

На правах рукописи



Капустин Ростислав Вячеславович

**ОБРАЗОВАНИЕ ГАЗО-ЖИДКОСТНЫХ СТРУКТУР
В ТОНКИХ СЛОЯХ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

Специальность 1.4.4. «Физическая химия»
(химические науки)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева» и Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского».

Научный руководитель:

Гринвальд Иосиф Исаевич

доктор химических наук, доцент, профессор кафедры технологии электрохимических производств и химии органических веществ института физико-химических технологий и материаловедения Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева»

Официальные оппоненты:

Кузнецова Ольга Владимировна

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, заведующая лабораторией физико-химических исследований Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева Российской академии наук»

Ягофаров Михаил Искандерович

доктор химических наук, доцент кафедры физической химии химического института, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией физико-химических основ осаждения тонких органических плёнок Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

Ведущая организация:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (Национальный исследовательский университет) им. И. М. Губкина», кафедра физической и коллоидной химии

Защита состоится «16» сентября 2025 года в 10 часов на заседании диссертационного совета 24.2.340.04 по химическим наукам, созданного на базе Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского», по адресу: 603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте <https://diss.unn.ru/1508> и в библиотеке Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского»

Автореферат разослан «14» августа 2025 г.

Учёный секретарь диссертационного совета:



Созин Андрей Юрьевич

доктор химических наук, профессор кафедры аналитической и медицинской химии химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского»

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Молекулярные системы, образующиеся вблизи твёрдой поверхности, такие как нанослои, играют важную роль в химии каталитических процессов, электронике, энергетике и медицине. Выявление свойств подобных слоев позволяет создать новые подходы к активации молекул в различных системах, использующихся в промышленном синтезе и переработке природных компонентов. Одним из возможных механизмов возникновения таких молекулярных систем является образование вблизи твёрдой поверхности кластеров, которые совмещают в себе физико-химические свойства и жидкости, и газа. Поэтому такие системы можно рассматривать как переходное фазовое состояние вещества (далее – ПФС), обладающее газо-жидкостными свойствами. Создание и изучение подобных систем в настоящее время относится также к развитию перспективных методов гетерогенного катализа¹. При этом само понятие «тонкого слоя вблизи твёрдой поверхности» может иметь более широкое значение, выходя за рамки каталитической химии: так, было показано, что многие органические жидкости, в частности, четырёххлористый углерод, хлороформ, бромформ, йодметан, бензол, ацетонитрил и некоторые другие могут при определённых условиях формировать переходные системы за счёт структурных изменений в пространственном распределении молекул органической жидкости. Был сделан вывод, что межмолекулярные взаимодействия этих систем играют определяющую роль при формировании конденсированной фазы²⁻⁴. Наиболее изученным в настоящее время примером образования ПФС, обладающего свойствами и жидкости, и газа, является сверхкритический флюид (далее – СКФ), возникающий при высоком давлении и температуре. Фазовая двойственность СКФ обуславливает перспективность его использования в качестве активного компонента реакционной системы. Однако, поскольку создание сверхкритических условий является технически сложной задачей, развиваются также альтернативные способы генерирования ПФС, подобные СКФ, но вне сверхкритических условий⁵.

Одним из наиболее надёжных экспериментальных методов выявления таких превращений является ИК-спектроскопия. Это определяется следующим: во-первых, структура и положение полос поглощения органических соединений в ИК-спектрах, относящихся к разным фазовым формам, существенно различаются; во-вторых, у систем, обладающих газовыми свойствами, наблюдаются полосы с тонкой (вращательной) структурой и полосы, расщепленные на P-, Q-, R-ветви, которые отсутствуют в конденсированных системах; в-третьих, доказано, что спектры паров органических жидкостей не могут проявляться в ИК-спектрах тонких слоёв. Поэтому одновременные проявления газовых и жидкостных спектральных свойств тонких слоёв могут служить надёжным доказательством образования ПФС в органической системе. Кроме того, полосы в ИК-спектрах по-разному реагируют на изменение условий формирования газовой и конденсированной фазы, что позволяет также сделать определённые выводы о механизме образования и структуре ПФС.

Несмотря на то, что в литературе описаны некоторые особенности ПФС для органических систем, ряд аспектов этого явления, таких как механизм образования газо-жидкостных состояний вблизи твёрдой поверхности при обычных условиях, влияние условий формирования ПФС на его структуру, особенности перехода и соотношение газо-жидкостных свойств системы, роль и влияние межмолекулярных взаимодействий на структуру ПФС, практически не рассмотрены в литературе.

Цель работы. Экспериментально подтвердить для различных классов органических жидкостей существование ПФС с газо-жидкостными свойствами в тонких слоях вблизи твёрдой поверхности при обычных условиях, выявить влияние условий генерирования и особенностей межмолекулярных взаимодействий в системе на формирование и свойства ПФС, а также обосновать модель образования

¹ Prima, D.O. Evidence for “cocktail”-type catalysis in Buchwald–Hartwig reaction. A mechanistic study / D.O. Prima, M. Madiyeva, J. V. Burykina, M.E. Minyaev, D.A. Boiko, V.P. Ananikov // *Catalysis Science & Technology*. – 2021. – Т. 11 – № 21 – С. 7171–7188 – doi:10.1039/D1CY01601F.

² Grinvald, I.I. Association of Haloforms in Condensed and Gas Phases. IR Spectroscopy and DFT Calculations / I.I. Grinvald, I.Y. Kalagaev, A.N. Petukhov, A.I. Grushevskaya, R.V. Kapustin, I.V. Vorotyntsev // *Journal of Structural Chemistry*. – 2018. – Т. 59 – № 2 – С. 313–320 – doi:10.1134/S0022476618020087.

³ Grinvald, I.I. IR Manifestation of Non-Covalent Interaction in Organic Liquids / I.I. Grinvald, I.Y. Kalagaev, A.N. Petukhov, R.V. Kapustin // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2019. – Т. 93 – № 13 – С. 2645–2649 – doi:10.1134/S0036024419130107.

⁴ Grinvald, I.I. Self-association of carbon tetrachloride in gas and condensed phase / I.I. Grinvald, I.Y. Kalagaev, A.N. Petukhov, A.V. Vorotyntsev, R.V. Kapustin // *Structural Chemistry*. – 2019. – Т. 30 – № 5 – С. 1659–1664 – doi:10.1007/s11224-019-01349-2.

⁵ Maxim, F. Thermodynamics and Dynamics of Supercritical Water Pseudo-Boiling / F. Maxim, K. Karalis, P. Boillat, D.T. Banuti, J.I. Marquez Damian, B. Niceno, C. Ludwig // *Advanced Science*. – 2021. – Т. 8 – № 3 – С. 2002312 – doi:10.1002/advs.202002312.

таких систем с использованием результатов ИК-спектральных экспериментов и квантовохимических расчётов.

Для достижения поставленной цели необходимо решение следующих **задач**:

- разработать подходы к получению тонких слоёв на твёрдой поверхности для разных классов органических соединений с экспериментальным ИК-спектральным определением механизма образования и характеристик этих систем;
- показать, что в тонких слоях на твёрдой поверхности хлоралканов образуется переходное фазовое состояние с комбинацией ИК-спектральных характеристик газовой и жидкой фазы;
- установить механизм межмолекулярного связывания в кластерах, формирующих структуру переходного фазового состояния, для соединений, обладающих ароматическими свойствами;
- предложить модель образования переходного фазового состояния в тонком слое органических соединений на твёрдой поверхности;
- выявить влияние образования в тонких слоях на твёрдой поверхности переходного фазового состояния органических систем на изменение их физико-химических свойств;
- обосновать модель образования переходного фазового состояния в тонком слое органических соединений на твёрдой поверхности на основании компьютерного квантовохимического моделирования строения, свойств и ИК-спектральных характеристик кластеров некоторых органических жидкостей в рамках методов теории функционала плотности (далее – ТФП) и теории возмущений Мёллера-Плессета второго порядка (далее – МП2).

Выбор объектов исследования. В качестве объектов исследования были выбраны три группы органических жидкостей. В первую группу были объединены хлоралканы: ди-, три-, и тетрахлорметан, хлорзамещённые этана: 1,2-дихлорэтан, 1,1,2-трихлорэтан, а также 1,2-дихлорпропан. Во вторую группу включены полярные органические жидкости с общей формулой CH_3X , где $\text{X} = \text{I}, \text{CN}, \text{OH}, \text{CH}_3\text{-C=O}$, а также бромформ, в третью группу – соединения с ароматическими свойствами – бензол, фуран, тиофен.

Такой выбор определяется практической значимостью этих соединений, использующихся в качестве основных компонентов в различных химических синтезах. Эти объекты позволяют охватить широкий спектр физико-химических свойств органических систем, а также различные механизмы межмолекулярных взаимодействий, которые играют решающую роль при формировании ПФС. Кроме того, в рассмотрение были включены хлорзамещённые силана: ди-, три- и тетрахлорсилан, являющиеся аналогами по группе в Периодической системе соединений углерода, но, в отличие от них, имеющие высокую чувствительность к кислороду и влаге воздуха. Это позволяет сравнить механизм образования ПФС при различных условиях его возникновения.

Научная новизна работы.

- разработано несколько подходов к получению переходных фазовых состояний вблизи твёрдой поверхности для органических систем с различными условиями формирования тонкого слоя;
- впервые зафиксировано существование переходных фазовых состояний вблизи твёрдой поверхности и возможность изменения соотношения газо-жидкостных свойств системы при нормальных условиях методами ИК-спектроскопии и электронной микроскопии;
- показана возможность изменения физико-химических свойств органической системы в тонком слое вблизи твёрдой поверхности;
- показана определяющая роль межмолекулярных взаимодействий при формировании фазового состояния органических систем с газо-жидкостными свойствами;
- предложена кластерная модель формирования переходных фазовых состояний органических систем на основании результатов квантовохимических расчётов.

Теоретическая и практическая значимость работы состоит в экспериментальном подтверждении существования для органических жидкостей ПФС, возникающего в тонких слоях вблизи твёрдой поверхности при нормальных условиях и сочетающего в себе газо-жидкостные свойства. Полученные результаты позволяют расширить представления о механизме фазовых превращений органических соединений, а также могут быть использованы при создании новых подходов к каталитической и некаталитической активации компонентов в гетерогенных процессах.

Методология и методы исследования. Методология исследований основана на базовых принципах ИК-спектрального анализа органических систем с учётом особых условий формирования ПФС. В качестве источников информации использованы научные публикации, монографии, справочная литература. Чистота исследуемых веществ (не менее 99,9%) подтверждена данными хромато-масс-спектрометрии, полученными на спектрометре GCMS-QP2010 Plus производства фирмы «Shimadzu». Экспериментальные данные получены на ИК Фурье-спектрометрах «ФСМ 1202» производства предприятия «ИНФРАСПЕК» и «IR Affinity1» производства фирмы «Shimadzu», морфология плёнок для некоторых систем также

охарактеризована с помощью сканирующего электронного микроскопа Merlin Carl (производства «Zeiss») с использованием детектора вторичных электронов при энергии ускорения электронов 5–10 кВт; квантовохимические расчёты проводились в рамках ТФП и МП2 с использованием ПО «GAUSSIAN».

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Разработаны подходы к получению переходных фазовых состояний в тонких слоях для экспериментального определения ИК-спектральных характеристик переходных фазовых состояний, применимые к различным органическим и неорганическим соединениям.

2. Выявлено образование переходных фазовых состояний органических систем, сочетающих в себе газовые и жидкостные ИК-спектральные характеристики, для органических жидкостей с различным механизмом межмолекулярных взаимодействий в тонких слоях вблизи твёрдой поверхности.

3. Проведено экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения переходных газо-жидкостных фазовых состояний некоторых органических соединений в тонких слоях вблизи твёрдой поверхности при обычных условиях, а также их ИК-спектральных характеристик.

4. Определена роль условий генерирования переходных фазовых состояний на соотношение и изменение газо-жидкостных ИК-спектральных характеристик некоторых органических систем.

5. Подтверждена возможность изменения физико-химических свойств органической системы при образовании переходных фазовых состояний в тонких слоях.

6. Предложена кластерная модель формирования переходных фазовых состояний на основании компьютерного квантовохимического моделирования строения, свойств и спектральных характеристик кластеров некоторых органических жидкостей в рамках методов теории функционала плотности и теории возмущений Мёллера–Плессета второго порядка.

Степень достоверности результатов проведённых исследований. Достоверность полученных в работе данных обеспечивается высоким теоретическим и экспериментальным уровнем исследований, воспроизводимостью результатов, их согласованностью со сделанными в более ранних работах предположениями, соответствием экспериментальных данных полученным результатам квантовохимического моделирования.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы представлены в форме 7 устных докладов на Всероссийской конференции «Будущее технической науки» (Н. Новгород, 2020 г. и 2021 г.), International Conference «Mendeleev» (Санкт-Петербург, 2021 г.), International Conference «Physical Chemistry» (Белград, Сербия, 2021 г. и 2022 г.), Всероссийской конференции «Марковниковские чтения» (Сочи, 2021 г.) и 7 стендовых докладов на Российском конгрессе «Роскатализ» (Новосибирск, 2021 г.), International Conference «Catalysis: from Science to Industry» (Томск, 2022 г.), International School-Conference «Catalyst Design» (Новосибирск, 2021 г.), Международной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах» (Иваново, 2021 г.), Международном симпозиуме «Нанофизика и наноэлектроника» (Н. Новгород, 2022 г.), International Conference «Advances in Synthesis and Complexing» (Москва, 2022 г.), XXII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Сочи, 2024 г.).

Личный вклад автора. Автор разработал методику генерирования и ИК-спектрального контроля формирования ПФС в тонких слоях для различных классов соединений, провёл исследования характеристик ПФС методами ИК-спектроскопии с последующей интерпретацией полученных результатов, а также квантовохимические расчёты в программном комплексе «GAUSSIAN», принял участие в обсуждении экспериментальных данных, в том числе на конференциях различного уровня, и в подготовке к публикации научных статей.

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано в 22 научных работах, из них 8 статей в журналах из перечня рецензируемых научных журналов по специальности (Scopus, Web of Science), 1 глава в англоязычной книге рецензируемого издательства (Scopus, Web of Science) и 13 тезисов докладов.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав: «Аналитический обзор», «Методы генерирования и исследования структуры тонких слоёв», «Образование и структура тонких слоёв органических соединений», «Изменения свойств органических соединений в тонких слоях», «Квантовохимические расчёты кластеров органических соединений», выводов и списка цитируемой литературы, включающего 215 наименований. Работа изложена на 143 страницах машинописного текста, содержит 98 рисунков и 19 таблиц.

Благодарности. Автор выражает благодарность профессору Воротынцеву В. М., профессору Воротынцеву И. В., доценту Воротынцеву А. В. и доценту Петухову А. Н. за содействие при выполнении работы. Работа была поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках базовой части государственного задания (тема FSWE-2020-0008, проект 0728-2020-0008).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи, новизна научного исследования и практическая значимость полученных результатов, выделены положения, выносимые на защиту.

В первой главе «Аналитический обзор» дан аналитический обзор литературы по теме исследования: рассмотрены основные предпосылки для изучения тонких слоёв как физико-химического феномена применительно к органическим системам, выделены классы органических соединений, сложная супрамолекулярная структура которых является следствием межмолекулярных взаимодействий, изложены результаты работ по применению ИК-спектральных и квантовохимических расчётов для исследования ПФС. По итогам обзора литературы дано обоснование актуальности исследований, сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

Во второй главе «Методы генерирования и исследования структуры тонких слоёв», состоящей из четырёх разделов, обоснован выбор объектов исследования, представлены ИК-спектральные характеристики, измеренные для рассмотренных систем в газовой и жидкой фазах, описаны разработанные методики генерирования ПФС, а также методы квантовохимических расчётов в рамках ТФП и МП2 с использованием ПО «GAUSSIAN».

В разделе 2.1. «Объекты исследования» обоснован выбор объектов исследования. В качестве исследуемых систем представлены органические жидкости, имеющие важное практическое значение как компоненты различных органических синтезов. Эти соединения проявляют большое разнообразие физико-химических свойств и отличаются по типам межмолекулярного связывания, что играет определяющую роль в формировании структуры ПФС.

Первая группа включает в себя хлоралканы, в газо-жидкостной системе которых могут возникать молекулярные кластеры с участием атомов хлора на одном или нескольких активных центрах: дихлорметан, трихлорметан, тетрахлорметан, 1,2-дихлорэтан, 1,1,2-трихлорэтан и 1,2-дихлорпропан. Формирование таких кластеров в тонких слоях вблизи твёрдой поверхности может происходить за счёт Cl–H- и Cl–C-межмолекулярных взаимодействий и играть главную роль в фазовых превращениях и, в том числе, в образовании ПФС. Для оценки влияния физико-химических свойств исходной системы на структуру ПФС было проведено сопоставление с их групповыми аналогами по Периодической системе – хлорзамещёнными силана: дихлорсиланом, трихлорсиланом и тетрахлорсиланом. Эти соединения отличаются от соединений углерода своей низкой летучестью и высокой чувствительностью к кислороду и влаге воздуха, что позволяет сравнивать особенности формирования ПФС при различных условиях его возникновения. Они представляют интерес также и потому, что атом водорода в хлорсиланах заряжен отрицательно, и в кластерах может существовать водородная связь $Si^{\delta+}\cdots H^{\delta-}$. Кроме того, в этих соединениях наблюдается сильное разделение зарядов на связи $Si^{\delta+}\rightarrow Cl^{\delta-}$, приводящее к обратному донированию от атома Cl к атому Si. В результате на соседних атомах Cl могут возникать противоположные заряды, что приводит к межмолекулярному Cl–Cl связыванию. Обсуждение результатов, полученных для этих соединений, рассмотрено в главе 4.

Вторая группа объединяет представителей различных классов полярных органических жидкостей: трибромметан, йодметан, ацетонитрил, метанол и ацетон. Эти системы имеют различные физические свойства – температуру кипения, давление насыщенных паров и т.д., а также характеризуются различным механизмом межмолекулярных взаимодействий с участием разных акцепторов протона: атома азота, кислорода, азота и йода. Это позволяет выявить особенности структуры ПФС при образовании кластеров разных типов в тонких слоях.

В третьей группе рассмотрены органические соединения с ароматическими свойствами: бензол, тиофен, фуран и пиридин. Межмолекулярные взаимодействия в системе этих соединений, определяющие структуру кластеров в газо-жидкостном фазовом состоянии, имеют π -механизм с пространственной структурой, состоящей из «стопок» π -комплексов.

В разделе 2.2. «Методики генерирования тонких слоёв на твёрдой поверхности» описаны разработанные автором методики генерирования тонких слоёв на твёрдой поверхности. В первом из них использовалась спектральная жидкостная ячейка переменной толщины (ЯПТ) с возможностью ручной регулировки внутреннего расстояния между оптическими окнами из бромида калия (KBr) в диапазоне от 0,1 до 6 мм производства фирмы «Perkin-Elmer» (США) в авторской модификации. Ячейка имеет два отверстия, в которые могут вставляться воронки из нержавеющей стали с тефлоновыми заглушками (рис. 1).

В воронку помещается слой жидкости, нанесённый на пористый материал, после чего воронка закрывается заглушкой (1). Далее в течение определённого промежутка времени, которое могло варьироваться от 2 до 70 часов для разных систем, происходило испарение вещества из воронки во

внутреннее пространство ячейки. Затем несколько раз осуществлялось последовательное сжатие-расширение внутреннего пространства ячейки, после чего регистрировался ИК-спектр.

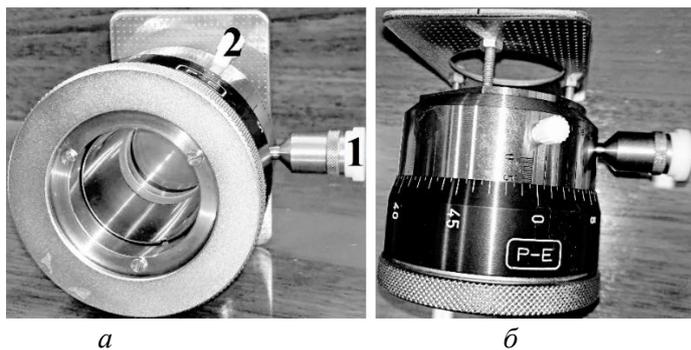


Рис. 1. ЯПТ, вид спереди (а) и вид сверху (б)
1 – воронка из нержавеющей стали,
2 – тефлоновая заглушка

Изменение внутреннего давления в ЯПТ при сжатии было незначительным, поскольку ячейка не является герметичной. Поэтому проводимое сжатие-расширение пространства внутри ячейки не могло оказать существенного влияния на конденсацию-испарение жидкости в ячейке. Поскольку при использованных толщинах между оптическими окнами (0,1–6 мм) спектр газовой фазы не может быть зафиксирован из-за его слабой интенсивности, полученный ИК-спектр с комбинацией полос поглощения, характерных для газового и жидкостного фазового состояния, свидетельствовал об образовании системы с газ-жидкостными свойствами.

Другой вариант генерирования ПФС заключался в испарении вещества из-под прокладки в разборной ИК-спектральной ячейке, которая представляет собой два оптических окна из КВг с тефлоновой прокладкой толщиной 1–2 мм между ними. Окна монтируются в металлический держатель для измерения спектров. При этом в зону оптического луча попадает не исходная жидкость, а образующийся при её испарении тонкий слой с газо-жидкостными свойствами. Эта методика применялась и в случае равновесного давления паров при температуре 298°K, и при нагревании ячейки до 323–343°K, если это было необходимо для достижения результата.

Использование первого или второго варианта генерирования ПФС зависело от летучести жидкости и времени формирования тонкого слоя. В таблице 1 представлены значения равновесного давления насыщенных паров p (здесь и далее значения равновесного давления насыщенных паров приведены для комнатной температуры 298°K) и тип методики генерирования ПФС M (1 – первый вариант, 2 – второй вариант). Сравнение результатов для двух вариантов методик позволяет надёжно установить образование системы с газо-жидкостными свойствами. В случае генерирования ПФС для хлорсиланов весь процесс проводился по второму варианту методики в боксе, заполненном высушенным аргоном, поскольку хлорсиланы имеют высокую чувствительность к кислороду и влаге воздуха. Жидкие хлорсиланы наносились на оптическое окно из металлических контейнеров с системой дозирования. В этом случае на твёрдой поверхности образовывались твёрдые плёнки окислов кремния с инкапсулированными ПФС, обладающими газо-жидкостными свойствами.

Таблица 1. Давление насыщенных паров жидкостей $p \cdot 10^4$ (Па) и варианты методики генерирования ПФС (M)

Органическая жидкость	p	M	Органическая жидкость	p	M
Дихлорметан	5,8	1	1,2-дихлорэтан	1,1	2
Трихлорметан	2,6	1	1,2-дихлорпропан	0,1	2
Тетрахлорметан	1,5	1	1,1,2-трихлорэтан	0,3	2
Трибромметан	0,1	2	Ацетон	3,1	2
Йодметан	5,4	1	Ацетонитрил	1,2	2
Бензол	1,3	1	Метанол	1,7	2
Тиофен	1,1	1	Пиридин	0,3	2
Фуран	8,0	1			

Морфология плёнок была охарактеризована на сканирующем электронном микроскопе Merlin Carl (производства «Zeiss») с использованием детектора вторичных электронов при энергии ускорения электронов 5–10 кВт. Для этого оптическое окно с нанесённой плёнкой было закреплено на держателе с помощью проводящей углеродной липкой ленты и покрыто плёнкой Au/Pd толщиной 3 нм методом магнетронного распыления Q150R S (производства «Quorum») для компенсации заряда, индуцированного электронным пучком.

В разделе 2.3. «ИК-спектральное исследование структуры тонких слоёв на твёрдой поверхности» обоснован выбор методов ИК-спектроскопии в качестве основного экспериментального подхода к контролю образования и выявлению структуры тонких слоёв. Выбранные системы имеют характеристические колебательные полосы, которые могут быть надёжно отнесены к его фазовому состоянию. Это позволяет выявить и сравнить по спектральным данным соотношение и динамику превращений газо-жидкостных свойств ПФС. В разделе приводятся ИК-спектральные характеристики рассмотренных систем в газовой и в жидкой фазах, измеренные в близких по экспериментальным параметрам условиях. Показана взаимосвязь спектральных характеристик и межмолекулярных взаимодействий в этих системах. Измерения проводились на ИК-Фурье спектрометрах: «ФСМ 1202» производства предприятия «ИНФРАСПЕК» (Россия) и «IR Affinity1» производства фирмы «Shimadzu» (Япония) в диапазоне 500–4000 см⁻¹.

В разделе 2.4 «Методы квантовохимических расчётов кластерных систем» описаны использованные методы квантовохимических расчётов электронного строения кластеров в рассмотренных системах с оптимизацией геометрии основного состояния молекул⁶ в рамках МП2, а также ТФП – методом «B3LYP»^{7,8}, с применением программного комплекса «GAUSSIAN»⁹, базисных наборов (для МП2 и ТФП) «6-311G++(2d,2p)» и «LanL2MB» (для кластеров йодметана), включая также базисы «GD3 – Grimme's dispersion with the original D3 damping function»¹⁰ и «GD3BJ – D3 version of Grimme's dispersion with Becke-Johnson damping»¹¹ для учёта влияния дисперсии. Результаты расчётов в рамках двух теорий сравнивались между собой и с экспериментальными данными.

Третья глава «Образование и структура тонких слоёв органических соединений» состоит из трёх разделов, посвящённых обсуждению механизма образования и установлению структуры ПФС в тонких слоях вблизи твёрдой поверхности, исследованного для трёх групп органических жидкостей.

В разделе 3.1 «Переходное фазовое состояние в тонких слоях хлоралканов» обсуждаются результаты, полученные при исследовании механизма образования и структуры ПФС галогеналканов. Для галогенидов метана существует взаимосвязь между летучестью жидкого образца, характеризующаяся давлением его насыщенных паров $p \cdot 10^4$ (Па), и оптимальным временем необходимым для формирования ПФС с интенсивностью спектра около 40% пропускания (табл. 2).

Таблица 2. Оптимальное время формирования ПФС t (ч) и давление насыщенных паров галогенидов метана $p \cdot 10^4$ (Па)

Жидкость Параметр	Тетрахлорметан	Трихлорметан	Дихлорметан
t	2	12	26
p	1,5	2,6	5,8

⁶ Meyer, R. Geometry optimization using Gaussian process regression in internal coordinate systems / R. Meyer, A.W. Hauser // The Journal of Chemical Physics. – 2020. – Т. 152 – № 8 – С. 084112 – doi:10.1063/1.5144603.

⁷ Bryantsev, V.S. Evaluation of B3LYP, X3LYP, and M06-Class Density Functionals for Predicting the Binding Energies of Neutral, Protonated, and Deprotonated Water Clusters / V.S. Bryantsev, M.S. Diallo, A.C.T. van Duin, W.A. Goddard // Journal of Chemical Theory and Computation. – 2009. – Т. 5 – № 4 – С. 1016–1026 – doi:10.1021/ct800549f.

⁸ Palafox, M.A. DFT computations on vibrational spectra: Scaling procedures to improve the wavenumbers [Электронный ресурс] / M.A. Palafox // Physical Sciences Reviews. – De Gruyter, 2018. – Т. 3 – № 6 – doi:10.1515/psr-2017-0184.

⁹ Gaussian 09 User's Reference / S. Lee, C. Hahn, M. Rhee, J.E. Oh, J. Song, Y. Chen, G. Lu, A.G. Fallis. – Wallingford: Gaussian, Inc., 2012; Frisch, M.J. Gaussian / M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, D.J. Fox // Gaussian, Inc. – Wallingford, USA, 2016.

¹⁰ Grimme, S. Density functional theory with London dispersion corrections [Электронный ресурс] / S. Grimme // WIREs Computational Molecular Science. – John Wiley & Sons, Ltd, 2011. – Т. 1 – № 2 – С. 211–228 – doi:10.1002/wcms.30.

¹¹ Grimme, S. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory [Электронный ресурс] / S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk // Journal of Computational Chemistry. – John Wiley & Sons, Ltd, 2011. – Т. 32 – № 7 – С. 1456–1465 – doi:10.1002/jcc.21759.

В спектре тетрахлорметана, измеренном в ЯПТ при расстоянии между оптическими окнами 6 мм, наблюдаются полосы при 795 и 779 см^{-1} (рис. 2, 1 – полосы D, A), относящиеся к газовой фазе (см. раздел 4.1) и соответствующие валентным колебаниям связи C–Cl.

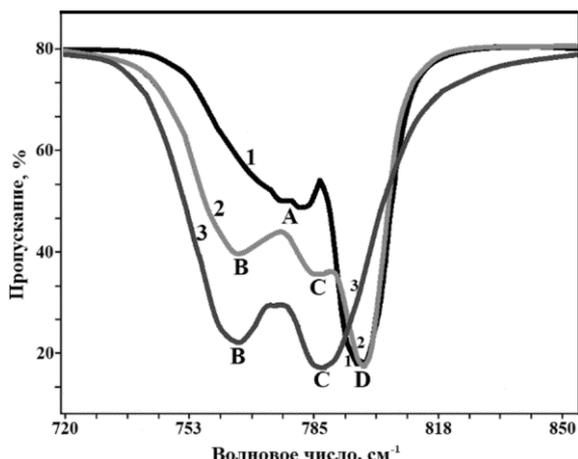


Рис. 2. Спектры тетрахлорметана, измеренные в ЯПТ

1 – спектр ПФС при толщине ЯПТ 6 мм,
2 – спектр ПФС при толщине ЯПТ 1 мм,
3 – спектр слоя жидкости,
A, D – полосы газовой фазы,
B, C – полосы жидкой фазы

Появление двух полос валентного колебания связи C–Cl вместо одной, предсказываемой правилами отбора (точечная группа симметрии T_d), может быть связано с существованием различных молекулярных структур в газовой фазе. Одиночную полосу можно отнести к колебаниям в несвязанных молекулах, а многокомпонентную – к колебаниям в кластерной форме, образующейся при межмолекулярном связывании с участием атомов хлора.

В спектре, зарегистрированном в ЯПТ при толщине 1 мм (рис. 2, 2), наблюдается полоса газовой фазы при 797 см^{-1} (рис. 2, 2 – полоса D), а также полосы жидкой фазы при 784 и 761 см^{-1} (рис. 2, 2 – полосы C, B). При удалении заглушек из металлических воронок ЯПТ спектр менялся незначительно, что свидетельствует об отсутствии влияния неравновесного давления в ячейке. Расширение межоконного пространства с 1 до 6 мм приводит к быстрому обратимому переходу от спектра (2) к спектру газовой фазы (рис. 2, 1). Поскольку температура кипения тетрахлорметана относительно высока, а внутренний объём ЯПТ, в который тетрахлорметан мог бы испаряться, слишком мал, наблюдаемые превращения спектров не могут быть объяснены последовательными испарением и конденсацией жидкости. Кроме того, в ИК-спектре газа при такой толщине газового слоя в ячейке его интенсивность должна быть практически нулевой, и он не может наблюдаться при выбранных параметрах измерения. Следовательно, измеренный ИК-спектр относится к ПФС тетрахлорметана.

В спектре дихлорметана, измеренном в ЯПТ при расстоянии между окнами 6 мм (рис. 3, 1), наблюдаются полосы газовой фазы дихлорметана при 764 и 750 см^{-1} (рис. 3, 1 – полосы C, B), относящиеся к валентным колебаниям связи C–Cl.

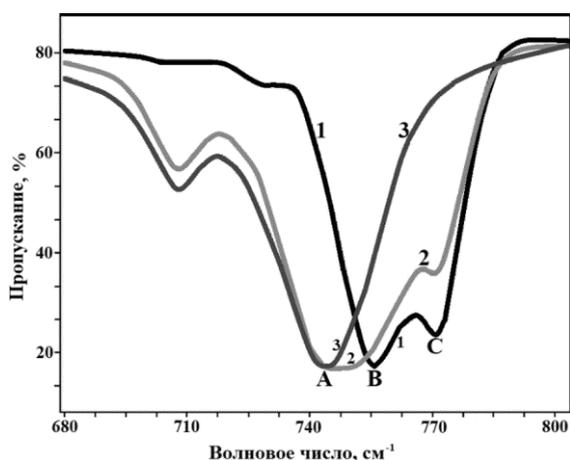


Рис. 3. Спектры дихлорметана, измеренные в ЯПТ

1 – спектр ПФС при толщине ЯПТ 6 мм,
2 – спектр ПФС при толщине ЯПТ 1 мм,
3 – спектр слоя жидкости,
A – полоса жидкой фазы,
B, C – полосы газовой фазы

В спектре дихлорметана, измеренного в ЯПТ при толщине 1 мм (рис. 3, 2), наблюдается полоса газовой фазы при 764 см^{-1} (рис. 3, 2 – полоса C), а также неразрешённая полоса жидкой фазы при 748 см^{-1} (рис. 3, 2 – полоса A). Поскольку, как обсуждалось выше, механизм образования тонкого слоя не может быть связан с конденсацией-испарением жидкости, наблюдаемое состояние вещества может также быть отнесено к ПФС.

Образование аналогичного ПФС было подтверждено для трихлорметана (рис. 4), а также дейтерированного d_1 -трихлорметана (рис. 5). В спектре, записанном в ЯПТ при толщине 6 мм наблюдается полоса газовой фазы (полоса – С). В спектре, записанном в ЯПТ при толщине 1 мм, также наблюдается полоса газовой фазы, и неразрешённые полосы жидкой фазы (полосы – А, В), относящиеся к валентным колебаниям связи C–Cl.

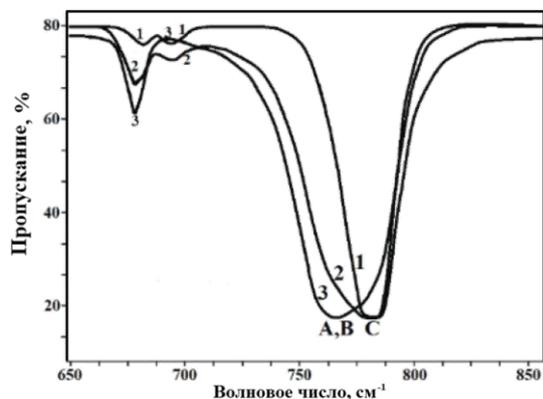


Рис. 4. Спектры трихлорметана, измеренные в ЯПТ

- 1 – спектр ПФС при толщине ЯПТ 6 мм,
- 2 – спектр ПФС при толщине ЯПТ 1 мм,
- 3 – спектр слоя жидкости,
- А, В – полосы жидкой фазы,
- С – полоса газовой фазы

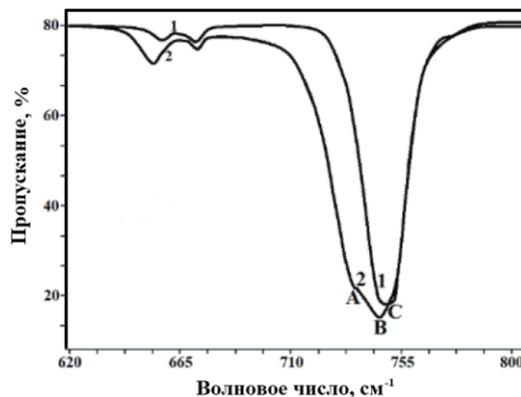


Рис. 5. Спектры трихлорметана- d_1 , измеренные в ЯПТ

- 1 – спектр ПФС при толщине ЯПТ 6 мм,
- 2 – спектр ПФС при толщине ЯПТ 1 мм,
- А, В – полосы жидкой фазы,
- С – полоса газовой фазы

Перекрывающаяся форма полос валентных колебаний связи C–Cl может быть вызвана формированием межмолекулярной водородной связи, приводящей к сдвигу атома водорода, в отличие от молекулярных трансформаций с участием атомов галогенов в других системах, вызывающих более сильное разделение валентных полос связи C–Cl.

В соответствии с теорией в ИК-спектре молекулы 1,2-дихлорэтана должна наблюдаться одна полоса валентного колебания связи C–Cl, которая может быть расщеплена за счёт существования конформеров. В области валентных колебаний связи C–Cl при температуре испарения 323°K (рис. 6) после охлаждения до температуры окружающей среды (298°K) наблюдается расщепленная полоса поглощения с максимумами при 732 и 723 cm^{-1} ; через 30 минут (рис. 6, спектр 2) и 60 минут после охлаждения (рис. 6, спектр 3) в спектре, кроме этих полос, появляется плечо при 712 cm^{-1} (спектр 2), и полосы при 710, 667 и 656 cm^{-1} (спектр 3, полосы А, В, С) с плечом при 720 cm^{-1} (спектр 3, плечо D). Эти полосы можно отнести к двум типам межмолекулярного связывания: с (Cl··H) водородными связями *син*-изомера (полосы при 676 и 656 cm^{-1}) и со связями (Cl··H) *анти*-изомеров (полосы при 731, 719 и 710 cm^{-1}), наблюдающиеся в разных пространственных структурах тонкого слоя.

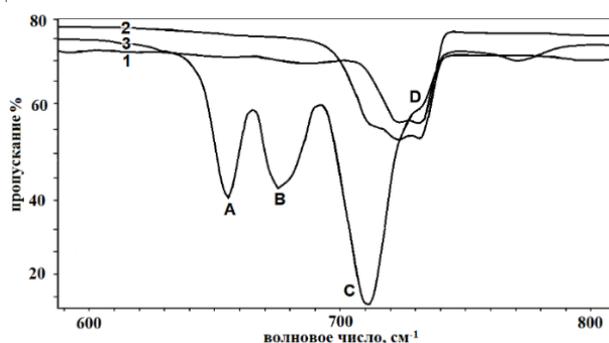


Рис. 6. Спектры 1,2-дихлорэтана в области валентных колебаний C–Cl

В спектре молекулы 1,1,2-трихлорэтана должны наблюдаться две полосы валентного колебания C–Cl, расщепленные за счёт существования конформеров. В зарегистрированном сразу после испарения образца при 333°K и охлаждения тонкого слоя до комнатной температуры спектре наблюдается расщеплённая полоса с максимумами при 765, 742 cm^{-1} . Через 30 минут появляются полосы при 730, 720 и 690 cm^{-1} , а через 60 минут в спектре наблюдается плечи при 790 cm^{-1} и полосы при 770, 735, 701, 668,

641 cm^{-1} . Эти спектральные проявления, как и в предыдущем случае, можно интерпретировать как трансформацию межмолекулярной структуры системы, образующейся в тонких слоях ПФС.

В спектре молекулы 1,2-дихлорпропана в соответствии с теорией так же должны наблюдаться две расщеплённые полосы валентного колебания C–Cl. В записанном сразу после испарения образца при 343°K и охлаждения тонкого слоя до комнатной температуры спектре наблюдаются две полосы, при 747 и 682 cm^{-1} (рис. 7, спектр 1). Через 30 минут появляются полосы при 765, 745 и 690 cm^{-1} (рис. 7, спектр 2), а через 60 минут в спектре наблюдаются полосы при 747, 730 (плечо), 672, 625 cm^{-1} (рис. 7, спектр 3, полосы A, B, C, D).

Таким образом, существование ПФС в случае хлорэтанов и хлорпропана подтверждается одновременным проявлением в ИК-спектре полос поглощения, характерных как для несвязанной молекулы (газовая фаза), так и для системы молекул, образующих кластеры за счёт многоцентрового межмолекулярного взаимодействия атомов хлора и водорода.

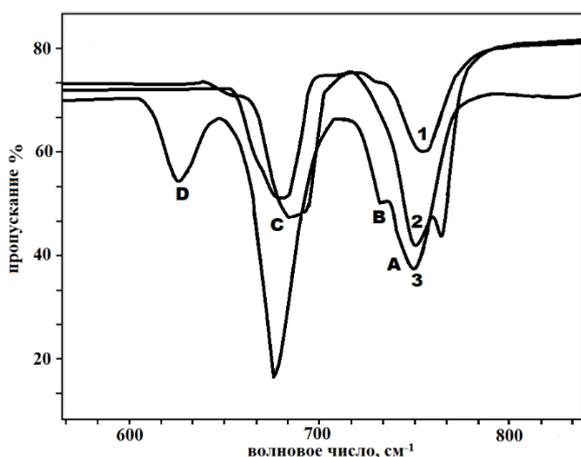


Рис. 7. Спектры 1,2-дихлорпропана в области валентных колебаний C–Cl

В разделе 3.2. «Образование ПФС с разными механизмами межмолекулярных взаимодействий» обсуждаются результаты исследования механизма образования и структуры ПФС для представителей некоторых классов органических жидкостей с общей формулой CH_3X , где $\text{X} = \text{I}, \text{C}\equiv\text{N}$ и $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$, а также бромформа. Как уже отмечалось выше, эти соединения обладают различными физическими свойствами, а также характеризуются различным механизмом образования межмолекулярной водородной связи с участием разных атомов-акцепторов протона.

В ИК-спектре этих соединений в области деформационных колебаний углов между связями (H–C–H) йодметана, записанного в ЯПТ при толщине 6 мм (рис. 8), наблюдаются полосы при 1263 и 1241 cm^{-1} (рис. 8, 1 – A, B), а также широкая полоса с вращательной структурой при 1426 cm^{-1} (рис. 8, 1 – C). Вращательная структура полосы свидетельствует о наличии свойств газовой фазы и, в то же время, ИК-спектры газов не могут быть обнаружены при таком расстоянии между оптическими окнами. В спектре, записанном после сжатия межоконного пространства до расстояния 1 мм, сохраняется полоса со вращательной структурой и полоса при 1260 cm^{-1} , положение которой совпадает с полосой в спектре жидкого йодметана. После повторного расширения межоконного пространства до 6 мм картина поглощения возвращается к исходному виду (рис. 8). Приведённые результаты подтверждают формирование ПФС с комбинированными свойствами в системе кластеров йодметана.

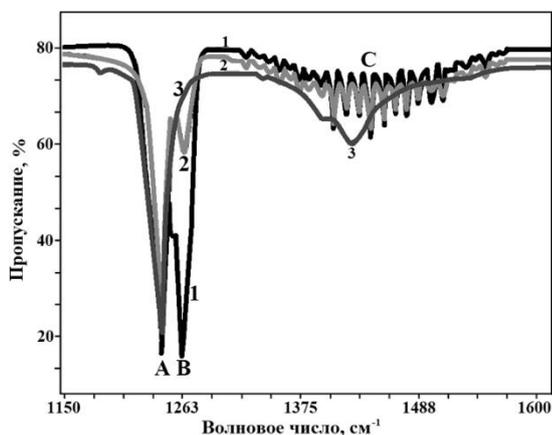


Рис. 8. Спектры йодметана, записанные в ЯПТ, в сравнении со спектром жидкости, записанным в разборной кювете между окон KBr
1 – спектр ПФС при толщине ЯПТ 6 мм,
2 – спектр ПФС при толщине ЯПТ 1 мм,
3 – спектр жидкости в разборной кювете,
A – полоса газовой фазы и жидкой фазы,
B – полоса газовой фазы,
C – полоса газовой фазы (со вращательной структурой) и жидкой фазы (стандартная)

После 30-минутного нагрева ячейки при 333°K с последующим её охлаждением до комнатной температуры в спектре ацетонитрила наблюдаются две полосы, при 2302 и 2259 см⁻¹, относящиеся к валентным колебаниям связи C≡N (рис. 9 слева, спектр 1). В спектре, записанном при нагреве ячейки до 313°K, наблюдаются три полосы при 2309, 2278 и 2254 см⁻¹ в области валентных колебаний C–N (рис. 9 слева, спектр 2). В спектре 3 (рис. 9 слева), записанном после нагрева ячейки до 313°K и охлаждения ячейки до комнатной температуры, наблюдалась полоса при 2249 см⁻¹. Поскольку валентному колебанию связи C≡N в молекуле ацетонитрила должна соответствовать только одна полоса в ИК-спектре, появление нескольких полос может быть связано с образованием кластерной системы ПФС, включающей несколько структурных изомеров и несвязанные молекулы ацетонитрила.

В спектре 1 ацетона (рис. 9 справа), записанном при нагреве ячейки в течение 15 минут при 313°K и охлаждении её до комнатной температуры, наблюдаются полосы при 1745 и 1714 см⁻¹, относящиеся к валентному колебанию связи C=O. В спектре 2 (рис. 9 справа), записанном при нагреве ячейки до 303°K, вместо двух полос при 1745 и 1714 см⁻¹ появляются полосы при 1741 и 1717 см⁻¹. Спектр 3, записанный при нагреве ячейки до 303°K с последующим охлаждением до комнатной температуры, представляет собой комбинацию спектров 1 и 2.

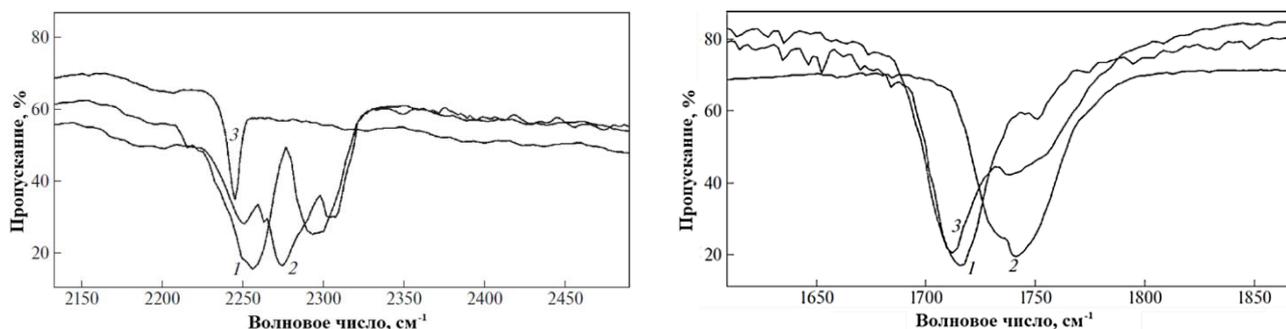


Рис. 9. ИК-спектры ацетонитрила в области валентных колебаний C–N (слева) и ацетона в области валентных колебаний C=O (справа)

Поскольку валентное колебание C=O в молекуле ацетона, так же, как и колебание связи C≡N в случае ацетонитрила, должно иметь только одну полосу в ИК-спектре, появление двух полос можно отнести к кластерной системе ПФС с существованием нескольких молекулярных форм, как это наблюдалось в предыдущем случае.

В области валентных колебаний связи C–H ацетона после нагревания ячейки в течение 15 минут при 313°K и охлаждения её до комнатной температуры наблюдается одиночная широкая полоса при 3004 см⁻¹ (рис. 10, спектр 1). В спектре при нагреве ячейки до 303°K (рис. 10, спектр 2) появляется трёхкомпонентная полоса с максимумами при 3026, 3020 и 3003 см⁻¹ и узкая полоса при 2969 см⁻¹, а при нагреве ячейки до 303°K с последующим охлаждением до комнатной температуры наблюдаются две полосы при 3010 см⁻¹ и при 2972 см⁻¹.

Таким образом и в этой области спектра наблюдаются изменения, которые также можно объяснить образованием ПФС в структуре тонкого слоя ацетона в нескольких молекулярных формах.

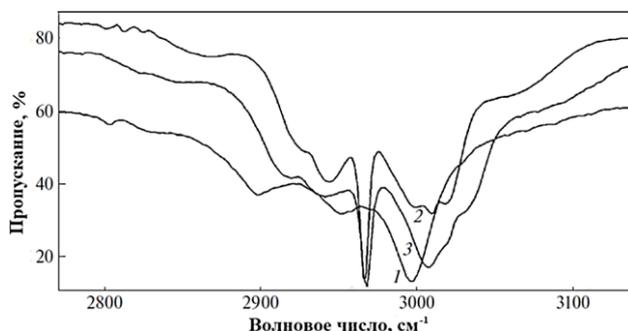


Рис. 10. Спектры ацетона в области валентных колебаний C–H связей

Модель структурных превращений, объясняющая изменения в спектрах ацетонитрила и ацетона, может быть сформулирована на основании общих особенностей электронных эффектов в этих молекулах. Взаимодействие между sp³-гибридной орбиталью группы CH₃ и p_z-орбиталью положительно заряженного атома углерода группы CN или CO приводит к подвижности атома водорода между акцепторной группой

CN или CO и CH₃-группой (рис. 11). При нагревании образца могут наблюдаться полосы, соответствующие нескольким таутомерным формам в пространственной структуре тонкого слоя.

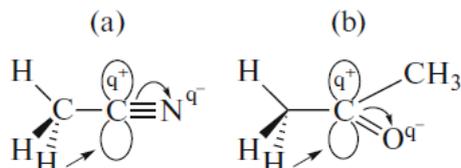


Рис. 11. Схема электронных взаимодействий в молекулах ацетонитрила и ацетона.

В спектре 1 бромформа, записанном при нагревании ячейки при 373°K в течение 30 минут с последующим её охлаждением до комнатной температуры в области валентных колебаний C–Br наблюдаются полосы при 663 и 655 см⁻¹ (рис. 12). В спектре 2, записанном при нагреве ячейки до 353°K, появляется двухкомпонентная полоса при 660 см⁻¹ с плечом при 651 см⁻¹. В спектре 3 (рис. 12), записанном при нагреве ячейки до 353°K с последующим её охлаждением до комнатной температуры, наблюдались две широкие полосы – при 663 и при 655 см⁻¹. Подобные изменения спектральной картины можно отнести к изменениям изомерных форм кластеров бромформа за счёт разных структур с водородными связями Br–H в тонких слоях ПФС.

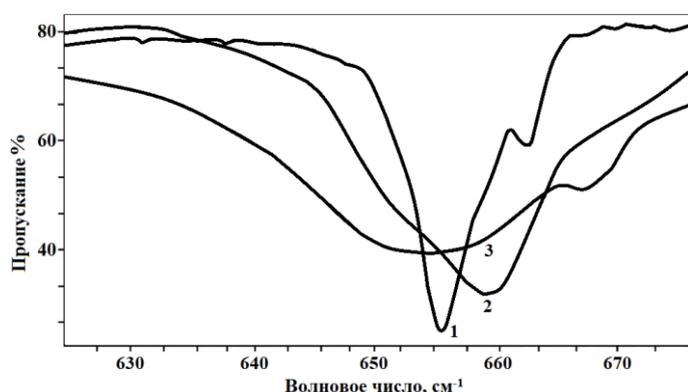


Рис. 12. Спектры бромформа в области валентных колебаний C–Br связи

В разделе 3.3. «ПФС в тонких слоях соединений с ароматическими свойствами» обсуждаются результаты, полученные для соединений с ароматическими свойствами, включая бензол, фуран, тиофен и пиридин. В отличие от рассмотренных в предыдущих разделах соединений, в этом случае возникают межмолекулярные взаимодействия π -типа. Можно было ожидать, что основные спектральные проявления формирования ПФС в тонком слое будут в области внеплоскостных деформационных колебаний C–H связей, перпендикулярных плоскости кольца (800–600 см⁻¹) и в области валентных колебаний C–H связей (2800–2000 см⁻¹), поскольку первое из них чувствительно к межмолекулярному «стопочному» π -связыванию, а второе – к межмолекулярному связыванию в «цепочках» E···H, где E = C, O или S.

В ИК-спектре жидкого бензола, измеренного между окнами KBr, наблюдается одиночная полоса внеплоскостного деформационного колебания связи C–H при 673 см⁻¹ (рис. 13, спектр А). В газовой фазе эта полоса наблюдается как совокупность P-, Q-, R-ветвей (рис 13, спектр В). При испарении образца в ЯПТ по описанной выше методике, при расстоянии между окнами 1 мм наблюдалась полоса с максимумом при 673 см⁻¹ и плечами, напоминающими P-, R-ветви спектра бензола в газовой фазе (рис. 13, спектр С). Поскольку спектр равновесной газовой фазы невозможно наблюдать при толщине оптической ячейки 1 мм, эту полосу можно отнести к ПФС, возникающему в тонких слоях и сочетающему свойства газа и жидкости.

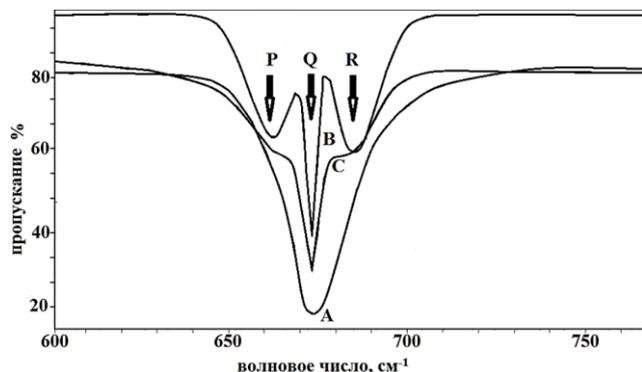


Рис. 13. Спектры бензола в области внеплоскостных деформационных колебаний связи С–Н

В спектрах фурана, полученных при испарении в ЯПТ с последующим уменьшении толщины ячейки с 6 до 1 мм обнаружены полосы при 759, 749 и 727 см^{-1} (рис. 14, спектр С). Положение полосы при 749 см^{-1} близко к положению аналогичной полосы в спектрах жидкого (рис. 14, спектр А) и газообразного фурана (рис. 14, спектр В). Поскольку спектр газовой фазы невозможно записать при толщине ячейки 1 мм, спектр С можно отнести к переходной газо-жидкостной системе фурана, образующейся в тонком слое, как и в спектре бензола.

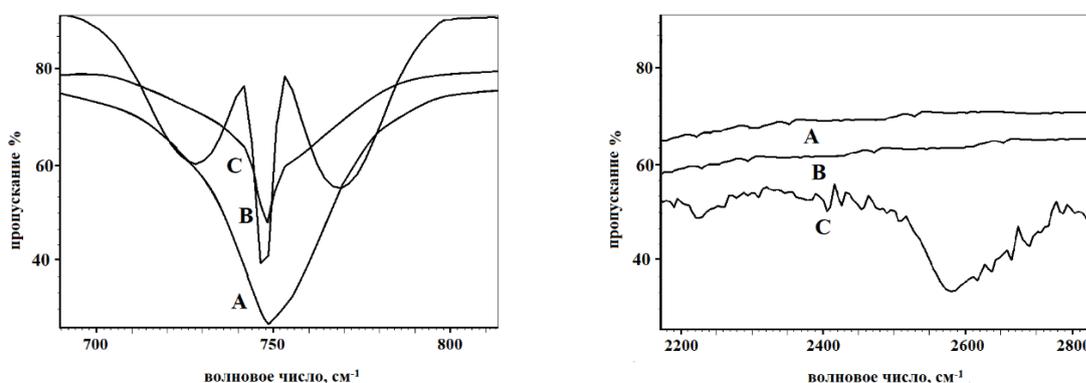


Рис. 14. Спектры фурана в области внеплоскостных деформационных колебаний связи С–Н (слева) и в высокочастотной области спектра (справа)

Новая полоса ПФС обнаруживаются при 2598 см^{-1} , а в спектрах жидкого и газообразного фурана эти полосы отсутствуют (рис. 14, спектры А и В). Поскольку эта область характерна для валентных колебаний О–Н, обнаруженную полосу можно отнести к межмолекулярному валентному колебанию водородной связи $\text{O}\cdots\text{H}$, возникающей между «стопками» в газо-жидкостном ПФС.

Аналогичная спектральная картина наблюдалась для тиюфена в области внеплоскостного деформационного колебания связи С–Н и в высокочастотной области (рис. 15). Полосу при 2151 см^{-1} можно отнести к межмолекулярному валентному колебанию $\text{S}\cdots\text{H}$ в газо-жидкостном ПФС тиюфена.

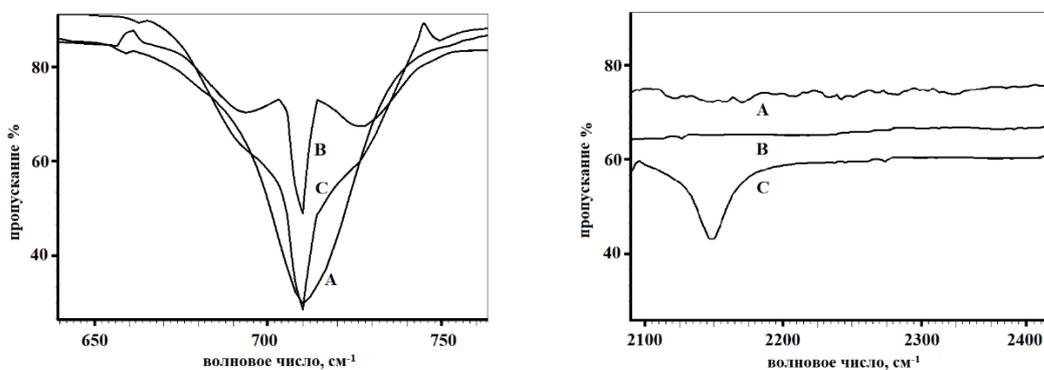


Рис. 15. Спектры тиюфена в области внеплоскостных деформационных колебаний связи С–Н (слева) и в высокочастотной области спектра (справа)

В случае пиридина генерирование ПФС было проведено при нагревании ячейки с расстоянием между окнами 1 мм до 373°K. Наблюдаемое при этом ИК-поглощение (рис. 16, спектр В) представлено в сравнении с жидкой фазой (рис. 16, спектр А). Спектр равновесного газофазного состояния пиридина зарегистрировать не удастся из-за низкой летучести вещества. Однако и в этом случае в ИК-спектре

широкая полоса жидкой фазы переходит в узкую полосу, с низкочастотной и высокочастотной компонентами, характерными для газового состояния, что свидетельствует об образовании ПФС с двойственными спектральными свойствами.

Полученные результаты свидетельствуют о формировании фазового состояния с комбинацией свойств жидкой и газовой фазы, которое интерпретируется в настоящей работе как переходное фазовое состояние (ПФС). Можно привести, по крайней мере, три экспериментальных доказательства для такого вывода. Во-первых, спектр равновесного газа не может быть записан при такой малой толщине оптической ячейки, что было надёжно доказано спектральной практикой. Во-вторых, не наблюдается зависимости скорости формирования ПФС от температуры кипения вещества, что могло бы свидетельствовать о формировании ПФС в процессе конденсации вещества. В-третьих, переход от газовой фазы к жидкой происходит быстро и обратимо при сжатии-расширении ЯПТ. Кроме того, спектральные результаты подтверждают сохранение ПФС внутри ячейки при отсутствии её герметичности, что невозможно для равновесного газа.

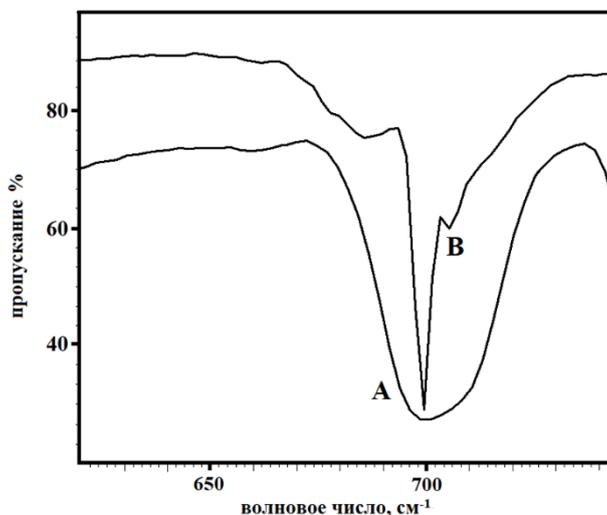


Рис. 16. Спектр пиридина в области внеплоскостных деформационных колебаний связи С–Н

Можно предположить, что в формировании ПФС при заданных условиях проведения эксперимента участвуют два различных типа молекулярных структур – несвязанные молекулы и кластеры, возникающие вблизи и на твёрдой поверхности (оптическое окно). Кластерный слой и несвязанные молекулы, располагающиеся внутри этого слоя, образуют единую систему, которая может трансформироваться в условиях проведения эксперимента. Это приводит к изменению спектральных характеристик ПФС, возникающего в тонких слоях.

В четвертой главе «Изменения свойств органических соединений в тонких слоях» приведены примеры изменения физико-химических свойств систем при образовании ПФС в тонком слое на твёрдой поверхности. С этой точки зрения в *разделе 4.1* обсуждается система ЧХУ, в которой существенным образом изменяется летучесть вещества, в *разделе 4.2* – трансформация водородной связи в системе ПФС метанола, а в *разделе 4.3* – изменение устойчивости хлорсиланов к воздействию кислорода и влаги воздуха.

Раздел 4.1. «Четырёххлористый углерод (ЧХУ)». ЧХУ, обладающий средней летучестью, имеет при нормальных условиях температуру кипения 350°K и давление насыщенных паров $1,5 \cdot 10^4$ Па и быстро испаряется при вакуумировании системы со скоростью 8 м³/ч до давления 1 Па. На рис. 17 слева представлен ИК-спектр ЧХУ в области валентного колебания связи С–Cl, измеренный в газовой фазе в стеклянной газовой ячейке с расстоянием между оптическими окнами 100 мм, до вакуумирования ячейки (спектр 1) и после испарения в течение 1 часа (спектр 2). На рисунке справа показан ИК-спектр жидкой фазы, измеренный при толщине слоя жидкости 0,5 мм в оптической ячейке до вакуумирования (спектр 1) и после вакуумирования в течение часа (спектр 2).

Вакуумирование тонкого слоя ЧХУ, сформированного в ЯПТ при толщине между оптическими окнами 1 мм, приводит не к уменьшению, а к росту интенсивности полос в спектре, отнесённых к газовой фазе – полосы В, С, D – и к жидкой фазе – полоса А (рис. 18. спектры 1–4).

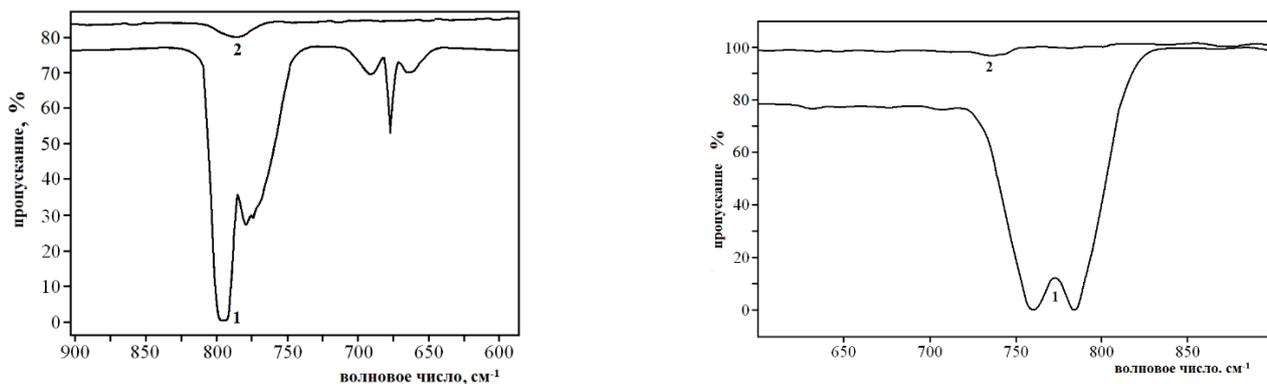


Рис. 17. ИК-спектры ЧХУ в газовой фазе (слева) и в жидкой фазе (справа) до и после вакуумирования спектральной ячейки

Таким образом, межмолекулярные взаимодействия в тонком слое ЧХУ приводят к существенному снижению летучести вещества при обычных условиях за счёт образования кластерного слоя в системе ПФС.

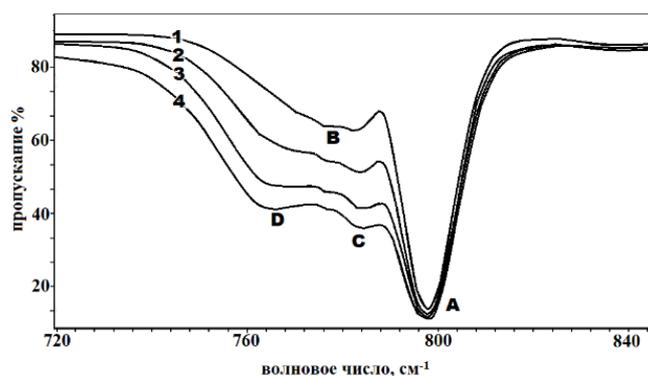


Рис. 18. ИК-спектры ЧХУ в тонком слое после генерирования ПФС в ЯПТ до и после вакуумирования спектральной ячейки

Раздел 4.2. «Метанол». В спектре метанола (рис. 19), записанном через 30 минут после испарения вещества при температуре 303°K (методика 2) с последующим охлаждением до комнатной температуры, наблюдается полоса поглощения при 1033 см⁻¹, относящаяся к валентным колебаниям связи С–О, с плохо разрешёнными плечами при 1058 и 1025 см⁻¹ (спектр 1). В спектре 2 (рис. 19), записанном после испарения вещества при температуре 303°K, полоса валентного колебания связи С–О проявляется как совокупность Р-, Q-, R-ветвей при 1054, 1032 и 1013 см⁻¹, характерных для полос поглощения газовой фазы. В спектре 3 (рис.19), записанном сразу после испарения вещества при температуре 303°K с последующим охлаждением до комнатной температуры, наблюдается полоса с такими же, но менее разрешёнными ветвями. Поскольку спектр равновесной газовой фазы невозможно наблюдать при толщине кюветы 1 мм из-за его низкой интенсивности, обнаруженная структура полосы валентных колебаний С–О может быть объяснена образованием в тонких слоях ПФС с комбинацией свойств газа и жидкости.

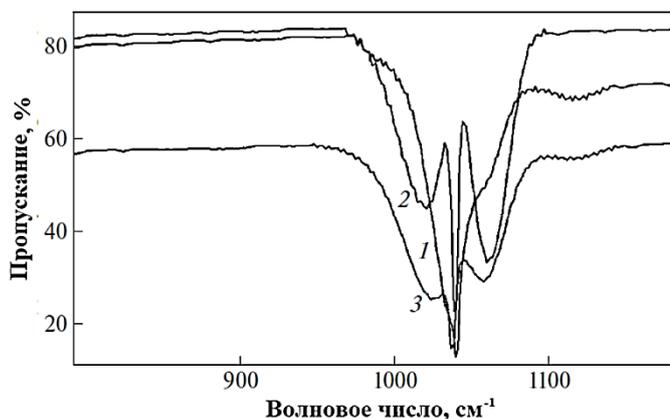


Рис. 19. Спектры метанола в области валентных колебаний С–О связи

В спектрах метанола в области валентных колебаний O–H наблюдается широкая полоса, характерная для жидкой фазы при 3363 см^{-1} (рис. 20, спектр 1), которая характерна для валентных колебаний связи O–H, участвующей в образовании водородной связи.

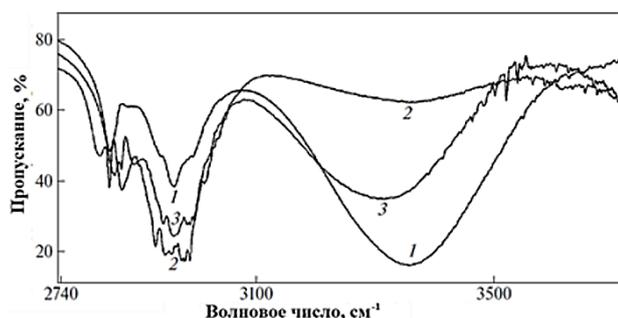


Рис. 20 Спектры метанола в области валентных колебаний связи O–H

В спектре 2 эта полоса практически исчезает, что может быть связано с сильным сдвигом атомов водорода и увеличением зарядового разделения на связи O–H в молекулярной системе ПФС, при котором валентное колебание фрагмента O–H \cdots O переходит в колебание фрагмента O \cdots H \cdots O, и изменение дипольного момента при этом существенно уменьшается. Спектр 3 демонстрирует восстановление исходного механизма водородного связывания в системе. Поскольку метанол является соединением с устойчивой при температуре проведения эксперимента межмолекулярной водородной связью, эти результаты подтверждают существенное изменение свойств системы в тонких слоях при образовании ПФС.

В разделе 4.3 «Хлорсиланы» обсуждаются результаты, полученные для тетра-, три- и дихлорсилана. Хлорсиланы являются аналогами по группе в Периодической системе хлорзамещённых метана, однако существенно отличаются от них по механизму межмолекулярного взаимодействия. Поэтому представлялось целесообразным сравнить особенности образования этих систем в тонких слоях.

Хлорсиланы чувствительны к кислороду и влаге воздуха и разлагаются на воздухе практически мгновенно. В соответствии с представленной выше методикой исследование ПФС осуществлялось с испарением жидкости в пространство между оптическими окнами в разборной ячейке при комнатной температуре в атмосфере очищенного и осушённого аргона. После этого плёнка на поверхности оптического материала выдерживалась в течение 30 минут в инертной атмосфере. Затем регистрировались ИК-спектры образцов через один, семь, двадцать один и тридцать дней после нанесения плёнки в одной и той же оптической ячейке. Также была исследована структура этих плёнок на оптических окнах из бромидка калия методами электронной микроскопии. Фотографии микроструктур представлены в нескольких вариантах увеличения, что позволяет рассмотреть общий вид плёнки и расположение капсул, содержащих систему ПФС.

Общая особенность наблюдаемых спектров заключается в том, что, в отличие от исходного состояния, в спектре тонких слоёв в течение длительного времени сохраняются полосы валентных колебаний Si–Cl связи, которые должны исчезать при разложении хлорсиланов. В измеренном через один день после нанесения плёнки ИК-спектре (этот спектр практически совпадает со спектром, записанным через 30 минут после испарения вещества в инертной атмосфере) наблюдается полоса с тремя компонентами, имеющих максимумы при 603 , 623 и 645 см^{-1} (рис. 21 слева, спектр 1). В спектре, записанном через семь дней после начала эксперимента, интенсивность компоненты при 645 см^{-1} уменьшается, тогда как полоса при 623 см^{-1} становится интенсивней, чем полоса при 603 см^{-1} (рис. 21 слева, спектр 2). В спектре, измеренном через двадцать один день, наблюдается только одна полоса при 635 см^{-1} , а в зарегистрированном через 30 дней спектре – только полоса при 607 см^{-1} (рис. 21 слева, спектры 3 и 4). Характер этих изменений свидетельствует об образовании в тонком слое ПФС вещества с комбинацией спектральных свойств несвязанной молекулы и молекулярной системы жидкости, которые могут переходить друг в друга.

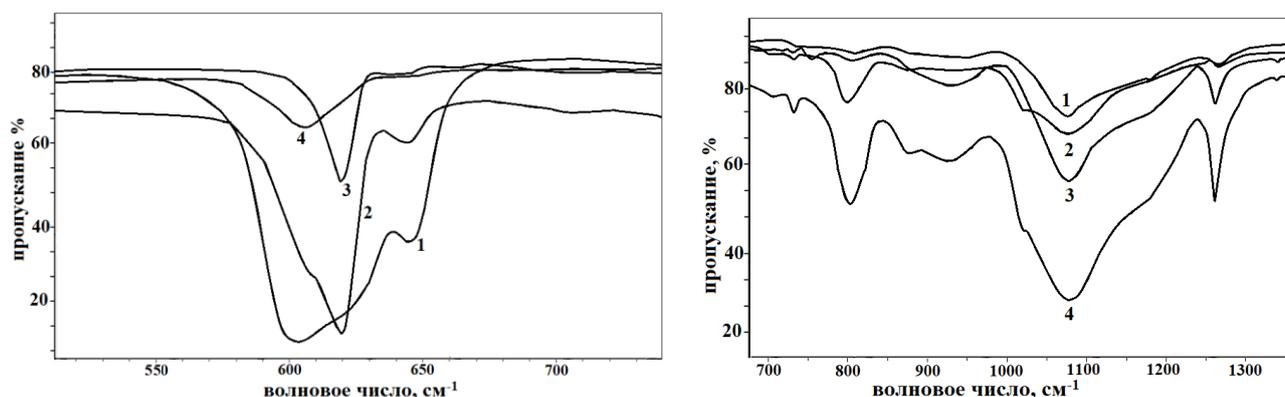


Рис. 21. Спектры тетрахлорсилана в области валентных колебаний Si–Cl (слева) и Si–O (справа)

Одновременно формирование и рост плёнки диоксида кремния на поверхности оптического окна подтверждается появлением широкой многокомпонентной полосы валентных колебаний связи Si–O при 1075 см^{-1} (рис. 21 справа). Представленные спектры были записаны через 1, 7, 21 и 30 дней после приготовления образца (рис. 21 справа, спектры 1–4). Можно предположить, что изменения в структуре ПФС хлорсиланов происходят внутри капсулы образующейся оксидной плёнки, что препятствует разложению хлорсиланов под действием атмосферного воздуха.

Изображения образцов плёнок тетрахлорсилана, полученных методом электронной микроскопии, представлены на рис. 22. На этих изображениях хорошо заметны тёмные частицы, представляющие собой капсулы, содержащие исходное вещество. Существование подобных инкапсулированных систем было предсказано с использованием ИК-спектроскопии.

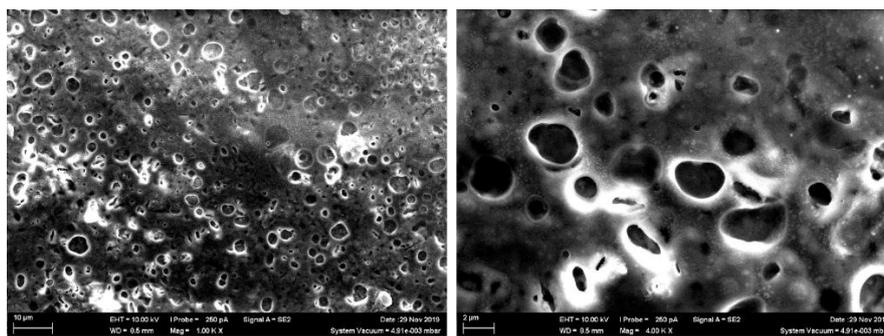


Рис. 22. Фотографии плёнки SiO₂, приготовленной из тетрахлорсилана на окнах KBr, при среднем (слева) и большом (справа) увеличении

В спектрах тонких слоёв дихлорсилана обнаружен значительный сдвиг полосы валентного колебания связи Si–Cl из диапазона $603\text{--}650\text{ см}^{-1}$ (как это наблюдалось в спектре SiCl₄) в область $700\text{--}900\text{ см}^{-1}$ (рис. 23). В соответствии с теорией, в спектре несвязанной молекулы должна наблюдаться только одна полоса симметричных валентных Si–Cl колебаний, так как антисимметричное валентное колебание Si–Cl фрагмента Cl–Si–Cl неактивно в ИК-спектре. Однако были зарегистрированы полосы системы связанных молекул при 717 и $850\text{--}900\text{ см}^{-1}$. Наблюдаемая картина полос поглощения валентных колебаний связей Si–Cl для дихлорсилана может рассматриваться как проявление образования системы ПФС с комбинацией газо-жидкостных свойств молекулярной системы, в которой нарушается эквивалентность связей Si–Cl. Спектры 2–4 (рис. 23) были записаны с тем же интервалом времени, что и в предыдущем случае.

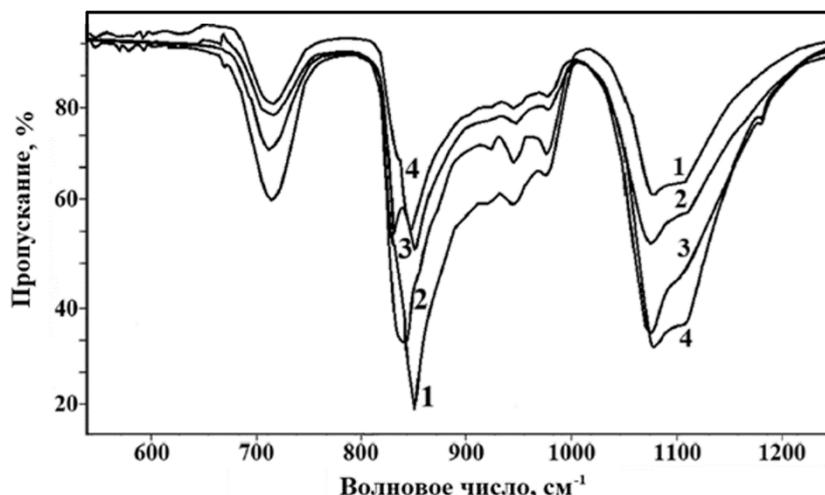


Рис. 23. Спектры дихлорсилана в области валентных колебаний Si–Cl и Si–O

На фотографиях образцов плёнок дихлорсилана, полученных методом электронной микроскопии, также наблюдается образование капсул оксида кремния, внутри которых могут происходить изменения структуры межмолекулярной системы без разложения исходного хлорсилана. Для трихлорсилана спектральные изменения тонкого слоя на оптическом окне выявлены в области валентных колебаний Si–H. Этому колебанию в несвязанной молекуле должна соответствовать одна полоса. Это подтверждается измерениями для газовой фазы (рис. 24 слева) и слоя жидкости (рис. 24 справа). В спектрах, зарегистрированных в том же временном интервале, что и для тетра- и дихлорсилана, полоса валентных колебаний Si–H имеет многокомпонентную форму с неразрешёнными максимумами, расположенными в области 2200–2350 см⁻¹ (рис. 24 в центре). В течение наблюдаемого периода времени вместо полосы, наблюдавшейся в спектре слоя жидкого дихлорсилана при 2218 см⁻¹, появляются две полосы при 2235 и 2193 см⁻¹ – одна с «синим», а другая с «красным» смещением. Эти полосы можно отнести к валентным колебаниям связей Si–H, участвующим в образовании водородных связей с различным межмолекулярным связыванием атомов водорода в кластерах ПФС трихлорсилана. Полосы, которые можно было бы отнести к продуктам гидролиза, наблюдаемые обычно в высокочастотной области (валентное колебание O–H связи), отсутствуют в спектре. Подобная спектральная картина может быть интерпретирована как проявление образования сложной системы межмолекулярных связей в тонком слое трихлорсилана.

Интенсивность полос валентных колебаний Si–O со временем растёт, тогда как интенсивность полос хлорсилана снижается в областях валентных колебаний Si–Cl, деформационных колебаний (H–Si–Cl) и валентных колебаний Si–H.

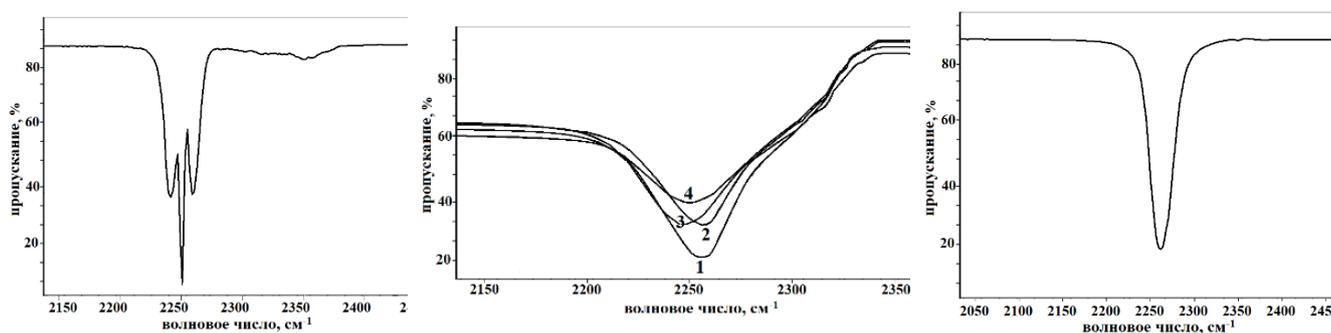


Рис. 24. Спектры в области валентных колебаний Si–H хлорсиланов:
газовая фаза (слева), спектр слоя жидкости (справа), спектр тонкого слоя трихлорсилана (в центре)

Фотографии, полученные для плёнок трихлорсилана методом электронной микроскопии (рис. 25), существенно отличаются от образцов, полученных для тетрахлорсилана. На этих снимках видно образование капсул, внутри которых могут располагаться кластеры молекул трихлорсилана, образованные двойным взаимодействием пар атомов водород-кремний и водород-хлор. Основное отличие этой системы от других – образование частиц SiO₂ различной формы, часть которых заполнена переходной системой исходного вещества. Результаты исследований методом электронной микроскопии, а также спектральные измерения свидетельствуют о сжатии трансформированной системы трихлорсилана

внутри оксидной плёнки. Это может быть вызвано образованием водородной связи между атомами Si, Cl и H, что приводит к уменьшению расстояния между молекулами в пространственной структуре системы тонкого слоя. Таким образом, способность хлорсиланов к быстрому гидролизу и окислению на воздухе в газообразном или жидком состоянии происходит в тонком слое на твёрдой поверхности, медленно, с сохранением и дальнейшей трансформацией молекулы исходного вещества в течение длительного времени внутри капсулы оксида кремния.

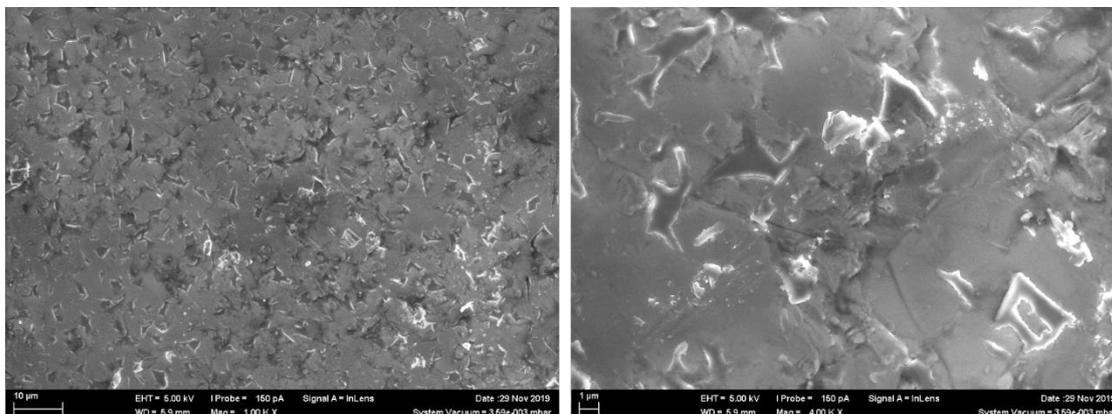
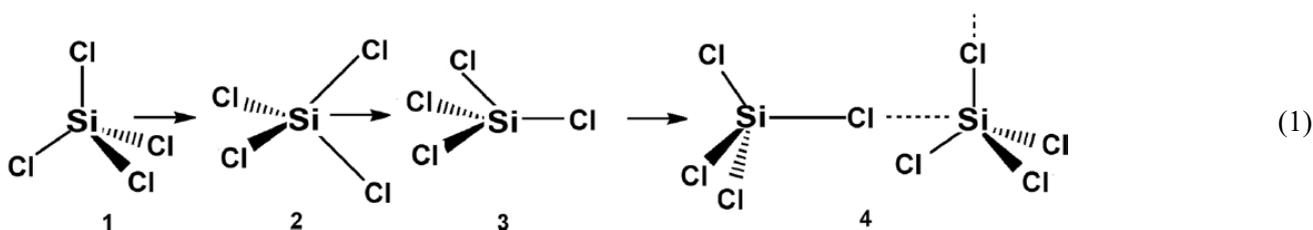


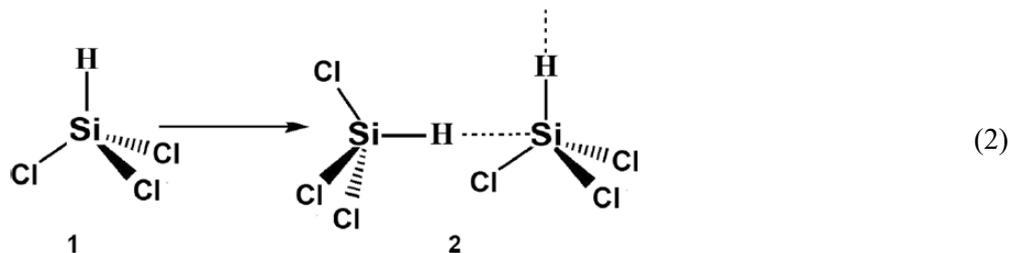
Рис. 25. Фотографии плёнки SiO₂, приготовленной из трихлорсилана на окнах KBr, при среднем (слева) и большом (справа) увеличении

Полученные результаты можно интерпретировать с точки зрения правил отбора для колебаний, относящихся к определённым точечным группам молекулярной симметрии. Исходная геометрия несвязанной молекулы тетрахлорсилана, соответствует точечной группы симметрии T_d (форма 1, схема 1). В соответствии с правилами отбора в ИК-спектре должна проявляться одна полоса. При трансформации молекулы до симметрии C_{3v} (форма 3, схема 1) в спектре должны наблюдаться две активные полосы, однако в этом случае может произойти сдвиг атома хлора к соседней молекуле (форма 4, схема 1). В результате фрагмент (SiCl₃) становится более плоским, что приводит к значительному снижению интенсивности колебаний типа A₁ по сравнению с колебаниями типа E. Поэтому в ИК-спектре можно наблюдать только одну полосу валентного колебания связи Si–Cl. При искажении геометрии до симметрии D_{2h} (форма 2, схема 1), колебание фрагмента Cl–Si–Cl должно иметь одну активную ИК-полосу, поскольку изменение дипольного момента молекулы при антисимметричном колебании этого фрагмента равно нулю. При дальнейшем превращении с переходом геометрии молекулы, имеющей несимметричные связи Si–Cl, в спектре могут наблюдаться 1–4 полосы, в зависимости от степени неэквивалентности связей.



Предложенная модель подтверждается экспериментальными результатами: в спектре тетрахлорсилана, наблюдаемом через сутки после приготовления образца, полоса с тремя неразрешёнными компонентами в области валентных колебаний Si–Cl может быть отнесена к комбинации двух таутомерных структур, имеющих исходную T_d и преобразованную симметрию D_{2h} или к молекулам с геометрией C_{3v}. Спектральная картина сохраняется в спектре, наблюдаемом спустя семь дней, но интенсивность полосы, которую можно отнести к исходной симметрии молекулы, существенно уменьшается. Спектры, записанные через двадцать один и тридцать дней, показывают одну полосу, которую можно отнести к молекулам с геометрией C_{3v} или D_{2h}. Межмолекулярная связь между положительно заряженным кремнием и отрицательно заряженным атомом хлора внутри оксидной плёнки может вызывать сдвиг атома хлора к соседней молекуле, что приводит к более плоской геометрии фрагмента SiCl₃, уменьшению и даже исчезновению полосы, относящейся к типу колебаний A₁. Следовательно, наблюдаемые спектральные изменения можно интерпретировать как проявление трансформации структуры ПФС, происходящей внутри образовавшейся оксидной плёнки.

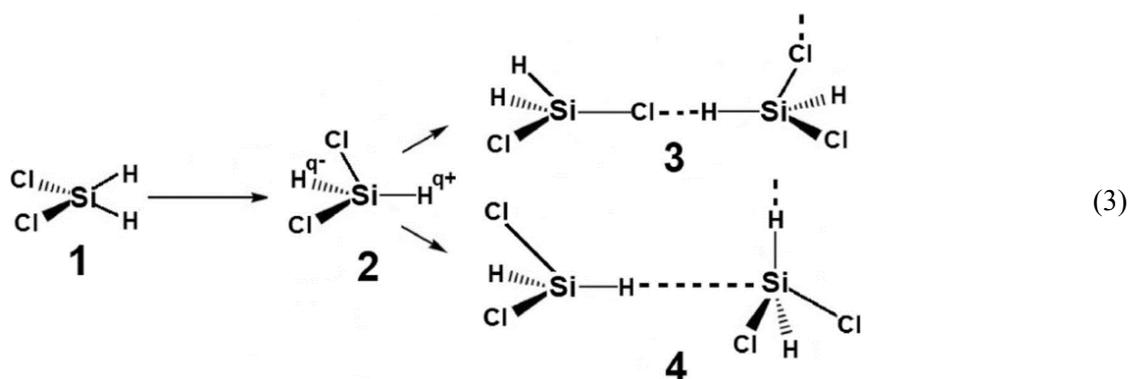
Для трихлорсилана, имеющего один атом водорода, можно предсказать образование межмолекулярной водородной связи между отрицательно заряженными атомами водорода и положительно заряженными атомами кремния (схема 2, форма 2). Таким образом, уширение полосы валентного колебания связи Si-H в спектре SiHCl_3 указывает на образование водородных связей внутри плёнки оксида кремния между атомами $\text{Si}\cdots\text{H}$ и $\text{Cl}\cdots\text{H}$.



Межмолекулярное взаимодействие в трансформированных формах в молекулярной системе SiH_2Cl_2 (схема 3) обеспечивает связывание противоположно заряженных атомов водорода и кремния, а также водорода и хлора (схема 3, формы 3 и 4). Экспериментально наблюдаемые изменения в области валентных колебаний связи Si-Cl подтверждают это заключение.

В рамках теории реакционной способности гидролиз можно описать как нуклеофильную атаку молекулы воды на положительно заряженный атом кремния. Поэтому модель гидролиза хлорсиланов должна рассматривать первоначальное образование промежуточного комплекса, в котором происходит взаимодействие атомов кремния хлорсилана и кислорода молекулы воды, а также атомов хлора и водорода молекулы воды. При распаде этого интермедиата образуются оксиды кремния и хлористый водород. Модель превращений молекулы тетрахлорсилана, представленная на схеме 1, допускает существование кластеров, связанных взаимодействием атомов хлора и атомов кремния. Для ди- и трихлорсиланов структурные превращения (схемы 2 и 3) могут сопровождаться образованием водородных связей между атомами водорода и кремния или водорода и хлора. Поскольку появление этих структур препятствует взаимодействию хлорсиланов с молекулами воды, предложенная модель может объяснить снижение реакционной способности хлорсиланов при гидролизе и окислении в тонких слоях с образованием ПФС.

Для этих соединений можно предположить образование двух плотных слоёв: внешнего оксидного и связанного с ним внутреннего кластерного слоя. Внутри этих слоёв стабилизируются несвязанные молекулы исходного вещества, что подтверждается результатами спектральных измерений. Образующаяся система может трансформироваться с течением времени с изменениями пространственной структуры и соотношения состава молекул в образующихся слоях.



Таким образом, существенные изменения физико-химических свойств систем, помимо их спектральных характеристик, являются достаточно надёжным доказательством формирования в тонких слоях ПФС с различной структурой и механизмами образования.

В пятой главе «Квантовохимические расчёты кластеров органических соединений» представлены результаты квантовохимических расчётов кластеров органических молекул в рамках МП2 и ТФП с использованием потенциала, учитывающего дисперсионные межмолекулярные взаимодействия с полной оптимизацией геометрии системы. Эти кластеры являются структурными элементами системы, образующейся в тонких слоях ПФС органических соединений.

В литературе описано несколько вариантов межмолекулярных связей, которые могут приводить к образованию достаточно устойчивой кластерной структуры, в том числе водородная связь с разными центрами-акцепторами протона, диводородная и галоген-галогеновая связь. Все эти связи предполагают

взаимодействие между разноимённо заряженными центрами или с центрами, имеющими взаимно-противоположное распределение электронной плотности (избыток-недостаток). В случае взаимодействия между молекулами одного и того же соединения образование таких кластеров допускается, как правило, в случае соединений с дипольным моментом. Однако при образовании ПФС в тонких слоях, как было показано во **второй** и **третьей главах**, могут возникать кластерные формы и для неполярных соединений. Поэтому в настоящей работе представлены результаты расчётов структуры фрагментов кластеров для систем как полярных, так и неполярных молекул.

В разделе 5.1 «Полярные органические соединения» рассмотрены некоторые системы полярных органических молекул, таких как хлороформ и ацетонитрил. Молекула хлороформа проявляет кислотные свойства при взаимодействии с акцепторами атомов водорода. Поэтому предсказанная в расчётах межмолекулярная связь атома водорода с двумя атомами хлора представляется обоснованной (рис. 26)*.

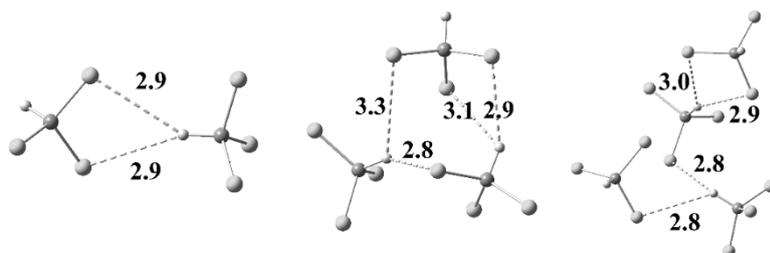


Рис. 26. Оптимизированная геометрия кластеров хлороформа с учётом дисперсионных взаимодействий

Кластеры ацетонитрила (рис. 27) образуются за счёт межмолекулярной водородной связи между атомом водорода метильной группы и атомом азота нитрильной группы. Активность атома водорода в этих кластерах возникает за счёт гиперконъюгации связей С–Н в метильной группе вследствие сильного акцепторного эффекта нитрильной группы.

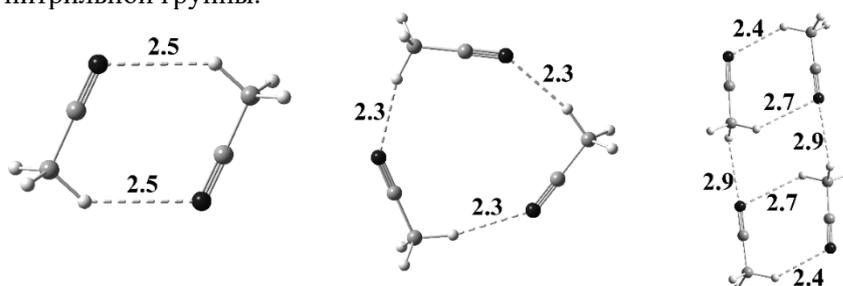


Рис. 27. Оптимизированная геометрия кластеров ацетонитрила с учётом дисперсионных взаимодействий

В разделе 5.2 «Неполярные органические соединения» рассмотрены некоторые системы неполярных органических молекул, таких как ЧХУ и бензол. В соответствии с результатами расчётов, ЧХУ может образовывать кластеры димерной, тримерной или тетрамерной форм. Кластерные структуры, предсказанные в расчётах без поправки на дисперсию, предсказывают формирование циклического блока, тогда как расчёты с потенциалом, учитывающим дисперсию, предсказывают многогранную геометрию молекул (рис. 28).

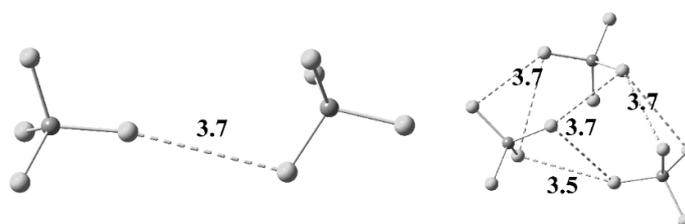


Рис. 28. Оптимизированная геометрия кластеров ЧХУ

* Длина связей в оптимизированной геометрии на рис. 26 и далее (рис. 27–29) приводится в ангстремах.

Межмолекулярное взаимодействие в этих кластерах возникает между атомами хлора и может быть интерпретировано как проявление так называемого галоген-галогенного связывания. Увеличение числа молекул в кластере приводит к увеличению его размеров без изменения механизма связывания.

Для димера бензола расчёты без поправки на дисперсию предсказывают образование двух вариантов геометрии пространственного расположения: со стопочно-угловой ориентацией (рис. 29 крайняя слева) и с T-образной формой (рис. 29 в центре слева). Для тримера и тетрамера расчёты, не учитывающие вклад дисперсии, не дают надёжных результатов. Расчёты с учётом дисперсии предсказывают геометрию в форме стопок димеров и тримеров (рис. 29, в центре справа и крайняя справа).

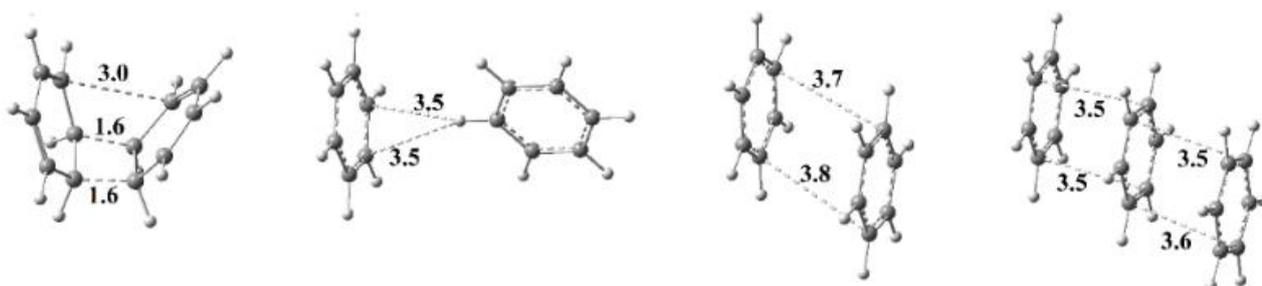


Рис. 29. Оптимизированная геометрия кластеров бензола

Таким образом, квантовохимические расчёты в рамках МП2 и ТФП с полной оптимизацией геометрии системы и с учётом дисперсионных межмолекулярных взаимодействий дают очень близкие результаты и предсказывают возможность образования элементов кластерных форм с одной, двумя, тремя и большим числом связанных молекул как для полярных, так и неполярных органических соединений.

Выводы

1. Разработаны подходы к получению тонких слоёв на твёрдой поверхности для разных классов органических соединений с экспериментальным ИК-спектральным определением механизма образования и характеристик этих систем.
2. Показано, что в тонких слоях на твёрдой поверхности тетра-, три-, дихлорметана; 1,2-ди-, 1,1,2-трихлорэтана; 1,2-дихлорпропана образуется переходное фазовое состояние с комбинацией ИК-спектральных характеристик газовой и жидкой фазы, соотношение которых может меняться в зависимости от условий проведения эксперимента.
3. Установлено, что для соединений, обладающих ароматическими свойствами, таких как бензол, фуран, тиофен и пиридин, в тонких слоях образуется переходное фазовое состояние, структуру которого формируют кластеры с π -межмолекулярным связыванием.
4. Предложена модель образования переходного фазового состояния в тонком слое органических соединений на твёрдой поверхности как единой системы связанных кластеров с инкапсулированными несвязанными молекулами.
5. Выявлено, что в тонких слоях на твёрдой поверхности происходит существенное изменение физико-химических свойств органических систем, в частности, их реакционной способности, летучести и механизма межмолекулярного связывания.
6. Подтверждена возможность образования элементов кластерной структуры с двумя, тремя и большим числом связанных молекул на основании компьютерного квантовохимического моделирования строения, свойств и ИК-спектральных характеристик кластеров некоторых органических жидкостей в рамках методов теории функционала плотности и теории возмущений Мёллера–Плессета второго порядка.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Grinvald, I.I. DFT Simulation of Cluster Structures in Organic Systems / I.I. Grinvald, **R.V. Kapustin**, A.I. Agrba, M.D. Agrba // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2023. – Т. 97 – № 12 – С. 2749–2754 – doi:10.1134/S0036024423120129.
2. **Kapustin, R.** Formation of intermediate gas-liquid system in aromatics' thin layers / **R. Kapustin**, I. Grinvald, A. Vorotyntsev, A. Petukhov, V. Vorotyntsev, S. Suvorov, A. Barysheva // Journal of the Serbian Chemical Society. – 2023. – Т. 88 – № 3 – С. 267–281 – doi:10.2298/JSC211003087K.
3. **Kapustin, R.V.** Transient Phase State of Organic Liquids in Thin Layers / **R.V. Kapustin**, I.I. Grinvald, A.V. Vorotyntsev, A.N. Petukhov // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2022. – Т. 96 – № 12 – С. 2606–2611 – doi:10.1134/S0036024422120160.
4. **Kapustin, R.V.** Oxidation of chlorosilanes by atmospheric air in thin layers / **R.V. Kapustin**, I.I. Grinvald, A.V. Vorotyntsev, A.N. Petukhov, V.I. Pryakhina, I.V. Vorotyntsev // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. – 2022. – Т. 135 – № 2 – С. 835–846 – doi:10.1007/s11144-022-02177-y.
5. Grinvald, I.I. The Formation Mechanism and Structure of Organic Liquids in the DFT Challenges / I.I. Grinvald, I.Y. Kalagaev, **R.V. Kapustin** // Density Functional Theory - Recent Advances, New Perspectives and Applications / под ред. D. Glossman-Mitnik. – London: IntechOpen, 2022. – doi:10.5772/intechopen.100429.
6. Grinvald, I.I. IR detection of the methane halides fluid-like state at ambient conditions / I.I. Grinvald, **R.V. Kapustin** // Journal of the Serbian Chemical Society. – 2021. – Т. 86 – № 11 – С. 1067–1074 – doi:10.2298/JSC210426048G.
7. Grinvald, I.I. Self-association of carbon tetrachloride in gas and condensed phase / I.I. Grinvald, I.Y. Kalagaev, A.N. Petukhov, A.V. Vorotyntsev, **R.V. Kapustin** // Structural Chemistry. – 2019. – Т. 30 – № 5 – С. 1659–1664 – doi:10.1007/s11224-019-01349-2.
8. Grinvald, I.I. IR Manifestation of Non-Covalent Interaction in Organic Liquids / I.I. Grinvald, I.Y. Kalagaev, A.N. Petukhov, **R.V. Kapustin** // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2019. – Т. 93 – № 13 – С. 2645–2649 – doi:10.1134/S0036024419130107.
9. Grinvald, I.I. Association of Haloforms in Condensed and Gas Phases. IR Spectroscopy and DFT Calculations / I.I. Grinvald, I.Y. Kalagaev, A.N. Petukhov, A.I. Grushevskaya, **R.V. Kapustin**, I.V. Vorotyntsev // Journal of Structural Chemistry. – 2018. – Т. 59 – № 2 – С. 313–320 – doi:10.1134/S0022476618020087.
10. **Kapustin, R.V.** Formation of a Transition Phase State in the Thin Layers of Organic Systems / **R.V. Kapustin**, I.I. Grinvald // XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Book of Abstracts. Санкт-Петербург. 2024. С. 531.
11. Grinvald, I.I. Formation and Structure of Transient Phase State Near Solid Surface in Organic Systems / I.I. Grinvald, **R.V. Kapustin** // 16th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry «Physical Chemistry 2022»: Proceedings (Volume II). Belgrade, Serbia. 2022. P. 515.
12. **Kapustin, R.V.** Molecular interactions in gas-liquid systems of organic compounds / **R.V. Kapustin**, I.I. Grinvald // The Sixth International Scientific Conference «Успехи синтеза и комплексообразования = Advances in synthesis and complexing»: Book of abstracts. Москва. 2022. С. 88.
13. **Kapustin, R.V.** Aggregate state transformation in the near-surface area / **R.V. Kapustin**, I.I. Grinvald, A.V. Vorotyntsev, A.N. Petukhov // VII International scientific school-conference for young scientists «Catalysis: from science to industry»: Proceedings. Томск. 2022. С. 156.
14. Grinvald, I.I. Oxidation of Chlorosilanes in Thin Layers / I.I. Grinvald, **R.V. Kapustin**, A.V. Vorotyntsev, A.N. Petukhov, V.I. Pryakhina, I.V. Vorotyntsev // XXVI Международный симпозиум «Нанопизика и наноэлектроника»: Труды (Том 2). Нижний Новгород. 2022. С. 653–654.
15. **Капустин, Р.В.** Образование переходного фазового состояния галогеналканов в тонких слоях / **Р.В. Капустин**, И.И. Гринвальд // Всероссийская научная конференция «Марковниковские чтения: Органическая химия от Марковникова до наших дней»: Сборник тезисов. Москва. 2021. С. 114.
16. **Капустин, Р.В.** Образование флюидоподобных слоёв галогенидов метана при обычных условиях / **Р.В. Капустин**, И.И. Гринвальд // IV Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ»: Сборник тезисов докладов. Новосибирск. 2021. С. 630–631.
17. **Капустин, Р.В.** Образование переходного фазового состояния в системах жидкость-газ галогеналканов / **Р.В. Капустин**, И.И. Гринвальд // XIV Международная научная конференция «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах»: Тезисы докладов. Иваново. 2021. С. 117–118.
18. Grinvald, I.I. Formation of the Methane Halides Fluid-Like Layers at Ambient Conditions / I.I. Grinvald, **R.V. Kapustin** // 15th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry «Physical Chemistry 2021»: Proceedings (Volume I). Belgrade, Serbia. 2021. P. 62–65.

19. Grinvald, I.I. Structural Transformations of Dichloro-Alkanes at the Liquid-to-Gas Transition / I.I. Grinvald, **R.V. Kapustin** // 15th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry «Physical Chemistry 2021»: Proceedings (Volume I). Belgrade, Serbia. 2021. P. 66–69.

20. **Kapustin, R.V.** Oxidation of chlorosilanes in generated thin layers / **R.V. Kapustin**, A.V. Vorotyntsev, A.N. Petukhov // XII International Conference on Chemistry for Young Scientists “Mendeleev 2021”: Book of Abstracts. Санкт-Петербург. 2021. С. 234.

21. **Капустин, Р.В.** Образование флюидоподобных состояний галогеналканов при нормальных условиях / **Р.В. Капустин** // XX Всероссийская молодёжная научно-техническая конференция «Будущее технической науки»: Сборник материалов. Нижний Новгород. 2021. С. 318.

22. **Kapustin, R.V.** IR Manifestation of Organic Fluid Formation in the Near-Surface Area at Ambient Conditions / **R.V. Kapustin**, I.I. Grinvald // 6th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists “Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level”: Abstracts. Новосибирск. 2021. С. 200–201.

23. **Капустин, Р.В.** Фазовые превращения хлоридов метана и этана в тонких слоях на твердофазной поверхности / **Р.В. Капустин** // XIX Всероссийская молодёжная научно-техническая конференция «Будущее технической науки»: Сборник материалов. Нижний Новгород. 2020. С. 293–294.