатоамминокобальта(III) [1, 2]. Представляется большой объем результатов, полученных с использованием расчетных квантовохимических и термодинамических методов для таких взрывчатых веществ, как перхлораты 2-(5-цианотетразolato-N²) пентаамминокобальта (III), (5-нитротетразolato-N²) пентаамминкобальта (III), (1,5-диаминотетразоло-N²) пентаамминкобальта (III), (5-тринитрометилтетразolato-N²) пентаамминкобальта (III), цис-бис-(5-нитротетразolato-N²) тетраамминокобальта (III) и бис-(1-метил-5-аминотетразоло-N³,N⁴) тетраамминокобальта (III). Молекулярные свойства указанных перхлоратов определялись для изолированных молекулярных комплексов и входящих в их состав ионов с применением методов квантовой химии, реализованных в программе Gaussian 09. Использовались гибридный функционал B3LYP и базовые наборы электронных функций, от 3-21G до 6-311+G(2d,2p), а также метод полного базисного набора в реализации CBS-4M. Для всех рассмотренных молекулярных объектов были рассчитаны все геометрические и энергетические характеристики и определены первичные механизмы их разложения. Эти механизмы были, прежде всего, связаны с отрывом от молекулярных комплексов и катионов молекул аммиака и с разрывом тетразольных колец с последующим отщеплением от них молекул азота. Рассчитывались и сопоставлялись с экспериментальными данными инфракрасные и рамановские спектры, определялись энтальпии образования при нормальных условиях. Термодинамические расчеты для взрывных условий выполнялись с использованием программы Explot V.6.02. На основании этих расчетов определялись параметры детонационных волн и коэффициенты уравнения состояния продуктов детонации в форме Джонса-Уилкинса-Ли для различных исходных плотностей взрывчатых веществ. Показаны результаты расчетов взрывного воздействия всех рассмотренных перхлоратов на различные преграды в широком диапазоне изменения их динамических свойств.

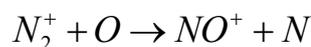
1. V. K. Golubev. Quantum-chemical calculations of properties of several light-sensitive molecular complexes. Proc. XI International Seminar "New Trends in Research of Energetic Materials", Pardubice, Czech Republic, p. 568-572, **2008**.
2. В. К. Голубев, М. А. Илюшин. Первичный механизм разложения нитротетразolatoамминов кобальта(III). Журнал общей химии. 2017. Т. 87, вып. 2. С. 312-318.

Диссоциативная рекомбинация медленных электронов и молекулярных ионов азота

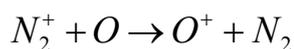
*Озеров Г.К.¹, Куверова В.В.¹, Адамсон С.О.²,
Голубков Г.В.¹, Голубков М.Г.¹, Юрова И.Ю.³*

1. Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, Москва
2. Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва
3. Физический факультет СПбГУ, Санкт-Петербург

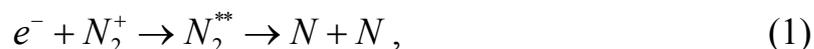
Молекулярный азот является самой распространенной молекулой в атмосфере Земли. Его содержание в атмосфере составляет более 78%. Поэтому ионы N_2^+ наряду с молекулярными ионами O_2^+ и NO^+ являются наиболее распространенными в нижней ионосфере. Среди процессов, приводящих к уничтожению ионов N_2^+ , помимо реакции обмена



и перезарядки



важную роль играет процесс диссоциативной рекомбинации (ДР) медленных электронов и молекулярных ионов азота



протекающий через стадию образования промежуточного ридберговского комплекса.

В настоящей работе на основании новых данных о потенциальных кривых и матричных элементах неадиабатического взаимодействия низших синглетных состояний молекулы N_2 рассчитаны парциальные сечения реакции (1). Расчет проведен в рамках интегрального варианта теории многоканального квантового дефекта [1]. На рисунке 1 представлены парциальные и полное сечение реакции (1), где предполагается, что ион N_2^+ находится в основном колебательном состоянии ($v=0$). Из рисунка видно, что основной вклад в сечение реакции дает распад в синглетное диссоциативное состояние $a''^1\Sigma_g^+$. Вкладом остальных каналов фактически можно пренебречь. Аналогичный вывод можно сделать из Рис.2, где представлены температурные зависимости парциальных и полной констант скоростей реакции (1). Сравнение полученных данных с экспериментами и другими расчетами позволяет предположить, что решающий вклад в полное сечение вносят триплетные возбужденные состояния азота.

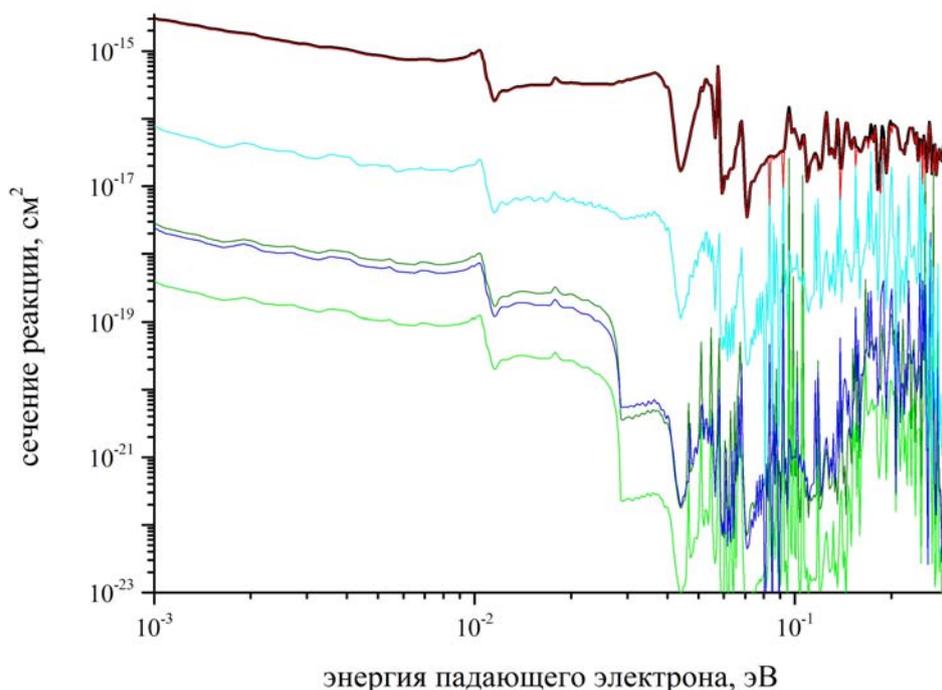


Рис. 1. Энергетические зависимости парциальных и полного сечения реакции ДР медленных электронов и молекулярных ионов азота, находящихся в основном колебательном состоянии ($v=0$). В схему расчета включены только синглетные состояния. Красная кривая соответствует – парциальному сечению реакции через диссоциативное состояние $a''^1\Sigma_g^+$, темно-зеленая - $2^1\Pi_u$, светло-зеленая - $3^1\Pi_u$, темно-синяя - $2^1\Delta_g$, светло-синяя - $1^1\Delta_g$. Черная кривая соответствует полному сечению.

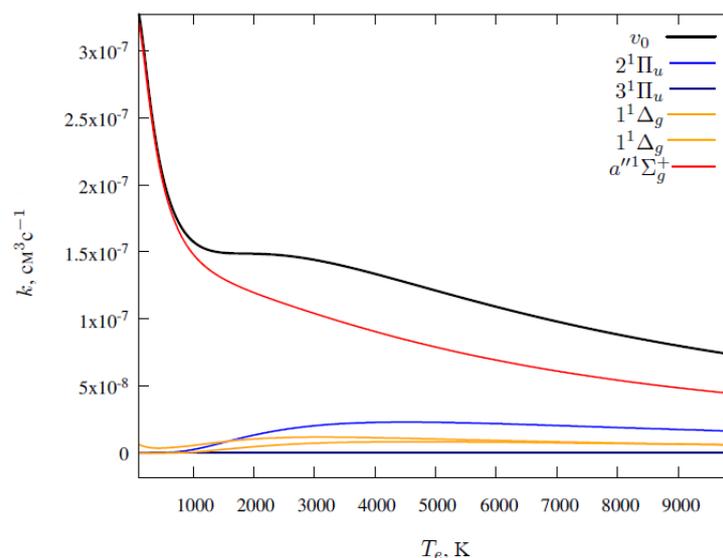


Рис. 2. Температурные зависимости парциальных и полной констант скоростей реакции ДР медленных электронов и молекулярных ионов азота, находящихся в основном колебательном состоянии ($v=0$). В схему расчета включены только синглетные состояния.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №15-03-03396).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Golubkov M.G., Ozerov G.K., Adamson S.O., Golubkov G.V., Malyshev N.S., Dementiev A.I. Reaction of associative ionization $N + O \rightarrow NO^+ + e^-$ at slow collisions of atoms. *Chemical Physics*. 2015. V. 462. P. 28-34.

Процессы тушения орбитально вырожденных ридберговских частиц на молекулах кислорода

*Борчевкина О.П.¹, Бессараб Ф.С.², Голубков Г.В.³,
Голубков М.Г.³, Карпов И.В.²*

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

Тушение ридберговских состояний нейтральными молекулами среды представляет большой интерес для химической физики верхней атмосферы. В периоды солнечной активности в верхней атмосфере (в слое 60-110 км над поверхностью Земли) образуется некогерентное сверхфоновое СВЧ излучение, которое является следствием возникновения резонансной квантовой среды на пути распространения спутниковых сигналов GNSS и негативно влияет на их работу [1]. Это связано с радиационными переходами между орбитально вырожденными состояниями ридберговских комплексов $A^{**}M$ (где A^{**} - ридберговские атомы или молекулы, M – молекула кислорода), которые заселяются под действием падающего излучения и потока электронов, испускаемых из ионосферы [1]. Выше 110 км эти комплексы не образуются вследствие недостаточной плотности атмосферы. Ниже 60 км происходит эффективное тушение ридберговских комплексов за счет взаимодействия с нейтральными частицами среды. Изменение плотности среды внутри этого слоя значительно влияет на скорости элементарных химических реакций (диссоциации и рекомбинации электронов и ионов, ассоциативной, столкновительной и пеннинговской ионизации и т.д.), которые формируют особенности спектра СВЧ излучения. Для построения общей картины явлений требуется четкое представление о зависимости ударного и радиационного тушения высоковозбужденных состояний от распределения плотности среды по высоте. Чтобы описать особенности спектра СВЧ излучения в разреженном газе, достаточно ограничиться учетом возмущения, создаваемого одной нейтральной частицей. В более плотной среде (ниже 60 км) следует рассматривать влияние конечного числа случайных движущихся частиц в объеме возбужденных атомов или молекул на оптические характеристики системы (сдвиги уровней, волновые функции и соответствующие дипольные моменты).

Амплитуда $n_i \rightarrow n_f$ перехода при медленном столкновении частиц A^{**} и молекул M для случая $n\sqrt{2T_M/\mu} \ll 1$ может быть представлена в виде

$$F(n_i \rightarrow n_f) = -\frac{\mu}{2\pi} \langle \Psi_i | \mathbf{V}_{opt} | \Psi_f \rangle, \quad (1)$$

где n главное квантовое число, μ - приведенная масса частиц A^{**} и M , T_M – температура среды, $n_i > n_f$, ($\hbar = m_e = e = 1$). Волновые функции начального (i) и конечного (f) состояний системы записываются как [2]

$$\Psi_{i(f)}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}) \Phi_{nlm}(\mathbf{r}), \quad (2)$$

где $k = \sqrt{2\mu E_k}$ и E_k - относительный импульс и кинетическая энергия сталкивающихся частиц, $\Phi_{nlm}(\mathbf{r})$ - волновая функция ридберговского атома (или молекулы) A^{**} , \mathbf{R} и \mathbf{r} - координаты иона A^+ и электрона, отсчитанные от центра иона, l и m - угловой момент электрона и его проекция на ось квазимолекулы $A^{**}M$. Зависящий от полной энергии E нелокальный оператор оптического взаимодействия определяется следующим образом

$$\mathbf{V}_{opt} = \mathbf{U}_{A^+M} + \mathbf{U}_{A^+M} \mathbf{G}_{A^{**}M} \left[(1+i\mathbf{K}_{e^-M})^{-1} \mathbf{K}_{e^-M} \right] \mathbf{G}_{A^{**}M} \mathbf{U}_{A^+M}. \quad (3)$$

Локальный оператор \mathbf{U}_{A^+M} в (3) имеет вид [2]

$$\mathbf{U}_{A^+M}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; \mathbf{r}, \mathbf{r}') = (2\pi)^6 U_{A^+M}(R) \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}').$$

Здесь $U_{A^+M}(R)$ - потенциал $A^+ - M$ взаимодействия, $\mathbf{G}_{A^{**}M}$ - гриновский оператор невзаимодействующей $A^{**} + M$ системы

$$\mathbf{G}_{A^{**}M}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; E) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^{k_{\max}} \mathbf{G}_{A^{**}}(E - k^2/2\mu) \frac{\sin[\mathbf{k}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')] }{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|} k dk, \quad (4)$$

$\mathbf{G}_{A^{**}}$ - гриновский оператор изолированного ридберговского центра A^{**} , $k_{\max} = \sqrt{2\mu(E+1/R)}$. Заметим, что при $E < 0$ выражение (4) является строго вещественным. Оператор \mathbf{K}_{e^-M} в (3) представляет собой построенную на стоячих волнах вещественную матрицу $e^- - M$ рассеяния, которая состоит из двух частей [3]

$$\mathbf{K}_{e^-M} = \mathbf{K}_{e^-M}^{(0)} + \mathbf{V}_{e^-M} \sum_s \frac{|\varphi_{rs}\rangle \langle \varphi_{rs}|}{E - E_r - E_s + 1/R} \mathbf{V}_{e^-M}, \quad (4)$$

где первая $\mathbf{K}_{e^-M}^{(0)}$ соответствует прямому потенциальному рассеянию. Второй член описывает резонансный механизм неупругого рассеяния за счет перехода на промежуточный ионный терм $A^+ - M^-$. Оператор \mathbf{V}_{e^-M} в (4) описывает конфигурационное взаимодействие, E_r - энергия сродства к электрону, E_s - энергия колебательного возбуждения s -уровня в конфигурации A^+M^- , φ_{rs} - волновая функция промежуточного связанного состояния в этой конфигурации.

В ходе одного акта столкновения изображающая точка совершает множество виртуальных переходов между ридберговской и ионной конфигурациями в окрестностях соответствующих псевдопересечений (см. Рис.1).

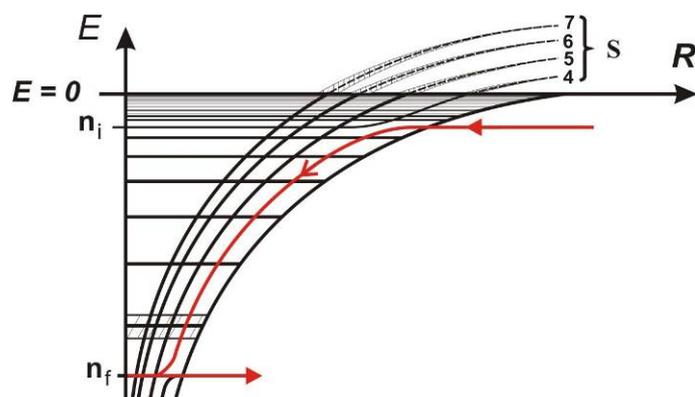


Рис.1. Схема гарпунного механизма тушения ридберговской частицы A^{**}

Результирующая вероятность перехода $|F(n_i \rightarrow n_f)|^2$ определяется как результат интерференции отдельных амплитуд для всей совокупности таких переходов. Замечательным свойством развитого подхода является то, что вся совокупность переходов здесь последовательно учитывается за счет введения оператора взаимодействия (3), в которой эту роль выполняет матрица $e^- - M$ рассеяния (4).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. G.V. Golubkov, M.G. Golubkov, M.I. Manzhelii, & I.V. Karpov. Optical Quantum Properties of GPS Signal Propagation Medium – D layer. In: The Atmosphere and Ionosphere: Elementary processes, monitoring, and ball lighting. Eds. Bychkov V.I., Golubkov G.V., Nikitin A.I. Heidelberg, London, New York: Springer, 2014. P. 1-68.
2. G.V. Golubkov, A.Z. Devdariani, & M.G. Golubkov. Collision of Rydberg atom A^{**} with ground-state atom B. Optical potential. Письма в ЖЭТФ. **75**(7-8), 385-387.
3. G.V. Golubkov, M.G. Golubkov, & G.K. Ivanov. Rydberg States of Atoms and Molecules in a Field of Neutral Particles. In: The Atmosphere and Ionosphere: Dynamics, Processes and Monitoring. Eds. V.L. Bychkov, G.V. Golubkov, A.I. Nikitin. New York: Springer, 2010. P. 1-67.

Наноструктурированные гетерослоистые соединения дисульфида молибдена с аминопроизводными нафталина

Голубь А.С.¹, Лененко Н.Д.¹, Голоवेशкин А.С.¹, Ушаков И.Е.¹,
Корлюков А.А.¹, Зайковский В.И.^{2,3}, Бушмаринов¹

1. ИНЭОС РАН, г. Москва
2. ИК СО РАН, г. Новосибирск
3. НГУ, г. Новосибирск

Наноструктурированные гетерослоистые соединения на основе дисульфида молибдена образуются в результате совместной упаковки отрицательно заряженных монослоев MoS_2 и гостевых слоев органических катионов. Поскольку данные системы проявляют уникальные заряд-транспортные и каталитические свойства, несомненный интерес представляет как дизайн новых соединений этого типа, так и изучение зависимости их строения от условий, в которых происходит сборка частиц. В данной работе приводятся данные о строении новых соединений MoS_2 , в которых гостевыми катионами являются протонированные формы 1,8-бисдиметиламинафталина (BDMAN), 1-аминонафталина (AN) и 1-аминометилнафталина (AMN). На основе дифракционных данных и квантовохимических расчетов было показано, что во всех изученных соединениях структура сульфидных слоев отвечает метастабильной в обычных условиях проводящей модификации MoS_2 , имеющей искаженно-октаэдрический полиэдр молибдена и гофрированную поверхность слоя, как и в ранее изученных нами соединениях с другими органическими катионами [1]. Определено положение катионов AN, AMN и BDMAN в межслоевом пространстве MoS_2 . Для AN и AMN было выявлено, что, в зависимости от условий сборки, образуются слоистые кристаллы трех типов: с параллельным, наклонным однослойным и двухслойным расположением органических катионов относительно сульфидных слоев. В случае BDMAN образуется только одно соединение с наклонным однослойным расположением органических катионов. Полученные структурные модели были использованы для расчета методами квантовой химии энергии когезии слоев, что позволило оценить факторы, определяющие стабилизацию указанных выше типов структур [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 16-29-06184).

- [1] A.S. Goloveshkin, I.S. Bushmarinov, A.A. Korlyukov, M.I. Buzin, V.I. Zaikovskii, N.D. Lenenko, A.S. Golub, *Langmuir*, **2015**, 31, 8953–8960.
- [2] I.S. Bushmarinov, A.S. Goloveshkin, N.D. Lenenko, V.I. Zaikovskii, A.A. Korlyukov, A.S. Golub, I.L. Eremenko, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2016**, 7 (24), 5162–5167.

Новый метод расчета тонкостенных магнитных экранов на основе материала АМАГ-172

Ю.Б. Гребенщиков^{1,3}, В.Б. Бузин², С.А. Гудошников^{1,2}, Б.Я. Любимов^{1,2}

¹⁾ НИТУ «МИСиС», Москва

²⁾ ИЗМИРАН, Троицк, Москва

³⁾ Финансовый университет при правительстве России, Москва

Использование в больших по размеру экранирующих камерах ленточных и рулонных магнитных материалов позволяет кардинально снизить вес и стоимость устройства. К сожалению, экранирующие свойства аморфных магнитных материалов в интересующей нас области слабых магнитных полей (порядка и менее 10 нТ) становятся плохо прогнозируемыми. Основной трудностью при расчете коэффициента экранирования камер является наличие гистерезиса в зависимости $H_{in}(H_{ex})$, обусловленное свойствами магнитного материала и способом его нанесения на твердый каркас.

В данной работе предлагается сравнительно простой подход к расчету коэффициента ослабления длинного цилиндрического экрана, магнитный слой которого d много меньше его диаметра D . В качестве основной характеристики экранов заданной геометрии предлагается набор гистерезисных кривых $(D/d)H_{ex}(H_{in})$, найденных в результате измерений поля в определенной точке экрана, выбранного в качестве опорного. На основе полученной информации вычисляются компоненты поля во всех точках полости данного экрана. Кроме того, обнаружен закон подобия между гистерезисными кривыми, описывающими разные экраны. Пользуясь этим подобием, по измерениям полей, проведенным для опорного экрана, находятся гистерезисные кривые для любого другого, интересующего нас, экрана, а, следовательно, определяется и его коэффициент экранирования.

В работе проведены измерения петель гистерезиса в разных точках одного и того же экрана и в соответствующих точках двух длинных цилиндрических экранов. Один из них (опорный) имеет радиус $D_1 = 20$ см и покрыт одним слоем рулонного магнитного материала АМАГ-172, а другой с диаметром $D_2 = 7,5$ см покрыт тремя слоями того же материала. Сопоставление гистерезисных кривых для данных экранов показало, в целом, выполнение указанного подобия и соответствие полей в разных точках полости экрана. Обсуждаются причины некоторых расхождений между измерениями и расчетами. Кроме того, экспериментально исследовано влияние размагничивания экрана вспомогательным киллогерцовым полем, которое не только значительно уменьшило ширину петель гистерезиса, но и резко повысило средний наклон зависимости $H_{ex}(H_{in})$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ по программе повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» № K2-2015-018 и государственного задания №2014/113.

Фотофизические и фотохимические процессы гибридной ассоциации коллоидных квантовых точек Ag_2S с молекулами органических красителей

*Гревцева И.Г., Овчинников О.В., Кондратенко Т.С., Смирнов М.С.,
Перепелица А.С.*

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», г. Воронеж

В настоящее время особый интерес представляют гибридные ассоциаты коллоидных квантовых точек с молекулами органических красителей, который обусловлен перспективой использования таких систем в биомедицине. Данная работа посвящена установлению закономерностей фотофизических и фотохимических процессов в гибридной ассоциации коллоидных КТ Ag_2S , сопряженных с молекулами органических красителей тионина (Th^+) и метиленового голубого (МВ).

Установлена возможность управления интенсивностью фотолюминесценции КТ Ag_2S в случае их гибридной ассоциации с молекулами органических красителей. Показано, что в зависимости от энергетических характеристик красители как сенсibiliзируют, так и десенсибилизируют ИК люминесценцию коллоидных КТ Ag_2S . Многократное усиление ИК люминесценции КТ Ag_2S зафиксировано в случае сопряжения КТ Ag_2S с молекулами красителя, энергетические уровни НОМО-LUMO которого расположены в пределах эффективной запрещенной зоны КТ Ag_2S (молекулы Th^+). Тогда при возбуждении красителя возможен обмен электронным возбуждением за счет безызлучательного резонансного переноса энергии электронного возбуждения. В случае гибридной ассоциации КТ Ag_2S с молекулами красителей, у которых основное заполненное состояние (НОМО), расположено ниже основного размерно-квантованного состояния КТ Ag_2S (краситель МВ) возможен перенос электронов между компонентами гибридного ассоциата. В этом случае наблюдается тушение ИК люминесценции КТ Ag_2S . Так же показано, что деградация ИК люминесценции КТ Ag_2S может быть достигнута за счет фотохимического процесса, инициируемого излучением, возбуждающим квантовые точки, либо молекулы красителей. Процесс восстановления фотолюминесценции происходит с энергией активации 0.87-0.90 эВ, имеет характерное время 1000 с при 300 К и не зависит от присутствия красителя вблизи КТ Ag_2S . Установлено, что в основе его механизма лежит формирование центров безызлучательной рекомбинации, конкурирующих с центрами рекомбинационной люминесценции за захват неравновесных носителей заряда на локализованные состояния интерфейсов КТ Ag_2S .

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ СП-1161.2015.4.

Механизмы межмолекулярных взаимодействий, обеспечивающих образование гибридных ассоциатов коллоидных КТ Ag₂S с молекулами МВ

*Кондратенко Т.С.¹, Гревцева И.Г.¹, Овчинников О.В.¹, Смирнов М.С.¹,
Перепелица А.С.¹, Родкина Н.В.²*

¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», г. Воронеж

²МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва

В последнее время сформировался значительный интерес к исследованиям коллоидных квантовых точек (КТ), сопряженных с органическими молекулами. Он диктуется перспективами их применений в области фотоники и медицины. Одним из фундаментальных вопросов в этой области является установление механизмов межмолекулярных взаимодействий, обеспечивающих образование гибридных ассоциатов коллоидных КТ с органическими молекулами.

В работе исследованы гибридные наноструктуры на основе коллоидных КТ Ag₂S (d=2.5-3.5 нм), полученных в рамках технологии золь-гель синтеза нанокристаллов в желатиновой матрице, а также покрытых молекулами тиогликолиевой кислоты (ТГК), сопряженных с молекулами метиленового голубого (МВ). Смеси коллоидных КТ Ag₂S с молекулами МВ приготавливали введением этанольного раствора красителя в золь с КТ в концентрациях $3 \cdot 10^{-2}$, 10^{-2} моль МВ/моль КТ Ag₂S (далее м.д.).

По ИК спектрам установлены механизмы межмолекулярных взаимодействий, обеспечивающих образование гибридных ассоциатов коллоидных КТ Ag₂S с молекулами МВ. В случае использования в качестве стабилизатора желатиновой матрицы, при сопряжении КТ Ag₂S с молекулами красителя во взаимодействие со стороны красителя сразу участвуют гетероатомы азота и серы, двойные связи =N⁺-(CH₃)₂, а также молекулы Н₂О. Это приводит к конформации скелета гетероцикла МВ⁺ и его плоскостному расположению на сферическом интерфейсе квантовых точек, и синему сдвигу электронных полос поглощения и люминесценции за счет сокращения длины цепи π-сопряжения молекулы. В случае пассивации поверхности КТ молекулами ТГА, наблюдается проявление взаимодействия атомов серы в меркаптогруппе с оборванными связями Ag⁺ в интерфейсной части КТ Ag₂S. В реализуемых условиях молекулы ТГА диссоциируют с образованием на поверхности КТ «шубы» СОО⁻. Сопряжение данной системы с МВ⁺ осуществляется за счет диполь-дипольного взаимодействия. При этом ИК спектр ассоциатов КТ, пассивированных ТГА, с молекулами МВ представляет собой сумму спектров ТГА и МВ. Такое взаимодействие обеспечивает сохранение спектральных свойств исходных компонент ассоциата.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Грант №16-32-00503 мол_а).

Физико-химические свойства покрытий образованных золотыми и никелевыми наночастицами

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

Общепризнано, что свойства наночастиц могут кардинально отличаться от свойств кристаллов того же элементного состава, но имеющих макроскопические размеры. Цель нашей работы – определение результатов адсорбция и продуктов взаимодействия H_2 , CO и O_2 с единичными наночастицами золота и никеля, нанесенными на поверхность высокоупорядоченного пиролитического графита методом пропитки. Исследование проводилось в сверхвысковакуумной установке, включающей сканирующий туннельный микроскоп (СТМ), Оже-спектрометр, масс-спектрометр и вспомогательное оборудование. Электронное строение единичных наночастиц и его изменение в результате химического взаимодействия определяли по результатам спектроскопических измерений в СТМ. При этом форма кривых и появляющиеся на них особенности служили индикаторами, сигнализирующими об изменении химического состава наночастиц или адсорбции на них молекул.

В результате выявлены эффекты химических превращений, протекающих на золотых наночастицах в результате их последовательной экспозиции в водороде, CO и кислороде. Наблюдалось формирование из H_2 и CO формила (HCO). В результате взаимодействия на поверхности золота кислорода и формила последний окисляется с образованием диоксида углерода и воды, которые десорбируются в газовую фазу. Водород и монооксид углерода восстанавливают окисленные наночастицы никеля, а экспозиция в кислороде приводит к их повторному окислению.

Работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований №№ 16-03-00046, 15-03-02126, 16-29-05119, 17-03-00275.

Взаимодействие биметаллических наноструктурированных катализаторов с CO, O₂ и H₂

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

Интерес к биметаллическим катализаторам обусловлен как возможностью замены части дорогого элемента на более дешевый, так и тем, что некоторые реакции эффективно протекают только на двухкомпонентном катализаторе. Химические свойства двухкомпонентных систем не являются «арифметическим» сложением химических свойств обоих входящих в систему компонентов, и поэтому они могут нуждаться в дополнительном исследовании. Цель нашей работы – выявление особенностей взаимодействия CO, O₂ и H₂ с покрытием, образованным золотыми и никелевыми наночастицами. Основная часть исследования выполнена в сканирующем туннельном микроскопе (СТМ). При этом изменение химического состава наночастиц и процессы адсорбции отражалась на туннельных спектрах СТМ как изменение формы кривых. Золото-никелевое покрытие формировалось на поверхности высокоупорядоченного пиролитического графита методом пропитки, причем вначале синтезировались наночастицы золота, а затем – никеля.

Установлено, что покрытие состоит из наночастиц золота и никеля, образующих гомо- и гетерогенные кластеры. Обнаружено, что в результате последовательной экспозиции образца в водороде и CO на гетерогенных кластерах образуются формил (НСО) и вода. В результате взаимодействия с кислородом формил окисляется с образованием диоксида углерода и также воды, которые преимущественно десорбируются в газовую фазу. На гомогенных кластерах золота протекают аналогичные процессы. В то же время кластеры, состоящие из окисленных наночастиц никеля, благодаря взаимодействию с водородом и CO восстанавливаются, что приводит к образованию адсорбированных молекул воды.

Работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований №№ 16-03-00046, 15-03-02126, 16-29-05119, 17-03-00275.

Влияние режима спекания композитов $\text{Ca-ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ на их механические свойства

Гусева Д.Г., Дмитриевский А.А., Жигачев А.О., Тюрин А.И.
ТГУ имени Г.Р. Державина, Тамбов

На сегодняшний день наиболее перспективными инженерными керамиками являются композиты диоксида циркония и оксида алюминия в силу уникальности их физико-химических свойств, сочетающих в себе сильные стороны компонентов. При этом одним из основополагающих факторов, оказывающих влияние на рабочие характеристики этих композитов, является режим спекания (количество стадий, температура, длительность). В связи с этим, работа была направлена на оптимизацию режимов спекания, способствующих получению композитов $\text{Ca-ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ с оптимальным соотношением твердости и вязкости разрушения.

Спекание образцов производили на воздухе в двухстадийном режиме. На первом этапе образцы нагревали с постоянной скоростью ($5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) до температуры T_1 и выдерживали в течение 5 min. Затем, образцы охлаждали до температуры T_2 и спекали в течение 4 h. Охлаждение до комнатной температуры производили со скоростью не превышающей $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Температуры T_1 и T_2 варьировали в интервалах от $1250\text{ }^\circ\text{C}$ до $1500\text{ }^\circ\text{C}$ и от $1150\text{ }^\circ\text{C}$ до $1400\text{ }^\circ\text{C}$ соответственно (с интервалом в $50\text{ }^\circ\text{C}$).

Установлено, что оптимальный (с точки зрения содержания тетрагональной фазы диоксида циркония и механических свойств) режим спекания композитов на основе частично стабилизированного диоксида циркония и корунда (при концентрации корунда $C_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 6,5\%$) наблюдается при $T_1 = 1300\text{ }^\circ\text{C}$ и $T_2 = 1200\text{ }^\circ\text{C}$. Следует отметить, что двухстадийный режим спекания широко используется для получения наноструктурированных частично стабилизированных циркониевых керамик. Экспериментально найденные значения оптимальных температур значительно ниже температур, обычно используемых для спекания корунда. Поскольку в исследуемых композиционных керамиках основным (матричным) материалом являлся Ca-ZrO_2 ($C_{\text{Ca-ZrO}_2} \geq 93,5\%$), то негативный вклад в изменение микротвердости композита от термостимулированного роста зерна ZrO_2 , по-видимому, оказывался больше (значительнее), чем позитивный вклад от спекания корундовой составляющей. Следует отметить, что получение композиционной керамики на основе частично стабилизированного диоксида циркония и корунда с высокими показателями рабочих характеристик при сравнительно низких температурах спекания ($T_1 \leq 1300\text{ }^\circ\text{C}$) обеспечивает существенную экономическую выгоду не только за счет снижения энергопотребления, но и за счет резкого снижения стоимости используемых печей.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 16-19-10405).

Изменение маршрутов гидрирования СО в синтезе Фишера-Тропша путем промотирования наноразмерных железосодержащих систем

Дементьева О.С., Чудакова М.В., Норко С.И., Хаджиев С.Н.
ИНХС РАН, Москва

Синтез Фишера-Тропша представляет собой реакцию окислительно-восстановительной олигомирезации моноокси углерода с получением углеводородов и кислородсодержащих продуктов. Поскольку основными направлениями утилизации кислорода из СО в продукты реакции являются реакции образования воды, альдегидов и спиртов и диспропорционирования окиси углерода с образованием кокса и СО₂, важной задачей является смещение селективности реакции в сторону образования более ценных продуктов.

В настоящем исследовании установлена корреляция между составом наноразмерной суспендированной каталитической системой и выходом и селективностью в отношении продуктов синтеза в трехфазной системе газ-жидкость-твердое тело. Показано, что введение добавки щелочного металла (калия) приводило к увеличению активности системы: в отсутствие промотора при повышении температуры реакции от 280 до 320°C степень конверсии синтез-газа увеличивалась от 25 до 65%, тогда как в присутствии калия значение данного показателя изменялось от 41 до 71%. Добавка калия к железосодержащей системе не оказывала значительного влияния на содержание спиртов C₁-C₅ в водной фазе продуктов реакции (17-19% масс.), однако селективность образования данных продуктов смещалась в сторону образования спиртов C₂₊: их относительная концентрация увеличивалась от 71 до 100%.

Введение в состав калийсодержащих контактов оксидов циркония приводило к повышению производительности катализаторов по спиртам: выход данных продуктов возрастал от 7-10 до 19 г/м³ пропущенного синтез-газа. Системы с добавками ZrO₂ также проявляли высокую селективность в отношении образования спиртов C₂₊: 95-99% отн. Отличительной особенностью этих катализаторов являлось увеличение содержания спиртов в водной фазе продуктов реакции до 34% масс.

Таким образом, в ходе работы показана возможность изменения селективности наноразмерных железосодержащих систем по спиртам C₁-C₄ в синтезе Фишера-Тропша при относительно низком давлении (2 МПа).

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН № 18

Влияние состава цеолитного катализатора на распределение продуктов каталитической деполимеризации полистирола в углеводородной среде

Дементьев К.И., Енгальчева И.А.
ИНХС РАН, Москва

Каталитическое превращение полимеров является перспективным направлением исследований в химии макромолекул вследствие своей высокой практической значимости. Применение катализаторов различного типа (металлооксидных, цеолитных и др.) позволяет существенно увеличить степень превращения полимера (по сравнению с термической конверсией) и сдвинуть селективность в сторону образования наиболее ценных продуктов – ароматических углеводородов и легких олефинов.

Ранее в ИНХС РАН была показана возможность осуществления полной деполимеризации полистирола в углеводородной среде с крайне высоким выходом ароматических углеводородов C_8 . При этом в случае деполимеризации в присутствии цеолита типа FAU наблюдалось интенсивное протекание реакций переноса водорода, что приводило к образованию лишь насыщенных углеводородов; с высокой селективностью образовывался этилбензол. Между тем, можно предположить, что выход и распределение продуктов деполимеризации находится в существенной зависимости от типа цеолита, что и было изучено в настоящей работе.

Выявлено, что использование в качестве катализаторов цеолитов с различным размером пор приводит к совершенно разному распределению продуктов деполимеризации. Так, в присутствии цеолита типа FAU с размером пор 7,4 Е с селективностью 75,2% (здесь и далее масс.) образуется этилбензол, в то время, как селективность по бензолу не превышает 20%. Иная картина наблюдается в присутствии цеолита с решеткой типа MFI (размер пор 5,1-5,6 Е); основным продуктом деполимеризации является бензол (51,2%), а выход этилбензола не превышает 9%. По-видимому, такие различия связаны со стерическими ограничениями, возникающими при диффузии алкилароматических углеводородов в порах узкопористого цеолита.

Наиболее интересный эффект наблюдается при смешении в составе катализатора разных типов цеолитов. Помимо общего увеличения степени превращения полимера, распределение продуктов при этом изменяется в сторону бензола. При соотношении FAU/MFI равном 3 селективность образования бензола составляет свыше 70%. При этом в продуктах деполимеризации в существенном количестве фиксируется этилен, что указывает на интенсивный крекинг этилбензола или, что вероятнее, стирола, как первичного продукта деполимеризации. Важно отметить, что селективность образования толуола как одного из продуктов деполимеризации не зависит от состава катализатора и составляет 15-17%.

Композиционные материалы на основе полилактида и фосфатов кальция

Демина В.А.¹, Седуш Н.Г.¹, Чвалун С.Н.^{1,2}

1 - НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва

2 – ИСПМ РАН, г. Москва

В последнее десятилетие биосовместимые биоразлагаемые полимерные крепежные изделия активно используются в травматологии и ортопедии для остеосинтеза. Варьируя состав используемых полимеров, можно регулировать физико-химические характеристики имплантата и скорость его резорбции. Однако низкие механические характеристики полимерных крепежных изделий существенно ограничивают их область применения. Одним из эффективных подходов, позволяющих повысить физико-механические характеристики, является создание композиционного материала. В качестве наполнителя целесообразно выбрать фосфаты кальция, которые являются биоактивными, а также препятствуют закислению среды, в которой происходит деградация имплантата.

Целью данной работы является исследование влияния кальцийфосфатных наполнителей на структуру и свойства композиционных материалов на основе полилактида и их комплексное исследование различными методами.

В работе определены оптимальные условия получения композитов со степенями наполнения до 20% в двухшнековом экструдере, позволяющие добиться высокой степени диспергирования наполнителя в полимерной матрице. Средний размер частиц наполнителя в композите составил 0,5 мкм по данным сканирующей электронной микроскопии. Показано, что введение 5 вес.% гидроксипатита повышает прочность при изгибе от 102 МПа до 141 МПа, а модуль упругости при 20 вес.% содержании наполнителя возрастает с 3,8 ГПа до 6,3 ГПа. Из полученных материалов были изготовлены крепежные изделия методом литья под давлением, изучено влияние условий получения на их надмолекулярную структуру. Костные блоки животных с имплантированными на 6 месяцев винтами были изучены методами компьютерной и микротомографии. Данные акустической микроскопии свидетельствуют о равномерной деградации винтов.

Исследование выполнено при частичной поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 16-15-00298)

Применение методов квантовой химии (КХ) в микротeorии структурных фазовых переходов (СФП) для Н-связанных сегнетоэлектриков (СЭ) и родственных систем

Михайлова Т.Ю., Долин С.П., Бреславская Н.Н.
ИОНХ РАН, Москва

Обсужден вопрос о применимости различных КХ методов в микротeorии СФП для определения параметров псевдоспинового гамильтониана (ПСГ) изинговского типа. Основное внимание уделено поиску упрощенных вариантов, пригодных для Н-связанных СЭ с различной размерностью сетки Н-связей. Предложена и апробирована достаточно простая и эффективная схема расчетов термодинамических свойств СЭ, в которой необходимыми условиями являются: (1) применение КХ методов высокого уровня (и др.), (2) интерпретация результатов расчетов в рамках статистического кластерного метода Бете, а также (3) учет эффектов туннелирования и дальнего действия. Подробно обсуждены возможности выбора модельных кластеров для расчетов параметров ПСГ.

Атомная и электронная структура кластеров Au_xH_y

Дохликova Н.В., Гришин М.В., Колченко Н.Н., Шуб Б.Р.
ИХФ РАН, Москва

В данной работе представлены результаты квантово-химического моделирования наночастиц золота и их взаимодействия с атомами водорода и графитовой подложкой, смоделированной наночешуйкой графена.

Расчеты атомной и электронной структуры кластеров Au_xH_y показали, что:

1. Акты последовательной адсорбции атомов водорода на кластере золота независимы — в смысле малости пространственной области возмущения, определенного актом адсорбции.

2. При увеличении числа атомов водорода «центр тяжести» плотности состояний кластера золота смещается от уровня Ферми в сторону отрицательных значений энергии, что в рамках модели резонансной хемосорбции говорит о снижении химической активности кластера. При этом величина энергии связи Au-H уменьшается при увеличении количества находящихся на поверхности кластера атомов водорода, что коррелирует с данными об изменении электронного спектра.

3. Нелинейность зависимости энергии связи от общего числа атомов $x+y$ в кластере Au_xH_y , соответствующих «электронному» ряду магических чисел означает, что хемосорбированные атомы водорода «заменяют» атомы золота при построении внешней электронной оболочки кластера и добавленные водородом электроны делокализованы по всему объему.

4. Исследование изменения электронной структуры кластеров Au_{13}^q и $Au_{13}H_1^q$ ($-1 < q < 1$) с фиксированной атомной структурой и дополнительным зарядом q показало, что в силу особенностей электронного строения кластеров золота, дефицит электронной плотности в окрестности центра адсорбции вызывает уменьшение величин энергии и длины связи с атомом водорода, а избыток – увеличение.

5. Электронная структура кластера золота в системе $Au_{13}C_{54}$, моделирующей наночастицу золота на подложке графита, имеет три слоя с различной локальной электронной структурой относительно плоскости наночешуйки графена.

6. Изменения в пространственном и энергетическом распределении электронов в кластере золота в системе $Au_{13}C_{54}$ влияют на его свойства разнонаправлено. Однако свойства кластера золота в данном случае определяются в большей степени перестройкой энергетической структуры, чем переносом заряда.

Оптимальное управление замкнутым периодическим реактором

Дубовицкий В.А., Гак Л.Н., Самойленко Н.Г.
ИПХФ РАН, г. Черноголовка

Рассмотрена типичная для химической технологии схема реактора – замкнутый жидкофазный реактор идеального перемешивания. При протекании в реакторе экзотермических реакций, принципиальным барьером на пути повышения производительности процесса является возможность неконтролируемого саморазогрева, приводящего к выходу температуры за допустимые пределы или тепловому взрыву. В связи с этим представляет интерес построение математической модели, описывающей регулируемый реактор и постановка соответствующей задачи оптимизации, в которой в явной форме изучаются условия устойчивости химического процесса и условия его проведения в допустимом диапазоне состояний. Несмотря на очевидную актуальность, вопросы оптимизации реакторов с заданными ограничениями по устойчивости и состояниям малоизучены [1]. В работе построена математическая модель такого рода. Она включает блок обыкновенных дифференциальных уравнений неизотермической кинетики. Устойчивость характеризуется как неположительность правой границы вещественных частей спектра якобиана системы, а допустимая область состояний задана фазовым ограничением типа неравенства на компоненты решения. Целевым функционалом, описывающим качество процесса, является некоторая функция состояния процесса в конечный момент времени (концентрация продукта, селективность и т.п.). Тем самым, исследование модели сводится к классической задаче оптимального управления с фазовыми ограничениями, в которой управлением является регулируемые во времени объёмная скорость подачи реагентов и температура на границе реактора. Для исследования проблемы в общем виде применяется теория принципа максимума [2] и численные методы оптимизации конечномерной задачи, получаемой при дискретизации непрерывной модели. Подробно исследованы случаи одностадийной и двустадийной экзотермической реакции. Найдены перестройки режимов, реализующих оптимальную подачу реагентов. Показано, что в оптимальном режиме, как правило, происходит выход решения на фазовую границу по спектру или температуре.

[1] Бояринов А.А., Кафаров В.В. Методы оптимизации в химической технологии, М: Химия, 1969.

[2] Дубовицкий А.Я., Дубовицкий В.А. Принцип максимума в регулярных задачах оптимального управления для траекторий с концами, лежащими на границе фазового ограничения//Автоматика и телемеханика, 1987(12), 25-33.

Переработка растительных масел в алканы и линейные альфа-олефины в присутствии оригинального Pt-Sn/Al₂O₃ катализатора

*Жарова П.А.¹, Чистяков А.В.^{1,2}, Шаповалов С.С.³, Пасынский А.А.³,
Цодиков М.В.^{1,2}*

¹ИНХС РАН, Москва

²ИХФ РАН, Москва

³ИОНХ РАН, Москва

В работе изучены закономерности прямой гидродеоксигенации растительных масел, в т.ч. масла микроводрослей, свободных жирных кислот и модельных сложных эфиров в алканы и линейные α -олефины в присутствии Pt-Sn/Al₂O₃ катализатора. Отличительной особенностью катализатора является использование гетерометаллического комплекса (PPh₄)₃[Pt(SnCl₃)₅], содержащего связи платина-олово в своей структуре. Такой подход к синтезу катализаторов позволяет направленно формировать на поверхности носителя наноразмерные биметаллические частицы, обладающие уникальными каталитическими свойствами и проявляющими высокую стабильность к термическому и химическому воздействию. С использованием широкого ряда методов структурного анализа изучен генезис Pt-Sn/Al₂O₃ катализатора и выявлены корреляции структурными особенностями и селективностью в изучаемых реакциях.

Результаты каталитических тестов по превращению сложных эфиров показали, что увеличение длины углеродного скелета кислотного остатка сложного эфира ведет к потере селективности реакции гидродеоксигенации, вероятно, за счет крекинга C-C связей, образующихся алифатических углеводородов. Увеличения выхода продуктов C₁ не наблюдалось, т.е. длина углеродной цепи не оказывает решающего влияния на интенсивность реакций гидрогенизации/декарбонилирования. Введение электронодонорных/акцепторных заместителей в карбоксилатный фрагмент сложных эфиров показало их существенное влияние на интенсификацию процесса декарбонилирования.

Варьирование основных макрокинетических параметров процесса позволило обнаружить подходы к смещению селективности реакции в сторону образования либо алканов, либо высших линейных α -олефинов.

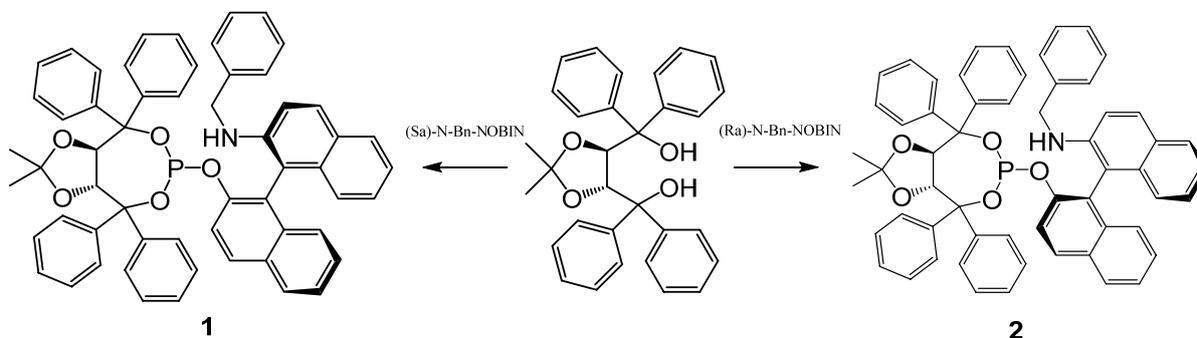
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №15-13-30023).

Каталитические системы на основе хиральных лигандов фосфитной природы с фрагментом (R,R) -TADDOL

С.В. Жеглов, К.Н. Гаврилов, И.М. Новиков, В.К. Гаврилов, М.Г. Максимова
ФГБОУ ВО «РГУ имени С.А. Есенина», г. Рязань

Новые лиганды были синтезированы путем конденсации (R,R) -TADDOL с PCl_3 при каталитическом действии N -метилпирролидона (NMP) и последующей реакции с (S_a) - или (R_a) - N -Bn-NOBIN.

Палладиевые каталитические системы на их основе обеспечили высокие результаты в модельных процессах асимметрического аллильного замещения: при этом в алкилировании (E) -1,3-дифенилаллилацетата диметилмалонатом, где в качестве предкатализатора применяли $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]_2$ — достигнуто до 98% ee .



Фосфит (S_a) - N -Bn-NOBIN (**1**) обеспечивает отличную энантиоселективность (до 98% ee) и преимущественное образование (R) энантиомера продукта каталитической реакции. Существенно большая конверсия и асимметрическая индукция наблюдаются в среде CH_2Cl_2 . Фосфит (R_a) - N -Bn-NOBIN (**2**) обеспечивает меньшую энантиоселективность, при этом также образуется (R) -энантиомер.

Таким образом, показано, что влияние на формирование определенного энантиомера в каталитическом цикле вносит фрагмент $((R,R)$ -TADDOL), который относится к числу наиболее доступных энантиоочищенных диолов и широко используется в качестве высокоэффективного асимметрического индуктора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки России (НИР, государственное задание № 4.9515.2017/БЧ).

Влияние полимерной матрицы на формирование и стабилизацию аномальных структур наночастиц в тонкопленочных нанокомпозитах

Завьялов С.А.¹, Вдовиченко А.Ю.^{1,2}, Несмелов А.А.¹, Зубавичус Я.В.¹, Стрельцов Д.Р.^{2,1}, Озерин С.А., Чвалун С.А.^{1,2}

1. НИЦ Курчатовский институт, Москва

2. Институт синтетических полимерных материалов РАН, Москва

Тонкопленочные композиты на основе полимерной матрицы с наночастицами размером 2 – 10 нм представляют интерес для исследования самих частиц, свойства которых отличаются от свойств массивных материалов, так и специфических взаимодействий наночастиц с матрицей. Тонкопленочные композиты, синтезированные методом вакуумной соконденсации мономера и наполнителя на холодную (77К) подложку с последующим формированием структуры при нагреве в вакууме до 300К, обладают рядом особенностей вследствие сильно неравновесных условий формирования.

В работе проведены комплексные исследования с помощью рентгеновских методик на базе синхротронного излучения (порошковой дифрактометрии и рентгеноабсорбционной спектроскопии EXAFS/XANES), атомно-силовой микроскопии, оптической спектроскопии, электронной микроскопии и исследования электрофизических параметров тонкопленочных композитов на основе матрицы из поли-пара-ксилилена (ППК) и наночастиц никеля, железа, титана, серы, халькогенидов свинца, кадмия, цинка.

Показано, что в большинстве этих материалов наблюдаются нарушения кристаллической структуры наночастиц: гексагональная структура наночастиц никеля, деформирование структуры частиц серы (что отражается в изменении соотношения основных рефлексов, характерных ромбической решетке S, образование коротких связей Pb–S ~ 2.50 Å (вместо 2.96 Å, характерных для кристаллической фазы PbS) в композитах ППК/PbS, искажение предкраевого пика спектров XANES для композитов ППК/ Ti, связанного с дефектностью структуры наночастиц Ti. Наряду с нарушением структуры наполнителя наблюдается изменение структуры матрицы ППК в зависимости от концентрации и природы наполнителя, что находит отражение в зависимости от указанных параметров соотношения кристаллических форм полимера, размера и форм полимерных глобул и появлении в ИК-спектрах характерных полос.

Эти результаты указывают на взаимодействие матрицы и наполнителя в ходе формирования тонкопленочных пленок.

Влияние толщины и концентрации пленок полимерных нанокомпозитов ППК-CdS на их оптические свойства и размер наночастиц

Иванова О.П.¹, Криничная Е.П.¹, Завьялов С.А.², Журавлева Т.С.¹

1. ИБХФ РАН, Москва

2. НИЦ “Курчатовский институт”, Москва

Для пленок полимерных нанокомпозитов ППК-CdS разной толщины ($d \sim 0.02$, 0.5 и 1 мкм) проведены исследования оптических спектров поглощения и выполнены оценки размеров наночастиц CdS в зависимости от их концентрации ($C \sim 5 - 100$ об.%). Пленки получены методом твердофазного криохимического синтеза [1] на подложках из кремния и оптического кварца. Показано, что с возрастанием содержания наполнителя C происходит немонотонный сдвиг спектров в длинноволновую область с максимумом при концентрации C_0 . Сдвиги спектров поглощения обусловлены изменениями размеров наночастиц. Значения C_0 возрастают с ростом толщины пленки. При возрастании концентрации наполнителя до значений C_0 форма спектров поглощения изменяется, а при $C > C_0$ - не меняется и не зависит от толщины пленок, т.е. обнаружено совпадение спектров для пленок $C \sim 13.5$ об.% ($d \sim 0,02$ мкм), 50 и 90 об.% ($d \sim 0.5$ мкм). Для оценки размеров ($2R$) наночастиц CdS использовались значения E_{exc} , полученные из второй производной спектров поглощения, и экспериментальная зависимость положения максимумов экситонного поглощения от размера наночастиц, приведенная в работе [2] для наночастиц CdS, стабилизированных лигандами. Оценка размеров наночастиц показала: при $C < C_0$ размер $\sim 2 < 2R < 6$ нм; $C \sim C_0$ - $2R > 6 - 10$ нм; $C > C_0$ об.% - $2R < 6$ нм. Полученные данные указывают на зависимость изменения размера наночастиц в пленках ППК - CdS от концентрации наполнителя и толщины, что связано со структурными изменениями как наночастиц, так и самой матрицы.

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.

2. *Vossmeyer T., Katsikas L., Giersig M., Popovic I.G. et al.* // J.Phys.Chem. 1994, V. 98, P. 7665-7673.

Распределение по размерам полимерных глобул в пленках нанокомпозитов ППК-CdS разной толщины в зависимости от концентрации наполнителя

Иванова О.П.¹, Криничная Е.П.¹, Завьялов С.А.², Журавлева Т.С.¹

1. ИБХФ РАН, Москва

2. НИЦ “Курчатовский институт”, Москва

Методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) проведены исследования морфологических особенностей пленок нанокомпозитов ППК-CdS разной толщины ($d \sim 0.2, 0.5$ и 1.0 мкм) в зависимости от концентрации наполнителя ($C \sim 2 - 100$ об. %). Пленки были получены методом твердофазного криохимического синтеза [1] на подложках из оптического кварца и кремния. Из анализа АСМ-изображений следует, что в пленках разной толщины при увеличении концентрации наполнителя происходит перестройка структуры поверхности нанокомпозитов: фибриллярная структура переходит фибриллярно-глобулярную, а потом - в глобулярную; изменяются характеристики шероховатости (R_q и R_{max}) и характер распределения частиц матрицы по размерам. Обработка АСМ-данных проводилась по программам Scan Master для морфологического анализа объектов изображения. Из гистограмм дифференциального распределения получены зависимости распределения частиц по размерам. Показано, что в пленках толщиной $d \sim 0.2$ мкм при всех концентрациях преобладающим размером частиц матрицы является - $2R \sim 7-10$ нм. С увеличением концентрации CdS наблюдалась немонотонная зависимость роста числа мелких частиц (до $\sim 90\%$) с максимальным значением при концентрации $C \sim C^*$. Такой же характер немонотонной зависимости получен для частиц размером $15 < 2R < 40$ нм. Для частиц $40 < 2R < 700$ нм наблюдалась обратная зависимость: уменьшение их количества до минимального значения при концентрации $C \sim C^*$ и незначительное увеличение при $C > C^*$. Аналогичные зависимости получены в пленках толщиной $d \sim 0.5$ мкм и $d \sim 1$ мкм : для частиц $\sim 12 < 2R < 80$ нм - немонотонная зависимость роста числа частиц при увеличении концентрации с максимумами при $C \sim C^*$; для частиц $2R > 100$ нм - уменьшение числа частиц с ростом концентрации и минимумами при $C \sim C^*$. Анализ АСМ-данных показал изменения топографии поверхности пленок как в ряду концентраций, так и по толщине. Экстремальные значения параметров получены при концентрациях наполнителя $C \sim C^*$.

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.

Электропроводящие свойства твердых растворов на основе диоксида церия

Загайнов И.В.
ИМЕТ РАН, Москва

Диоксид церия, допированный оксидами редкоземельных элементов (РЗЭ), в частности, гадолиния ($\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_2$, $0,1 \leq x \leq 0,2$, GDC), известен как один из наиболее перспективных материалов для твердых электролитов, используемых в среднетемпературных ($600\text{--}900^\circ\text{C}$) твердооксидных топливных элементах (СТ-ТОТЭ). Интерес разработчиков ТОТЭ к твердым растворам на основе диоксида церия, допированного оксидом гадолиния, обусловлен их высокой ионной проводимостью, низкой энергией активации и хорошей термодинамической стабильностью вплоть до температуры плавления ($>2300^\circ\text{C}$), по сравнению с ранее предложенными электролитами, такими как YDC (диоксид церия, допированный оксидом иттрия), YSZ (оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия), YScDC (диоксид церия, допированный оксидами иттрия и скандия) и др. При этом установлено, что улучшить электропроводящие свойства GDC возможно несколькими способами, среди которых наиболее эффективным является изовалентное и/или гетеровалентное допирование одним и более катионами металлов.

Изучено влияние состава исходных нанокристаллических порошков $\text{Gd}_x\text{Ti}_y\text{Zr}_z\text{Ce}_{1-x-y-z}\text{O}_2$ ($x+y+z \leq 0,3$) и $\text{Gd}_x\text{Bi}_{0,2-x}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_2$ на электропроводность керамики, спеченной при температуре 1300°C и 1000°C на воздухе, соответственно. Фазовый состав и микроструктура образцов исследовали методами РФА и СЭМ, соответственно. Электропроводность материалов измеряли в области температур $400\text{--}1000^\circ\text{C}$ на воздухе двумя способами: четырехзондовым методом на постоянном токе и методом импеданс-спектроскопии на переменном токе. Найдено, что максимальной проводимостью в исследованной серии образцов характеризуется $\text{Gd}_{0,1}\text{Zr}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_2$ ($\sigma_{900^\circ\text{C}} = 13 \cdot 10^{-2}$ См/см) или $\text{Gd}_{0,05}\text{Bi}_{0,15}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_2$ ($\sigma_{600^\circ\text{C}} = 6 \cdot 10^{-3}$ См/см) являющиеся перспективным материалом для создания на их основе твердых электролитов, применяемых в среднетемпературных твердооксидных топливных элементах.

Литература.

1. Zagaynov I.V., Konovalov A.A. Influence of acetylaceton on mesoporous structure and catalytic activity of ceria-based solid solution // Journal of Porous Materials, 2017, doi: 10.1007/s10934-017-0365-6.
2. Zagaynov I.V., Fedorov S.V., Lyskov N.V., Kulbakin I.V., Antonova O.S. High-Temperature Electrical Conductivity of $\text{Gd}_x\text{Ti}_y\text{Zr}_z\text{Ce}_{1-x-y-z}\text{O}_2$ Solid Solutions // Inorganic Materials: Applied Research, 2016, v. 7, No. 5, p. 756–759.

Гидрогели на основе биоразлагаемого сополимера молочной кислоты и этиленгликоля

*Загоскин Ю.Д.¹, Григорьев Т.Е.^{1,2}, Бакиров А.В.^{1,3}, Богданова О.И.^{1,3},
Чвалун С.Н.^{1,3}*

1. НИЦ «Курчатовский институт», Москва
2. ИНЭОС РАН, Москва
3. ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва

Медицинские изделия из биоразлагаемого полилактида хорошо зарекомендовали себя в качестве замены классических полимерных материалов, не способных к резорбции в организме. Из недостатков применения гомополилактида можно отметить его сильную гидрофобность. Это ограничивает сферу применения данного полимера. Свойства полилактида значительно изменяются за счет сополимеризации с другими мономерами. В частности, сополимер полилактида с полиэтиленгликолем способен структурироваться в водной среде с образованием надмолекулярной структуры вследствие микрофазного расслоения. При определенной молекулярной массе сополимера и его концентрации подобное структурирование приводит к формированию гидрогелей. Такие системы способны содержать в себе до 90% воды.

В данной работе был синтезирован ряд тройных блок-сополимеров с различной длиной центральных и концевых блоков. В качестве центрального блока был выбран гидрофильный полиэтиленгликоль. Молекулярные массы блоков варьировались от 5 до 35 кДа. Полученные сополимеры были охарактеризованы методами гель-проникающей хроматографии и ядерного магнитного резонанса. По отработанной методике получения гидрогелей на основе синтезированных образцов были приготовлены гидрогели методом плавной замены растворителя. Были исследованы физико-механические свойства полученных гидрогелей, а также была изучена их структура методом рассеяния рентгеновских лучей. В зависимости от соотношения длин блоков модуль продольной упругости варьировался от 30 до 300 кПа. На кривых малоуглового рентгеновского рассеяния наблюдаются пики, с характерным периодом 10 – 18 нм. Таким образом, физико-механические характеристики, степень набухания, сроки биоразложения гидрогеля могут «настраиваться» за счет строения и состава сополимера.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ № 17-03-01361 А.

Время вакансионной релаксации плотности в каплях металлов

Зайцева Е.С., Воронцов П.С., Гвоздева Е.Е., Товбин Ю.К.
ГНЦ РФ НИФХИ им. Л.Я.Карпова, Москва

При анализе различных макропроцессов важную роль играют характерные времена процессов в локальных объемах. Один из таких локальных процессов – переход между метастабильным и равновесным состояниями капель. Существование метастабильной капли следует лишь из условия механического равновесия, тогда как условие минимума свободной энергии локальной подобласти, необходимое для истинного равновесия [1,2], для него не выполняется, поэтому метастабильное состояние не может существовать длительное время и должно перейти в равновесное. Определение характерного времени такого перехода впервые исследовалось в работе [3] для капель аргона.

Объектами исследования являются капли металлов с ГЦК решеткой Ag, Au, Al, Cu, Ni и Pb радиусом от 10 нм до 1 см, полученные при высоких температурах с последующей закалкой до низких температур. Была достигнута корреляция критических параметров и поверхностного натяжения данных металлов (как макрофаз) с экспериментальными данными, взятыми из различных литературных источников.

Для определения времени установления равновесного значения плотности внутри всей капли необходимо знание коэффициентов массопереноса D , которые определялись через коэффициенты самодиффузии D^* , взятые также из различных литературных данных. Также использованы модельные оценки величины D с учетом того, что отличия в энергиях активации коэффициентов самодиффузии и переноса масс обусловлены энергией образования вакансий.

С увеличением радиуса капли на 2 порядка время релаксации увеличивается на 4 порядка. Сравнение времен релаксации плотности в диапазоне от температуры плавления до критической температуры при фиксированном радиусе капли показало, что изменение времени релаксации не превышает одного порядка: чем меньше температура, тем медленнее процесс релаксации.

Разработанный подход может быть применен для бинарных сплавов. Работа выполнена при поддержке РФФИ (код проекта 15-03-00587а).

Литература

1. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. М.: Изд-во АН СССР, 1945.
2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Т.5. М.: Наука, 1964. 567 с.
3. Товбин Ю.К., Комаров В.Н., Зайцева Е.С. // ЖФХ. 2016. том 90. № 10. С. 1570.

Кинетические особенности трансформации опасных химических веществ в природных водах их формы и пути миграции

Зайцева Н.И.¹, Вичутинская Е.В.¹, Скурлатов Ю.И.¹, Штамм Е.В.²

1.ИХФ РАН, Москва

2.ИБХФ РАН, Москва

Целью данной работы является анализ форм нахождения и механизмов трансформации в водной среде как гидрофобных ЗВ, наиболее часто рассматриваемых в качестве опасных химических веществ (ОХВ) - полихлорированных органических соединений (ХОС) и полиароматических углеводородов (ПАУ).

Как правило, техногенные токсиканты не вовлекаются в биологический круговорот, они подвержены химической и биохимической трансформации в процессах фотолиза, гидролиза, окисления, протекающих как в водной фазе, так и в сорбированном состоянии. При этом микроорганизмы, участвующие в трансформации ЗВ, могут рассматриваться как биологические катализаторы процессов гидролиза и окисления.

Нами было проведено детальное исследование механизмов фотохимической трансформации наиболее типичных представителей гидрофобных органических соединений в водном растворе и в сорбированном состоянии.

Продолжительность токсического воздействия ЗВ на водную биоту зависит от характера сброса, исходной концентрации, «времени жизни» и предельно допустимой концентрации (ПДК) в водной среде ($C_{\text{ПДК}}$).

При разовом сбросе период токсического воздействия ЗВ на водную биоту определяется временем полупревращения (точнее, временем снижения концентрации в e раз - $T_{1/e}$) и натуральным логарифмом соотношения исходной концентрации C_0 и ПДК: $\Delta t_{\text{ПДК}} = T_{1/e} \ln(C_0/C_{\text{ПДК}})$.

При хроническом загрязнении в водной среде устанавливается квази-стационарная концентрация токсиканта $C_{\text{ст}}$, при которой скорость его поступления в водный объект W_0 равна скорости убыли по различным каналам массопереноса (Σk_m), химической (Σk_x) и биологической (Σk_b) трансформации: $C_{\text{ст}} = W_0/k$. Здесь коэффициент k – эффективная константа скорости (первого порядка) убыли вещества по разным каналам: $k = \Sigma k_m + \Sigma k_x + \Sigma k_b$. В экспоненциальном приближении константа скорости k определяется как обратная величина «времени жизни» токсиканта в водной среде - $k = (T_{1/e})^{-1}$. Если процессы трансформации и выноса вещества за пределы водного объекта протекают относительно медленно, то в водной среде устанавливается квази-равновесное распределение по формам нахождения вещества (приставка квази-отражает возможное влияние процессов водообмена с граничными водными объектами).

Роль металлов переменной валентности в окислительно-восстановительных и свободно-радикальных процессах, протекающих в природных водах.

Зайцева Н.И.¹, Вичутинская Е.В.¹, Швыдкий В.О.², Скурлатов Ю.И.¹

1. ИХФ РАН, г. Москва

2. ИБХФ РАН, г. Москва

Целью работы является анализ природных и техногенных факторов, приводящих к интоксикации природной водной среды при изменении направленности внутриводоемных окислительно-восстановительных свободно-радикальных процессов.

Проведен анализ механизмов окислительно-восстановительных процессов, протекающих в природных водах с участием гидросульфида как носителя восстановительных эквивалентов при формировании токсичного квази-восстановительного состояния природной водной среды.

Нарушение сбалансированности внутриводоемных о.-в. процессов происходит в результате усиления притока в аэробную водную среду реакционноспособных восстановительных эквивалентов из донных отложений, либо в результате сброса сточных вод, загрязненных веществами восстановительной природы.

Наибольшее влияние на аэробные процессы в природных водах оказывает сероводород. Основным источником поступления H_2S в природную водную среду служат процессы диссимиляторной сульфатредукции, протекающие с участием сульфатредуцирующих микроорганизмов, поскольку абиотическим путем сульфат-ионы до сульфидов не восстанавливаются.

Рассмотрены пути поступления соединений восстановленной серы в природные воды. На основании экспериментальных исследований предположено, что основной вклад в токсичность природных и сточных вод вносят неконтролируемые соединения восстановленной серы, а именно производные гидросульфида и тиольные соединения в составе комплексов с ионами металлов переменной валентности в восстановленной форме, главным образом, ионами железа и меди. Образование аналогичных ассоциатов, эффективно взаимодействующих с H_2O_2 , было установлено нами и при взаимодействии Fe^{2+} с тиофосфатом. Взаимодействие HS^- с ионами Fe^{2+} в соотношении 1:1 при характерных для природных условий низких концентрациях сопровождается образованием высокопрочных наноразмерных кластеров сульфида железа $(FeS)_n$, которые относительно устойчивы к окислению O_2 , но эффективно взаимодействуют с H_2O_2 .

Изучение термического разложения 2-(динитрометил)-1,3- диазациклопентана методами ДСК и ТГ

Захаров В.В., Шастин А.В., Чуканов Н.В.
ИПХФ РАН, г. Черноголовка

Методами ДСК и ДТГ в диапазоне температур 30–350°C с использованием синхронного термического анализатора NETZSCH STA 409C Luxx изучено термическое разложение энергоемкого соединения 2-(динитрометил)-1,3-дiazациклопентана (ДНДП) при скоростях нагрева от 1°C/мин до 15°C/мин, продувке аргоном со скоростью 40 мл/мин, массе навесок 2.3–2.4 мг. На рис. представлены ДСК, ТГ и ДТГ кривые при термическом разложении ДНДП при скорости нагрева 5.0 град/мин, а в таблице представлены значения температур (T_q и T_m) при которых скорости тепловыделения и уменьшения массы ДНДП имеют максимальные значения при различных скоростях нагрева образцов. Теплота разложения ДНДП в исследованном диапазоне температур найдена равной (294.5 ± 0.9) кДж/моль.

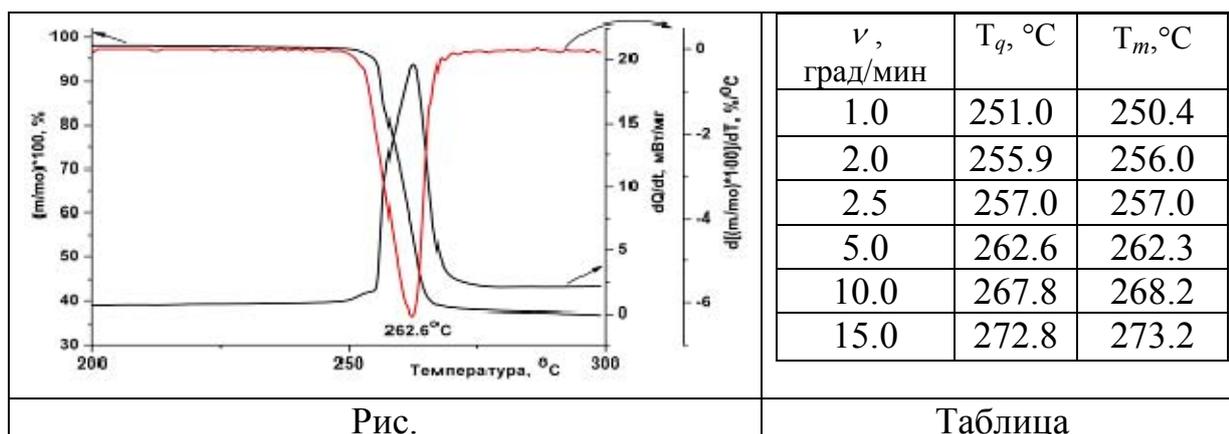


Рис.

Таблица

Для определения кинетических параметров термического разложения ДНДП были использованы уравнения Киссинджера (1) [1] и Озавы (2) [2]. Величины энергии активации и предэкспоненциального множителя процесса разложения ДНДП, определенные по уравнению (1), равны, соответственно, 290.6 ± 12.0 кДж/моль, $10^{(23.3 \pm 0.5)} \text{ c}^{-1}$, $r = 0.9933$ (по тепловыделению) и 279.5 ± 11.3 кДж/моль, $10^{(22.2 \pm 1.2)} \text{ c}^{-1}$, $r = 0.9935$ (по убыли массы). Обработка этих же экспериментальных данных по уравнению (2), дает для энергии активации значения 284.9 ± 11.3 кДж/моль ($r = 0.9935$) и 274.6 ± 10.9 кДж/моль, соответственно ($r = 0.9940$), хорошо согласующиеся с полученными по уравнению Киссинджера.

[1]. Kissinger H.E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis // *Anal. Chem.* 1957. Vol. 29. No. 11. P. 1702 - 1706.

[2]. T. Ozawa, A new method of analyzing thermogravimetric data // *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 1965, vol.38, pp. 1881–1886.

Нелинейные абсорбционные свойства водных растворов красителей

Звягин А.И., Кондратенко Т.С., Перепелица А.С., Винокур Я.А.
ФГБОУ ВО “Воронежский государственный университет”, Воронеж

Органические красители находят широкое применение в различных областях лазерной физики. Это возможно благодаря оптическим и нелинейно оптическим свойствам красителей при их взаимодействии с лазерными импульсами.

Тионин (ТН) и эритрозин (ERY) являются красителями разных классов (тиазиновый и ксантеновый) и имеют полосы оптического поглощения в интервале 450-650 нм, что позволяет их использовать в качестве компонентов гибридных ассоциатов с различными наночастицами, для получения систем с новыми свойствами. ТН в водном растворе и малой концентрации имеет только мономерную полосу (600-608 нм при 10^{-4} моль/л), при достижении определенных концентраций начинает собираться в димеры (560 нм при 10^{-3} моль/л), ERY же не самоассоциируется и имеет один пик поглощения (520 нм).

В работе были исследованы нелинейные абсорбционные свойства водных растворов красителей в концентрациях 10^{-3} и 10^{-4} моль/л с помощью стандартной методики Z-сканирования в варианте с открытой апертурой. В качестве источника возбуждения использовали 10 нс импульсы Nd:YAG лазера с длиной волны 532 и 1064 нм максимальной интенсивностью $5 \cdot 10^8$ Вт см⁻² и $1,2 \cdot 10^{10}$ Вт см⁻², соответственно. Исследуемый образец помещался в стеклянную 1 мм кювету и перемещался через фокус линзы.

Нами были получены Z сканы растворов красителей при использовании импульсов с длиной волны 532 нм, в то время как для 1064 нм нелинейностей обнаружено не было. Для обеих концентраций ERY наблюдалось просветление образца, вызванное насыщением поглощения (SA), увеличение концентрации раствора до 10^{-3} моль/л приводило к сужению зависимости нормализованного пропускания T от координаты Z и уменьшению ΔT . В то же время для ТН при концентрации 10^{-4} моль/л наблюдалось два процесса: уменьшение пропускания в фокальной плоскости, связанное с двухфотонным поглощением (ТРА), а при удалении от фокуса наблюдалось SA. Для раствора ТН с концентрацией 10^{-3} моль/л наблюдалось только SA.

В случае ERY наблюдаемый результат может быть объяснен переносом заряда $S1 \rightarrow T1$, то есть заселение триплетных уровней через синглет-синглетный переход. Для ТН в случае SA можно предположить механизм подобный происходящему в ERY, уменьшение пропускания в фокальной плоскости связано с синглет-синглетным двухфотонным поглощением в коротковолновой области (пик поглощения 275 нм).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ СП-1161.2015.4.

Термостимулированная люминесценция в коллоидных квантовых точках Ag_2S

*Перепелица А.С., Овчинников О.В., Смирнов М.С., Звягин А.И.,
Леонова Л.Ю., Новикова С.Н.*

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Интерес к исследованиям свойств полупроводниковых коллоидных квантовых точек (КТ) Ag_2S обусловлен широким диапазоном их возможных применений, таких как фотовольтаика и фотокатализ, люминесцентные биомаркеры и сенсоры. Ключевую роль для данных приложений играют размерно-зависимые оптические и энергетические свойства КТ Ag_2S , которые определяются выбором методик создания ансамблей коллоидных КТ. Выбор условий синтеза определяет количество и свойства локализованных состояний, особенно характерных для такого нестехиометрического соединения как Ag_2S . Их влияние на абсорбционные и люминесцентные свойства коллоидных КТ Ag_2S остается малоизученным в силу очевидных трудностей детектирования низких концентраций примесных центров. Методики стимулированной люминесценции уникальны по своей концентрационной чувствительности. Однако системные исследования подобных эффектов отсутствуют. Данный факт свидетельствует об актуальности исследований структуры локализованных состояний в КТ Ag_2S методом термостимулированной люминесценции (ТСЛ).

Исследуемым образцом служили коллоидные квантовые точки Ag_2S средним размером 2.2 ± 0.5 нм, синтезированные водным синтезом в желатине, обладающие моноклинной кристаллической решеткой. Рассматриваемые КТ Ag_2S обладают характерной особенностью в спектре оптического поглощения в районе 2.85 эВ и интенсивной рекомбинационной люминесценцией в ближней ИК области с максимумом 1200 ± 1 нм (1.03 эВ).

Исследованы мелкие локализованные состояния в коллоидных КТ Ag_2S методом термостимулированной люминесценции, а также температурное тушение люминесценции в диапазоне температур 80–300 К. Расчетное значение энергии активации температурного тушения составляет 0.10 ± 0.01 эВ, что качественно согласуется с имеющимися в литературе данными. Методом ТСЛ обнаружено два типа близкорасположенных локализованных состояний с глубинами 0.15 ± 0.02 эВ и 0.20 ± 0.02 эВ, отвечающих за возникновение максимумов термовысвечивания в районе 160 К и 200 К. Сложная структура и существование нескольких полос термовысвечивания вызваны нестехиометричностью Ag_2S , приводящей к высокой концентрации локализованных состояний.

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

Зависимость морфологии поверхности пленок твердых растворов системы CdS-ZnS от концентрации ионов Zn^{2+}

Звягина О.В., Нитута А.Н., Самофалова Т.В.

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Системы на основе непрерывного ряда твердых растворов CdS-ZnS представляла и представляет большой интерес. В данных структурах важное значение имеет создание гетероперехода на границе поглощающего и буферного слоя.

Методом пиролиза аэрозоля были получены образцы $Cd_xZn_{1-x}S$ ($0 \leq x \leq 1$). Особенность процесса формирования пленок состоит в том, что в зависимости от условий (температура подложки, скорость распыления аэрозоля, тип подложки) возможно образование различных структур. Для каждого образца полупроводниковой системы CdS-ZnS был проведен анализ морфологии поверхности с помощью атомно силовой микроскопии. При анализе результатов было выявлено, что средняя квадратичная и средняя шероховатости подчиняются некоторым закономерностям. Результаты представлены на рис. 1.

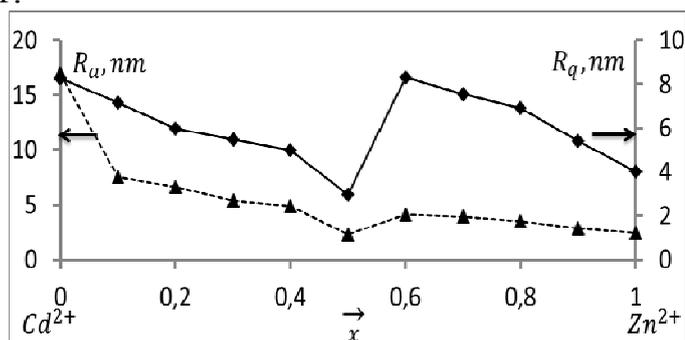


Рис.1. Зависимость средней и средней квадратичной шероховатости в зависимости от качественного состава образца.

Средняя шероховатость (R_a) имеет наименьшее значение для образца ZnS, который не содержит в составе ионы кадмия. Для чистого CdS значения данного параметра возрастают в 7 раз. Для смешанных соединений на АСМ изображениях фазы образца не выделяются отдельные области. Средняя шероховатость для смешанных образцов подобна значению для чистого ZnS. Среднее арифметическое отклонение профиля от средней плоскости имеет образец $Cd_{0,5}Zn_{0,5}S$. Данное значение ниже, чем у чистого сульфида цинка. При рассмотрении средней квадратичной шероховатости (R_q) мы наблюдаем аналогичную картину. Наименьшее значение характерно для образца ZnS. Наибольшее для $Cd_{0,4}Zn_{0,6}S$, наименьшее для промежуточного смешанного раствора $Cd_{0,5}Zn_{0,5}S$.

Рентгеноструктурный анализ показывает, что исследуемые пленки $Cd_xZn_{1-x}S$ ($0 \leq x \leq 1$), являются поликристаллическими и однофазными, а также имеют структуру вюрцита, для твердых растворов преимущественная ориентация кристаллитов меняется от $\langle 002 \rangle$ до $\langle 001 \rangle$.

Раскручивание наночибрилл лимитирует скорость нитрования целлюлозы

Зленко Д.В.^{1,2}, Стовбун С.В.¹

1. Институт химической физики имени Н.Н. Семёнова РАН. Москва.
2. Биологический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова. Москва.

Нитрование — это один из основных путей химической переработки целлюлозы. Нитроцеллюлоза является основой лаков, плёнок, а также используется в производстве взрывчатых веществ. В современной промышленности используется сырьё хлопкового происхождения, в то время как древесная целлюлоза не нитруется в тех же условиях. Проблема использования древесного сырья стоит достаточно остро, так как доступность хлопковой целлюлозы в РФ снижается.

В клеточной стенке макромолекулы целлюлозы комплементарно упакованы в обладающие кристаллической структурой наночибриллы. Каждая наночибрилла состоит из 24 спирально закрученных макромолекул и имеет диаметр ~ 3.5 нм. Наночибриллы, в свою очередь, скручены в микрофибриллы, также имеющие спиральную структуру. В процессе нитрования происходит увеличение объёма макромолекул, что сопровождается раскручиванием наночибрилл и макромолекул в них.

Кинетика нитрования целлюлозы имеет две стадии, с характерными временами порядка десятков секунд и порядка десятка минут. Замедление реакции на второй стадии традиционно объясняют медленной диффузией реагентов внутрь волокна, однако элементарная оценка показывает, что замедление диффузии не объясняет наблюдаемых скоростей нитрования.

Основным нитрующим агентом в стандартной нитрующей смеси является положительно заряженный ион нитрония. Борновская энергия переноса этого иона из нитрующей смеси с $\epsilon \sim 100$, внутрь наночибрилл с $\epsilon \sim 3$ составляет около 150 эВ. Этот барьер способен полностью предотвратить нитрование внутренних областей наночибрилл. С другой стороны, хорошо известно, что целлюлоза набухает в крепких кислотах, и это набухание сопровождается раскручиванием на всех структурных уровнях. Характерные времена набухания целлюлозы совпадают с характерным временем медленной стадии нитрования. В силу скрученности макромолекул целлюлозы в наночибрилах, сила трения, описываемая уравнением Эйлера, делает невозможным простое расхождение макромолекул. По этому единственным мыслимым способом расплетания волокон без нарушения их целостности оказывается их раскручивание.

Таким образом, скорость нитрования целлюлозы лимитирует не диффузия, а процесс супрамолекулярного раскручивания наночибрилл. Использование этой теории позволило сделать верные предсказания и подобрать условия для предобработки древесного сырья, что в свою очередь позволяет использовать его на существующих производственных линиях.

Молекулярная структура растворов тартрата натрия

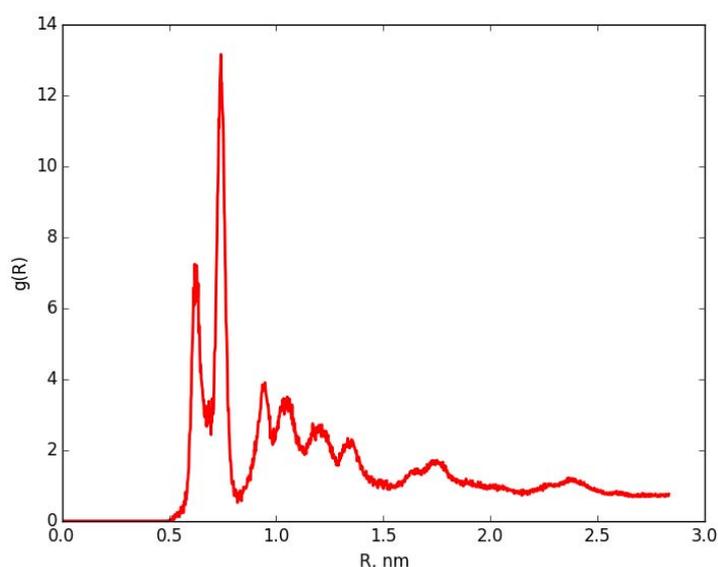
Зленко Д.В.^{1,2}, Стовбун С.В.¹

1. Институт химической физики имени Н.Н. Семенова РАН. Москва.
2. Биологический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова. Москва.

Соль Пастера (тартрат натрия) известна благодаря своей способности самопроизвольно разделяться на энантиомеры в процессе кристаллизации. Методами молекулярной динамики были смоделированы растворы тартрата натрия различной концентрации (0.2, 0.8 и 1.7М).

В МД расчетах для растворов с высокой концентрацией наблюдается агрегация молекул и образование осадка. При этом мы истинные кристаллы в модельных системах не образуются. Молекулы агрегируют нерегулярно, образуя хлопья и тяжи. В низкоконцентрированных растворах наблюдается лишь ограниченная агрегация.

Радиальные функции распределения (РФР), построенные для центров масс ионов тартрата для расчётов концентрированных растворов демонстрируют сложную структуру, соответствующую кристаллоподобной упаковке молекул. Наблюдается система двойных пиков, отстоящих друг от друга примерно как $\sqrt{2}$, $\sqrt{3}$, $\sqrt{4}$ и $\sqrt{5}$, что соответствует кубической решётке. Первые пики соответствуют парам молекул, между которыми нет молекулы воды, в то время как вторые пики соответствуют парам молекул, между которыми есть связующая молекула воды. Отметим, что молекулы со связанной водой и молекулы без таковой образуют независимые кубические решетки, что можно рассматривать как два различных способа кристаллоподобной упаковки.



Радиальная функция распределения, построенная для центров масс молекул тартрата в концентрации 0.8М. Хорошо видна система пиков, соответствующая простой кубической упаковке ионов в пространстве.

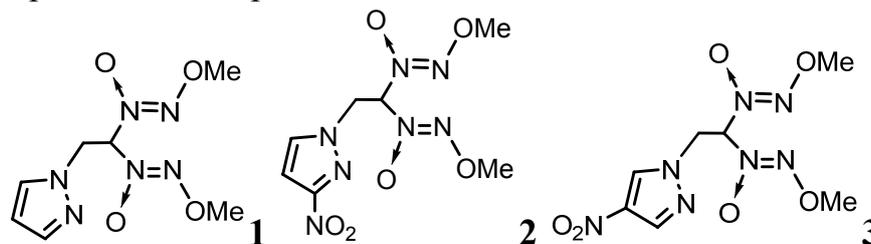
Стандартные энтальпии образования *N*-(2,2-бис(метокси-*NNO*-азокси)этил)пиразола, его 3- и 4-нитропроизводных

Зюзин И.Н.¹, Казаков А.И.¹, Курочкина Л.С.¹, Лемперт Д.Б.¹, Далингер И.Л.²

¹ИПХФ РАН, Черноголовка,

²ИПХФ РАН, Москва

В 2016 г. синтезированы ранее неизвестные пиразолы **1-3** [1]. Стандартные энтальпии образования соединений **1-3** определены на базе измеренных энтальпий сгорания в кислороде.



Соединение	Брутто-формула	ΔH_f° , ккал/моль	
		кр., эксп.	кр., расчет
1	C ₇ H ₁₂ N ₆ O ₄	65.4±1.6	66.9
2	C ₇ H ₁₁ N ₇ O ₆	55.2±0.8	57.0
3	C ₇ H ₁₁ N ₇ O ₆	51.1±1.9	54.8

Энергетические вклады замещения атома водорода в пиразоле, 3- и 4-нитропиразоле на 2,2-бис(метокси-*NNO*-азокси)этильную группу составляют 37.1, 36.8 и 34.9 ккал/моль соответственно. Средняя величина 36.3 ккал/моль может быть рекомендована для расчета ЭО производных *NH*-нуклеофилов (не только пиразолов), образованных замещением атомов водорода при атоме азота на группу CH₂C(N(O)=NOCH₃)₂.

Выполнены расчеты энергетической эффективности пиразолов **1-3** и их полинитрованных аналогов в качестве потенциальных компонентов энергетических материалов.

1. Зюзин И.Н., Супоницкий К.Ю., Далингер И.Л. Хим. гетероцикл. соед. 2017, 53, accepted, Reg. Nr. CHC-3827.

Работа выполнена на средства ИПХФ РАН (тема "Создание высокоэнергетических материалов...") при финансовой поддержке программой N 31 Президиума РАН «Фундаментальные основы технологий двойного назначения...» (тема "Исследование новых подходов к созданию высокоэнергетических соединений повышенной эффективности") и Министерством образования и науки РФ (Федеральная целевая программа по соглашению № 14.613.21.0043 от 10.11.2015).

К структуре 3D-упорядоченных нанокомпозитов на основе опаловых матриц. Малоугловое рассеяние.

Ивичева С.Н., Амарантов С.В., Каргин Ю.Ф.

ИМЕТ РАН, Москва

ИК РАН, Москва

Синтез нанокомпозитов на основе опаловых матриц (ОМ) основан на заполнении порового пространства плотнейшей шаровой упаковки ОМ различными веществами, которое может быть двух видов, это или полное заполнение тетраэдрических (Т-) и октаэдрических (О-) пустот, или преобладающее заполнение Т-пустот в силу их меньших размеров над октаэдрическими. По аналогии с кристаллическими структурами, где заселение тех или иных позиций атомами определяет структуру и свойства кристалла, становится очевидным, что разное заполнение пустот в ОМ будет определять структуру композитов, для изучения которой активно используются методы малоуглового рассеяния (МУР).

Задача экспериментов МУРН и МУРР заключалась в сравнительном определении по измеряемому дифференциальному сечению рассеяния распределение ядерной (или электронной) плотности длин рассеяния внутри неоднородностей исходной ОМ и нанокомпозитов разного состава на основе одинаковых ОМ в зависимости от заполнения Т- и О-пустот. Подразумевалось, что сравнительные экспериментальные данные МУР позволят определить общие характеристические параметры для трехмерных опалоподобных структур, выявить по одномерным кривым МУР возможные корреляции между неоднородностями (размер, предположительно расположение и др.), поскольку во всех исследованных образцах изменяется только один структурный параметр – заполнение порового пространства ПШУ опаловой матрицы без нарушения ее геометрии.

Анализ данных МУР опалоподобных композитов, как многоуровневых систем, был проведен на основе моделирования рассеивающей структуры, а определение параметров распределения рассеивающих неоднородностей – с помощью сравнения модельной кривой рассеяния с экспериментальной.

Не смотря на то, что картины МУР усреднены по ориентациям, а для полидисперсных систем, (которыми фактически являются нанокомпозиты на основе ОМ), и по размерам рассеивающих объектов, полученные сравнительные результаты могут быть полезны для интерпретации экспериментальных данных МУР любых 3D-опалоподобных материалов.

Авторы выражают особую признательность А.С. Иванову (ILL, Гренобль).

Получение трехмерных нанокompозитов на основе опаловых матриц различного функционального назначения при обработке спиртами в сверхкритических условиях

Ивичева С.Н., Каргин Ю.Ф.
ИМЕТ РАН, Москва

Выбор элементов и соединений, вводимых или синтезируемых в пустотах опаловых матриц (ОМ) в условиях обработки спиртами в сверхкритических (СК) условиях, обусловлен интересом к упорядоченным опалоподобным структурам, которые могут быть заполнены магнитными, оптически контрастными, люминесцентными материалами, определяющие функциональные свойства 3D нанокompозитов.

Изучены продукты окислительно-восстановительных реакций при получении нанокompозитов на основе ОМ и металлических наночастиц в СК условиях изопропилового спирта. Исследовано взаимодействие солей и оксидов различных элементов (Au, Pt, Pd, Cu, Ag, Zn, Fe, Ni, Co, Mn, Eu и др. РЗЭ, Ru, Sb, Bi, Te и др.), а также смешанных оксидов импрегнированных в ОМ с изопропанолом в СК-области. Экспериментально показаны возможности образования металлических и гетерометаллических наночастиц, твердых растворов, интерметаллидов подгруппы железа, халькогенидов висмута и висмутидов металлов [1-3].

Разработаны способы синтеза мезопористых аэрогелей легированных РЗЭ в пустотах 3-D опалоподобных структур в СК условиях изопропанола с целью объемного заполнения пустот плотнейшей шаровой упаковки ОМ.

На основании экспериментальных данных (РФА, ЯМР спектроскопии, ГЖХ, ГХ, ИК и др.), термодинамических расчетов и количественной оценки выхода продуктов реакций доказано, что в СК условиях при каталитическом дегидрировании изопропилового спирта до ацетона образуется водород. Катализаторами процесса дегидрирования спиртов выступают ультрадисперсные оксиды d-элементов, введенные в поровое пространство упорядоченной ОМ, которые в замкнутой системе эксперимента восстанавливаются водородом до металлов.

Показаны условия СК сушки легированных РЗЭ гелей при обработке 3D упорядоченных нанокompозитов на основе ОМ.

[1] С.Н.Ивичева, Ю.Ф.Каргин, Е.А.Овченков, Ю.А.Кокшаров, Г.Ю.Юрков. // Физика твердого тела. 2011. Т.53. №6. С.1053.

[2] Ивичева С. Н., Каргин Ю. Ф., Шворнева Л. И., Куцев С. В., Юрков Г. Ю. // Неорганические материалы. 2012. Т.48. № 3, с.346.

[3] Ivicheva S.N., Kargin Yu. F., Shvorneva L. I., Ivanov V. K., Popkov O. V., Yurkov G. Yu. // Topics in Chemistry and Material Science, Vol. 6 (2011) P. 193.

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

Казак В.О., Панкина Г.В., Чернавский П.А., Лунин В.В.

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

Синтез Фишера-Тропша (СФТ) является наиболее привлекательным методом получения жидкого топлива из возобновляемых источников. [1] К железосодержащим катализаторам СФТ проявляется особый интерес, поскольку они имеют ряд преимуществ. Калий относится к наиболее распространенным химическим промоторам для промышленных железосодержащих катализаторов СФТ. Считается, что он усиливает хемосорбцию СО и подавляет хемосорбцию Н₂ за счет электронно-донорных свойств иона калия. [2] Промотирующая роль калия в процессе приготовления Fe-нанесенных катализаторов является предметом дискуссий.

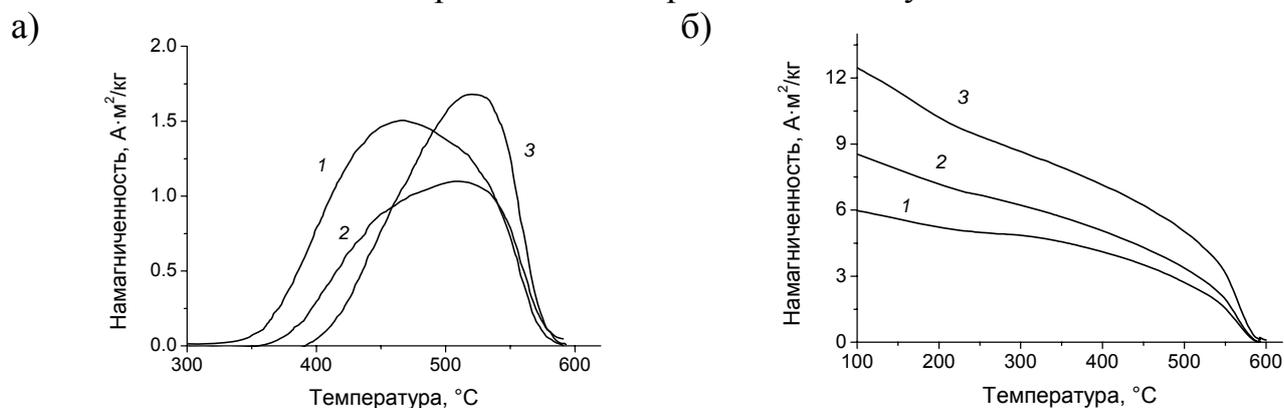


Рис. 1. Зависимость удельной намагниченности от температуры в процессе прокаливания в потоке аргона (а) и термомагнитная зависимость после прокаливания (б) (1 – Fe/Syb, 2 – Fe1K/Syb и 3 – Fe2K/Syb).

В настоящей работе был исследован процесс приготовления железонанесенных катализаторов и изучено влияние калия на происходящие при этом процессы. Показано, что добавка калия заметно увеличивает температуру разложения нитрата железа и температуру перехода гематита (Fe₂O₃) в магнетит (Fe₃O₄). Установлено также, что доля магнетита увеличивается с увеличением содержания калия.

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. Pendyala V.R.R., Graham U.M., Jacobs G., Hamdeh H.H., Davis B.H. // *Catal. Lett.* 2014. V. 144. P. 1704.

Спектральные особенности излучения метано-кислородных пламён в условиях проникновения через препятствия. Возможности метода 4D спектроскопии

Виноградов А.Н.¹, Калинин А.П.², Родионов А.И.¹, Родионов И.Д.³, Родионова И.П.³, Рубцов Н.М.⁴, Трошин К.Я.³, Цветков Г.И.⁴ Черныш В.И.⁴

1. ЗАО «НТЦ «Реагент», г. Москва

2. ИПМех РАН, г. Москва

3. ИХФ РАН, г. Москва

4. ИСМАН РАН, Московская область, г. Черноголовка

При изучении скоростной съемки распространения пламени смеси 15.4 % CH₄ + 30.8 % O₂ + 46 % CO₂ + 7.8 % Kr через воронку было установлено, что после инициирования воспламенения искровым разрядом "голубой" фронт пламени (ФП) распространяется слева направо и достигает препятствия, затем возникает вторичный "желтый" ФП. Это означает, что степень превращения в "голубом" ФП, и активные промежуточные продукты горения метана после прохождения пламенем препятствия инициируют распространение "жёлтого" ФП. Отметим, что голубой цвет пламени обусловлен излучением радикалов СН (431 нм) и, возможно, СН₂O (470 нм), желтый цвет горячего пламени вызван излучением возбуждённых атомов Na или недостатком окислителя, т.е. образованием сажи. Это означает, что в экспериментах по прохождению пламён через препятствия реализуется возможность разделить в пространстве эти два макрокинетических процесса.

Наряду со скоростной киносъёмкой регистрацию процесса горения проводили методом 4D спектроскопии (гиперспектральные измерения - регистрируются: 1 – время, 2 – длина волны, 3 – интенсивность спектра на данной длине волны, 4 – координата излучающего фрагмента источника света) через боковую поверхность кварцевого реактора. Методом 4D спектроскопии было установлено, что после препятствия реализуется высокотемпературный механизм горения метана, сопровождающийся возбуждением атомных линий щелочных металлов. С использованием 4D спектроскопии, комбинированной со скоростной цветной киносъемкой, установлено, что радикалы С₂ в регистрируемых количествах и основное тепловыделение в процессе наблюдаются после прохождения пламенем первого препятствия, т.е. после турбулизации газового потока. Полученный результат означает, что использованная методика эксперимента позволяет разделить во времени и пространстве "холодное" и "горячее" пламёна в одном эксперименте. Кроме того, полученные результаты важны для решения проблем безопасности взрыва для объемов со сложной геометрией.

Экспресс метод оценки грибостойкости полимерных материалов.

Калинина И.Г., Гумаргалиева К.З., Казарин В.В., Семенов С.А.
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, РАН, г. Москва

Цель исследования: установить корреляцию адгезионных характеристик микроскопического гриба *Aspergillus niger* и интенсивности его роста на различных полимерных материалах, получить аналитические модели, связывающие эти характеристики и позволяющие оценить грибостойкость материалов по результатам экспериментального определения адгезии спор. Грибостойкость оценивается, как правило, по интенсивности роста грибов на образцах и ее характеристикой служит величина M (балл) условной бальной шкалы, соответствующей определяемым визуально признакам роста грибов или по максимальной величине сухой удельной биомассы микроорганизма на материале (m_{∞} , мкг/см^2). Известно, что биоразрушение полимерных материалов, как следствие взаимодействия микроорганизмов с полимерной поверхностью, начинается с адгезии спор микроорганизмов (адгезированные клетки с помощью выделяемых экзоферментов или других низкомолекулярных веществ действуют как агрессивные биоагенты). Поэтому количественные параметры адгезии, в свою очередь, являются определяющими для скоростей биообращения (накопления биомассы) и биоразрушения. Количественными параметрами, характеризующими процесс адгезии, служат число адгезии $\gamma_F, \%$ (доля конидий, оставшихся на образце после центрифугирования) и эффективная константа скорости формирования сил адгезии. Предельным γ_{∞} считали значения γ , которое не изменяется в данном силовом поле независимо от времени выдерживания конидий на образце и центрифугирования.

Работа посвящена определению характера связи между количественными параметрами процессов адгезии и роста спор микроскопического гриба *Aspergillus niger* на поверхности полимерных материалов. Обработку экспериментальных данных проводили при помощи программы STATISTICA 6.1. Проведен корреляционный анализ с использованием непараметрических критериев. Анализ адгезионных и кинетических данных показал существование прямой связи максимального числа адгезии с характеристиками роста грибов M и m_{∞} , т.к. коэффициенты ранговой корреляции Спирмена между этими величинами равны 1. Константа скорости адгезии - k также достаточно сильно коррелирует с M и m_{∞} , о чем свидетельствуют коэффициенты Спирмена этих пар величин, составляющие 0,9. Наличие тесной связи рассматриваемых характеристик позволяет прогнозировать грибостойкость материала по экспериментально полученным значениям γ_{∞} и k , используя математические модели, отражающие парные зависимости соответствующих переменных. В работе определены модели, отражающие зависимости m_{∞} от характеристик адгезии, полученные методом наименьших квадратов, с использованием уравнения экспоненциального роста, наиболее подходящего для аппроксимации экспериментальных данных.

Значения коэффициентов детерминации свидетельствуют о том, что модель, связывающая m_{∞} и γ_{∞} точнее, чем модель связи m_{∞} и γ_{∞} описывает экспериментальные данные и, следовательно, может иметь, большее практическое значение. Для моделирования связи порядковой переменной M с характеристиками адгезии, введена бинарная переменная, принимающая значение 0 при $M \leq 3$ или 1 при $M > 3$. Зависимость бинарной переменной от одного или нескольких предикторов можно оценить при помощи модели логистической регрессии, которая выражается уравнением или графиком непрерывной функции со значениями на отрезке $[0,1]$ и применяется для предсказания вероятности возникновения некоторого события. В данном случае, этим событием является то, что введенная переменная примет значение 1, при этом интенсивность роста грибов M на материале превысит 3. Такая модель наиболее пригодна для оценки грибостойкости материалов, т.к. в настоящее время интенсивность роста грибов, соответствующая баллу 3 установлена Государственными стандартами, как максимально допустимая. Если рост грибов не превышает этот балл, то материал считают грибостойким.

Спектры ИК НПВО и строение комплекса $\text{H}^+(\text{DMCO})_2$ в Нафине

Карелин А. И., Каюмов Р. Р., Сангинов Е. А., Добровольский Ю. А.
ИПХФ РАН, Черноголовка

Согласно электрохимическим данным, мембран из Нафина в низкотемпературных топливных элементах осложняется существенной зависимостью протонной проводимости от температуры и влажности. В то время как пластификация мембран диметилсульфоксидом (ДМСО) способствует сохранению достаточно высокой проводимости в условиях низкой влажности. Характер взаимодействия ДМСО с мембранами Нафина на молекулярном уровне до сих пор не анализировался, хотя выяснение природы ион – молекулярных и межмолекулярных взаимодействий в этих мембранах представляет научный и практический интерес. К числу наиболее эффективных средств изучения таких взаимодействий относятся методы колебательной спектроскопии. В представленной работе исследование было проведено с применением метода спектроскопии ИК НПВО. Содержание ДМСО/ H^+ пластификатора варьировалось в широких пределах: от 1,2 до 13,3. Спектры мембран регистрировали в диапазоне $50 - 4000 \text{ см}^{-1}$. Установлено, что пластификация мембраны сопровождается появлением полосы средней интенсивности с двумя максимумами $780, 853 \text{ см}^{-1}$ в спектре. Обнаруженная полоса была отнесена к валентному колебанию $\nu(\text{SO})$ протонного комплекса $\text{H}^+(\text{DMCO})_2$. Ее расщепление вызвано понижением симметрии комплекса в электрическом поле аниона $-\text{SO}_3^-$. Показано, что молекулы ДМСО, не включенные в состав комплекса, образуют между собой ассоциаты, подобные тем, что образуются в жидком растворителе. Аналитическим признаком ассоциации служит слабая широкая полоса диполь – дипольных взаимодействий, наблюдающаяся в длинноволновой области спектра при 86 см^{-1} .

Сдвиг зон на гетерогранице полупроводниковых соединений A_3B_5 .

А.А. Карпушин

Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова, Новосибирск.

Полупроводники A_3B_5 и их гетероструктуры широко используются в микро и наноэлектронике. В частности в квантовых каскадных лазерах, инфракрасных детекторах, различных транзисторах, однофотонных лавинных фотодиодах и т.д. Среди наиболее важных свойств, определяющих возможности и эффективность устройств на базе гетероструктур, является сдвиг краев зон на гетерогранице. В связи со сложностью экспериментального определения этого сдвига, важную роль играют теоретическое исследование электронной структуры полупроводниковых гетерограниц и сдвигов зон. Для изучения сдвига зон гетеропереходов были разработаны как модельные теории [1], так и теории на основе первых принципов. Первопринципные расчеты, связанные с большим объемом вычислений, не оправдали возлагавшихся на них надежд из-за произвола в выборе базисных функций и потенциала [2]. Модельные теории, как правило, основаны на методе сильной связи в подходе, предложенном Хариссоном [3] и как правило требуют подгонки параметров Гамильтониана сильной связи под экспериментальные данные. Ранее в работе [4] было показано, что при расчете электронной структуры полупроводников методом сильной связи необходимо учитывать изменение области локализации валентных электронов атомов при встраивании их в кристалл. Учет этого позволяет самосогласованно находить из первых принципов параметры Гамильтониана сильной связи на базе хорошо известных атомных параметров без подгонки под экспериментальные данные.

В настоящей работе в рамках этого метода без использования подгоночных параметров в приближении ближайших соседей рассчитана локальная электронная структура и сдвиг краев зон на гетерогранице полупроводников A_3B_5 .

[1] K. Shim, H. Rabitz, *Apl. Phys. Lett.* v 80, no 24 pp4543-4545 (2002)

[2] P.W. A. Harrison, "Electronic Structure and the Properties of Solids", 1980, Freeman and Company

[3] H. Nakan Gurel et al. *Computational Materials Science* 33 (2005) 269–275

[4] А.А. Карпушин, А.Н. Сорокин, *Письма ЖЭТФ* v 99, No. 6, pp. 378–381(2014).

Радиационно-химический синтез теломеров тетрафторэтилена в хлорсиланах и их применение

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

Проведен радиационно-химический синтез (гамма-излучение ^{60}Co) теломеров тетрафторэтилена (ТФЭ) в растворах диметилдихлорсилана (ДМДХС) и триметилхлорсилана (ТМХС). Исследованы кинетика, механизм процесса и свойства продуктов реакции. Показано, что эффективнее процесс теломеризации протекает в ДМДХС. Для завершения процесса требуются небольшие дозы облучения 3-5 кГр. Образующиеся теломеры имеют большую длину цепи по сравнению с теломерами в ТМХС. Это объясняется различной реакционной способностью ДМДХС и ТМХС и активностью радикалов, образующихся под действием γ -излучения и инициирующих реакцию теломеризации. Теломеры, синтезированные в этих телогенах, представляют собой полупрозрачные коллоидные растворы. В зависимости от исходной концентрации мономера в растворах длина цепи теломеров, полученных в ДМДХС составляет $\sim 35-70$ звеньев ТФЭ, а в ТМХС $\sim 20-30$ звеньев ТФЭ. Молекулярное строение теломеров ТФЭ изучено методом ИК-спектроскопии. Продемонстрирована возможность использования синтезированных теломеров для получения фторсодержащих стеклопластиков. Наличие активных силановых концевых групп обеспечивает лучшую адгезию теломера к подложке. Введение небольших количеств (~ 3.5 мас. %) полученных теломеров в алюмоборосиликатную стеклоткань позволяет получить фторсодержащий стеклополимерный материал, обладающий высокой степенью гидрофобности.

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

Кичигина Г.А., Куц П.П., Кирюхин Д.П. // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. №2. С. 103.

Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Бузник В.М. // Высокомолек. соед. А. 2013. Т. 55. №11. С. 1321.

Лёгкое протекание «запрещённой» правилами Вудворда-Хоффмана термической реакции $[2\pi+2\pi]$ -циклоприсоединения 4-фенил-1,2,4-тризолин-3,5-диона с адамантилиден-адамантаном

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

Обнаружено резкое различие во влиянии полярности растворителей на скорость реакции $[2\pi+2\pi]$ -циклоприсоединения 4-фенил-1,2,4-тризолин-3,5-диона (ФТАД) с адамантилиден-адамантаном (Ад=Ад) по сравнению с реакцией $[2\pi+2\pi]$ -циклоприсоединения тетрацианоэтилена (ТЦЭ) с алкилвиниловыми эфирами. Для реакций $[2\pi+2\pi]$ -циклоприсоединения с участием ТЦЭ наблюдается увеличение скорости в тысячи раз при переходе от неполярного бензола к полярным растворителям. Для реакций $[2\pi+2\pi]$ -циклоприсоединения с участием ФТАД скорость реакции в неполярном бензоле больше, чем в полярных ацетонитриле и диметилформамиде. Обсуждаются возможные причины такого различия.

Конверсия пиролизных смол, образующихся при сверхadiaбатической газификации древесины, в горючий газ

*Кислов В.М., Глазов С.В., Гончаров Е.А., Цветкова Ю.Ю., Пилипенко Е.Н.,
Салганская М.В.*
ИПХФ РАН, г. Черногловка

Процесс газификации рассматривается в качестве наиболее рационального пути использования твердых низкосортных топлив, в частности, биомассы. В образующихся продуктах газификации биомассы всегда присутствуют пары воды, а также пиролизные смолы – органические продукты пиролиза. Из-за способности конденсироваться смолы представляют угрозу для используемого с газификатором оборудования, так как могут замедлять или блокировать работу турбин и двигателей, вызывать загрязнения и засорения магистралей [1, 2]. Одним из перспективных способов очистки образующегося при газификации биомассы газа является окислительная конверсия пиролизных смол.

Эксперименты по окислительной конверсии продуктов газификации проводили в кварцевом реакторе-газификаторе, подробно описанном в работе [3]. Конверсию продуктов газификации древесины осуществляли в верхней части реактора-газификатора, при подаче туда небольшого количества воздуха для парциального окисления углеводородов (смол).

Экспериментально установлено, что при конверсии продуктов газификации древесины с исходной теплотой сгорания газовой компоненты 2.2-2.5 МДж/м³ за счет конверсии пиролизных смол можно повысить теплоту сгорания газа до 4.1-4.3 МДж/м³. Максимальная степень конверсии смол при этих условиях составляла 77-80%, а химический КПД газификации – 55-60%.

Процесс конверсии чувствителен к содержанию смол продуктах газификации и требует строго контроля подаваемого количества воздуха.

Работа выполнена при поддержке программ Президиума РАН

ЛИТЕРАТУРА

1. Колеров Л.К. Газомоторные установки. М-Л: Машгиз, 1951, 240 с.
2. Зысин Л.В., Кошкин Н.Л., Орлов Е.И. и др. Исследования работы дизеля и газогенератора, перерабатывающего растительную биомассу. // Теплоэнергетика, №1, 2002, с. 14-18.
3. Кислов В.М., Глазов С.В., Салганский Е.А. и др. Газификация угля смесью воздуха и СО₂ в режиме фильтрационного горения. // Физика горения и взрыва, 2016, т.52, №3, с.72-78.

Высокотемпературная рентгенография карбида бора: исследование изменений структурных характеристик

Ковалев И.Д., Коновалихин С.В., Пономарев В.И., Мингазов А.И.
ИСМАН, Черноголовка

Карбид бора обладает уникальными свойствами, важным для эксплуатации изделий из карбида бора является влияние температуры на кристаллическую структуру и наличие фазовых переходов. Теоретически предсказано существование фазового перехода у карбида бора состава $B_{12}C_3$ вблизи 717 К. Позднее это было экспериментально подтверждено методом дифференциальной сканирующей калориметрии. По данным квантово-химических расчетов низкотемпературная фаза является моноклинной, а высокотемпературная – гексагональной.

С целью обнаружения структурных изменений карбида бора при изменении температуры нами проведены рентгеноструктурные исследования (РСИ) кристаллов карбида бора состава $B_{12}C_3$ и $B_{13}C_2$ в диапазоне температур 298-1070 К. Поликристаллы составов $B_{13}C_2$ и $B_{12}C_3$ были получены методом магнийтермического СВС. РСИ проводились на дифрактометре ARL X'TRA с высокотемпературной камерой НТК2000. Параметры ячейки рассчитаны методом Ритвельда.

В результате было установлено, что температурная зависимость объема ячейки аппроксимируется двумя прямыми линиями, пересекающимися в точке 719 К у кристаллов состава $B_{12}C_3$ и 709 К для $B_{13}C_2$. Изменение угла наклона вблизи температуры фазового перехода указывает на изменение КТР вблизи этой точки. Обнаружено увеличение КТР кристаллов обоих составов при температуре выше 720 К.

Параметры элементарной ячейки кристаллов $B_{12}C_3$ при комнатной температуре до начала нагрева ($a = 5.601$, $c = 12.076$ Å, $V = 328.1$ Å³) и после охлаждения ($a = 5.601$, $c = 12.076$ Å, $V = 328.1$ Å³) одинаковы. У кристаллов $B_{13}C_2$ различие параметров больше. До начала нагрева $a = 5.626$, $c = 12.240$ Å, $V = 335.6$ Å³; после охлаждения: $a = 5.625$, $c = 12.227$ Å, $V = 335.0$ Å³.

Таким, образом, экспериментально подтверждено наличие фазового перехода при 710-720 К у кристаллов карбида бора. Установлено, что фазовый переход является обратимым. Показано, что фазовый переход сопровождается изменением коэффициента теплового расширения карбида бора. Впервые выявлена анизотропия КТР кристаллов карбида бора состава $B_{13}C_2$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-38-00103).

Сенсоры с высокой чувствительностью детектирования паров толуола на основе фотонных кристаллов

А.А. Козлов, С.Д. Абдуллаев, А.С. Аксенов, В.Р. Флид

Московский технологический университет (ИТХТ), г. Москва

Трехмерные периодические структуры («фотонные кристаллы»), на основе полимерных наночастиц, могут применяться в качестве сенсоров для различных веществ. Детектирование осуществляется по спектральному сдвигу отраженного сигнала от поверхности такого кристалла, при взаимодействии его с детектируемым веществом. Кристалл, состоящий из монодисперсных полистирольных наночастиц размерами (160 – 280 нм) позволяет наблюдать спектральные сдвиги в видимой области (410 – 570 нм). Фотонный кристалл (ФК) помещался в замкнутый объем с парами толуола для определения предела обнаружения по визуально наблюдаемому спектральному сдвигу от поверхности ФК. Время детектирования составляло 30 – 60 сек. Чувствительность детектирования составляло около $2 \cdot 10^{-6}$ моль/л в системе воздух – толуол. Для повышения чувствительности при обнаружении токсичных ароматических углеводородов в газовой фазе, в частности, толуола, в газовую смесь вводился компонент в виде неполярного углеводорода (н-октана). По отношению к материалу ФК – полистиролу, он имел меньшее значение адсорбции, что уменьшало вероятность набухания и растворения ФК.

Эксперимент проводился следующим образом. В колбу объемом 0,65л вначале на дно вводили н - октан в количестве $7 \cdot 10^{-5}$ г, что составляло концентрацию $9,5 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Следом на эту каплю наносили 10 мкл толуола в количестве $8,7 \cdot 10^{-6}$ г, что составляло $1,4 \cdot 10^{-7}$ моль/л. (Количество толуола составило максимальное разовое ПДК в рабочей зоне). ФК был подвешен в центре колбы. После воздействия испарившейся смеси на кристалл в течение 30 сек был проведен визуальный осмотр ФК. Был обнаружен спектральный сдвиг кристалла (Рис.1). Отсюда был сделан вывод об уменьшении предела обнаружения толуола в газовой фазе в системе воздух – н-октан – толуол ($1,4 \cdot 10^{-7}$ моль/л) по сравнению с системой воздух – толуол ($20 \cdot 10^{-6}$ моль/л) приблизительно на порядок.

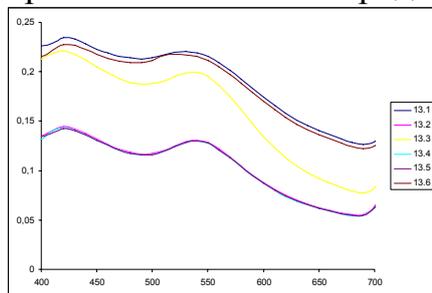


Рис.1 Спектры отраженного сигнала ФК при нанесении толуола

1. Иванов А.В., Козлов А.А., Абдуллаев С.Д., Корешкова А.Н., Грицкова И.А., Золотов Ю.А. /Тез. докл. IV Респ. конф. «Аналитика РБ-2015», Минск, 15–16 мая 2015 г. С. 53.

Описание фотоэлектронных процессов на границе «полиэлектrolит - полупроводниковая подложка» при фото- и электростимуляции адсорбции полиэлектролитов

Козловский А.В., Стецюра С.В.

ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского», Саратов

Ранее нами было показана возможность контроля шероховатости, однородности, а также создания градиента толщины и свойств полиэлектролитных покрытий на планарных кремниевых структурах [1-2]. Это реализуется за счет контролируемого изменения поверхностного потенциала полупроводника при облучении его светом оптического диапазона или приложении постоянной разности потенциалов вдоль поверхности подложки во время адсорбции полиэлектролита из водного раствора.

В данной работе проведен эксперимент по адсорбции молекул синтетического полимера полиэтиленimina (ПЭИ, $M_r=25$ кДа) при приложении электрического поля как вдоль, так и перпендикулярно поверхности Si/SiO₂, а также при освещении Si в процессе адсорбции. Характеризация гибридных структур проводилась методами АСМ и Кельвинзондовой силовой микроскопии. Для приложения электрического поля вдоль поверхности во время адсорбции на предварительно очищенной пластине Si были созданы методом магнетронного распыления изолированные от раствора коррозионностойкие контактные площадки.

Показано, что фотостимулированная адсорбция приводит к изменениям толщины и шероховатости монослойного органического покрытия до 30% в области освещения, а дополнительное приложение электрического поля к полупроводниковой подложке перпендикулярно поверхности в зависимости от полярности и напряженности может, как значительно усилить этот эффект, так и привести к его исчезновению. В случае «продольного» электрического поля освещение может, как ослаблять, так и усиливать итоговый градиент толщины органического покрытия в зависимости от типа проводимости полупроводника и состояния его поверхности. Таким образом, показано, что, принимая во внимание электростатические механизмы, возможно смоделировать и использовать для эффективного управления процессами формирования полиэлектролитных слоев такие внешние факторы как оптическое излучение (как более «мягкое» воздействие) и внешние электрические поля, в качестве более «жесткого» модифицирующего фактора. Исследования проведены при поддержке РФФИ (грант № 16-08-00524_а).

[1] Стецюра С.В., Буланов М.С., Козловский А.В., Маляр И.В. // Нано- и микросистемная техника, 2017, №2, С. 85-92

[2] Стецюра С.В., Козловский А.В. // ПЖТФ, 2017, 43(6), С. 15-22

Описание процессов токопереноса на границе структур «органическое покрытие - полупроводниковая подложка», полученных при фотостимулированной адсорбции

Козловский А.В., Маляр И.В., Стецюра С.В.
ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского», Саратов

Полиэлектролитные молекулы, имеющие эффективный заряд в водном растворе, широко применяются для модификации свойств различных поверхностей [1], в том числе и полупроводников [2]. В случае использования полупроводниковой подложки возможна настройка этих свойств при помощи внешних воздействий. Однако в этом случае необходимо иметь представление о механизмах проводимости и токопереноса для конкретной структуры.

В работе исследовались структуры Si/SiO₂/полиэтиленмин (ПЭИ), полученные как при фотостимулированной адсорбции ПЭИ из раствора, так и при отсутствии освещения. Методом зонда Кельвина с использованием сетчатого электрода измерялись работа выхода электронов (РВЭ) и ее изменение при освещении до и после адсорбции ПЭИ. Получено, что указанное изменение РВЭ для структур на основе Si с различным типом проводимости различается при освещении не только качественно (РВЭ для n-Si уменьшается, для p-Si — увеличивается), но и количественно, несмотря на примерно одинаковую концентрацию примеси в Si. После нанесения ПЭИ ситуация меняется — РВЭ из Si уменьшается вне зависимости от типа его проводимости, но большие по модулю изменения РВЭ при освещении наблюдаются у структур на основе p-Si. Мы предполагаем, что эти различия связаны с перезарядкой поверхностных электронных состояний (ПЭС), различным воздействием ПЭИ на область пространственного заряда в Si n- и p-типов, а также с различной эффективностью процессов туннелирования электронов из Si в SiO₂ и на границу SiO₂/ПЭИ, стимулированных освещением и полем, создаваемым зарядом ПЭИ.

Результаты могут использоваться при контроле с помощью освещения или чередования вдоль поверхности Si областей p- и n-типов плотности адсорбированных поверх слоя ПЭИ отрицательно заряженных нанобъектов (наночастиц, фрагментов ДНК, ферментов и т. п.), поскольку на этот процесс определяющее влияние оказывает эффективный заряд поверхности Si и соотношение РВЭ с поверхности адсорбируемых объектов и подложки.

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

[1] Szilagyı I., Trefalt G., Tiraferri Al. et al. // *Soft Matter*, 2014, V. 10, P. 2479–2502

[2] Стецюра С.В., Козловский А.В. // *ПЖТФ*, 2017, 43(6), С. 15-22

Структурные аспекты взаимодействия водорода со сплавами Pd-Ag и Pd-In-Ru.

Вяткин А.Ф., Волков В.Т., Колчина А.С.
ИПТМ РАН, г.Черноголовка

Ранее нами было установлено, что равновесные и кинетические закономерности взаимодействия водорода со сверхтонкими (1-50 нм) пленками сплавов Pd-Ag существенно зависят от микроструктуры, сформированной на начальных стадиях роста пленок (размер зерна, ширина приграничных межзеренных областей и др.). В данной работе отмеченные выше закономерности были экспериментально наблюдаемы и в относительно толстых (10 - 45 мкм) пленках сплавов Pd-Ag и Pd-In-Ru, используемых в качестве мембранных материалов в процессах получения водорода высокой степени чистоты и произведенных методами прокатки с высокими степенями деформации. В частности, показано, что растворимость водорода в этих сплавах при комнатной температуре тем выше, чем выше температура отжига прокатанных сплавов, в то время как диффузионная подвижность водорода в сплавах Pd-Ag практически не зависит от температуры отжига, а для сплавов Pd-In-Ru существенно снижается с ростом температуры отжига. Отмеченные выше закономерности связываются с особенностями микроструктуры сплавов, формируемой при отжиге прокатанных сплавов. Микроструктура тонких пленок сплавов палладия Pd-Ag и Pd-In-Ru, сформированная в результате прокатки с большими степенями деформации и последующего отжига в широком интервале температур (450 - 900°C), во многом определяет параметры взаимодействия водорода с ними при комнатной температуре. Формирование микроструктуры сплавов с большими размерами зерен для обоих сплавов приводит к росту растворимости водорода в них, при этом изменение соотношения величины объема зерна и площади границ зерен в сплавах Pd-Ag, сопровождающее отжиг в указанном интервале температур, не приводит к изменению константы выделения водорода. В то же время в сплаве Pd-In-Ru с ростом температуры отжига прокатанных образцов происходит уменьшение величины константы выделения, что может быть связано с перераспределением легирующих примесей сплава между объемом зерна и границами зерен. Таким образом для получения сплавов с большой водородопроницаемостью необходимо сформировать микроструктуру, которая содержит крупные зерна, а химический состав объема зерна характеризуется высокой диффузионной подвижностью водорода.

Влияние электрического поля на проводимость графеновых флейков с примесями

Конобеева Н.Н.¹, Скворцов Д.С.¹, Белоненко М.Б.^{1,2}

1. Волгоградский государственный университет, Волгоград
2. Волгоградский институт бизнеса, Волгоград

В настоящее время большой интерес представляет вопрос диагностики примеси с точки зрения большого спектра практических применений в различных сферах человеческой деятельности. В данной работе мы предлагаем методику обнаружения примеси с помощью графена [1], уникальные свойства которого привлекают к нему пристальное внимание исследователей. Используемые в современных экспериментах образцы графена получаются путем микромеханического скалывания с поверхности графита, их называют флейками, хлопьями или чешуйками. Отметим, что подобный способ получения снижает стоимость образцов.

Обнаружение примеси может быть проведено не только по баллистической проводимости, но и с помощью туннельного эффекта.

В настоящей работе на основании прыжкового гамильтониана для электронов графена с помощью прямой его диагонализации была получена плотность состояний графеновых флейков (рис.1).

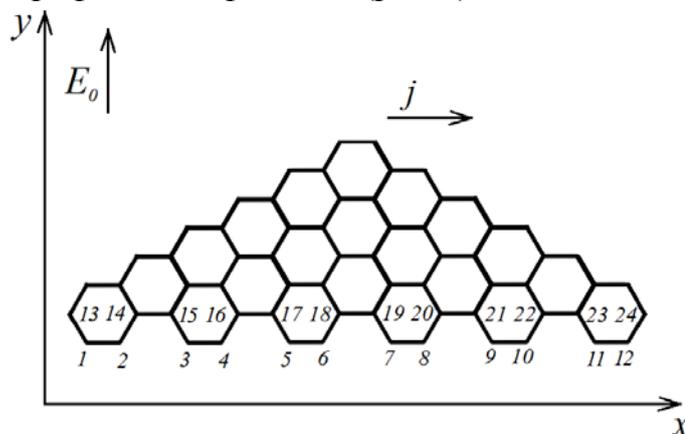


Рис. 1. Геометрия задачи.

На основе плотности состояний вычислялся туннельный ток контактов флейков с металлом и квантовыми точками. Исследовано влияние постоянного электрического поля на вольт-амперную характеристику контактов в случае разных размеров флейков и места адсорбции примеси.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 16-32-00230).

Список литературы

Partoens, B. & Peeters, F. M. //Phys. Rev. B. 2006. V. 74. P. 075404.

Влияние многоуровневых примесей на динамику двумерных предельно коротких оптических импульсов в германене

Конобеева Н.Н.¹, Скворцов Д.С.¹, Белоненко М.Б.^{1,2}

1. Волгоградский государственный университет, Волгоград
2. Волгоградский институт бизнеса, Волгоград

Рассмотрены уравнения Максвелла для электромагнитного поля, распространяющегося в германене с многоуровневыми примесями. Получено эффективное уравнение на вектор-потенциал электромагнитного поля, которое было решено численно. Выявлена зависимость формы импульса от параметров энергетического спектра примесей.

В данной работе исследуется динамика двумерных электромагнитных импульсов, распространяющихся в германене с многоуровневыми примесями, в которых возможны переходы между зоной проводимости и уровнями примеси. Германен – материал, состоящий из одного слоя атомов германия в гексагональной решетке [1] подобно графену. Как показывают результаты исследований, величина спин-орбитального взаимодействия для германена в 10000 раз больше, чем для графена. Это обстоятельство вызывает значительное увеличение величины щели в спектре, что в итоге приводит к изменению динамики предельно коротких импульсов в такой среде.

Гамильтониан для германена [2] записывался с использованием блочных матриц и в случае двухуровневой примеси имеет следующий вид:

$$H = \begin{pmatrix} -0.5\sigma\xi\Delta_{SO} + 0.5\Delta_z & v(\xi p_x - ip_y) & 0 & V_1 \\ v(\xi p_x + ip_y) & 0.5\sigma\xi\Delta_{SO} - 0.5\Delta_z & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_1 & W_1 \\ V_1 & 0 & W_1 & \varepsilon_2 \end{pmatrix} \quad (1)$$

здесь ξ - знак долины для двух дираковских точек, v - скорость дираковских электронов, (p_x, p_y) – квазиимпульс электронов, Δ_{SO} – величина спин-орбитального взаимодействия для германена, Δ_z – потенциал на одном узле решетки, ε_i – энергия электрона локализованного на i -м уровне примеси, V_1 - интеграл перескока с примесного уровня на одну из подрешеток германена, W_1 – энергия перехода между 1 и 2 уровнями примеси.

Работа поддержана Министерством образования и науки РФ (проект № МК-4562.2016.2). Численное моделирование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания (проект № 2.852.2017/ПЧ).

Список литературы

- [1] Davila, M.E., Xian, L., Cahangirov, S., Rubio, A., Le Lay, G. // New Journal of Physics. 2014. V. 16. P. 095002.
- [2] Ezawa M.// J. Phys. Soc. Jpn. 2015. V. 84. P. 121003.

Влияние гидростатического давления, температуры и среды на скорость реакции Дильса-Альдера между 9,10-дигидроксиметилантраценом и малеиновым ангидридом

Корнилов Д.А., Киселев В.Д., Аникин О.В.
К(П)ФУ, г. Казань

Нами впервые были получены данные по скорости реакции Дильса-Альдера между 9,10-дигидроксиметилантраценом и малеиновым ангидридом в ряде растворителей при разных температурах и давлениях [1].

Активность замещенных антраценов в реакции с малеиновым ангидридом уменьшается в следующем порядке: 9,10-диметилантрацен > 9,10-дигидроксиметилантрацен > 9-метилантрацен > 9-гидроксиметилантрацен. Влияние растворителя на скорость реакции 9,10-дигидроксиметилантрацена с малеиновым ангидридом незначительное. Реакции Дильса-Альдера обычно протекают быстрее в хлороформе из-за активации диенофилов за счет образования водородной связи. В реакции между 9,10-дигидроксиметилантраценом и малеиновым ангидридом образование водородных связей протекает с обоими реагентами, происходит активация диенофила и дезактивация диена, поэтому ускорения данной реакции в хлороформе не наблюдается. Значение объема активации реакции 9,10-дигидроксиметилантрацена с малеиновым ангидридом составляет -21.5 ± 1.1 см³·моль⁻¹. В реакции малеинового ангидрида с 9,10-диметилантраценом и 9-фенилантраценом значения объемов активации равны -19.7 ± 0.8 и -19.6 ± 0.7 см³·моль⁻¹ соответственно. Значения энтропии активации данных реакций очень близки и лежат в пределах $-138 - -147$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹. Для замещенных антраценов скорость реакции сильно зависит от природы заместителей, что определяется главным образом различием в энтальпии активации [2]. Это согласуется с заключением о том, что значения объема активации лучше коррелируют со значениями энтропии, чем энтальпии активации [3].

[1] В.Д. Киселев, Д.А. Корнилов, О.В. Аникин, Л.И. Латыпова, А.И. Коновалов, Журн. Физ. Хим. 2017, **91**, 446.

[2] В.Д. Киселев, Д.А. Корнилов, Е.А. Кашаева, Л.Н. Потапова, Д.Б. Криволапов, И.А. Литвинов, А.И. Коновалов, Журн. Физ. Хим. 2014, **88**, 1914.

[3] D.A. Kornilov, V.D. Kiselev, J. Chem. Eng. Data 2015, **60**, 3571.

Основные режимы решеточной модели обратимого изменения формы островка нанесенного катализатора в условиях химической реакции

Коробов А. И.

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина, Харьков

Изучение изменения формы (нано)островков нанесенных металлических катализаторов в ходе химической реакции сопряжено со значительными экспериментальными и теоретическими сложностями, обусловленными согласованными движениями атомов островка. В этом контексте предложена и изучена кинетическим методом Монте Карло предельно упрощенная решеточная модель, демонстрирующая несколько режимов такого изменения.

Нанесенный металлический островок изначально компактен. Он катализирует (по механизму Ленгмюра – Хиншельвуда) реакцию между двумя реагентами, один из которых (А, дипольная молекула) предпочитает атомы островка, в то время как другой (В) предпочитает атомы подложки. Оба реагента легко диффундируют по всей поверхности. Компактный островок каталитически неактивен. Каталитической активностью обладают только однократно координированные атомы металла. Они возникают в результате взаимного отталкивания комплексов Me-A по мере увеличения степени покрытия островка адсорбатом А. Компактный островок при этом постепенно разворачивается. Атомы металла не могут отделяться от островка и при удалении адсорбата вновь образуют компактные структуры.

Эта простая модель со сложным поведением демонстрирует несколько режимов изменения формы.

Два основных предельных случая – это стационарное и хаотическое поведение островка. Первый реализуется при значительных степенях покрытия островка молекулами А. Первоначально компактный островок 5x5 разворачивается быстро и полностью, образуя в среднем шесть каталитически активных однократно координированных атомов металла. В дальнейшем наблюдаются незначительные колебания формы и числа каталитически активных атомов (n_1). Второй режим, наоборот, характеризуется значительными нерегулярными колебаниями этой величины. Чем больше разница между средней и максимальной степенями покрытия островка, тем сильнее выражены эти колебания. Один или два однократно координированных атома металла могут появляться и при достаточно малых степенях покрытия, обеспечивая небольшую стационарную каталитическую активность. С точки зрения производительности стационарные режимы модели предпочтительнее: частые движения атомов Me и комплексов Me-A снижают эффективность каталитической системы.

Линейные зависимости скейлинговых характеристик двумерных разбиений Пуассона-Вороного на квадратных решетках

Коробов А.И.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

Случайные разбиения пространства используются при моделировании различных процессов, протекающих по универсальному механизму образования, роста и столкновения зародышей. Представлены результаты, полученные для дискретных мозаик различной плотности с метрикой $\text{dist} = |\Delta x| + |\Delta y|$ (М), построенных на квадратных решетках непосредственно путем выращивания зародышей. Такие мозаики представляют интерес в тех случаях, когда нужно включить в рассмотрение кристаллическую структуру подложки.

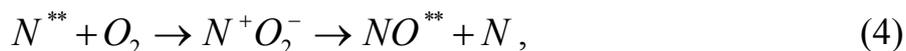
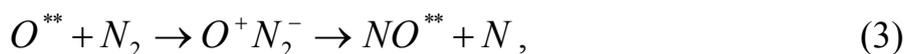
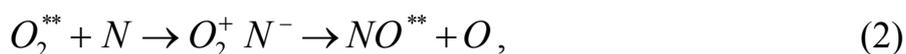
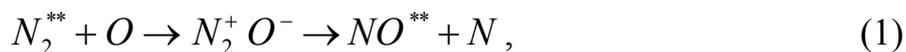
Четыре скейлинговые характеристики (площадь и периметр случайных областей, площадь полных концентрических поясов, координаты максимумов кинетических кривых) демонстрируют линейную зависимость от числа ν сторон ν -угольников случайной мозаики. Эта линейность имеет два корня: линейную скорость роста и линейную зависимость для расстояний, определяемых метрикой М. Последняя является единственной из обсуждаемых линейных зависимостей, не имеющей отношения к закону роста; она характеризует лишь взаимное расположение случайных зародышей. При переходе к соответствующим линейным зависимостям для отдельных подмножеств ν -угольников в игру вступает закон роста. Взаимосвязь этих факторов непосредственно иллюстрируется линейностью зависимости для площади полных концентрических поясов, что объясняет интерес к этой характеристике в данном контексте. В этом случае линейный рост не нарушается в результате столкновений, т. е. его вклад является непосредственным. Вторая составляющая, время (шаг) первого соударения, определяется для каждого зародыша расстоянием до ближайшего соседа. Далее в этой логике рассматриваются кинетические кривые. Их максимумы определяются соударениями растущих островков со вторыми ближайшими соседями. Линейность наблюдается как для абсцисс, так и для ординат максимумов, несмотря на то, что неограниченный рост нарушается после первого соударения. Наконец, линейность сохраняется для площади случайных областей и длины периметров. Следует отметить, что линейность не выполняется для длин отдельных ребер. Тем более примечательно, что площадь и длина периметра случайных областей, хотя и учитывают случайные зародышеобразование и соударения, все же сохраняют линейность, коренящуюся во взаимосвязи линейных скорости роста и свойств метрики.

Эта особенность исследуемых разбиений Пуассона-Вороного является хорошей иллюстрацией того, как закономерность пробивает себе дорогу через случайность.

Низкотемпературные реакции обмена с участием O, N, O₂, N₂ и ридберговских частиц в орбитально вырожденных состояниях

Куверова В.В., Малышев Н.С., Озеров Г.К., Голубков Г.В., Голубков М.Г.
Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, Москва

Рассмотрены реакции обмена с участием ридберговских атомов и молекул



которые представляют интерес для радиохимической физики верхней атмосферы и обсуждаются в литературе впервые. Эти реакции наиболее эффективно протекают по гарпунному механизму с образованием промежуточного комплекса в ионной конфигурации, когда резонансные энергии E_r для разведенных на бесконечность фрагментов расположены в сплошном спектре. Ниже границы ионизации состояния комплекса являются устойчивыми, выше - автоионизационными. На первой стадии реакций (1)-(4) происходит тушение ридберговских состояний, где определяющую роль играет ускорение фрагментов в кулоновском потенциале. На второй стадии процесса осуществляется распад комплекса в конечное состояние системы. Этот механизм обусловлен тем, что потенциал ионизации молекулы NO в основное $X^1\Sigma^+$ состояние иона (равный $I_{NO} = 9.66$ eV [1]) меньше потенциалов ионизации невозбужденных частиц N₂, O₂ и O, приведенных в Таблице 1.

В результате полное сечение реакции обмена будет равно произведению сечения тушения промежуточного комплекса в область энергии ниже границы ионизации молекулы NO на вероятность его распада за счет прямых межконфигурационных переходов с образованием молекулы NO^{**} (см. Рис.1). Заметим, что реакции (1)-(4) должны сопровождаться процессом пенниговской ионизации с образованием ионов NO⁺, вклад которой в общую картину также необходимо учитывать.

Реакция (1)

Положительная энергия сродства электрона в отрицательном ионе O⁻(s²p⁴) равна 1.46 eV и отвечает связанному состоянию [2]. Резонансы в сечении упругого e⁻+O рассеяния (т.е. отрицательные энергии сродства)

расположены, начиная с энергии электрона 9.82 eV и выше [3]. Потенциал ионизации молекулы N_2 для основного $X^2\Sigma_g^+$ состояния иона N_2^+

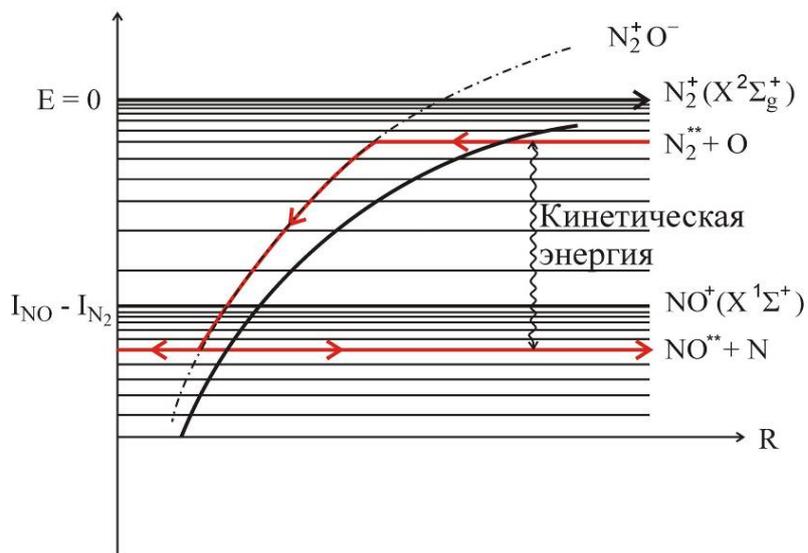


Рис.1. Схема гарпунного механизма реакции (1).

составляет 15.58 eV, для первого возбужденного $A^2\Pi_u$ состояния 16.70 eV и для второго $B^2\Sigma_u^+$ равен 18.75 eV, соответственно (см. Таблицу 1). Поэтому для $A^2\Pi_u$ конфигурации вклад в реакцию (1) вносят только возбужденные вибронные ридберговские состояния с колебательным квантовым числом $\nu \geq 2$. Для $B^2\Sigma_u^+$ конфигурации энергия резонанса равна $E_r = 1.51$ eV. Таким образом, в процессе участвуют две конфигурации электронно-возбужденных состояний ионного остова, которые формируют сложную результирующую картину спектра. При этом полная волновая функция промежуточной ионной конфигурации является суперпозицией этих состояний. Коэффициенты разложения этой функции при движении фрагментов в кулоновском потенциале ведут себя хаотически, т.е. возникает типичный динамический хаос с множеством псевдопересечений. Причем, если для описания первой стадии процесса (1) можно воспользоваться модифицированной нужным образом теорией оптического потенциала [4], то для второй стадии распада потребуется статистический подход.

Реакция (2)

Атом азота не имеет положительного сродства к электрону. Первое резонансное состояние $1s^2 2S^2 2p^3$ (3P), которое было обнаружено экспериментально, расположено при энергии $E_r = 0.057$ eV с шириной резонанса $\Gamma_r = 0.0013$ eV [5]. Именно этот (shape) резонанс является доминирующим в сечении упругого рассеяния электронов на атомах азота от порога до энергии 0.5 eV [6], что представляет для нас наибольший интерес.

Положения следующих резонансов $2p^4\ ^1D$ и $2p^4\ ^1S$ составляют 1.513 eV и 2.91 eV, соответственно [7]. Согласно Таблицы 1 в реакции (2) наряду с вибранными электронно-возбужденными $X\ ^2\Pi_g\ (v>0)$ состояниями ионного остова молекулы O_2 могут принять также участие электронно-возбужденные состояния $a\ ^4\Pi_u$ и $A\ ^2\Pi_u$ иона O_2^+ и возбужденные состояния $b\ ^3\Pi$ и $w\ ^3\Pi$ ионного остова молекулы NO с последующим тушением ионного комплекса $O_2^+ N^-$. При этом дополнительно должны происходить неадиабатические переходы между автоионизационными состояниями в сплошном спектре, которые должны сопровождаться ионизацией с образованием положительных молекулярных ионов. Спектр промежуточных состояний здесь становится более сложным, чем в предыдущем случае, что потребует дальнейшей модификации теории [4].

Реакция (3)

Молекула азота (как и атом азота) не обладает положительным сродством к электрону. При упругом рассеянии медленного электрона на молекуле N_2 существует хорошо известный (shape) резонанс $N_2^-\ (^2\Pi_g)$ с энергией 12.3 eV [8]. Имеется также серия резонансов, отвечающих колебательному возбуждению молекулы N_2 [9]. Реакция обмена (3) по гарпунному механизму здесь может протекать только с участием ридберговских серий, сходящихся к пределу $O^+\ (2s^2\ 2p^3\ ^2P^0)$, энергия возбуждения которого, отсчитанная от основного состояния иона $O^+\ (2s^2\ 2p^3\ ^4S^0)$, составляет 5.01 eV [10]. Энергия возбуждения следующего ионного предела $O^+\ (2s\ 2p^4\ ^4P)$ равна 15.87 eV и значительно превышает энергию $^2\Pi_g$ резонанса N_2^- . Поэтому сечение реакции (3) будет много меньше сечений пеннинговской и ударной ионизации и большого интереса не представляет.

Реакция (4)

Молекулярный ион $O_2^-\ (^2\Pi_g)$ имеет положительное сродство к электрону, энергия которого равна 0.44 eV [1]. Связанными являются первые три колебательных состояния. Более высокие колебательно возбужденные

Таблица 1. Потенциалы ионизации молекул NO, N_2 и O_2 [1].

Молекула	Потенциал ионизации (eV) и электронное состояние		
NO	9.66 ($X\ ^1\Sigma^+$)	16.36 ($b\ ^3\Pi$)	16.88 ($w\ ^3\Pi$)

N ₂	15.58 ($X^2\Sigma_g^+$)	16.71 ($A^2\Pi_u$)	18.75 ($B^2\Sigma_u^+$)
O ₂	12.08 ($X^2\Pi_g$)	16.12 ($a^4\Pi_u$)	17.045 ($A^2\Pi_u$)

состояния выходят в сплошной спектр и являются автоионизационными. Именно они вносят основной вклад в реакцию (4).

Отметим теперь наиболее важные особенности реакций (1)-(4). Все они являются экзотермическими и сопровождаются выделением кинетической энергии продуктов, которая значительно превышает среднюю температуру среды. Поэтому радиационные процессы с участием образующихся молекул NO^{**} будут приводить к дополнительному уширению спектра излучения.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голубков Г.В., Иванов Г.К. Ридберговские состояния атомов и молекул и элементарные процессы с их участием. М.: УРСС, 2001.
2. Itikava Y. and Ichimura A. Cross Sections for Collisions of Electrons and Photons with Atomic Oxygen. J. Phys. Chem. Ref. Data. 1990. V. 19. № 3. P. 637-651.
3. Wang Yang, Zhou Ya-Jun, Jiao Li-Guang. Resonances in Electron Impact on Atomic Oxygen. Chin. Phys. Lett. 2008. V. 25. № 6. P. 2027-2029.
4. Голубков Г.В., Девдариани А.З., Голубков М.Г. Столкновение ридберговского атома A^{**} с атомом B в основном электронном состоянии. Оптический потенциал. ЖЭТФ. 2002. Т. 122. Вып. 6(12). С. 1146-1157
5. J. Chem. Ref. Data Burke P.G., Berrington R.A., Le Dourneuf M., and Vo Ky Lan. The $^3P^e$ Resonance in the Low-Energy Scattering of Electrons by Atomic Nitrogen. J. Phys. B. 1974. V. 7. № 18. P. L531-L535.
6. Burke P.G. R-Matrix Theory of Atomic Collisions. Application to Atomic, Molecular and Optical Processes. Berlin, Heidelberg: Springer, 2011.
7. Andersen T. Atomic Negative Ions: Structure, Dynamics and Collisions. Phys. Rep. 2004. V. 394. P. 175-313.
8. Gillan C.J., Nagy O., Burke P.G., et al. Electron Scattering by Nitrogen Molecules. J. Phys. B. 1987. V. 20. № 17. P. 4585-4603.
9. Gillan C.J., Tennyson J., McLaughlin B.M., et al. Low-Energy Electron Impact Excitation of the Nitrogen Molecule: Optically Forbidden Transitions. J. Phys. B. 1996. V. 29. № 6. P. 1531-1547.
10. Laher R.R. and Gilmore F.R. Updated Excitation and Ionization Cross Sections for Electron Impact on Atomic Oxygen. J. Phys. Chem. Ref. Data. 1990. V. 19. № 1. P. 277-305.

Потенциальные кривые синглетных ридберговских и диссоциативных состояний молекулы N₂

*Адамсон С.О.¹, Озеров Г.К.², Куверова В.В.²,
Голубков Г.В.², Голубков М.Г.², Юрова И.Ю.³*

1. Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва
2. Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, Москва
3. Физический факультет СПбГУ, Санкт-Петербург

В нижней ионосфере Земли важную роль играют: процесс диссоциативной рекомбинации (ДР) медленных электронов и молекулярных ионов N₂⁺ и обратный процесс — ассоциативная ионизация (АИ). Для расчета сечений и констант скорости этих процессов необходимо в полной мере обладать информацией о потенциальных кривых ридберговских и диссоциативных состояний молекулы N₂.

В настоящей работе расчеты потенциальных кривых и матричных элементов неадиабатического взаимодействия низших синглетных состояний молекулы N₂ были проведены методом конфигурационного взаимодействия с набором исходных конфигураций (сMRCI) [1]. Для атома азота был взят [7s6p4d3f] базис атомных орбиталей (АО), построенный дополнением [3s2p1d1f] базиса натуральных атомных орбиталей [2] диффузными функциями *s-f* типов ($\zeta_s=0.33,0.1,0.03,0.01$; $\zeta_p=0.5,0.15,0.045,0.0125$; $\zeta_d=0.33,0.11,0.033$; $\zeta_f=0.66,0.24$). В качестве молекулярных орбиталей (МО) были использованы натуральные орбитали метода многоконфигурационного ССП с усреднением по основным состояниям N₂ и N₂⁺ с активным пространством, включающим орбитали, коррелирующие на диссоциационном пределе с 2s2p АО. Процедура формирования набора исходных конфигураций в методе сMRCI состояла из двух этапов. На первом, для заданного межъядерного расстояния строился гамильтониан нулевого приближения в полном активном пространстве, включающем 2,3σ и 1π МО, коррелирующие с 2s2p АО, а также 4σ_g⁺4σ_u⁺ ридберговские орбитали. Далее из низших по энергии состояний гамильтониана нулевого приближения в модельное пространство сMRCI отбирались конфигурационные функции состояния (КФС) с весами >0.005.

Результаты расчета потенциальных кривых четных и нечетных синглетных состояний молекулы N₂ представлены на Рис. 1 и 2. В Таблице 1 приведено сравнение рассчитанных спектроскопических констант ридберговских состояний молекулы N₂ с данными расчета [3] и экспериментальными значениями [4,5]. Спектроскопические константы

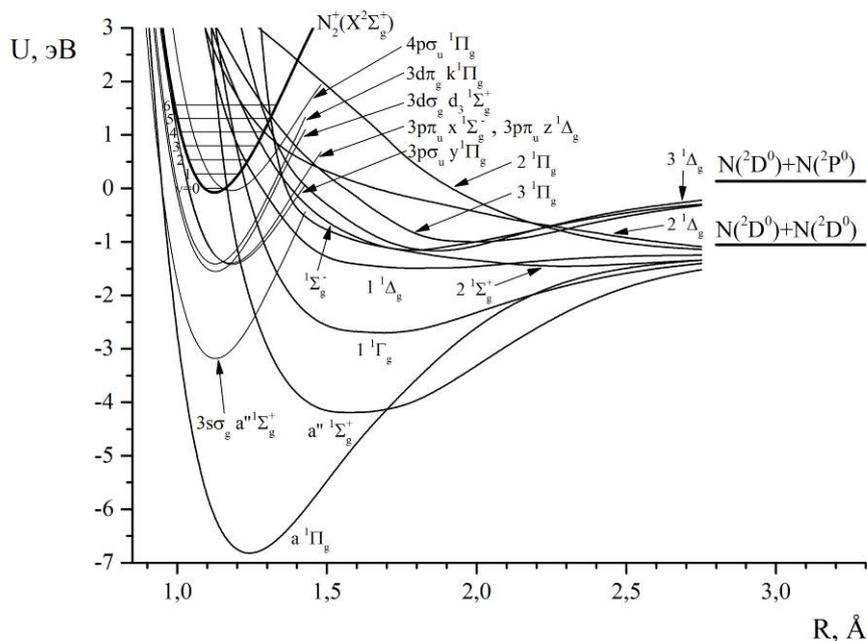


Рис. 1. Диабатические потенциальные кривые четных синглетных состояний молекулы N_2 . В правой части рисунка указаны положения диссоциативных пределов.

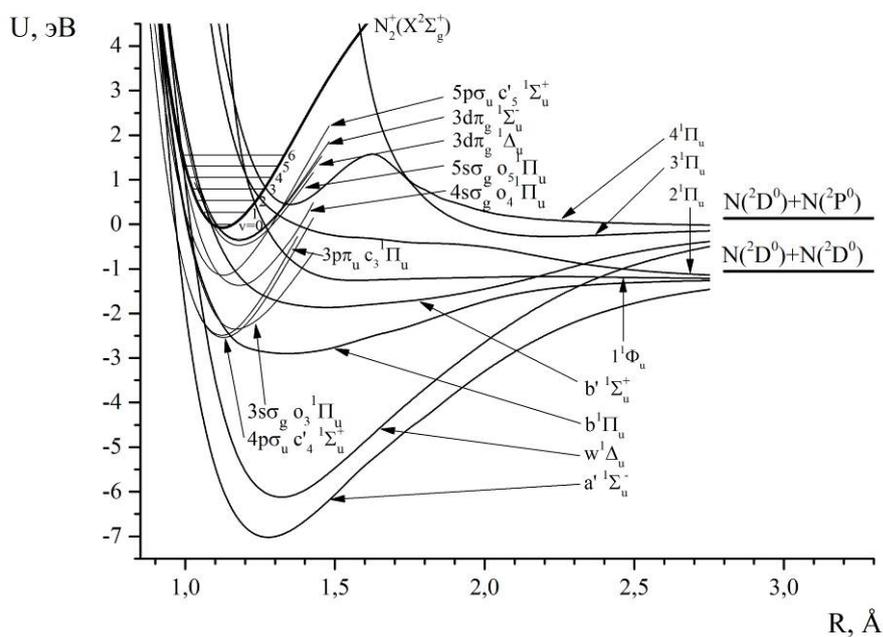


Рис. 2. Диабатические потенциальные кривые нечетных синглетных состояний молекулы N_2 . В правой части рисунка указаны положения диссоциативных пределов.

Таблица 1. Спектроскопические константы ридберговских состояний молекулы N₂.

State	Настоящая работа		Результаты расчета [3]		Экспериментальные данные [4]	
	R _e , Å	T _e , cm ⁻¹	R _e , Å	T _e , cm ⁻¹	R _e , Å	T _e , cm ⁻¹
X ² Σ _g ⁺	1.120	124476.4	1.125	129023.5	1.116	125740.9
1 ¹ Δ _u	1.562	115391.5	1.580	118425.4	-	-
w ¹ Δ _u	1.266	72306.5	1.282	74291.1	1.268	72097.4
o ₃ ¹ Π _u	1.151	106082.3	1.170	11424.6	1.178	105869.0
c ₃ ¹ Π _u	1.120	104901.5	1.140	108956.6	1.116	104476.0
b ¹ Π _u	1.330	102144.7	1.340	103213.9	1.284	101675.0
a ¹ Σ _u ⁻	1.273	68698.6	1.292	70355.2	1.276	68152.7
c ₅ ¹ Σ _u ⁺	1.124	115922.7	1.136	119014.2	-	115876.0
c ₄ ¹ Σ _u ⁺	1.125	104632.2	1.127	107827.4	1.108	104519.0
b ¹ Σ _u ⁺	1.737	108438.2	1.463	106601.5	1.444	104498.0
z ¹ Δ _g	1.174	113653.8	1.155	118288.3	1.169	115435
2 ¹ Δ _g	1.809	114871.2	1.684	118046.4	-	-
1 ¹ Δ _g	1.744	113570.3	1.732	116893.0	-	-
y ¹ Π _g	1.175	113763.9	1.175	118917.5	1.177	114305.2
k ¹ Π _g	1.128	113654.7	1.128	117207.6	1.109	113808
a ¹ Π _g	1.228	69494.0	1.235	71855.4	1.220	69283.1
¹ Σ _g ⁻	1.863	117038.4	-	-	-	-
x ¹ Σ _g ⁻	1.174	113957.0	1.179	116610.7	1.173	113438.0
¹ Γ _g	1.727	103736.8	1.636	106722.4	-	-
d ₃ ¹ Σ _g ⁺	1.121	112648.1	1.125	115852.6	-	111955.1 [5]
a ^{//1} Σ _g ⁺ (inner)	1.122	99397.1	1.128	103496.3	1.122	100016.0
¹ Σ _g ⁺ (outer)	1.549	91759.2	1.572	92301.4	-	-
X ¹ Σ _g ⁺	1.104	0.0	1.107	0.0	1.098	0.0

хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными для ридберговских состояний. Представленные результаты могут быть использованы для расчета парциальных сечений реакций ДР и АИ. Нахождение полных сечений этих реакций потребует дополнительно информации о потенциальных кривых четных и нечетных триплетных

состояний молекулы N_2 , а также зависимостей электронной связи и квантовых дефектов от межъядерного расстояния R .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №15-03-03396).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Werner H.-J., Knowles P. J., Knizia G., Manby F. R., Schütz M., et al, MOLPRO, version 2010.1, a package of *ab initio* programs, see <http://www.molpro.net>
2. Widmark P. O., Malmqvist P. A., Roos B. Density matrix averaged atomic natural orbital (ANO) basis sets for correlated molecular wave functions // *Theoretica Chimica Acta*. 1990. V. 77. N. 5. P. 291-306.
3. Little D.A., Tennyson J. An R-matrix study of singlet and triplet continuum states of N_2 // *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*. 2014. V. 47. N. 10. P. 105204.
4. По данным NIST, see <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=7727-37-9>
5. Cossart D., Cossart-Magos C. New Rydberg-Rydberg transitions in N_2 . Identification of the $d^3^1\Sigma_g^+$ state // *The Journal of Chemical Physics*. 2004. V. 121. N. 15. P. 7148–7152.

Электрореологические жидкости наполненные нанотрубками галлуазита

Кузнецов Н.М.,¹ Белоусов С.И.,^{1,2} Чвалун С.Н.¹

¹НИЦ «Курчатовский институт», Москва

²НИФХИ им. Л. Я. Карпова, Москва

Электрореологическими жидкостями (ЭРЖ) называют гетерогенные системы, состоящие из полупроводниковой дисперсной фазы и непроводящей среды и изменяющие свои свойства в электрическом поле. В качестве среды удобно использовать полидиметилсилоксан – олигомер, обладающий диэлектрическими свойствами. А в случае наполнителя большой интерес представляют частицы анизометричной формы. Одним из таких наполнителей является галлуазит, относящийся к глинистым, слоистым минералам, частицы которого имеют форму трубки с диаметром 30-70 нм и длиной в несколько микрометров. Структура трубки представляет собой свернутый лист, состоящий из двух слоёв – одного кремнекислородного тетраэдрического, и второго алюмогидроксильного октаэдрического. В структуре также присутствуют молекулы воды, которые легко удаляются нагревом до 60⁰С с переводом вещества в устойчивую метастабильную форму. Из-за высокой анизометрии частиц галлуазит в растворе образует перколяционную сетку при наполненности системы менее 10 масс.%. Поэтому галлуазит может являться хорошим наполнителем для ЭРЖ, показывая высокие эксплуатационные характеристики, даже при низких концентрациях.

В качестве объектов исследования использовали ЭРЖ наполненные двумя формами галлуазита: исходной и осушенной. Концентрацию наполнителя варьировали от 1 до 8 масс. %. Электрореологические измерения проводили с помощью реометра Physica MSR 501 Anton Paar с геометрией коаксиальных цилиндров. Электрическое поле к образцу подавали от источника постоянного высокого напряжения FuG HCP 14 – 12500 MOD на внутренний цилиндр. Величину электрического поля изменяли в диапазоне от 0 до 7 кВ/мм с шагом 1 кВ/мм. Динамические измерения проводили при значениях амплитуды, находящихся в линейном диапазоне вязкоупругих свойств. Для всех образцов получены кривые течения и вязкости, а также модули накопления, потерь и комплексной вязкости. С ростом напряженности ЭП возрастают величины модулей, а также значения пределов текучести. В работе обсуждаются зависимости характеристик ЭРЖ с галлуазитом от влажности наполнителя, концентрации и величины электрического поля, а также предлагается модель механизма электрореологического эффекта для исследуемых систем.

Шести-координационные нитрокомплексы Со(II)-порфиринов с транс диметилсульфоксидным лигандом

Минасян А.С., Оганесян А.А., Куртикян Т.С.,

Центр исследования строения молекул (ЦИСМ) Научно-технологического центра органической и фармацевтической химии АН РА, Ереван, Армения

Нитрокомплексы Со-порфиринов привлекают внимание исследователей в связи со способностью участвовать в реакциях с переносом атома кислорода с координированной нитрогруппы на акцептор кислорода. Образующийся при этом нитрозильный комплекс в присутствии кислорода может окислиться до нитрокомплекса, тем самым переводя реакцию в каталитический режим. Поскольку в реакциях с переносом атома кислорода активны преимущественно 5-координационные нитро комплексы [1], представлялось интересным выяснить может ли диметилсульфоксид (ДМСО), часто используемый в качестве растворителя, быть транс лигандом в нитрокомплексах Со-порфиринов. ДМСО является амбидентатным лигандом и может вступать в координацию с металлом как через атом серы, так и кислорода. Шести-координационные нитро комплексы Со-порфиринов общей формулы (L)Со(Пор)(NO₂) (L - O, либо S-доноры) были нами ранее охарактеризованы [2, 3].

В настоящем сообщении будут приведены данные ИК и электронных абсорбционных спектров, свидетельствующие об образовании 6-координационных комплексов (ДМСО)Со(Пор)(NO₂) (Пор - *мезо*-тетра фенил и *мезо*-тетра-*p*-толил порфириinato дианионы) в результате взаимодействия ДМСО с аморфными слоями, содержащими 5-координационные нитрокомплексы Со(Пор)(NO₂). Для надежной интерпретации спектральных данных были использованы также изотопсодержащие ¹⁵NO₂ и ДМСО-d₆. Нитрит в комплексе координирован с переносом атома кислорода через атом азота, а ДМСО - кислорода. Комплекс стабилен в твердой фазе при комнатной температуре и в инертном растворителе, в качестве которого использовался толуол.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГКН МОН Армении (грант №15Т-1Д172).

Литература

1. Goodwin J. A., Kurtikyan T. S. et al. *Inorg. Chem.*, 2005, 44, 2215.
2. Куртикян Т. С., Мардюков А. Н., Гудвин Дж. А. *Координ. Химия*, 2008, 34, 613.
3. Kurtikyan T. S., Gulyan G. M., Dalaloyan A. M., Kidd B. E., Goodwin J. A. *Inorg. Chem.*, 2010, 49, 7793.

Влияние температуры на люминесцентные свойства гибридных ассоциатов молекул красителя тионина с коллоидными квантовыми точками Ag_2S

*Кондратенко Т.С., Камынина Е.Д., Гревцева И.Г., Овчинников О.В.,
Смирнов М.С., Леонова Л.Ю.*

ФГБОУ ВО "Воронежский государственный университет", г. 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. Фундаментальной проблемой в этой области оказывается согласование спектральных свойств КТ и органических красителей, обеспечивающее максимальную эффективность обмена электронным возбуждением между компонентами гибридных ассоциатов. Поэтому целью настоящей работы являлось исследование люминесцентных свойств гибридных ассоциатов коллоидных КТ Ag_2S с молекулами тионина (Th^+).

В исследуемых ассоциатах установлена фотосенсибилизация ИК люминесценции в рекомбинационной полосе нанокристаллов с максимумом 1205 нм в полосе поглощения красителя (на длинах волн 545 нм и 630 нм). Исследована зависимость эффективности сенсибилизации люминесценции квантовых точек Ag_2S молекулами тионина от температуры. Установлены следующие основные закономерности:

1. Интенсивность ИК люминесценции ассоциатов коллоидных КТ с молекулами Th^+ при возбуждении излучением из области поглощения красителя при температуре 300 К возрастает в 2 раза по сравнению со случаем отсутствия красителя. А при температуре в 77 К это соотношение равно 5.

2. В спектрах люминесценции в видимой области наблюдается уменьшение интенсивности люминесценции красителя при его сопряжении с КТ Ag_2S . При температуре 300 К интенсивность свечения красителя уменьшается в 7 раз, а при 80К – в 12 раз.

Оценки констант переноса при разных температурах показали, что константа переноса между компонентами ассоциатов не зависит от температуры, а эффективность сенсибилизации коллоидных квантовых точек Ag_2S молекулами Th^+ при понижении температуры возрастает только за счёт блокирования безызлучательных процессов в доноре и акцепторе.

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

Исследование спектральных свойств $Cd_xZn_{1-x}S$ и CdS , выращенных на поверхности нанокристаллов диоксида титана

Попова Е.В., Латышев А.Н., Леонова Л.Ю.

ФГБОУ ВО "Воронежский государственный университет", Воронеж

Металлические халькогенидные квантовые точки (КТ) (например, CdS , $CdZnS$ и др.), как правило, служат в качестве сенситизаторов в соединениях с оксидами металлов. При этом наноконпозиты являются предпочтительными, потому что могут компенсировать недостатки отдельных компонентов. Изучение оптических свойств таких наноструктур является актуальной задачей.

В работе исследовались оптические свойства конгломератов $Cd_{0,3}Zn_{0,7}S:TiO_2$ и $CdS:TiO_2$, которые были получены путем кристаллизации $Cd_{0,3}Zn_{0,7}S$, CdS (0.1 м.д. и 0.0125 м.д.) на наночастицах TiO_2 , средний размер которых контролировали с помощью метода ПЭМ на оборудовании ЦКП НО ВГУ. КТ TiO_2 размером 3,6 нм получали с помощью методики, основанной на осаждении взвеси истолчённого порошка. Для получения нанокристаллов $Cd_xZn_{1-x}S$, CdS и их агрегатов с диоксидом титана производили сливание водных растворов солей металла кадмия, бромиды цинка и серы с водным раствором щелочной желатины в присутствии или отсутствии сформировавшихся КТ TiO_2 . Синтез проводили при постоянной температуре $40^\circ C$ и интенсивном перемешивании реакционной смеси.

Для $Cd_{0,3}Zn_{0,7}S$, CdS (0.1 м.д.) и CdS (0.0125 м.д.) в электронных спектрах поглощения наблюдаются размерные особенности в области 3.8 эВ, 3.2 эВ, 3.07 эВ, соответственно. Для образцов, выращенных на поверхности нанокристаллов TiO_2 , размерные особенности обнаружены при 3.97 эВ, 2.95 эВ, 2.8 эВ, соответственно. Таким образом, относительно нанокристаллов $Cd_{0,3}Zn_{0,7}S$, CdS в спектрах поглощения исследуемых конгломератов наблюдается смещение в коротковолновую и в длинноволновую области, соответственно, что может указывать на различный характер взаимодействия $Cd_{0,3}Zn_{0,7}S$ и CdS с нанокристаллами диоксида титана.

В спектрах люминесценции обнаружены следующие максимумы излучения для исследуемых наноструктур: для $Cd_{0,3}Zn_{0,7}S$ - 574 нм, для $Cd_{0,3}Zn_{0,7}S:TiO_2$ - 567 нм, для CdS - 520 нм и 580 нм, а для $CdS:TiO_2$ - 573 нм и 595 нм, что коррелирует с результатами полученными при изучении их электронных спектров поглощения. Кроме этого, для всех конгломератов обнаружено увеличение интенсивности люминесцентного свечения. "Синий" сдвиг в спектре люминесценции $Cd_{0,3}Zn_{0,7}S:TiO_2$ предположительно можно объяснить влиянием кислородных вакансий, присутствующих в диоксиде титана, а "красное" смещение люминесцентного свечения $CdS:TiO_2$ может быть связано с изменением размера конгломератов.

Динамика изменения концентрации кислорода в биологических тканях при импульсно-периодическом возбуждении фотосенсибилизаторов

Летуа С.Н., Алиджанов Э.К., Ишемгулов А.Т., Лантух Ю.Д.,
Пашкевич С.Н., Чакак А.А.

ФГБОУ ВО «Оренбургский государственный университет», г. Оренбург

В основе фотодинамического действия (ФДД) фотосенсибилизаторов (ФС) лежит их способность селективно накапливаться в опухоли вследствие особенностей биохимии клеток злокачественных тканей и после воздействия лазерным излучением генерировать синглетный кислород (1O_2) и другие активные радикалы, оказывающие токсический эффект на клетки. Эффективность ФДД можно оценить, исследуя особенности аннигиляционной замедленной флуоресценции (АЗФ) ФС, возникающей при взаимодействии их долгоживущих триплетных T_1 состояний с 1O_2 . Реакция возникновения АЗФ ФС представляет собой последовательность актов: $T_1 + ^1O_2 \rightarrow S_1 + ^3O_2 \rightarrow S_0 + ^3O_2 + hv_{3\phi}$. Кинетика АЗФ определяется как плотностью T_1 -возбуждений, так и концентрацией кислорода.

Исследованы особенности и специфика АЗФ при импульсно-периодическом возбуждении ФС в различных тканях мышей (BYRB) и крыс (Wistar) чистых линий, в зависимости от их восприимчивости (скорости потребления 1O_2) к ФДД, частоты следования возбуждающих импульсов и скорости восстановления потребленного кислорода. Выявлены различия в динамике изменения концентрации 3O_2 в опухолях и здоровых тканях, обнаружен эффект светового тушения АЗФ [1].

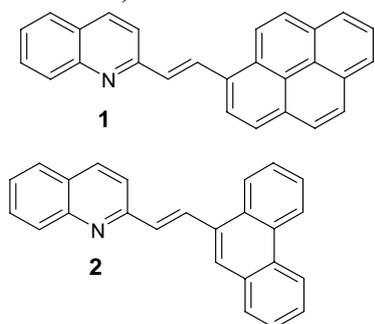
Эффективность тушения АЗФ зависит от частоты, плотности мощности возбуждения, концентрации кислорода и в разных образцах составляет от 30 % до 50 % начальной интенсивности. При длительности импульсов 15 нс, плотности мощности возбуждения 1 МВт/см^2 и частоте возбуждения 5 Гц, при нормальных условиях наибольшие изменения интенсивности АЗФ происходят в течение первых 5 – 7 возбуждающих импульсов. Процесс тушения обратимый: спустя несколько секунд (от 7 с до 10 с) после прекращения возбуждения параметры кинетики АЗФ полностью восстанавливаются. Обратимое изменение исходной интенсивности свечения после тушения АЗФ было использовано для исследования динамики восстановления равновесного содержания кислорода в облучаемых тканях.

1. S.N. Letuta, S.N. Pashkevich, A.T. Ishemgulov, Yu.D. Lantukh, E.K. Alidzhanov, S.S. Sokabaeva, V.V. Bryukhanov Delayed luminescence of erythrosine in biological tissue and photodynamic therapy dosimetry // Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology, 2016, V. 163, P. 232–236.

Фотохимические и люминесцентные свойства 1-пиренил- и 9-фенантрил-хинолинэтиленов в нейтральной и протонированной формах

Ли В.М., Будыка М.Ф.
ИПХФ РАН, Черноголовка

В настоящей работе нами исследованы спектральные и фотохимические свойства *E*-(1-(1-пиренил)-2-(2-хинолил)этилена **1** и *E*-(1-(9-фенантрил)-2-(2-хинолил)этилена **2** в нейтральной и протонированной формах.



Оба соединения оказались фотоактивными и вступали в обратимую реакцию фотоизомеризации (ФИ), в случае фенантренового производного наблюдались также и другие реакции, предположительно, внутримолекулярная фотоциклизация. Значение квантовых выходов транс-цис (ϕ_{tc}) и цис-транс (ϕ_{ct}) ФИ приведены в табл. 1.

Из данных табл. 1 видно, что при переходе от пиренильного производного **1** к фенантреновому **2** происходит двукратное увеличение ϕ_{tc} , а значение ϕ_{ct} при этом практически не меняется. При переходе от нейтральной к протонированной форме в случае соединения **1** наблюдается уменьшение ϕ_{tc} , в то же время для **2** наблюдается увеличение ϕ_{tc} , квантовые выходы обратной реакции (ϕ_{ct}) возрастают в обоих случаях.

Исследование люминесцентных свойств *транс*-изомеров **1** и **2** в нейтральной и протонированной формах показало, что хорошим флуорофором ($\phi_{fl} > 0.1$) является только пиренильное производное **1**, во всех остальных случаях (особенно в случае гидрохлоридов **1·HCl** и **2·HCl**) $\phi_{fl} < 0.1$.

Таблица 1. Квантовые выходы транс-цис (ϕ_{tc}), цис-транс (ϕ_{ct}) фотоизомеризации и флуоресценции *транс*-изомеров (ϕ_{fl}) **1** и **2** и их гидрохлоридов (в EtOH)

Соединение	ϕ_{tc}	ϕ_{ct}	ϕ_{fl}
1	0.22	0.44	0.28
1·HCl	0.13	0.80	0.013
2	0.47	0.46	0.073
2·HCl	0.70	0.68	0.013

Отметим, что способность пиренилхинолилэтилена **1** вступать в реакцию обратимой (транс-цис и цис-транс) ФИ отличает его от стирилпирена, который подвергается только "односторонней" (one-way) цис-транс ФИ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 17-03-00789) и госзадания № 01201361847.

Низкотемпературное окисление монооксида углерода на Pd-Ag/CeO₂

*Либерман Е.Ю.¹, Цодиков М.В.², Наумкин А.В.³, Николаев С.А.⁴,
Варгафтик М.Н.⁵*

1. РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва
2. ИНХС им. А.В. Топчиева РАН, Москва
3. ИНОЭС им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва
4. МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва
5. ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

Для решения проблем экологического катализа представляет интерес применение для процессов газоочистки нанесенных каталитических систем, в которых носителем является диоксид церия или церийсодержащие твердые растворы, активной фазой – Pd, Pt. Использование в качестве активного компонента бикомпонентных материалов позволяет не только увеличить каталитическую активность, но и снизить содержание дорогостоящего активного компонента. Использование гетерометаллического комплекса, в котором активные компоненты включены в рамках единой структуры, является перспективным направлением с целью получения высокоактивных каталитических систем. В настоящей работе в качестве предшественников активных компонентов был использован PdAg₂(OAc)₄(HOAc)₄.

Синтез бикомпонентного катализатора Pd-Ag/CeO₂ состоял из следующих стадий: получение носителя – высокодисперсного диоксида церия; нанесение активного компонента из спиртового раствора PdAg₂(OAc)₄(HOAc)₄ с последующей термообработкой при температуре 200-250 °С в токе азота. Идентификацию образцов проводили методами РФА, РФЭС, РФЛА, ПЭМ, низкотемпературной адсорбции азота. Каталитическую активность полученных материалов в реакции окисления СО исследовали с использованием реактора проточного типа со стационарным слоем загруженного катализатора. Модельная газовая смесь имела следующий состав (об.%): СО – 1,2; O₂ – 10,0; N₂ – баланс.

По данным проведенного РФЛА, количество нанесенной фазы составляет Pd 0,52 мас.% и Ag 0,89 мас.%, что соответствует мольному соотношению Pd:Ag ~ 2. На дифрактограмме образца отмечено только присутствие диоксида церия. Удельная поверхность образцов составляет 56 м²/г, объем пор - 0,085 см³/г. Биметаллический катализатор обладает достаточно высокой каталитической активностью, превосходящей активность монокомпонентных Pd-, Ag –содержащих систем.

Показано, что условия формирования биметаллического катализатора оказывают существенное влияние на структуру и активность в окислении СО.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Грант № 16-03-00073)

**Спектральные, структурные и электронные свойства композитных сополимеров на основе полититаноксида с наночастицами золота.
Квантовохимическое исследование**

*Логинова А.С., Игнатов С.К., Саломатина Е.В., Чухманов Е.П.,
Смирнова Л.А.*

ННГУ им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород

Материалы на основе диоксида титана TiO_2 и его производных (гелей полититаноксида, гидратированного диоксида титана) рассматриваются сегодня как одни из наиболее перспективных фотокаталитических систем. Фотокаталитические свойства этих материалов обусловлены возможностью обратимого УФ-индуцированного одноэлектронного перехода $Ti^{4+} + e \rightarrow Ti^{3+}$, который приводит к возникновению активных центров, проявляющих высокую реакционную способность в отношении органических и неорганических молекул, что может быть использовано в реакциях органического синтеза, в том числе тонкого. Для расчета свободных кластеров золота и кластеров золота в составе сополимеров в настоящей работе выполнено специальное исследование по выбору метода для описания кластеров золота. На основе результатов этого исследования композитные сополимеры с кластерами золота $TiO_2/HEMA/Au$ рассчитывались далее методами B3LYP/6-31G(d,p) для атомов титана, кислорода, углерода и водорода и B3LYP/LANL08 для атомов золота. Для оценки влияния внедренных атомов золота на запрещенную зону нанокompозита, были исследованы энергии молекулярных орбиталей в системах $TiO_2/HEMA/Au_n$. Как следует из полученных данных, в системе $TiO_2/HEMA/Au_n$ появляется дополнительный уровень в запрещенной зоне, за счет которого электрон с кластера золота может быть перенесен на кластер $TiO_2/HEMA$, что свидетельствует об изменении свойств полупроводника. Для выяснения механизма процесса фотовозбуждения, был проведен анализ переноса электронной плотности систем $TiO_2/HEMA/Au_n$. Общая закономерность, обнаруживаемая в рассматриваемых процессах, состоит в том, что наиболее интенсивный переходы в электронных спектрах соответствует переходам между пространственно-близкими группировками. Полученные в ходе исследования результаты позволяют установить связь характерных структурных элементов нанокompозита с его наблюдаемыми спектральными характеристиками и условиями синтеза, что в перспективе дает возможность влияния на фотокаталитическую активность материала.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (код проекта 17-03-00912)

Противоионы как способ регулирования параметров ПЛГА-НЧ с доксорубицином

*Максименко О.О., Шипуло Е.В., Ванчугова Л.В., Осипова Н.С.,
Гельперина С.Э.*

ООО «Технология лекарств», Химки, Московская область

Полилактидные наночастицы (НЧ), являются перспективными средствами доставки лекарственных веществ в организме. Однако включение в такие частицы гидрофильных веществ является сложной задачей, для решения которой обычно используют метод двойных эмульсий (w/o/w). При получении НЧ этим методом большое влияние на параметры НЧ оказывают свойства ПАВ - стабилизаторы эмульсии, как правило - неионогенные.

Целью настоящей работы было оценить возможность регулирования размеров PLGA НЧ с доксорубицином (эффективным противоопухолевым антибиотиком, Докс), а также степень его включения в НЧ, используя ПАВы, ко-ПАВы, а также противоионы различной природы.

PLGA-НЧ с Докс получали методом w/o/w с использованием гомогенизации высокого давления, последующим удалением органического растворителя и лиофилизацией в присутствии криопротектора (маннита).

Показано, что не только ПАВ (ЧСА либо ПВС) оказывает существенное влияние на параметры готовых НЧ, но и собственно Докс. Так, при относительно небольшом содержании Докс в системе (отношение Докс : PLGA=1:20 в/в) удается получить сравнительно небольшие НЧ при использовании как ЧСА, так и ПВС, хотя степень включения Докс в НЧ в последнем случае невелика (не более 50%). При этом повышение концентрации Докс в системе (до соотношения Докс : PLGA = 1:10 в/в) при использовании ЧСА приводит при использовании ЧСА к драматическому росту НЧ. Использование таких ионогенных ПАВ/противоионов как цетилфосфат и капрат натрия, а также холестерилсульфата калия, позволило существенно повысить степень включения Докс в НЧ и уменьшить размеров НЧ, однако очень незначительно. В то же время использование Span-80 в качестве ко-ПАВ неионогенного, однако «хорошего» для прямых эмульсий ПАВ, позволило существенно уменьшить размеры НЧ.

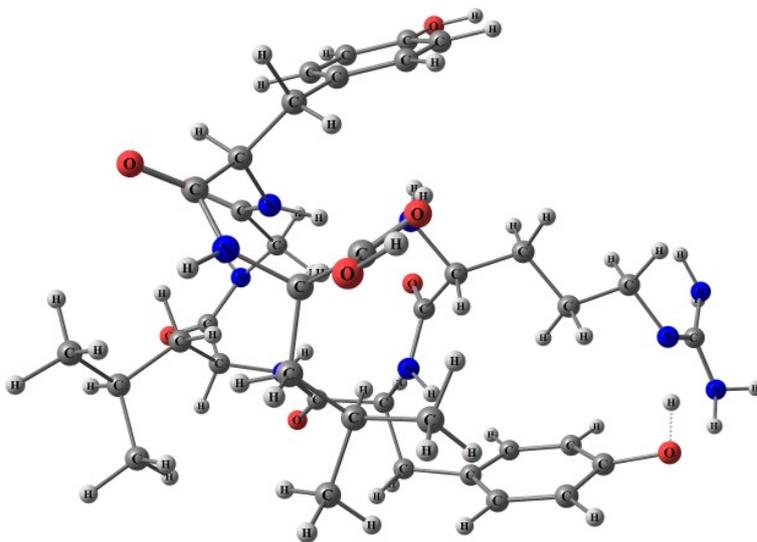
Таким образом, использование противоионов, в том числе ионогенных ПАВ, действительно позволило существенно (вплоть до 90%) повысить степень включения доксорубицина в PLGA НЧ.

Изучение различных конформаций молекул казеина методами квантовой химии

Маматова А.А.¹, Савостина Л.И.^{1,2}

1. КФУ, Казань
2. КФТИ КазНЦ РАН, Казань

Казеин – это сложный белок, являющийся основой молока и присутствующий в нем в виде связанных солей кальция. При малых концентрациях молекула казеина находится в состоянии глобулярного белка, при больших концентрациях казеин становится внутренне неупорядоченным [1]. Объяснение механизма и условий перехода молекулы белка из глобулярной формы во внутренне неупорядоченную является конечной целью нашей работы. В качестве объектов исследования были выбраны молекулы альфа- и каппа-казеина.



Одна из конформаций оптимизированной молекулы альфа-казеина

На первом этапе исследования методом функционала плотности DFT нами были получены стабильные конформации белков альфа- и каппа-казеина. Расчеты проводились с полной оптимизацией геометрии с использованием функционала BP86 и базисного набора SVP в программном пакете ORCA [2] как в газовой фазе, так и с учетом растворителя. В качестве растворителя была выбрана вода (в ЯМР эксперименте в качестве растворителя используется дейтерированная вода). В рамках метода GIAO были проведены расчеты химических сдвигов ¹H в программном пакете ORCA [3].

1. Biophysical Journal 112, 16–21, 2017.
2. Neese F.: Comp. Mol. Science, 2. 73, 2012.
3. Gauss, J. In: Grotendorst, J. 3, 541-592, 2000

Влияние Fe (III), Bi(III), Pb(II) –ионов на фотохимические свойства TiO₂ / F:SnO₂ пленок, полученных из алкоксида титана

Маслов Д.А.¹, Цодиков М.В.¹, Бухтенко О.В.¹, Гринберг В.А.², Гришин М.В.³

1. ИНХС РАН, Москва

2. ИФХЭ РАН, Москва

3. ИХФ РАН, Москва.

Пленки диоксида титана нашли применение в качестве электродов в фотокаталитической ячейке. Однако фотогенерация носителей заряда в нем возникает лишь под действием УФ света. Одним из методов улучшения фотохимических свойств является легирование TiO₂ ионами Fe (III), Pb (II) и Bi(III) - металлов, с целью смещения поглощения в видимую область.

Пленки из диоксида титана были получены термическим разложением (500 °C) нанесенного на подложку раствора стабилизированного ацетилацетоном n - буюксида титана (Ti(OBuⁿ)_{4-x}(acac)_x) подвергнутого гидролизу вместе с соединениями металлов: Fe(acac)₃, Bi(NO₃)₃, Pb(NO₃)₂. В качестве подложки использовали стеклянную пластину, покрытую токопроводящим прозрачным слоем F:SnO₂. Процедуры нанесения и прокаливания повторялись многократно.

XRD показал, что во всех полученных образцах пленочное покрытие TiO₂ формирует однофазную структуру анатаз. UV-vis. спектроскопия показала, что для нелегированного образца начало поглощения соответствует длине волны 385 нм и ширине запрещенной зоны 3,2 эВ. Введение металлов смещает поглощение в сторону видимой области спектра, и было максимальным для 5 масс.% Fe(III) – TiO₂ образца.

Для изучения влияния светопоглощения на фотокаталитические свойства, проведены исследования модельных реакций окисления при 465 нм для метилового спирта в растворе KOH.

На Fe – TiO₂ / F:SnO₂ фотоэлектрохимическое окисление практически отсутствовало, что может быть связано с усилением рекомбинационных процессов. Однако образцы с Pb и Bi, несмотря на более слабое светопоглощение, показали наилучший результат. Важно отметить, что парциальный фототок окисления метанола для Pb –TiO₂ образца составил ок. 10 мкА, для Bi- TiO₂ – 30 мкА, а для образца, содержащего оба компонента (Pb+Bi – TiO₂) около 40 мкА. Полученные результаты указывают на аддитивное повышение фотокаталитических свойств, что может быть связано с эффектом от вводимых металлов.

Таким образом, полученные результаты демонстрируют возможность формирования пленки TiO₂ на поверхности F:SnO₂ с примесными ионами для фотокатализа под действием видимого света.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (№15-03-07493а)

Новые каталитические системы олигомеризации этилена на основе комплексов никеля

Гускаев В.А.¹, Зубкевич С.В.¹, Гагиева С.Ч.¹, Махаев В.Д.², Петрова Л.А.²

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

2. ИПХФ РАН, Черноголовка

Методами твердофазного синтеза при механической активации исходных веществ синтезированы координационные соединения никеля(II) с производными пиразола. Схема синтеза приведена на рисунке 1.

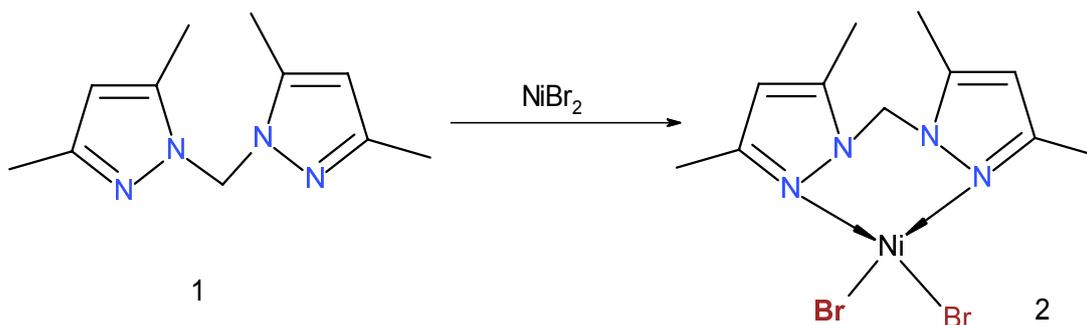


Рисунок 1. Схема синтеза комплексов никеля(II) с производными пиразола.

Изучена каталитическая активность полученных прекатализаторов в реакции олигомеризации этилена. Показано, что при активации алюминийорганическими соединениями (Et_2AlCl , $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$) прекатализаторы в чистом виде и в сочетании с одним эквивалентом третичного органического фосфина ($\text{Ph}_x\text{PAlk}_{3-x}$; $x = 3 - 1$; $\text{Alk} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}$) являются эффективными катализаторами олигомеризации этилена. Продуктами реакции являются преимущественно бутены. Исследовано влияние условий реакции (природа активатора, модификатора, соотношение активатор/прекатализатор и т.д.) на производительность каталитических систем и состав образующихся продуктов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 16-03-00643 А).

Численное моделирование образования частиц сажи в условиях камеры сгорания дизеля: влияние добавок H_2O_2 и H_2

*Агафонов Г.Л.¹, Власов П.А.^{1,2}, Медведев С.П.¹, Рябиков О.Б.^{1,3},
Смирнов В.Н.¹, Хомик С.В.¹*

¹ИХФ РАН, Москва

²НИЯУ МИФИ, Москва

³ОИВТ РАН, Москва

Проведены расчетно-теоретические исследования образования частиц сажи при воспламенении и горении богатой смеси *n*-гептана (суррогата дизельного топлива) с воздухом ($\varphi = 3.0$) в условиях камеры сгорания дизеля. Показана возможность детального кинетического моделирования процесса воспламенения и сажеобразования в рамках единой кинетической модели в условиях, реализующихся в камере сгорания дизеля вблизи верхней мертвой точки. Кинетическая модель сажеобразования включает 4782 прямых и обратных реакций с участием 372 отдельных компонентов. Проверена предсказательная способность единой кинетической модели в случае введения в исходное топливо (*n*-гептан) добавок H_2O_2 и H_2 , влияющих как на воспламенение горючей смеси, так и на процесс сажеобразования. Получено хорошее качественное согласие результатов расчетов с экспериментальными данными. Следует отметить, что все кинетические параметры единой кинетической модели в расчетах сохранялись постоянными.

Прямой метод контроля качества поверхности мелованных видов бумаги

*Михалева М.Г., Втюрина Д.Н., Курсанкин А.А., Никольский С.Н.,
Стовбун С.В.*
ИХФ РАН, Москва

В работе рассматривается применение прямого метода количественного анализа качества покрытия различных видов целлюлозно-бумажной продукции. В отличие от традиционных методов микроскопического анализа целлюлозных материалов (оптическая, сканирующая электронная микроскопия) использована атомно-силовая микроскопия (АСМ).

При количественной обработке данных программное обеспечение АСМ позволяет рассчитать параметры шероховатости в точном соответствии с российскими и международными стандартами [1].

В работе представлены результаты сканирования поверхности мелованных видов бумаги, наглядно демонстрирующие преимущества и достоинства метода АСМ для контроля качества бумаги. Полученные данные удовлетворительно согласуются с показателями шероховатости по методу Паркера. В ряде случаев, при одинаковом косвенном показателе шероховатости, декларированном производителем, прямой расчёт параметра R_a даёт разные результаты, что говорит о большей точности метода.

Важно отметить, что полученные результаты полностью согласуются с данными по линиатуре раstra и оптимальному разрешению для бумаг и картона, применяемых в полиграфии [2]. Таким образом, показатели шероховатости, полученные при помощи АСМ объективно отражают качество бумаги для печати.

Главной особенностью метода АСМ для определения качества поверхности материала является его универсальность, объективность и наглядность. Метод АСМ даёт возможность исследования топографии поверхности практически всех видов целлюлозно-бумажной продукции. При этом снимаются все ограничения косвенных методов анализа, принятых в целлюлозно-бумажном производстве (тип поверхности, толщина образца, необходимость кондиционирования и прочее). С единых позиций рассматриваются характеристики волокнистых полуфабрикатов, газетной, офсетной, типографской, книжно-журнальной бумаги, а так же бумаги для офисной техники и мелованной бумаги.

Использованный в работе метод прямого анализа поверхности мелованных видов бумаги может в перспективе рассматриваться как метод оперативного контроля процессов поверхностной обработки различных материалов.

1. ГОСТ 2789-73 (Рекомендация ИСО Р 486) Шероховатость поверхности. Параметры и характеристики. – М.: Стандартинформ, 2006. – 7 с.
2. Стефанов С., Тихонов В. Цвет ready-made или Теория и практика цвета – М.: РепроЦЕНТР, 2005. – 320 с.

Теоретическое описание импульсной Оверхаузеровой ДПЯ

Насибулов Е.А.^{1,2}, Кирютин А.С.^{1,2}, Юрковская А.В.^{1,2}, Фит Х.-М.^{1,3},
Иванов К.Л.^{1,2}

1. МТЦ СО РАН, Институтская 3а, г. Новосибирск, 630090, Россия

2. НГУ, Институтская 3а, г. Новосибирск, 630090, Россия

3. Freie Universität Berlin, Arnimallee 14, Berlin, 14195, Germany

Динамическая поляризация ядер (ДПЯ) – мощный метод создания нетермической поляризации ядерных спинов для усиления их сигнала ЯМР. Эффект ДПЯ обусловлен переносом электронной поляризации на ядерные спины при наличии СВЧ-накачки; усиление ЯМР пропорционально отношению гироманнитных отношений электрона γ_e и ядра γ_n . В случае создания ДПЯ по механизму Оверхаузера (ДПЯ в жидкости) усиление сигнала ЯМР

$$s = 1 + \xi \cdot f \cdot s \cdot \frac{\gamma_e}{\gamma_n} \quad (1)$$

Здесь ξ , f и s – факторы связи, утечки и насыщения соответственно. Известно, что СВЧ-накачка, необходимая для достижения максимальных значений s , может вызвать значительный нагрев образца. По этой причине интерес представляет использование импульсных методов.

Здесь обсуждается оверхаузерова ДПЯ, создаваемая при помощи периодической импульсной последовательности. Ранее [1] было получено общее аналитическое выражение для усиления ЯМР в случае, когда период импульсной последовательности содержит один идеальный импульс. Показано, что выражение для усиления совпадает с результатом (1) для постоянной накачки с точностью до замены фактора насыщения на фактор среднего отклонения электронной спиновой намагниченности от равновесного значения.

В данной работе представлен общий подход к импульсной оверхаузеровой ДПЯ. Развитая теория рассматривает импульсную накачку ЭПР переходов произвольной импульсной последовательностью. Подробно анализируется зависимость усиления ЯМР от длительности импульса и фронта импульса. Обсуждаются неоднородно уширенные и многокомпонентные спектры ЭПР. Исследована зависимость усиления ЯМР от скорости гейзенберговского обмена. Показано, что близкие к максимально возможным теоретически усиления достижимы даже при малой доле времени накачки (DC). Приведён подробный анализ зависимости эффекта ДПЯ от DC , времён электронной релаксации, формы импульса и длительности фронта. Экспериментальные данные по ДПЯ в низких полях хорошо описываются представленной теорией.

[1] E.A. Nasibulov, K.L. Ivanov, A.V. Yurkovskaya and H.-M. Vieth, Phys. Chem. Chem. Phys., 2012, 14, 6459-6468.

Работа поддержана РФФИ (гранты 16-33-00590, 17-03-00932).

Применения не традиционного сырья в процессах нефтепереработки

Насуллаев Х.А., Джалалова Ш.Б., Тешабаев З.А., Сайдуллаев Б.,
Юнусов М.П.

*Узбекский научно-исследовательский химико-фармацевтический институт, г.
Ташкент. Узбекистан.*

Характерной особенностью южно-узбекских нефтей является высокое содержание серы, металлорганических и смолисто-асфальтеновых веществ, при небольшом выходе легких фракций. Переработка подобного сырья по масляно-топливному варианту для обеспечения длительной эксплуатации катализаторов гидрообессеривания требует предварительной деметаллизации перед поступлением в соответствующие реактора гидроочистки. С этой целью разработаны каолинфосфатные системы и алюмокаолиновые носители на основе гелеобразного псевдобемита, полученного растворением и переосаждением отработанного алюмооксидного адсорбента.

Рассмотрена взаимосвязь текстуры носителей, размера частиц гидрирующих элементов и активности катализаторов в процессах удаления серы и металлов. Методами Раман и электронной спектроскопии, рентгенофазового и электронно-зондового анализов в сочетании с количеством кислорода, хемосорбированного восстановленной формой катализаторов выявлен положительный эффект от использования отработанного алюминий оксидного адсорбента в качестве компонента носителей, а также катализаторов на его основе.

Определены технологические параметры для катализаторов предварительной деметаллизации нефтяных остатков, что в перспективе позволит увеличить выход топливных фракций за счет процессов термокаталитической деструкции.

Одновременно показано возможность использования 15% нерафинированного хлопкового масла в смеси нефтяной дизельной фракции в процессах гидрообессеривания, гидрирования и гидродеоксигенации. При этом показано, что Со-Мо катализаторы, полученные с применением отработанного адсорбента, проявляют высокую активность и селективность. Полученный гидрогенизат, по всем показателям соответствует стандарту O'zDst 989:2001 на дизельное топливо.

Растворение и ассоциация биологических полимеров в водных средах различной кислотности. Молекулярно-динамическое исследование

Наумов В.С., Игнатов С.К., Авдошин А.А.

Нижегородский Государственный Университет им. Н.И. Лобачевского

Хитозан и препараты на его основе рассматриваются как перспективные средства инкапсуляции на молекулярном уровне для доставки лекарств, в том числе препаратов белковой природы. На данный момент реализация технологии осложнена отсутствием надежных физикохимических данных о растворении хитозана, его самоассоциации в растворе и комплексообразовании с белками. Интерпретация структуры полимера в растворе на основе данных электронной микроскопии вызывает дискуссию, данные о константах нестойкости при взаимодействии с различными белковыми агентами практически отсутствуют, а сам процесс растворения и его кинетика изучены главным образом на основе формально-кинетического подхода. Экспериментальное изучение хитозана затруднено, поскольку он является смесью полимеров различной степени ацетилирования аминогрупп и молекулярной массы, для его водных растворов характерен дополнительный фактор протонирования незамещенных аминогрупп. Молекулярно-динамическое (МД) моделирование является одним из подходов, обеспечивающих определение истинных термодинамических и кинетических констант. При МД исследовании возможно значительно более простое установление закономерностей изменения этих констант при варьировании числа, заряда и типа заместителей хитозановых цепей, длины этих цепей, установления особенностей взаимодействия между собой и с другими молекулами, поверхностями или частицами рассматриваемой системы. Методами МД изучены процессы: (1) растворение кристалла хитозана при кислотности различной, (2) ассоциация растворенного хитозана, (3) образования комплекса хитозан-инсулин в слабокислой (pH~6,5) среде. ММ моделируемых хитозанов до 9,6 кДа, время моделирования до 50 нс. Расчеты проводились в GROMACS 4.6 с использованием силового поля GROMOS 56A_{CARBO}, модифицированного для расчетов полиамино-гликанов. Модификация проводилась на основе квантово-химических расчетов (HF/STO-3G//B3PW91/6-31++G(d,p)). Установлено, что растворение начинается при степени протонирования аминогрупп более 30% (pH~6,8), что хорошо согласуется с экспериментальными данными. Скорость растворения линейно возрастает с увеличением степени протонирования. Исследовано влияние длины полимерной цепи на растворение. Установлено характерное время ассоциации хитозана из гомогенного раствора. Энергия координации хитозана с димером инсулина, оцениваемая методом PMF составляет 11 ккал/моль при pH=6.5.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 14-03-00585).

Синергизм каталитического действия Au-Cu, Au-Ag и Au-Zr композитов в прямой конверсии этанола в линейные альфа-спирты

Николаев С.А.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. Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Москва
3. Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

Методами ионного обмена и пропитки получены биметаллические образцы М/Au/Al₂O₃ (М = Cu, Ag, Zr) и их монометаллические аналоги. Содержание Au и М в образцах составило 0.2 и 0.1 вес.%, соответственно. Структура активных фаз изучена методом просвечивающей электронной микроскопии, проводимой совместно с энергодисперсионным анализом. Особенности каталитического действия композитов изучены в конверсии этанола в линейные спирты (бутанол-1, гексанол-1, октанол-1) при 275°С. Основные результаты приведены в Табл.1.

Из Табл.1 видно, что выход продуктов на биметаллических образцах в 10-100 раз выше, чем на монометаллических аналогах, что указывает на синергизм каталитического действия фаз Au и М. Масштаб проявления синергетического эффекта зависит от концентрации биметаллических частиц и увеличивается в ряду: Au-Cu > Au-Ag > Au-Zr. Установлено, что такие биметаллические частицы образуют протяженные скопления из кластеров Au_n-M_n-Au_n-M_n. По-видимому, такие скопления приводят к близкой координации и активации сразу нескольких молекул этанола. В результате облегчается рост протяженного скелета целевых альфа-спиртов.

Таблица 1. Структурные и каталитические свойства М/Au/Al₂O₃, Au/Al₂O₃ и М/Al₂O₃. α – конверсия этанола, S – селективность по целевым спиртам, [M₁-M₂] – относительное содержание биметаллических частиц.

Кат	α	S _{бутанол}	S _{гексанол}	S _{октанол}	∑S _i	Выход	[M ₁ -M ₂]
	%	%	%	%	%	%	%
Au-Cu	33.4	74.4	17.8	0	92.2	30.8	80
Au-Ag	21.8	36.9	3.9	0	40.8	9	17
Au-Zr	28	19	0	0	19	5.3	6
Au	30	15.9	0.5	0	16.4	4.9	0
Ag	10.2	7.5	1.7	0	9.2	0.9	0
Zr	4.4	19	0	0	19	0.8	0
Cu	12	0.2	0	0	0.2	< 0.1	0

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Грант № 16-03-00073)

Установка ИХФ РАН для физико-химического модифицирования товарной целлюлозы

*Ковалева К.И.¹, Политенкова Г.Г.¹, Горшков В.В.², Усачев С.В.¹,
Курсанкин А.А.¹, Никольский С.Н.¹, Стовбун С.В.¹*

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

2. ООО «НПО АСУ ТП», г. Лобня МО

В ИХФ РАН разработана и запущена в эксплуатацию экспериментальная установка с АСУ ТП для модифицирования любых видов целлюлозы (в том числе, товарной древесной целлюлозы из хвойных и лиственных пород древесины), обеспечивающая получение конечной продукции, полностью отвечающей требованиям, предъявляемым к целлюлозе для химической переработки, включая хлопковую целлюлозу. Волокнистый полуфабрикат, получаемый на установке, представляет агрегатированный материал, или агрегатированную целлюлозу (АЦ).

Основные стадии получения АЦ на экспериментальной установке.

1. Стадия подготовки сырья. Назначение – роспуск и диспергирование товарной целлюлозы. Основные операции включают в себя роспуск товарной целлюлозы при гидромодуле 30 кг/кг; тонкое диспергирование волокнистой суспензии с применением мельниц НГД; обезвоживание на сетке нутч-фильтра с применением вакуума.

2. Стадия химического модифицирования сырья. Назначение – обеспечение требуемого качества базовых показателей качества конечного продукта, а именно, массовое содержание альфа-целлюлозы, степень полимеризации (вязкость медно-аммиачных растворов), смачиваемость. Основные операции – обработка подготовленного сырья растворами едкого натра различной концентрации, промывка и обезвоживание конечного продукта.

3. Стадия предварительной сушки продукта. Выполняется с применением установки СВЧ-сушки для удаления свободной влаги при максимальной эффективности.

4. Стадия окончательной сушки продукта. Производится в аппарате конвективной сушки воздухом (80-90⁰С) до конечной влажности 9 – 10%.

Показатели качества АЦ. По своим параметрам получаемый продукт полностью соответствует требованиям, предъявляемым к хлопковой целлюлозе (ГОСТ 595-79): массовое содержание альфа-целлюлозы не менее 98,5%, динамическая вязкость 30 – 70 мПа*с, смачиваемость 135 – 140 г.

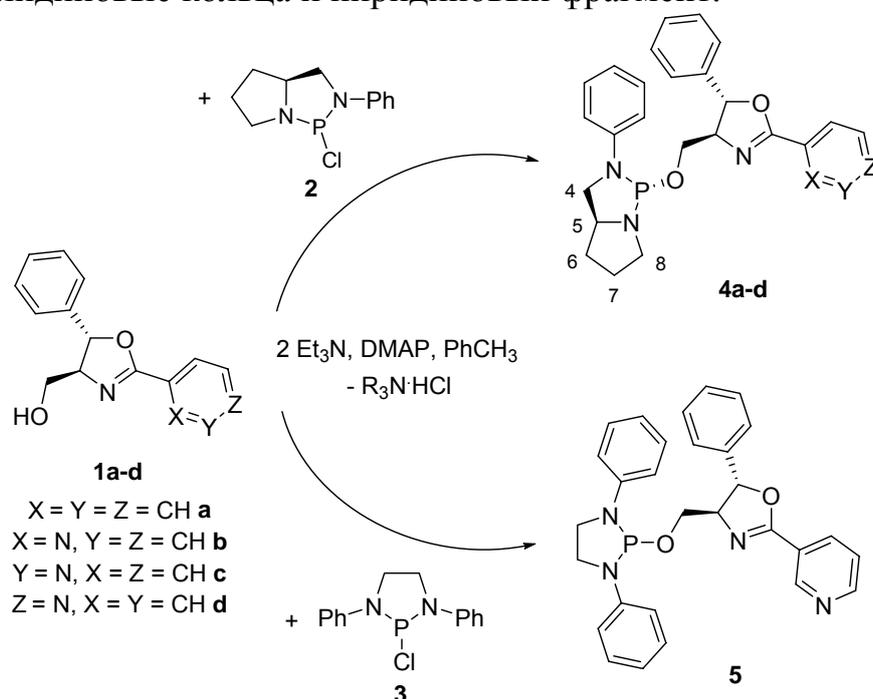
В результате испытаний установлено, что полученная АЦ обеспечивает получение коллоксилина и пироксилина, при этом вязкость варьируется за счет подбора сырья. В ионных жидкостях (например, 1-бутил-3-метилимидазолий хлорид) образуются квазиистинные растворы, что обеспечивает перспективы получения искусственных материалов на основе модифицированной целлюлозы.

Диамидофосфитные лиганды в Pd-катализируемых асимметрических реакциях.

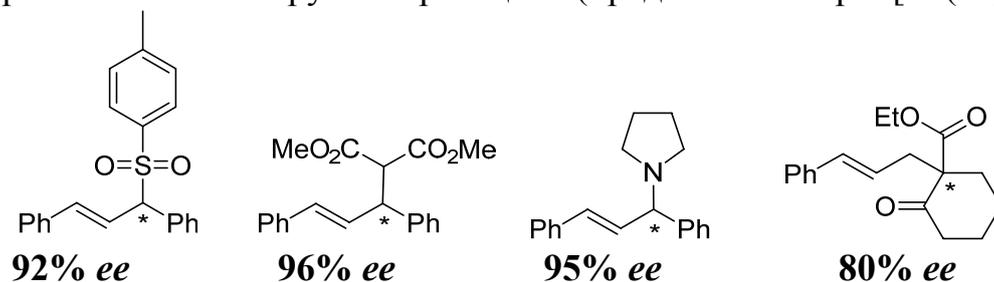
Новиков И.М., Зимарев В.С. Фирсин И.Д.
РГУ имени С. А. Есенина, г. Рязань.

Хиральные диамидофосфиты являются весьма перспективными и эффективными фосфорсодержащими лигандами для асимметрического металлокомплексного катализа. Следует отметить высокую стабильность и устойчивость к гидролизу, а также простоту получения путем не сложных синтетических процессов.

Мы разработали и синтезировали библиотеку легко доступных P,N,N-диамидофосфитных лигандов оксазолинового ряда, содержащих 1,3,2-диазафосфолидиновые кольца и пиридиновый фрагмент.



Новые диамидофосфиты успешно использованы в качестве асимметрических индукторов в Pd-катализируемых реакциях (предкатализатор – [Pd(allyl)Cl]₂)



Выражаем благодарность Российскому научному фонду за финансовую поддержку настоящей работы (грант № 14-13-01383).

Методы вычисления концентрационных пределов

Осипов А.Л., Трушина В.П.

Новосибирский государственный университет экономики и управления,
г. Новосибирск

Важными критериями поиска безопасных для человека и окружающей среды химических веществ являются показатели пожаровзрывоопасности: адиабатическая температура горения, температура самовоспламенения, температура вспышки, верхний и нижний концентрационные пределы воспламенения (НКПВ) [1]. Оценивание этих показателей невозможно без использования средств вычислительной техники, информационных технологий и соответствующих математических моделей.

В статье исследовались структурно – неаддитивные модели, которые учитывают зависимость параметров от качественного (относительного) состава молекул, в отличие от структурно – аддитивных моделей, учитывающих зависимость от количественного состава. В качестве структурных признаков в моделях используются: пары непосредственно связанных атомов (микрофрагментов) с учетом того, каким химическим элементам (микрофрагментам) принадлежат эти связи, а также атомы (микрофрагменты) с учетом валентного состояния и атомы (микрофрагменты) с первым окружением с разметкой в цепи или кольце стоят атомы (микрофрагменты).

Для эффективности используемых моделей, вычислялись погрешности вычисления НКПВ на выборке в 1000 органических веществ, представляющих широкий класс химических соединений. Результаты научных исследований представлены относительными среднеквадратичными погрешностями, полученными по экзаменационной выборке, для трех типов структурных дескрипторов, представленных выше: 4,37; 4,42 и 4,25.

В данной работе для наиболее изученного класса органических соединений - углеводов – устанавливаются корреляционные соотношения между НКПВ и ВКПВ, позволяющие прогнозировать верхний концентрационный предел исходя из нижнего концентрационного предела, найденного экспериментально или расчетным путем, представленным в этой статье. Погрешность предложенных моделей сравнима с погрешностью экспериментального определения ВКПВ (5%). Полученная точность прогнозирования величин НКПВ и ВКПВ позволяет рекомендовать предложенные модели для практического использования.

Литература

1. Осипов А.Л., Трушина В.П., Пятницев Д.В., Павлик И.О. Моделирование концентрационных пределов воспламенения химических веществ. В сборнике: Материалы XIX Международной конференции по вычислительной механике и современным программным системам (ВМСППС 2015). 2015. С. 165-167.

Селективная каталитическая деоксигенация ацетона в углеводородной среде на цеолитных катализаторах.

Паланкоев Т.А., Дементьев К.И., Хаджиев С.Н.
ИНХС РАН им. А.В. Топчиева, Москва

В свете возрастающего интереса к переработке возобновляемого сырья становится всё более актуальной проблема утилизации побочных продуктов таких процессов. В частности, перспективным способом переработки ацетона (основного отхода производства биобутанола) является его превращение на цеолитных катализаторах с получением лёгких олефинов C_2-C_4 . Тем не менее, при конверсии ацетона в чистом виде наблюдается значительное образование нежелательных продуктов – CO и CO_2 , что приводит к потере углерода и снижению селективности по углеводородам.

В ИНХС РАН было показано, что при проведении конверсии кислородсодержащих соединений на цеолитном катализаторе в углеводородной среде, происходят существенные изменения в распределении продуктов превращения ацетона за счет изменения маршрутов превращения. Цель данной работы – изучение влияния углеводородной среды на закономерности превращения ацетона на цеолитсодержащих катализаторах с применением модельных смесей: ацетона и легких углеводородов различных классов (н-гексан, гексен-1, циклогексан, бензол). В качестве катализатора использовался промышленный катализатор крекинга на основе цеолита Y .

Было установлено, что в присутствии н-гексана и циклогексана наблюдается изменения в распределении газообразных продуктов превращения ацетона: селективность по CO и CO_2 снижается с 34,3 % (здесь и далее %моль.) до 10,6 % в случае н-гексана и до 6 % в случае циклогексана. При этом в среде н-гексана наблюдается резкое увеличение селективности по пропилену с 8,7 до 50,2 %. В случае с циклогексаном селективность по пропилену возросла до 24,8 %, при этом обнаружено образование пропана с селективностью 26,3 %. При превращении ацетона в смеси с гексеном-1 наблюдалось преимущественное образование из кислородсодержащего соединения жидких продуктов, но наличия кислородсодержащих соединений в жидких продуктах превращения смеси не выявлено, как и CO/CO_2 в газе. В смеси с бензолом не обнаружено существенных различий в распределении продуктов превращения кислородсодержащего соединения по сравнению с превращением чистого ацетона. Полученные результаты свидетельствуют о влиянии углеводорода на превращение ацетона путём вовлечения последнего в реакции переноса водорода, в результате которых кислород из ацетона утилизируется в виде воды, не приводя к потерям углерода с CO и CO_2 .

Особенности поведения Fe/Сакт и FeCu/Сакт катализаторов при активации монооксидом углерода и синтез-газом.

Панкина Г.В., Чернавский П.А., Казак В.О.

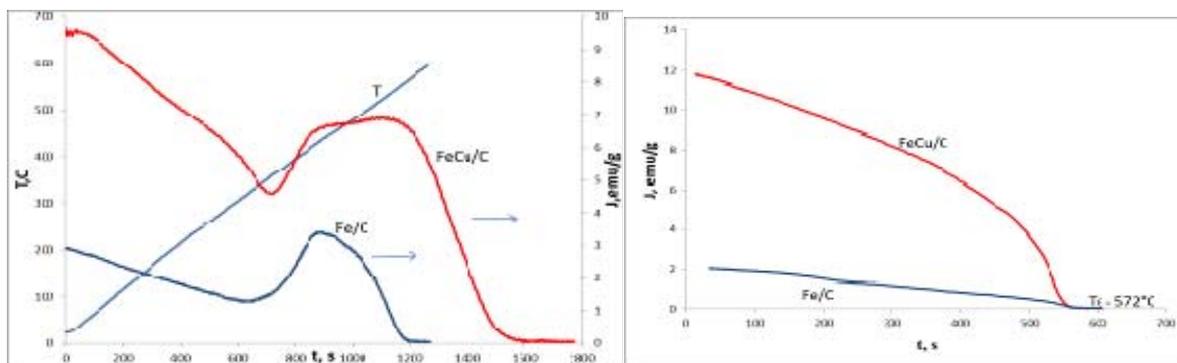
Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва

Железосодержащие катализаторы синтеза Фишера-Тропша (СФТ) интересны благодаря их высокой активности и высокой селективности по отношению к парафинам, олефинам и высшим углеводородам. Активной фазой железосодержащих катализаторов являются карбиды железа различного химического состава [1].

Медь - довольно распространенный химический промотор промышленных железосодержащих катализаторов СФТ. Роль меди, как промотора, сводится к облегчению процесса восстановления железа из оксидов до металлического состояния [2]. Тем не менее, роль меди в процессе образования карбидов является предметом дискуссий.

В работе изучены особенности поведения Fe/Сакт и FeCu/Сакт катализаторов в процессе их активации монооксидом углерода и синтез-газом. Для изучения кинетики карбидирования применен магнитометрический метод *in situ*, позволяющий фиксировать изменение намагниченности в процессе топохимических превращений.

Показано, что в процессе карбидирования катализаторов в токе СО образуется магнетит с температурой Кюри $T_{\theta} = 572^{\circ}\text{C}$ (рис.1а, б).



а)

б)

Рис. 1. Кинетика карбидирования железных катализаторов, нанесенных на Сакт. в токе СО (а) и термомагнитная кривая в токе Ar (б).

В токе синтез-газа СО/Н₂ образуется карбид Хэгга $\chi\text{-Fe}_2\text{C}_5$ с $T_{\theta} = 247^{\circ}\text{C}$.

Литература:

[1] Dry M.E. Studies in Surface Science and Catalysis. Amsterdam: Elsevier, 2004. С. 533.

[2] Wielers A.F.H., Hop C.E.C.A., van Beijnum J., van der Kraan A.M., Geus J.W. // J. Catal. 1990. V. 121. P. 364.

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

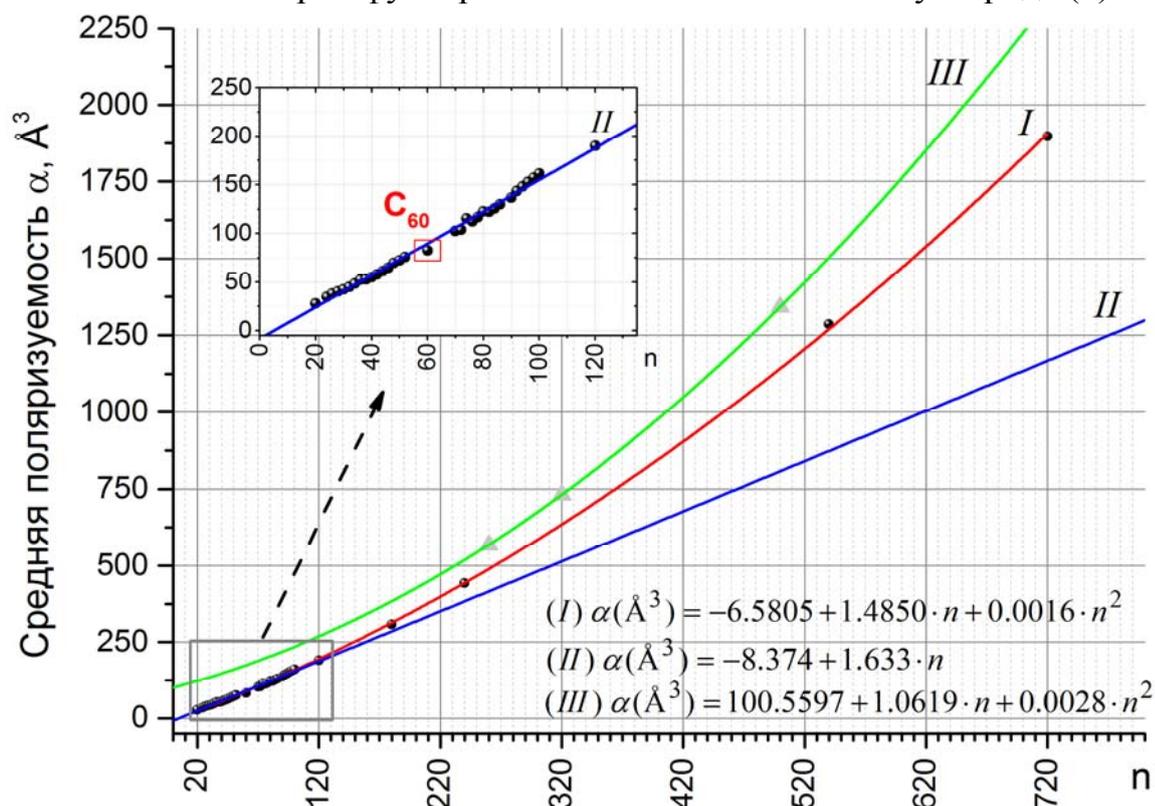
Квантово-химический расчёт поляризуемости термодинамически наиболее стабильных изомеров фуллеренов $C_{20} - C_{720}$

Панкратьев Е.Ю., Хатымов Р.В.

Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН, Уфа

В квантово-химическом приближении РВЕ/ 3ζ изучены термодинамически наиболее стабильные или приближающиеся к ним изомеры фуллеренов $C_{20} - C_{720}$ в синглетном состоянии. Выборка фуллеренов включала C_{20} , C_{24} , C_{26} – по 1 изомеру, C_{28} – 2, C_{30} – 3, C_{32} – 6, C_{34} – 6, C_{36} – 15, C_{38} – 17, C_{40} – 40, C_{42} – 45, C_{44} – 89, C_{46} – 116, C_{48} – 199, C_{50} – 271, C_{52} – 437, C_{76} – 2, C_{78} – 5, C_{80} – 6, C_{84} – 24, C_{86} – 19, C_{90} – 46, C_{92} – 86, C_{94} – 134, C_{96} – 187, C_{98} – 259, C_{100} – 450, C_{120} , C_{180} , C_{240} , C_{260} , C_{320} , C_{500} , C_{540} , C_{720} – по 1, подчиняющиеся правилу изолированных пентагонов. Расчёты проведены на суперкомпьютере УГАТУ в квантово-химическом пакете ПРИРОДА 16 по ранее разработанной методике расчёта больших молекулярных систем [1].

Получена зависимость поляризуемости α энергетически наиболее стабильных изомеров фуллеренов от количества атомов углерода (n).



Общий набор данных $C_{20} - C_{720}$ (I) хорошо описывается квадратичной зависимостью $\alpha=f(n)$, однако из неё выпадают 3 точки, отвечающие C_{260} , C_{320} , C_{500} (III). Также выделяется ограниченный участок $C_{20} - C_{120}$, который можно охарактеризовать линейной функцией (II).

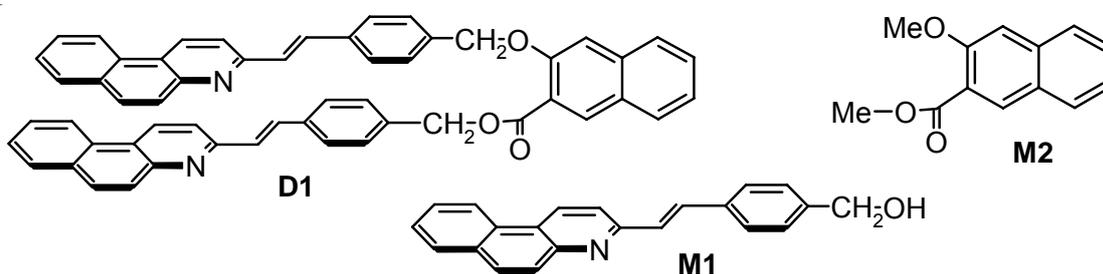
Работа выполнена при частичной поддержке АН РБ и РФФИ, грант № 17-42-020643.

[1] Pankratyev E.Yu., Tukhbatullina A.A., Sabirov D.Sh. // Physica E. 2017. V.86. P.237-242. DOI: 10.1016/j.physe.2016.10.042

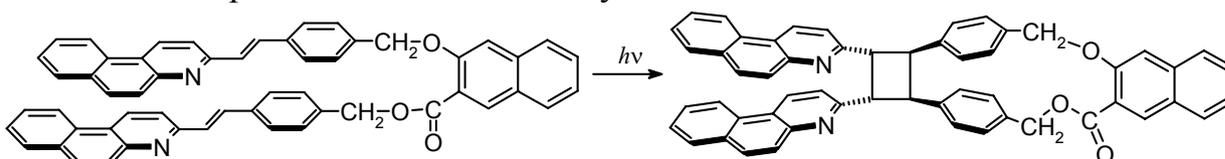
Реакции фотоизомеризации и фотоциклоприсоединения в бис-стирилбензохинолиновой диаде с 2,3-нафтиленовым мостиком

Поташова Н.И., Будыка М.Ф., Гавришова Т.Н.
ФГБУН ИПХФ РАН, г. Черноголовка

В работе синтезирована и исследована бис-стирилбензохинолиновая диада **D1**, в которой два фотохрома – две стирилбензохинолиновые (SBQ) группы – объединены с помощью 2,3-нафтиленовой группы. Фотохромы соединены с 2,3-нафтиленовым "каркасом" разными мостиковыми группами, в результате чего диада **D1** является симметричной по фотохромам, но несимметричной по структуре. В качестве модельных соединений исследованы 3-(4-оксиметилстирил)бензо[*f*]хинолин **M1** и метиловый эфир 3-(4-оксиметилстирил)бензо[*f*]хинолин-3-карбоновой кислоты **M2**.



Найдено, что при облучении **M1** протекает реакция обратимой фотоизомеризации SBQ фотохрома. При облучении диады **D1** спектральные изменения отличались от таковых для модели **M1**. На основании сравнения с ранее исследованными SBQ-диадами близкого строения, предположено, что в диаде **D1** протекает реакция [2+2]фотоциклоприсоединения (ФЦП) с образованием тетразамещенного циклобутана.



Измерены квантовые выходы реакций транс-цис и цис-транс фотоизомеризации и реакции ФЦП. Исследование спектральных свойств диады **D1** методами стационарной и время-разрешенной флуоресцентной спектроскопии позволило предположить образование эксимера в качестве интермедиата реакции ФЦП. Результаты квантово-химических расчетов свидетельствуют о π -стэкинг взаимодействии двух SBQ фрагментов с образованием структуры, предорганизованной для реакции ФЦП.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 17-03-00789, и госзадания № 01201361847.

Тепловое поведение цепочки нановключений жидкого Рb, связанных одной дислокацией в Al матрице

Прокофьев С.И.¹, Йонсон Э.², Дамен У.³

1. ИФТТ РАН, Черноголовка, Россия

2. Center for Quantum Devices, NBI, Copenhagen, Denmark

3. NCEM, LBNL, Berkeley, CA, USA

С помощью *in-situ* ПЭМ в сплаве $Al_{0.95}Pb_{0.05}$ исследовалось тепловое движение цепочки из 12 нановключений жидкого Рb, связанных одной закрепленной на концах дислокацией, Рис. 1.

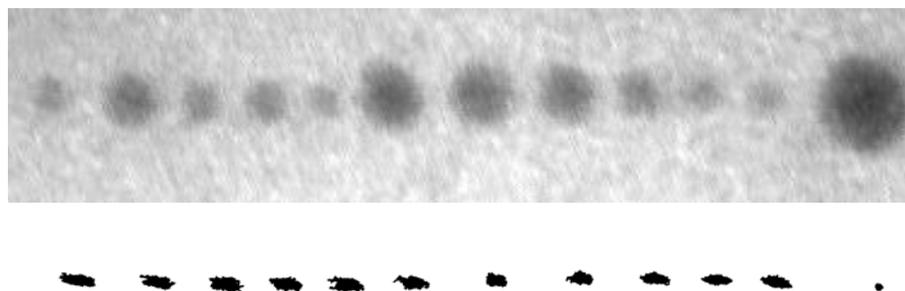


Рис. 1. (а) ПЭМ-микрография цепочки из 12 включений жидкого Рb на дислокации в Al матрице и (б) траектории их теплового движения при 484°C.

Включения хаотически осциллируют вблизи линии дислокации в областях изолированных друг от друга. Показано, что все включения взаимодействуют друг с другом, что обусловлено упругим действием дислокации. Это позволяет рассматривать их как систему связанных осцилляторов и ожидать пространственной и временной коррелированности их теплового движения.

Влияние магнитного поля на рост фототрофных пурпурных бактерий

Проскуряков И.И.
ИФПБ РАН, Пущино

Процесс фотосинтеза начинается с поглощения энергии света т.н. светособирающими комплексами (ССК), в состав которых входят такие пигменты, как (бактерио)хлорофиллы, и каротиноиды (Кар). Энергия электронного возбуждения этих пигментов передается на реакционные центры, в которых она используется для запуска фотохимических реакций с переносом электрона. В результате синтезируются соединения, необходимые для роста и размножения фотосинтезирующего организма.

Значительный интерес исследователей продолжает привлекать поиск влияния постоянных и переменных магнитных полей на жизнедеятельность организмов. Как правило, результаты подобных работ далеки от однозначных и плохо воспроизводимы. Совсем редко можно встретить исследования, в которых получены визуально наблюдаемые эффекты. В данной работе такие результаты получены при изучении фототрофного роста пурпурной фотосинтезирующей бактерии *Allochrodatum minutissimum*.

Бактерии выращивали в анаэробных условиях на бактоагаре в постоянных магнитных полях от 5 до 2000 Гс. Спектральный состав света подбирался для неселективного возбуждения каротиноидов и бактериохлорофиллов (белый свет) или селективного возбуждения этих пигментов. Магнитный эффект на рост клеток оценивали по интенсивности характерной окраски участков агара, находящихся в разных магнитных полях.

Обнаруженное впервые влияние магнитного поля на рост *Allochrodatum minutissimum* объясняется индуцированным магнитным полем изменением вероятности переноса энергии от каротиноидов к бактериохлорофиллам ССК. При возбуждении Кар значительная часть энергии возбуждения тратится в процессе синглет-триплетного деления возбуждения и не попадает на реакционные центры [1]. Деление возбуждения - магниточувствительный процесс, определяющий наблюдаемую зависимость роста клеток от магнитного поля.

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

[1]. Кленина И.Б., Махнева З.К., Москаленко А.А., Проскуряков И.И. Триплетные состояния каротиноидов *in vitro* и в светособирающих комплексах фототрофной бактерии *Allochrodatum minutissimum*. ДАН, **441**(6), 833 (2011).

О притяжении вакансий на поверхности Cu(111)

Простнев А.С., Шуб Б.Р., Гостева Н.Н.
ИХФ РАН, Москва

В последнее время исследователи проявляют большой интерес к изучению диффузии примесных атомов, инициированной диффузией вакансий в плотном поверхностном слое твердых тел. Для малой степени заполнения поверхности вакансиями θ_v имеются аналитические теории, а для немалых θ_v проведено МД-моделирование. В последнем случае частота скачков атомов поверхностного слоя в рядом расположенный свободный узел решетки считалась независимой от ближайшего окружения, в частности, от наличия других вакансий. При таких условиях пространственное распределение вакансий на поверхности является пуассоновым. Вместе с тем имеются основания полагать, что даже в небольших скоплениях вакансий искажения в поверхностной плотности электронов достаточны для заметного изменения барьеров на прыжки атомов.

В данном сообщении мы приводим результаты квантово-химических расчетов методом функционала плотности энергетических барьеров на сближение двух вакансий на поверхности Cu(111). В расчетах использовалась суперячейка размером $5 \times 5 \times 4$ узлов. Сначала была рассчитана энергия активации для диффузии одиночной вакансии. Наш результат – 0.74 эВ – хорошо согласуется с литературными данными. Для двух вакансий были рассмотрены две конфигурации: $A = \bullet \circ \circ \bullet \bullet$ и $B = \bullet \circ \bullet \circ \bullet$. Для реакции $B \rightarrow A$, приводящей к образованию димера вакансий, получено значение энергии активации 0.50 эВ. Для обратной реакции, разрушающий димер, барьер составил 0.76 эВ. Этот результат можно трактовать как наличие эффективного притяжения с энергией 0.26 эВ вакансий, расположенных в соседних узлах решетки, что должно приводить при немалых θ_v к образованию больших лакун на поверхности Cu(111), чем это следует для пуассонова распределения невзаимодействующих вакансий.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, гранты № 15-03-00951 и № 16-03-00275.

Влияние стеклофазы $V_2O_5 \cdot GeO_2$ на свойства нанослоев AgI

Разумцев А.А., Тверьянович Ю.С., Тверьянович А.С., Томаев В.В.
СПбГУ, Санкт-Петербург

Ранее было высказано предположение о возможности понижения температуры $\alpha \rightarrow \beta$ фазового перехода (T_{ph}) в наноразмерной фазе AgI при охлаждении [1]. Предполагалось, что если температура размягчения (T_g) стекла, контактирующего с AgI, выше температуры $\alpha \leftrightarrow \beta$ фазового перехода AgI ($T_g > T_{ph}$), то при температурах выше T_g структура стекла адаптируется к структуре α -AgI и "заморозится" при охлаждении до температуры $T_g > T > T_{ph}$. При дальнейшем охлаждении ($T_{ph} > T$) фаза стекла будет навязывать наноразмерной фазе AgI структуру α -AgI.

Для проверки этого предположения лазерной абляцией были приготовлены пленки, образованные чередующимися слоями стекла ($V_2O_5 \cdot GeO_2$) и AgI. Толщина слоев 10 нм. Общая толщина пленок 800 нм. Изучение температурно-частотных зависимостей импеданса при нагреве до T_m и последующем охлаждении до комнатной температуры показало, что быстрое изменение электропроводности, соответствующее $\alpha \leftrightarrow \beta$ фазовому переходу AgI при нагреве происходит при 140-150 °С, а при охлаждении – при 120-130 °С, если $T_m < T_g$. При этом указанный цикл термообработки не изменяет величину электропроводности при комнатной температуре. Если $T_m > T_g$, то при T_g наблюдалось некоторое скачкообразное увеличение проводимости пленки, фазовый переход при охлаждении происходил при температуре 80-90 °С. А электропроводность при комнатной температуре возрастала на порядок.

Проведенный при аналогичных температурных циклах РФА подтвердил результаты, полученные при исследовании электропроводности.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, проект 17-03-00121.

Литература

[1] Yury S. Tveryanovich, Andrei V. Bandura, Svetlana V. Fokina, Evgeny N. Borisov, Robert A. Evarestov. Nanolayered solid electrolyte $(GeSe_2)_{30}(Sb_2Se_3)_{30}(AgI)_{40}/AgI$: A new hypothesis for the conductivity mechanism in layered AgI. // Solid State Ionics, 294, (2016) 82–89.

Узкоугольный гиперспектрометр (угол зрения $3,5^0$) видимого и ближнего инфракрасного диапазона

*Виноградов А.Н.¹, Егоров В.В.², Калинин А.П.^{3,4}, Родионов А.И.¹,
Родионов И.Д.⁴, Родионова И.П.⁴*

1. ЗАО «НТЦ «Реагент», г. Москва
2. ИКИ РАН, г. Москва
3. ИПМех РАН, г. Москва
4. ИХФ РАН, г. Москва

В настоящее время в России и за рубежом все больший интерес проявляется к использованию гиперспектрометров видимого и ближнего ИК-диапазона (400 -1000 нм). В ЗАО «НТЦ «Реагент» было разработано семейство гиперспектрометров этого диапазона для различных технических характеристик (углов зрения, разрешения, веса и т.п.). На рис.1. показана фотография гиперспектрометра, с углом зрения $3,5^0$ для диапазона 425 – 1000 нм. Здесь: 1 – объектив, 2 – диафрагменное устройство, 3 – коллиматор, 4 – диспергирующий блок, 5 – выходной объектив, 6 – фотоприемное устройство, 7 – зеркала. Зеркала 7 позволили минимизировать габариты гиперспектрометра, а в качестве диспергирующего устройства использована дифракционная решетка. Гиперспектрометр построен по типу push-broom сенсора.



Рис. 1. Фотография гиперспектрометра

Лабораторные испытания гиперспектрометра подтвердили его соответствие заложенным при проектировании требованиям. Технические характеристики гиперспектрометра следующие: ширина спектрального канала $3,5^0$, число спектральных каналов 980, число пикселей по пространственной координате 2048, геометрический размер точки с высоты 1000 м -0,03 м, вес – 7 кг.

Использование ультрафиолетовых и гиперспектральных сенсоров для изучения коронных разрядов, процессов, горения и взрыва

*Виноградов А.Н.¹, Егоров В.В.², Калинин А.П.^{3,4}, Родионов А.И.¹,
Родионов И.Д.⁴, Родионова И.П.⁴*

1. ЗАО «НТЦ «Реагент», г. Москва
2. ИКИ РАН, г. Москва
3. ИПМех РАН, г. Москва
4. ИХФ РАН, г. Москва

Новые оптикоэлектронные устройства позволяют изучать динамические процессы горения и взрыва. К таким устройствам относятся УФ-С монофотонные сенсоры и гиперспектрометры в широком электромагнитном спектре. Причем, гиперспектрометр дает возможность проводить 4D измерения (две пространственные координаты, спектральная координата и время). В ЗАО «НТЦ «Реагент» разработан УФ-С сенсор (рис. 1) и линейка гиперспектрометров на различные спектральные диапазоны (на рис. 2, 3 показаны сенсор ВИД –ИКЗ на диапазон 400 -1000 нм, и БИК1 на 900 – 1700 нм).



Монофотонный УФ-С сенсор на диапазон 250-280 нм, обладает возможностью регистрировать ультрафиолетовое излучения в солнечно слепом режиме и получать информацию о динамике изучаемого процесса горения. Этот сенсор успешно использовался для обнаружения коронных разрядов высоковольтных установок, динамики пожаров и т.п.

Гиперспектральные сенсоры обладают уникальной возможностью одновременной регистрации нестационарных спектров излучения в пространстве и времени. Он с успехом использовался в лабораторных условиях для изучения процессов горения и взрыва [1]. Гиперспектрометры могут использоваться для оценки пожарной опасности лесных угодий.

1. Nikolai M. Rubtsov, Alexey N.Vinogradov, Alexander P. Kalinin, Alexey I. Rodionov, Kirill Ya. Troshin, Georgii I. Tsvetkov. Establishment of features of unstable flames propagation using 3D optical spectroscopy and color speed cinematography Mendeleev Communications. 2015. 25. PP. 482-484

Конверсия спиновой намагниченности в долгоживущие спиновые состояния в многоспиновых системах

Родин Б.А.^{1,2}, Кирютин А.С.^{1,2}, Юрковская А.В.^{1,2}, Иванов К.Л.^{1,2}

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

Долгоживущие спиновые состояния – важная новая концепция в ядерном магнитном резонансе [1]. Такие состояния находят применение в спиновой гиперполяризации, при изучении диффузии, при исследовании медленных молекулярных движений и т. д. В настоящее время хорошо известны долгоживущие синглетные состояния пар спинов в системах, где основным механизмом релаксации является дипольная релаксация, не способная вызывать синглет-триплетные переходы. Одним из методов генерации таких состояний может быть адиабатическое переключение радиочастотного (РЧ) поля [2,3]. Адиабатичность позволяет изменять заселенности спиновых состояний в соответствии с корреляционными диаграммами спиновой системы во вращающейся системе отсчета.

Потенциально долгоживущие состояния не ограничиваются синглетным состоянием пары спинов. В связи с этим интерес представляют, например, состояния SS двух пар спинов с нулевым полным спином, а также сравнительный анализ возможных долгоживущих состояний: их времена релаксации, зависимость данных времен жизни от молекулярного окружения.

В данной работе был предложен метод получения долгоживущих состояний в четырехспиновых и пятиспиновых системах при помощи адиабатического переключения РЧ поля. Для анализа оптимальных параметров конверсии спиновой намагниченности построены корреляционные диаграммы для спиновых систем при слабых и сильных РЧ полях. Также определена величина отстройки РЧ поля от центра спектра, при которой населенность состояния T_+T_+ (наиболее заселенное состояние в равновесных условиях) переходит в состояние SS под действием переключения РЧ поля. Определена максимальная возможная величина поляризации системы после конверсии $T_+T_+ \leftrightarrow SS$ и обратно. Проведено математическое моделирование эффективности конверсии спиновой намагниченности в населенность состояния SS при линейном изменении напряженности РЧ поля. Также проведены эксперименты по получению всех возможных долгоживущих состояний в четырехспиновых и пятиспиновых системах. Измерены времена жизни таких состояний, проведен теоретический анализ результатов.

Исследования проводились при поддержке РФФИ (проект № 17-03-00932) и Российского Научного Фонда (проект № 14-13-01053).

[1] M. H. Levitt, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **63** (2012) 89.

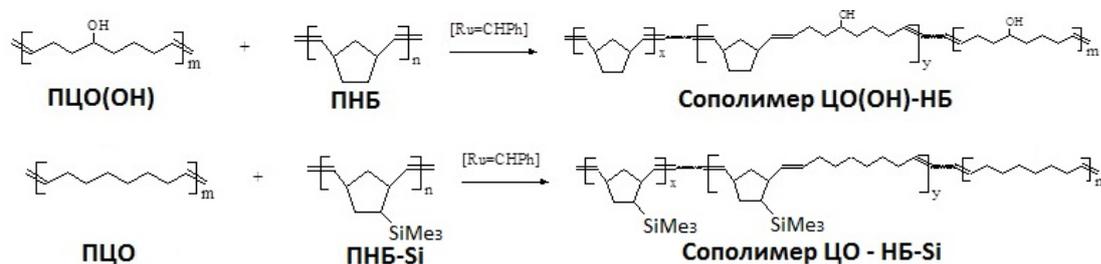
[2] A. S. Kiryutin et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** (2013) 14248.

[3] A. S. Kiryutin et al. *J. Magn. Reson.* **261** (2015) 64.

Кросс-метатезис между производными полинорборнена и полициклооктена: влияние боковых заместителей

Роеико А.В., Денисова Ю.И., Грингольц М.Л., Кренцель Л.Б.,
Шандрюк Г.А., Кудрявцев Я.В., Литманович А.Д., Финкельштейн Е.Ш.
ИНХС РАН, Москва

Кросс-метатезис между различными полимерами с С=С связями в основной цепи – малоизученная реакция межцепного обмена. Нами предложен и успешно апробирован новый способ синтеза статистических мультиблок-сополимеров норборнена (НБ) и циклооктена (ЦО) по реакции кросс-метатезиса между коммерческими полимерами – полинорборненом (ПНБ) и полициклооктеном (ПЦО) [1, 2]. Представляло интерес оценить возможности введения заместителей в исходные полимеры и их влияние на протекание кросс-метатезиса. Введение функциональных групп может придать сополимерам амфифильные и барьерные свойства (-ОН) либо повышенную газопроницаемость (-SiMe₃). Реакцией полимеризационного метатезиса 5-гидроксициклооктена-1 (ЦО(ОН)) и 5-триметилсилил-норборнена (НБ-Si) синтезированы их гомополимеры ПЦО(ОН) и ПНБ-Si. Осуществлен кросс-метатезис ПНБ и ПЦО(ОН), а также ПНБ-Si и ПЦО в присутствии катализаторов Граббса 1-го и 2-го поколения (схема).



Впервые получены новые сополимеры с различным строением цепи и степенью блочности. С помощью *in situ* 1H ЯМР-мониторинга изучена кинетика превращений активных центров реакции – Ru-карбеновых комплексов в ходе кросс-метатезиса полимеров. Показано, что введение заместителей как в ПНБ, так и в ПЦО заметно снижает скорость реакции по сравнению с кросс-метатезисом незамещенных ПНБ и ПЦО. Изучено влияние условий реакции (концентрация катализатора, время и др.) на строение и свойства сополимеров. Новые сополимеры выделены и охарактеризованы методами ЯМР, ГПХ, ДСК.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 16-33-60213

[1] Gringolts M.L., Denisova Yu.I. et.al.// RSC Adv. 2015. V. 5. P. 316–319.

[2] Denisova Yu.I., Gringolts M.L. et.al.// Beilstein J. Org.Chem.2015. V.11. P. 1796–1808.

Фотопроцессы и спиновые магнитные эффекты в пленках полимерных композитов с рубреном и магнитными наночастицами: их взаимодействие с возбужденными состояниями

Румянцев Б.М.¹, Берендяев В.И.², Леонтьев В.Г.³, Бибииков С.Б.¹, Пибалк А.В.², Коварский А.Л.¹

¹ИБХФ РАН, Москва

²НИФХИ, Москва

³ИМЕТ РАН, Москва

Исследована фотопроводимость и люминесценция пленок композитов (полиэфиримиды + рубрен + магнитные наночастицы (МНЧ) Cu-Ni) в планарных ячейках. Используются МНЧ с пониженной точкой Кюри ($T_C = 40-60^{\circ} \text{C}$). Обнаружено, что для экситонной фотопроводимости (ЭФП), обусловленной генерацией в микрокристаллах (МК) рубрена, и их люминесценции наблюдается спиновый магнитный эффект (СМЭ) в полях СВ диапазона ($T = 293-350 \text{ K}$). Введение добавки МНЧ (с содержанием 6% масс.) приводит к снижению абсолютной величины СМЭ. Этот декремент, зависящий от интенсивности возбуждения, слабого нагрева (не выше T_C) и других факторов объясняется, как и ранее, влиянием собственного магнитного поля МНЧ, изменяющегося при взаимодействии возбужденных состояний МК с МНЧ. Обнаружено однако, что для выдержанных образцов композитов, содержащих МНЧ, со временем соизмеримыми с ЭФП становятся термостимулированные (вторичные) токи, обусловленные захватом фотогенерированных носителей тока глубокими по энергии центрами, с последующим термическим высвобождением (термостимулированные токи) при нагреве образца. Обнаружено, что величина СМЭ при постоянной напряженности поля $H = 100-200 \text{ Гс}$ ($T = 293 \text{ K}$) существенно меняется на различных участках кинетической кривой: по мере замены ЭФП на стимулированный ток величина СМЭ существенно снижается вплоть до полного исчезновения. Показано, что ЭФП теряет магниточувствительность при накоплении достаточного запаса захваченных носителей. Сделан вывод, что центры захвата связаны именно с МНЧ, а заполненный центр представляет собой активированную МНЧ с измененными магнитными характеристиками. В спектрах ФМР наблюдается хорошо выраженный дополнительный максимум в районе 2830-2900 Гс, который идентифицируется как принадлежащий МНЧ с захваченным электроном МНЧ. Сделан вывод о том, что взаимодействие возбужденных состояний МК с МНЧ может осуществляться не только при непосредственном контакте, но и косвенным путем через поток фотогенерированных носителей.

Работа поддержана РФФИ (грант № 15-03-07921)

Парамагнетизм полиимидов на основе парафенилендиамина, участие радикалов в процессах фотогенерации носителей тока

*Румянцев Б.М.¹, Ляо Д.Дж.², Хуанг Й.Ч.², Лозинова Т.А.¹, Берендяев В.И.³,
Ищенко А.А.⁴, Заиков Г.Е.¹*

¹ИБХФ РАН, Москва

²Университета Науки и Технологии, Тайвань, Тайбэй

³НИФХИ, Москва

⁴МИТХТ, Москва

Для образцов синтезированных полиимидов (ПИ), на воздухе обнаружен парамагнетизм при комнатной температуре, зависящий от структуры акцепторного фрагмента при одном и том же донорном (N,N,N',N'-замещенный парафенилендиамин) фрагменте. Сигнал ЭПР представляет собой синглет с разрешенной сверхтонкой структурой из 5 симметрично расположенных пиков с расстоянием 5,0-5,5 Гс и с центром при $g=2,0024$. Компьютерное моделирование сигнала показало, что его форма хорошо описывается моделью радикала с 4 эквивалентными протонами или двумя протонами и одним атомом азота ^{14}N . Идентичность сигнала ЭПР для ПИ с разными акцепторами предполагает локализацию спина на донорном фрагменте и, стало быть, образование стабильного катион-радикала (КР). Исследована фотоэлектрическая чувствительность, обнаружено, что важным ее механизмом во всей спектральной области ПИ (400-700 нм) является генерация фотостимулированных токов (ФСТ). Так как не обнаружена корреляция выхода ФСТ с концентрацией стабильных КР в окисленных образцах ПИ, сделан вывод, что стабильные КР не дают вклада в ФСТ. При этом показано, что ФСТ обусловлены образованием и накоплением в неокисленных свежеприготовленных образцах ПИ лабильных КР, представляющих собой захваченные глубокими центрами положительные дырки. При электрофотографической методике измерения фоточувствительности последние образуются при многократной зарядке поверхности полимерной пленки в поле коронного заряда (аналог электрохимического процесса). Действительно, для свежеприготовленных неокисленных образцов ПИ наблюдается хорошая корреляция выхода ФСТ с интенсивностью сигнала ЭПР. Высказано предположение, что различие функциональности лабильных и стабильных радикалов объясняется различной степенью окисления донорного фрагмента в них.

Работа поддержана РФФИ (грант № 15-03-07921)

Свойства железосодержащих композиционных материалов на основе полимера, проявляющих активность в реакции гидрирования СО

Рыжикова А.И., Чудакова М.В., Дементьева О.С., Хаджиев С.Н.
ИНХС РАН, Москва

В настоящее время большое внимание уделяется получению и применению альтернативных видов топлив. Одним из таких процессов является синтез Фишера-Тропша, в ходе которого возможно получение как углеводородов C_{5+} , так и спиртов C_1-C_4 . Перед проведением процесса катализатор обычно подвергают активации при высокой температуре, в связи с этим значительный интерес вызывает создание наноразмерных катализаторов синтеза Фишера-Тропша, не нуждающихся в высокотемпературном восстановлении и не подверженных агломерации в ходе реакции, что может заметно облегчить проведение процесса и улучшить экономику. К таким системам можно отнести композиционные материалы, которые представляют собой углеродную матрицу на основе карбонизированного полимера с распределёнными в ней наночастицами активного металла.

В данной работе рассмотрено влияние такого параметра формирования как длительность термообработки на свойства композиционных материалов на основе полиакрилонитрила (ПАН) и ацетилацетоната железа(III). Рентгенофазовый анализ показал, что образец, сформированный при разложении прекурсоров под действием ИК-излучения в течение двух минут (ИК-композит), состоит из фазы карбида железа, тогда как традиционная термообработка в течение 60 минут (ТО-композит) приводит к формированию кристаллической фазы оксида железа. Методом магнитометрии *in situ* установлено, что в случае ИК-композита образуются более мелкие частицы. На ИК-спектре ИК-композита, в отличие от ТО-композита, наблюдаются полосы, характерные для коротких участков системы сопряженных связей, формирующейся при пиролизе ПАН, что по всей вероятности, способствует формированию активных центров, поскольку железо может образовывать π -комплексы с сопряженными связями полимера.

Выявлено, что композиты, сформированные данным методом, проявляют активность в условиях синтеза Фишера-Тропша в реакторе со стационарным слоем катализатора без предварительной стадии восстановления. При этом основные показатели синтеза в присутствии ИК-композита выше, чем в присутствии ТО-композита.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН № 18

Самоорганизация и свойства водных дисперсных систем на основе (*S*)- и (*R*)-лизина в интервале низких концентраций и физиологически важных температур

Рыжкина И.С.,¹ Сергеева С.Ю.,¹ Сабирзянова Л.Р.,¹ Киселёва Ю.В.,¹ Тимошева А.П.,¹ Сафиуллин Р.А.,² Шевелёв М.Д.³

¹ ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, г. Казань

² КНИТУ, г. Казань

³ КФУ, г. Казань

В высокоразбавленных (10^{-6} - 10^{-20} М) водных растворах многих биологически активных веществ при определенных условиях образуется дисперсная фаза – наноассоциаты [1]. По мере разбавления в системе происходит перестройка наноассоциатов, сопровождающаяся изменением их размера и ζ -потенциала, что приводит к немонотонному характеру концентрационных зависимостей физико-химических и биологических свойств систем. В настоящее время остаются нерешенными вопросы, связанные с влиянием физико-химических факторов, а также химического и пространственного строения БАВ на самоорганизацию водных систем. Для ответа на поставленные вопросы нами выбраны водные системы на основе энантиомеров лизина (*S*)- и (*R*)-Lys (системы **1** и **2**). В работе комплексом методов (ДРС, ЭРС, АТН, ПЭМ, АСМ, УФ, кондуктометрия, поляриметрия) изучена самоорганизация, спектральные и физико-химические свойства выдержанных в естественных и гипoeлектромагнитных условиях, т.е. в пермалловом контейнере, систем **1** и **2** в области расчетных концентраций $1.0 \cdot 10^{-18}$ - 1.0 М в интервале температур 25-45°C. Установлено, что в системах **1** и **2** выше и ниже пороговой концентрации $1.0 \cdot 10^{-5}$ М происходит образование доменов и наноассоциатов и появление в УФ-спектрах слабовыраженной, но достоверно присутствующей полосы поглощения на участке 210-290 нм с максимумом около 225 нм. В системе **1** это явление наблюдается в широкой области образования доменов и наноассоциатов 1.0 - $1.0 \cdot 10^{-14}$ М, в системах **2** только в узком интервале образования наноассоциатов $1.0 \cdot 10^{-6}$ - $1.0 \cdot 10^{-8}$ М. Формирование в системе **1** наноассоциатов, размер и ζ -потенциал которых претерпевают концентрационные и температурные перестройки, обуславливает немонотонный характер зависимостей удельной электропроводности по мере разбавления и увеличения температуры системы. Методом ПЭМ в системе **1** подтверждено образование дисперсной фазы размером в сотни нм в интервале $1 \cdot 10^{-5}$ - 10^{-7} М. Показано, что по мере перестройки доменов в наноассоциаты, строение дисперсной фазы претерпевает значительные изменения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 16-03-00076)

Литература

1. Коновалов А.И., Рыжкина И.С.//Изв. АН. Сер.хим, 2014, №1, 1.

Ингибирующее действие некоторых биоантиоксидантов и их смесей в разных модельных системах

Сажина Н.Н.
ИБХФ РАН, Москва

В настоящее время проводятся многочисленные исследования биоантиоксидантов и их функций в различных биологических объектах: пищевых продуктах, лекарственных препаратах, напитках, биологических жидкостях человека, поскольку присутствие антиоксидантов (АО) в этих объектах вносит, в конечном счете, вклад в антиоксидантную защитную систему организма человека в борьбе с окислительным стрессом. Указанные объекты, как правило, содержат широкий спектр АО, различных по своему химическому строению. В плазме крови, например, АО состав обусловлен наличием в ней аминокислот, витаминов, гормонов, ферментов, а основными соединениями, определяющими суммарную АОА плазмы крови, являются такие водорастворимые компоненты как мочева и аскорбиновая кислоты, а также билирубин, глутатион и белки. Суммарная ингибирующая активность - это интегральная величина, характеризующая возможность совместного действия всех АО с учетом их потенциального синергизма.

В настоящей работе проведено изучение ингибирующего действия нескольких значимых биоантиоксидантов и их бинарных смесей двумя оперативными методами: хемилюминесцентным (ХЛ) с окислительной модельной системой «гемоглобин (Hb) - (H₂O₂) - люминол» и электрохимическим (амперометрическим) методом. Были использованы 8 соединений: тролокс, аскорбиновая кислота, мочева кислота, галловая кислота, глутатион восстановленный и окисленный, фенозан калия и мексидол сукцинат. Для них определены параметры ингибирования окисления люминола и стехиометрические коэффициенты, а также коэффициенты электрохимического окисления и получена высокая корреляция этих параметров для обоих методов. Выявлена особенность ингибирования ХЛ глутатионом, связанная с образованием промежуточных радикалов при окислении.

Для большинства бинарных смесей использованных АО была отмечена независимость тушения ХЛ отдельными АО, причем более «активные» АО ингибировали окисление раньше, чем «не активные». Исключение составили смеси некоторых АО, проявившие синергизм. Для смесей аскорбиновой кислоты с фенозаном калия и мексидолом наблюдался антагонизм. При электрохимическом окислении в четырех бинарных смесях АО, также, возможно, имеет место химический антагонизм.

Результаты, полученные в работе, могут быть использованы в медико-биологических исследованиях.

Особенности взаимодействия СО и Н₂ на поверхности наночастиц золота, нанесенных на ВОПГ

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

Средствами сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и спектроскопии (СТС) исследованы процессы взаимодействия Н₂, СО и О₂ с наночастицами (НЧ) золота, нанесенными на подложку из высоко ориентированного пиролитического графита (ВОПГ).

НЧ золота были синтезированы на подложке из ВОПГ методом пропитки. Для этого каплю золотосодержащего прекурсора (HAuCl_4 , $n=2.5 \times 10^{-5} \text{ г}_{\text{Au}}/\text{мл}$) наносили на поверхность подложки, высушивали и прокаливали в условиях сверхвысокого вакуума при $T=550 \text{ К}$. Эксперимент по изучению процессов адсорбции проходил в три стадии, на каждой из которых подложка с НЧ в камере сканирующего туннельного микроскопа выдерживалась в атмосфере Н₂, СО или О₂ при постоянном давлении $P = 1 \times 10^{-6}$ Торр в течение 30 минут, после чего газ откачивали из установки, и методом СТС проводили измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) туннельного контакта в некоторых точках поверхности образца. В ходе эксперимента образец последовательно выдерживался в атмосфере Н₂, СО и О₂.

Экспозиция свежеприготовленного образца в атмосфере СО не привела к изменению ВАХ золотых НЧ. Однако образец, предварительно выдержанный в атмосфере Н₂, после экспозиции в СО такие изменения демонстрирует. Анализ ВАХ такого образца позволяет детектировать образование на поверхности НЧ органических соединений, содержащих, по всей видимости, альдегидную группу. Значения энергий детектированных колебательных квантов составляют 0.2 и 0.3 эВ, и близки к значениям для С=О и С-Н связей соответственно, известным по данным ИК-спектроскопии. Наличие кванта 0.3 эВ подтверждает связывание Н₂ с НЧ золота, которое лишь предполагалось в предыдущих работах [1]. Дальнейшая экспозиция данного образца в атмосфере О₂ приводит к окислению синтезированных органических соединений, образованию молекул Н₂О и деактивации золотых НЧ (исчезновение участка нулевой проводимости ВАХ), которой невозможно было достичь за счет прогревания в вакууме.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 16-03-00046, 15-03-02126, 16-29-05119.

[1] – Гатин А.К., Гришин М.В., Колченко Н.Н., Ростовщикова Т.Н., Шуб Б.Р. [и др.] Известия АН. Серия химическая. 2014. № 8. С. 1696.

Адсорбционные характеристики кукурбит[8]урилла на межфазной границе электрод/раствор

Свиридова Л.Н.^a, Стенина Е.В.^a Петров Н.Х.^b

^a МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва

^b Центр фотохимии РАН, Москва

Методом спектроскопии электрохимического импеданса изучено адсорбционное поведение кукурбит[8]урилла ($C_6H_6N_4O_2$)₈ (**CB8**) на межфазной границе электрод/раствор

Зависимости дифференциальной емкости (C) от потенциала (E) (C, E -зависимости) в растворах $Na_2SO_4 + CB8$ свидетельствуют о высокой поверхностной активности адсорбата (широкая область потенциалов адсорбции ≈ 2 В и достижение предельного заполнения поверхности при очень низких (10^{-6} М) концентрациях **CB8**. Отличительной особенностью C, E -зависимостей является наличие двух участков с разными значениями C , что свидетельствует о формировании адсорбционных слоев различного строения в соответствующих областях потенциалов. В области отрицательных зарядов поверхности имеет место адсорбция супрамолекулярного комплекса $CB8Na^+$. На положительно заряженной поверхности электрода адсорбционный слой состоит из нейтральных молекул **CB8**, ориентированных карбонильными группами к поверхности металла.

Таблица. Параметры адсорбции слоев, формирующихся на электроде в растворе кукурбит[8]урилла + Na_2SO_4

Область потенциалов электрода, В	$\varphi_m, В$	$\ln B_m, л/моль$	$A, мкДж/с м^2$	$\Gamma_m \cdot 10^1, моль/см^2$	$-\Delta G_m, кДж/моль$	a_m	a_{m1}	$C_m, мкФ/с м^2$	$C_{m2}, мкФ/с м^2/В^2$	$\varphi_N, В$	$\Delta, \%$
-0.18..+0.3	0.33	12.5	0.24	1.0	40.9	-1.4	0	14.9	0	-0.40	1.4
-1.9...-0.5	-0.40	18.3	0.44	1.8	55.3	1.1	-2.9	6.8	3.7	0.63	0.7

φ_m – потенциал максимальной адсорбции; $\ln B_m$ – логарифм константы адсорбционного равновесия; a_m – параметр межмолекулярного взаимодействия; $A = RT\Gamma_m$, Γ_m – предельная поверхностная концентрация адсорбата при $\theta = 1$, Параметр φ_N , характеризует сдвиг потенциала нулевого заряда при переходе от $\theta = 0$ к $\theta = 1$

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 14-13-00751)

Механизм окисления 2,3,5,6 тетра-метил-пиразин-ди-N-оксида - медиатора электрокаталитического окисления изопропанола на электродах из стеклоуглерода и одностенных углеродных нанотрубок

Кулаковская^{1} С.И., Куликов¹ А.В., Свиридова² Л.Н., Стенина² Е.В.*

¹ИПХФи РАН, г.Черноголовка

²МГУ имени М.В. Ломоносова Химический факультет, г. Москва

Механизм окисления 2,3,5,6-тетра-метил-пиразин-ди-N-оксида (Pyr₂) – медиатора электроокисления изопропанола изучен методом циклической вольтамперометрии на электродах из стеклоуглерода (СУ) и одностенных углеродных нанотрубок (ОСУНТ) в растворах 0.1 М LiClO₄ в ацетонитриле. Адсорбция Pyr₂ на ОСУНТ электроде была исследована в растворе 0.1 М LiClO₄ в ацетонитриле методом измерения зависимости дифференциальной емкости (C) от потенциала электрода (E).

На ОСУНТ электроде в отсутствие i-PrOH обнаружено увеличение в 6 раз тока окисления Pyr₂ по сравнению с током окисления ферроцена (репер). Предполагаем, что этот эффект обусловлен адсорбцией Pyr₂ на поверхности электрода, что приводит к увеличению его поверхностной концентрации и, соответственно, к возрастанию тока окисления Pyr₂. Зарегистрированы каталитические токи при окислении Pyr₂ на СУ и ОСУНТ электродах в присутствии i-PrOH. Исследовано влияние кислоты на каталитический процесс. Полученные результаты объяснены E₁C₁E₂C₂ механизмом двухстадийного электродного процесса, характеризующегося каталитическим током, регистрируемым на второй электродной стадии. Предполагается суммарное двухэлектронное каталитическое окисление i-PrOH в составе комплекса с катион-радикалом Pyr₂. Найдено, что использование ОСУНТ электрода вместо СУ электрода позволяет увеличить каталитическую эффективность окисления i-PrOH в 17 раз.

Разработка физико-химического предскрининга биоэффектов растворов биологически активных веществ низких концентраций

Сергеева С.Ю.,¹ Рыжкина И.С.,¹ Сабирзянова Л.Р.,¹ Кузнецова Т.В.,²
Зайнулгабидинов Э.Р.,² Князев И.В.,² Петров А.М.²

¹ ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, г. Казань

² ИПЭН АН РТ, г. Казань

С целью дальнейшей разработки физико-химического предскрининга разбавленных растворов биологически активных веществ изучено воздействие систем на основе токсичного инсектоакарицида метафоса (**1**) на рост и развитие растительных и животных организмов - корней пшеницы и представителей водоемов – инфузорий, рачков и одноклеточных водорослей. Изучение по методике [1] концентрационных зависимостей размера и ζ -потенциала дисперсной фазы, а также физико-химических и спектральных свойств разбавленных водных растворов **1** показало, что они являются дисперсными системами, в которых выше и ниже пороговой концентрации (c_p , около $1 \cdot 10^{-8}$ М) формируются домены [2] ($1 \cdot 10^{-1}$ - $1 \cdot 10^{-8}$ М) и наноассоциаты [1] ($1 \cdot 10^{-9}$ - $1 \cdot 10^{-17}$ М). Концентрационные перестройки дисперсной фазы, ведущие к изменению размера (200-400 нм) и дзета-потенциала (от -3 до -18 мВ), обуславливают немонотонный характер зависимостей удельной электропроводности, рН, поверхностного натяжения. Такие системы в диапазоне низких расчетных концентраций способны к немонотонному воздействию на живые организмы, часто по мере разведения сопровождающемуся сменой знака биоэффекта [1]. Действительно, тестирование на пшенице показало достоверное на 23-28% стимулирование роста корней в диапазоне $1 \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-11}$ М и ингибирование на $\approx 15\%$ в диапазоне $1 \cdot 10^{-15}$ - $1 \cdot 10^{-17}$ М, связанное с образованием в системе наноассоциатов. Установлено, что острое токсическое и вредное воздействие на рачков наблюдалось только в интервале образования доменов $1 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-8}$ М, а ниже c_p - устранялось. Чувствительным тест-объектом оказались одноклеточные водоросли *Chlorella vulgaris*, токсическое действие на которые обнаружилось в интервале образования доменов ($1 \cdot 10^{-5}$ и $1 \cdot 10^{-7}$ М), и наноассоциатов ($1 \cdot 10^{-13}$ и $1 \cdot 10^{-15}$ М). Таким образом показано, что водные дисперсные системы на основе метафоса в интервале $1 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-17}$ М оказывают на представителей высших растений и гидробионтов воздействие, сила и знак которого зависит от природы дисперсной фазы и тест-объекта. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 16-03-00076)

Литература

1. Коновалов А.И., Рыжкина И.С.//Изв. АН. Сер.хим, 2014, №1, 1.
2. Sedlák M., Rak D. J.Phys.Chem.B, 2013, 117, 2499.

Поликонденсация силикатов в присутствии кластерных анионов бора $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$, $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, $[B_{12}H_{12}]^{2-}$

Скачкова В.К.¹, Малинина Е.А.², Гоева Л.В.², Грачев А.В.¹, Авдеева В.В.²,
Шаулов А.Ю.¹, Берлин А.А.¹, Кузнецов Н.Т.²

1.ИХФ РАН, Москва

2.ИОНХ РАН, Москва

Ранее было показано, что обогащенные бором композиции на основе натриевого жидкого стекла ЖС/ $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ могут быть использованы для разработки нейтронопоглощающих материалов с деформационной устойчивостью до 600°C [Гоева Л.В., Малинина Е.А., Авдеева В.В., Кузнецов Н.Т., Скачкова В.К., Грачев А.В., Шаулов А.Ю., Берлин А.А. Патент РФ №2550156. Борсодержащий нейтронозащитный материал// 11.11.2015]. Позднее было показано, что в качестве борсодержащих полиэдрических анионов также могут быть использованы $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$. Композиции ЖС/ $[B_nR_n]^{2-}$ получали при взаимодействии $(Et_3NH)_2[B_nR_n]$ (где R—Cl, H; n—10,12) с силикатами натрия в присутствии NaOH, который входит в состав ЖС, процесс сопровождается выделением триэтиламина с заменой катиона $[Et_3NH]^+$ на ионы Na^+ . Образовавшийся клозо-додекаборатный анион $[B_nR_n]^{2-}$ участвует в формировании специфических многоцентровых катион-анионных контактов с катионами силикатов натрия, содержащих силанольные группы, $(B-R^{\delta-} \dots H^{\delta+}-O-Si)$.

Формирование супрамолекулярных структур данного типа с участием силанольных групп происходит в диапазоне 100-200°C, в то время как в исходном ЖС силанольные группы участвуют в процессе поликонденсации с образованием полисилоксановых цепей преимущественно в интервале 200-500°C. Настоящая работа посвящена исследованию процесса поликонденсации силикатов в присутствии кластерных анионов бора с различной реакционной способностью по отношению к силикатам, что имеет значение для выбора условий переработки данных композиций.

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН №14.

Реакторные смеси сверхвысокомолекулярного полиэтилена с сополимерами этилен/гексен-1, полученные на гомогенном металлоценовом катализаторе

*Старчак Е.Е., Ушакова Т.М., Крашенинников В.Г., Гринев В.Г.,
Новокшонова Л.А.
ИХФ РАН, Москва*

Синтез реакторных смесей (РС) на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и сополимеров этилен/гексен-1 (СЭГ) осуществлялся путем проведения двухстадийных последовательных процессов гомополимеризации этилена и его сополимеризации с гексеном-1 на гомогенном цирконоценовом катализаторе $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$. Получены 4 серии смесей СВМПЭ со статистическими СЭГ различного состава 3,11,19 и 37 мол.% гексена-1. Количество сополимерной фракции в смеси составляло от 6 до 40 масс.%. Изучены молекулярно-массовые характеристики, морфология (температура плавления, степень кристалличности, плотность, толщина ламелей и аморфных прослоек), деформационно-прочностные, динамические механические свойства и ПТР смесей СВМПЭ в зависимости от содержания и состава фракции СЭГ.

Показано, что введение СЭГ в СВМПЭ приводит к уширению кривых молекулярно-массового распределения. В случае композиций с 30 мас.% СЭГ наблюдается ярко выраженная бимодальность кривых. Методом ДСК показано, что практически для всех насцентных композиций СВМПЭ/СЭГ наблюдаются единичные пики плавления на кривых ДСК и происходит снижение температуры плавления полиэтиленовой составляющей смеси с увеличением содержания сополимерной фракции. Методом ДМА показано, что по мере увеличения содержания сополимерной фракции интенсивность β перехода увеличивается, а его положение как и положение α и γ переходов практически не меняется. По мере увеличения разветвленности фракции СЭГ, интенсивность β перехода возрастает, а его температура снижается с -15 до -65°C . Также сдвигается положение α -перехода от 120 до 105°C , что отражает снижение температуры плавления кристаллической части СВМПЭ/СЭГ и согласуется с данными ДСК. Изучение деформационно-прочностных свойств синтезированных смесей СВМПЭ/СЭГ показало что, они зависят не только от содержания СЭГ в смеси, но и от его состава. Введение СЭГ приводит к некоторому снижению модуля упругости и прочностных характеристик полученных материалов. Однако ряд материалов сохраняет достаточно высокие прочные свойства и обладает повышенными пластическими свойствами. Установлено, что модификация СВМПЭ сополимерами приводит к повышению ПТР композиций. Баланс между прочностными и реологическими свойствами можно достичь, меняя разветвленность фракции СЭГ и ее количества в смеси.

Противоопухолевая активность аллильных комплексов палладия с гетероароматическими лигандами *in vivo*

Кобляков В.А.¹, Столяров И.П.²

1. РОНЦ им. Н.Н. Блохина Минздрава РФ, Москва

2. ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

Продолжается поиск новых биологически активных соединений палладия и среди них обнаружены такие, которые при меньшей токсичности проявляют сравнимую или более высокую чем у цис-платина противоопухолевую активность. Среди перспективных как простые анионные комплексы типа морфозола $(C_5H_{12}NO)_2[PdCl_4]$, так и более сложные соединения с гетероароматическими лигандами: производными пиридина, 2,2'-дипиридила и 1,10-фенантролина и фенантроцианиновые комплексы палладия. Действие таких соединений объясняется интеркаляцией, а не образованием внутримолекулярных сшивок в ДНК. Возможны и иные механизмы нарушения репликации ДНК. Так, при взаимодействии аллильных комплексов с нуклеотидами наряду с комплексообразованием возможно аллилирование по связи N-H нуклеотидов. Такая модификация ДНК затрудняет или делает невозможной репликацию. Особенно перспективно изучение биологически активных соединений, которые могут действовать одновременно по различным механизмам.

Изучена сравнительная противоопухолевая активность растворимых аллильных комплексов палладия и цис-платина на модели перевиваемого рака шейки матки мышей. Катионные аллильные комплексы типа $[Pd(C_3H_5)L]Cl$, где L = 4,7-диметил-1,10-фенантролин(I) и Dipy (II), получены реакцией $[Pd(\eta-C_3H_5)(\mu-Cl)]_2$ с соотв L. Они растворимы в воде, но, в отличие от более простых соединений $PdL(OAc)_2$, не осаждаются ионами Cl^- плазмы крови. Противоопухолевое действие этих аллильных комплексов палладия сравнимо с действием цис-платина. На ранних стадиях эффективность I и II ниже, чем у цис-платина, на поздних стадиях роста опухоли эффективность II и цис-платина одинакова. С учетом быстрого выведения соединений палладия (в отличие от цис-платина) и их низкой токсичности возможно усиление противоопухолевого действия за счет сокращения интервалов между инъекциями и увеличения доз препарата.

Антошина Е.Е., Горькова Т.Г., Кобляков В.А., Столяров И.П., Труханова Л.С. Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований, 2016, №11, часть 3, с.422

Термическое и фотолитическое разложение перхлоратов тетраазолат-амминатов кобальта(III)

*Тверьянович Ю.С.¹, Абдрашитов Г.О.¹, Аверьянов А.О.¹, Илюшин М.А.²,
Тверьянович А.С.¹, Шугалей И.В.²*

1- СПбГУ, Санкт-Петербург

2- СПбГТУ, Санкт-Петербург

В качестве объектов исследования были выбраны 4 аммината кобальта (III): перхлорат (5-нитротетразолато–N₂) пентаамминкобальта (III) (НКТ); перхлорат {бис-[цис-(5-нитротетразолато–N₂)]} тетраамминкобальта (III) (БНКТ); перхлорат (1,5-диаминотетразоло–N₂) пентаамминкобальта (III) (КДАТ) и перхлорат (5-тринитрометилтетразолато –N₂) пентаамминкобальта (III) (КТНМТ). Указанные вещества относятся к энергонасыщенным комплексам, имеющим практическое применение и инициация которых возможна с помощью лазерного излучения. Был проведен синтез перечисленных комплексов. В качестве прекурсоров были, в частности, использованы перхлорат аквапентаамминкобальта (III) (АРСР) и тетрагидрат натриевой соли 5-нитротетразола (NaNТ). По этой причине они также явились объектами исследования. Изучены спектры комбинационного рассеяния и ИК спектры поглощения. Идентифицированы основные характерные пики присущие колебательным спектрам данных комплексов. Спектры оптического поглощения нитротетразолато амминатов кобальта (III) в УФ, видимой и ближней ИК области спектра характеризуются поглощением на d-d электронных переходах $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$ и $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}$ в ионе кобальта (III), в области 470 и 355 нм соответственно. Полоса при 355 нм перекрывается с поглощением, обусловленным переносом заряда лиганд-металл для НКТ, БНКТ, КДАТ и относительно хорошо разрешена для КТНМТ. Данные полосы поглощения выбраны для воздействия лазерным излучением. Согласно сравнительному анализу ИК спектров всех комплексов до и после воздействия лазерного излучения, в результате воздействия происходит разложение амминных комплексов кобальта с образованием NO₂- аниона. Методом масс-спектрометрии изучен пиролиз в вакууме комплексов АРСР, НКТ и соли NaNТ. Показано, что основными окислителями до 200 °С являются центральный ион кобальта и нитрогруппа 5-нитротетразола (в случае РСР). При 250 °С происходит смена основного окислителя и лидером становится внешнесферный перхлорат-ион. Фотолитическое разложение АРСР при воздействии лазера с длиной волны 355 нм сопровождается высвобождением аминных групп с последующим их окислением до окислов азота и частичным восстановлением кобальта до Co₃O₄; ионы ClO₄⁻ не претерпевают изменений.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 16-29-01056 - офи_м.

Специфическая адсорбция одно- и многоатомных спиртов на графитированной термической саже

Терентьев А.В.¹, Варфоломеева В.В.¹, Ульянов А.В.², Мажелия Е.В.³

1. Самарский университет, Самара

2. ИФХЭ РАН, Москва

3. 25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России, Москва

Настоящая работа является продолжением исследования специфического межмолекулярного взаимодействия ОН-группы адсорбата с π -электронами графитированной термической сажи (ГТС). Образование слабой межмолекулярной водородной связи (ММВС) с выраженной направленностью гидроксильной группы адсорбата к π -электронам ГТС, в основном, обязано донорно-акцепторному взаимодействию. Слабая ММВС $\text{OH}\cdots\pi_{\text{ГТС}}$ может оказывать сильное воздействие на формирование пространственной структуры молекулы адсорбата [1].

Было проведено исследование адсорбции одно- и многоатомных спиртов на ГТС. Экспериментальные значения константы Генри $K_{1,C}$ были получены методом газо-адсорбционной хроматографии. Расчётные значения $K_{1,C}$ были найдены с помощью молекулярно-статистической теории адсорбции. В качестве атом-атомного потенциала (АПП) атома кислорода использовался потенциал $\varphi_{\text{O,несп.}}$, учитывающий только неспецифическое взаимодействие, и потенциал $\varphi_{\text{O,BC}}$, учитывающий возможность образования водородной связи $\text{OH}\cdots\pi_{\text{ГТС}}$ [1]. Также был проведён расчёт с ААП для ОН-группы спиртов $\varphi_{\text{OH,эмп.}}$, полученный при использовании эмпирической поправки 61 % [2].

Для всех исследованных спиртов значения $K_{1,C}$, рассчитанные с использованием потенциала $\varphi_{\text{O,несп.}}$, оказались ниже экспериментальных. Значения $K_{1,C}$ одноатомных спиртов, рассчитанные с использованием потенциалов $\varphi_{\text{O,BC}}$ и $\varphi_{\text{OH,эмп.}}$ хорошо согласуются с экспериментальными данными. Расчёт $K_{1,C}$ для многоатомных спиртов с потенциалом $\varphi_{\text{OH,эмп.}}$ дал завышенный результат. На наш взгляд это связано с тем, что эмпирическая поправка действительно учитывает образование водородной связи при оптимальной направленности ОН-группы к поверхности ГТС. В случае многоатомных спиртов существуют конформеры с внутримолекулярной водородной связью $\text{OH}\cdots\text{O}$, которая энергетически выгоднее связи $\text{OH}\cdots\pi_{\text{ГТС}}$. В этом случае адекватный результат может быть получен только при использовании потенциала $\varphi_{\text{O,BC}}$, учитывающего направленность водородной связи.

[1] Варфоломеева В.В., Терентьев А.В. // ЖСХ, 2017. 58 (3), с. 608–635.

[2] Киселёв А.В., Маркосян Д.Л. // Арм. хим. журн., 1985. 38 (1), с. 29–37.

Конформационный анализ нормальных и изомеризованных амилоидных пептидов Abeta1-42 для определения потенциальных интерфейсов связывания с белками-мишенями

Ткачев Я.В., Аджубей А.А

Институт молекулярной биологии им. В.А. Энгельгардта РАН, Москва

Известно, что нерастворимые агрегаты пептида Abeta играют ключевую роль в патогенезе болезни Альцгеймера [1]. Однако, некоторые белки, свернутые в «неправильную» конформацию, могут принимать участие в совместной агрегации с пептидами Abeta, входя в состав амилоидных бляшек. Более того, один из амилоидогенных белков может выступать инициатором спонтанной агрегации [2]. В связи с этим представляется перспективным исследование взаимодействия Abeta с различными белками (так называемого интерактома).

В данной работе применен метод молекулярной динамики, совместно со статистическими методами, для поиска наиболее стабильных конформаций нормального и изомеризованного пептидов Abeta1-42. Структурные данные об этих конформациях использовались для определения потенциальных интерфейсов взаимодействия с белками HSA, PrPC и бета-2-микроглобулином. Расчет траекторий молекулярной динамики для моделей нормального и изомеризованного пептидов Abeta1-42 проводился с помощью программного пакета VMD/NAMD (потенциал CHARMM27+CMAP, модель воды – TIP3P). Полученные траектории длиной 80 и 60 нс, соответственно, для нормального и изомеризованного пептидов, анализировались с помощью пакета статистических вычислений R и модуля Bio3d[3]. Был произведен иерархический кластерный анализ методом Ворда, и из кластеров, содержащих наибольшее количество схожих конформаций, были выбраны структуры, наиболее близкие (по RMS) к средней структуре по кластеру. Структуры, обладавшие наибольшим временем жизни (8.7 нс и 25 нс для нормального и изомеризованного пептидов, соответственно), и принадлежавшие к кластерам наибольшей плотности, были использованы для определения интерфейсов взаимодействия с HSA, PrPC и бета-2-микроглобулином. В результате были определены кластеры остатков, ответственные за взаимодействие между нормальным и изомеризованным пептидами Abeta1-42, и исследованными белками-мишенями.

[1] Tsvetkov, P. O., Kulikova, A. A., Golovin, A. V., Tkachev, Y. V., Archakov, A. I., Kozin, S. A., & Makarov, A. A. (2010). *Biophysical Journal*, 99(10), L84-86.

[2] Biza KV, Nastou KC, Tsiolaki PL, Mastrokalou CV, Hamodrakas SJ, Iconomidou VA. (2017). *PLOS ONE*, 12(3): e0173163.

[3] Grant, R., ElSawy, McCammon, C., (2006) *Bioinformatics* 22, 2695-2696

Направленное движение частиц, генерируемое флуктуациями их размера

Махновский Ю.А.¹, Зицерман В.Ю.², Трахтенберг Л.И.³, S.H. Lin⁴

1. ИНХС РАН, г. Москва

2. ОИВТ РАН, г. Москва

3. ИХФ РАН, г. Москва

4. IAMS Academia Sinica, Taipei

В периодических системах с нарушенной зеркальной симметрией направленный транспорт частиц может возникать благодаря порождаемым внешним источником процессам, которые регулярно или случайно разрушают равновесие. 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 создания миниатюрных искусственных устройств. Обычно рассматривался дрейф, обусловленный флуктуациями асимметричного потенциала взаимодействия частицы с поверхностью.

Нами предложен альтернативный путь, основанный на следующей идее: флуктуации размера частицы, находящейся в асимметричном локальном окружении, порождают ее дрейф. Обратимое изменение размера наноразмерных объектов (макромолекул и молекулярных агрегатов) как отклик на внешний стимул (фотооблучение, электрическое поле) является надежно установленным фактом, имеющим множество проявлений. Один из известных примеров – наночастицы, состоящие из фотохромных групп, диаметр которых уменьшается вдвое и восстанавливает исходное значение под действием импульсов УФ облучения, создающих и разрушающих перекрестные связи между группами [1].

Для иллюстрации идеи рассмотрен дрейф частицы в периодическом асимметричном канале, обусловленный флуктуациями размера частицы [2]. Методом броуновской динамики изучено влияние геометрии канала, амплитуды и частоты флуктуаций на скорость дрейфа. Показано, что обсуждаемый эффект имеет чисто энтропийную природу. Сопутствующие флуктуации коэффициента диффузии приводят к существенному увеличению скорости дрейфа. Обнаружено, что дрейф направлен в сторону стенки с большим наклоном, а его скорость в оптимальных условиях достигает несколько десятых микрон/сек. Установлено, что зависимость скорости дрейфа от частоты возмущений имеет резонансный характер. На основании интуитивных представлений о механизме протекания процесса предложено его огрубленное аналитическое, предсказания которого находятся в удовлетворительном согласии с результатами моделирования.

Работа поддержана грантом РФФИ 15-59-32405RT-omi.

1. D. Shi, M. Matsusaki, T. Kaneko, M. Akashi, *Macromolecules* **41**, 8167 (2008).
2. В.Ю. Зицерман, ЮА. Махновский, Л.И. Трахтенберг, Д.-Е. Янг, С.Н. Лин, *Письма в ЖЭТФ* **105**, 315 (2017).

Квантово-химическое моделирование строения сольватных комплексов LiBF_4 в этиленкарбонате с учетом данных ЯМР спектроскопии высокого разрешения

Тулибаева Г.З., Шестаков А.Ф., Волков В.И., Ярмоленко О.В.
ИПХФ РАН, г. Черноголовка Московской области

Проведено исследование ионной сольватации в растворах LiBF_4 в этиленкарбонате (ЭК) методами ЯМР, электрохимического импеданса и квантово-химического моделирования.

ЯМР спектры высокого разрешения исследуемых растворов регистрировали на ядрах ^7Li и ^{11}B на ЯМР спектрометре фирмы Bruker AVANCE III 500 на частотах 194.4 и 160.5 МГц, соответственно, при температуре 40 °С, что выше температуры плавления ЭК (36 °С).

На основании расчетов различных сольватных комплексов и анализа экспериментальных данных по хим.сдвигам можно полагать, что в растворе содержатся все виды сольватных комплексов (сольватированные катионы и анионы по отдельности, сольватно-разделенная ионная пара, сольватированная контактная пара), но в различном соотношении. При концентрации 0.01 М соли лития в растворе находятся изолированные ионы, окруженные сольватной оболочкой. По мере концентрирования раствора появляются сольватноразделенные пары и при высоких концентрациях – контактные пары, которые являются наименее проводящими. Причем при концентрации 3 моль количество последних преобладает. Исходя из этого предположения было проведено сопоставление теоретических и экспериментальных хим.сдвигов ядер раствора LiBF_4 в ЭК. Результаты представлены на рис.1.

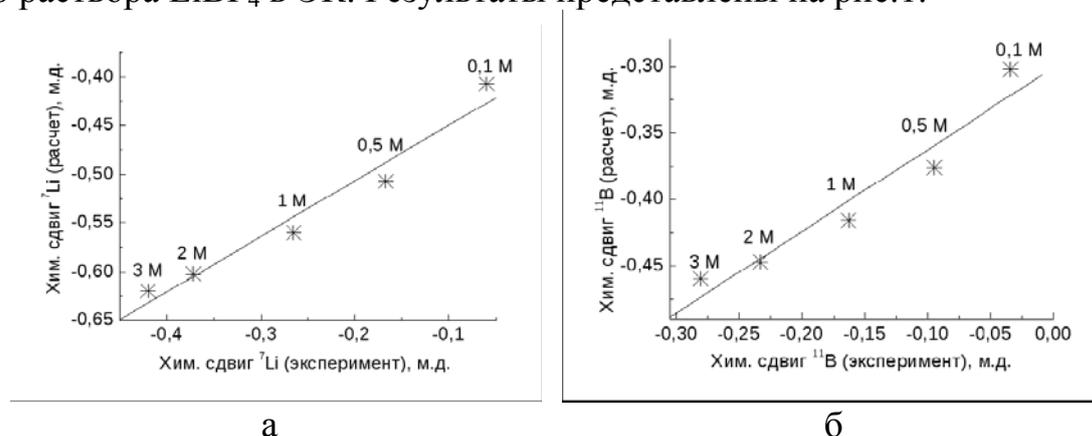


Рис.1. Сопоставление значений теоретических и экспериментальных хим.сдвигов для ядер ^7Li (а) и ^{11}B (б) раствора LiBF_4 в ЭК. У знаков обозначена концентрация соли в молях

Из рис.1 видно, что абсолютные величины разности хим.сдвигов из расчета и эксперимента совпадают. Это подтверждает наши структуры и предположение об их составе при различных концентрациях электролита.

Разработка СВС мембраны для процесса парового риформинга диметилового эфира

Уваров В.И.¹, Алымов М.И.¹, Лорян В.Э.¹, Уваров С.В.¹, Боровинская И.П.¹,
Шустов В.С.¹, Федотов А.С.², Антонов Д.О.², Цодиков М.В.²

¹ИСМАН РАН, г. Черноголовка, МО.

²ИНХС РАН, г. Москва,

Работа посвящена формированию каталитически активных мембран нового поколения методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) с восстановительной стадией в вакууме и содержащих каталитически активные нано частицы никеля и кобальта для генерирования водородсодержащего газа при высокоэффективной реакции парового риформинга диметилового эфира (ДМЭ). Изучены механизмы формирования высокопористых структур в вакууме и эффективных мембранных материалов с контролируемой пористостью и наночастицами на основе неорганических метало-оксидных соединений, в том числе с градиентными слоями. Применение оксидных материалов с величиной частиц 10-20 нм при синтезе мембран позволит увеличить энергетику процесса, удельную поверхность, каталитические и эксплуатационными характеристиками [1]. К новому направлению можно отнести то, что в процессе синтеза мембран протекает одновременно несколько процессов. Происходит формирование каркаса мембраны из крупных фракций частиц с открытыми порами 2,6-3,1 мкм, что приведет к увеличению проницаемости мембран и большим расходам субстрата. Также в процессе синтеза мембран в вакууме происходит сильное испарение и перенос материалов шихты. Скорость испарения вещества в вакууме на 2-3 порядка выше, чем при атмосферном давлении. В процессе приготовления мембраны в вакууме на поверхности открытых пор формируются нано частицы никеля и кобальта размером 10-15 нм. Это приводит к значительному увеличению каталитической активности мембран нового поколения с нано структурой. В таких структурах газофазные гетерогенно-каталитических реакций в условиях принудительной диффузии молекул субстрата протекают более интенсивно, по сравнению с традиционными реакторами с насыпным слоем катализатора, в результате улучшенного масса- и теплообмена. Установлено, что полная конверсия ДМЭ достигается при T=450°C.

Работа выполнена при *финансовой* поддержке Российского фонда фундаментальных исследований № *гранта 16-03-00098*

Литература

Tsodikov M.V., Fedotov A.S., Antonov D.O., Uvarov V.I., Bychkov V.Yu, Luck F.C. Hydrogen and syngas production by dry reforming of fermentation products on porous ceramic membrane-catalytic converters // International journal of hydrogen energy. – 2016. - Vol. 41. – P. 2424-2431.

Масс-спектрометрическое исследование влияния внешних факторов на разложение НДМГ на поверхности шунгитового материала

Полунина И.А., Полунин К.Е., Ульянов А.В., Буряк А.К.
ИФХЭ РАН, Москва

Развитие ракетно-космической отрасли привело к серьезным загрязнениям больших территорий токсичными компонентами ракетных топлив (КРТ). Для ликвидации последствий аварийных ситуаций и очистки от токсичных компонентов ракетных топлив применяются различные технологии и методики. При их создании исследования проводятся, в основном, в лабораторных условиях без учета реальных природно-климатических условий мест падения отделяемых частей ракето-носителей, баз хранения ракетных топлив, а также количества КРТ, попавшего в окружающую среду. При работе с одним из наиболее токсичных компонентов ракетного топлива – несимметричным диметилгидразином (НДМГ), установлено, что процессы разложения НДМГ протекают в грунтах и воде самопроизвольно без применения каких-либо реагентов. Для выбора конкретных технологий и методов проведения работ по ликвидации последствий попадания КТР в окружающую среду необходимо выявить зависимость процессов разложения КРТ от внешних условий и разделить самопроизвольное и стимулированное реагентами разложение КРТ.

Одним из методов детоксикации грунтов и воды от КРТ является использование минерального шунгита, который состоит из кремнезема и аморфного углерода специфического строения (шунгитового вещества), а также содержит примеси оксидов Са, Mg и Fe. Присутствие каталитически активных соединений титана, хрома, никеля, марганца, меди, кобальта и ванадия на поверхности шунгита позволяет использовать его при очистке воды от нефтепродуктов, фенолов и некоторых других органических загрязнителей, в том числе особо токсичных.

Цель настоящей работы – оценка работоспособности шунгитового материала в зависимости от внешних природно-климатических условий. Представлены результаты хромато-масс-спектрометрических исследований влияния минерального шунгита и температуры окружающей среды на дезактивацию образцов природных грунтов и воды, в различной степени загрязненных НДМГ. Определены концентрационные и температурные зависимости процессов разложения НДМГ на шунгите.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант 15-08-08006 "Физико-химические свойства модифицированных шунгитом композитных мембран"

Формирование пространственного и потенциального рельефа границы раздела «полупроводник - органическое покрытие» при структурировании органического слоя металлосодержащими наночастицами

Стецюра С.В., Маляр И.В., Харитонова П.Г.

СГУ им. Н.Г. Чернышевского, Саратов

С развитием нанотехнологий поверхность и её свойства стали играть доминирующую роль в микро- и оптоэлектронике, оказывая определяющее влияние на характеристики приборов, изготовленных на основе тонких пленок. Одним из подходов к повышению разнообразия электрофизических, химических, оптических и других характеристик таких приборов и повышению их управляемости является создание гибридных структур на основе полупроводника с использованием органических, структурированных металлом покрытий [1]. Исследования гибридных структур проводятся многими группами ученых, и была показана их перспективность, как при создании сенсоров, так и при использовании в технологиях гибких дисплеев, солнечных элементов большой площади и запоминающих устройств.

Результаты нашего исследования показали возможность изменения характеристик органических покрытий (рельеф, потенциал) при внедрении в них наночастиц (НЧ) металлов (свинец, золото) различного размера и состава. Показано, что плотность распределения внедренных НЧ зависит от освещения полупроводниковой подложки во время адсорбции НЧ из раствора [2], а форма, образование конгломератов и дендритных металлосодержащих структур зависит от активизации процессов самоорганизации в органической матрице на поверхности полупроводниковой подложки.

Показано, что металлические и металлосодержащие НЧ создают потенциальный рельеф на поверхности полупроводника и локальные электрические поля, способствующие выходу электрически заряженных дефектов из фотоактивного слоя полупроводника на поверхность и удержанию их в нефотоактивных участках полупроводниковой структуры.

Полученные структуры исследовались на установке NTEGRA-Spectra (НТ-МДТ) методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и кельвин-зондовой силовой микроскопии (КЗСМ) в полуконтактном режиме.

Исследования поддержаны грантом 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] I.V. Malyar, D.A. Gorin, S. Santer, S.V. Stetsyura // Appl. Phys. Lett., 2017, V.110 (16)

Процессы самоорганизации металлических и металлосодержащих частиц в органической матрице, полученной при использовании различных технологических приемов

Стецюра С.В., Маляр И.В., Харитонова П.Г.
СГУ им. Н.Г. Чернышевского, Саратов

Исследование направлено на получение гибридных структур с органическим покрытием, содержащим металлические наночастицы (НЧ) методами послойной фотостимулированной адсорбции из раствора и Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ). Для нанесения органического покрытия по способу послойной адсорбции использовались кремниевые пластины, заряд поверхности которых изменяется с помощью освещения за счет генерации в приповерхностном слое электронно-дырочных пар. Изменение поверхностного заряда влияет на конформацию осаждаемых полиэлектролитных молекул. Проводилась последовательная адсорбция слоев полиэлектролита и НЧ золота, время адсорбции полиэлектролита 5-15 мин., НЧ золота—20-120 мин. Во время адсорбции осуществлялось освещение подложки со стороны раствора светом с длинами волн из области собственного поглощения Si. При получении структур по технологии ЛБ в качестве органической матрицы была использована арахиновая кислота, в качестве источника ионов свинца - $Pb(NO_3)_2$ ($c=10^{-3}$ моль/л, pH >7,5).

Указанными методами получены матрицы из слоев полиэлектролитов с плазмонно-резонансными (золотосодержащими) и свинецсодержащими (геттерами дефектов) НЧ на полупроводниковых фоточувствительных подложках с разными удельным сопротивлением и свойствами поверхности. Показано, что определяющими факторами в методе ЛБ для формы, размеров образования конгломератов и дендритных металлосодержащих структур, полученных на поверхности полупроводника, являются активизация процессов самоорганизации органических молекул на поверхности полупроводника и процессов коагуляции атомов металла в водной субфазе. При адсорбции металлических НЧ методом послойной адсорбции определяющее влияние оказывает потенциал подложки и его изменение с помощью внешних факторов – освещения, внешнего электрического поля [1].

Предложена предварительная полуколичественная модель, учитывающая доминирующие физико-химические процессы, приводящие к формированию органических покрытий с металлосодержащими НЧ с использованием различных технологических приемов.

Исследования поддержаны грантом РФФИ (грант № 16-08-00524_a).

[1] Стецюра С.В., Козловский А.В. // ПЖТФ, 2017, Т. 43, вып. 6. С. 15-22.

Особенности диссоциативного присоединения низкоэнергетических электронов молекулами фруктозы и глюкозы

Щукин П.В., Муфтахов М.В., Хатымов Р.В.
ИФМК УНЦ РАН, Уфа

В работе исследовались процессы резонансного захвата свободных, контролируемых по энергии электронов молекулами моносахаридов глюкозы и фруктозы. Интерес к исследованию сахаров обусловлен их значимостью для различных областей, таких как биология, фармацевтика, медицина, пищевая промышленность и пр. Данные соединения представляют собой структурные изомеры, поэтому основной задачей являлось выяснение влияния особенностей строения молекул на процессы ионообразования. Резонансный захват электронов молекулами обоих моносахаридов происходит в диапазоне энергии 0 – 12 эВ и приводит к образованию множества фрагментных отрицательных ионов, пики долгоживущих молекулярных ионов не зарегистрированы. Масс-спектры изомеров во многом подобны как по энергетическим областям, в которых происходит резонансный захват электронов, так и по составу наблюдаемых осколочных ионов. Выделение осколочных ионов интенсивнее всего происходит в области тепловых энергий электронов, что ранее также наблюдалось в масс-спектрах других моносахаридов – рибозе и дезоксирибозе, и, по-видимому, является характерной чертой масс-спектров отрицательных ионов сахаров. Из-за обилия ОН-групп для обоих соединений наблюдается эффективный выход ионов $[M-nH_2O]^-$ ($n=1-3$), обусловленный элиминированием молекул воды в результате процессов Н-сдвига. Вероятно, ионы $[M-H_2O]^-$ представляют смесь различных структур и испытывают многоканальный распад, о чем свидетельствуют многочисленные метастабильные пики в масс-спектрах. Подобным перегруппировочным механизмом образуются ионы $[M-H_2-H_2O]^-$. Одной из отличительных особенностей образования и распада отрицательных ионов в исследуемых соединениях является доминирование в масс-спектре глюкозы пика ионов с m/z 71 ($C_3H_3O_2^-$), который дает вклад 46.9% в полный ионный ток, тогда как во фруктозе наибольшей интенсивностью характеризуются пики ионов с m/z 101 ($C_4H_5O_3^-$) и m/z 102 ($C_4H_6O_3^-$) с соответствующими вкладами 35.1% и 27.6% в полный ионный ток. Мы полагаем, что это обусловлено различным положением в молекулах глюкозы и фруктозы свободного заместителя CH_2OH , который не подвержен отрыву и является частью всех указанных осколочных ионов.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (проект №16-08-00384).

Сu-Со катализаторы превращения синтез-газа в спирты C₂-C₄

Чудакова М.В., Иванцов М.И., Куликова М.В., Карпачёва Г.П., Хаджиев С.Н.
ИНХС РАН, Москва

Смешанные спирты, в настоящее время, привлекают большое внимание в качестве добавки к бензину с целью повышения октанового числа, поскольку, в отличие от метанола, имеют достаточно низкое давление паров, более лучшую растворимость в углеродных компонентах, высокую толерантность к воде и более высокую общую теплотворную способность. Перспективными катализаторами для одностадийного получения спиртов из синтез-газа являются композиционные материалы на основе карбонизированного полимера, поскольку не требуют предварительного восстановления и проявляют высокую активность в реакции гидрирования СО.

В данной работе методом матричной изоляции под действием ИК-излучения был сформирован ряд композиционных материалов на основе полимеров различной природы при варьировании температуры синтеза, природы и концентрации прекурсоров. Физико-химические свойства полученных композитов были изучены с помощью ИК-Фурье- и КР-спектроскопии, РФА, магнитометрии *in situ*. Каталитические свойства были исследованы в условиях реакции получения спиртов из синтез-газа.

Установлено, что природа исходного полимера оказывает влияние на фазовый состав и строение конечного композиционного материала и, как следствие, на его каталитическую активность. Использование в качестве прекурсора целлюлозы позволяет сформировать композиционный материал, проявляющий наибольшую каталитическую активность.

Температура синтеза композиционных материалов на основе целлюлозы значительно влияет на структуру и фазовый состав каталитической системы. Выявлена оптимальная температура пиролиза, которая позволяет сформировать углеродный материал с системой сопряженных двойных связей, при этом активная фаза композита состоит преимущественно из оксидов металлов (Cu₂O и СоО), частиц металлической меди и кобальта. Частицы активной фазы композита, по-видимому, связаны с системой полисопряжения, образующимися в ходе синтеза катализатора, что обеспечивает превращение СО в оксигенаты, при этом наблюдается высокое содержание спиртов C₂₊ОН.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН № 18

ЭПР диагностика полимерных структур, содержащих биологически активные вещества

Чумакова Н.А.¹, Голубева Е.Н.¹, Иванова Т.А.¹, Короткевич А.А.¹, Кузин С.В.¹, Попов В.К.², Богородский С.Э.², Тимашев П.С.², Воробьева Н.Н.², Григорьев И.А.³, Юшкова Ю.В.³, Ивукина Е.А.⁴, Мельников М.Я.¹, Баграташвили В.Н.²

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

²ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва

³Новосибирский институт органической химии СО РАН, Новосибирск

⁴Московская медицинская академия им. И.М. Сеченова, Москва

Синтетические биоразлагаемые полимеры на основе полилактидов и полилактидгликолидов являются перспективными материалами для изготовления микроконтейнеров, несущих лекарственные вещества. Также их можно использовать для создания временных протезов различных тканей и органов (матриков). Для предотвращения воспалительных процессов и стимуляции роста тканей в полимерную матрицу могут быть добавлены биологические активные вещества. В последнее время для изготовления полимерных микроконтейнеров и пористых материалов используют технологии на основе сверхкритического CO₂.

Настоящая работа посвящена разработке методики получения и диагностики полимерных микрочастиц и матриков на основе D,L-полилактида с одновременной импрегнацией биологически активными веществами в среде сверхкритического CO₂. В качестве вводимых допантов использовали стандартный спиновый зонд ТЕМПОН и спин-меченые биологически активные вещества (дигидрокверцетин, α-токоферол), что давало возможность анализировать материалы при помощи спектроскопии электронного парамагнитного резонанса. Метод ЭПР позволил оценить равномерность распределения допирующих веществ в полимерной матрице на макроскопическом и микроскопическом уровне, определить подвижность парамагнитных молекул, изучить кинетику выхода допантов из полимерного материала в буферные растворы и биологические жидкости. Показана высокая перспективность спектроскопии ЭПР для диагностики полимерных материалов, содержащих биологически активные вещества.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 16-03-00333, 17-02-00445)

A theory of ratchets with slightly fluctuating potentials

^{1,2}I.V. Shapochkina, ³G.N. Gerasimov, ³V.F. Gromov, ^{1,4}V.M. Rozenbaum,
¹S.H. Lin, ^{3,5}L.I. Trakhtenberg

¹*Institute of Atomic and Molecular Sciences, Academia Sinica, Taipei 106, Taiwan;
Department of Applied Chemistry, National Chiao Tung University, 1001 Ta Hsuen
Road, Hsinchu, Taiwan*

²*Department of Physics, Belarusian State University, Prospekt Nezavisimosti 4,
Minsk 220050, Belarus*

³*State Scientific Center, Russian Federation, Karpov Institute of Physical Chemistry,
Moscow 105064, Russia*

⁴*Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
Generala Naumova str. 17, Kiev 03164, Ukraine*

⁵*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Kosygin
Street 4, Moscow 119991, Russia*

In a theory of Brownian motors (ratchets), as in any theoretical field, the choice of an appropriate approximation or simplifying assumption is an effective way in obtaining analytical results. In a number of natural or artificial systems exhibiting motor effect, the ratchet potential can be presented as a sum of a time-independent main contribution and a small time-dependent correction which describes fluctuations of the former. Thus developing an analytical theory of slightly fluctuating ratchets (i.e., ratchets with potential energy slightly fluctuating in time) is an interesting and important problem, especially for the design of molecular nanomachines. We present the solution of this problem, the generality of which gives integrated consideration of ratchets of two basic types, rocking and flashing, with arbitrary, stochastic or deterministic, time dependence of potential energy fluctuations. The approach presented allows rejecting the restrictions of instantaneous switching of the ratchet potential, which is postulated in a vast majority of ratchet models. This strongly idealized model, though having been fruitfully used in a variety of theoretical studies, cannot, for instance, interpret correctly the behavior of Brownian photomotors, exhibiting the ratchet effect as a result of photo-excitation. In these systems there always exist relaxation processes of finite duration, which are characterized by the delay between laser pulses and the response of the electron subsystem, so that one can expect new effects as a result of what place relaxation times occupy in the hierarchy of the photomotor's characteristic times. In the present study, we apply the theory developed to an adiabatic flashing ratchet with competition between the relaxation time and the diffusion time over the small characteristic length of a sharp periodic potential.

Окисление метана и этилена, инициируемое продуктами богатого пламени метана и водорода

Шаповалова О.В., Никитин А.В., Озерский А.В., Федоров Д.П.
Институт химической физики имени Н.Н. Семёнова РАН, Москва

Лёгкие олефины являются одними из наиболее крупнотоннажных продуктов нефтехимии. Традиционными процессами их получения являются пиролиз и каталитический крекинг лёгкого углеводородного сырья. Однако эти процессы предназначены для получения широкого спектра продуктов и поэтому не в полной мере удовлетворяют растущий спрос на лёгкие олефины: этилен и пропилен. Перспективным направлением в технологии их получения является некаталитическое газофазное окисление лёгких углеводородов. В данной работе исследована матричная конверсия лёгких углеводородов и водорода, как альтернативная возможность получения этилена и пропилена, за счет перехода к сопряженному окислению.

Эксперименты проводили на установке с матричной горелкой плоского пламени, разработанной для проведения экспериментов по конверсии легких углеводородов и водорода продуктами богатых пламен. В качестве конвертируемых углеводородов были взяты основной компонент природного газа – метан, и этилен. В работе использовали горелочное устройство с проницаемой для газовой смеси плоской матрицей из пенонихрома. Проходящая сквозь нее газоздушная смесь разогревается благодаря интенсивному конвективному и радиационному теплообмену фронта пламени и поверхности матрицы, что приводит к значительному расширению пределов горения, позволяя организовать устойчивое горение богатых газовых смесей с высокой концентрацией радикалов.

Экспериментально было установлено, что оптимальная высота подачи лёгких углеводородов в плоское богатое пламя находится в интервале 4-6 мм от поверхности матрицы. В интервале температур 890-1000 °С подача этилена в пламя способствует образованию больших количеств C_2H_4 , что позволяет говорить о том, что он является промотором конверсии метана в C_2H_4 . В то же время показано, что получение менее термодинамически стабильного при данных условиях, чем C_2H_4 , пропилена возможно при температурах 870-920 °С. При исследовании добавления водорода в метано-воздушную смесь обнаружено увеличение конверсии метана.

Таким образом, можно рассматривать матричную конверсию лёгких углеводородов как основу для создания технологического процесса контролируемого селективного получения пропилена и этилена.

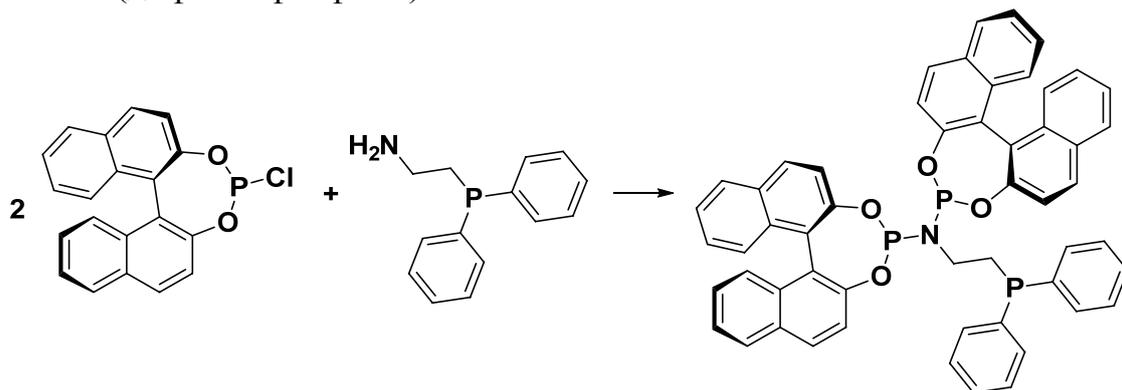
Новый *P, P, P*-тридентатный фосфинобисфосфорамидит на основе (*R_a*)-BINOL и 2-(дифенилфосфино)этиламина

Ширяев А.А.¹, Чучелкин И.В.², Гаврилов К.Н.²

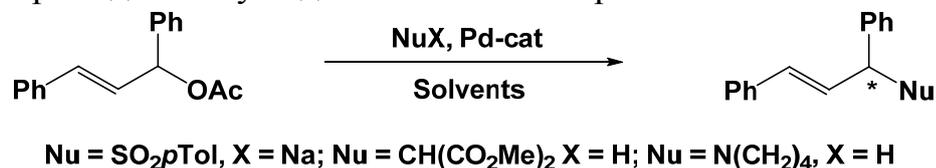
1. РГРТУ, Рязань

2. РГУ имени С.А. Есенина, Рязань

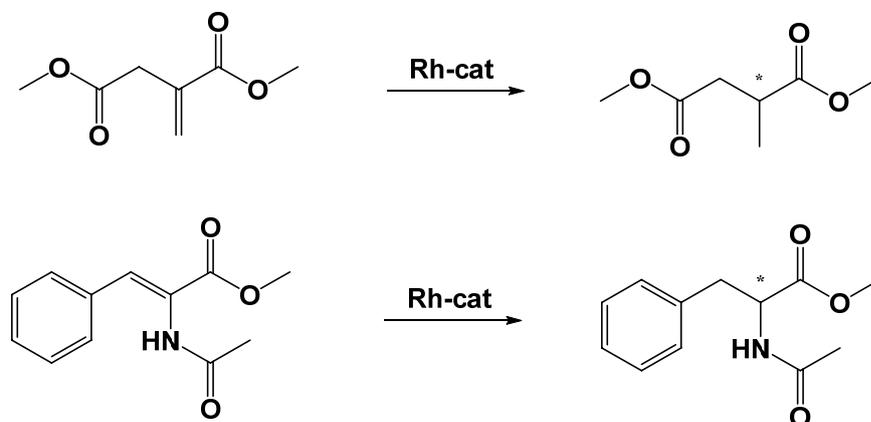
Путем одностадийного фосфорилирования получен новый тридентатный фосфинобисфосфорамидит. Исходными реагентами являются доступные (*R_a*)-BINOL и 2-(дифенилфосфино)этиламин:



Полностью охарактеризованный лиганд, в составе Pd- и Rh-катализаторов, был протестирован в серии асимметрических каталитических реакций. В аллильном замещении с использованием (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата в качестве субстрата достигнуто до 76% энантиомерного избытка:



В гидрировании прохиральных ненасыщенных молекул достигнуто 86% энантиомерного избытка в случае диметилитаконата в качестве субстрата и 82% энантиомерного избытка в случае метил-2-ацетамидо-3-фенилакрилата в качестве субстрата:



Исследование влияния Ni-содержащего катализатора на матричную конверсию метана

Шиянова К.А.^{1,2}, Шаповалова О.В.¹, Никитин А.В.¹

1 ИХФ РАН, Москва

2 Московский технологический университет, Москва

В данной работе было показано, что нанесение никеля на поверхность керамической матрицы увеличивает конверсию кислорода в широком диапазоне производительности лабораторной установки. При этом наблюдается перераспределение скоростей между процессами глубокого и парциального окисления. Так, селективность образования водорода в синтез-газе в исследуемом диапазоне условий увеличивается до 1,5 раз.

В ИХФ РАН разрабатывается инновационная малотоннажная технология получения синтез-газа методом матричной конверсии. Проведенные испытания на пилотной установке показали высокую эффективность матричных конверторов. Однако, на данном этапе основной проблемой матричных конвертеров является низкая конверсия исходных реагентов.

Для исправления возникшей ситуации методом пропитки нанесли $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на поверхность керамической сотовой матрицы, в расчете 5 % масс.

Исследования показали, что при использовании матрицы с катализатором конверсия кислорода увеличивается, особенно при скоростях до 100 мл/сек. При этом селективность образования целевых продуктов – CO и H_2 растёт во всём диапазоне исследуемых условий. Можно предположить, что никель увеличивает скорость образования активных центров на поверхности матрицы. После 5 часов работы активность Ni-содержащего катализатора существенно снизилась. Следует полагать, что происходит дезактивация катализатора.

Таким образом, нанесение никеля на поверхность керамической матрицы позволяет увеличить конверсию исходных реагентов и повысить выход целевых продуктов.

Список литературы

1. Арутюнов В.С., Савченко В.И., Седов И.В., Шмелев В.М., Никитин А.В., Фокин И.Г., Эксанов С.А., Шаповалова О.В., Тимофеев К.А. Новый тип конверторов природного газа в синтез-газ на основе проницаемых объемных матриц. ЖПХ, 2016, Т.89, Вып. 11, С. 1450-1458.
2. Никитин А.В., Савченко В.И., Седов И.В., Тимофеев К.А., Шмелев В.М., Арутюнов А.В. Матричная конверсия метана в синтез-газ с низким содержанием азота. Горение и взрыв. 2017. Т.10. №1. С.18-23.

Кинетические особенности трансформации опасных химических веществ в природных водах их формы и пути миграции

Штамм Е.В.¹, Скурлатов Ю.И.², Швыдкий В.О.¹

1. ИБХФ РАН, г. Москва
2. ИХФ РАН, г. Москва

Проведен анализ существующих представлений об опасных химических веществах применительно к проблеме химической безопасности водных объектов окружающей среды. Охарактеризованы наиболее значимые техногенные воздействия на водные экосистемы; проведен анализ существующих подходов к оценке качества воды, проведен сравнительный анализ методов биотестирования и на конкретных примерах рассмотрены возможности их практического использования для решения задач по обеспечению химической безопасности водных экосистем.

Рассмотрены пути миграции и трансформации в природной водной среде хлорорганических соединений (ХОС), в частности, наиболее опасных для здоровья человека полихлорированных фенолов, бифенилов, диоксинов и дибензофуранов. Длительное сохранение ХОС в природной среде способствует тому, что они мигрируют на значительные расстояния от источников загрязнения, переносятся по цепям питания, аккумулируясь в организме рыб, животных и человека. Большинство ХОС высокотоксичны, вызывают тяжелые и отдаленные по времени мутагенные и канцерогенные эффекты.

Подробно охарактеризован метод биотестирования генотоксических свойств *нативных* (без предварительной обработки) образцов природных и сточных вод с применением соматических клеток млекопитающих (на примере перевиваемых клеточных культур китайского хомячка) – по изменению числа хромосомных аберраций. Наиболее чувствительной является S-стадия репликативного синтеза ДНК. Чувствительность метода позволяет регистрировать генотоксические эффекты гидрофобных токсикантов в концентрации менее 1 мкг/дм³. В ходе натуральных исследований установлено, что основное токсическое воздействие на тест-объекты оказывают присутствующие в сточных и природных водах водорастворимые соединения, не экстрагируемые органическими растворителями. Представлены свидетельства возникновения экологически опасных явлений, возникающих при разбалансировке внутриводоемных окислительно-восстановительных и свободно-радикальных процессов с участием промежуточных продуктов восстановления кислорода, ионов металлов переменной валентности и водорастворимых соединений восстановленной серы. На основе литературных данных и результатов собственных исследований предложены критерии отнесения химических веществ к категории «экологически опасных» для поверхностных водных объектов.

Особенности формирования и восстановительной активации оксидных Cu-содержащих соединений со структурой шпинели

Штерцер Н.В., Плясова Л.М., Докучиц Е.В., Минюкова Т.П., Юрьева Т.М.
ИК СО РАН, г. Новосибирск

Медьсодержащие оксиды со структурой шпинели $M^{2+}M^{3+}_2O_4$ имеют широкое технологическое и промышленное применение. Постепенное замещение одного трехвалентного иона другим (Fe^{3+}_x/Cr^{3+}_{2-x}) в структуре шпинели приводит к получению новых магнитных и каталитических свойств. В частности, при увеличении соотношения Fe^{3+}_x/Cr^{3+}_{2-x} шпинель переходит от нормальной к обращенной, т.е. двухвалентные катионы из тетраэдрических позиций шпинели переходят в октаэдрические.

В настоящей работе формирование шпинелей $CuFe_xCr_{2-x}O_4$ ($x = 0$ ч 2) осуществлялось с помощью термообработки совместных гидроксосоединений, полученных методом соосаждения. Процесс разложения смешанных $CuFeCr$ гидроксокарбонатов был исследован в основном методами термического анализа и ИК-спектроскопии.

С помощью термического анализа было обнаружено, что с уменьшением соотношения Fe^{3+}_x/Cr^{3+}_{2-x} в образце возрастает количество примесных анионов. Постепенное удаление анионов с повышением температуры предварительной обработки от 70 до $220^\circ C$ приводит к снижению температуры кристаллизации фазы шпинели. Чем выше содержание ионов Cr^{3+} в составе образца и температура предварительной обработки, тем более значительно смещается температура кристаллизации шпинели в низкотемпературную область. Методом ИК-спектроскопии показано изменение координации анионов в межслойном пространстве образца и уменьшение межслоевого расстояния при повышении температуры предварительной обработки, что может быть причиной снижения температуры кристаллизации.

В результате восстановления совместных шпинелей ионы меди переходят в металлическое состояние. В таком виде исследуемые соединения проявляют каталитическую активность в реакциях гидрирования/дегидрирования, алкилирования. При оценке наблюдаемой E_a восстановления методом Фридмана было обнаружено, что увеличение соотношения Fe^{3+}_x/Cr^{3+}_{2-x} в образцах приводит к повышению наблюдаемой E_a восстановления при глубине реакции более $0,8$.

Исследование каталитической активности в реакции конверсии CO позволило сделать вывод, что наблюдаемая энергия активации конверсии возрастает с увеличением количества ионов меди в октаэдрическом окружении, т.е. с уменьшением соотношения Fe^{3+}_x/Cr^{3+}_{2-x} в образце.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИК СО РАН (проект № 0303-2016-0013)

Синтез наноразмерных катализаторов оксида никеля в матрице пористого Al_2O_3 методом молекулярного наслаивания

Ялышев В.Ш., Каттаев Н.Т., Маматкулов Ш.И., ¹Юнусов М.П.,
¹Насуллаев Х.А.

¹Узбекский научно-исследовательский химико-фармацевтический институт,
Учебно-экспериментальный Центр высоких технологий
г. Ташкент. Узбекистан.

В данной работе применен метод молекулярного наслаивания для синтеза наноструктур оксида никеля, используя в качестве подложки пористый Al_2O_3 [1]. Способ оказался возможным благодаря особенностям молекулярного строения пористого Al_2O_3 . Для получения нанокатализаторов на основе оксида никеля использовалась матрица пористого Al_2O_3 с размерами пор порядка 50 нм и толщиной 50 мкм (Рис.1).

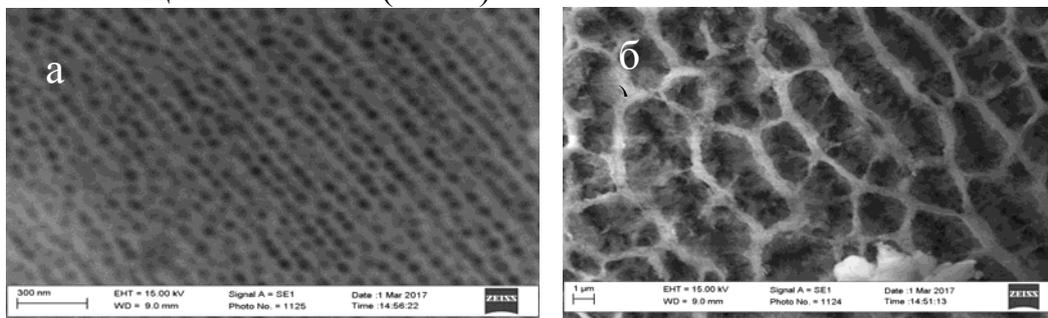


Рис.1. Наноструктуры $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$,

синтезированные методом молекулярного наслаивания.

Пористая пластина оксида алюминия (Рис.1 а) погружалась в водный раствор $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, после чего образец обильно промывался дистиллированной водой, высушивался и опять погружался в раствор. После определенного количества данного цикла пластина отжигалась на воздухе. На рисунке 1 б представлено изображение поверхности пластины, полученной при помощи сканирующего электронного микроскопа. Как видно из рисунков, на поверхности пластины образовалась сетчатая структура с размерами нитей ~ 100 нанометров. Элементный анализ показал, что данная структура состоит из оксида никеля. Также показано ее наличие в порах матрицы. Полученные результаты исследования показали, что по сравнению с электрохимическим осаждением, метод молекулярного наслаивания является наиболее оптимальным способом получения нанокатализаторов на основе оксида никеля.

1. Jagminas A., Lichusina S., Kurtinaitieney M., Selskis A. Concentration effect of the solutions for alumina template ac filling by metal arrays.// Applied Surface Science. 2003. V. 211. pp. 194–202.

Квантово-химическое моделирование изменения структур органических катодных материалов при допировании литием

Шестаков А.Ф.¹, Ярмоленко О.В.¹, Трошин П.А.^{1,2}

1. ИПХФ РАН, г. Черноголовка Московской области

2. Сколтех, Москва

Использование органических катодных материалов для литиевых источников тока открывает новые возможности по созданию высокоемких аккумуляторов. Но в тоже время существуют проблемы деградации органических структур во время допирования – дедопирования литием.

В данной работе проведено квантово-химическое моделирование изменения структур 2-х органических катодов – полиимида и полихинона. На рис.1 приведены структуры 2-х звеньев полиимида, допированные 2-мя и 4-мя атомами лития. Из рис.1 видно, что данная структура нестабильна и может произойти разрыв по связи N-N, что и подтверждается экспериментом [1]. Но если проводить циклирование на высоких скоростях тока (2С), то данная реакция обратима и разрыв связи не происходит. С другой стороны, в структуре полихинона при допировании литием разрыва связей не происходит, но сам полимер претерпевает значительные структурные изменения, что ведет к необратимому падению емкости, и никакие изменения режимов испытаний не влияют на общую деградацию катода, что также подтверждено экспериментально [2].

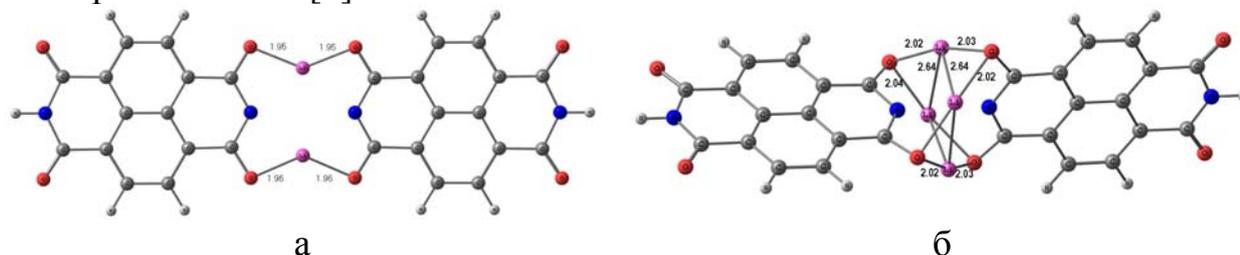
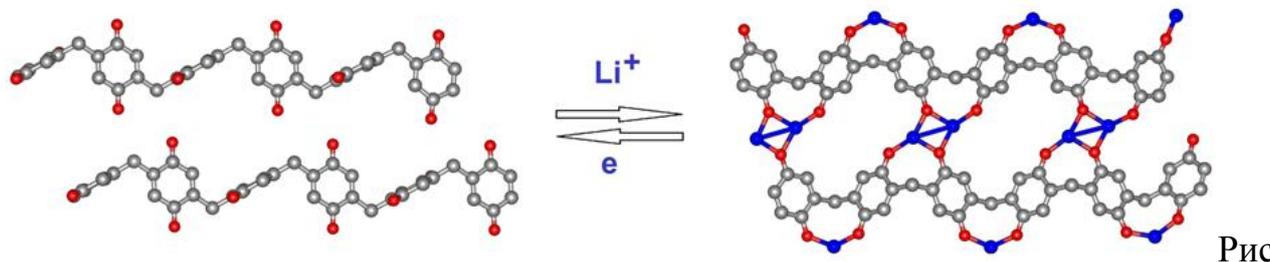


Рис.1. Структура полиимида, допированная (а) 2-мя и (б) 4-мя атомами Li



2. Изменения структуры полихинона при литировании

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 16-03-00111).

1. A.F. Shestakov, O.V. Yarmolenko, A. A. Ignatova, A.V. Mumyatov, K.J. Stevenson, P.A. Troshin // *J. Mater. Chem. A*, 2017, DOI: 10.1039/C6TA10520C.

2. A.A. Ignatova, A.V. Kozlov, A.F. Shestakov, A.V. Chernyak, O.V. Yarmolenko, P.A. Troshin // *Mendeleev Commun.*, 2017, Vol.27, in print.