

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Р.Е. АЛЕКСЕЕВА»

На правах рукописи

КАПУСТИН РОСТИСЛАВ ВЯЧЕСЛАВОВИЧ

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

Специальность 1.4.4. «Физическая химия»
(химические науки)

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель —
доктор химических наук,
доцент Гринвальд И.И.

Нижний Новгород – 2025

Оглавление

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Аналитический обзор.....	9
1.1 Переходные фазовые состояния в конденсированных системах	9
1.1.1 Тонкие слои вблизи твёрдой поверхности катализаторов	9
1.1.2 Псевдо-газ и псевдо-жидкость в сверхкритических флюидах	15
1.2 Межмолекулярные взаимодействия в органических жидкостях	17
1.3 Квантовохимический подход к переходным фазовым состояниям.....	34
1.4 Методы ИК-спектроскопии в исследовании переходных молекулярных систем.....	38
Глава 2. Методы генерирования и исследования структуры тонких слоёв.....	43
2.1 Объекты исследования	43
2.1.1 Хлоралканы	43
2.1.2 Полярные жидкости.....	44
2.1.3 Соединения с ароматическими свойствами	44
2.2 Методики генерирования тонких слоёв на твёрдой поверхности.....	44
2.2.1 Испарение в ячейку переменной толщины и количественный ИК-анализ.....	45
2.2.2 Испарение между оптическими окнами	48
2.2.3 Испарение между оптическими окнами с нагревом.....	50
2.2.4 Испарение между оптическими окнами в атмосфере аргона.....	53
2.3 ИК-спектральное исследование структуры тонких слоёв на твёрдой поверхности ..	54
2.4 Методы квантовохимических расчётов кластерных систем.....	58
2.4.1 Основы алгоритма квантовохимических расчётов	59
2.4.2 Программное обеспечение для квантовохимических расчётов	61
2.4.3 Введение дополнительных параметров в алгоритм расчётов.....	66
Глава 3. Образование и структура тонких слоёв органических соединений	69
3.1 Переходное фазовое состояние в тонких слоях хлоралканов.....	69
3.1.1 Четырёххлористый углерод (ЧХУ)	70

3.1.2 Дихлорметан (ДХМ).....	73
3.1.3 Хлороформ	75
3.1.4 1,2-Дихлорэтан.....	77
3.1.5 1,1,2-Трихлорэтан	78
3.1.6 1,2-Дихлорпропан	78
3.2 Образование ПФС с разными механизмами межмолекулярных взаимодействий	79
3.2.1 Йодметан.....	80
3.2.2 Ацетонитрил и ацетон	80
3.2.3 Бромформ.....	83
3.3 ПФС в тонких слоях соединений с ароматическими свойствами.....	84
3.3.1 Бензол.....	84
3.3.2 Фуран и тиофен.....	85
3.3.3 Пиридин	86
Глава 4. Изменения свойств органических соединений в тонких слоях	89
4.1 Четырёххлористый углерод (ЧХУ)	89
4.2 Метанол.....	90
4.3 Хлорсиланы	91
4.3.1 Тетрахлорсилан	92
4.3.2 Дихлорсилан.....	93
4.3.3 Трихлорсилан	95
4.3.4 Модель межмолекулярных взаимодействий в тонких слоях хлорсиланов	96
Глава 5. Квантовохимические расчёты кластеров органических соединений.....	100
5.1 Полярные органические соединения	101
5.2 Неполярные органические соединения	118
Выводы.....	122
Публикации по теме диссертации	123
Список литературы	126

ВВЕДЕНИЕ

Разработка методов и изучение механизмов активации молекул в различных системах, использующихся в промышленном синтезе и переработке природных компонентов, является важным направлением фундаментальных и прикладных исследований современной органической химии. Одним из возможных механизмов в этих процессах является образование в тонких слоях вблизи твёрдой поверхности кластеров, которые совмещают в себе физико-химические свойства и жидкости, и газа. Такие системы можно рассматривать как переходное фазовое состояние (далее – ПФС) вещества, обладающее газо-жидкостными свойствами. Многие органические жидкости могут при определённых условиях формировать ПФС за счёт структурных изменений в пространственном распределении молекул органической жидкости. Несмотря на то, что в литературе описаны некоторые примеры 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, в литературе не рассматривались.

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 таких систем с использованием результатов инфракрасных (далее – ИК) спектральных экспериментов и квантовохимических расчётов.

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

1. Разработать методику генерирования и контроля образования систем с переходными фазовыми свойствами для некоторых органических жидкостей при обычных условиях вблизи твёрдой поверхности с возможностью регулировать условия их формирования.
2. Подобрать и выявить ИК-спектральные характеристики в жидкой и газовой фазах органических жидкостей, образующих ПФС в тонких слоях при нормальных условиях.
3. Установить физико-химические факторы, влияющие на формирование ПФС при нормальных условиях в рассматриваемых системах.
4. Выявить влияние изменений температуры и давления при генерировании системы на соотношение газо-жидкостных свойств в исследуемых системах методами ИК-спектроскопии.

5. Установить влияние образования ПФС вблизи твёрдой поверхности на изменение свойств конденсированных систем в тонких слоях.
6. Обосновать модель формирования структуры ПФС на основании результатов ИК-спектральных экспериментов и квантовохимических расчётов.

Выбор объектов определялся практической значимостью органических соединений, использующихся в качестве основных компонентов в различных химических синтезах. В качестве объектов исследования были выбраны четыре группы органических жидкостей.

1. Хлоралканы: ди-, три-, и тетрахлорметан, хлорзамещённые этана: 1,2-дихлорэтан, 1,1,2-трихлорэтан, а также 1,2-дихлорпропан.
2. Полярные органические жидкости с общей формулой CH_3X , где $\text{X} = \text{I}, \text{CN}, \text{OH}, \text{CH}_3\text{C}=\text{O}$, а также бромформ.
3. Соединения с ароматическими свойствами – бензол, фуран, тиофен.

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 существенно отличаются от них по своим физическим и химическим свойствам, а также по особенностям электронного строения молекул. Это позволяет сравнить механизм образования ПФС при различных условиях его возникновения.

Научная новизна.

1. Разработано несколько вариантов методики генерирования ПФС вблизи твёрдой поверхности для органических систем с различными условиями формирования тонкого слоя.
2. Впервые методами ИК-спектроскопии и электронной микроскопии зафиксировано существование ПФС вблизи твёрдой поверхности и возможность изменения соотношения газо-жидкостных свойств системы при нормальных условиях.
3. Показана возможность изменения физико-химических свойств органической системы в тонком слое вблизи твёрдой поверхности.
4. Показана определяющая роль межмолекулярных взаимодействий при формировании фазового состояния органических систем с газо-жидкостными свойствами.

5. Предложена кластерная модель формирования ПФС 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 кВ с покрытием образца золото-палладиевой плёнкой (Au/Pd) толщиной 3 нм методом магнетронного распыления системы Q150R S производства фирмы «Quorum» для компенсации заряда, индуцированного электронным пучком; квантовохимические расчёты проводились в рамках теории функционала плотности (далее – ТФП) и теории возмущений Мёллера–Плессета второго порядка (далее – МП2) с использованием программного комплекса «GAUSSIAN».

Положения, выносимые на защиту:

1. Методика генерирования ПФС в тонких слоях, контролируемая методами ИК-спектроскопии и применимая к различным органическим жидкостям.
2. Выявление образования фазовых состояний органических систем, сочетающих газовые и жидкостные свойства, для органических жидкостей с различным механизмом межмолекулярных взаимодействий в тонких слоях вблизи твёрдой поверхности.
3. Установление факторов, влияющих на структуру ПФС при их формировании в нормальных условиях для рассматриваемых систем.

4. Определение роли условий генерирования ПФС на соотношение и изменения газо-жидкостных свойств системы методами ИК-спектроскопии.
5. Подтверждение возможности изменения физико-химических свойств системы при образовании ПФС в тонких слоях.
6. Кластерная модель формирования ПФС, предложенная на основании квантовохимических расчётов в рамках методов ТФП и МП2.

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.

Апробация результатов. По результатам проведённых исследований были опубликованы 22 научные работы, из них 8 статей в журналах из перечня рецензируемых научных журналов по специальности (Scopus, Web of Science), 1 глава в англоязычной книге международного издательства и 13 тезисов докладов. Материалы диссертационной работы лично представлялись автором в форме устных или стендовых докладов на Всероссийских молодёжных научно-технических конференциях «Будущее технической науки» (Н. Новгород, 2020 г. и 2021 г.), 6th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists «Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level» (Новосибирск, 2021 г.), XII International Conference on Chemistry for Young Scientists «Mendeleev» (Санкт-Петербург, 2021 г.), International Conferences on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry «Physical Chemistry» (Белград, Сербия, 2021 г. и 2022 г.), на XIV Международной научной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах» (Иваново, 2021 г.), IV Российском конгрессе по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Новосибирск, 2021 г.), Всероссийской научной конференции «Марковниковские чтения: Органическая химия от Марковникова до наших дней» (Сочи, 2021 г.), VII International scientific school-conference for young scientists «Catalysis: from science to industry» (Томск, 2022 г.), The Sixth International Scientific Conference «Успехи синтеза и комплексообразования = Advances in synthesis and complexing» (Москва, 2022 г.) и на XXVI Международном симпозиуме «Нанопизика и наноплектроника» (Н. Новгород, 2022 г.).

Структура и объём диссертации. Диссертация изложена на 143 страницах машинописного текста, содержит 98 рисунков и 19 таблиц. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, трех глав обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 215 наименований.

Конкурсная поддержка 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).

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.

ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

В этой Главе 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.

1.1 Переходные фазовые состояния в конденсированных системах

1.1.1 Тонкие слои вблизи твёрдой поверхности катализаторов

Катализ оказывает огромное влияние на развитие новых промышленных технологий и способствует развитию науки по нескольким ключевым направлениям. Связано это с необходимостью экономически эффективного производства химикатов в больших масштабах для удовлетворения потребностей в топливе, полимерах, энергии, материалах, агрохимикатах и многих других промышленных продуктах. В области тонкого органического синтеза и производства сложных органических продуктов активно исследуются межмолекулярные механизмы как гомогенного, так и гетерогенного катализа [1–3].

Именно в рамках этих исследований и был впервые описан феномен тонких слоёв вблизи твёрдой поверхности, состоящих в том числе из активных наночастиц и кластеров (рисунок 1.1).

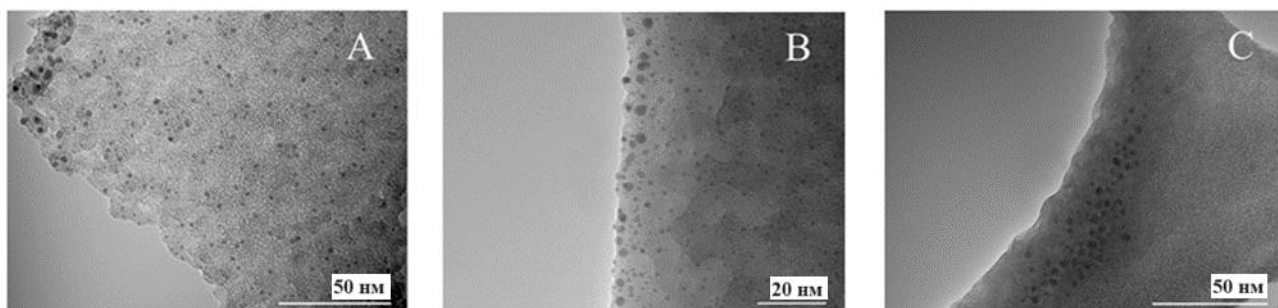


Рисунок 1.1 – Изображения активных тонких слоёв с наночастицами палладия, экстрагированных из реакционных смесей после нагревания при температуре 85°C в течение 30 мин, полученные на просвечивающем электронном микроскопе, [4]

Активное применение наноразмерных катализаторов и изучение процессов личинга (*англ.* leaching) положили начало новым направлениям в фундаментальных исследованиях и привели к созданию новых подходов к конструированию катализаторов. Исследования взаимопревращений различных частиц металлов в ходе каталитических реакций, включая молекулярные комплексы, кластеры и наночастицы, привели к развитию концепции «коктейля» (*англ.* cocktail) катализаторов (рисунок 1.2) [4].

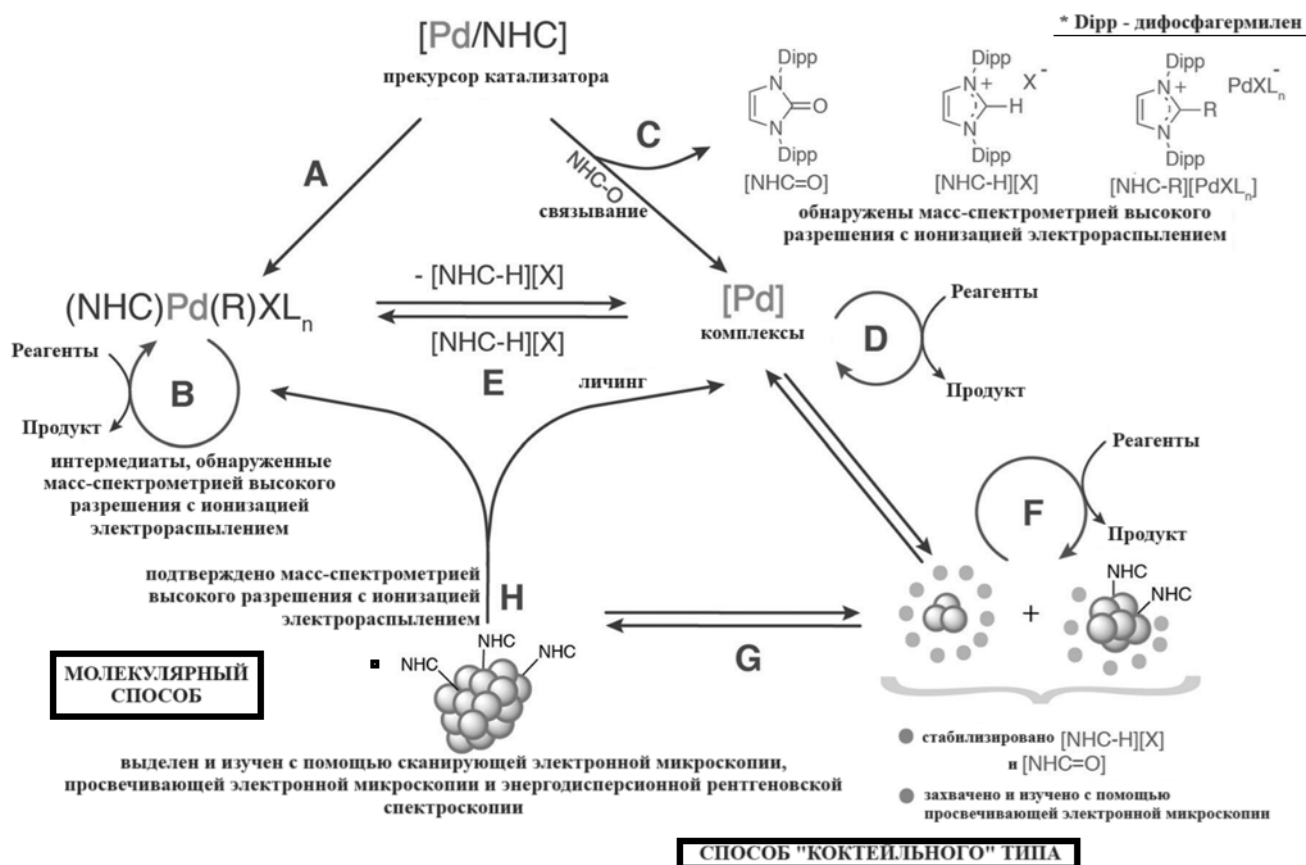


Рисунок 1.2 – Различные способы катализа: обычная активация (A); молекулярный катализ (B); превращение катализатора (C); взаимопревращение между связанными и несвязанными наночастицами палладия (E); катализ «коктейльного» типа с участием комплексов (D), кластеров (G и F) и наночастиц (H), [4]

Действительно, в растворе может образовываться несколько металлосодержащих частиц, и по крайней мере один тип металлических частиц может проявлять желаемую каталитическую активность. Адаптивный характер систем типа «коктейль» является одним из ключевых факторов, облегчающих каталитические реакции для широкого круга субстратов. Кроме того, как в гомогенном катализе, так и в гетерогенном катализе в настоящее время изучается динамическая

природа каталитических систем для разработки нового поколения эффективных, селективных и пригодных для повторного использования катализаторов. Считается, что фундаментальные исследования каталитических систем в ближайшем будущем будут тесно связаны с пониманием динамических процессов и эволюции катализаторов [4–6].

Идея процесса личинга начала обсуждаться в начале семидесятых годов, сразу после того, как были опубликованы первые примеры реакций, катализируемых палладием (рисунок 1.3). Суть этого сложного явления можно объяснить как выделение мелких фрагментов (отдельных атомов или кластеров) из нерастворимых частиц и переход их в жидкую фазу в процессе растворения. Таким образом, некоторое количество катализатора, который применяется как гетерогенный, действительно могло стать гомогенным.

Образование личинг-слоёв можно определить путём измерения концентрации металла в растворе, но это не даёт ответа на вопрос, происходит ли переворот на поверхности наночастицы металла или в жидкой фазе с участием частиц металла, подвергшихся личингу. Превращения в системе с образованием личинг-слоёв можно рассматривать как возникновение одной из форм переходного состояния исходных компонентов. Для определения природы каталитического процесса было разработано несколько тестов, таких как отравление ртутью, отравление лигандом, двухфазный тест. Личинг наблюдался в различных процессах как для металлических, так и для металлооксидных катализаторов. Сообщалось также о подобных реакциях с иммобилизованными катализаторами [7–9].

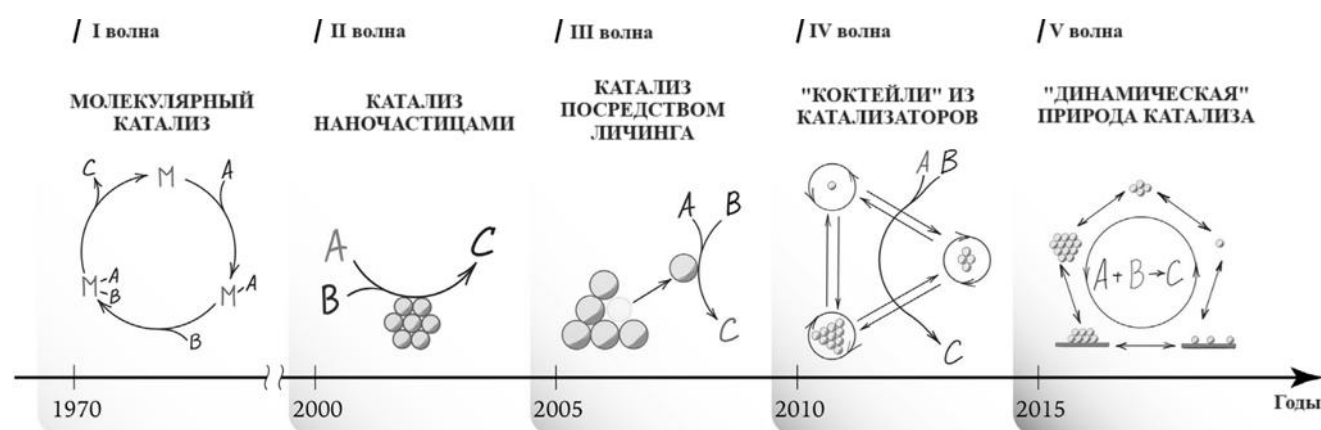


Рисунок 1.3 – «Волны» в исследованиях природы каталитических реакций, [10]

По характеру протекающего процесса личинг можно разделить на четыре основных типа. При «локальном» личинге в ходе реакции один атом может отделиться от поверхности

наночастицы, но он не может покинуть область вблизи твёрдой поверхности (рисунок 1.4). Этот тип личинга может происходить за счёт эффектов сольватации, связывания лиганда или окислительного присоединения. Далее, вероятно, в этой локальной области протекает каталитический цикл, и после переворота атом возвращается не только к той же частице, но и к тому же месту [10].

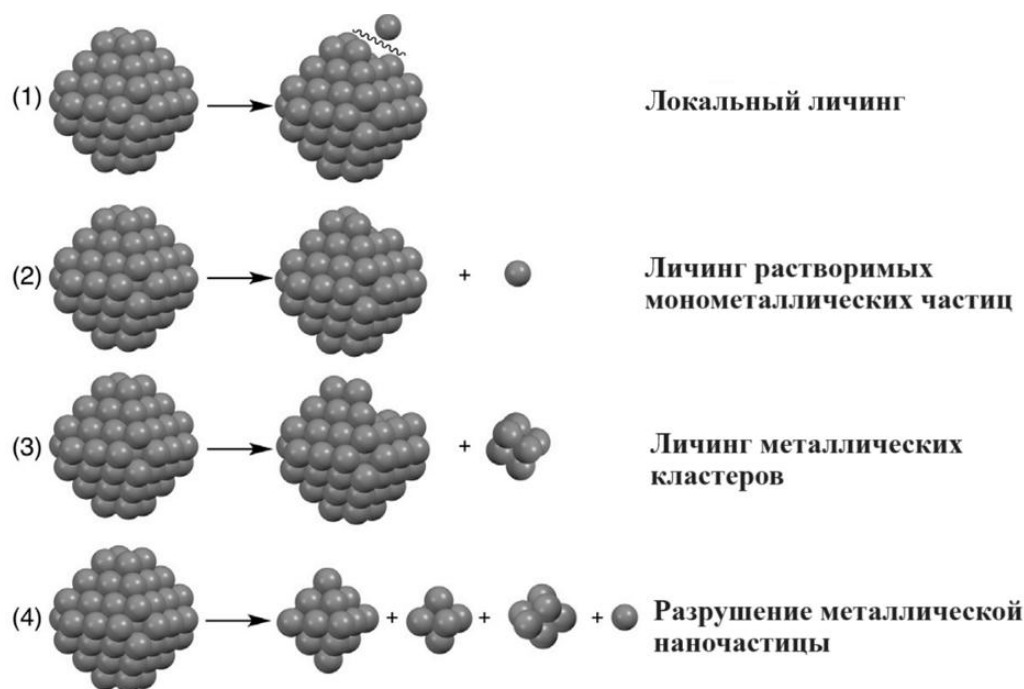


Рисунок 1.4 – Нанокластерные центры, образующиеся в ходе личинга по механизмам (1–4), [10]

В качестве свидетельства локального личинга можно предположить следующие два основных фактора: сохранение морфологии (размера и формы наночастиц) гетерогенного катализатора и исключительно низкое содержание металла, подвергшегося личингу, в растворной фазе. Хотя в некоторых случаях предлагается локальный личинг, его участие в каталитическом процессе чрезвычайно трудно доказать с помощью доступных в настоящее время экспериментальных инструментов [10,11].

Второй тип представляет собой типичный процесс личинга: растворимые монометаллические частицы отделены от наночастицы на определённое расстояние и могут рассматриваться как самостоятельные катализаторы. Морфология наночастицы должна заметно измениться, так как атомы, подвергшиеся личингу, вряд ли вернутся на прежние места. Реакция может также протекать на поверхности, но в этом случае вклад гомогенной реакции должен значительно возрасти. Высокая концентрация частиц металлов в растворе может

свидетельствовать о личинге. В результате растворения могут наблюдаться такие процессы, как оствальдовское «вызревание» и передислокация (рисунок 1.5). В этом случае после реакции может быть обнаружена повышенная кристалличность наночастиц [12,13].

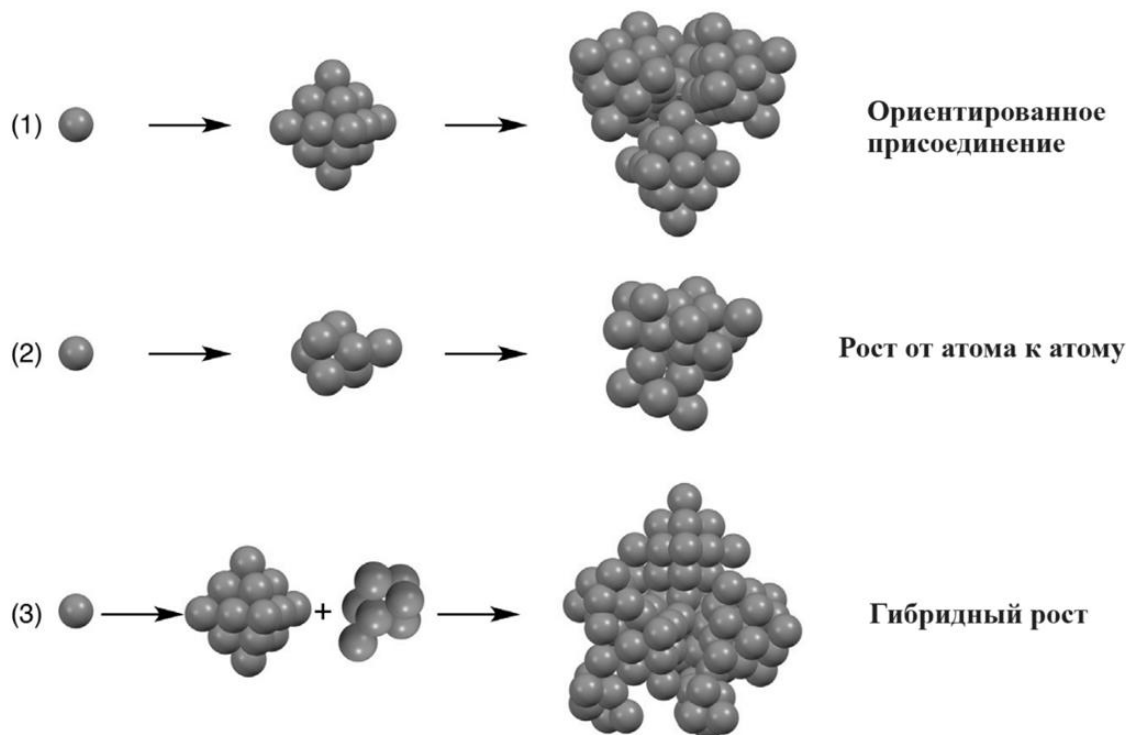


Рисунок 1.5 – Способы (1–3) формирования наночастиц из растворимых частиц металлов, [10]

Другая форма личинга заключается в способности растворять небольшие кластеры. Кластеры различного состава обладают уникальными свойствами, в том числе высокой каталитической активностью. При удалении кластера из наночастицы эта новообразованная частица может приобретать новые электронные свойства, что приводит к изменению характера каталитической активности. Расчёты молекулярной динамики показали высокую степень сольватации кластеров палладия, что вызвано сильной поляризацией. Взаимодействие с растворителем приводит к накоплению стабилизирующих ионов для кластеров Pd_6 и Pd_{19} , в отличие от одиночных атомов Pd [14,15].

Четвёртый вид личинга — это не отделение небольшой части наночастицы, а фактически полная реконструкция целой частицы. При активации наночастицы подвергаются разложению или «дроблению» по разным путям. Эти пути ведут к множеству более мелких структур — кластеров или небольших сборок и отдельных атомов, которые могут быть легко преобразованы в молекулярные комплексы вблизи твёрдой поверхности (рисунок 1.6). Этот тип процесса

личинга обычно приводит к образованию сложной смеси различных типов кластеров металлов со множеством возможных взаимопревращений [16,17].

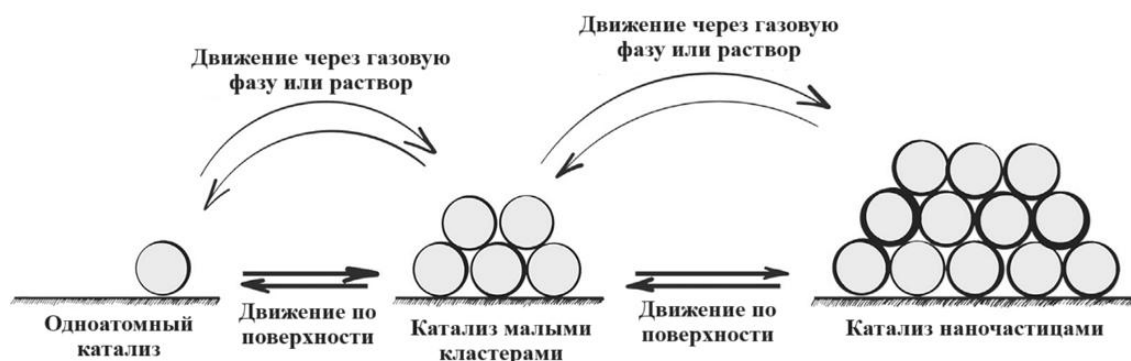


Рисунок 1.6 – Формирование тонких слоёв вблизи твёрдой поверхности в гетерогенных катализаторах на подложке, [10]

Помимо слоёв металлов варьируемых размеров (атомы, кластеры или наночастицы), процесс личинга был также обнаружен для наноструктурированных солей и оксидов металлов. Такие каталитические реакции были описаны в литературе как гомогенные процессы и изучены методами сканирующей электронной микроскопии в сочетании с методами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением. Криогенная электронная микроскопия выявила сложную супрамолекулярную организацию каталитической системы в растворе для изученных процессов [18–25].

Процессом, следующим за личингом в каталитической системе, является агрегация, которая отвечает за увеличение размера частиц металлов и может принимать несколько возможных путей, как было показано выше: ориентированное присоединение, рост атом за атомом и гибридный рост (см. рисунок 1.5). Также в тонких слоях вблизи твёрдой поверхности могут происходить некоторые другие трансформации, которые определяют взаимное превращение частиц металлов в растворе (см. рисунок 1.6). «Коктейльные» системы, таким образом, могут вести себя по-разному в зависимости от количества одновременно протекающих циклов образования продукта: однотипные активные частицы, когда в растворе может присутствовать несколько металлосодержащих частиц, но только одна из них отвечает за образование продукта; и многотипные активные частицы, где за образование продукта ответственны несколько металлосодержащих частиц, присутствующих в растворе (см. рисунок 1.2). Каталитическая система типа «коктейля» может существовать не только при гомогенном катализе в растворе, но

и в гетерогенной каталитической системе. Очень часто природа наиболее активных каталитических частиц существенно отличается и от своей исходной формы, и от уже «отработанной». Фундаментальные исследования их превращений и попытки определить, какие частицы обладают настоящей каталитической активностью, вероятно, внесут решающий вклад в понимание природы каталитических реакций в целом [26–33].

Несмотря на то, что представленная выше механистическая модель является неотъемлемой частью фундаментальных исследований каталитических процессов, она может, тем не менее, служить наглядным примером ПФС активных частиц, переходный характер которого проявляется в том числе в их самоорганизации и обратимых превращениях в тонком слое вблизи твёрдой поверхности (см. рисунок 1.6), которые, в свою очередь, приводят к агрегации в кластеры различными путями (см. рисунок 1.5). Эта универсальная концепция была положена в основу общей модели формирования ПФС для органических соединений с разными типами межмолекулярного связывания, предложенной в настоящей работе на основании полученных расчётных и экспериментальных данных для некоторых органических газо-жидкостных систем.

1.1.2 Псевдо-газ и псевдо-жидкость в сверхкритических флюидах

Более приближенным к переходным органическим газо-жидкостным системам с точки зрения физико-химических характеристик примером ПФС является сверхкритический флюид (далее – СКФ), где в целом исчезает различие между жидкостью и газом [34]. На фазовой диаграмме СКФ обычно представляется как однородная область сосуществования газа и жидкости (рисунок 1.7, слева), однако на сегодняшний день уже экспериментально подтверждено присутствие внутри области СКФ на фазовой диаграмме двух зон, условно разделяемых линией Уидома (рисунок 1.7, справа) [35].

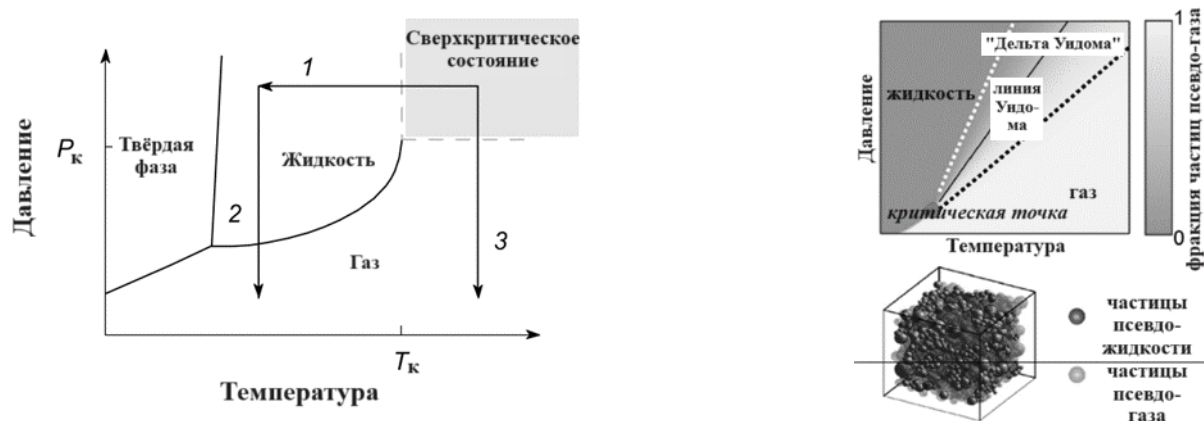


Рисунок 1.7 – Слева: СКФ и методы его декомпрессии (1–3) на фазовой диаграмме, [34];
Справа: линия Уидома на фазовой диаграмме и газо-жидкостная 3D-модель СКФ, [35]

Как видно на рисунке 1.7 справа, эти зоны включают в себя различные фазовые состояния СКФ, представленные частично перемешанными между собой отдельными кластерами псевдо-газа (*англ. gas-like, сокрац. GL*) и псевдо-жидкости (*англ. liquid-like, сокрац. LL*), которые при слабом варьировании давления и температуры в тонком слое дельты Уидома СКФ плавно и непрерывно переходят друг в друга. Данный переход часто называют псевдо-кипением (*англ. pseudo-boiling*), по аналогии с превращением обычной жидкости в газ [36,37]. Таким образом, при незначительном изменении внешних условий в тонких слоях СКФ могут преобладать либо газовые, либо жидкостные кластерные свойства. Принципиальная возможность существования в докритических условиях ПФС со смешанными газо-жидкостными свойствами, подобных СКФ, подтверждается наличием в подкритической области фазовой диаграммы линии сосуществования газа и жидкости, выделяемой по аналогии с линией Уидома, которая условно разделяет псевдо-газ и псевдо-жидкость в сверхкритической области, и представляющей собой её логическое продолжение ниже критической точки, как показано на рисунке 1.8 [38].

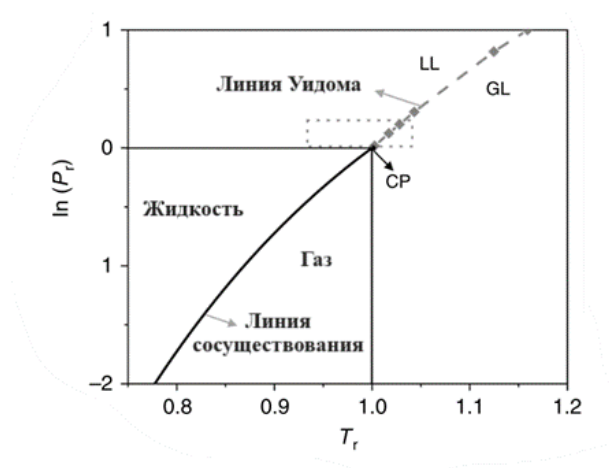


Рисунок 1.8 – Линия сосуществования газа и жидкости ниже критической точки (CP) как продолжение линии Уидома, разделяющей псевдо-газ (GL) и псевдо-жидкость (LL), [38]

Возможность контролировать плотность и другие свойства СКФ делает чрезвычайно перспективным его использование в качестве растворителя либо реакционной среды [39–41]. На сегодняшний день СКФ уже применяются во многих современных технологиях, начиная от переработки природного сырья и опасных производственных отходов и заканчивая инновационной полимерной промышленностью [42–45]. Прежде всего, СКФ продвигаются в качестве экологичной альтернативы широко используемым токсичным растворителям [46–48]. Тем не менее, экспериментальные исследования и прикладное использование СКФ на

сегодняшний день крайне ограничены в связи с высокими расходами на оборудование и электроэнергию, которые необходимы для работы в сверхкритических условиях [49,50]. По этой причине в обширной литературе, посвящённой изучению физико-химических характеристик СКФ, обсуждаются, главным образом, самые простые соединения, например, такие как вода.

1.2 Межмолекулярные взаимодействия в органических жидкостях

Как показывает анализ литературных данных, приведённый в Разделе 1.1 выше, природа образования ПФС вблизи твёрдой поверхности связана со сложным характером межмолекулярных взаимодействий. Природа этих взаимодействий может определять и механизм возникновения ПФС в условиях формирования тонких слоёв для системы органических жидкостей. Существует несколько подходов к объяснению характера взаимодействий в органических жидкостях, обуславливающих её высокую устойчивость к внешним воздействиям и, в то же время, сохраняющих её молекулярную подвижность. Один из таких подходов основан на представлениях, сформулированных для сжиженных газов. Охлаждённые и сжатые газы становятся жидкими благодаря межмолекулярным взаимодействиям, которые называют взаимодействиями Ван-дер-Ваальса, или ван-дер-ваальсовыми. Энергию этого взаимодействия можно определить как теплоту испарения жидкости, а точнее – разность между температурой испарения и работой расширения одного моля газа при атмосферном давлении. Величина этого взаимодействия при температуре кипения газов составляет 1–3 кДж/моль. Как показали квантовомеханические расчёты, энергия ван-дер-ваальсовых взаимодействий состоит из электростатической, индуктивной и дисперсионной составляющих [51].

Важнейшей частью электростатического взаимодействия является так называемое ориентационное взаимодействие полярных молекул. Оно заключается в ориентации двух взаимодействующих полярных молекул с одинаковыми дипольными моментами, что приводит к минимизации энергии системы. В этом случае наиболее выгодной конфигурацией становится ориентация «голова к хвосту». Энергия ориентационной связи может быть рассчитана как сумма кулоновского притяжения и отталкивания зарядов, образующих диполь [52]. Индуктивное взаимодействие, или эффект Дебая [53], представляет собой взаимодействие постоянного дипольного момента и индуцированного дипольного момента, возникающее за счёт дополнительного разделения зарядов. Индуктивные взаимодействия происходят при образовании гидратов благородных газов при растворении полярных веществ в неполярных жидкостях и имеют значение только для молекул со значительной поляризуемостью (например, молекул с

сопряжёнными связями) [53]. Дисперсионное взаимодействие, или эффект Лондона [54], возникает между электронами во взаимодействующих молекулах, не имеющих дипольного момента – например, в гомоатомных молекулах.

Межмолекулярное взаимодействие является суммирующим действием сил притяжения и отталкивания. На больших расстояниях преобладает притяжение, а на очень коротких – отталкивание. Силы притяжения Ван-дер-Ваальса имеют большой радиус действия, а энергия притяжения быстро уменьшается с расстоянием [55,56]. Силы Ван-дер-Ваальса на равновесном расстоянии невелики, порядка 1–5 кДж/моль, что значительно меньше энергии химической связи. Основной вывод заключается в том, что кулоновское и ван-дер-ваальсовое взаимодействия могут быть связаны с образованием жидкости из газообразного вещества при охлаждении или сжатии.

Данная теория, однако, только в некоторой степени применима к описанию системы органических жидкостей. Для этого есть по крайней мере три фундаментальные причины:

- 1) межмолекулярные силы в органических жидкостях намного сильнее сил Ван-дер-Ваальса, учитывая энтальпию их испарения;
- 2) во многих случаях отсутствует прямая зависимость устойчивости жидкости от дипольного момента и молекулярного объёма входящих в её состав молекул;
- 3) взаимодействие диполей в органических жидкостях должно иметь определённую ориентацию, но многие органические жидкости не имеют конкретной анизотропии;
- 4) концепция игнорирует специфическое невалентное взаимодействие в органических жидкостях.

Для молекул с группами OH, NH_i, COOH и ряда других, содержащих протонизированный атом водорода, межмолекулярную структуру органических жидкостей можно объяснить образованием водородных связей [54]. Водородная связь может существовать во многих органических и неорганических соединениях и она, безусловно, играет решающую роль в супрамолекулярных системах, для которых экспериментально наблюдается феномен ПФС [57–61]. Поскольку существование водородной связи рассматривается как основной аспект теории образования конденсированной фазы, необходимо сделать несколько замечаний относительно этой концепции. Возникновение водородной связи предполагает образование взаимодействующей пары – донор водорода и акцептор водорода. Энергия водородной связи изменяется в интервале 8–60 кДж/моль, а её длина – в интервале 2–3,5 Å [62].

Как показывают экспериментальные наблюдения, водородная связь в ненасыщенных системах, как правило, сильнее, чем в их насыщенных аналогах. Для объяснения этих данных

выдвигались различные предположения. Так, утверждалось, что повышенная прочность водородной связи в ненасыщенных системах связана с σ -скелетом, который позволяет атомам донора и акцептора находиться на более близком расстоянии [63].

Было показано на примере сорока различных супрамолекулярных систем с водородной связью, что в случаях, когда атомы донора и акцептора в насыщенных системах могут занимать то же положение, что и их аналоги в ненасыщенных системах, водородная связь в ненасыщенных системах может быть даже сильнее [64]. В результате был сделан вывод, что повышенная стабильность надмолекулярных систем с резонансным связыванием достигается благодаря строению σ -скелета. В дальнейшем эти результаты, однако, были опровергнуты в работе [65], где было продемонстрировано, что π -резонанс фактически уменьшает расстояние между взаимодействующими центрами, за счёт чего и происходит повышение прочности водородной связи. Однако даже образование водородной связи далеко не всегда может объяснить природу невалентных взаимодействий для органических жидкостей. Например, для жидких предельных углеводов, алкенов и алкинов этот подход неприменим. Многочисленные термодинамические данные указывают на существование невалентного взаимодействия в углеводородных системах [66].

Основная концепция, объясняющая природу таких взаимодействий, состоит в том, что атомы углерода в цепочках имеют разный отрицательный заряд из-за смещения $2s^2$ -электронной пары между атомами углерода. Электронная плотность углерода с большим отрицательным зарядом частично передаётся атому углерода с уменьшенным отрицательным зарядом. Другими словами, молекулы алканов могут быть связаны в жидком состоянии так, что атомы углерода с повышенным отрицательным зарядом оказываются ближе к атому углерода с уменьшенным зарядом. Атомы углерода метильных групп в углеводородах, обладающих повышенным отрицательным зарядом, могут участвовать в специфическом взаимодействии между молекулами по донорно-акцепторному механизму, напоминающему водородную связь. Неэквивалентность распределения зарядов в углеводородных цепях приводит к возникновению смещения заряда не только у атома углерода, но и у атома водорода. Это означает, что атом водорода может образовывать с соседней молекулой донорно-акцепторную связь ($C\cdots H$), ($O\cdots H$) или (донор- $H\cdots H$ -акцептор). Сравнение термодинамических данных свидетельствует об относительно большом вкладе подобных парных взаимодействий в энергию парообразования органических жидкостей.

Эти специфические взаимодействия также определяют механизм образования жидких предельных углеводов и их устойчивость без участия классической водородной связи. Оценка удельной энергии взаимодействия приведена в [66] и составляет 3–10 кДж/моль. Эти значения соответствуют слабой водородной связи [51,52,56]. Термодинамический анализ

энтальпии испарения ненасыщенных углеводородов приводит к выводу, что наличие в молекуле двойной или тройной связи обеспечивает более сильный сдвиг электронной плотности от одного или двух атомов водорода к атомам углерода соседней молекулы [66]. Например, атомы водорода группы CH_2 в пропене и группы CH в пропине обладают повышенным положительным зарядом, а атомы углерода приобретают более высокий отрицательный заряд.

Для бензола предполагается существование другого специфического взаимодействия в жидкостях – образования молекулярных π -комплексов (стопок) между ароматическими кольцами (рисунок 1.9). В настоящее время эта концепция получила подтверждение и развитие в работах группы Э. Э. де Мораес [67], а также И. А. Абрамович и Л. В. Ланшиной с их соавторами [68–75], посвящённых строению жидкостной системы в бензоле и его замещённых формах.

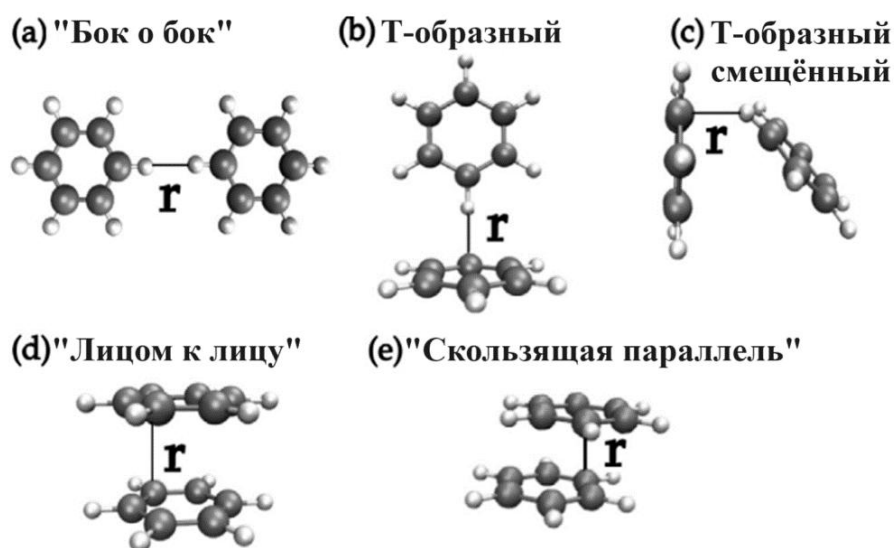


Рисунок 1.9 – Типы молекулярных стопок димеров бензола (а)–(е), [67]

Специфическое взаимодействие с различной пространственной геометрией может формироваться в объёме жидкости даже без водородных связей. Например, в растворе дихлорбензола в соседних молекулах возникают сильные взаимодействия между атомом хлора и углеродом в ароматическом кольце, а также между атомами углерода. Поскольку расположение молекул в кристалле всегда соответствует минимуму потенциальной энергии системы, это может быть использовано для проверки полученных данных в РС-экспериментах (рассеяние света, *англ.* light scattering, *сокр.* LS) в сочетании с процедурой моделирования.

Рентгеновские исследования позволяют определить внутренние параметры молекул, но межмолекулярное строение органических жидкостей остаётся неоднозначным: с одной стороны,

в жидкой фазе расстояния между ближайшими молекулами больше 4 Å, а с другой стороны, пик функции распределения наблюдается на расстоянии около 2 Å (измерено для дихлорметана). Однако в тех же экспериментах было показано, что органические жидкости имеют определённый межмолекулярный состав и лабильную связь между одинаковыми молекулами [76–78]. Такой подход позволил выявить структуру и особенности взаимного расположения молекул, а также типы межмолекулярных контактов в жидкой фазе [79,80]. Для определения межмолекулярного расположения в жидком дихлорбензоле и других соединениях с атомами хлора использовалась Кембриджская кристаллографическая база данных для этих органических соединений в твёрдом состоянии. В соответствии с этими исследованиями межмолекулярные расстояния в жидкостях составляют 4–5 Å, что значительно больше внутренних расстояний в молекулах. Тем не менее жидкая система имеет вполне определённую пространственную геометрию, реализуемую этой дальнедействующей молекулярной связью (рисунок 1.10).

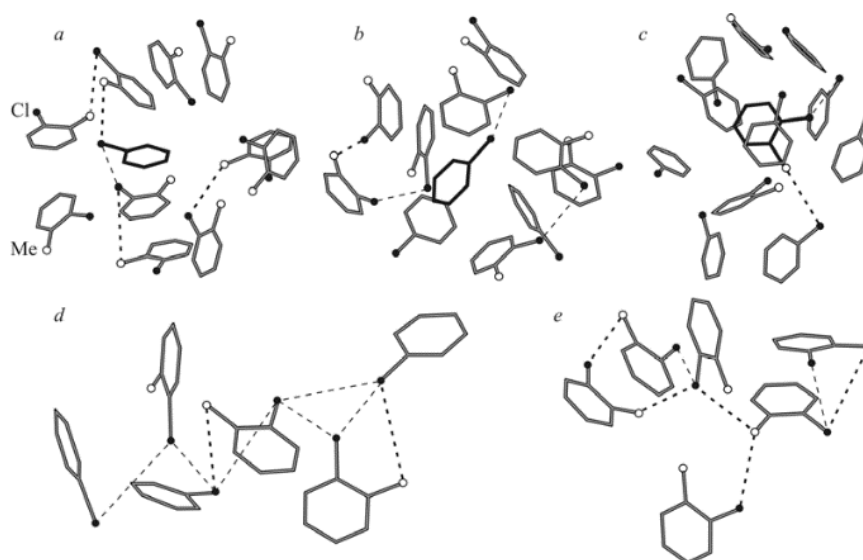


Рисунок 1.10 – Фрагменты структуры раствора хлорбензола и *o*-хлортолуола при концентрациях хлорбензола 0–0,95 млн⁻¹ (a–e), где пунктирная линия обозначает связи с длиной < 4,55 Å, [72]

В ряде источников молекулярная организация органических систем представлена как супрамолекулярная структура, не только образующаяся посредством водородной связи, но и существующая в виде идентичных молекулярных ассоциатов [81–84]. Полученные данные позволяют обсуждать термодинамические и кинетические аспекты процессов в жидкой фазе с точки зрения надмолекулярной организации. Эти исследования дают представление о составе агрегатов, а также об общем подходе к их трансформации за счёт межмолекулярного связывания.

Модель ассоциации однородных молекул (рисунок 1.11) является ключом к многообразным выводам о природе свойств жидкости [82]. Этот подход даёт дополнительную информацию о структуре агрегатов, что невозможно сделать с применением других методов, особенно при наличии дальнедействующего молекулярного связывания. Применение этого метода полезно для интерпретации закономерностей органических жидкостей, хотя и не детализирует проявления конкретных взаимодействий [81,82].

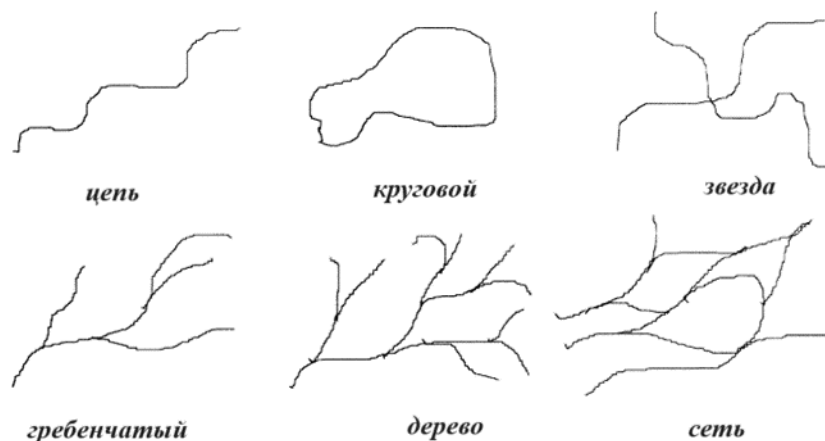


Рисунок 1.11 – Топологические типы надмолекулярной организации в жидкой фазе, [82]

Невалентные взаимодействия в органических жидкостях могут проявляться в их ИК-спектрах в средне- и высокочастотной областях как появление «дополнительных» полос [85], которые нельзя надёжно отнести в рамках классического анализа нормальных координат [86–88]. Например, ИК-спектры галоформов (CX_3H), имеющих геометрию C_{3v} , теоретически должны показывать два типа колебаний: деформационные колебания связи HCX , находящиеся в области $1400\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, и валентные колебания связи CX – в диапазоне $800\text{--}400\text{ см}^{-1}$. При этом в экспериментально полученном спектре в области $1600\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ есть несколько полос, которые в спектрах обычного и дейтерированного хлороформа (CHCl_3 и CDCl_3) почти не меняют своего положения. Следовательно, эти полосы не могут соответствовать колебаниям водорода [86,88]. Подобная картина наблюдается и для бромформа.

Наблюдаемый спектральный эффект ранее интерпретировался в литературе как проявление ангармонизма колебаний (обертонов), или резонанса Ферми [89,90]. Такая версия, однако, имеет несколько противоречий: во-первых, нелогично смешивать подход, использующий колебательную теорию, основанную на классической механике колебаний системы материальных точек (анализ нормальных координат), и квантовомеханическую интерпретацию;

во-вторых, многие системы, рассматриваемые в этой концепции, включают тяжёлые молекулярные атомы и их колебательный ангармонизм незначителен; в-третьих, обертоны и комбинационные полосы должны иметь значительно меньшую интенсивность, чем основные полосы.

В примере, рассмотренном ниже (рисунок 1.12), отнесение обсуждаемого поглощения к ангармоническим составляющим [91] маловероятно, поскольку такое отнесение не имеет физического смысла для атома хлора и тем более для тяжёлого атома брома. Кроме того, рассматриваемые полосы сохраняются даже в твердофазном состоянии, и они также наблюдаются для гомологических аналогов [76]. Поэтому появление таких полос может быть отнесено к проявлению специфических невалентных взаимодействий в жидкостях.

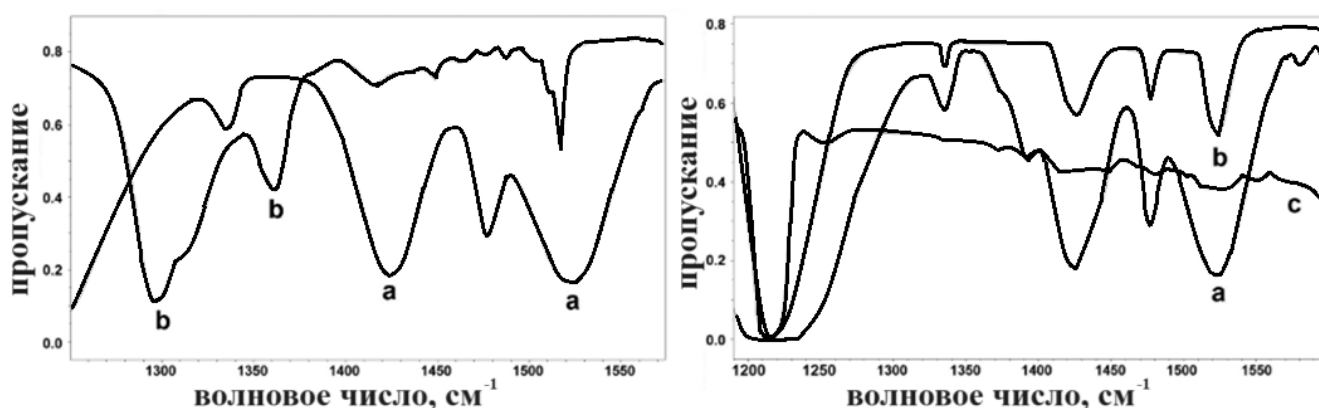


Рисунок 1.12 – Слева: ИК-спектры хлороформа (а) и бромформа (b) в области 1600–1200 см⁻¹; Справа: спектры хлороформа в жидкой фазе при комнатной температуре (а), в твердофазной плёнке, нанесённой при 14 К (b), нагретой до 120 К и снова охлаждённой до 14 К (с), [85]

В спектрах жидкого четырёххлористого углерода (далее – ЧХУ), в соответствии с правилами отбора для T_d -симметрии в ИК-спектрах, теоретически должна быть активна только одна валентная полоса, а для C_{3v} -симметрии разрешены две полосы типов симметрии – Е и A_1 . В то же время, в спектре наблюдаются две перекрывающиеся полосы при 786 и 761 см⁻¹, имеющие примерно одинаковую интенсивность, хорошо разрешённые в ИК-спектре низкотемпературной плёнки, измеренном при 20 К (рисунок 1.13) [92]. В газовой фазе также наблюдаются две полосы (при 795 и 776 см⁻¹), но они имеют другую структуру полос поглощения: первая из них состоит из перекрывающихся компонент, а другая представляет собой одиночную полосу. Таким образом, можно заключить, что ЧХУ существует в газовой фазе не

только в молекулярной форме, имеющей симметрию T_d , но и в трансформированной форме, имеющей симметрию C_{3v} . Первая проявляется полосой 776 см^{-1} , а вторая – полосой 795 см^{-1} [92].

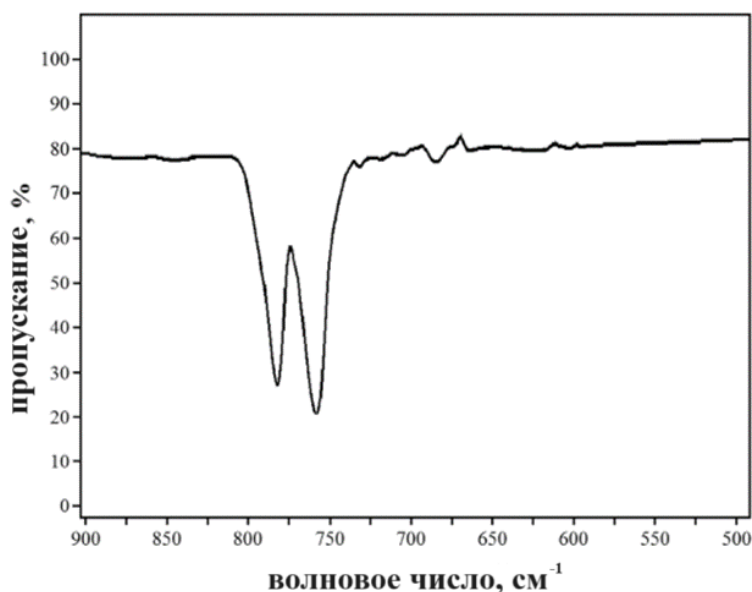


Рисунок 1.13 – ИК-спектр твёрдой плёнки ЧХУ при 20 К, [92]

Спектры, зарегистрированные при различных температурах газообразного CCl_4 , подтверждают это отнесение [92]. Можно также предположить, что пирамидальная структура относится к кластерной форме, где атом хлора обеспечивает связь между молекулами (рис. 1.14).

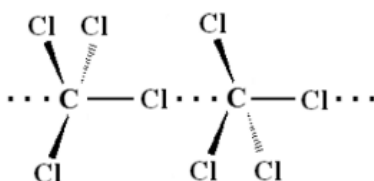


Рисунок 1.14 – Схема межмолекулярного связывания ЧХУ в кластерной форме, [92]

Смещение атома хлора в кластере может происходить в конденсированной фазе за счёт взаимной ассоциации молекул [92]. Это приводит к трансформации молекулярной геометрии в почти плоскую симметрию D_{3h} , при которой полоса валентных колебаний A_1 оказывается запрещена в ИК-спектрах. В высокочастотной области хлороформа в жидкой фазе обнаружены полосы при 3020 см^{-1} (валентное колебание связи CH) и при 2401 см^{-1} с плечом при 2435 см^{-1}

(рисунок 1.15, *a*) [93]. В случае бромоформа соответствующие полосы обнаруживаются при 3021 и 2256 см^{-1} (рисунок 1.15, *b*).

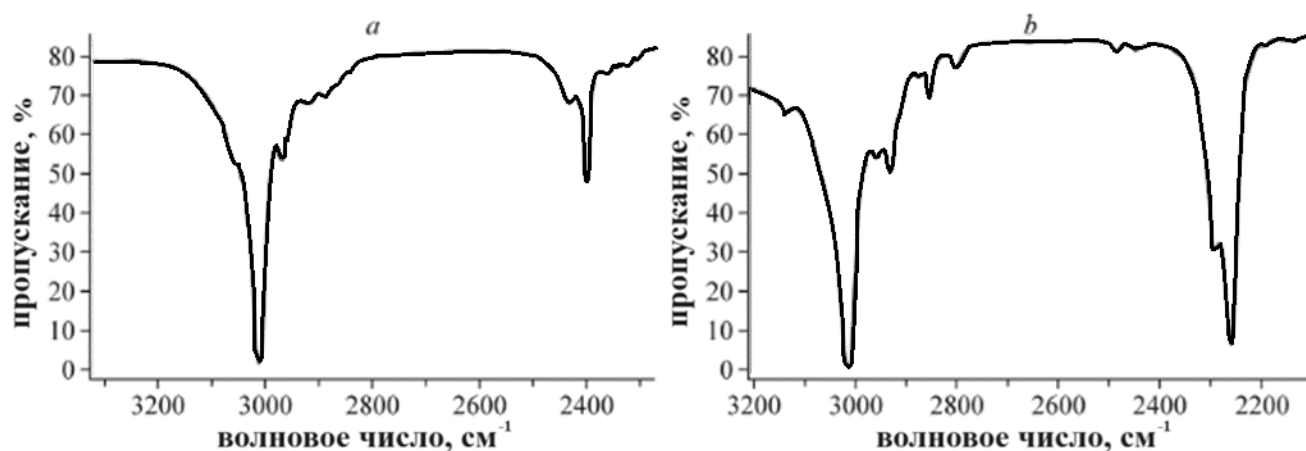


Рисунок 1.15 – ИК-спектры хлороформа (*a*) и бромоформа (*b*) в жидкой фазе при 295 К, [93]

Полосы при 2400–2200 см^{-1} не могут быть отнесены к обертонам, так как они имеют изотопный D/H-сдвиг, соответствующий теоретическим значениям (1,32–1,34), а их интенсивности относительно полосы валентных колебаний СН в области 3020–3021 см^{-1} значительно сильнее, чем можно было бы ожидать для ангармонических компонент. Кроме того, в молекуле бромоформа вклад ангармонических составляющих теоретически должен уменьшаться за счёт значительного увеличения массы молекулы. Однако в экспериментальных спектрах наблюдается обратная картина: относительная интенсивность полосы при 2256 см^{-1} для бромоформа сильнее, чем полосы при 2401 см^{-1} для хлороформа [93].

Для кластеров воды в жидкой фазе наблюдается похожая картина поглощения: в спектре проявляется не только полоса валентного колебания ОН связи в области 3400–3600 см^{-1} , но и полоса в области 2200–2400 см^{-1} . Эти полосы были отнесены к валентному колебанию иона гидроксония, то есть к молекулярной форме со смещённым (перенесённым) атомом водорода [94,95]. Представленные ИК-спектральные результаты свидетельствуют о том, что в жидких галоформах существует специфическое взаимодействие между молекулами за счёт связывания протона и его межмолекулярного смещения, приводящее к трансформации исходной геометрии.

Ещё одним примером проявления невалентных взаимодействий в ИК-спектре является система жидкого бензола. Геометрия одиночной молекулы бензола принимается как плоское кольцо из-за сопряжения p_z -орбиталей и появления π -ароматической конфигурации. Это

состояние соответствует точечной группе симметрии D_{6h} . Согласно правилам отбора, в ИК-спектрах должна быть активна только одна полоса валентных СН колебаний (тип симметрии E).

Однако в реальных спектрах жидкого бензола (рисунок 1.16) присутствуют три полосы (при 3092, 3071 и 3036 см^{-1}), а в спектрах твёрдого бензола (снятых при 25 K) – четыре полосы (при 3090, 3071, 3034 и 3005 см^{-1}) [96]. Аналогичная спектральная картина наблюдается и для ассоциатов воды в жидкой фазе: полоса валентного колебания ОН в области 3400–3600 см^{-1} сочетается с полосой в области 2200–2400 см^{-1} , относящейся к валентному колебанию иона гидроксония. Эта полоса отражает перенос атома водорода в структурах с водородными связями [94,95]. Представленные результаты свидетельствуют о том, что в жидких галоформах существует специфическое взаимодействие между молекулами за счёт связывания протона и его межмолекулярного смещения, приводящее к трансформации исходной геометрии. Геометрия одиночной молекулы бензола принимается за плоское кольцо из-за сопряжения p_z -орбиталей и появления π -ароматической конфигурации. Это состояние соответствует точечной группе симметрии D_{6h} . Согласно правилам отбора, в ИК-спектрах должна быть активна только одна полоса валентных СН колебаний (тип симметрии E). Однако в реальных спектрах жидкого бензола (рисунок 1.16) присутствуют три полосы (при 3092, 3071 и 3036 см^{-1}), а в спектрах твёрдого бензола (снятых при 25 K) – четыре полосы (при 3090, 3071, 3034 и 3005 см^{-1}) [96].

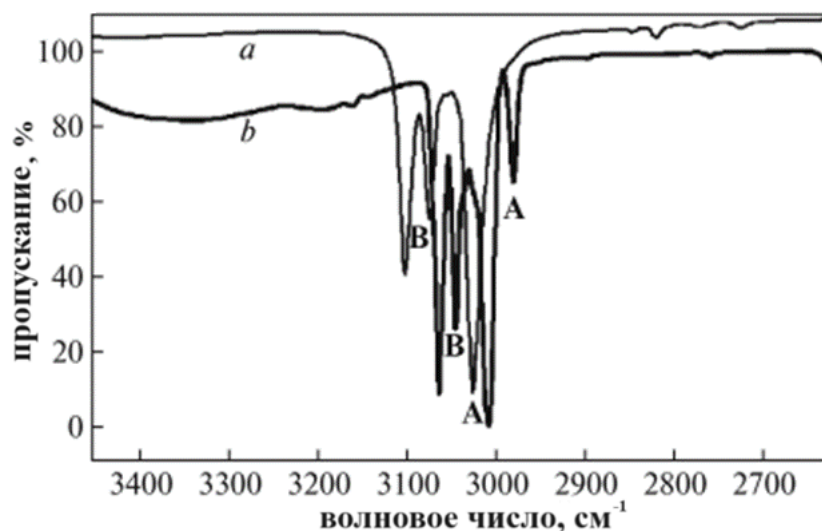


Рисунок 1.16 – ИК-спектры жидкого (a) и твёрдого, при 25 K (b), бензола, [96]

В спектре дейтерированного бензола- d_6 также были обнаружены три полосы, имеющие изотопный H/D-сдвиг, близкий к теоретическому предсказанию. Такая спектральная картина может быть связана с существованием в жидкой фазе двух молекулярных форм: плоской, в

которой активна одна ИК-полоса (симметрия D_{6h}), и формы с двумя ИК-полосами (типа симметрии A_1 и E), соответствующей симметрии C_{3v} . В рамках интерпретации наблюдаемого эффекта можно предположить, что молекула бензола в жидком состоянии существует в виде кластерной системы. В этой форме связи СН отклоняются от плоскости кольца к соседней молекуле. Это приводит к искажению симметрии валентных колебаний этой связи.

Изучение механизма образования и структуры органических жидкостей требует привлечения различных моделей и приближений для моделирования межмолекулярных взаимодействий. Одну из них можно определить как модель парных связей, которая основана на нескольких разумных допущениях. Во-первых, специфическое взаимодействие в жидкости — это нековалентное взаимодействие между молекулами [57,97–99]. Во-вторых, для определения пары можно выбрать самое сильное молекулярное взаимодействие в системе. В-третьих, структура жидкости образована спаренными молекулами. В-четвертых, природа этого взаимодействия представляет собой совокупность различных типов невалентных связей. Иногда нековалентную связь обеспечивают галогенная связь [100] и диводородная связь [101], однако это происходит довольно редко — в основном, между противоположно заряженными атомами водорода или галогена и, как правило, в твёрдом состоянии.

В моделях межмолекулярных взаимодействий с образованием водородной связи важную роль играет теория переноса атома водорода (*англ.* hydrogen atom transfer theory, *сокр.* НАТТ) и полученные в рамках этой модели результаты для конденсированной фазы. Основные данные и подходы, относящиеся к этой теории, представлены и рассмотрены в [102–114]. Термин «перенос атома водорода» используется для определения переноса протона, водорода или гидрид-иона, что происходит во многих органических жидкостях. В системе возникают два минимума энергии, определяющие процесс переноса, с максимумом между ними. Барьер переноса существенно меняется для разных органических соединений и может варьироваться от 10–12 до 100–200 кДж/моль [102]. Природа этих взаимодействий обусловлена уменьшением энергии связи $X-H$ при взаимодействии атома водорода с атомом Y акцептора протона в линейной цепи ($X-H \cdots Y$) и колебаниями атома водорода с большой амплитудой.

Это означает, что модель переноса атома водорода предсказывает разнонаправленное движение атома водорода в пространстве жидкости. Такие трансформации могут обеспечивать надмолекулярную организацию в системе. Например, 3-аминоакриловый альдегид (рисунок 1.17, В) образует значительное более короткие водородные связи с сильным «красным» смещением валентного колебания NH , которое происходит при погашении резонанса [115]. H -акцептор более положителен, а H -донор — более отрицателен, что нарушает выгодный резонансный поток заряда, наблюдаемый в водородных связях с резонансным связыванием (рисунок 1.17, А), [116]. Кроме

того, при сравнении этой ненасыщенной системы с её насыщенным аналогом было показано, что водородная связь в насыщенной системе оказывается значительно прочнее. Это свидетельствует о том, что π -резонанс может оказывать противоположное влияние на энергию водородной связи [115]. Кроме того, рассматриваемая модель даёт представление о возможности молекулярной таутомерии с участием различных атомных переносов и может быть принята как один из базовых элементов механизма образования жидкости.

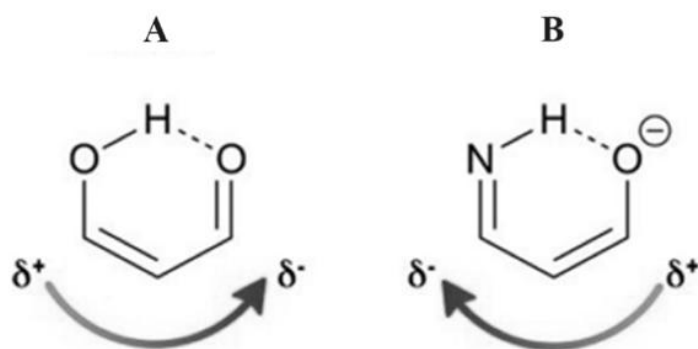


Рисунок 1.17 – В водородных связях с подавлением резонанса (B) Н-акцептор более положителен, а Н-донор - более отрицателен, что нарушает выгодный резонансный поток заряда, наблюдаемый в водородных связях с резонансным связыванием (A), [116]

В 1990 году была сформулирована модель вторичного электростатического взаимодействия (*англ.* Secondary Electrostatic Interactions, *сокр.* SEI) для объяснения различий в силе связывания между несколькими ансамблями одновременно возникающих водородных связей [117]. В модели SEI рассматриваются не только прямые линейные, но и диагональные взаимодействия между донорами протонов водородной связи (далее – D) и акцепторными атомами (далее – A) соседних водородных связей, которые могут быть либо усиливающими, либо ослабляющими (рисунок 1.18). Для надмолекулярной системы со вторичной водородной связью есть две возможные конфигурации: DD–AA и DA–AD, из которых первая наиболее стабильная. Модель упрощает механизм водородной связи, описывая её как взаимодействие точечных зарядов. SEI широко используется для прогнозирования и объяснения различий в экспериментальных показателях сил связывания. Тем не менее, эта модель уже ранее подвергалась сомнению в работе [118], где было показано, что она игнорирует важные дальнедействующие взаимодействия. Это привело авторов работы к выводу, что выбор «первичных» и «вторичных» взаимодействий весьма условен. Важность учёта дополнительных атом-атом парных взаимодействий были

подтверждены и другими группами исследователей [119–122]. Так, в работе [123] были исследованы 17 многоцентровых водород-связанных комплексов для проверки применимости SEI модели и был сделан вывод, что подтверждение устойчивости одного из направлений связывания не может быть использовано для обоснования стабильности системы водородных связей в целом. В другой работе [124] было показано на примере 26 систем с тройной и 20 систем с четверной водородной связью, что предсказания, сделанные в рамках модели SEI, не всегда оказываются верными. Это означает, что системы с подходящими параметрами по модели SEI не обязательно являются наиболее связанными, и, следовательно, димеры с одинаковым числом связанных атомов могут существенно различаться по силе связывания. Однако, несмотря на обоснованные критические замечания, экспериментально определённая сила водородной связи в большинстве случаев соответствует предсказаниям этой модели [125–127].

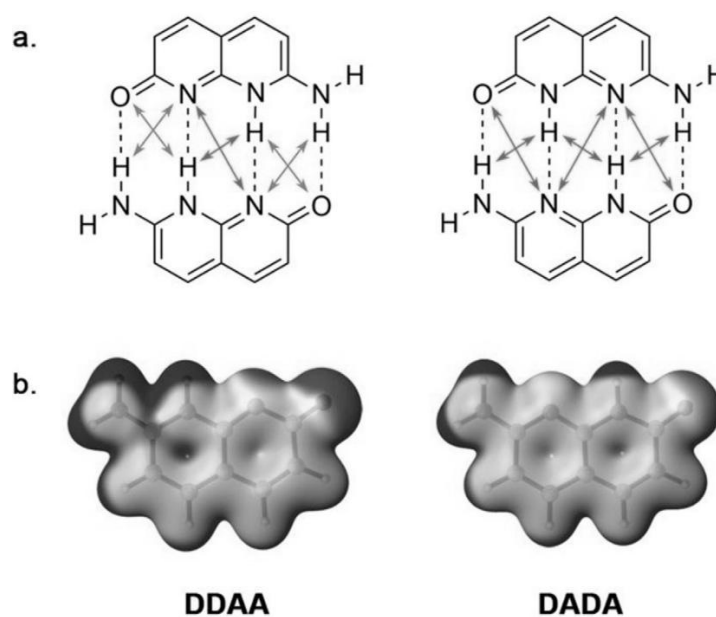


Рисунок 1.18 – Системы (a, b) со сгруппированными донорами и акцепторами протона, [116]

Предсказательная способность данной модели напрямую связана с разделением зарядов в несвязанных мономерах [125]. Когда атомы, по своей природе являющиеся донорами электронов и участвующие в донировании водородной связи, сгруппированы вокруг общего центра, это приводит к повышенному накоплению положительного заряда вокруг граничных атомов. И аналогично, когда атомы, которые по своей природе являются электроноакцепторными,

акцептируют водородную связь и группируются, это увеличивает отрицательный заряд вокруг электронной границы этих атомов (рисунок 1.26).

Подобное увеличенное накопление заряда приводит к более сильному электростатическому и орбитальному (ввиду уменьшения разницы энергий ВЗМО и НВМО) взаимодействию. Поскольку группировка доноров протонов и их акцепторов характерна для систем со связывающим SEI, эти димеры часто связаны сильнее, чем димеры с отталкивающим SEI, в которых донорные и акцепторные группы чередуются. Этим результатам соответствуют модель взаимодействия кислотности и основности (*англ.* acidity-basicity interplay, *сокр.* ABI), объясняющая разницу в константах ассоциации систем [121,122]. В этой модели сила водородной связи увеличивается с кислотностью донора протонов и основностью протонно-акцепторных групп. Модель ABI успешно объясняет повышение устойчивости в последовательности тройных связанных систем ($AAA-DDD > AAD-DDA > ADA-DAD$) [116]. Представленные выше примеры супрамолекулярных систем с водородной связью, энергетические характеристики которых не могут быть учтены простыми прогнозирующими моделями, подтверждают важность использования квантовохимических расчётов, таких как ТФП или модификации метода Хартри–Фока, для корректного моделирования надмолекулярных систем с водородной связью [128–134].

Тем не менее, не все случаи образования ПФС могут быть смоделированы посредством межмолекулярных водородных связей. Так, одним из самых наглядных примеров образования долгоживущего ПФС в органической газо-жидкостной системе является ЧХУ, в котором нет атомов водорода. Следовательно, для квантовохимического моделирования ПФС в многообразных органических системах, включая и такие, где отсутствуют классические водородные связи, необходимо также учитывать другие виды межмолекулярных взаимодействий.

В ряде работ [135], связанных с анализом дифракционных экспериментов из Кембриджской базы данных, была показана возможность особых взаимодействий между атомом галогена X (где $X = Cl, Br, I$) и более электроотрицательным атомом – например, углеродом, кислородом или азотом. Это взаимодействие имеет определённое направление, и электроотрицательный атом стремится занять положение вдоль оси связи C–X. Характер такого взаимодействия был объяснён переносом заряда с ВЗМО электроотрицательного атома на НВМО атома галогена за счёт анизотропии распределения электронной плотности и отклонения её формы от сферической. Как следствие, эффективный атомный радиус атома галогена сокращался вдоль связи C–X и увеличивался перпендикулярно ей. Таким образом, это взаимодействие легко реализуется при достаточно плотной упаковке. Галогенная связь, как и водородная, активно исследуется, в том числе в рамках анализа природы самоассоциации жидкостей, и успешно используется в кристаллохимии, построении супрамолекулярных систем и создании материалов с

регулируемыми свойствами [136–147]. Под галогенной связью обычно понимают электростатическое взаимодействие между нуклеофильным, богатым электронами центром, и областью положительного потенциала – так называемой σ -«дырой», которая существует на поверхности ковалентно связанного атома галогена [148,149].

Галогенная связь, в соответствии с определением ИЮПАК [150], представляет собой контакт $R-X\cdots Y$ (где X – это галоген), для идентификации которого предлагается два геометрических критерия. Первый критерий состоит в том, что расстояние между X и соответствующим нуклеофильным центром Y ($Y = F, O, N, Cl$ и т. д.) меньше суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов. Здесь, однако, следует отметить, что в литературе предлагается несколько значений ван-дер-ваальсовых радиусов. Наиболее цитируемая база данных радиуса Ван-дер-Ваальса была предложена в [151]; возможной альтернативой являются данные из [152]. Вторым критерий предполагает, что угол $\angle(R-X\cdots Y)$ близок к 180° . Обычно эти геометрические параметры легко получить из результатов рентгеноструктурного анализа, который является наиболее распространённым методом идентификации галогеновой связи. Если использование этих параметров по данным невозможно, то используются другие критерии (удлинение ковалентной связи $R-X$ за счёт образования галогенной связи и другие изменения соответствующих спектроскопических данных [150]), в том числе, такие как электронная, ИК, рамановская [153,154], люминесцентная [155], ЯМР (ядерного магнитного резонанса) [156,157] спектроскопия, а также исследования дифференциального аномального рентгеновского рассеяния [158].

Галогенная связь описывается как направленное взаимодействие между ковалентно связанными атомами галогенов (X) и основаниями Льюиса (A), другими словами, она образуется при взаимодействии локального положительного заряда с неподелённой электронной парой. Атом галогена обычно связан с углеродом или другим галогеном. Сами атомы галогена могут действовать как основания Льюиса в галоген-галогенном взаимодействии. В основном, наблюдается сильное линейное взаимодействие ($D-X\cdots A$), аналогичное известному связыванию водорода ($D-H\cdots B$) с основаниями Бренстеда (B). Эта аналогия привела к определению атома галогена (X) как акцептора, а основание Льюиса (A) – как донора по отношению к X , даже если формально донором электронной плотности в этих взаимодействиях является X . Галогенные связи, таким образом, являются ближайшими аналогами рассмотренных выше водородных связей, в которых роль атома водорода – кислоты Льюиса – выполняет атом галогена.

На первый взгляд свойства атомов галогенов как кислот Льюиса противоречат базовым принципам химической теории, поскольку галогены – одни из наиболее электроотрицательных элементов, и в большинстве соединений они, действительно, несут частичный отрицательный

заряд. Тем не менее, распределение электронной плотности вокруг ковалентно связанных атомов галогена в большинстве соединений хлора, брома и йода является анизотропным. При этом ковалентно связанные атомы галогена имеют область положительного потенциала, которая называется « σ -дырой» [148,149]. Эта область и обеспечивает взаимодействие с различными активными реакционными центрами.

Важным отличием галогенной связи от водородной, однако, являются более жёсткие угловые ограничения. Потенциал на большинстве ковалентно связанных атомов водорода положителен практически по всей его поверхности, тогда как σ -дыра ковалентно связанного атома галогена мала и строго противоположна ковалентной связи. Согласно рекомендациям ИЮПАК для водородных связей, угол $\angle(R-H\cdots B)$ (где B – основание Льюиса) обычно $> 110^\circ$, тогда как угол $\angle(R-X\cdots B)$ (где X – галоген) $\approx 180^\circ$ (рисунок 1.19) [150].

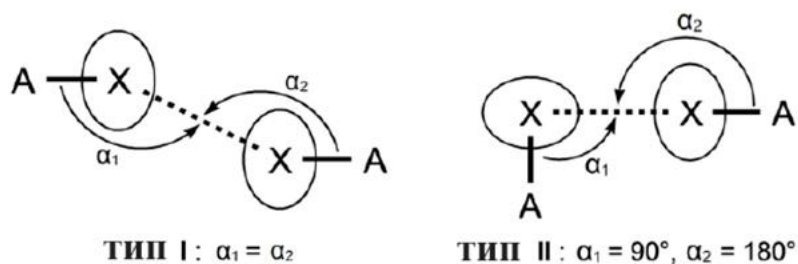


Рисунок 1.19 – Два типа (I, II) контактов галоген-галоген, [159]

Основными центрами образования галогенной связи могут быть как π -системы, так и системы с разными гетероатомами, имеющие хотя бы одну неподелённую пару и включающие в себя атомы галогена. В литературе обсуждаются два типа межмолекулярных взаимодействий галоген-галоген (рисунок 1.19) [159]. Тип I характеризуется одинаковыми углами вокруг атомов галогена и обычно называется эффектом «упаковки». Тип II соответствует связыванию галогена, при котором угол вокруг первого атома галогена, который взаимодействует за счёт своей неподелённой пары, близок к 90° , а угол вокруг второго атома галогена, взаимодействующего через σ -дыру, составляет около 180° . Второй тип контактов галоген-галоген имеет большее значение для кристаллической структуры системы, так как накладывает относительно жёсткие геометрические ограничения на расположение взаимодействующих фрагментов относительно друг друга.

Для контактов типа I таких ограничений нет, и оба угла могут варьироваться в широких пределах. Два типа галогенового связывания проявляются, например, во взаимодействиях атомов

галогенов с ароматическими гетероциклическими соединениями. Геометрия таких комплексов может быть определена и как слабая σ -связь атома галогена с гетероатомом (рисунок 1.20, а), и как π -связь (рисунок 1.20, b).

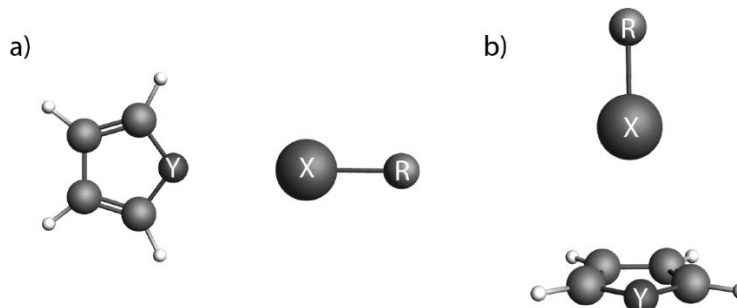


Рисунок 1.20 – Схемы (а, b) взаимодействия атомов галогенов с гетероциклическими ароматическими соединениями, где $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $Y = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$; $R = \text{CF}_3, \text{C}_2\text{F}_5$, [159]

Если ограничиться атомами галогена, связанными с углеродом, то галогеновые связи можно разделить на две группы, которые часто рассматриваются отдельно: взаимодействия галоген-галоген и взаимодействия галоген-основание Льюиса. В этих системах галогенные связи характеризуются значительно более короткими расстояниями, чем суммы ван-дер-ваальсовых радиусов.

Принято считать, что взаимодействие галоген-галоген в основном контролируется электростатическими факторами [138], хотя дисперсионные силы и перенос заряда также могут способствовать образованию галогеновой связи. Статистический анализ ($X \cdots X$) контактов в кристаллических структурах показал, что атом галогена может быть описан двумя, а не одним радиусом Ван-дер-Ваальса – первым, более коротким, вдоль оси ($\text{CA}-\text{X}$) (где C – углерод, A – основание Льюиса, X – галоген), и вторым, более длинным, перпендикулярно ей – это обозначается термином «полярное уплощение» [159].

Теоретические расчёты [135,149,152,155] и экспериментальные исследования [136,157] показали, что электронная плотность вокруг связанного атома галогена действительно близка не к сферической, а к анизотропно распределённой, с концентрацией заряда в экваториальной области и уменьшением заряда вдоль полярной ($\text{CA}-\text{X}$). Эта поляризация сильно усиливается в ряду $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ в зависимости от типа гибридизации атома углерода в следующей последовательности: $(\text{C}\equiv\text{C}-) > (\text{C}=\text{C}-) > (\text{R}_3\text{C}-)$. Она также сильно усиливается в присутствии

электроноакцепторных атомов [140,156]. В подобной системе более тяжёлые галогены, как и следовало ожидать, играют роль донора ($X\cdots B$) [159].

1.3 Квантовохимический подход к переходным фазовым состояниям

В квантовохимическом подходе к рассмотрению составляющих межмолекулярного взаимодействия при образовании водородной связи необходимо учитывать некоторые эффекты, вклад которых может варьироваться в супрамолекулярных системах (рисунок 1.21) [116]. Например, электростатическое взаимодействие (рисунок 1.21, а) обычно образуется между атомами, которые «электронно-комплементарны», то есть между атомом-акцептором протона с частичным отрицательным зарядом и атомом водорода с положительным зарядом. Оно также может становиться сильнее, когда при трансформации надмолекулярной структуры заряды на атомах увеличиваются.

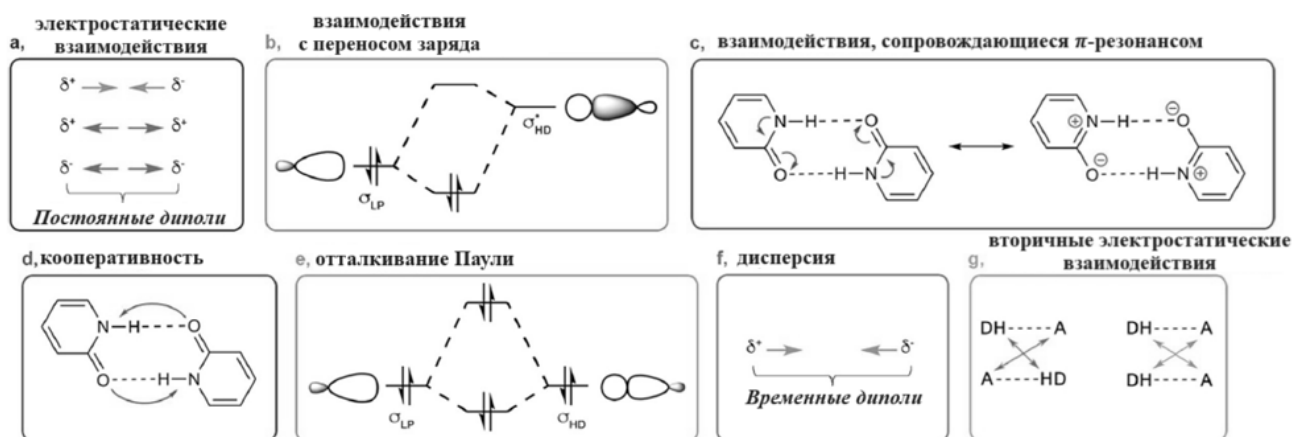


Рисунок 1.21 – Схематическое изображение вкладов в водородную связь (a–g), [116]

Тем не менее, известны случаи, когда такое диполь-дипольное взаимодействие не может объяснить некоторые экспериментальные наблюдения, в частности нелинейность некоторых димеров [160] или большие энергетические различия между димерами с одинаковыми дипольными моментами [125].

Было предложено использовать понятие электростатической силы, которая имеет определённую направленность, вместо термина «электростатическое взаимодействие» [119]. Были обнаружены хорошие корреляции между электростатическими силами и энергиями связи

для широкого круга систем, включающих π -связывание [116]. Кроме прямого π -взаимодействия при образовании водородной связи, делокализация π -электронной плотности может способствовать усилению донорно-акцепторных взаимодействий при образовании водородной связи. Этот вклад формулируется в литературе как концепция π -резонанса (рисунок 1.21, с), которая была впервые предложена в 1989 г. [161,162].

В этом резонансном связывании взаимодействие между донором протона и сопряжённой системой с гетероатомами предположительно может значительно усилить водородную связь. Природа этой π -делокализации интерпретировалась несколькими разными способами и до сих пор является предметом дискуссии [116].

Одна из интерпретаций состоит в том, что вклад в резонанс системы π -электронов делает донор в водородной связи более положительным, а акцептор – более отрицательно заряженным атомом, что приводит к общему усилению прочности водородной связи. Другая интерпретация состоит в том, что существует взаимное влияние между донорно-акцепторным взаимодействием в σ - и делокализацией в π -электронной системе. В этом представлении π -резонанс способствует усилению водородного связывания, дестабилизируя σ -орбитали акцептора и стабилизируя σ -орбитали донорного атома, что приводит к меньшей энергетической разнице между ВЗМО и НВМО, а следовательно, и к более сильному σ -взаимодействию.

Межмолекулярные взаимодействия в рассматриваемых органических системах газ-жидкость, приводящие к образованию в этих системах ПФС с промежуточными ИК-спектральными свойствами, представлены различными типами контактов и включают в себя как водородные, так и галогенные связи [163–165]. Преобладание того или иного типа межмолекулярных взаимодействий в каждой системе определяет механизм самоассоциации жидкости, а, следовательно, и структуру формируемого в тонких слоях ПФС.

Кроме того, свой вклад в физико-химические характеристики ПФС различных органических соединений вносят также и другие силы: электростатические (первичные и вторичные), кооперативные, отталкивающие (Паули), дисперсионные, π -резонансные и перенос заряда. По этой причине квантовохимическое моделирование подобных систем представляет собой сложную задачу [166–170], для выполнения которой подходят пост-модификации метода Хартри-Фока с учётом электронной корреляции (в частности, МП2, где энергия корреляции вычисляется как разница между энергией по теории возмущений Мёллера-Плессета второго порядка и энергией, оценённой по Хартри-Фоку [171,172]), а также методы ТФП [171,173,174].

Например, B3LYP – это наиболее часто используемая версия гибридного функционала [130,175,176], то есть приближения к функционалу обменно-корреляционной энергии в ТФП,

совмещающего в себе часть точного обмена из теории Хартри-Фока с остальной обменно-корреляционной энергией из других источников, название которой расшифровывается как «Бекке, 3-параметрический, Ли-Янг-Парр». Подобные методы ТФП учитывают обменные вклады корреляционных взаимодействий в электронную энергию, достаточно хорошо предсказывают конфигурацию системы, дипольные моменты и частоты нормальных колебаний [177], но при этом требуют меньших вычислительных ресурсов [131,178,179].

Однако, поскольку потенциал B3LYP не учитывает вклад дисперсионных сил Лондона, для корректных расчётов исследуемых супрамолекулярных систем с учётом взаимодействий на больших расстояниях необходимо также привлечение эмпирических коррекций дисперсии (например, GD3BJ – наиболее актуальная версия поправок на дисперсионные взаимодействия, использующая оригинальную функцию демпфирования D3, а также демпфирование Беке-Джонсона [133], предложенная Гримме [180,181]). При такой конфигурации вычисленные результаты оптимизации геометрии являются наиболее приближенными к экспериментальным данным [128,129,182].

Ещё один вклад в образование водородной связи может вносить так называемый «кооперативный» эффект (рисунок 1.21, d). Эту «кооперативность» можно определить как одновременное возникновение двух или нескольких взаимодействий, суммарный эффект от которых оказывается сильнее, чем совокупность тех же взаимодействий, происходящих по отдельности. Примером может быть усиление взаимодействия между σ - и π -электронными системами. Другая форма кооперативности встречается в олигомерах с $n > 2$, где водородная связь сильнее, чем в димерах. Эти кооперативные эффекты играют важную роль в химии, биологии и материаловедении и подробно исследовались в работе [183]. Высокий вклад кооперативных взаимодействий был обнаружен в формамиде, водородные связи в молекулярных цепочках которого в 2,5 раза сильнее, чем в димере [184]. Энергия водородной связи изменяется менее существенно в середине цепи и при её удлинении. Так как прочность водородной связи зависит и от длины цепи, и от её положения в этой цепи, автор работы [184] приходит к выводу, что моделировать подобные супрамолекулярные системы простыми парными взаимодействиями между отдельными участниками водородного связывания некорректно. И, действительно, аналогичные кооперативные эффекты были обнаружены в 4-пиридоновых цепях [185], а также наблюдались при образовании связей ($C-H \cdots O$). В работе [186] было установлено, что для некоторых систем энергия отдельных водородных связей увеличивается на 57% при переходе от димера к бесконечной цепи.

Отталкивание Паули (*англ.* Pauli repulsion) определяется как отталкивающие взаимодействия между заполненными орбиталями мономера (рисунок 1.21, e), которое возникает

из-за того, что электроны с одинаковым спином не могут находиться в одной и той же точке пространства. Соблюдение принципа Паули приводит к уменьшению электронной плотности вокруг атома водорода, что объясняет химический сдвиг ^1H в слабое поле при образовании водородной связи [187].

Было показано, что отталкивание Паули имеет решающее значение для правильного описания прочности и длины водородной связи. Как было обнаружено в работе [188], только энергия обменного отталкивания возрастает при искажении угла, а отсюда следует, что оно и является движущей силой ориентации водородной связи в этих системах. Аналогичный результат был получен и для почти линейной связи ($\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$) димера воды. Было показано, что эта линейность возникает из-за взаимодействия между электростатическим взаимодействием и отталкиванием Паули. В работе [189] было продемонстрировано, что отталкивание Паули может быть решающим фактором при образовании водородной связи. Так, было обнаружено, что несовпадающая пара оснований ДНК – GG, связана значительно сильнее, чем CC (где G – гуанин, а C – цитозин), хотя последний имеет более благоприятные электростатические и орбитальные взаимодействия. Более высокая устойчивость для GG полностью соответствует представлениям об отталкивании Паули, так как для GG вклад данного отталкивания значительно меньше, чем для CC (рисунок 1.22) [116].

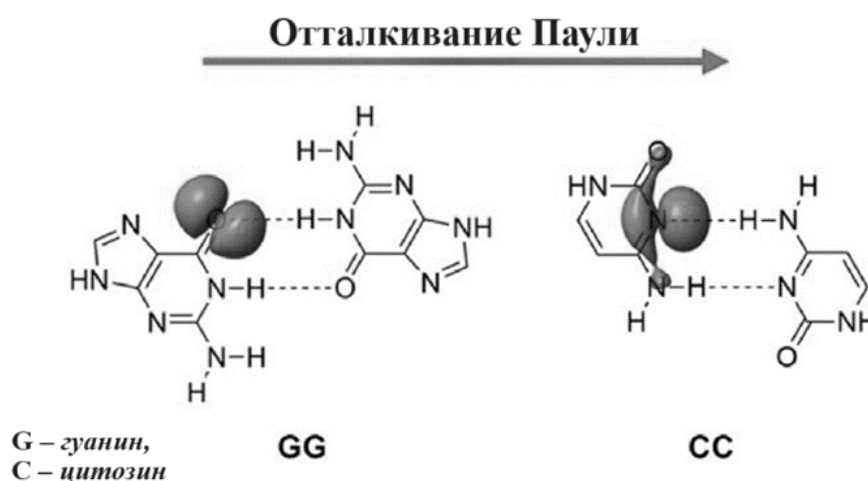


Рисунок 1.22 – Одиночная пара на N лучше согласована со связью $\text{H}\cdots\text{N}$, что приводит к большему отталкиванию Паули в CC по сравнению с GG, [116]

Дисперсионные взаимодействия (рисунок 1.21, f) также могут вносить существенный вклад в образование водородной связи. Дисперсия определяется как взаимодействие между

временными диполями, которые возникают из-за коррелированного (совместного) движения электронов между двумя мономерами, образующих водородную связь. Дисперсионные взаимодействия важно учитывать для корректного моделирования в рамках методов ТФП оптимизированных геометрических и энергетических свойств водородных связей в больших системах [58,174,179–182,190]. Дисперсионные взаимодействия зависят от размера, формы и относительного расстояния объединённых водородной связью фрагментов [191–193].

В некоторых случаях дисперсионные взаимодействия могут определять тенденцию силы водородного связывания. Это было показано при изучении димеров $(\text{XOH})_2$ с $\text{X} = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, \text{Bu}$ и др. [192]. Было обнаружено, что энергия взаимодействия между двумя водород-связанными мономерами повышается на 58% при переходе от наименьшего димера $(\text{H}_2\text{O})_2$ к самому объёмному $(t\text{-BuOH})_2$ (рисунок 1.23). Необходимо также отметить, что данная тенденция меняется в противоположную сторону в том случае, если не учитывается дисперсионное взаимодействие между алкильными заместителями. Это свидетельствует о том, что энергия дисперсии может иметь решающее значение для корректного моделирования водородной связи.

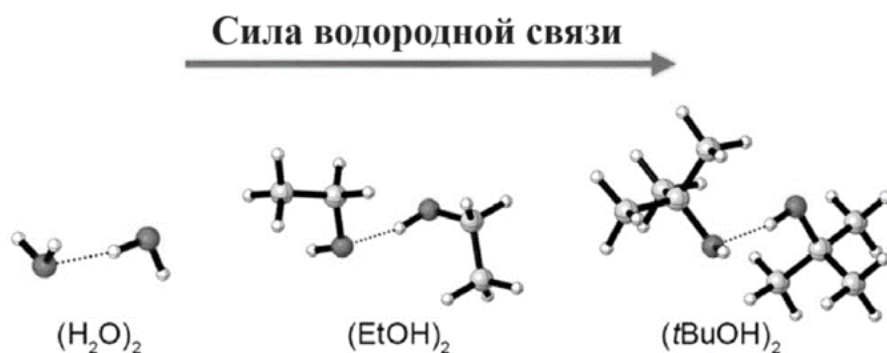


Рисунок 1.23 – Энергия водородных связей повышается при увеличении объёма димера, [116]

1.4 Методы ИК-спектроскопии в исследовании переходных молекулярных систем

ИК-спектроскопия, которая отличается высокой чувствительностью и селективностью, позволяя отслеживать любые изменения физико-химических характеристик вещества по его характеристическим газовым и жидкостным спектральным полосам, является одним из наиболее перспективных методов исследования фазовых превращений в целом и линии сосуществования газа и жидкости в частности. На рисунке 1.24 представлена область валентных колебаний О–Н в

ИК-спектре чистой H_2O при 673 К: синий спектр получен МД-моделированием H_2O при заданной плотности $1,5 \times 10^{-3}$ г/мл, оранжевый спектр соответствует изолированной молекуле H_2O и может быть разложен на антисимметричные и симметричные валентные колебания (фиолетовый и зелёный); на схеме главным осям e_b и e_c соответствуют дипольные моменты перехода (пунктир); наличие и отсутствие пика в точках ω_a и ω_s , соответственно, объясняется классической динамикой вращения асимметричной вершины изолированной молекулы H_2O [50].

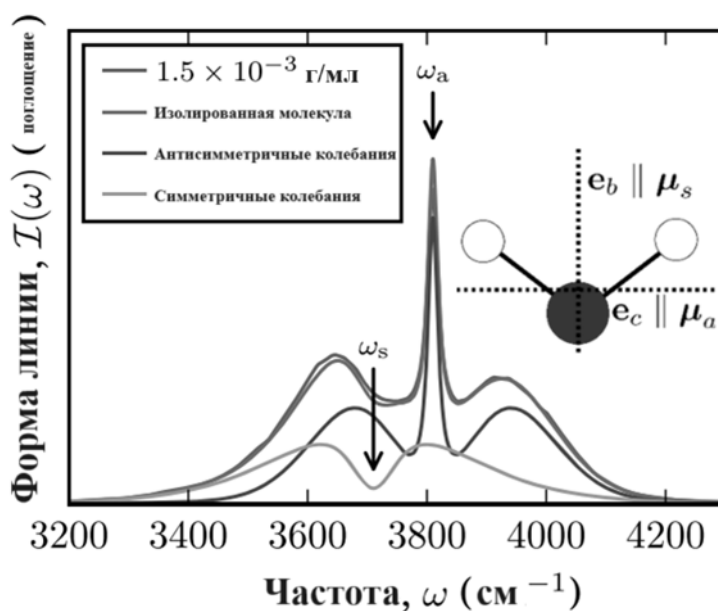


Рисунок 1.24 – Область валентных колебаний О–Н в ИК-спектре H_2O при 673 К, [50]

С применением методов ИК-спектроскопии ПФС исследуются не только для сверхкритических и близких к ним, но также и для стандартных условий – в тонких слоях органических жидкостей. Это обусловлено 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 Р-, 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 [194–196]. Таким способом ПФС могут быть экспериментально

зафиксированы для ЧХУ, хлороформа, бромформа, йодметана, бензола, ацетонитрила и для некоторых других органических соединений, которые при определённых условиях за счёт структурных изменений в пространственном распределении молекул жидкости формируют ПФС, по своим характеристикам во многом сходные с ранее рассмотренными флюидными [96,197]. Подобные тонкие слои могут быть сгенерированы, например, в спектральной ячейке переменной толщины (далее – ЯПТ) при сжатии (см. Экспериментальную часть). В полученном ИК-спектре тонкого (сжатого) газообразного слоя в некоторых случаях одновременно наблюдаются полосы газа и полосы жидкости.

Конечный результат, как было установлено, зависит не от термодинамических характеристик вещества, а только от его способности образовывать кластеры различных форм и вступать в супрамолекулярные взаимодействия [85]. Было также отмечено, что наблюдаемый эффект не может быть следствием конденсации и испарения вещества внутри ячейки при сжатии и расширении, поскольку для записи спектра реальной жидкости сопоставимой интенсивности необходим достаточно большой объём сконденсировавшейся капли, который может быть зафиксирован визуально, а спектр реального газа подобной интенсивности можно получить только в большом объёме газовой кюветы при минимальной толщине слоя 200 мм [91,198].

С учётом вышесказанного, наблюдаемые в органических системах при стандартных условиях состояния были охарактеризованы как псевдо-газ и псевдо-жидкость по аналогии с СКФ, где фиксируются не газовая и жидкая фазы как таковые, а перемешанные в тонком слое флюида кластеры с соответствующими им физико-химическими свойствами (см. рисунок 1.7). Это подтверждается и тем, что полученные с использованием описанной далее (см. Экспериментальную часть) методики ИК-спектры представляют собой именно комбинацию отдельных газовых и жидкостных полос, а не перекрывающие друг друга спектры газа и жидкости (см. рисунок 1.10). Следовательно, в тонких (сжатых) слоях формируется устойчивое фазовое состояние на линии сосуществования газа и жидкости (см. рисунок 1.8). Это состояние является переходным между газом и жидкостью и поэтому обладает смешанными спектральными характеристиками, которые нельзя однозначно отнести ни к газу, ни к жидкости (см. рисунок 1.10, спектр 2). Кроме того, ПФС органических жидкостей в тонких слоях напоминает СКФ ещё и в том, что незначительное изменение давления, которое происходит при ручном сжатии и расширении негерметичной ЯПТ, существенно влияет на плотность слоёв и приводит к фиксируемым в ИК-спектре фазовым переходам от псевдо-газа к псевдо-жидкости и наоборот. Для некоторых систем аналогичные превращения наблюдаются также и при нагреве ЯПТ. Поскольку именно это свойство в случае СКФ обуславливает перспективность их использования в качестве растворителей и реакционных сред, то для рассматриваемых органических систем оно

может представлять как фундаментальную, так и прикладную значимость. Несмотря на явные преимущества применения СКФ в лабораторных задачах, промышленное использование данной технологии зачастую оказывается экономически невыгодным, поэтому ей необходима более энергоэффективная альтернатива [199]. В принципе, СКФ, являясь активным ПФС, может быть эффективен и в каталитических процессах; однако исследования в данном направлении на сегодняшний день ещё не проводились [200–202]. Связано это с тем, что высокая стоимость сверхкритических технологий может быть оправдана лишь в тех случаях, когда их использование обеспечивает высокую экологичность производства – а таким требованиям соответствуют лишь немногие простейшие соединения, как, например, вода или диоксид углерода, не проявляющие каталитических свойств [203,204]. В отличие от них, ПФС органических растворителей в перспективе, вероятно, могут быть предложены в качестве компонента более энергоэффективных каталитических процессов синтеза и переработки. Это, в частности, обусловлено тем, что генерируемые тонкие слои ПФС органических растворителей, находясь в газообразном состоянии, одновременно проявляют и свойства жидкости, поэтому при заполнении реакционной среды они могут, самоассоциируясь как жидкость, стабилизировать либо, наоборот, активировать систему, при этом, как газ, не препятствовать процессу химического синтеза [92,93,205,206].

Проведённый аналитический обзор литературы показывает, что ПФС – это междисциплинарное понятие, которое может относиться к различным гетерогенным и гомогенным системам, в нормальных и сверхкритических условиях. В широком смысле ПФС подразумевает любую однородную динамическую систему, в которой при незначительном внешнем воздействии либо при отсутствии такового происходят непрерывные и обратимые трансформации надмолекулярной структуры соединения, сопровождающиеся молекулярной агрегацией и самоассоциацией, что обуславливает её особые физико-химические характеристики и высокую активность (в том числе каталитическую).

В узком смысле ПФС может использоваться по отношению к сложным динамическим супрамолекулярным системам, формирующимся в тонких слоях (чаще всего вблизи твёрдой поверхности) и включающим в себя молекулярные кластеры разного размера, соответствующие различным фазовым состояниям и отличающиеся по своим физико-химическим характеристикам (например, псевдо-газ и псевдо-жидкость в сверхкритическом флюиде или комплексы-кластеры-наночастицы в катализе «коктейльного» типа), которые не являются статичными и постоянно превращаются из одной формы в другую, и, таким образом, соотношение этих молекулярных кластеров в системе непостоянно и изменяется даже при незначительном внешнем воздействии.

Как показывает проведённый анализ, наибольший интерес в рамках рассматриваемой темы представляют органические системы, поскольку их межмолекулярные взаимодействия являются

совокупностью вкладов многих различных сил и в целом недостаточно изучены, а ПФС, которые формируются исключительно за счёт подобных взаимодействий, являются уникальной возможностью для их гибридного исследования теоретическими (квантовохимическими) и экспериментальными (спектральными) методами, что расширяет представления о фазовых превращениях в органических системах.

Несмотря на большой объём представленных сведений, в литературе отсутствуют универсальные методы генерирования, фиксации и выявления структуры ПФС для органических молекул. Во многих случаях природа образования тонких слоёв и ПФС для таких систем не изучена, а особенности их формирования и превращений вблизи твёрдой поверхности не установлены.

Отсюда вытекает обоснованность поставленных основных задач диссертации:

1. Разработать методику генерирования и контроля образования систем с переходными фазовыми свойствами для некоторых органических жидкостей при обычных условиях вблизи твёрдой поверхности с возможностью регулировать условия их формирования.
2. Подобрать и выявить ИК-спектральные характеристики в жидкой и газовой фазах органических жидкостей, образующих ПФС в тонких слоях при нормальных условиях.
3. Установить физико-химические факторы, влияющие на формирование ПФС при нормальных условиях в рассматриваемых системах.
4. Выявить влияние изменений температуры и давления при генерировании системы на соотношение газо-жидкостных свойств в исследуемых системах методами ИК-спектроскопии.
5. Установить влияние образования ПФС вблизи твёрдой поверхности на изменение свойств конденсированных систем в тонких слоях.
6. Обосновать модель формирования структуры ПФС на основании результатов ИК-спектральных экспериментов и квантовохимических расчётов.

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ГЕНЕРИРОВАНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ТОНКИХ СЛОЁВ

В этой Главе 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 программного комплекса «GAUSSIAN».

2.1 Объекты 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 ключевую роль в формировании структуры ПФС.

2.1.1 Хлоралканы

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, хлороформ (трихлорметан), ЧХУ (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 [92,93,197].

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 [207]. Они представляют интерес также и потому что атом водорода в хлорсиланах заряжен отрицательно, и в кластерах может существовать водородная связь $\text{Si}^{\delta+}\cdots\text{H}^{\delta-}$. Кроме того, в этих соединениях наблюдается сильное разделение зарядов на связи $\text{Si}^{\delta+}\rightarrow\text{Cl}^{\delta-}$, 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 [207]. Обсуждение результатов, полученных для этих соединений, рассмотрено далее в Главах 3 и 4.

2.1.2 Полярные жидкости

Вторая группа объединяет представителей различных классов полярных органических жидкостей: трибромметан (бромформ), 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 [208].

2.1.3 Соединения с ароматическими свойствами

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 ПФС, имеют π -механизм с пространственной структурой, состоящей из «стопок» π -комплексов [62,209].

2.2 Методики генерирования тонких слоёв на твёрдой поверхности

Экспериментальные методы, использовавшиеся в ходе выполнения настоящей работы, включали в себя исследование веществ на высокочувствительных ИК Фурье-спектрометрах «ФСМ 1202» производства «ИНФРАСПЕК» и «IR Affinity1» производства «Shimadzu» (рисунок 2.1), в диапазоне $500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ с разрешением 2 см^{-1} , 60 сканированиями, что является стандартным набором параметров для исследования рассматриваемых классов соединений [91], а в ряде случаев – также и на сканирующем электронном микроскопе Merlin Carl производства «Zeiss» с использованием детектора вторичных электронов при энергии ускорения электронов 5–10 кВт, на держателе с проводящей углеродной липкой лентой, с покрытием образца плёнкой Au/Pd толщиной 3 нм методом магнетронного распыления Q150R S производства «Quorum» для компенсации заряда, индуцированного электронным пучком.

Использование ИК-спектральных методов было обусловлено тем, что рассматриваемые соединения имеют характеристические колебательные полосы в ИК-спектральном диапазоне, которые могут быть надёжно отнесены не только к конкретному веществу, но и к его фазовому состоянию [197,208,209]. Кроме того, использованные в экспериментах ИК Фурье-спектрометры являются высокочувствительными и позволяют фиксировать даже малые количества вещества. Использование электронной микроскопии было обусловлено тем, что данный метод позволяет

зафиксировать присутствие инкапсулированной жидкости в тонком твердофазном слое вещества и тем самым подтвердить данные ИК-спектроскопии для соединений, ПФС которых могут быть исследованы в твёрдой фазе при нормальных условиях (например, для хлорсиланов) [207].

Вышеописанные ПФС формируются в тонких слоях органических систем, поэтому для их образования необходимо испарение жидкой фазы вещества в закрытый объём оптической ячейки, где вблизи поверхности окон и происходит концентрирование тонких слоёв молекулярных кластеров, что подтверждается как экспериментальными наблюдениями, так и теоретическими квантовохимическими расчётами. Для создания необходимых условий для генерирования таких тонких слоёв необходимо обеспечить быстрое испарение жидкого вещества внутрь оптической ячейки.

В случае органических растворителей температура кипения которых близка к комнатной (например, ЧХУ, который имеет $T_{кип} = 76,75^{\circ}\text{C}$), для продуктивного испарения необходимо только использование разветвлённой поверхности (например, нескольких смоченных жидким ЧХУ ваток) или выдавливание капель жидкости из-под прокладки, без каких-либо дополнительных воздействий.

В случае труднолетучих соединений, скорость испарения которых незначительна при стандартных условиях (например, тетрахлорэтана, который имеет $T_{кип} = 146,7^{\circ}\text{C}$, то есть почти в два раза выше, чем ЧХУ), требуется дополнительный нагрев. Кроме того, некоторые из рассматриваемых соединений не могут быть исследованы в атмосфере воздуха – в частности, хлорсиланы, мгновенно окисляющиеся со взрывом. В связи с вышесказанным исследование приведённых групп соединений потребовало разработки различных методик генерирования тонких слоёв, которые перечислены далее.

2.2.1 Испарение в ячейку переменной толщины и количественный ИК-анализ

Данная методика (I) применялась для большинства исследуемых соединений (дихлорметан, хлороформ (трихлорметан), ЧХУ (тетрахлорметан), йодметан, бензол, тиофен и фуран). Используемая в данной методике ЯПТ представляет собой жидкостную оптическую ячейку с возможностью ручной регулировки внутреннего расстояния между оптическими окнами из бромида калия (KBr) в диапазоне от 0,1 до 6 мм производства «Perkin-Elmer» [210,211] в авторской модификации для использования в ИК Фурье-спектрометрах «ФСМ 1202» производства «ИНФРАСПЕК» и «IR Affinity1» производства «Shimadzu». Ячейка имеет два отверстия, в которые могут вставляться воронки из нержавеющей стали (рисунок 2.1, 1) или тефлоновые заглушки (рисунок 2.1, 2).

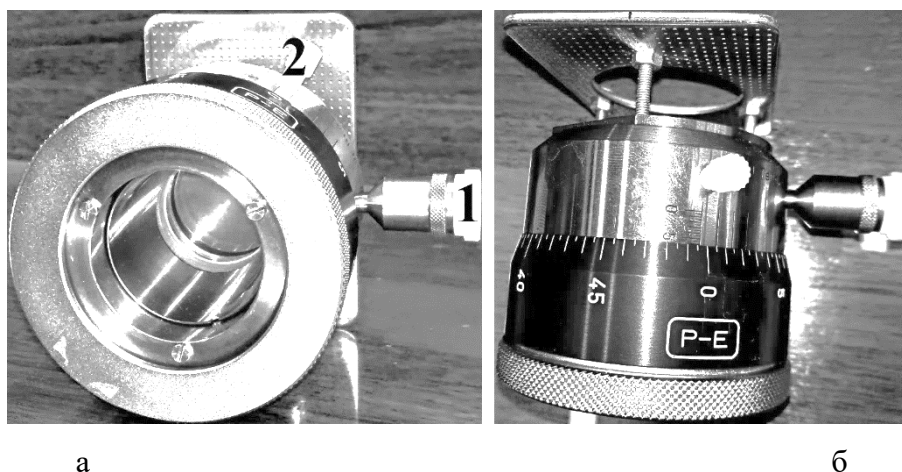


Рисунок 2.1 – Общий вид ЯПТ спереди (а) и сверху (б): 1 – воронка, 2 – заглушка

С помощью пинцета из ваток выжимается лишняя жидкость, после чего ватки помещаются внутрь воронки (рисунок 2.2, в), которая далее закрывается снаружи тefлоновой заглушкой для воронки (рисунок 2.2, г) и вставляется в ЯПТ в горизонтальном положении (рисунок 2.2, д). Второе отверстие в это время закрыто обычной тefлоновой заглушкой (рисунок 2.2, д).

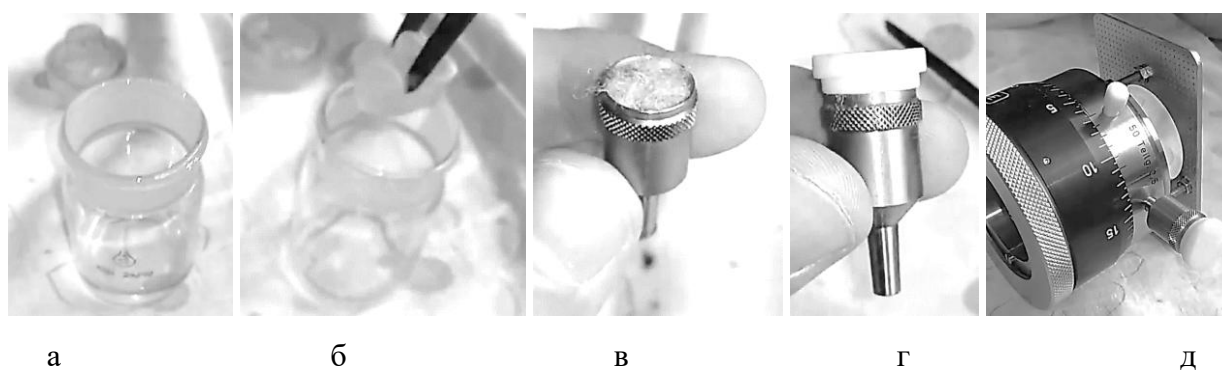


Рисунок 2.2 – Методика I по шагам (а–д)

Далее в течение определённого промежутка времени происходит испарение вещества из воронки во внутреннее пространство ячейки. Данный промежуток времени сильно варьируется и составляет от 2 до 70 часов для разных веществ, в зависимости от их летучести и, соответственно, времени, необходимого для формирования тонкого слоя с ПФС. Для наблюдения за процессом испарения ЯПТ помещается в подставку для кювет ИК-спектрометра. Процесс испарения в этой и последующих методиках (I–IV) контролировался ИК-спектральным методом.

В таблице 2.1 представлены значения температуры кипения $T_{кип}$, равновесного давления насыщенных паров p (здесь и далее значения равновесного давления насыщенных паров приведены для комнатной температуры 25°C) и времени формирования тонкого слоя t , зафиксированное ИК-спектральным количественным анализом для исследуемых веществ в рамках методики I.

Таблица 2.1 – Температура кипения $T_{кип}$, равновесное давление насыщенных паров p и время формирования тонкого слоя t исследуемых веществ в рамках методики I

Органическая жидкость	$T_{кип}$, °C	$p \cdot 10^4$, Па	t , ч
Дихлорметан	40	5,8	26
Трихлорметан (хлороформ)	62	2,6	12
Тетрахлорметан (ЧХУ)	76,7	1,5	2
Йодметан	42,5	5,4	3
Бензол	80	1,3	50
Тиофен	84	1,1	70
Фуран	31,5	8,0	60

При достижении необходимой концентрации испарений в ячейке воронка отсоединялась и вместо неё отверстие закрывалось заглушкой. Затем несколько раз осуществлялось последовательное сжатие-расширение внутреннего пространства ячейки, после чего записывался спектр (*шаг 1*). В некоторых случаях *шаг 1* повторялся 2–3 раза.

Важно отметить, что изменение внутреннего давления в ЯПТ при сжатии было небольшим, поскольку данная ячейка не является герметичной, однако в то же время приводило к изменению фазовых характеристик тонких слоёв, и в результате вместо спектра газа в ИК-диапазоне наблюдался спектр ПФС, совмещающий в себе характеристические колебательные полосы газовой и жидкой фаз вещества. При этом полученный спектр также не мог и являться результатом конденсации, так как, во-первых, изменение давления, как описано выше, было незначительным, во-вторых, для снятия спектра жидкости необходимо такое её количество, которое было бы визуально различимо в прозрачной ячейке, в-третьих (и данный аргумент следует считать основным), полученный спектр представлял собой не наложение друг на друга спектров газовой и жидкой фазы (как было бы в случае конденсации), а именно комбинацию трансформированных полос, относящихся либо к одной, либо к другой фазе.

Следующая стадия эксперимента включала в себя запись спектра образца в открытой ЯПТ, без заглушек (*шаг 2*). Было зафиксировано, что при кратковременном отсоединении заглушек, когда ячейка оставалась открытой в течение 40–60 секунд (пока происходила запись спектра), структура тонких слоёв внутри сохранялась в практически неизменном виде, что подтверждалось полученными ИК-спектральными данными. Это свидетельствует об относительной стабильности формирующихся ПФС, не зависящей от внутреннего давления в газо-жидкостной системе органических соединений.

В ряде случаев после *шага 2* снова повторялись действия из *шага 1* (*шаг 3*), и затем спектры, записанные после *шага 1* и *шага 3*, сравнивались между собой. При этом соединения с наиболее стабильными ПФС, такие как ЧХУ [197], демонстрировали хорошую воспроизводимость результатов. По окончании эксперимента ЯПТ оставлялась с открытыми отверстиями на 1–48 часов до полного исчезновения следов вещества из ячейки, что также контролировалось при помощи высокочувствительных ИК-спектральных методов.

2.2.2 Испарение между оптическими окнами

Данная методика (II) применялась для сравнительного анализа испарения образцов 1,2-дихлорэтана, ацетона, ацетонитрила и метанола при разных условиях испарения. Она применялась для этих систем при равновесном давлении паров при температуре 20–22°C. Аналогичная методика (III) использовалась при нагревании ячейки до 50–70°C, если это было необходимо для достижения результата (см. подраздел 2.2.3).

Использование методики I, II или III зависело от летучести жидкости и времени формирования тонкого слоя (см. таблицы 2.1–2.3). Испарение осуществлялось в разборной ИК-спектральной ячейке производства «ИНФРАСПЕК», которая представляет собой два оптических окна из KBr или ZnSe с тефлоновой прокладкой (толщиной от 0,1 до 2 мм) между ними, которые монтируются в металлический держатель.

В предложенном методе небольшое количество жидкого компонента равномерно распределялось по краю поверхности одного из оптических окон (рисунок 2.3, а, нижнее окно 1) вдоль периметра окружности, чтобы исключить попадание капель жидкости в оптическое направление источника излучения (рисунок 2.3, 4). Применяемый ИК-спектральный метод позволял надёжно установить отсутствие жидкости в зоне оптических измерений. Очевидно, что спектр равновесной газовой фазы не может быть записан при таком малом расстоянии между оптическими окнами. Поэтому спектр ПФС может быть зафиксирован, идентифицирован и исследован в рамках описанного эксперимента.

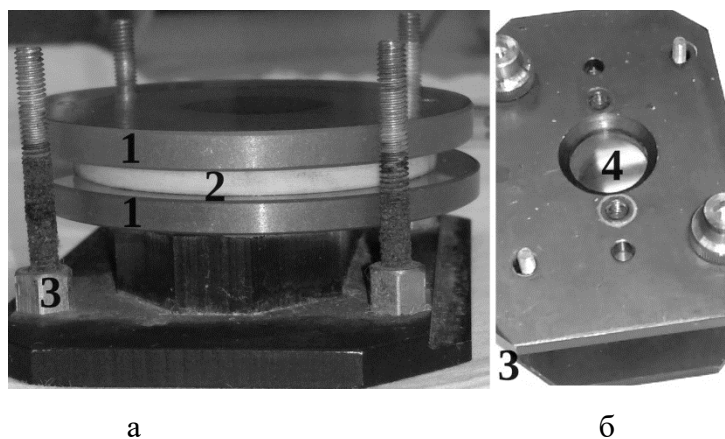


Рисунок 2.3 – Общий вид разборной ячейки сбоку (а) и сверху (б): 1 – оптическое окно (CsI), 2 – прокладка, 3 – держатель, 4 – зона прохождения ИК-луча

После распределения жидкости по краю нижнего окна 1 (рисунок 2.3, а), зафиксированного в горизонтальном положении (для предотвращения стекания капель жидкости в зону оптического луча) на него устанавливается прокладка таким образом, чтобы жидкость осталась под прокладкой (рисунок 2.4, б).

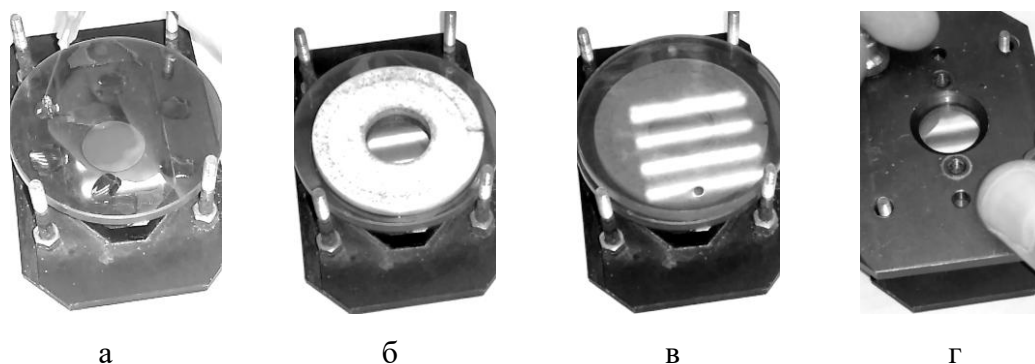


Рисунок 2.4 – Методика II по шагам (а–г)

Затем нижнее окно с прокладкой накрывалось сверху вторым окном (рисунок 2.4, в). Далее оба окна с помещённой между ними прокладкой фиксировались в металлическом держателе (рисунок 2.4, г). После этого разборная ячейка устанавливалась в кюветное отделение ИК-спектрометра, и записывался первый спектр (*шаг 1*). Анализ этого спектра должен подтверждать

факт того, что в зону оптического луча попадает не исходная жидкость, а образующийся при её испарении тонкий слой с газо-жидкостными свойствами.

Так, отсутствие в спектре характеристических полос жидкой фазы вещества служило надёжным подтверждением отсутствия жидкости в зоне прохождения оптического луча. Через 15 минут после *шага 1* записывался второй спектр (*шаг 2*), по прошествии ещё 15 минут – третий спектр (*шаг 3*), и так далее, пока относительная интенсивность концентрационно-чувствительных полос не переставала расти (в соответствии с изложенной выше методикой количественного ИК-спектрального анализа). В таблице 2.2 представлены значения температуры кипения $T_{кип}$, равновесного давления насыщенных паров p и времени формирования тонкого слоя t для исследуемых веществ в рамках методики II.

Таблица 2.2 – Температура кипения $T_{кип}$, равновесное давление насыщенных паров p и время формирования тонкого слоя t исследуемых веществ в рамках методики II

Органическая жидкость	$T_{кип}$, °C	$p \cdot 10^4$, Па	t , ч
1,2-дихлорэтан	83,5	1,1	2
Ацетон	56	3,1	3
Ацетонитрил	81,6	1,2	4
Метанол	64,7	1,7	3,5

Эксперимент показывает, что исследованные ПФС имеют больше общего с газовой фазой вещества, так как равномерно заполняют всё пространство между прокладкой. Подобная закономерность наблюдалась и в случае с ЯПТ (см. подраздел 2.2.1 выше) при расширении и сжатии внутреннего пространства ячейки. Был также разработан модифицированный вариант методики (II) с дополнительным нагревом (методика III), который позволяет генерировать ПФС некоторых труднолетучих органических соединений, которые не удавалось быстро зафиксировать при использовании методик (I) или (II).

2.2.3 Испарение между оптическими окнами с нагревом

Данная методика (III) применялась в случае испарения образцов с низкой летучестью при комнатной температуре: трибромметана, 1,2-дихлорпропана, 1,1,2-трихлорэтана и пиридина. Она полностью повторяет алгоритм предыдущей методики (см. рисунок 2.4, а–г) с дополнительной стадией (рисунок 2.5, в) предварительного нагрева образца до температуры 50–70°C (рисунок 2.5, а–б).



а

б

в

Рисунок 2.5 – Технический фен, использовавшийся в методике III, вид сбоку (а) и спереди (б), нагрев ячейки (в): 1 – регулировка включения и температуры воздуха обдува, 2 – шнур питания, 3 – диффузор (сопло), 4 – разборная ячейка в собранном виде

Продолжительность нагрева в каждом случае зависела от индивидуальных характеристик исследуемого вещества, фазовое превращение которого контролировалось количественными ИК-спектральными методами, аналогичными тем, что были использованы в предыдущих методиках.

В таблице 2.3 представлены значения температуры кипения $T_{кип}$, равновесного давления насыщенных паров p , температуры $T_{фен}$ и времени нагрева для формирования тонкого слоя t , зафиксированное ИК-спектральным количественным анализом для исследуемых веществ в рамках методики III.

Таблица 2.3 – Температура кипения $T_{кип}$, равновесное давление насыщенных паров p , температура $T_{фен}$ и время нагрева для формирования тонкого слоя t исследуемых веществ в рамках методики III

Органическая жидкость	$T_{кип}, ^\circ\text{C}$	$p \cdot 10^4, \text{Па}$	$T_{фен}, ^\circ\text{C}$	$t, \text{ч}$
Трибромметан	149,2	0,1	70	1
1,2-дихлорпропан	96	0,1	50	0,75
1,1,2-трихлорэтан	114	0,3	60	0,5
Пиридин	115,2	0,3	65	0,25

После нагрева образец охлаждался до комнатной температуры и записывался его спектр (шаг 1). Через 45–60 мин кювета нагревалась повторно, и в процессе нагрева записывался второй спектр (шаг 2). Далее образец вновь охлаждался до комнатной температуры и записывался

последний спектр (*шаг 3*). В целом наблюдаемая динамика образования (и разрушения) ПФС повторяла описанную выше (см. подраздел 2.2.2), с тем отличием, что скорость испарения в данном методе была значительно повышена по сравнению с методикой II, не использующей нагрев (см. таблицу 2.2).

Сравнительный анализ справочных фазовых характеристик органических жидкостей (к которым относятся температура кипения $T_{кип}$ и равновесное давление насыщенных паров p), представленных в таблицах 2.1–2.3, и экспериментально зафиксированного для них времени формирования ПФС t в рамках каждой из использованных методик испарения (I–III) показывает, что зависимость между их летучестью и временем формирования ПФС отсутствует при любой методике испарения. Так, в рамках методики I (см. подраздел 2.2.1) можно сопоставить два соединения одного класса – ЧХУ (тетрахлорметан), который имеет $T_{кип} = 76,7^{\circ}\text{C}$ и $p = 1,5 \cdot 10^4$ Па, при этом относительно быстро ($t = 2$ ч) формируя высокоустойчивое ПФС [197], и дихлорметан с $T_{кип} = 40^{\circ}\text{C}$ и $p = 5,8 \cdot 10^4$ Па, который образует ПФС в 13 раз медленнее ($t = 26$ ч). При этом в соответствии с теоретическими данными дихлорметан, наоборот, должен иметь намного бóльшую летучесть, поскольку его температура кипения ниже почти в 2 раза, а давление насыщенных паров выше в 5 раз; кроме того, у дихлорметана меньшая молекулярная масса и меньшее количество атомов хлора в молекуле. То есть в данном случае зависимость времени формирования ПФС от летучести вещества либо отсутствует, либо является обратной. С другой стороны, если в рамках той же методики сравнить два других соединения, которые также являются представителями одного класса – пятичленных ароматических гетероциклов – тиюфен, имеющий $T_{кип} = 84^{\circ}\text{C}$ и $p = 1,1 \cdot 10^4$ Па, и фуран с $T_{кип} = 31,5^{\circ}\text{C}$ и $p = 8,0 \cdot 10^4$ Па, то зависимость времени формирования ПФС от летучести вещества, наоборот, оказывается прямой: фуран имеет меньшую молекулярную массу по сравнению с тиюфеном, его равновесное давление насыщенных паров при 25°C значительно выше, а температура кипения намного ниже – то есть он должен сильно превосходить тиюфен по летучести; и в соответствии с полученными результатами время формирования ПФС для фурана $t = 60$ ч меньше на 10 часов по сравнению с тиюфеном ($t = 70$ ч).

В рамках методики II (см. подраздел 2.2.2) исследовались 4 соединения-представителя разных классов, поэтому провести сравнение в рамках одного класса для данной методики нельзя, но можно сопоставить их предполагаемую летучесть (на основе их температур кипения, равновесных давлений насыщенных паров и молекулярных масс) с фактическим временем формирования ПФС t . Например, 1,2-дихлорэтан имеет $T_{кип} = 83,5^{\circ}\text{C}$, $p = 1,1 \cdot 10^4$ Па, молекулярную массу 98,96 г/моль и $t = 2$ ч, а ацетон имеет $T_{кип} = 56^{\circ}\text{C}$, $p = 3,1 \cdot 10^4$ Па, молекулярную массу 58,08 г/моль и $t = 3$ ч. То есть ацетон должен иметь намного бóльшую летучесть в связи с тем, что его температура кипения и молекулярная масса намного ниже, а

равновесное давление насыщенных паров выше, чем у 1,2-дихлорэтана, но при этом ацетон формирует ПФС намного дольше, и зависимость времени формирования ПФС от летучести вещества здесь либо отсутствует, либо является обратной. В то же время, если сравнивать в рамках той же методики два других соединения – ацетонитрил ($T_{кип} = 81,6^{\circ}\text{C}$, $p = 1,2 \cdot 10^4$ Па, молекулярная масса 41,05 г/моль и $t = 4$ ч) и метанол ($T_{кип} = 64,7^{\circ}\text{C}$, $p = 1,7 \cdot 10^4$ Па, молекулярная масса 32,04 г/моль и $t = 3,5$ ч), то для них зависимость времени формирования ПФС от летучести вещества является прямой: ацетонитрил в соответствии с большей температурой кипения и молекулярной массой и меньшим равновесным давлением насыщенных паров должен иметь меньшую летучесть по сравнению с метанолом, и время формирования его ПФС также оказалось дольше на полчаса. Отсутствие зависимости времени формирования ПФС от предсказываемой летучести вещества косвенным образом подтверждает выдвинутое ранее предположение о том, что ПФС нельзя однозначно отождествить с испарениями, то есть с газовой фазой вещества (см. подраздел 2.2.2 выше): ведь тогда более летучее соединение формировало бы ПФС быстрее, чем менее летучее во всех случаях, то есть зависимость времени формирования ПФС от теоретической летучести вещества была бы прямой. С другой стороны, ПФС не представляется возможным соотнести и с конденсированной фазой [92,93], поскольку в таком случае менее летучее соединение формировало бы ПФС быстрее, чем более летучее во всех случаях, то есть зависимость времени формирования ПФС от теоретической летучести вещества была бы обратной, так как менее летучие соединения требуют меньшего снижения температуры или увеличения давления для достижения значимой конденсации паров.

2.2.4 Испарение между оптическими окнами в атмосфере аргона

Данная методика (IV) применялась только для хлорсиланов, так как они подвергаются интенсивному и неконтролируемому гидролизу в присутствии даже самого малого количества атмосферной влаги, в результате чего образуется порошкообразная смесь окислов кремния. Так же как и предыдущая методика с нагревом (III), метод (IV) представлял собой модифицированную версию методики (II). Главным отличием от методики (II) является то, что весь процесс подготовки образцов осуществлялся в боксе, заполненном сухим аргоном, чистота которого (не менее 99,99%) была подтверждена методами хромато-масс-спектрометрии, как было указано выше. Кроме того, жидкие хлорсиланы наносились непосредственно из металлических контейнеров. Другим важным отличием от предыдущих методов (II–III) было то, что первые три шага в данном методе не предусматривали ни ИК-спектрального, ни какого-либо другого приборного мониторинга и нужны были лишь для предварительной подготовки образца; с другой стороны, дальнейший анализ образца проводился на протяжении намного большего промежутка времени по сравнению с предыдущими методами (I–III), а именно в течение месяца (30 дней =

720 часов), и осуществлялся он (в отличие от предыдущих методов) двумя способами: при помощи Фурье-ИК спектрометра и сканирующего электронного микроскопа (параметры которого были приведены выше), что позволило собрать обширные экспериментальные данные для сравнительного анализа газо-жидкостных и твёрдо-газо-жидкостных ПФС, причём под последними подразумеваются твёрдые плёнки с инкапсулированными внутри них газо-жидкостными ПФС [207].

После повторения основного алгоритма нанесения жидкого образца под прокладку в разборной кювете (см. рисунок 2.6, а–г), описанного выше в методе II (см. подраздел 2.2.2 выше), следующей была стадия предварительной обработки образца (по аналогии с предыдущим методом, см. подраздел 2.2.3 выше). Она включала в себя нахождение кюветы с образцом в боксе с аргоном в течение 10–15 минут (*шаг 1*), нахождение кюветы на воздухе в течение 10–15 минут (*шаг 2*) до визуального обнаружения тонкой прозрачной твёрдой плёнки образца на поверхности оптических окон KBr и последующая разборка кюветы (*шаг 3*). Оптические окна помещались в ИК-спектральный прибор для анализа по отдельности, и записывался спектр (*шаг 4*). Дальнейшие *шаги* включали в себя регулярные записи спектров образцов в течение 30 дней с 7-дневными и 9-дневным (перед последней записью) интервалами (*шаги 5–8*).

2.3 ИК-спектральное исследование структуры тонких слоёв на твёрдой поверхности

В качестве экспериментального подхода к контролю образования и выявлению структуры тонких слоёв был выбран метод ИК-спектроскопии в варианте измерения спектров с числовым преобразованием Фурье. 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. Особенности трансформации ИК-спектров органических жидкостей при измерении спектров в жидкой и газовой фазах, а также влияние межмолекулярных взаимодействий на характер этих изменений представлены на примере систем ЧХУ, хлороформа, йодметана и бензола. ИК-спектры органических соединений, устойчивых на воздухе, в жидкой фазе измерялись в слое образца между оптическими окнами из бромидка калия. Спектры паров этих систем в газовой фазе были получены по методике с использованием лабораторной установки, представленной на рисунке 2.6. Ротационный вакуумный насос Valve VRD-16 (11) создаёт вакуум в системе 1–3 Па, который регулируется с помощью клапана (4). Пары жидкости из ампулы с краном Гоуфера (13) подаются в газовую ячейку (9) с расстоянием между

оптическими окнами 100 или 60 мм, которая располагается в ИК спектрометре (12), через клапаны с тонкой регулировкой (5,6) и перекрывающие клапаны (1,2,3). Давление в системе контролируется мано-вакуумметрами (7, 8), а температура в ячейке – цифровым термодатчиком (14).

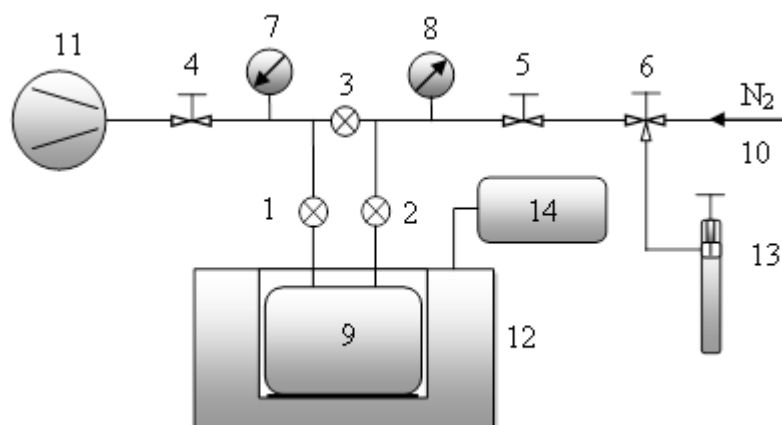


Рисунок 2.6 – Лабораторная установка измерения спектров паров органических жидкостей

В спектрах жидкого ЧХУ в области валентных колебаний C–Cl связи наблюдаются две перекрывающиеся полосы одинаковой интенсивности при 786 и 761 см^{-1} (рис. 2.7, слева). В соответствии с правилами отбора в ИК-спектре ЧХУ, имеющего симметрию T_d , должна наблюдаться только одна полоса.

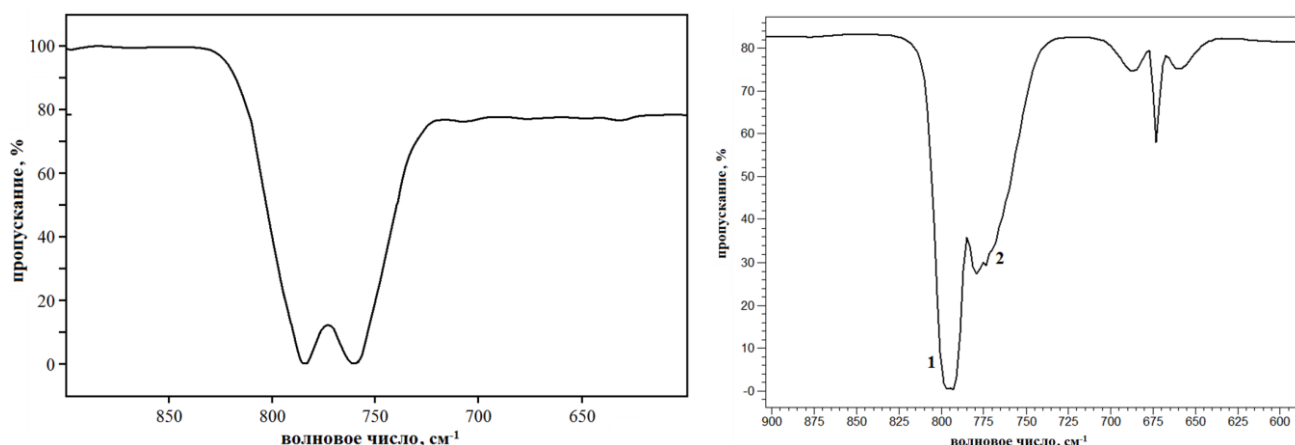


Рисунок 2.7 – ИК-спектры ЧХУ в области валентных колебаний C–Cl связи для жидкой фазы (слева) и для газовой фазы (справа)

Появление двух полос в спектре жидкого ЧХУ свидетельствует о понижении симметрии в молекулярной системе до C_{3v} (колебания типа симметрии A_1 и E) за счёт межмолекулярных

взаимодействий. В газовой фазе наблюдаются также две компоненты при 795 и 776 см^{-1} , но с различными контурами полос: высокочастотная составляющая (1) остаётся одиночной, как и в спектре жидкой фазы, в то время как другая (2) имеет сложный контур и состоит из нескольких компонент (рис. 2.7, справа). В высокочастотной области спектра хлороформа в жидкой фазе проявляются полоса при 3020 см^{-1} (валентное колебание С–Н связи) и полоса при 2401 см^{-1} с плечом при 2435 см^{-1} (рисунок 2.8, слева). В газовой фазе наблюдается поглощение в диапазоне $3100\text{--}2700$ и $2400\text{--}2200\text{ см}^{-1}$ (рис. 2.8, справа). В спектре паров хлороформа спектр 1 измерен при давлении паров 24 КПа, а спектр 2 – при давлении 8 КПа. Эти полосы смещаются при замещении атома водорода на дейтерий, а изотопный сдвиг во всех случаях близок к теоретически предсказанному значению (1.32–1.34).

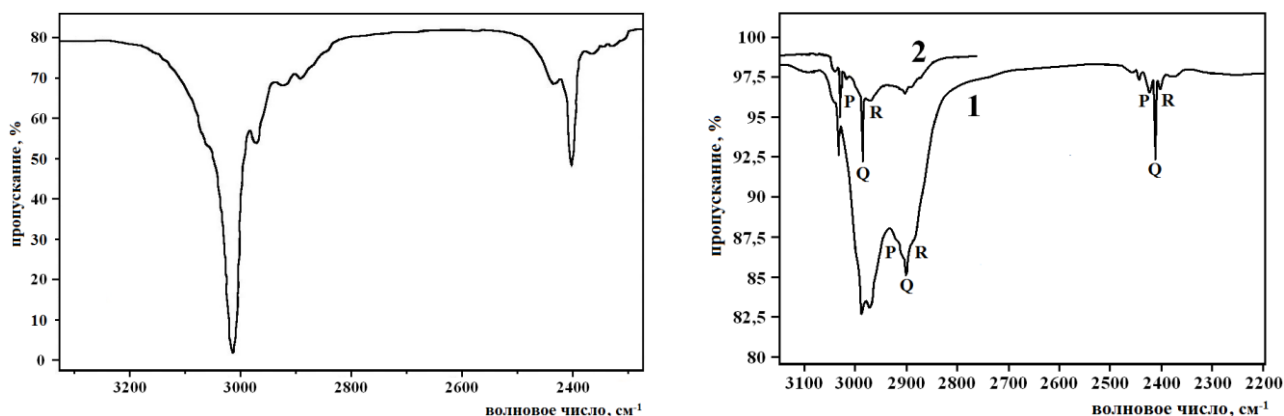


Рисунок 2.8 – ИК-спектр хлороформа в области валентных колебаний С–Н связи для жидкой фазы (слева) и для газовой фазы (справа)

В отличие от полос в жидком состоянии, полосы в газовой фазе состоят из трех компонент, соответствующим Р-, Q-, R-ветвям, характерным для спектров газов. Полосы в области $3100\text{--}2700\text{ см}^{-1}$ относятся к валентному колебанию С–Н связи. В то же время появление полос в области $2400\text{--}2200\text{ см}^{-1}$ и при 2401 см^{-1} с плечом при 2435 см^{-1} в спектре паров проявляется за счёт образования межмолекулярной водородной связи с переносом атома водорода.

В ИК-спектре йодметана в области деформационных колебаний фрагмента CH_2I , то есть углов HCH и HCI , при переходе от жидкой к газовой фазе наблюдается появление полос тонкой структуры, характерной для спектров газов, при 885 и 1427 см^{-1} (рисунок 2.9). Кроме того, наблюдается расщепление полосы при 1239 см^{-1} на две компоненты при 1240 и 1261 см^{-1} . Эффект расщепления полос в ИК-спектре обычно наблюдается при обратном переходе от газовой к конденсированной фазе за счёт перехода от точечной к пространственной симметрии.

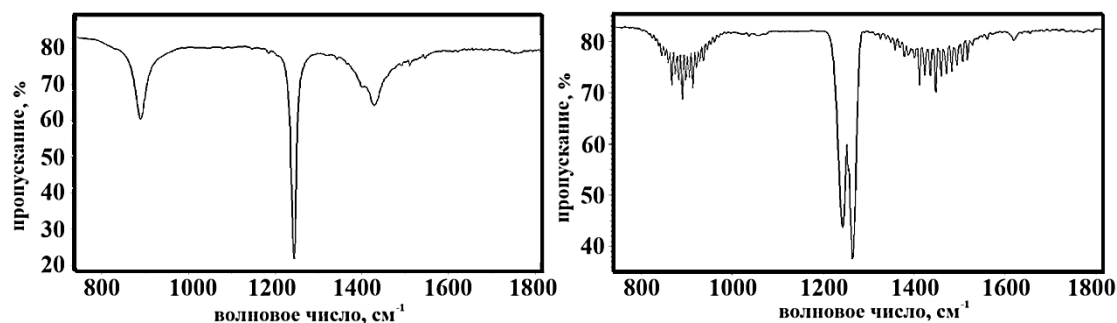


Рисунок 2.9 – ИК-спектр йодметана в области деформационных колебаний фрагмента CH_2I для жидкой фазы (слева) и для газовой фазы (справа)

В данном случае такие изменения могут быть связаны с особенностью межмолекулярных взаимодействий: в газовой фазе симметрия молекулы относится к группе C_{3v} , то есть в ИК-спектре должны проявляться две полосы колебаний симметрии A_1 и E . В то же время, в жидкой фазе за счёт смещения атома йода к соседней молекуле в молекулярных цепочках фрагмент CH_3 становится более плоским. За счёт этого эффекта интенсивность полосы A_1 может становиться существенно меньше, чем полосы симметрии колебаний E . Одновременно вклад деформации угла CHI в форму деформационных колебаний становится близким к нулю. В спектре жидкого бензола в области деформационных внеплоскостных колебаний связи CH при 674 cm^{-1} наблюдается интенсивная одиночная полоса, которая трансформируется при переходе к спектру паров в три компоненты, соответствующие трём ветвям газового спектра (P, Q, R), что, как и в других случаях позволяет идентифицировать спектры, относящиеся к разным фазам (рис. 2.10).

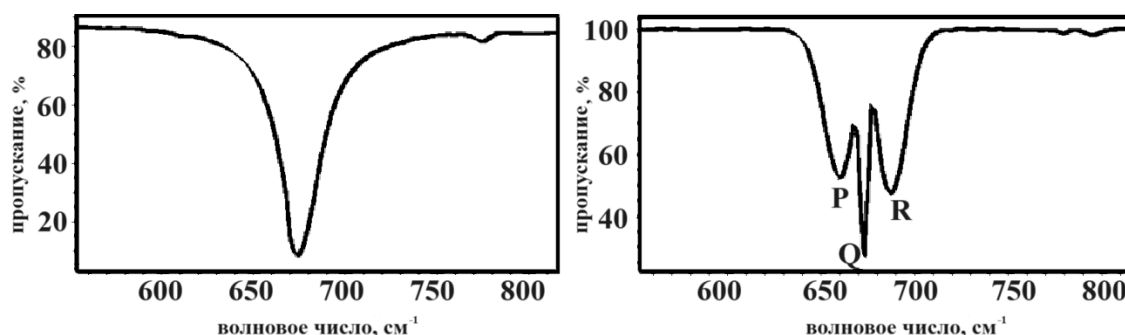


Рисунок 2.10 – ИК-спектр бензола в области деформационных внеплоскостных колебаний связи CH для жидкой фазы (слева) и для газовой фазы (справа)

В спектре бензола в среднечастотной (смешанное валентное колебание CC и CH связей) и в высокочастотной (валентное колебание CH связей) областях в жидкой фазе наблюдаются полосы,

проявление которых в спектре противоречит правилам отбора для плоского бензола. Для молекулы бензола полосы основных колебаний при 1815 и 1960 см^{-1} должны отсутствовать, а в области валентных C-H колебаний следует ожидать одной полосы симметрии E, в то время как в спектре жидкого бензола в этой области проявляются три полосы – при 3036, 3071 и 3091 см^{-1} . Полосы при 1815 и 1960 см^{-1} отсутствуют в спектре паров бензола, а полосы при 3036, 3071 и 3091 см^{-1} трансформируются в две расщеплённые полосы. В таком случае проявление этих полос может быть связано с образованием «стопок» бензола в конденсированной фазе. Таким образом, приведённые спектральные измерения показывают, что ИК-спектры рассмотренных органических жидкостей позволяют идентифицировать образование разных фазовых состояний и выявить общий характер межмолекулярных взаимодействий в системе.

Измерения ИК-спектров органических соединений, являющихся при обычных условиях газами, обычно проводят в ячейках с расстоянием между оптическими окнами 50 мм и более. Так, в спектрах этана, пропана и бутана в высокочастотной области 3200–2900 см^{-1} наблюдаются достаточно интенсивные полосы валентных колебаний C-H связей, интенсивность которых быстро снижается при уменьшении оптического расстояния. Далее, при расстоянии 20 мм между оптическими окнами, в пределах 1–40 КПа, то есть при давлениях, характерных для равновесных паров органических жидкостей, ИК-спектры практически не наблюдаются. Таким образом, наблюдение ИК-спектров в органических системах в ячейках с расстоянием между оптическими окнами 1–6 мм может относиться исключительно к образованию тонких слоёв с переходными газо-жидкостными свойствами на твёрдой поверхности.

2.4 Методы квантовохимических расчётов кластерных систем

Ниже будут описаны использованные методы квантовохимических расчётов электронного строения кластеров в рассмотренных системах с полной оптимизацией геометрии основного состояния молекул (а также расчётом частот нормальных колебаний) в рамках ТФП и МП2 [58,62,93,129,131,171,174,177,179,182,212] с применением «GAUSSIAN 16» [128,213,214]. В рамках ТФП применялся метод гибридного функционала «B3LYP» [130,175]. Как для ТФП, так и для МП2 использовались два базисных набора: «6-311G++(2d,2p)» [176] (для большинства соединений) и «LanL2MB» (для кластеров йодметана), с добавлением эмпирических поправок, доступных в программном комплексе и имеющих названия «Дисперсионные взаимодействия по Гримме с оригинальной функцией демпфирования D3» (*англ.* Grimme's dispersion with the original D3 damping function, *сокр.* GD3) и «Дисперсионные взаимодействия по Гримме с

демпфированием D3 и демпфированием Беке-Джонсона» (*англ.* D3 version of Grimme's dispersion with Becke-Johnson damping, *сокр.* GD3BJ) для учёта влияния дисперсии, причём последняя является наиболее актуальной доступной версией на сегодняшний день. Результаты расчётов с разными базисными наборами и поправками будут далее сопоставлены между собой и с экспериментальными данными.

2.4.1 Основы алгоритма квантовохимических расчётов

В качестве основного метода, выбранного для проведения квантовохимических расчётов, была выбрана ТФП, поскольку она является одной из самых популярных и широко используемых в квантовой химии благодаря хорошему балансу между точностью и вычислительными затратами [174]. В качестве дополнительного метода, добавленного для более точного учёта корреляции электронов и проверки согласованности полученных результатов, была использована МП2.

Принципиальное отличие последней заключается в том, что теория возмущений Мёллера–Плессета рассматривает энергию системы как ряд поправок к энергии Хартри–Фока, вычисляемых по методу возмущений. Наиболее часто используется второй порядок приближения (МП2), в рамках которого учитывается корреляция электронов за счёт парных возбуждений из заполненных орбиталей в незанятые. В результате энергия системы корректируется с учётом взаимодействий, не описываемых методом Хартри–Фока, что позволяет получить более точные значения энергетических параметров молекулы.

ТФП же, в свою очередь, основывается на следующих основных положениях. Первая теорема Хоэнберга–Кона утверждает, что внешний потенциал (и, следовательно, все свойства системы) является уникальным функционалом электронной плотности. Вторая теорема Хоэнберга–Кона гарантирует, что «правильная» электронная плотность минимизирует функционал энергии, который, в свою очередь, зависит от плотности. Уравнения же Кона–Шэма позволяют аппроксимировать сложную задачу взаимодействующих электронов с помощью набора уравнений для невзаимодействующих электронов, двигающихся в эффективном потенциале, включающем обменные и корреляционные эффекты.

Ключевая задача ТФП состоит в выборе и аппроксимации функционалов обмена и корреляции, таких как аппроксимация локальной плотности (*англ.* Local Density Approximation, *сокр.* LDA, локальные функционалы) и аппроксимация обобщённого градиента (*англ.* Generalized Gradient Approximation, *сокр.* GGA, градиентно-корректированные функционалы). Квантовохимические расчёты, основанные на ТФП, позволяют получать высокоточные данные, необходимые для понимания и предсказания химических и физических свойств сложных систем.

Однако в большинстве методов ТФП игнорируется важная составляющая межмолекулярных взаимодействий, а именно дисперсионные взаимодействия, также известные как ван-дер-ваальсовы силы. Для их учёта в квантовохимических расчётах Стефаном Гримме была предложена функция демпфирования D3 (в третьей, уточнённой версии) [180,181].

Сам термин «демпфирование» обозначает процесс сглаживания или уменьшения интенсивности определённых взаимодействий. Функция демпфирования вводится для того, чтобы модифицировать дисперсионные коррекции на малых расстояниях между атомами, где эти коррекции могут становиться нереалистично большими. Функция демпфирования может, например, иметь следующий вид:

$$f_{damp}(r_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-d(r_{ij}/s-1)}}, \quad (2.1)$$

где r_{ij} – расстояния между атомами i и j , а d и s – параметры, подбираемые для корректного описания взаимодействий.

Функция демпфирования D3 нашла широкое применение в теоретической и вычислительной химии, особенно в областях, где точное описание слабых межмолекулярных взаимодействий критически важно, например, в исследованиях адсорбции молекул на поверхностях, структуры и стабильности комплексов, а также в моделировании материалов. Функция D3 добавляет дисперсионные коррекции к функционалам ТФП, что позволяет избежать чрезмерных дисперсионных взаимодействий на коротких расстояниях, обеспечивая более реалистичное и точное описание системы, где ван-дер-ваальсовы взаимодействия играют значительную роль, таких как биомолекулы, молекулярные кристаллы и слабосвязанные комплексы. D3-коррекция рассчитывается с использованием эмпирических параметров и включает в себя межмолекулярные расстояния. Оригинальная функция демпфирования D3 включает экспоненциальную демпфирующую функцию, которая обеспечивает плавный переход между короткодействующими и дальнодействующими взаимодействиями. Существует несколько модификаций функции D3 [133]. Одна из них, часто обозначаемая «GD3BJ», или «D3BJ» (см. ниже), включает демпфирующую функцию Беке-Джонсона (BJ), которая улучшает описание взаимодействий на коротких расстояниях и используется для улучшения точности и надёжности расчётов в ТФП. Таким образом, демпфирование в квантовой химии играет ключевую роль в корректировке дисперсионных взаимодействий, позволяя улучшить точность расчётов, особенно в тех случаях, когда стандартные методы ТФП не справляются с правильным описанием слабых межмолекулярных сил.

2.4.2 Программное обеспечение для квантовохимических расчётов

Для квантовохимических расчётов используются различные программные пакеты, каждый из которых имеет свои особенности, преимущества и недостатки. Например, «ORCA» – мощный программный пакет для квантовохимических расчётов, поддерживающий широкий спектр методов, включая новейшие методы и алгоритмы для повышения точности и эффективности расчётов, и известный своей гибкостью и доступностью (бесплатен для академического использования в ряде стран). К недостаткам этого пакета относится сложность настройки и оптимизации расчётов в нём. «VASP» (расшифровывается как «Vienna Ab-initio Simulation Package») – ещё одна программа для моделирования с использованием методов ТФП. Она позволяет проводить расчёты электронной структуры и моделирование материалов, специализируется на расчётах твёрдых тел и обеспечивает высокую точность для моделирования кристаллических структур. «VASP» оптимизирован для работы на высокопроизводительных вычислительных системах, что позволяет проводить масштабные расчёты, однако не очень удобно для пользователей обычных ПК. Основным применением этой программы является моделирование твёрдых тел, а не молекул и газообразных систем. Кроме того, в «VASP» не реализован МП2, который требует обработки и хранения большого количества орбиталей и двухэлектронных интегралов. В настоящей работе использовался «GAUSSIAN» последней версии – это один из наиболее широко используемых программных пакетов. Он позволяет выполнять расчёты методами ТФП, Хартри-Фока, пост-Хартри-Фока и многими другими, имеет доступ к множеству встроенных функционалов и базисов и широко используется в научном сообществе, что обеспечивает хорошую поддержку и множество примеров использования. В частности, по сравнению с вышеупомянутым «ORCA», у «GAUSSIAN» намного больше доступной документации и учебных материалов.

Для квантовохимических расчётов «GAUSSIAN» может использовать методы *ab initio* (Хартри-Фока и пост-Хартри-Фока, в том числе МП2), методы ТФП, в которых используются различные функционалы для описания электронного строения молекул (*англ.* DFT, *см. ниже*), полуэмпирические методы (такие, как AM1, PM3, комбинирующие экспериментальные данные с теоретическими моделями), а также методы молекулярной динамики (то есть симуляции движения атомов и молекул во времени). «GAUSSIAN» выполняет оптимизацию геометрии (оптимизацию структуры молекул для нахождения энергетически выгодных конфигураций, *англ.* Optimization, *сокр.* Opt, *см. ниже*), а также поиск переходных состояний для реакций (например, переходного состояния по Берни, *англ.* Berny's Transitional State, *сокр.* TS (Berny)), вычисляет спектральные свойства (частоты нормальных колебаний, *англ.* Frequencies, *сокр.* Freq, *см. ниже*) для сопоставления с рамановскими (*англ.* Raman, *см. ниже*), УФ-, ЯМР- и ИК-

спектрами, термодинамические свойства (свободную энергию, энтальпию, энтропию, реакционные барьеры и пути) и взаимодействие молекул (моделируя комплексы и супрамолекулярные системы и рассчитывая межмолекулярные взаимодействия).

Принцип работы программного пакета «GAUSSIAN» следующий: пользователь создаёт входной файл, содержащий информацию о молекулярной структуре, выбранных методах и настройках для расчёта; входной файл включает координаты атомов, типы базисных наборов и параметры моделирования. Входной файл может быть создан вручную путём набора кода или же сгенерирован при помощи дополнительного программного обеспечения с графическим пользовательским интерфейсом и возможностью подбора параметров расчётов и молекулярной структуры исследуемых соединений с использованием встроенной базы данных (например, «GaussView»). Далее «GAUSSIAN» решает уравнения Шредингера для заданной молекулярной системы с использованием выбранных методов, выполняя итерационные расчёты для нахождения волновых функций и энергетических уровней. Оптимизация геометрии молекулы включает вычисление сил, действующих на атомы, и корректировку их положений до достижения устойчивой структуры и по умолчанию выполняется до нахождения минимальной энергии системы (*англ.* Optimize to a «Minimum», см. ниже). Это соответствует основному состоянию молекулы (*англ.* Ground State, см. ниже). После окончания расчётов программа предоставляет данные об энергиях, оптимизированных структурах, спектрах и других свойствах. Эти результаты далее анализируются для понимания химического поведения молекул и реакций.

В ТФП функционалы играют ключевую роль в определении точности и применимости расчётов. Функционалы описывают обменно-корреляционную энергию системы и различаются по своей сложности и точности. В программе «GAUSSIAN» используется широкий спектр функционалов, которые можно классифицировать по нескольким основным типам: локальные (LDA, см. выше), градиентно-корректированные (GGA, см. выше), гибридные (*англ.* Hybrid Functionals), мета-GGA, дисперсионно-корректированные функционалы (*англ.* Dispersion-Corrected Functionals, *сокр.* DCF) и функционалы с раздельным расстоянием (*англ.* Range-Separated Functionals, *сокр.* RSF).

В LDA-функционалах обменно-корреляционная энергия зависит только от плотности электронов в данной точке. Их преимущество в простоте и низких вычислительных затратах, однако они могут быть неточны для систем с сильно изменяющейся плотностью, таких как молекулы или поверхности. Пример такого функционала – «SVWN» (назван по фамилиям учёных и расшифровывается как «Slater-Vosko-Wilk-Nusair»).

GGA-функционалы учитывают как плотность электронов, так и её градиенты, что улучшает точность по сравнению с LDA. Они лучше описывают химические связи и реакционные энергии, однако являются более сложными и требуют больших вычислительных ресурсов, чем LDA. Примеры: «PBE» («Perdew-Burke-Ernzerhof»), «BLYP» («Becke-Lee-Yang-Parr»).

Гибридные функционалы смешивают обменную энергию, рассчитанную по методу Хартри-Фока, с обменно-корреляционной энергией из GGA или других функционалов, тем самым значительно повышая точность расчётов, особенно для молекулярных свойств и энергетических барьеров. Главный недостаток – более высокие вычислительные затраты. Примеры: «PBE0» (расшифровывается как «PBE с точным обменом», *англ.* «Perdew-Burke-Ernzerhof with exact exchange», то есть GGA-функционал PBE (см. выше) с добавлением 25% точного (по Хартри-Фоку) обмена (обозначается цифрой 0 или «1/4», в соответствии с долей точного обмена, добавляемой к обменной энергии, рассчитанной по PBE), что также показывает и определение «с точным обменом» в расшифровке названия; улучшает точность расчётов по сравнению с чистыми GGA-функционалами, особенно для свойств молекул, таких как энергетические уровни и геометрии), «B3LYP».

«B3LYP» (расшифровывается как «Беке, 3-параметрический, Ли-Янг-Парр», *англ.* «Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr») – это гибридный функционал ТФП, который объединяет обменный функционал Беке (*англ.* Becke's three-parameter hybrid functional, *сокр.* B3, включает смесь обменной энергии, вычисленной по методу Хартри-Фока, с градиентно-корректированными обменными и корреляционными функционалами) с градиентными коррекциями Ли-Янга-Парра (этот функционал улучшает описание корреляционной энергии). То есть он включает три параметра, подогнанные эмпирически, и комбинирует их с градиентными коррекциями для повышения точности расчётов обменных и корреляционных энергий. Это один из наиболее широко используемых гибридных функционалов ТФП, используемых для описания энергии и функционала электронной плотности, который хорошо подходит для расчёта геометрий молекул, энергетических барьеров и спектроскопических свойств. B3LYP применим к широкому спектру молекул и материалов, включая органические, неорганические и металлоорганические соединения, и обеспечивает хороший баланс между точностью и вычислительной эффективностью.

Функционалы могут использовать различные базисные наборы (*англ.* Basis Sets, см. ниже), которые играют ключевую роль в вычислениях электронных структур молекул. Они представляют собой конечный набор математических функций, которые используются для аппроксимации электронных волновых функций атомов и молекул в расчётах. Это упрощает решение уравнения Шредингера для системы, поскольку позволяет работать с конечным числом

параметров. В сравнении с использованием полного набора всех возможных функций, использование базисных наборов существенно снижает вычислительные затраты, что делает расчёты более практичными и доступными для различных систем.

Базисные наборы состоят из атомных орбиталей, таких как s, p, d, f и других, которые комбинируются для создания молекулярных орбиталей. Волновая функция молекулы описывает поведение электронов в системе, а базисные наборы предоставляют функции, которые аппроксимируют эту волновую функцию. Чем больше функций в базисном наборе, тем точнее можно аппроксимировать волновую функцию, однако большие наборы требуют больше вычислительных ресурсов. Базисные наборы улучшают описание электронного распределения в сложных химических ситуациях (например, вблизи тяжёлых атомов или в случае несимметричных молекул). Использование различных типов базисных функций (например, гауссовых функций) позволяет более точно моделировать распределение электронной плотности, что приводит к более точным результатам в расчётах энергии, геометрии и других свойств молекул. Существует множество различных базисных наборов, которые могут быть выбраны и адаптированы в зависимости от специфики задачи и необходимых точностей. Например, можно использовать минимальные базисные наборы для быстрых и предварительных расчётов, а расширенные базисные наборы с поляризационными и диффузионными функциями для более сложных и точных расчётов.

Выделяются следующие типы базисных наборов: минимальные («STO-3G», минимальное число функций, необходимых для описания каждого атома, простота и высокая скорость расчётов, но ограниченная точность), расщеплённые валентные («6-31G», увеличивают число функций для описания валентных электронов и предлагают лучшее описание химических связей по сравнению с минимальными наборами), тройные и более высокие расщеплённые наборы («6-311G», включают ещё больше функций для валентных орбиталей, обеспечивают ещё более высокую точность, особенно важны для детального изучения реакционных путей и переходных состояний), поляризационные функции («6-31G(d)», «6-311G(2d,2p)», добавляют функции для учёта деформации электронной плотности в электрическом поле) и диффузионные функции («6-31G+(2d,2p)», «6-311G++(2d,2p)»), включающие функции для учёта электронов, находящихся далеко от ядра и необходимые для описания анионов, возбуждённых состояний и молекул с делокализованными электронами.

Наиболее точный базисный набор («6-311G++(2d,2p)») был использован для расчёта большинства исследуемых в настоящей работе соединений, так как он обеспечивает оптимальное соотношение точности и вычислительных затрат. Несмотря на то, что в программе «GAUSSIAN» доступны ещё более сложные и уточнённые базисные наборы (это, например, «6-

311G++(3df,3pd)»), в отношении рассматриваемых органических систем и в рамках тех задач, которые были поставлены в настоящей работе, повышение точности при переходе от базиса «6-311G++(2d,2p)» к «6-311G++(3df,3pd)» не является существенным, в то время как нагрузка на вычислительные мощности возрастает в несколько раз.

«6-311G++(2d,2p)» расшифровывается следующим образом: «6» соответствует количеству примитивных гауссовых функций для описания ядра атома, «3» означает, что для описания валентной оболочки используется набор из трех функций, «1» и «1» указывают на два дополнительных набора функций для более точного описания валентных орбиталей, «G» обозначает использование гауссовых функций для аппроксимации атомных орбиталей (эти функции позволяют упростить и ускорить вычисления интегралов, необходимых для решения уравнений Шредингера, их можно вычислять аналитически, что значительно уменьшает вычислительные затраты по сравнению с другими типами базисных функций, и легко комбинировать для построения сложных молекулярных орбиталей, что позволяет более точно моделировать электронные структуры молекул), «+» и «+» показывают, что набор содержит дополнительные функции расщепления для водородных (H) и неводородных атомов (поляризационные функции на s- и p-орбиталях водорода), «2d» соответствует двум наборам функций типа «d», которые добавляются для тяжелых атомов (не для водорода) и «2p» соответствует двум наборам функций типа «p», которые добавляются для водорода (см. ниже).

Добавление d-функций улучшает описание анизотропных эффектов в электронных плотностях, что особенно важно для моделирования химических реакций и переходных состояний. Учет диффузионных функций «++» позволяет лучше описывать систему, где электроны могут быть относительно далеко от ядра, такие как в анионах или в возбужденных состояниях. Базисный набор «6-311G++(2d,2p)», таким образом, весьма точен в расчете молекул, содержащих легкие и средние элементы. Однако для тяжелых элементов, таких как йод, этот базисный набор может оказаться неподходящим, так как не учитывает эффекты релятивистских коррекций и эффективных потенциалов ядра (ЕСР). Кроме того, этот набор создает значительную вычислительную нагрузку при оптимизации геометрии больших молекул и молекул с тяжелыми элементами.

По этой причине для расчета молекул йодметана был использован LanL2MB (расшифровывается как «Лос-Аламосская национальная лаборатория, 2MB», *англ.* «Los Alamos National Laboratory 2MB») – еще один базисный набор, который сочетает атомные орбитали с эффективными потенциалами ядер (*англ.* Effective Core Potentials, *сокр.* ECP). Этот набор был специально разработан для облегчения квантовохимических расчетов при работе с тяжелыми элементами, такими как йод, за счет использования эффективных потенциалов, которые

упрощают описание внутренних электронов атомов, сокращая количество базисных функций, необходимых для описания внутренних электронов, сосредотачивая вычислительные ресурсы на описании внешних, валентных электронов, которые играют решающую роль в химических реакциях и межмолекулярных взаимодействиях.

Через ECP набор также включает релятивистские поправки, которые отсутствуют в «6-311G++(2d,2p)» и важны для точного описания электронов в тяжёлых атомах, таких как йод. «2» в названии означает, что это второй набор из серии базисных наборов Лос-Аламосской национальной лаборатории, разработанных для моделирования тяжёлых элементов. Буква «М» указывает на эффективный потенциал ядра, который используется для упрощения расчётов тяжёлых атомов (см. выше), а «В» относится к базисному набору, который используется совместно с этим эффективным потенциалом.

2.4.3 Введение дополнительных параметров в алгоритм расчётов

Расширенная настройка метода расчёта в программе «GAUSSIAN» включает в себя много параметров, основных и дополнительных (опциональных), влияющих как на точность конечного результата, так и на скорость расчётов, причём большие объёмы (и, соответственно, большая продолжительность) вычислений далеко не всегда приводят к большей точности.

Так, параметр шага RFO (Оптимизация рациональной функцией, *англ.* Rational Function Optimization, см. ниже) относится к выбору оптимизационного шага при оптимизации геометрии молекулы методом градиентного спуска. Этот параметр задаёт, будет ли использоваться специальный алгоритм выбора шага оптимизации, основанный на рациональной функции, или будет использоваться стандартный метод выбора шага. Использование шага RFO полезно для более эффективной оптимизации при сложных системах с большим количеством атомов или при необычных молекулярных структурах и может значительно сократить время вычислений. По этой причине указанный дополнительный параметр был введён в используемый алгоритм расчётов.

В качестве другого примера можно привести параметр ангармонических поправок, который относится к расчёту колебательных частот и связанных свойств (*англ.* Anharmonic Corrections, см. ниже). В реальных молекулах колебания часто отклоняются от идеального гармонического поведения, и такие поправки позволяют учесть эти отклонения для изучения тепловых эффектов и других явлений, связанных с ангармоничностью. Поскольку в настоящем исследовании такие явления не рассматривались, этот дополнительный параметр в алгоритм расчётов не вводился.

В категории параметров, соответствующей выбору методики расчётов, есть отдельный параметр, определяющий спиновое состояние вычисляемой системы. Так, значение параметра

«ограниченная конфигурация» (*англ.* Restricted) используется для систем, где все или большинство электронов спарены, «неограниченная конфигурация» (*англ.* Unrestricted) позволяет каждому электрону иметь свою орбиталь, что полезно для систем с неспаренными электронами, а «ограниченно открытая конфигурация» (*англ.* Restricted-Open) является промежуточным методом, подходящим для систем с несколькими неспаренными электронами, но где большинство электронов спарены. При выборе параметра «спин по умолчанию» (*англ.* Default Spin, см. ниже) программа автоматически подбирает спиновое состояние для каждой системы.

Полный набор значений программных параметров, задававшихся для квантовохимических расчётов исследуемых систем, представлены в Таблице 2.4 ниже. Жирным шрифтом выделены оригинальные обозначения, используемые в пользовательском интерфейсе программы. При этом некоторые категории опциональных параметров (**Title**, **Pop.**, **PBC**, **Solvation**, **Add. Inp.**), которые не были задействованы в настройке расчётов, в Таблице 2.4 ниже представлены не были.

Таблица 2.4 – Заданные параметры квантовохимических расчётов в «GaussView 6.0.16»

Категория	Название параметра	Значение параметра и расшифровка
Job Type (тип расчёта)		Opt+Freq (Optimization + Frequencies)
	Optimize to a	Minimum (минимальная энергия)
	Use RFO step	Yes (да)
	Force Constants	Default (по умолчанию)
	Use tight convergence criteria	No (нет)
	Compute Raman	Default (по умолчанию)
	Save Normal Modes Options	Default (по умолчанию)
	Compute VCD	No (нет)
	Compute ROA	No (нет)
	Select Normal Modes	No (нет)
	Anharmonic Corrections	No (нет)
Method (метод расчёта)		Ground State (основное состояние)
		DFT (методы ТФП) / MP2 (метод МП2)
		Default Spin (спин по умолчанию)
		B3LYP (если заданный метод – DFT)
	Basis Set (базисный набор): 6-311G++(2d,2p) / LanL2MB	6-311G (количество функций описания)
		++ (добавление функций расщепления)
		(2d, (функции для тяжёлых атомов)
		2p) (функции для водорода)

	Charge (заряд)	0 (нулевой)
	Spin (спин)	Singlet (синглет)
Link 0	Параметры задействованных вычислительных мощностей и файлов программы	
General (общие)	Use Quadratically Convergent SCF	No (нет)
	Ignore Symmetry	No (нет)
	Compute Polarizabilities	No (нет)
Guess (подбор)	Guess Method (методика подбора)	Core Hamiltonian (гамильтониан ядра)
	Mix HOMO and LUMO orbitals	No (нет)
	Only do guess (no SCF)	No (нет)
	Always generate guess in optimizations	Yes (да)
	Localize orbitals	No (нет)

ГЛАВА 3. ОБРАЗОВАНИЕ И СТРУКТУРА ТОНКИХ СЛОЁВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В этом разделе рассмотрены основные закономерности, выявленные с использованием методов ИК-спектроскопии для тонких слоёв органических соединений вблизи твёрдой поверхности с различным характером межмолекулярных взаимодействий. Выбранные объекты позволяют сопоставить механизм образования переходного фазового состояния (ПФС) для молекулярных структур в достаточно широком диапазоне изменений их свойств и обосновать общую модель превращений в таких системах.

3.1 Переходное фазовое состояние в тонких слоях хлоралканов

Хлоралканы являются системами, для которых образование и изменение свойств тонких слоёв может быть надёжно зафиксировано по полосам поглощения валентного колебания связи C–Cl, которое проявляется в области 700–800 см⁻¹. Эти полосы имеют высокую интенсивность как в ИК-спектре жидкости, так и в спектре равновесных паров этих соединений. Положение и форма контура полос позволяет надёжно идентифицировать переход фазового состояния хлоралканов при изменении условий измерения спектров. В этом разделе рассмотрен гомологический ряд жидких (при обычных условиях) хлорзамещённых метана с общей формулой CCl_n, где n=2–4: четырёххлористый углерод (ЧХУ), хлороформ (ХФМ) и дихлорметан (ДХМ).

Для галогенидов метана существует взаимосвязь между летучестью жидкого образца, характеризующаяся давлением его насыщенных паров $p \cdot 10^4$ (Па), и временем формирования ПФС с интенсивностью спектра около 40% пропускания (табл. 3.1).

Таблица 3.1 – Равновесное давление насыщенных паров p и время формирования тонкого слоя t

Органическая жидкость	$p \cdot 10^4$, Па	t , ч
Тетрахлорметан (ЧХУ)	1,5	2
Трихлорметан (хлороформ)	2,6	12
Дихлорметан	5,8	26

С увеличением летучести паров вещества скорость формирования ПФС в тонком слое заметно уменьшается, а увеличение атомов хлора в молекуле приводит к обратной тенденции.

Такое поведение хлоралканов, связано, по-видимому, с сильным межмолекулярным взаимодействием в системе отрицательно заряженных атомов хлора с положительно заряженными атомами углерода, а также атомов галогенов между собой, возникающим за счёт обратного донирования от атома галогена на атом углерода и образования неодинакового распределения электронной плотности на связях C–Cl. Этот эффект может существенно превосходить межмолекулярное взаимодействие $H\cdots Cl$.

3.1.1 Четырёххлористый углерод (ЧХУ)

На рис. 3.1 приведены спектры ЧХУ, измеренные при температуре 22–24°C: спектр равновесных паров (спектр 1), спектр жидкого состояния между оптическими окнами (спектр 3) и спектр тонкого слоя вблизи твёрдой поверхности жидкого состояния (спектр 2). В спектре ЧХУ, измеренном в ЯПТ (см. методику измерения в подразделе 2.2.1) при расстоянии между оптическими окнами 6 мм, наблюдаются полосы при 773, 795 cm^{-1} (рис. 3.1, А), которые практически совпадают с полосами, которые проявляются в спектре равновесных паров ЧХУ, относящиеся к валентным колебаниям связи C–Cl. Кроме того, в спектре наблюдаются полосы, проявляющиеся в спектре жидкого ЧХУ при 763 и 787 cm^{-1} , а в спектре тонкого слоя – при 764 и 783 cm^{-1} .

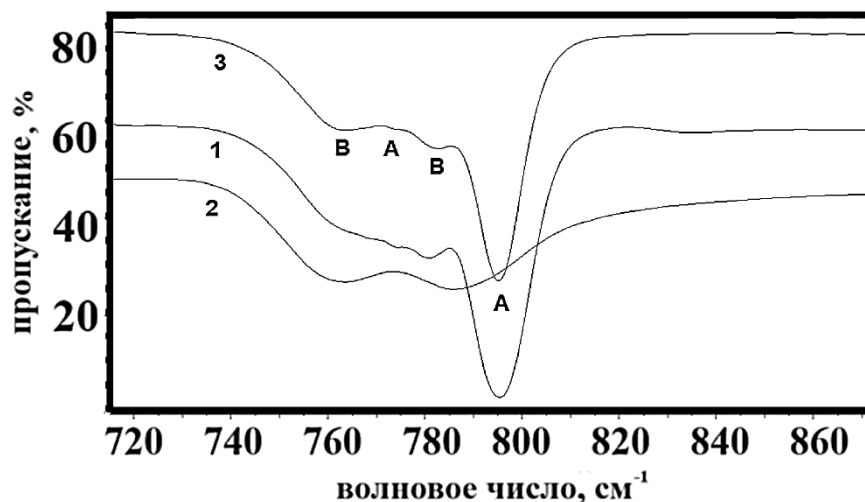


Рисунок 3.1 – Фрагменты ИК-спектров ЧХУ в области валентных колебаний C–Cl связи:

1 – спектр паров, 2 – спектр тонкого слоя, 3 – спектр слоя жидкости между оптическими окнами; А – проявление полос газовой фазы, В – проявление полос 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 как в газовой, так и в жидкой фазе. Одиночную полосу в спектре паров можно отнести к колебаниям в несвязанных молекулах, а многокомпонентную – к колебаниям молекул в кластерной форме, образующейся при межмолекулярном связывании с участием атомов хлора. В то же время две полосы в спектре жидкого ЧХУ могут относиться к структуре, имеющей симметрию C_{3v} , возникающей при искажении исходной тетраэдрической симметрии в системе жидкого состояния, для которой должны быть активны две полосы – симметрии А и Е. Спектральную картину можно объяснить трансформацией системы за счёт межмолекулярных взаимодействий в соответствии со схемой, представленной на рисунке 3.2.

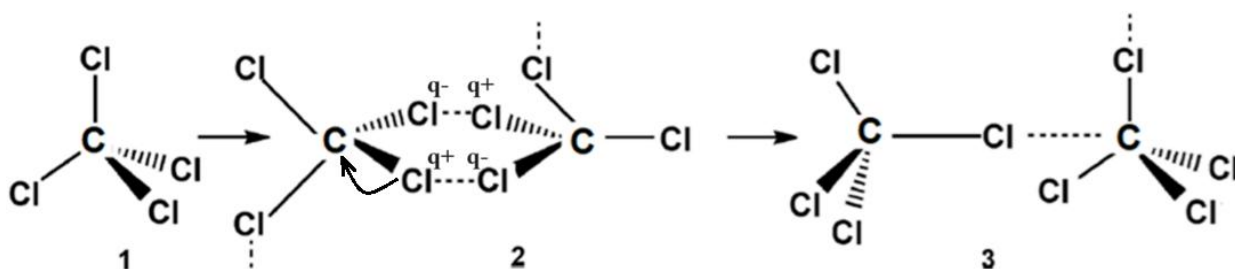


Рисунок 3.2 – Предполагаемая схема межмолекулярных взаимодействий в системе ЧХУ

В спектрах, зарегистрированных при изменении расстояния между оптическими окнами в ЯПТ от 6 мм до 1 мм и обратно до 6 мм, наблюдается изменение соотношения интенсивностей полос, относящихся к полосам жидкой и газовой фазы. При расстоянии 3 мм (рисунок 3.3, спектр 2), полосы, характерные для жидкой фазы, практически исчезают, и в спектре наблюдается только одна полоса, соответствующая наблюдаемым в газовой фазе при 795 см^{-1} .

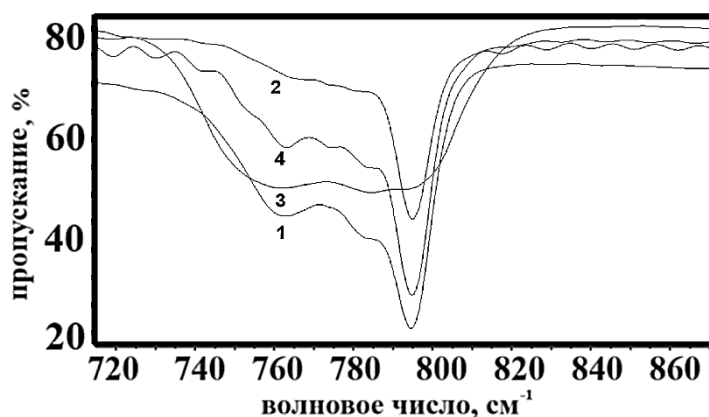


Рисунок 3.3 – ИК-спектры ЧХУ в области валентных колебаний связи C–Cl при изменении расстояния (d) между оптическими окнами в ЯПТ:

1 – исходный спектр; 2 – d=3 мм; 3 – d=3 мм; 4 – d=6 мм

Можно предположить, что в этом случае молекулярная структура системы приближается к симметрии тетраэдра, для которой в ИК-спектре должна быть активна только одна полоса симметрии T_d . При уменьшении расстояния до 1 мм в спектре снова проявляются полосы как газообразного, так и жидкого состояния, однако эти полосы сильно уширяются, что может свидетельствовать об уменьшении межмолекулярных расстояний и усилении межмолекулярного связывания в системе. Следует отметить, что уменьшение объёма ЯПТ проводилось с открытыми портами для введения жидкости (см. подраздел 2.2.1), то есть при постоянном давлении, примерно равном давлению окружающей среды.

Расширение межоконного пространства с 1 до 6 мм приводит к быстрому обратимому переходу от спектра 2 к спектру 1, близкому к исходному (рисунок 3.3). Поскольку температура кипения ЧХУ относительно высока (см. таблицу 2.1), а внутренний объём ЯПТ, в который ЧХУ 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.

При интерпретации полученных результатов следует также учитывать следующие основные свойства системы, проявляющиеся при образовании тонких слоёв в ЯПТ:

1. Пары вещества не могут находиться на поверхности значительное время, так как они должны улететь при комнатной температуре с открытой поверхности. При этом сжатие пространства должно приводить к ускорению этого процесса.
2. Интенсивность полос адсорбированных газовых молекул должна быть существенно меньше, чем полос, относящихся к жидкому состоянию. В действительности наблюдается обратная картина.
3. В течение времени наблюдения спектральной картины интенсивность полос, относящихся к газовой фазе, должна уменьшаться (если это слой адсорбированных паров). Однако в действительности интенсивность этих полос мало меняется с течением времени.

Таким образом, можно сделать вывод, что измеренные спектры относятся к такому состоянию вещества, которое сочетает в себе спектральные свойства и жидкого и газового состояния и поэтому может быть охарактеризовано как промежуточное или переходное фазовое состояние (ПФС).

3.1.2 Дихлорметан (ДХМ)

В спектре ДХМ, измеренном в ЯПТ при расстоянии между окнами 6 мм (рисунок 3.4, 3), наблюдаются полосы, которая соответствуют полосе, наблюдаемой в спектре жидкой фазы (рисунок 3.4, 1) при 743 см^{-1} , и полосы, по положению близкие к полосам паров ДХМ, при 764 и 750 см^{-1} (рис. 3.4, 2), относящиеся к валентным колебаниям связи C–Cl. При этом полосы, относящиеся к проявлению жидкого фазового состояния, перекрываются с низкочастотной полосой газовой фазы, однако уширение контура этой полосы указывает на наличие таких перекрывающихся полос. Поскольку, как обсуждалось выше, механизм образования тонкого слоя не может быть связан с конденсацией-испарением жидкости, а также простой комбинацией спектров жидкости и адсорбированных паров, наблюдаемый спектр можно отнести к ПФС, образуемому в системе тонкого слоя ДХМ. Кроме того, в этом случае наблюдаются такие же особенности системы, выявленные при измерении ИК-спектров, как и для системы ЧХУ (см. выше).

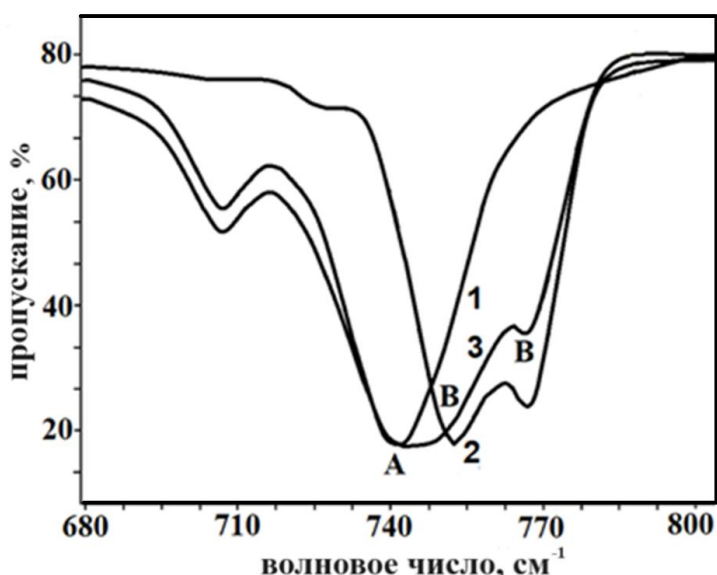


Рисунок 3.4 – Фрагменты ИК-спектров ДХМ в области валентных колебаний C–Cl связи:

- 1 – спектр жидкого ДХМ, измеренного между оптическими окнами; 2 – спектр паров;
3 – спектр тонкого слоя; А – проявление полос жидкой фазы; В – газовой фазы

В спектре ДХМ, измеренного в ЯПТ при расстоянии между оптическими окнами 3 и 1 мм (рисунок 3.5, спектры 1 и 2), и при обратном увеличении расстояния между окнами до 6 мм (рисунок 3.5, спектр 3) положение и соотношение полос в спектре практически одинаково. Наблюдаемые различия в изменениях спектральной картины тонкого слоя ЧХУ и ДХМ могут быть объяснены особенностями межмолекулярных взаимодействий в структуре тонкого слоя этих систем. Как уже упоминалось выше, невалентное связывание в тонком слое ДХМ

существенно ослабленно из-за того, что разделение зарядов на атомах в молекуле уменьшается. Это приводит к ослаблению галогеновой связи, которая по своей природе имеет π -характер и существенно прочнее межмолекулярных σ -связей.

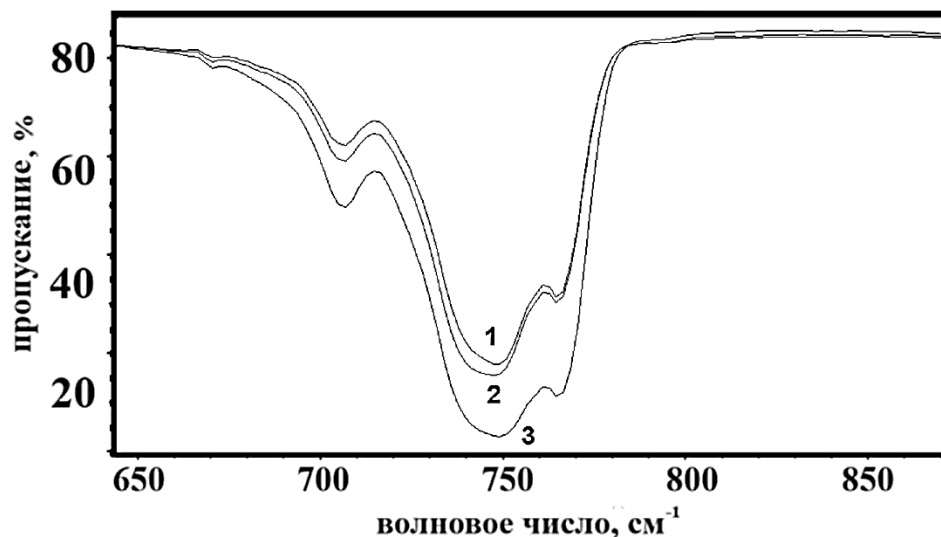


Рисунок 3.5 – ИК-спектры ДХМ в области валентных колебаний связи C–Cl при изменении расстояния (d) между оптическими окнами в ЯПТ: 1 – $d=3$ мм; 2 – $d=1$ мм; 3 – $d=6$ мм

В то же время, водородные связи $H\cdots Cl$ не могут компенсировать это ослабление из-за достаточно жёстких ограничений, которые накладывает пространственная геометрия системы (рисунок 3.6).

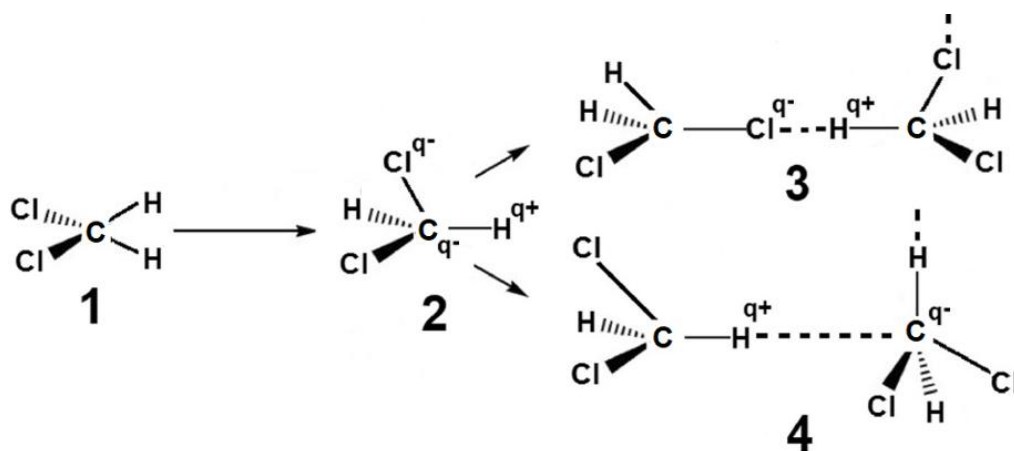


Рисунок 3.6 – Предполагаемая схема межмолекулярных взаимодействий в системе ДХМ

3.1.3 Хлороформ

Образование ПФС было подтверждено и для системы хлороформа (рисунок 3.7, спектр 3). В спектре, записанном в ЯПТ при толщине 6 мм, наблюдается полоса, которая состоит из перекрывающихся полос, проявляющихся в спектре газовой фазы (рис. 3.7, А), и неразрешённых полос жидкой фазы (рис. 3.7, В), которые относятся к валентным колебаниям связи C–Cl. Уменьшение объёма ЯПТ без заглушек в портах введения вещества (см. подраздел 2.2.1) до расстояния между оптическими окнами до 1 мм и обратное расширение до расстояния 6 мм не приводят к существенным изменениям спектра.

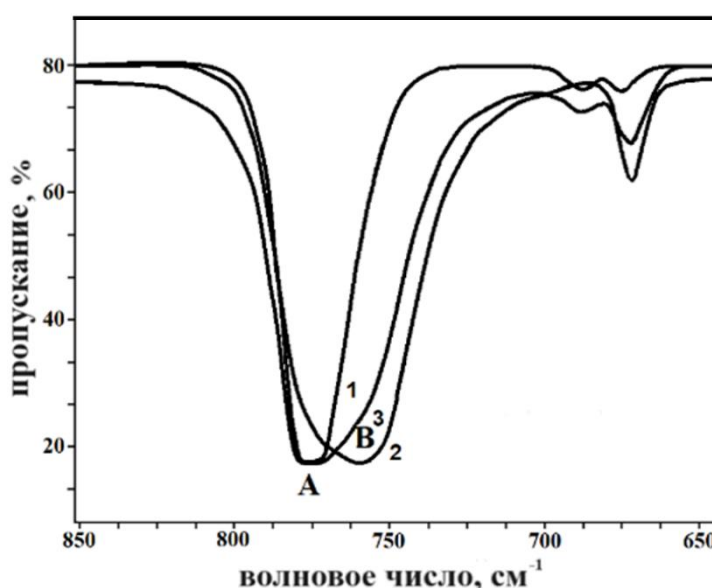


Рисунок 3.7 – Фрагменты ИК-спектров ХФМ в области колебаний C–Cl связи:

- 1 – спектр жидкости, измеренной между оптическими окнами; 2 – спектр паров;
3 – спектр тонкого слоя; А – проявление полос жидкой фазы; В – 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.

Эта интерпретация подтверждается характером изменений спектра в области валентных колебаний C–H связи. В высокочастотной области спектра ХФМ в жидкой фазе проявляются полоса при 3020 см^{-1} (валентное колебание C–H связи) и полоса при 2401 см^{-1} с плечом при

2435 см^{-1} , которая была отнесена к колебаниям связи С–Н со смещённым в результате межмолекулярного взаимодействия атомом водорода [88].

В спектрах хлороформа, измеренных при температуре 20К, наблюдаются две полосы при 3030, 3012 см^{-1} , а также полосы при 2430, 2413, 2393 см^{-1} (рисунок 3.8, слева). В интервале температур 200–180К происходит обратимое изменение соотношения интенсивностей полос, которое восстанавливается до исходного при охлаждении плёнки до 20К (рис. 3.8, справа). При этом полосы в области 2500–2300 см^{-1} и полосы С–Н валентных колебаний при 3030, 3012 см^{-1} ведут себя аналогичным образом [88]. Следовательно, в этом интервале температур в плёнке хлороформа происходит структурный переход, который сопровождается изменением соотношения интенсивностей полос. Как известно, такое поведение полос при низких температурах является следствием изменения их молекулярной структуры за счёт взаимодействия с окружением.

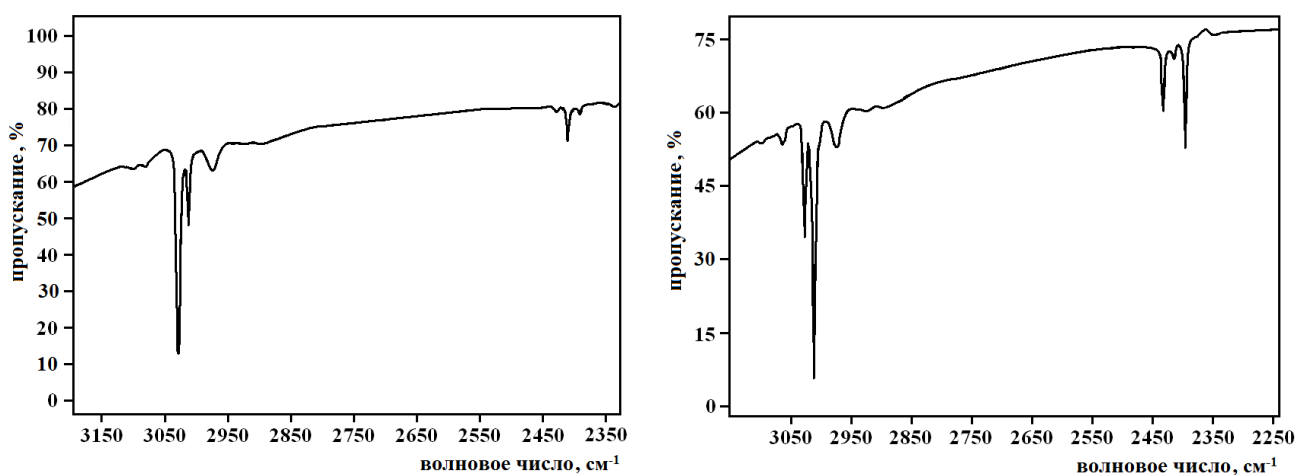


Рисунок 3.8 – Фрагменты ИК-спектров низкотемпературных плёнок ХФМ в области валентных колебаний С–Н связи при температуре подложки 20К (слева) и 190К (справа)

Квантовохимический расчёт в рамках методов ТФП показывает, что в молекуле хлороформе возникает протонно-акцепторный атом углерода [62]. В соответствии с этим можно допустить образование структур с водородной связью $\text{С–Н}\cdots\text{С}$ в двух конформациях – «заслонённой» и «заторможенной» [88], которая слабо влияет на валентные колебания связи С–Cl (рисунок 3.9). В то же время, взаимодействие атома водорода с атомом хлора затруднено, так как водородная связь должна быть близка к линейной (см. Раздел 1.2). С этой точки зрения можно объяснить слабое разделение полос в спектрах тонких слоёв ХФМ.

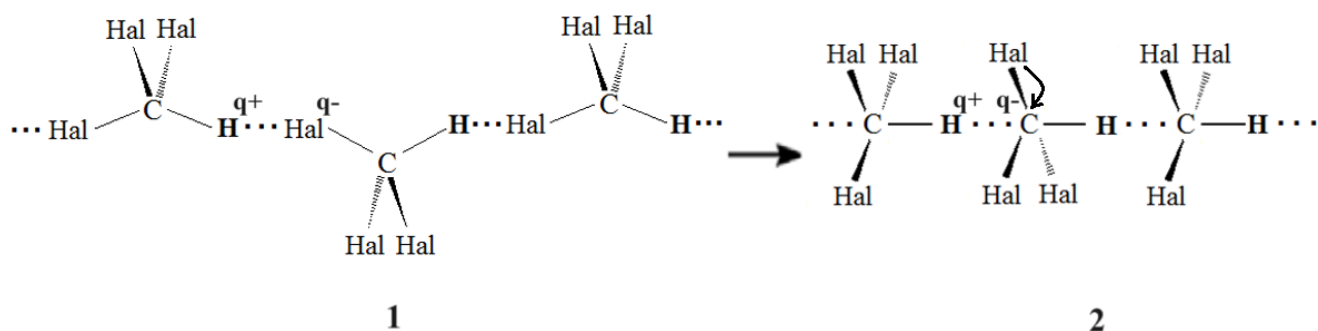


Рисунок 3.9 – Предполагаемая схема межмолекулярных взаимодействий в системе ХФМ

3.1.4 1,2-Дихлорэтан

В соответствии с общей теорией колебательных спектров многоатомных молекул валентное колебание связи C–Cl не смешивается с другими валентными колебаниями в хлоралканах, поскольку они лежат в ИК-спектре значительно выше [86]. Поэтому валентное колебание связи C–Cl можно рассматривать отдельно как колебание во фрагментах (CH₂Cl) или (CHCl₂). С этой точки зрения в ИК-спектре молекулы 1,2-дихлорэтана должна наблюдаться одна полоса валентного колебания связи C–Cl, которая может быть слабо расщеплена за счёт существования конформеров. При формировании тонкого слоя 1,2-дихлорэтана в области валентных колебаний связи C–Cl при температуре испарения образца 323К на оптическое окно с последующим его охлаждением до температуры окружающей среды (296К) наблюдается расщепленная полоса поглощения с максимумами при 732 и 723 см⁻¹ (рисунок 3.10, спектр 1). В то же время, через 30 минут в спектре появляется плечо при 712 см⁻¹ (рис. 3.10, спектр 2), а через 60 минут в спектре наблюдаются полосы при 710, 667 и 656 см⁻¹ (рис. 3.10, спектр 3, А–С) с плечом при 720 см⁻¹, которые не меняются при дальнейших измерениях в течение времени (рис. 3.10, спектр 3, D).

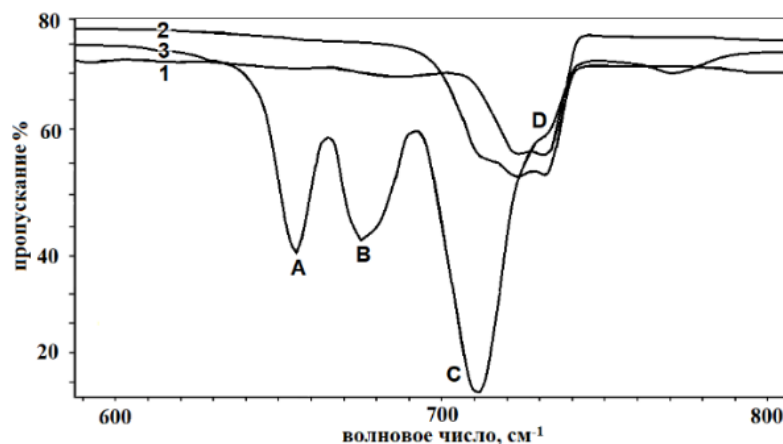


Рисунок 3.10 – Фрагменты ИК-спектров 1,2-дихлорэтана в области валентных колебаний C–Cl

Эти полосы можно отнести к двум типам структур с межмолекулярными водородными связями ($\text{Cl}\cdots\text{H}$) *син*-изомера (полосы при 676 и 656 см^{-1}) и *анти*-изомеров (полосы при 731, 719 и 710 см^{-1}), которые образуются в разных пространственных структурах тонкого слоя и могут превращаться друг в друга.

3.1.5 1,1,2-Трихлорэтан

В спектре молекулы 1,1,2-трихлорэтана должны наблюдаться две близкие по положению полосы валентного колебания $\text{C}-\text{Cl}$ фрагментов (CHCl) и (CHCl_2) с возможным дополнительным расщеплением за счёт существования конформеров, поскольку во фрагменте (CHCl_2) в ИК-спектре может быть активна только полоса симметрии A , а антисимметричное колебание неактивно. В спектре, зарегистрированном сразу после испарения образца при 337К и охлаждения образующегося тонкого слоя до комнатной температуры (296К), наблюдается расщеплённая полоса с максимумами при 765, 742 см^{-1} (рисунок 3.11, спектр 2). Через 30 минут появляются полосы при 730, 720 и 690 см^{-1} (рис. 3.11, спектр 3), а через 60 минут в спектре наблюдается появление полос при 770, 735, 701, 668, 641 см^{-1} и плеча при 790 см^{-1} , которые не меняются при дальнейших измерениях в течение времени (рис. 3.11, спектр 1). Эти спектральные проявления, как и в предыдущем случае, можно интерпретировать как трансформацию межмолекулярной структуры системы, образующейся в тонких слоях хлоралкана.

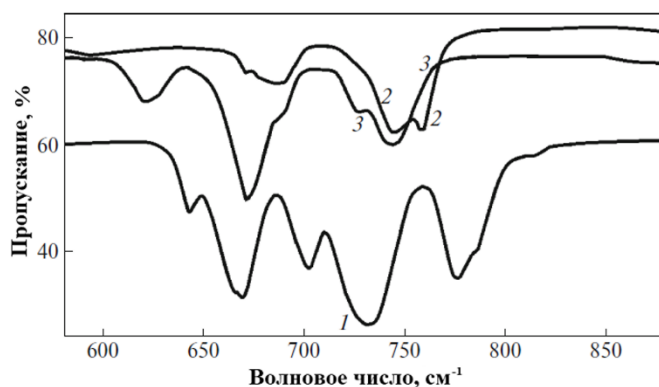


Рисунок 3.11 – Фрагменты ИК-спектра 1,1,2-трихлорэтана в области валентных колебаний $\text{C}-\text{Cl}$

3.1.6 1,2-Дихлорпропан

В спектре молекулы 1,2-дихлорпропана в соответствии с теорией так же должны наблюдаться две расщеплённые полосы валентного колебания $\text{C}-\text{Cl}$. В спектре, записанном сразу после испарения образца при температуре 343К и охлаждения тонкого слоя до температуры 296К, наблюдаются две полосы при 747 и 682 см^{-1} (рисунок 3.12, спектр 1). Через 30 минут появляются

полосы при 765, 745 и 690 см^{-1} (рис. 3.12, спектр 2), а через 60 минут в спектре наблюдаются полосы при 747, 730 (плечо), 672, 625 см^{-1} (рис. 3.12, спектр 3, А–D), которые не меняются при дальнейших измерениях в течение времени. Таким образом, существование ПФС в случае хлорэтанов и хлорпропана подтверждается одновременным проявлением в ИК-спектре полос поглощения, характерных как для несвязанной молекулы (как это можно представить для газовой фазы), так и для системы молекул, образующих кластеры за счёт многоцентрового межмолекулярного взаимодействия атомов хлора и водорода.

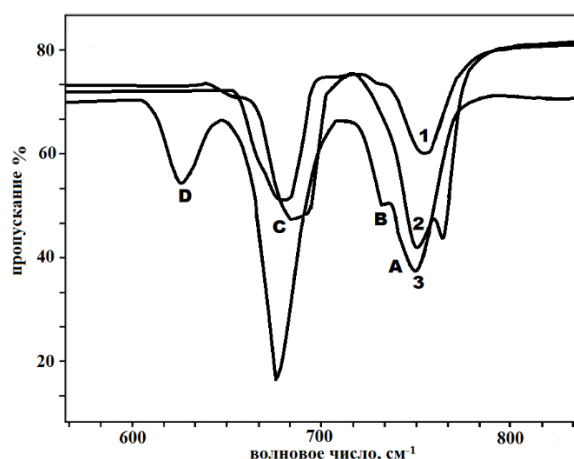


Рисунок 3.12 – Фрагменты ИК-спектра 1,1,2-трихлорэтана в области валентных колебаний C–Cl

3.2 Образование ПФС с разными механизмами межмолекулярных взаимодействий

Как было показано в предыдущем разделе при рассмотрении образования тонких слоёв и формирования ПФС в системах хлоралканов, их спектральные характеристики, отражающие особенности структуры таких систем, определяются межмолекулярным взаимодействием с разным характером межатомного связывания.

В рамках последовательного выявления закономерностей формирования ПФС в тонких слоях органических систем в качестве объектов были выбраны органические системы с различным механизмом межмолекулярных взаимодействий [96]. В этом разделе обсуждаются результаты исследования методом ИК-спектроскопии особенностей 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 $\text{CH}_3\text{--C=O}$, а также бромформа. Как уже отмечалось выше, эти соединения

характеризуются различным механизмом образования межмолекулярной водородной связи с участием разных атомов-акцепторов протона.

3.2.1 Йодметан

В ИК-спектре йодметана в области деформационных колебаний углов между связями (H–C–H), записанного в ЯПТ при расстоянии между оптическими окнами 6 мм, наблюдаются полосы при 1263 и 1241 см^{-1} (рис. 3.13, спектр 1, полосы А, В), а также широкая полоса с вращательной структурой при 1426 см^{-1} (рис. 3.13, спектр 1, полоса С).

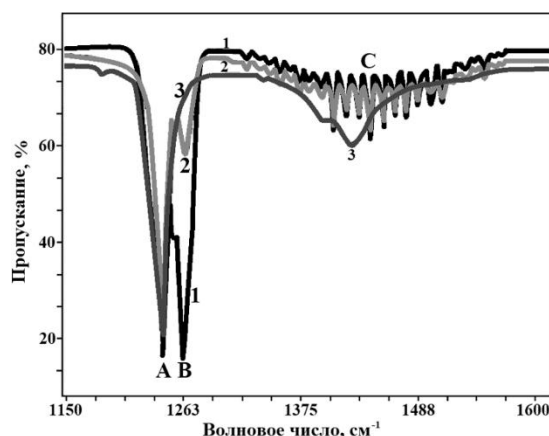


Рисунок 3.13 – ИК-спектры йодметана в области деформационных колебаний (H–C–H), записанные в ЯПТ с разным расстоянием между оптическими окнами

Вращательная структура полосы свидетельствует о наличии свойств газовой фазы. В спектре, записанном после сжатия межоконного расстояния до 1 мм, сохраняется полоса со вращательной структурой и полоса при 1260 см^{-1} , положение которой совпадает с полосой в спектре жидкого йодметана (рис. 3.13, спектр 3). В то же время, ИК-спектр паров йодметана в этой области не может быть обнаружен при таком расстоянии между оптическими окнами. После повторного расширения межоконного пространства до 6 мм картина поглощения возвращается к исходному виду (рис. 3.13, спектр 2). Приведённые результаты являются свидетельством формирования ПФС с комбинированными газо-жидкостными свойствами в системе кластеров йодметана.

3.2.2 Ацетонитрил и ацетон

В спектре ацетонитрила, записанном после испарении образца при 373К с последующим охлаждением до температуры 296К, в спектре ацетонитрила наблюдаются две полосы, при 2302 и 2259 см^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям связи $\text{C}\equiv\text{N}$ (рисунок 3.14, спектр 1). В спектре,

записанном сразу после испарения при температуре 313К, наблюдаются три полосы при 2309, 2278 и 2254 см^{-1} в области валентных колебаний $\text{C}\equiv\text{N}$ (рис. 3.14, спектр 2). В спектре 3 (рис. 3.14), записанном после испарения при температуре 313К с последующим охлаждением ячейки до комнатной температуры, наблюдалась полоса при 2249 см^{-1} . Поскольку валентному колебанию связи $\text{C}\equiv\text{N}$ 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.

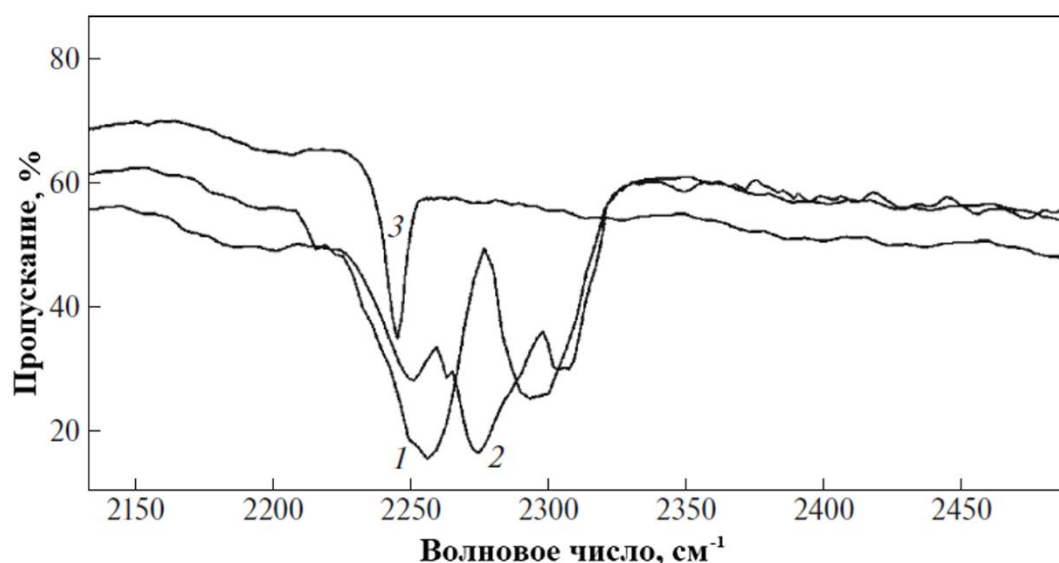


Рисунок 3.14 – Фрагмент ИК-спектра ацетонитрила в области валентных колебаний $\text{C}\equiv\text{N}$, записанной при разных температурах испарения образца

В спектре ацетона, записанном после испарении образца при температуре 313К с последующим охлаждением ячейки до температуры 296К, наблюдаются полосы при 1745, 1714 см^{-1} , относящиеся к валентному колебанию связи $\text{C}=\text{O}$ (рис. 3.15, слева, спектр 1). В спектре, записанном сразу после испарения при температуре 303К, появляются полосы при 1741 и 1717 см^{-1} (рис. 3.15, слева, спектр 2). Спектр, записанный при температуре 303К с последующим охлаждением до температуры 296К, представляет собой комбинацию спектров 1 и 2 (рис. 3.15, слева, спектр 3).

Поскольку валентное колебание $\text{C}=\text{O}$ в молекуле ацетона, так же, как и колебание связи $\text{C}\equiv\text{N}$ в случае ацетонитрила, должно иметь только одну полосу в ИК-спектре, появление двух полос можно отнести к кластерной системе тонкого слоя с сосуществованием нескольких молекулярных форм, как это наблюдалось в предыдущем случае.

В области валентных колебаний связи С–Н ацетона после испарения образца при 313К с последующим охлаждением ячейки до комнатной температуры наблюдается широкая полоса при 2991 см^{-1} (рисунок 3.15, справа, спектр 1). В спектре, измеренном сразу после испарения образца при 303К (рис. 3.15, справа, спектр 2), появляется трёхкомпонентная полоса с максимумами при 3026 , 3017 и 3003 см^{-1} и узкая полоса при 2969 см^{-1} , а после испарения при 323К с последующим охлаждением до комнатной температуры наблюдаются две полосы при 3015 см^{-1} и 2972 см^{-1} (рис. 3.15, справа, спектр 2).

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

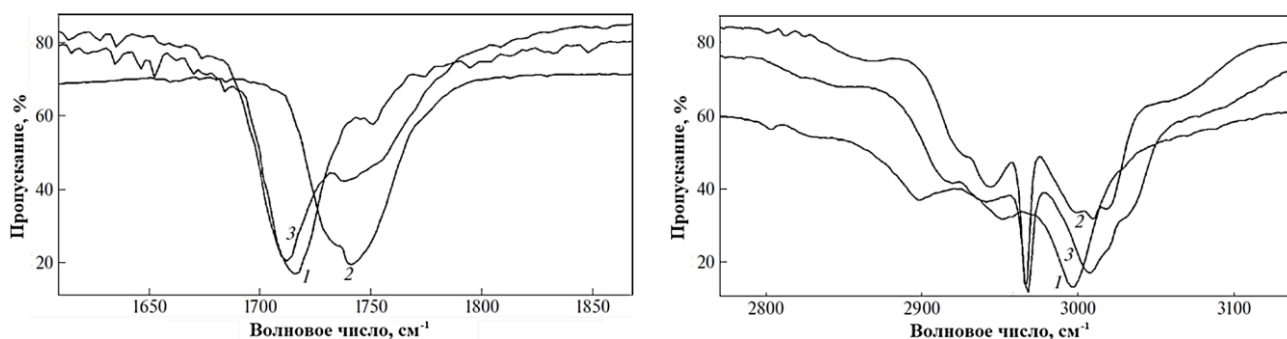


Рисунок 3.15 – Фрагменты ИК-спектров ацетона в области валентных колебаний С=О (слева) и в области валентных колебаний С–Н связей (справа), записанные при разных температурах испарения образца

Взаимодействие между sp^3 -гибридной орбиталью группы CH_3 и p_z -орбиталью положительно заряженного атома углерода группы, связанного с группой CN или CO, приводит к подвижности атома водорода между акцепторной группой CN или CO, и CH_3 -группой (рисунок 3.16). При нагревании образца и формировании тонкого слоя могут наблюдаться полосы, соответствующие нескольким таутомерным формам в пространственной структуре ПФС тонкого слоя.

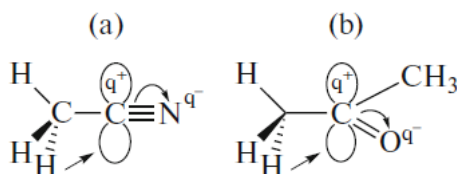


Рисунок 3.16 – Схема электронных взаимодействий в молекулах ацетонитрила и ацетона

3.2.3 Бромформ

В спектре бромформа, записанном после испарении образца при 373К с последующим её охлаждением до комнатной температуры в области валентных колебаний C–Br наблюдаются полосы при 663 и 655 см⁻¹ (рисунок 3.17, спектр 1). В спектре, записанном сразу после испарения образца при 353К, появляется двухкомпонентная полоса при 660 см⁻¹ с плечом при 651 см⁻¹ (рисунок 3.17, спектр 2). В спектре, записанном после испарения образца при 353К с последующим её охлаждением до комнатной температуры, наблюдались две широкие полосы – при 663 и 655 см⁻¹ (рис. 3.17, спектр 3). Подобные изменения спектральной картины можно отнести к изменениям изомерных форм кластеров бромформа за счёт разных структур с водородными связями Br–H в тонких слоях при формировании ПФС.

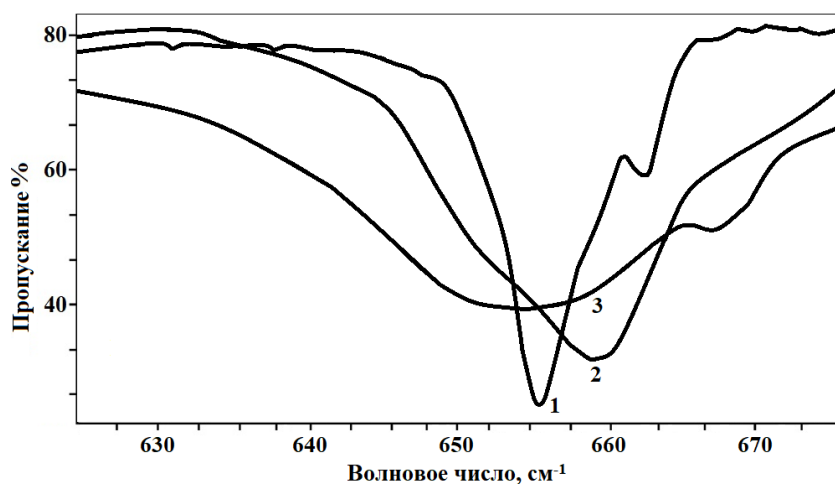


Рисунок 3.17 – ИК-спектры бромформа в области валентных колебаний C–Br связи после испарения образца при разных температурах

В качестве модели структурных изменений бромформа в тонких слоях ПФС была предложена схема, основанная на различных типах образования межмолекулярных водородных связей. При этом могут возникнуть два варианта форм водородных связей, которые могут переходить друг в друга (рисунок 3.18).

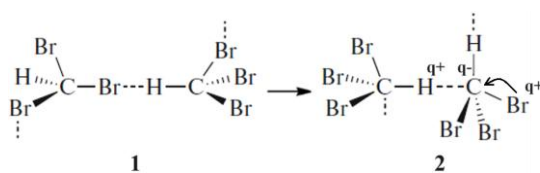


Рисунок 3.18 – Схема электронных взаимодействий в молекуле бромформа

3.3 ПФС в тонких слоях соединений с ароматическими свойствами

В этом разделе представлены результаты, полученные для соединений с ароматическими свойствами, включая бензол, фуран, тиюфен 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 ($800\text{--}600\text{ см}^{-1}$) и в области валентных колебаний C–H связей ($2800\text{--}2000\text{ см}^{-1}$), поскольку первое из них чувствительно к межмолекулярному «стопочному» π -связыванию, а второе – к межмолекулярному связыванию в «цепочках» $E\cdots H$, где $E = C, O$ или S .

3.3.1 Бензол

В ИК-спектре жидкого бензола, измеренного между окнами KBr, наблюдается одиночная полоса внеплоскостного деформационного колебания связи C–H при 673 см^{-1} (рисунок 3.19, спектр А). В газовой фазе эта полоса наблюдается как совокупность Р-, Q-, R-ветвей (рис 3.19, спектр В). В ходе испарения образца в ЯПТ по описанной выше методике при расстоянии между окнами 1 мм наблюдалась полоса с максимумом при 673 см^{-1} и плечами, напоминающими Р-, R-ветви спектра бензола в газовой фазе (рис. 3.19, 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.

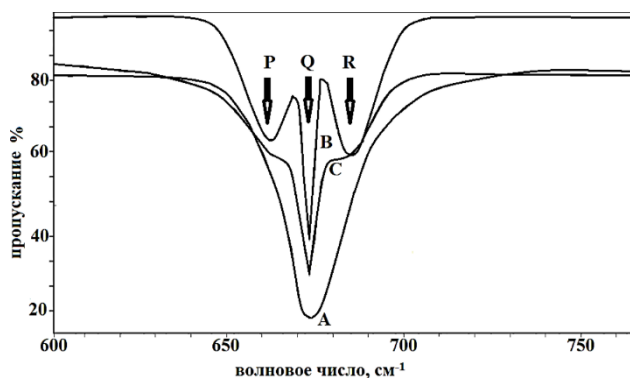


Рисунок 3.19 – Спектры бензола в области внеплоскостных деформационных колебаний C–H

В спектрах, полученных после испарения образца, помещённого между оптическими окнами, при нагреве до 323 К с последующим охлаждением до температуры 296 К были обнаружены новые полосы при $654, 685$ и 730 см^{-1} (рисунок 3.20, спектр В). Первые две из них

появляются вблизи Р- и R-ветвей газообразного бензола при 659 и 687 см^{-1} соответственно (рисунок 3.20, спектр А), а третья полоса расположена близко к положению аналогичной полосы в монозамещённых аренах [86]. Спектр В (рис. 3.20) после охлаждения до 296К трансформируется в спектр ПФС (рис. 3.19, спектр С). Эти данные можно интерпретировать как проявление образования тонких слоёв ПФС бензола со структурой и связями, отличающимися от полученных в описанном выше методе при испарении в ЯПТ.

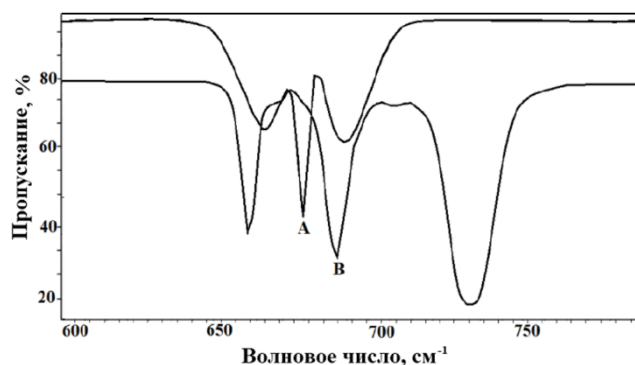


Рисунок 3.20 – Спектры бензола в области внеплоскостных деформационных колебаний С–Н

3.3.2 Фуран и тиофен

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. 3.21, слева, спектр С). Положение полосы при 749 см^{-1} близко к положению аналогичной полосы в спектрах жидкого (рис. 3.21, слева, спектр А) и газообразного фурана (рис. 3.21, слева, 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.

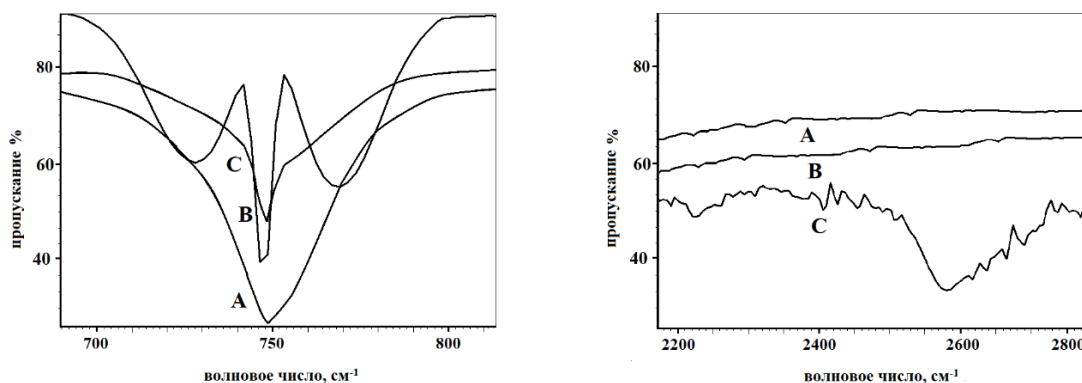


Рисунок 3.21 – Фрагменты ИК-спектров фурана в области внеплоскостных деформационных колебаний связи С–Н (слева) и в высокочастотной области спектра (справа)

Новая полоса, которой нет в спектрах жидкого и газообразного фурана, проявляется при 2598 см^{-1} (рис. 3.21, спектры А и В). Поскольку эта область характерна для смещённых валентных колебаний $\text{O}\cdots\text{H}$ при образовании межмолекулярных связей (см. Раздел 1.2), обнаруженную полосу можно отнести к межмолекулярному валентному колебанию водородной связи, возникающей в газо-жидкостном ПФС фурана.

Аналогичная спектральная картина наблюдалась для тιοфена в области внеплоскостного деформационного колебания связи $\text{C}-\text{H}$ и в высокочастотной области (рис. 3.22). Полосу при 2151 см^{-1} можно отнести к межмолекулярному валентному колебанию $\text{S}\cdots\text{H}$ в газо-жидкостном ПФС тιοфена.

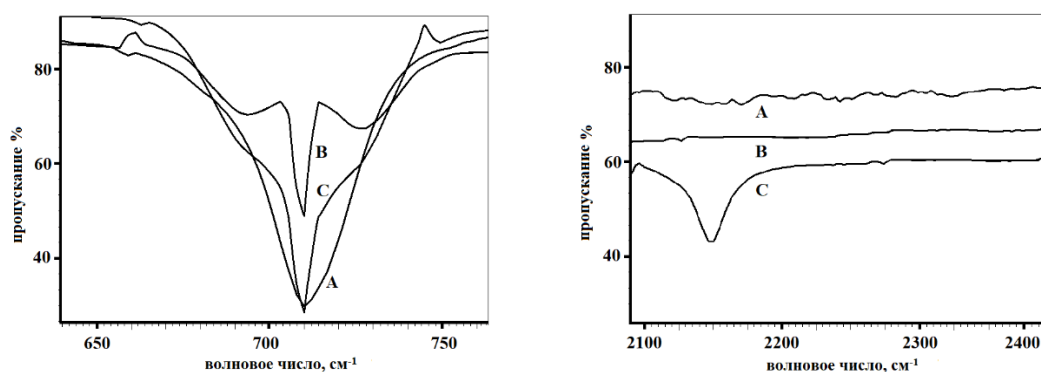


Рисунок 3.22 – Фрагменты ИК-спектров тιοфена в области внеплоскостных деформационных колебаний связи $\text{C}-\text{H}$ (слева) и в высокочастотной области спектра (справа)

Возникновение водородных связей в молекулах гетероциклических соединений с ароматическими свойствами при образовании тонких слоёв показывает, что в отличие от жидкой фазы, при формировании тонких слоёв образуется система кластеров, которая структурируется за счёт межмолекулярных взаимодействий. Учитывая это обстоятельство, можно предвидеть образование промежуточных или переходных состояний в системе этих соединений.

3.3.3 Пиридин

В случае пиридина генерирование ПФС было проведено при нагревании ячейки до 100°C с расстоянием между окнами 1 мм. Наблюдаемое при этом ИК-поглощение (рисунок 3.23, слева, спектр В) представлено в сравнении с жидкой фазой (рис. 3.23, слева, спектр А). Спектр равновесного газофазного состояния пиридина зарегистрировать не удаётся 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.

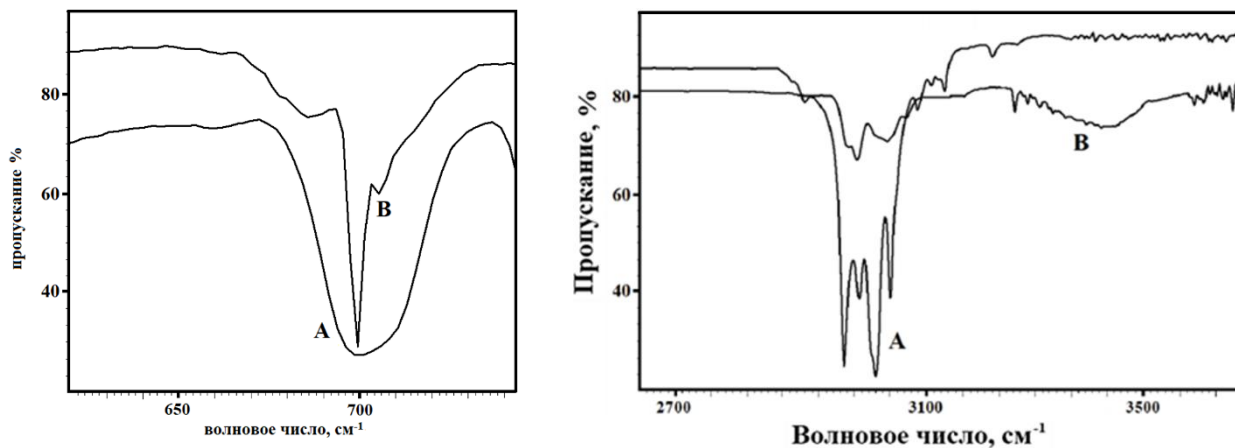


Рисунок 3.23 – Фрагменты ИК-спектров пиридина в области внеплоскостных деформационных колебаний связи C–H (слева) и в высокочастотной области спектра (справа)

В высокочастотной области наблюдалась новая полоса в ИК-спектре сформированного тонкого слоя ПФС при 3420 см^{-1} (рис. 3.23, справа, спектр В). Эту полосу можно отнести к межмолекулярной водородной связи $\text{N}\cdots\text{H}$, образующейся в тонком слое пиридина. Полученные результаты свидетельствуют о формировании фазового состояния с комбинацией свойств жидкой и газовой фазы, которое интерпретируется в настоящей работе как 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.

В рамках предложенного подхода необходимо выделить принципиальные отличия наблюдаемого ПФС от истинной газовой фазы. Во-первых, как уже было указано выше, ключевым аргументом против отождествления ПФС как с жидкой, так и с газовой фазой являются

существенные несовпадения спектра ПФС со спектрами соответствующих фаз, в частности, отсутствие некоторых характеристических газовых и жидкостных полос в спектре ПФС при сохранении других характеристических полос сравнимой интенсивности. Кроме того, характеристические ИК-полосы органических систем смещены в одних и тех же условиях на $10\text{--}15\text{ см}^{-1}$, что свидетельствует об определённых изменениях молекулярной структуры.

Во-вторых, как уже указывалось, спектр реального газа невозможно измерить из-за его низкой интенсивности при расстоянии между оптическими окнами ячейки $1\text{--}6\text{ мм}$. Стандартные газовые кюветы, позволяющие записать достаточно интенсивный спектр газа, обычно имеют длину оптического пути от 40 до 100 мм [87,91,198,215].

Можно предположить, что в формировании ПФС участвуют два различных типа молекулярных структур – несвязанные молекулы и кластерный слой, образующийся за счёт межмолекулярных взаимодействий. Несвязанные молекулы располагаются и удерживаются внутри кластерного слоя, проявляя при этом спектральные свойства газовой фазы, а кластерный слой воспроизводит свойства жидкости. Несвязанные молекулы и кластерные слои образуют единую систему, которая может трансформироваться с изменением соотношения газо-жидкостных структур при регистрации спектральных характеристик в тонких слоях.

ГЛАВА 4. ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ТОНКИХ СЛОЯХ

4.1 Четырёххлористый углерод (ЧХУ)

ЧХУ, обладающий средней летучестью, имеет при нормальных условиях температуру кипения $76,75^{\circ}\text{C}$ и давление насыщенных паров $1,5 \cdot 10^4$ Па и быстро испаряется при вакуумировании системы со скоростью $8 \text{ м}^3/\text{ч}$ до давления 1 Па. На рисунке 4.1 слева представлен ИК-спектр ЧХУ в области валентного колебания связи C–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 4.1 справа показан ИК-спектр жидкой фазы, измеренный при толщине слоя жидкости 0,5 мм в оптической ячейке до вакуумирования (спектр 1) и после 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 (B, C, D) и к жидкой фазе (A – рисунок 4.1, спектры 1–4).

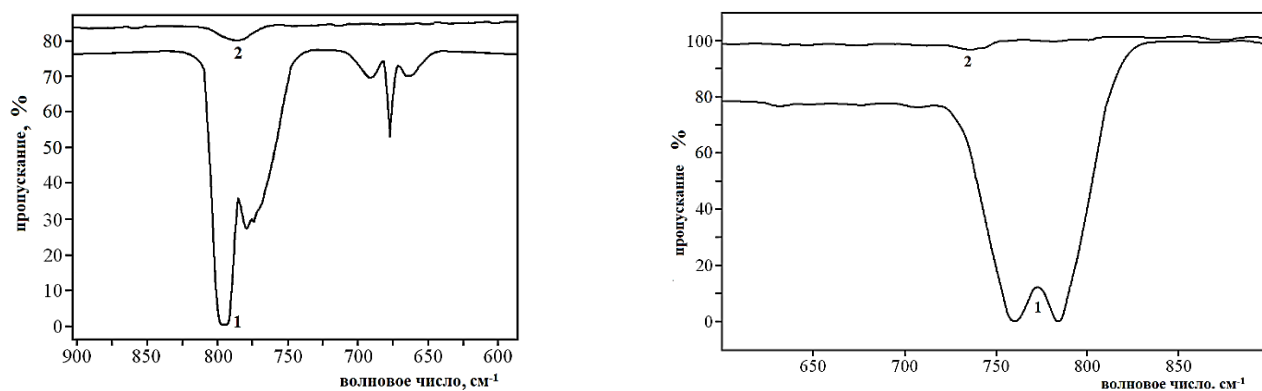


Рисунок 4.1 –ИК-спектры ЧХУ в газовой фазе до и после вакуумирования ячейки (слева); ИК-спектры ЧХУ в жидкой фазе до и после вакуумирования спектральной ячейки (справа)

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

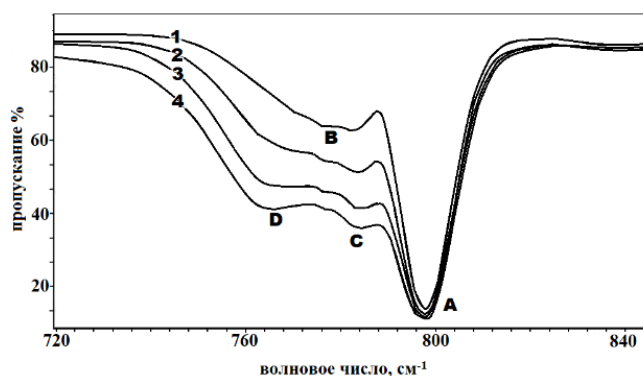


Рисунок 4.2 – ИК-спектры ПФС ЧХУ в ЯПТ до и после вакуумирования спектральной ячейки

4.2 Метанол

В спектре метанола, записанном через 30 минут после испарения вещества при температуре 303К (методика 2) с последующим охлаждением до комнатной температуры 296К, наблюдается полоса поглощения при 1033 см^{-1} , относящаяся к валентным колебаниям связи С–О, с плохо разрешёнными плечами при 1058 и 1025 см^{-1} (рисунок 4.3, спектр 1). В спектре 2 (рис. 4.3), записанном после испарения вещества при температуре 303К, 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. 4.3), записанном сразу после испарения вещества при температуре 303К с последующим охлаждением до комнатной температуры 296К, наблюдается полоса с такими же, но менее разрешёнными компонентами. 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.

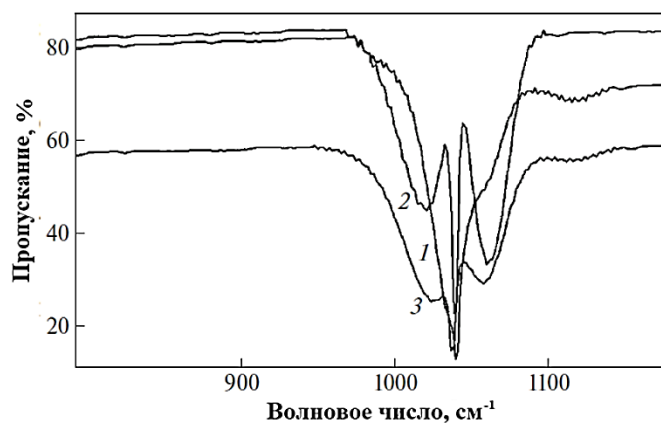


Рисунок 4.3 – ИК-спектры метанола в области валентных колебаний С–О связи

В спектрах метанола в области валентных колебаний О–Н наблюдается широкая полоса, характерная для жидкой фазы при 3363 см^{-1} (рисунок 4.4, спектр 1), которая характерна для валентных колебаний связи О–Н, участвующей в образовании водородной связи.

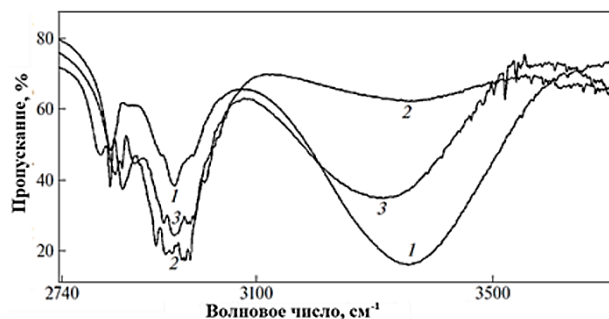


Рисунок 4.4 – ИК-спектры метанола в области валентных колебаний связи О–Н

В спектре 2 эта полоса практически исчезает, что может быть связано с сильным сдвигом атомов водорода и увеличением зарядового разделения на связи О–Н в молекулярной системе ПФС, при котором валентное колебание фрагмента О–Н $\cdots$ О переходит в колебание фрагмента О $\cdots$ Н $\cdots$ О, 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.

4.3 Хлорсиланы

Хлорсиланы являются аналогами по группе в Периодической системе хлорзамещённых метана, однако существенно отличаются от них по своим химическим и физическим свойствам, а также по своему механизму межмолекулярного взаимодействия. Поэтому представлялось целесообразным сравнить особенности образования тонких слоёв в этих системах.

Хлорсиланы чувствительны к кислороду и влаге воздуха и разлагаются на воздухе практически мгновенно. В соответствии с описанной выше методикой (см. подраздел 2.2.4) исследование ПФС хлорсиланов осуществлялось 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 1, 7, 21 и 30 дней после нанесения плёнки, в одной и той же оптической ячейке. Также была исследована структура этих плёнок на оптических окнах из бромида калия методами электронной микроскопии. Фотографии микроструктур представлены в нескольких вариантах увеличения, что позволяет рассмотреть общий вид плёнки и расположение капсул, содержащих систему ПФС.

4.3.1 Тетрахлорсилан

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} (рисунок 4.5, 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. 4.5, 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. 4.5, 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.

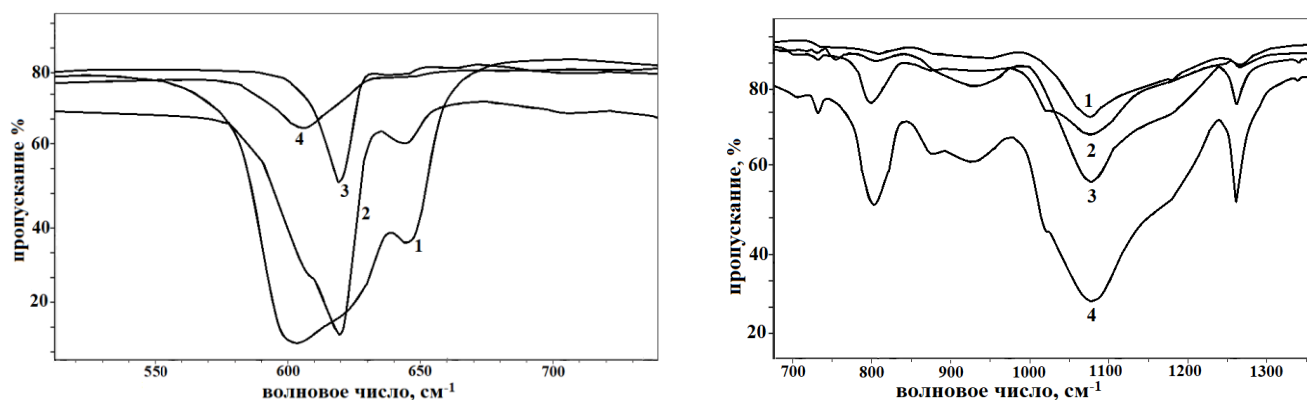


Рисунок 4.5 – ИК-спектры тетрахлорсилана в области валентных колебаний Si–Cl (слева); ИК-спектры тетрахлорсилана в области валентных колебаний Si–O (справа)

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} (рисунок 4.5, справа). Представленные спектры были записаны через 1, 7, 21 и 30 дней после приготовления образца (рис. 4.5, справа, спектры 1–4 соответственно). Можно предположить, что изменения в структуре ПФС хлорсиланов происходят внутри капсулы образующейся оксидной плёнки, что препятствует разложению хлорсиланов под действием атмосферного воздуха.

Фото образцов плёнок тетрахлорсилана, полученных методом электронной микроскопии, представлены на рисунке 4.6. На этих изображениях хорошо заметны тёмные частицы, представляющие собой капсулы, содержащие исходное вещество. Существование подобных инкапсулированных систем было предсказано с использованием ИК-спектроскопии.

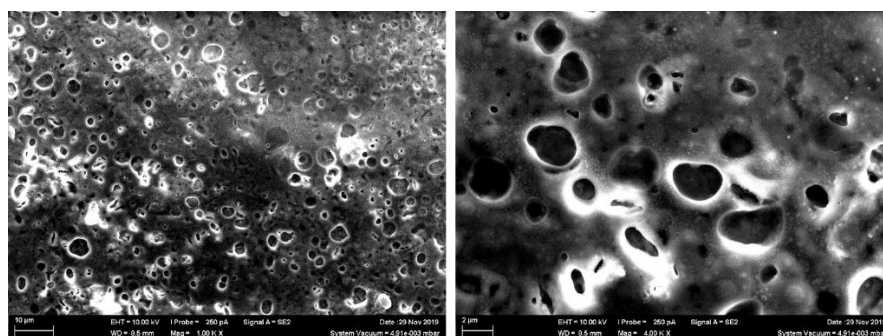


Рисунок 4.6 – Фотографии тонких слоёв тетрахлорсилана при среднем увеличении (слева) и при большом увеличении (справа)

4.3.2 Дихлорсилан

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 SiCl_4) в область $700\text{--}900\text{ см}^{-1}$ (рисунок 4.7). 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. Представленные спектры были записаны через 1, 7, 21 и 30 дней после приготовления образца (рис. 4.7, спектры 1–4 соответственно).

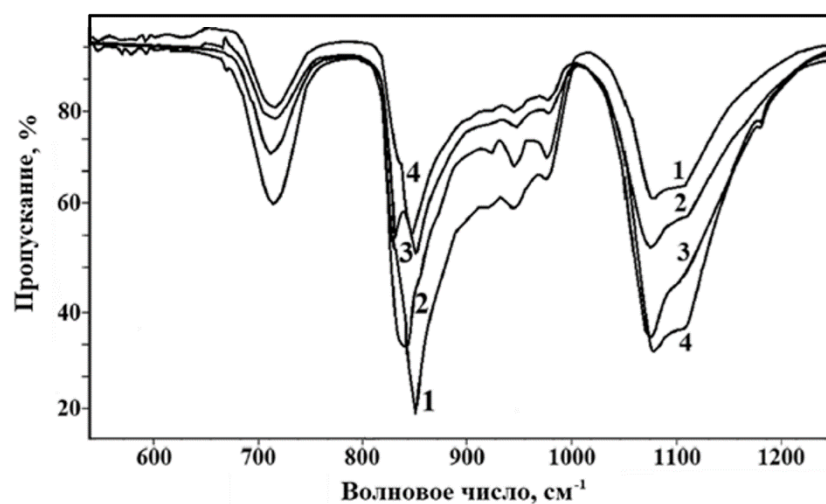


Рисунок 4.7 – Спектры дихлорсилана в области валентных колебаний Si–Cl и Si–O, записанные в течение 30 дней

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 (рисунок 4.8).

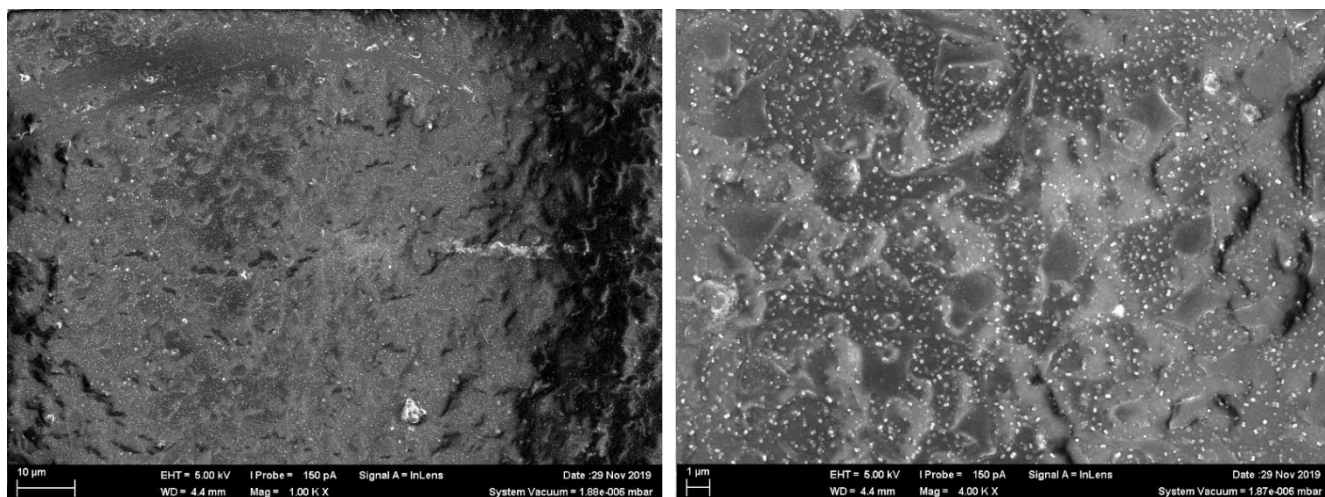


Рисунок 4.8 – Фотографии тонких слоёв дихлорсилана при среднем увеличении (слева) и при большом увеличении (справа)

4.3.3 Трихлорсилан

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 (рисунок 4.8, слева) и слоя жидкости (рис. 4.8, 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. 4.8, 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. Представленные спектры были записаны через 1, 7, 21 и 30 дней после приготовления образца (рис. 4.8, спектры 1–4 соответственно).

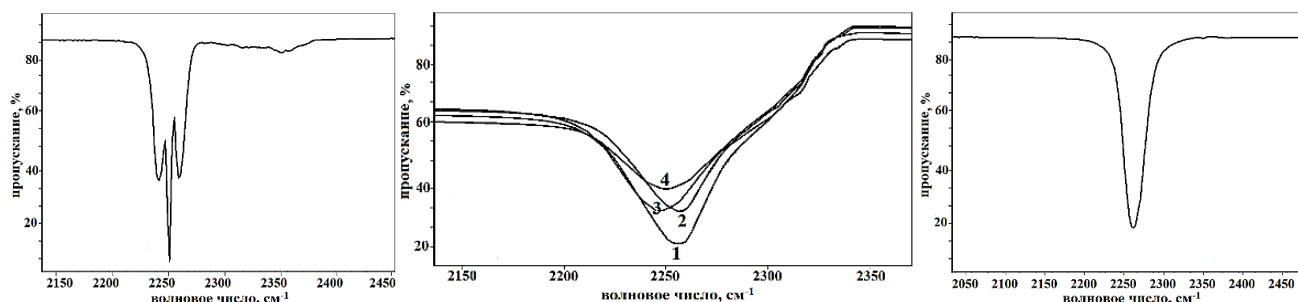


Рисунок 4.8 – Спектр области валентных колебаний Si–H трихлорсилана в газовой фазе (слева); в тонком слое, записанные в течение 30 дней (в центре); спектр слоя жидкости (справа)

Фотографии, полученные для плёнок трихлорсилана методом электронной микроскопии (рисунок 4.9 ниже), 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 SiO_2 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.

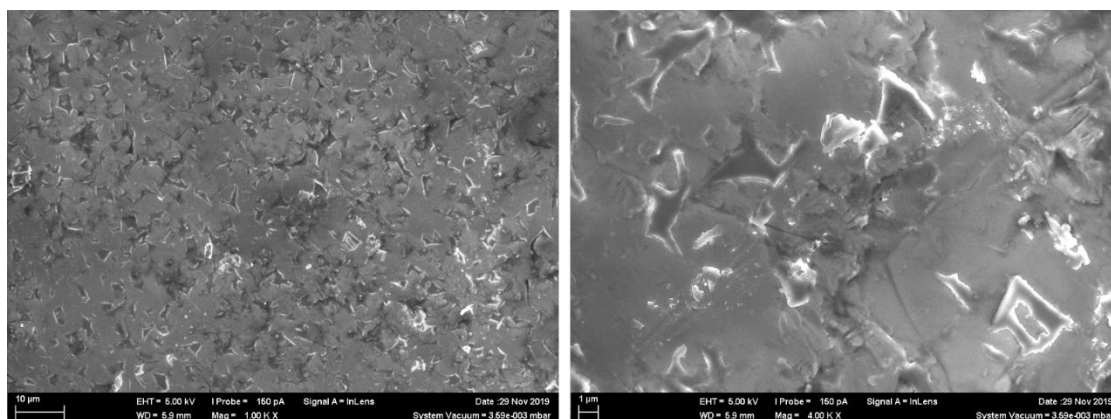


Рисунок 4.9 – Фотографии тонких слоёв трихлорсилана при среднем увеличении (слева) и при большом увеличении (справа)

4.3.4 Модель межмолекулярных взаимодействий в тонких слоях хлорсиланов

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, рисунок 4.10). В соответствии с правилами отбора в ИК-спектре должна проявляться одна полоса. При трансформации молекулы до симметрии C_{3v} (форма 3, рисунок 4.10) в спектре должны наблюдаться две активные полосы, однако в этом случае может произойти сдвиг атома

хлора к соседней молекуле (форма 4, рисунок 4.10). В результате фрагмент (SiCl_3) становится более плоским, что приводит к значительному снижению интенсивности колебаний типа A_1 по сравнению с колебаниями типа E . Поэтому в ИК-спектре можно наблюдать только одну полосу валентного колебания связи $\text{Si}-\text{Cl}$. При искажении геометрии до симметрии D_{2h} (форма 2, рисунок 4.10), колебание фрагмента $\text{Cl}-\text{Si}-\text{Cl}$ 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 $\text{Si}-\text{Cl}$, в спектре могут наблюдаться 1–4 полосы, в зависимости от степени неэквивалентности связей.

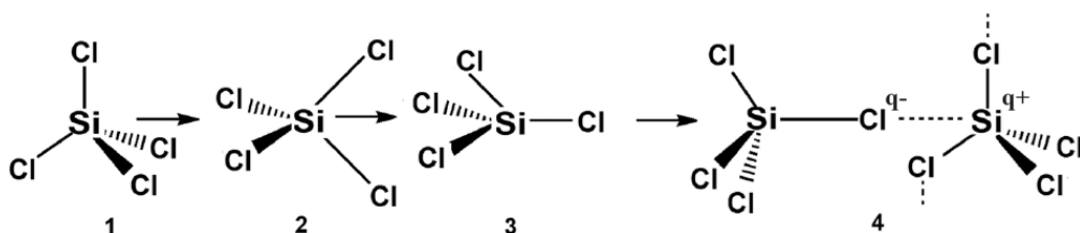


Рисунок 4.10 – Предполагаемая схема межмолекулярных взаимодействий в системе тетрахлорсилана

Предложенная модель подтверждается экспериментальными результатами: в спектре тетрахлорсилана, наблюдаемом через сутки после приготовления образца, полоса с тремя неразрешёнными компонентами в области валентных колебаний $\text{Si}-\text{Cl}$ 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 SiCl_3 , уменьшению и даже исчезновению полосы, относящейся к типу колебаний A_1 . 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 (форма 2, рисунок 4.11). 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 $\text{Cl}\cdots\text{H}$.

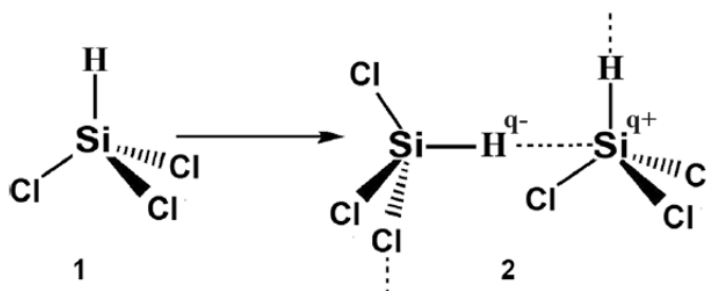


Рисунок 4.11 – Предполагаемая схема межмолекулярных взаимодействий в системе трихлорсилана

Межмолекулярное взаимодействие в трансформированных формах в молекулярной системе SiH_2Cl_2 (рисунок 4.12) обеспечивает связывание противоположно заряженных атомов водорода и кремния, а также водорода и хлора (формы 3 и 4, рис. 4.12). Экспериментально наблюдаемые изменения в области валентных колебаний связи Si-Cl подтверждают это заключение.

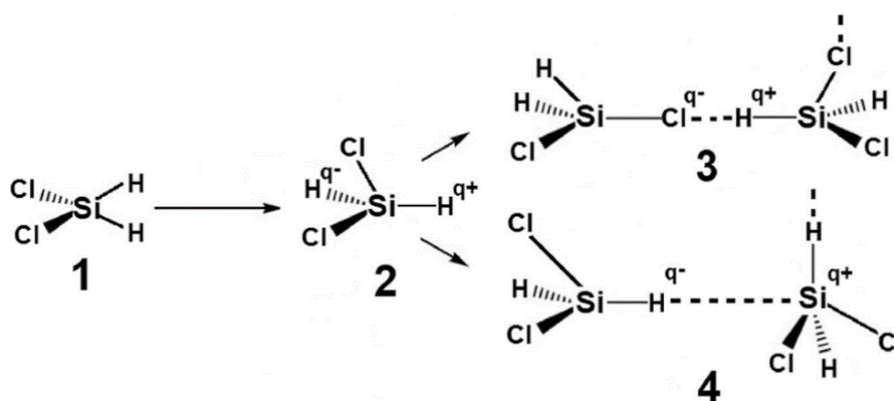


Рисунок 4.12 – Предполагаемая схема межмолекулярных взаимодействий в системе дихлорсилана

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 образуется оксиды кремния и хлористый водород. Модель превращений молекулы тетрахлорсилана,

представленная на рисунке 4.10 выше, допускает существование кластеров, связанных взаимодействием атомов хлора и атомов кремния. Для ди- и трихлорсиланов структурные превращения (см. рис. 4.11–4.12 выше) 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, формирование пространственной структуры тонких слоёв вблизи твёрдой поверхности, связанное с образованием ПФС, может приводить к изменению физико-химических свойств и реакционной способности систем органических соединений. В рассмотренных случаях это удаётся наблюдать при сравнении ИК-спектров соединений, измеренных при различных внешних воздействиях на систему. Эти изменения, помимо проявления ПФС в спектральных характеристиках, являются достаточно надёжным доказательством возникновения в тонких слоях ПФС с различной структурой и механизмами образования.

ГЛАВА 5. КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЁТЫ КЛАСТЕРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В данной Главе представлены результаты квантовохимических расчётов кластеров органических молекул в рамках описанных выше теорий, в том числе с использованием потенциала, учитывающего дисперсионные межмолекулярные взаимодействия с полной оптимизацией геометрии системы (см. Раздел 2.4). Расчёты с использованием методов ТФП и МП2 дают близкие результаты оптимизированной геометрии и энергии связывания молекулярных систем, образующихся в тонких слоях ПФС органических соединений.

Как было показано выше, существенную роль в механизме формирования ПФС органических соединений играют их молекулярная структура и распределение зарядов. Следовательно, необходимо разделять полярные и неполярные соединения при сравнительном анализе. Полярные соединения имеют значительный дипольный момент за счёт различий в электроотрицательности атомов и несимметричности структуры. Неполярные соединения обычно симметричны, и их дипольные моменты либо отсутствуют, либо взаимно компенсируются. 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 выше в Главах 2–3, 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.

При проведении расчётов были использованы два основных критерия для оценки устойчивости систем – возможность получить полностью оптимизированные геометрические параметры системы и отсутствие отрицательных частот в рассчитанных колебательных спектрах кластеров. Алгоритм оптимизации геометрии соответствовал предложенному в [93], представляющий собой комбинацию программного обеспечения GAUSSIAN с системами координат, используемыми современными «оптимизаторами» геометрии. Критерий, по которому определяют корректность оптимизированной геометрии на основе наличия мнимых частот, известен как критерий Карплюса (*англ.* Martin Karplus criterium). В соответствии с этим

критерием, если в результате квантовохимических расчётов у оптимизированной геометрии молекулы наблюдаются мнимые частоты (отрицательные значения), это означает, что геометрия соответствует седловой точке на потенциальной поверхности энергии. Для подтверждения того, что оптимизированная геометрия является истинным минимумом энергии, все частоты должны быть положительными [26,51–53,83,99,129].

5.1 Полярные органические соединения

Из рассмотренных выше органических систем к полярным относятся хлороформ, ацетонитрил, ацетон, бромоформ, йодметан, дихлорметан, дихлорэтан, трихлорэтан, пиридин и метанол.

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 (рисунок 5.1). Все длины межмолекулярных связей на рисунках 5.1–5.x ниже приведены в ангстремах.

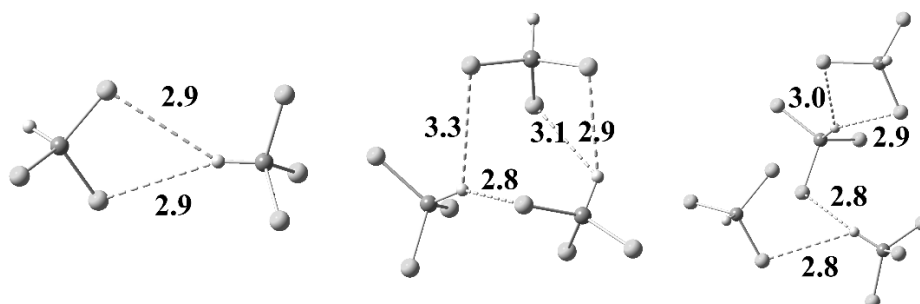


Рисунок 5.1 – Оптимизированная геометрия кластеров хлороформа с учётом дисперсии

Рассчитанная энергия связывания в кластерах хлороформа представлена в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Рассчитанная энергия связывания в кластерах хлороформа (кДж/моль)

Тип кластера	димер	тример	тетрамер
Энергия	2,6	4,7	6,7

Несмотря на низкие значения энергии, для всех кластеров расчёты предсказывают образование таких систем с энергетическим минимумом и оптимизированной геометрией. Кроме того, наблюдается тенденция к росту энергии связывания с увеличением числа молекул в кластере, что можно трактовать как стабилизацию системы при формировании полимолекулярного слоя.

ИК-спектр тетрамера хлороформа (который является наиболее устойчивым кластером) не отличается от спектров тримера и димера и в целом соответствует полученному экспериментально по описанной выше методике (рисунок 5.2). Отличие расчётного спектра заключается в небольшом «красном» смещении основной интенсивной полосы по сравнению с реальным спектром и отсутствии дополнительных компонент при 660–700 см^{-1} , которые, вероятно, соответствуют супрамолекулярным взаимодействиям различных молекулярных форм, возникающим в тонких слоях конденсированной фазы, для моделирования которой необходим расчёт системы со значительно большим числом молекул.

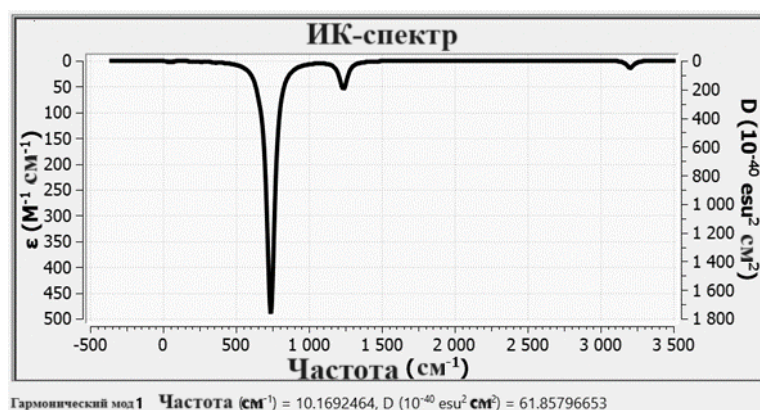


Рисунок 5.2 – Расчётный ИК-спектр для оптимизированной геометрии тетрамера хлороформа

Кластеры **бромформа** (рисунок 5.3) образуются за счёт межмолекулярной водородной связи между атомом водорода и атомом брома, а также межмолекулярной галогенной связи между атомами брома (в тримере и тетрамере).

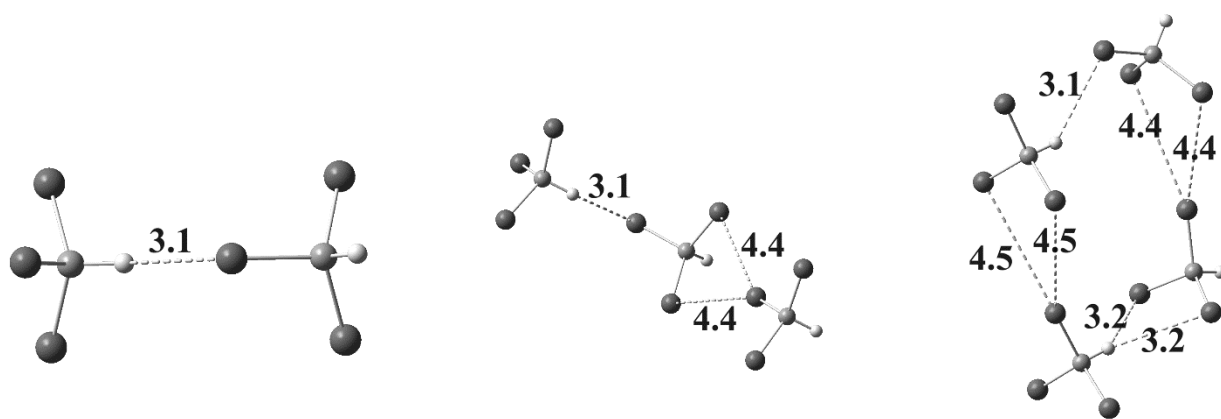


Рисунок 5.3 – Оптимизированная геометрия кластеров бромформа с учётом дисперсионных взаимодействий

Сопоставление расчётных ИК-спектров различных ассоциатов бромформа не выявило каких-либо существенных различий между ними (рисунок 5.4, приводится спектр наиболее устойчивого кластера – тетрамера). Валентное колебание С–Br в бромформе должно иметь одинарную полосу высокой интенсивности в ИК-спектре, что и предсказывает квантовохимический расчёт. Экспериментально полученные ИК-спектры имеют соответствующую полосу с «синим» сдвигом порядка 30 см^{-1} , а также дополнительную компоненту с «синим» смещением относительно неё около 10 см^{-1} , которую можно соотнести с элементами структуры ПФС.

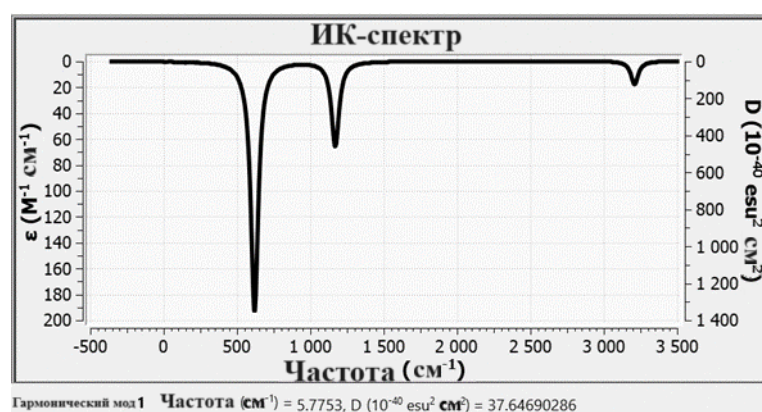


Рисунок 5.4 – Расчётный ИК-спектр оптимизированной геометрии тетрамера бромформа

Рассчитанная энергия связывания в кластерах бромформа представлена в таблице 5.2. В кластерах бромформа так же, как и в случае хлороформа, наблюдается увеличение энергии

связывания с ростом числа молекул в кластере. При этом, в тетрамере эта энергия несколько больше, чем для тетрамера хлороформа, что можно объяснить увеличением кислотности атома водорода при переходе от хлороформа к бромформу.

Таблица 5.2 – Рассчитанная энергия связывания в кластерах бромформа (кДж/моль)

Тип кластера	димер	тример	тетрамер
Энергия	2,8	4,4	8,3

Кластеры *ацетонитрила* (рисунок 5.5) 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. Рассчитанная энергия связывания в кластерах ацетонитрила представлена в таблице 5.3. В отличие от молекулы хлороформа, ацетонитрил проявляет значительно меньшие кислотные свойства атома водорода метильной группы по сравнению с атомом водорода в хлороформе. Поэтому уменьшение энергии образования за счёт водородной связи в кластерах ацетонитрила правильно отражает реальную тенденцию.

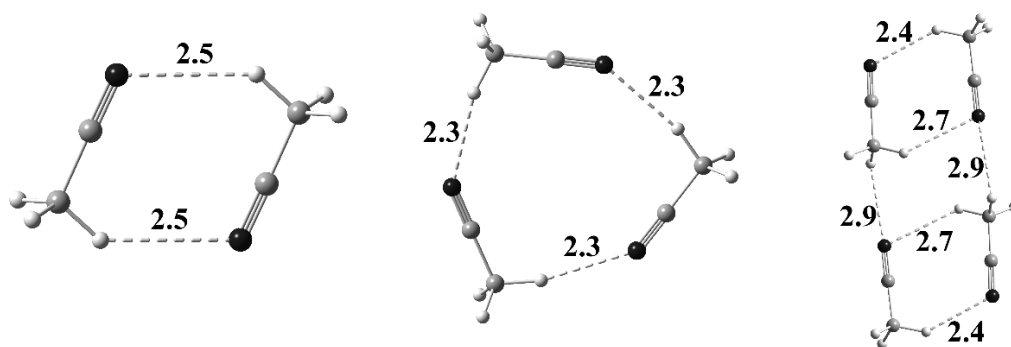


Рисунок 5.5 – Оптимизированная геометрия кластеров ацетонитрила с учётом дисперсии

Таблица 5.3 – Рассчитанная энергия связывания в кластерах ацетонитрила (кДж/моль)

Тип кластера	димер	тример	тетрамер
Энергия	1,9	3,3	4,6

Расчёт ИК-спектров кластеров ацетонитрила правильно предсказывает положение полосы валентных колебаний связи $C\equiv N$ при 2350 см^{-1} с небольшим «синим» смещением по сравнению с экспериментальными значением (рисунок 5.6, приводится спектр наиболее устойчивого кластера – тетрамера).

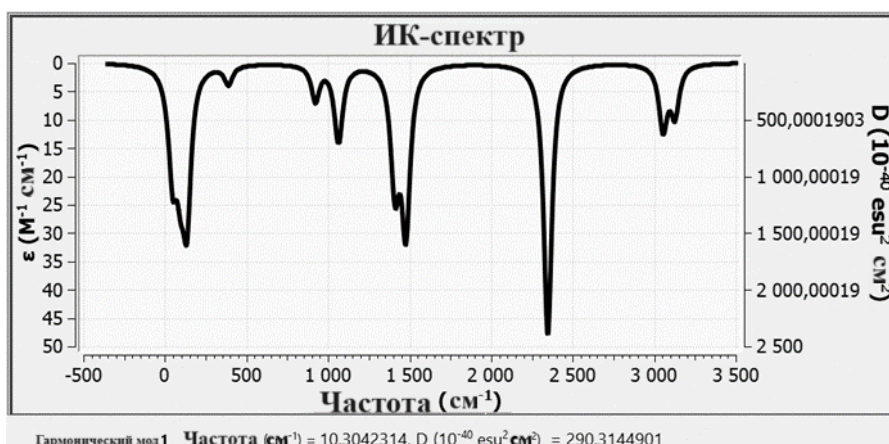


Рисунок 5.6 – Расчётный ИК-спектр для оптимизированной геометрии тетрамера ацетонитрила с учётом дисперсионных взаимодействий

Отличие расчётных ИК-спектров кластеров ацетонитрила от полученных экспериментально для тонких слоёв заключается в отсутствии в расчётных спектрах дополнительных компонент в области валентных колебаний связи $C\equiv N$, которые, как уже обсуждалось выше, могут соответствовать межмолекулярным взаимодействиям различных таутомерных форм в ПФС ацетонитрила.

Кластеры **ацетона** образуются за счёт межмолекулярной водородной связи между атомом водорода метильной группы и атомом кислорода карбонильной группы (рисунок 5.7). В рассчитанной оптимизированной геометрии кластеров ацетона наблюдается определённая тенденция к уменьшению длин межмолекулярных связей при увеличении числа молекул ассоциата в ряду димер – тример – тетрамер. Пространственная ориентация молекул в ассоциатах ацетона в общем виде представляет собой кольцо и сохраняется при увеличении числа молекул в кластере.

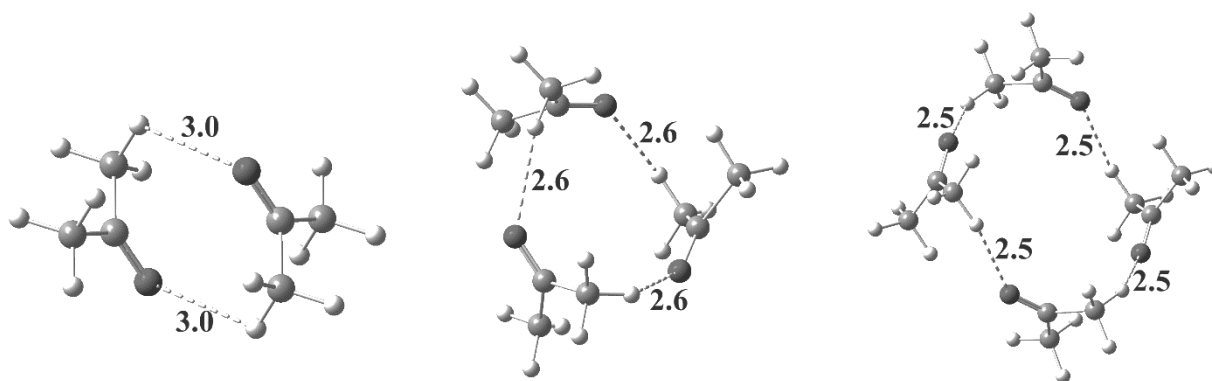


Рисунок 5.7 – Оптимизированная геометрия кластеров ацетона с учётом дисперсионных взаимодействий

Сопоставление расчётных ИК-спектров различных ассоциатов ацетона не выявило каких-либо существенных различий между ними (рисунок 5.8, приводится спектр наиболее устойчивого кластера – тетрамера).

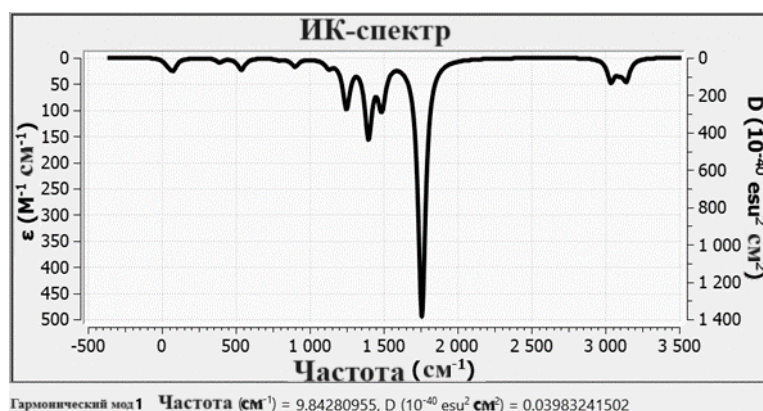


Рисунок 5.8 – Расчётный ИК-спектр для оптимизированной геометрии тетрамера ацетона

В соответствии с теоретическим предсказанием, валентное колебание C=O в ацетоне должно иметь одинарную полосу высокой интенсивности в ИК-спектре, что и показывает квантовохимический расчёт. Экспериментально полученные ИК-спектры имеют соответствующую полосу при той же частоте и сдвига в этом случае не наблюдается, а также дополнительную компоненту с «красным» смещением в 35 см^{-1} относительно неё, которую можно отнести к образованию кластерных форм, являющихся элементами структуры ПФС.

Рассчитанная энергия связывания в кластерах ацетона представлена в таблице 5.4. В молекуле ацетона атом водорода активирован за счёт сильного смещения электронной плотности в карбонильной группе и может участвовать в таутомерных превращениях (кето-енольная таутомерия). Поэтому существенное увеличение энергии водородной связи в кластерах ацетона, по сравнению с предыдущими случаями, соответствует реальным межмолекулярным взаимодействиям.

Таблица 5.4 – Рассчитанная энергия связывания в кластерах ацетона (кДж/моль)

Тип кластера	димер	тример	тетрамер
Энергия	12,6	32,6	48,0

Кластеры **метанола** (рисунок 5.9) образуются, как и следовало ожидать, за счёт межмолекулярной водородной связи между атомом водорода и атомом кислорода. Для тетрамера метанола не удалось получить полностью оптимизированную геометрию системы.

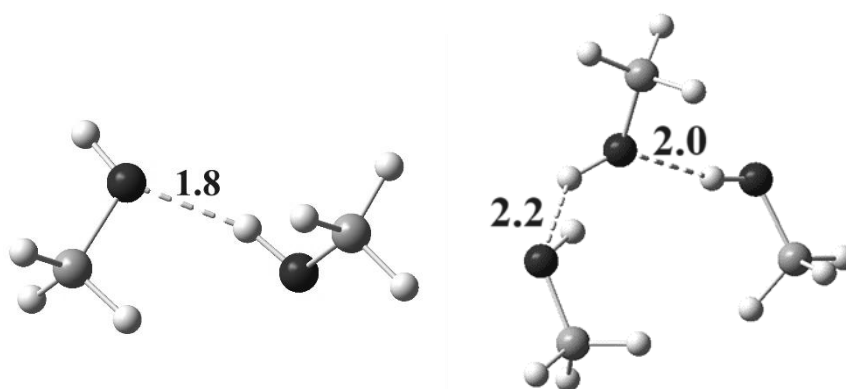


Рисунок 5.9 – Оптимизированная геометрия кластеров метанола с учётом дисперсионных взаимодействий

Сопоставление расчётных ИК-спектров димера и тримера метанола не выявило каких-либо существенных различий между ними (рисунок 5.10, представлен спектр тримера).

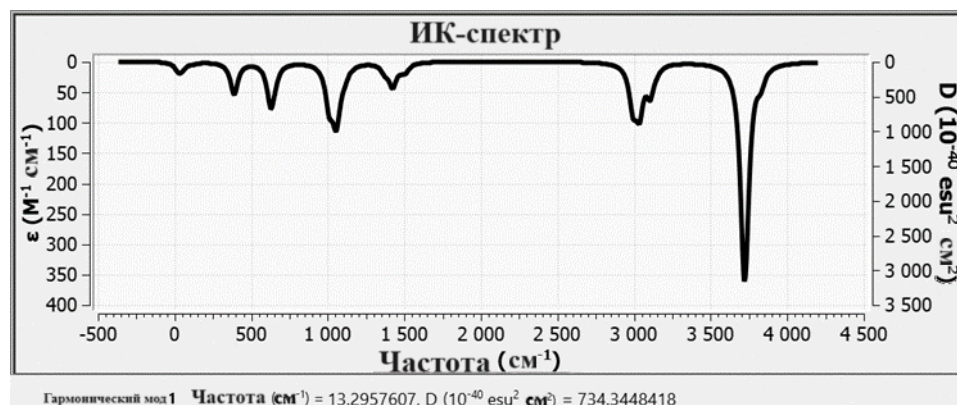


Рисунок 5.10 – Расчётный ИК-спектр для оптимизированной геометрии тримера метанола

Полученный в расчёте ИК-спектр имеет двухкомпонентную полосу при 1050 см^{-1} в области валентных колебаний связи С–О. В области валентных колебаний связи О–Н, которой обычно соответствует диапазон $3200\text{--}3700\text{ см}^{-1}$, полос в расчётном спектре не наблюдается, но вблизи этой области присутствуют две полосы – интенсивная одинарная полоса при 3725 см^{-1} смещённая относительно неё расщеплённая полоса при 3050 см^{-1} . То есть проявление образования водородной связи хорошо воспроизводится в рассчитанном ИК-спектре. В экспериментально полученных спектрах полоса валентного колебания связи С–О наблюдается при той же частоте, что и полученная в расчёте.

Рассчитанная энергия связывания в кластерах метанола представлена ниже в таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Рассчитанная энергия связывания в кластерах метанола (кДж/моль)

Тип кластера	димер	тример	тетрамер
Энергия	12,6	37,8	—

Кластеры *йодметана* (рисунок 5.11) образуются за счёт межмолекулярной водородной связи между атомом водорода и атомом йода. В отличие от расчётов других молекулярных систем, в расчётах методом ТФП кластеров йодметана был использован базисный набор LanL2MB, разработанный для упрощения расчётов тяжёлых элементов таких как йод и, кроме того, включающий релятивистские поправки, которые отсутствуют в базисном наборе «6-311G++(2d,2p)», но важны для точного описания электронных взаимодействий в тяжёлых атомах (см. подраздел 2.4.2 выше). В расчётах кластеров йодметана удалось получить оптимизированную геометрию только для димера и тримера.

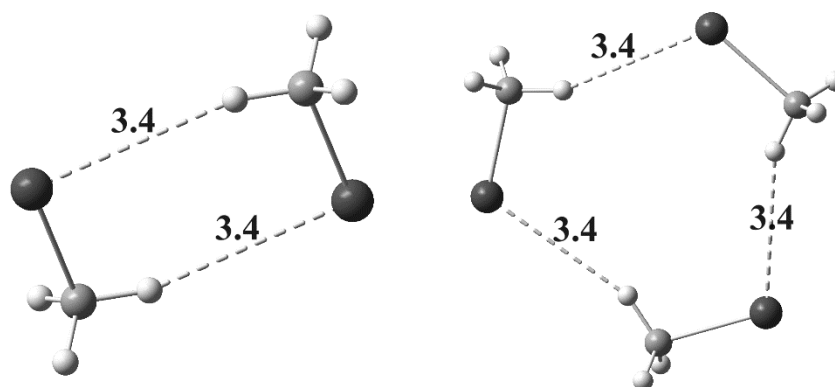


Рисунок 5.11 – Оптимизированная геометрия кластеров йодметана с учётом дисперсионных взаимодействий

Сопоставление расчётных ИК-спектров различных ассоциатов йодметана не выявило каких-либо существенных различий между ними (рисунок 5.12, приводится спектр наиболее устойчивого кластера – тримера). Полученный в расчёте ИК-спектр в целом соответствует экспериментально полученному спектру жидкого йодметана. В области деформационных колебаний углов между связями (Н–С–Н) наблюдается существенный «синий» сдвиг полос примерно на 150 см^{-1} и отсутствует дополнительная компонента с «синим» смещением в 25 см^{-1} относительно интенсивной полосы при 1405 см^{-1} , что можно объяснить сложными супрамолекулярными взаимодействиями в структуре ПФС йодметана.

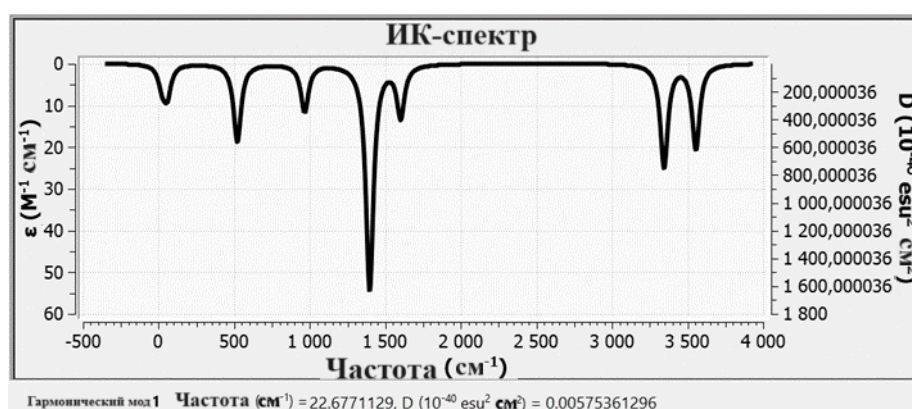


Рисунок 5.12 – Расчётный ИК-спектр для оптимизированной геометрии тримера йодметана

Рассчитанная энергия связывания в кластерах йодметана представлена в таблице 5.6.

Таблица 5.6 – Рассчитанная энергия связывания в кластерах йодметана (кДж/моль)

Тип кластера	димер	тример	тетрамер
Энергия	7,3	13,2	–

Кластеры *дихлорметана* образуются за счёт межмолекулярной водородной связи между атомом водорода и атомом хлора (рисунок 5.13). Рассчитанная энергия связывания в кластерах дихлорметана представлена в таблице 5.7.

Таблица 5.7 – Рассчитанная энергия связывания в кластерах дихлорметана (кДж/моль)

Тип кластера	димер	тример	тетрамер
Энергия	6,2	13,2	19,0

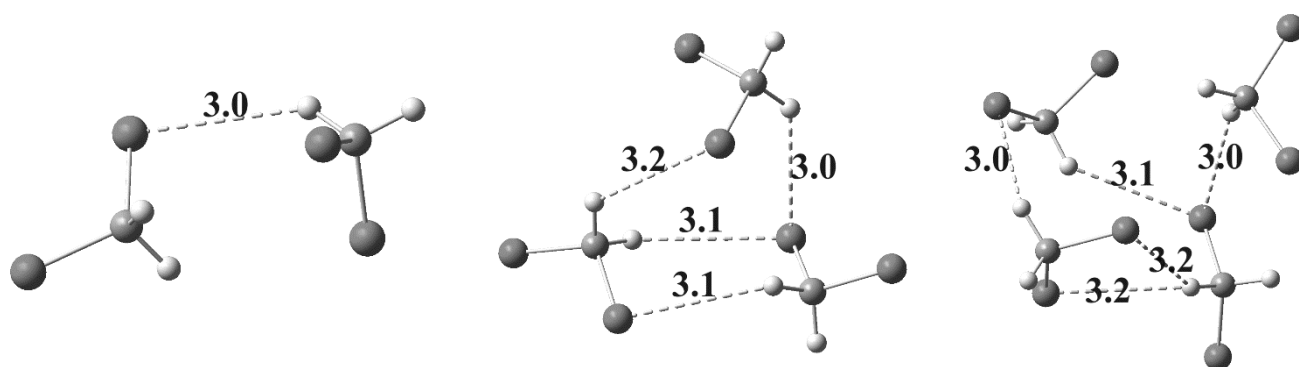


Рисунок 5.13 – Оптимизированная геометрия кластеров дихлорметана с учётом дисперсионных взаимодействий

Сопоставление расчётных ИК-спектров различных ассоциатов дихлорметана не выявило каких-либо существенных различий между ними (рисунок 5.14, приводится спектр наиболее устойчивого кластера – тетрамера).

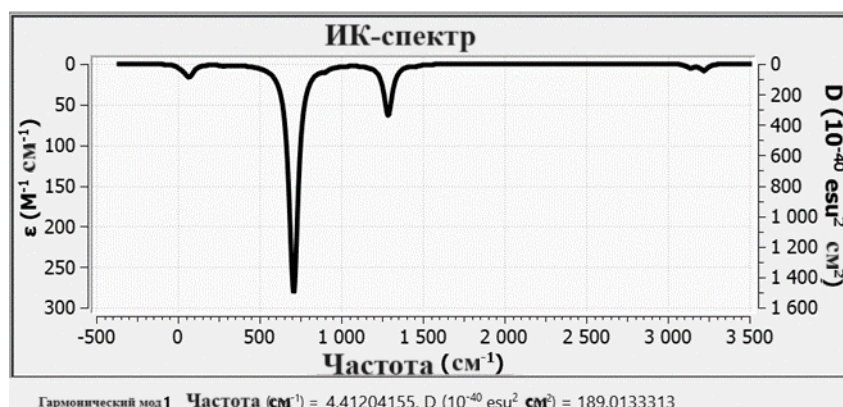


Рисунок 5.14 – Расчётный ИК-спектр для оптимизированной геометрии тетрамера ДХМ

Полученный в расчёте ИК-спектр в целом соответствует экспериментально полученному спектру жидкого дихлорметана. При этом в рассчитанном спектре наблюдается «красное» смещение полосы валентных колебаний связи C–Cl и отсутствие дополнительных компонент в диапазоне 710–770 cm^{-1} .

Кластеры *1,2-дихлорэтана* (рисунок 5.15) образуются за счёт межмолекулярной водородной связи между атомом водорода и атомом хлора.

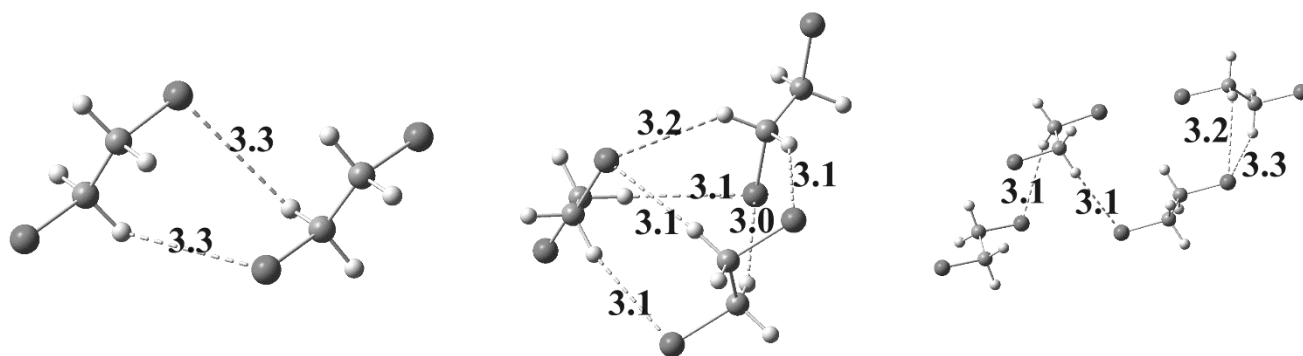


Рисунок 5.15 – Оптимизированная геометрия кластеров дихлорэтана с учётом дисперсионных взаимодействий

Сопоставление расчётных ИК-спектров различных кластеров 1,2-дихлорэтана не выявило каких-либо существенных различий между ними (рисунок 5.16, приводится спектр наиболее устойчивого кластера – тетрамера).

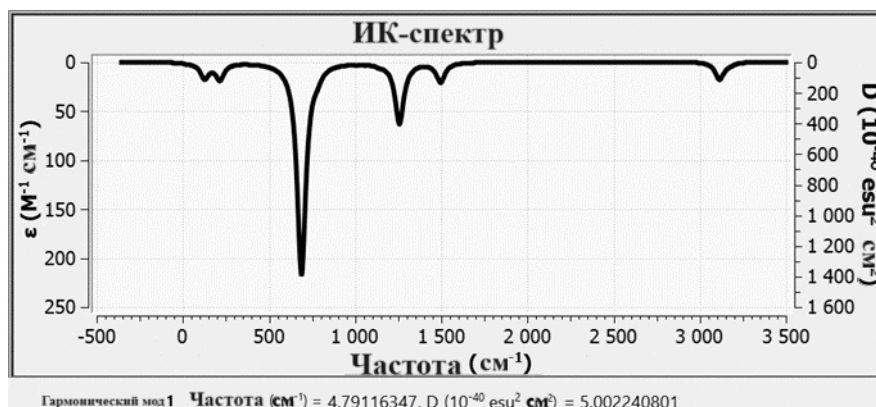


Рисунок 5.16 – Расчётный ИК-спектр для оптимизированной геометрии тетрамера дихлорэтана

Полученный в расчёте ИК-спектр имеет одинарную полосу валентных колебаний связи С–Сl в соответствии с теоретическими предсказаниями. В экспериментально полученных спектрах данная полоса имеет «синее» смещение на 10–30 см^{-1} и может быть расщеплена на две или три компоненты, что соответствует различным конформерам в пространственной структуре системы.

Рассчитанная энергия связывания в кластерах 1,2-дихлорэтана представлена в таблице 5.8.

Таблица 5.8 – Рассчитанная энергия связывания в кластерах 1,2-дихлорэтана (кДж/моль)

Тип кластера	димер	тример	тетрамер
Энергия	5,5	12,7	14,4

Кластеры *1,1,2-трихлорэтана* (рисунок 5.17) образуются за счёт межмолекулярной водородной связи между атомом водорода и атомом хлора так же, как и в остальных случаях. Для тетрамера 1,1,2-трихлорэтана не удалось получить полностью оптимизированную геометрию системы.

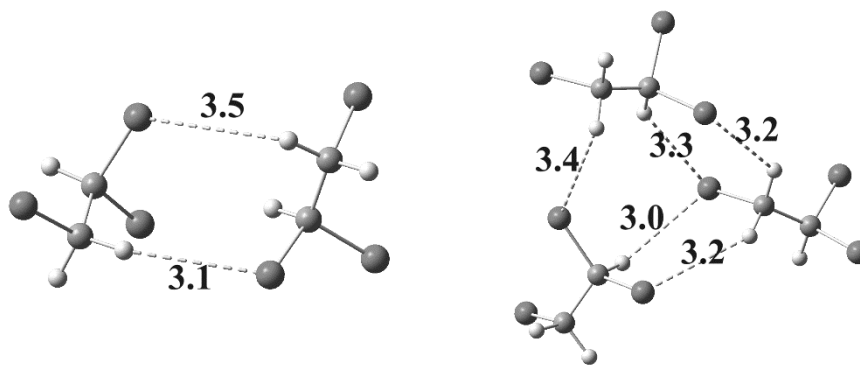


Рисунок 5.17 – Оптимизированная геометрия кластеров 1,1,2-трихлорэтана с учётом дисперсионных взаимодействий

Сопоставление расчётных ИК-спектров кластеров 1,1,2-трихлорэтана не выявило каких-либо существенных различий между ними (рисунок 5.18, представлен спектр тримера). Полученный в расчёте ИК-спектр имеет одинарную полосу валентных колебаний связи C–Cl в соответствии с теоретическими предсказаниями. В экспериментально полученных спектрах данная полоса расщеплена на несколько компонент, что соответствует различным конформерам в пространственной структуре молекул. Это несоответствие может быть объяснено тем, что для воспроизведения реальной конденсированной фазы необходимо проводить расчёт для значительно большего числа молекул в кластере. Однако полученные результаты можно рассматривать для элементов системы тонких слоёв, выявленных в экспериментах с применением методики, представленной в Главе 2.

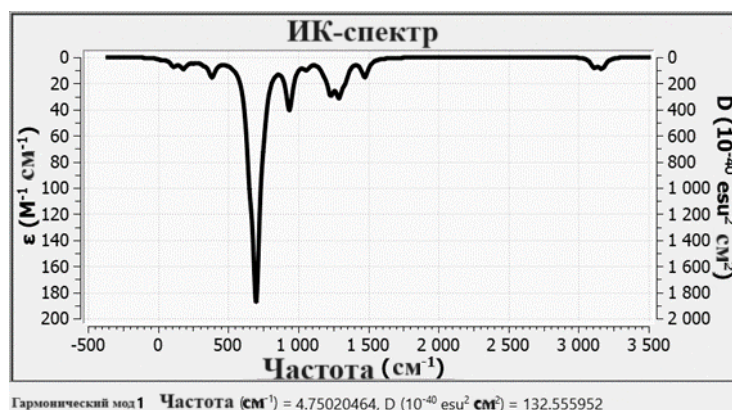


Рисунок 5.18 – Расчётный ИК-спектр оптимизированной геометрии тримера 1,1,2-трихлорэтана

Рассчитанная энергия связывания в кластерах 1,1,2-трихлорэтана представлена ниже в таблице 5.9.

Таблица 5.9 – Рассчитанная энергия связывания в кластерах 1,1,2-трихлорэтана (кДж/моль)

Тип кластера	димер	тример	тетрамер
Энергия	5,9	12,2	—

Кластеры *пиридина* (рисунок 5.19) образуются за счёт межмолекулярной водородной связи между атомом водорода и атомом азота. Для тетрамера пиридина не удалось получить полностью оптимизированную геометрию системы.

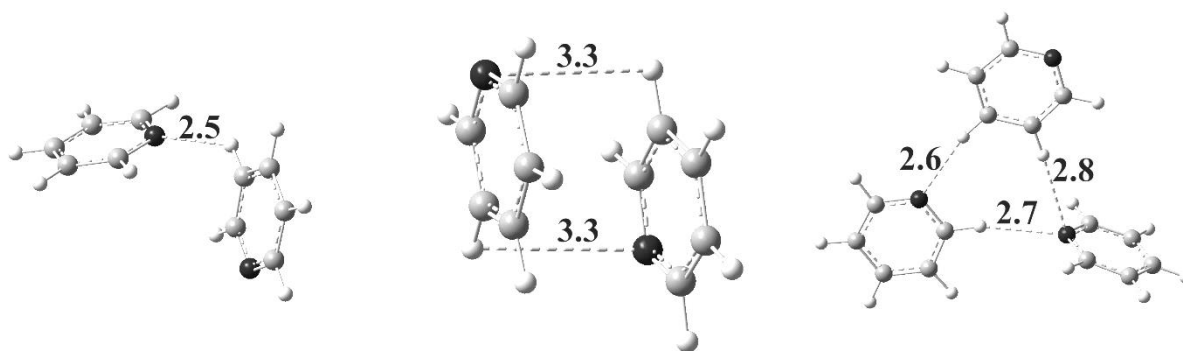


Рисунок 5.19 – Оптимизированная геометрия кластеров пиридина с учётом дисперсионных взаимодействий

Для димера пиридина расчёт с поправкой на дисперсионные взаимодействия предсказывает образование двух вариантов геометрии пространственного расположения: с π -межмолекулярным взаимодействием – «стопочная» геометрия (рисунок 5.19, в центре) и с σ -взаимодействием – искажённая «Т-образная» геометрия (рис. 5.19, слева). Для тримера наблюдается образование кластера с более сложной геометрией, в которой наблюдаются кольца как с π -, так и с σ -взаимодействиями между ними. Такая геометрия при дальнейшем наращивании количества колец может дать сочетание «стопочной» и «Т-образной» структур в кластере.

Сопоставление расчётных ИК-спектров различных ассоциатов пиридина не выявило существенных различий между ними (рисунок 5.20, приведён спектр тримера). Полученный в

расчёте ИК-спектр в целом соответствует экспериментальному спектру жидкого пиридина. Отличие заключается в том, что рассчитанный ИК-спектр имеет одно плечо с «красным» смещением, а экспериментальный – два плеча, с «красным» и «синим» смещениями, соответственно.

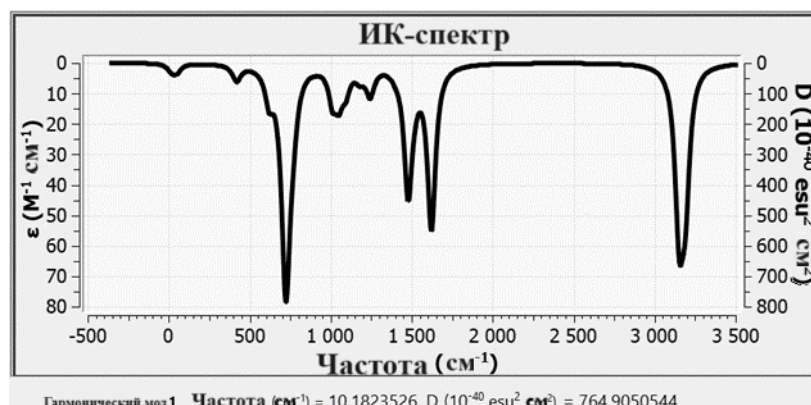


Рисунок 5.20 – Расчетный ИК-спектр для оптимизированной геометрии тримера пиридина

Рассчитанная энергия связывания в кластерах пиридина представлена ниже в таблице 5.10.

Таблица 5.10 – Рассчитанная энергия связывания в кластерах пиридина (кДж/моль)

Тип кластера	димер (σ-форма)	димер (π-форма)	тример	тетрамер
Энергия	4,7	8,7	14,1	—

Кластеры **фурана** (рисунок 5.21) образуются за счёт межмолекулярной водородной связи между атомом водорода и атомом кислорода. Для димера фурана расчёты с поправкой на дисперсию не предсказывают образования пространственного расположения молекул с π-взаимодействием между кольцами, а только геометрию с σ-взаимодействием (рис. 5.21, слева). Тримеры и тетрамеры фурана, согласно расчётам оптимизированной геометрии с поправкой на дисперсию, также не образуют стопок.

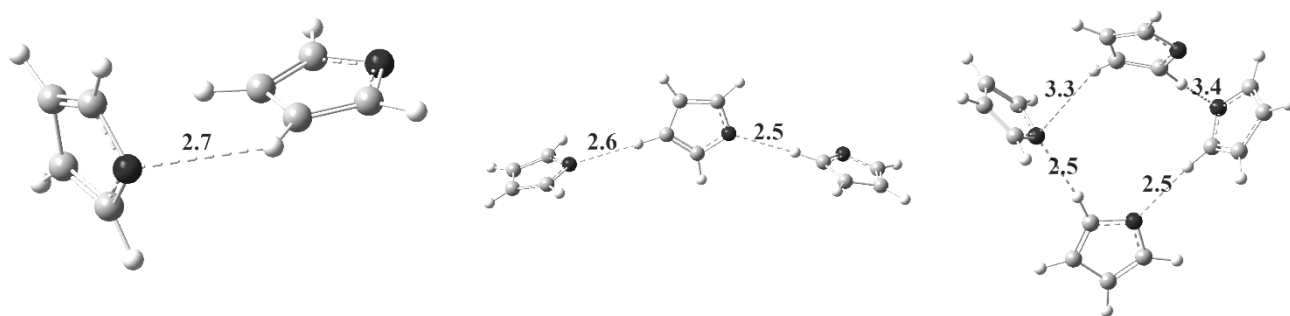


Рисунок 5.21 – Оптимизированная геометрия кластеров фурана
с учётом дисперсионных взаимодействий

Сопоставление расчётных ИК-спектров различных ассоциатов фурана не выявило существенных различий между ними (рисунок 5.22, приводится спектр тримера). Полученный в расчёте ИК-спектр соответствует экспериментальному спектру жидкого фурана. Основная полоса внеплоскостных деформационных колебаний связи С–Н, как в расчётном, так и в экспериментально полученном спектре располагается при частоте 750 см^{-1} . Рассчитанная энергия связывания в кластерах пиридина представлена ниже в таблице 5.11.

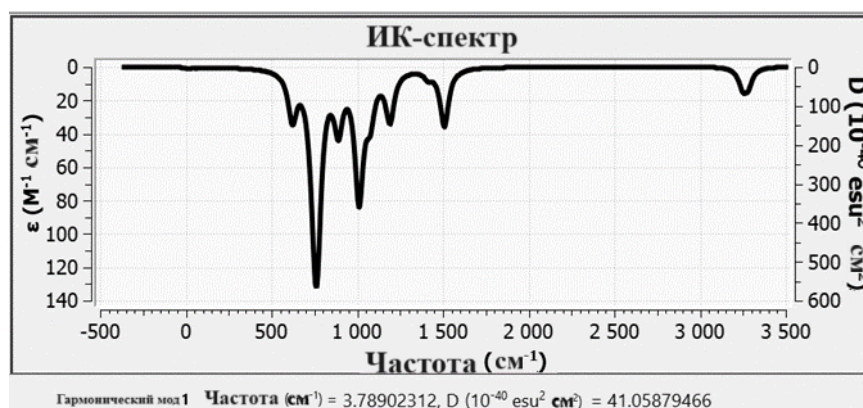


Рисунок 5.22 – Расчётный ИК-спектр оптимизированной геометрии тримера фурана

Таблица 5.11 – Рассчитанная энергия связывания в кластерах фурана

Тип кластера	димер	тример	тетрамер
Энергия	4,2	6,5	10,7

Кластеры **тиофена** образуются за счёт межмолекулярной водородной связи между атомом водорода и атомом серы (рисунок 5.23).

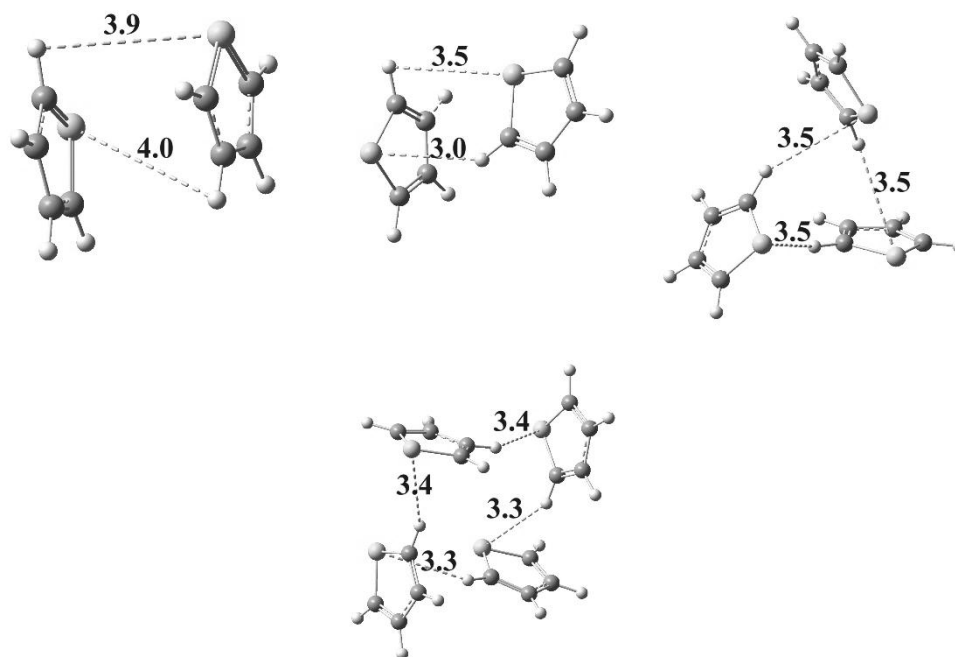


Рисунок 5.23 – Оптимизированная геометрия кластеров тиофена с учётом дисперсионных взаимодействий

Для димера тиофена расчёты с поправкой на дисперсию предсказывают два варианта пространственного расположения: с π -связыванием (рисунок 5.23, верхняя строка, слева) и с σ -межмолекулярным взаимодействием (рис. 5.23, верхняя строка, в центре). Однако, как и в случае пиридина, π -ориентация связывания в тримере и тетрамере искажается, и вклад σ -взаимодействия существенно увеличивается с ростом числа молекул кластера.

Расчётные ИК-спектры для различных кластеров тиофена идентичны и соответствуют экспериментальным (рисунок 5.24, приводится спектр тетрамера). Так, наиболее интенсивная и характеристичная полоса внеплоскостных деформационных колебаний связи C–H и в расчётном, и в экспериментальном спектре располагается при частоте 710 см^{-1} . Рассчитанная энергия связывания в кластерах тиофена представлена в таблице 5.12.

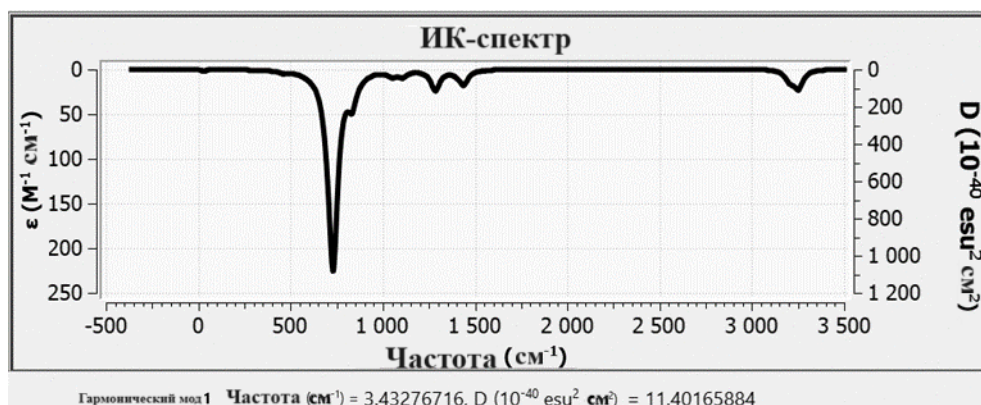


Рисунок 5.24 – Расчётный ИК-спектр для оптимизированной геометрии тетрамера тиюфена

Таблица 5.12 – Рассчитанная энергия связывания в кластерах тиюфена (кДж/моль)

Тип кластера	димер (σ-форма)	димер (π-форма)	тример	тетрамер
Энергия	4,5	6,2	6,7	11,1

5.2 Неполярные органические соединения

Из рассмотренных выше органических систем к неполярным относятся два соединения: четырёххлористый углерод (ЧХУ) и бензол. В соответствии с результатами расчётов, **ЧХУ** может образовывать кластеры димерной, тримерной и тетрамерной форм (рис. 5.25).

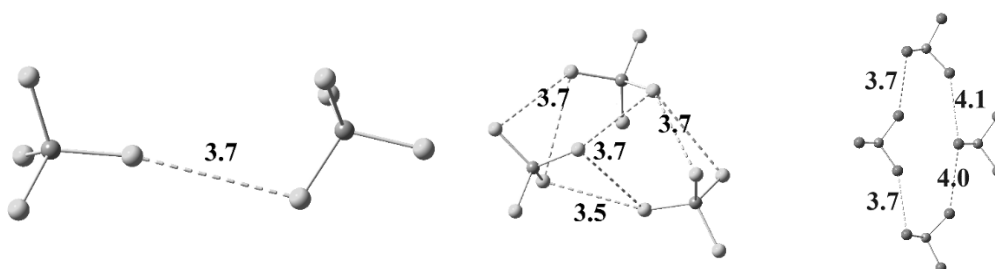


Рисунок 5.25 – Оптимизированная геометрия кластеров ЧХУ
с учётом дисперсионных взаимодействий

Межмолекулярное взаимодействие в этих кластерах возникает между атомами хлора и может быть интерпретировано как проявление так называемого галоген-галогенного связывания.

Сопоставление расчётных ИК-спектров димера, тримера и тетрамера ЧХУ не выявило каких-либо существенных различий между ними (рисунок 5.26, представлен спектр тримера).

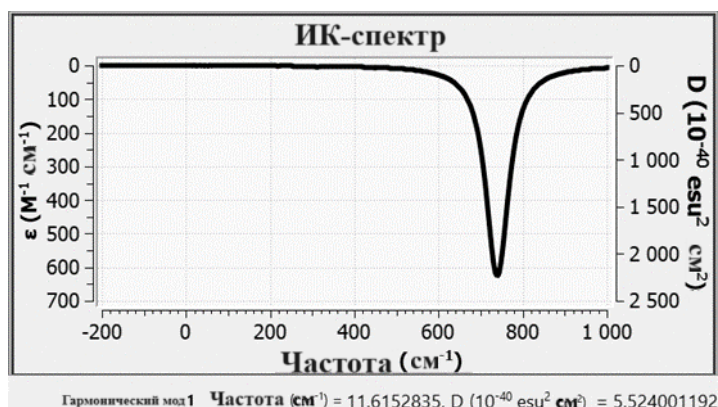


Рисунок 5.26 – Расчётный ИК-спектр для оптимизированной геометрии тримера ЧХУ

Полученный в расчёте ИК-спектр тримера ЧХУ имеет только одну широкую полосу, в области валентных колебаний связи С–Cl, при 740 см^{-1} . При этом в экспериментальных спектрах тонких слоёв в области валентных колебаний связи С–Cl в газовой и жидкой фазе наблюдаются две полосы в диапазоне $700\text{--}800\text{ см}^{-1}$, а в тонких слоях – три полосы. Таким образом, единственная полоса расчётного спектра ЧХУ может соответствовать одной из полос экспериментального спектра, с небольшим «красным» смещением в 20 см^{-1} . Отсутствие в расчётном спектре других полос можно объяснить тем, что при расчётах отдельных ассоциатов двух, трёх или четырёх молекул не учитываются искажения геометрии молекул в системе за счёт межмолекулярных взаимодействий в супрамолекулярной структуре тонких слоёв ЧХУ.

Рассчитанная энергия связывания в кластерах ЧХУ представлена в таблице 5.13.

Таблица 5.13 – Рассчитанная энергия связывания в кластерах ЧХУ (кДж/моль)

Тип кластера	димер	тример	тетрамер
Энергия	3,5	5,8	7,8

Для димера *бензола* расчёты с учётом дисперсионных взаимодействий предсказывают геометрию с π -взаимодействием между кольцами, «стопочную» конфигурацию (рисунок 5.27,

структуры I и III), и с σ -взаимодействием (рисунок 5.27, структура II), а для тримера – только с π -взаимодействием (рисунок 5.27. структура IV).

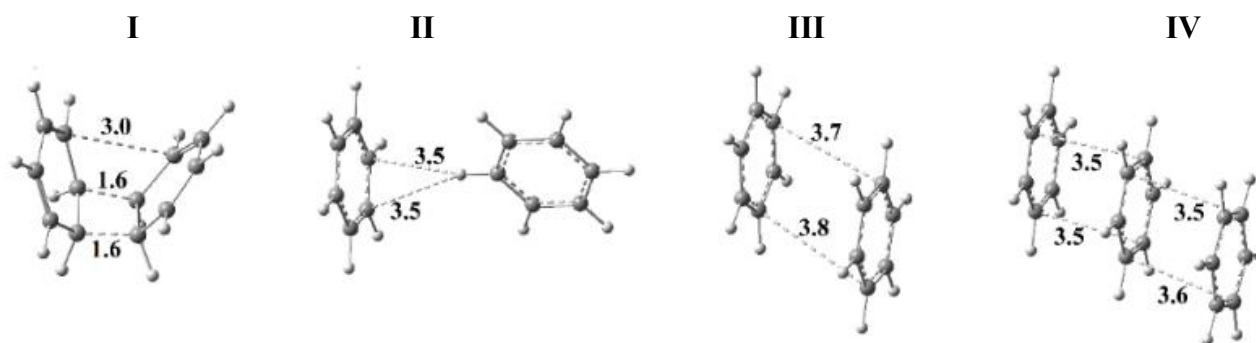


Рисунок 5.27 – Оптимизированная геометрия димера и тримера бензола с учётом дисперсионных взаимодействий

Оптимизированная геометрия тетрамера бензола с учётом дисперсионных взаимодействий соответствует «стопочной» конфигурации, наблюдаемой для димеров и тримеров (рисунок 5.28).

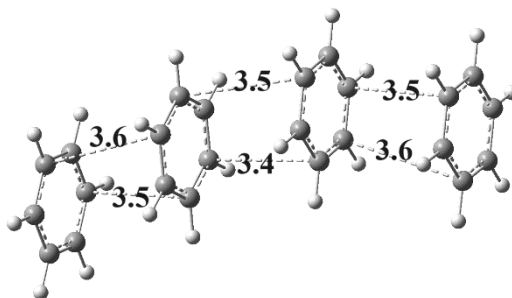


Рисунок 5.28 – Оптимизированная геометрия тетрамера бензола с учётом дисперсионных взаимодействий

Сопоставление расчётных ИК-спектров димера, тримера и тетрамера бензола не выявило каких-либо существенных различий между ними (рисунок 5.29, представлен спектр димера). Представленный ниже ИК-спектр, полученный в расчёте, в соответствии с теоретическими предсказаниями, имеет интенсивную одиночную полосу внеплоскостных деформационных колебаний связи C–H при 700 см^{-1} . По сравнению с экспериментальными спектрами эта полоса имеет «синий» сдвиг в 25 см^{-1} . Рассчитанная энергия связывания в кластерах бензола представлена в таблице 5.14.

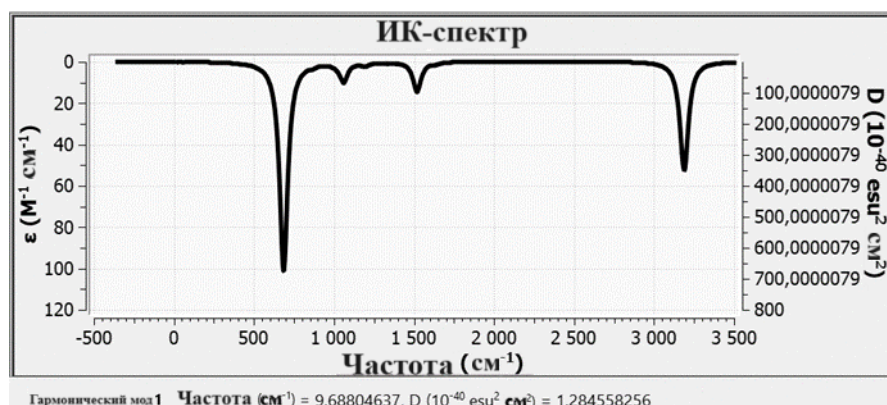


Рисунок 5.29 – Расчётный ИК-спектр оптимизированной геометрии димера бензола

Таблица 5.14 – Рассчитанная энергия связывания в кластерах бензола (кДж/моль)

Тип кластера	димер (σ-форма)	димер (π-форма)	тример	тетрамер
Энергия	4,1	4,2	6,5	8,9

Таким образом, квантовохимические расчёты в рамках ТФП с полной оптимизацией геометрии системы и с учётом дисперсионных межмолекулярных взаимодействий предсказывают возможность образования элементов кластерных форм с одной, двумя, тремя и бóльшим числом связанных молекул как для полярных, так и неполярных органических соединений. При этом их ИК-спектры, полученные в расчёте, соответствуют полученным экспериментально, с небольшими смещениями полос по частоте.

Следует отметить, что при увеличении связанных молекул в кластере происходит рост энергии межмолекулярного взаимодействия. Это может означать, что в реальной системе, содержащей большое число молекул, может происходить существенная стабилизация основного состояния. Кроме того, одновременно с ростом энергии связывания, расчёт представляет спектральные характеристики кластеров такими же, как и для изолированных молекул. Поэтому можно предположить, что кластеры, являющиеся структурными элементами тонких слоёв органических соединений, могут проявлять свойства как супрамолекулярных систем (в частности, жидкостей), так и изолированных молекул (характерных для газовой фазы). Если учесть, что разница в энергетических характеристиках между кластерами сравнительно небольшая, то можно предсказать одновременное сосуществование разных структурных форм, то есть переходных состояний с комбинацией газо-жидкостных свойств.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны методики генерирования тонких слоёв на твёрдой поверхности для разных классов органических соединений с ИК-спектральным мониторингом механизма образования и структуры этих систем.
2. Методами ИК-спектроскопии показано, что в тонких слоях на твёрдой поверхности тетра-, три-, дихлорметана; 1,1-ди-, 1,1,2-трихлорэтана; 1,2-дихлорпропана образуется переходное фазовое состояние с комбинацией свойств газовой и жидкой фазы, соотношение которых может меняться в зависимости от условий проведения эксперимента.
3. Установлено, что в тонких слоях на твёрдой поверхности некоторых органических соединений, отличающихся механизмом межмолекулярного связывания – бромоформа, йодметана, ацетона и ацетонитрила – образуется переходное фазовое состояние с переносом атома водорода метильного фрагмента к акцепторной группе.
4. Показано, 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.
5. Предложена модель образования переходного фазового состояния в тонком слое органических соединений на твёрдой поверхности как единой системы связанных кластеров с инкапсулированными несвязанными молекулами.
6. Показано, 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.
7. Квантовохимические расчёты в рамках теории возмущений Мёллера–Плессета и теории функционала плотности с полной оптимизацией геометрии системы с учётом и в некоторых случаях без учёта дисперсионного взаимодействия подтверждают возможность образования элементов кластерной структуры с двумя, тремя и бóльшим числом связанных молекул.
8. Показано, что полярные и неполярные соединения имеют общий механизм формирования ПФС, как с точки зрения сравнительного анализа экспериментально полученных ИК-спектров, так и с точки зрения проведённых квантовохимических расчётов оптимизированной геометрии.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых журналах Scopus, Web of Science

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. 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.
6. 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.
7. 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.
8. 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.

Главы в книгах рецензируемых издательств Scopus, Web of Science

1. 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.

Тезисы докладов и материалы всероссийских и международных конференций

1. 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.

2. **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.

3. **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.

4. 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 «Нанозифика и нанозлектроника»: Труды (Том 2). Нижний Новгород. 2022. С. 653–654.

5. **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.

6. **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.

7. **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.

8. 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.
9. 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.
10. **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.
11. **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.
12. **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.
13. **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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Degtyareva E.S. et al. Switchable Ni-catalyzed bis-thiolation of acetylene with aryl disulfides as an access to functionalized alkenes and 1,3-dienes // *Appl Catal A Gen.* 2019. Vol. 571. P. 170–179.
2. Degtyareva E.S., Erokhin K.S., Ananikov V.P. Application of Ni-based metal-organic framework as heterogeneous catalyst for disulfide addition to acetylene // *Catal Commun.* 2020. Vol. 146. P. 106119.
3. Eremin D.B. et al. Ten-fold boost of catalytic performance in thiol–yne click reaction enabled by a palladium diketonate complex with a hexafluoroacetylacetonate ligand // *Catal Sci Technol.* 2018. Vol. 8, № 12. P. 3073–3080.
4. Prima D.O. et al. Evidence for “cocktail”-type catalysis in Buchwald–Hartwig reaction. A mechanistic study // *Catal Sci Technol.* 2021. Vol. 11, № 21. P. 7171–7188.
5. Galushko A.S. et al. Visualization of catalyst dynamics and development of a practical procedure to study complex “cocktail”-type catalytic systems // *Faraday Discuss.* 2021. Vol. 229. P. 458–474.
6. Ananikov V.P. et al. Dynamics: general discussion // *Faraday Discuss.* 2021. Vol. 229. P. 489–501.
7. Polynski M. V., Ananikov V.P. Modeling Key Pathways Proposed for the Formation and Evolution of “Cocktail”-Type Systems in Pd-Catalyzed Reactions Involving ArX Reagents // *ACS Catal.* American Chemical Society, 2019. Vol. 9, № 5. P. 3991–4005.
8. Wang L. et al. Copper sulfides leaching assisted by acidic seawater-based media: Ionic strength and mechanism // *Miner Eng.* 2022. Vol. 175. P. 107286.
9. Chen X. et al. Sulfur-doping/leaching induced structural transformation toward boosting electrocatalytic water splitting // *Appl Catal B.* 2022. Vol. 305. P. 121030.
10. Eremin D.B., Ananikov V.P. Understanding active species in catalytic transformations: From molecular catalysis to nanoparticles, leaching, “Cocktails” of catalysts and dynamic systems // *Coord Chem Rev.* 2017. Vol. 346. P. 2–19.
11. Gnad C. et al. Leaching Mechanism of Different Palladium Surface Species in Heck Reactions of Aryl Bromides and Chlorides // *ACS Catal.* 2020. Vol. 10, № 11. P. 6030–6041.

12. Wang S. et al. Regulating Li₂S Deposition by Ostwald Ripening in Lithium–Sulfur Batteries // *ACS Appl Mater Interfaces*. 2022. Vol. 14, № 3. P. 4204–4210.
13. Silva P.J. et al. Site-selective overgrowth of Ag nanocrystals by Polyvinylpyrrolidone-mediated atom deposition by Ostwald ripening // *Appl Surf Sci*. 2022. Vol. 580. P. 152291.
14. Zvereva E.E. et al. Solvation of Palladium Clusters in an Ionic Liquid: A QM/MM Molecular Dynamics Study // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2016. Vol. 120, № 8. P. 4596–4604.
15. Hammon S., Leppert L., Kümmel S. Magnetic moment quenching in small Pd clusters in solution // *The European Physical Journal D*. 2021. Vol. 75, № 12. P. 309.
16. Jiang Y. et al. A novel ball-milled aluminum-carbon composite for enhanced adsorption and degradation of hexabromocyclododecane // *Chemosphere*. 2021. Vol. 279. P. 130520.
17. Shi L. et al. Nitrogen-Doped Carbon Nanoparticles for Oxygen Reduction Prepared via a Crushing Method Involving a High Shear Mixer // *Materials*. 2017. Vol. 10, № 9. P. 1030.
18. Andronov M.G. et al. Different types of interactions between fullerene C₆₀ and C₇₀ anions and metal tetraphenylporphyrins in the (PMDAE⁺)(MIITPP)(Fullerene[–])·Solvent complexes (M = Co, Mn, Zn) containing coordinating N, N, N, N', N'-pentamethyldiaminoethane cations // *Inorganica Chim Acta*. 2022. Vol. 533. P. 120789.
19. Fang S. et al. Stabilization of cationic and anionic metal species in contaminated soils using sludge-derived biochar // *Chemosphere*. 2016. Vol. 149. P. 263–271.
20. Rajagopalan S., Prabhu K.N. Understanding Solidification Behavior of Salt Phase Change Material with Added Carbon Nanoparticles Using Computer-Aided Cooling Curve Analysis // *J Mater Eng Perform*. 2022. Vol. 31, № 1. P. 383–389.
21. Rajagopalan S., Prabhu K.N. Effect of Carbon Black and Titanium Dioxide Dispersants on Solidification of Multiwall Carbon Nanotube–Added Salt-Based Phase Change Material // *Mater Perform Charact*. 2021. Vol. 10, № 1. P. 20200135.
22. Panova Y.S. et al. Nature of the Copper-Oxide-Mediated C–S Cross-Coupling Reaction: Leaching of Catalytically Active Species from the Metal Oxide Surface // *ACS Catal*. 2016. Vol. 6, № 6. P. 3637–3643.
23. Tabacchi G. Supramolecular Organization in Confined Nanospaces // *ChemPhysChem*. 2018. Vol. 19, № 11. P. 1249–1297.

24. Leclercq L., Douyère G., Nardello-Rataj V. Supramolecular Chemistry and Self-Organization: A Veritable Playground for Catalysis // *Catalysts*. 2019. Vol. 9, № 2. P. 163.
25. Gaynanova G.A. et al. A novel supramolecular catalytic system based on amphiphilic triphenylphosphonium bromide for the hydrolysis of phosphorus acid esters // *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*. 2016. Vol. 489. P. 95–102.
26. Shetty M. et al. The Catalytic Mechanics of Dynamic Surfaces: Stimulating Methods for Promoting Catalytic Resonance // *ACS Catal*. 2020. Vol. 10, № 21. P. 12666–12695.
27. Afrose S.P., Ghosh C., Das D. Substrate induced generation of transient self-assembled catalytic systems // *Chem Sci*. 2021. Vol. 12, № 44. P. 14674–14685.
28. Xue C. et al. Current status of applying microwave-associated catalysis for the degradation of organics in aqueous phase – A review // *Journal of Environmental Sciences*. 2019. Vol. 81. P. 119–135.
29. Zuo S. et al. An integrated microwave-ultraviolet catalysis process of four peroxides for wastewater treatment: Free radical generation rate and mechanism // *Chemical Engineering Journal*. 2020. Vol. 380. P. 122434.
30. Kokel A., Schäfer C., Török B. Application of microwave-assisted heterogeneous catalysis in sustainable synthesis design // *Green Chemistry*. 2017. Vol. 19, № 16. P. 3729–3751.
31. Chen G. et al. An overview of CO₂ conversion in a microwave discharge: the role of plasma-catalysis // *J Phys D Appl Phys*. 2017. Vol. 50, № 8. P. 084001.
32. Chen C. et al. Effect of additive mixture on microwave-assisted catalysis pyrolysis of microalgae // *Energy*. 2021. Vol. 229. P. 120752.
33. Palma V. et al. Microwaves and Heterogeneous Catalysis: A Review on Selected Catalytic Processes // *Catalysts*. 2020. Vol. 10, № 2. P. 246.
34. Alekseev E.S. et al. Supercritical fluids in chemistry // *Russian Chemical Reviews*. 2020. Vol. 89, № 12. P. 1337–1427.
35. Ha M.Y. et al. Widom Delta of Supercritical Gas-Liquid Coexistence // *Journal of Physical Chemistry Letters*. 2018. Vol. 9, № 7. P. 1734–1738.
36. Yoon T.J. et al. A corresponding-state framework for the structural transition of supercritical fluids across the Widom delta // *Journal of Chemical Physics*. 2019. Vol. 150, № 15. P. 154503.

37. Schienbein P., Marx D. Investigation concerning the uniqueness of separatrix lines separating liquidlike from gaslike regimes deep in the supercritical phase of water with a focus on Widom line concepts // *Phys Rev E*. 2018. Vol. 98, № 2. P. 022104.
38. Maxim F. et al. Visualization of supercritical water pseudo-boiling at Widom line crossover // *Nat Commun*. 2019. Vol. 10, № 1. P. 4114.
39. Yusoff M.A.M., Lee C.W., Bong C.W. Analysis of water treatment by *Moringa oleifera* bioflocculant prepared via supercritical fluid extraction // *Pol J Environ Stud*. 2019. Vol. 28, № 4. P. 2995–3002.
40. Ahmad T. et al. Supercritical Fluid Extraction: A Review // *Journal of Biological and chemical Chronicles*. 2019. Vol. 5, № 1. P. 114–122.
41. Türk M. Particle synthesis by rapid expansion of supercritical solutions (RESS): Current state, further perspectives and needs // *J Aerosol Sci*. 2022. Vol. 161. P. 105950.
42. Ongkasin K. et al. Supercritical loading of gatifloxacin into hydrophobic foldable intraocular lenses – Process control and optimization by following in situ CO₂ sorption and polymer swelling // *Int J Pharm*. 2020. Vol. 581. P. 119247.
43. Dali I. et al. Extraction of lyophilized olive mill wastewater using supercritical CO₂ processes // *Alexandria Engineering Journal*. 2022. Vol. 61, № 1. P. 237–246.
44. Jingfu J. et al. Modelling of continuous supercritical fluids extraction to recover fatty and volatile oil from Traditional Chinese Medicinal materials // *J Supercrit Fluids*. 2022. Vol. 180. P. 105456.
45. Chai Y.H. et al. Valorization of tropical biomass waste by supercritical fluid extraction technology // *Sustainability*. 2021. Vol. 13, № 1. P. 1–24.
46. Tutek K. et al. Application of fluids in supercritical conditions in the polymer industry // *Polymers*. 2021. Vol. 13, № 5. P. 1–17.
47. Shieh Y.-T. et al. Supercritical CO₂ affects the copolymerization, LCST behavior, thermal properties, and hydrogen bonding interactions of poly(N -isopropylacrylamide- co -acrylic acid) // *J Supercrit Fluids*. 2017. Vol. 130. P. 373–380.
48. Drago E. et al. Zein electrospun fibers purification and vanillin impregnation in a one-step supercritical process to produce safe active packaging // *Food Hydrocoll*. 2022. Vol. 122. P. 107082.

49. Zhang X. et al. A review of experimental apparatus for supercritical CO₂ fracturing of shale // *J Pet Sci Eng*. 2022. Vol. 208. P. 109515.
50. Hestand N.J. et al. Mid-IR spectroscopy of supercritical water: From dilute gas to dense fluid // *Journal of Chemical Physics*. 2019. Vol. 150, № 5. P. 054505.
51. Kaplan I.G. *Intermolecular Interactions // Intermolecular Interactions: Physical Picture, Computational Methods and Model Potentials*. Chichester: Wiley, 2006. 375 p.
52. Gavezzotti A. *Molecular Aggregation: Structure Analysis and Molecular Simulation of Crystals and Liquids*. New York: Oxford University Press, 2007. 448 p.
53. Solomons T.W.G., Fryhle C.B., Snyder S.A. *Organic Chemistry*. 12th ed. New York: Wiley, 2016. 1290 p.
54. Szalewicz K. Hydrogen Bond // *Encyclopedia of Physical Science and Technology*. Newark: Elsevier, 2003. P. 505–538.
55. Fisher I.Z. et al. Statistical Theory of Liquids // *J Appl Mech*. 1966. Vol. 33, № 2. P. 478.
56. Wormer P.E.S., van der Avoird A. Intermolecular Potentials, Internal Motions, and Spectra of van der Waals and Hydrogen-Bonded Complexes // *Chem Rev*. 2000. Vol. 100, № 11. P. 4109–4144.
57. Kříž K., Nováček M., Řezáč J. Non-Covalent Interactions Atlas Benchmark Data Sets 3: Repulsive Contacts // *J Chem Theory Comput*. 2021. Vol. 17, № 3. P. 1548–1561.
58. Boese A.D. Density Functional Theory and Hydrogen Bonds: Are We There Yet? // *ChemPhysChem*. 2015. Vol. 16, № 5. P. 978–985.
59. Řezáč J. Non-Covalent Interactions Atlas Benchmark Data Sets 2: Hydrogen Bonding in an Extended Chemical Space // *J Chem Theory Comput*. 2020. Vol. 16, № 10. P. 6305–6316.
60. Ghosh S., Wategaonkar S. C–H $\cdots$ Y (Y=N, O, π) Hydrogen Bond: A Unique Unconventional Hydrogen Bond // *J Indian Inst Sci*. Springer, 2020. Vol. 100, № 1. P. 101–125.
61. Řezáč J. Non-Covalent Interactions Atlas Benchmark Data Sets: Hydrogen Bonding // *J Chem Theory Comput*. 2020. Vol. 16, № 4. P. 2355–2368.
62. Grinvald I.I., Kalagaev I.Y., Kapustin R.V. The Formation Mechanism and Structure of Organic Liquids in the DFT Challenges // *Density Functional Theory - Recent Advances, New Perspectives and Applications* / ed. Glossman-Mitnik D. London: IntechOpen, 2022.

63. Alkorta I. et al. Are resonance-assisted hydrogen bonds ‘resonance assisted’? A theoretical NMR study // *Chem Phys Lett*. 2005. Vol. 411, № 4–6. P. 411–415.
64. Sanz P. et al. Resonance-assisted hydrogen bonds: A critical examination. Structure and stability of the enols of β -diketones and β -enaminones // *Journal of Physical Chemistry A*. American Chemical Society, 2007. Vol. 111, № 18. P. 3585–3591.
65. Jiang X. et al. A Critical Check for the Role of Resonance in Intramolecular Hydrogen Bonding // *Chemistry – A European Journal*. Chemistry, 2017. Vol. 23, № 66. P. 16885–16891.
66. Baev A.K. *Specific Intermolecular Interactions of Organic Compounds*. Berlin: Springer, 2012. 434 p.
67. de Moraes E.E. et al. Atomistic model derived from ab initio calculations tested in Benzene–Benzene interaction potential // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. 2020. Vol. 537. P. 122679.
68. Byakov V.M. et al. Microheterogeneity in mixtures of benzene with alcohols and hydrocarbons: Positron annihilation and molecular light scattering // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2007. Vol. 81, № 4. P. 638–643.
69. Lanshina L. V., Abramovich A.I. Microheterogeneity of benzene solutions of cyclohexane, 1,4-dioxane, and morpholine // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2007. Vol. 81, № 2. P. 187–192.
70. Lanshina L. V., Abramovich A.I. The dependence of intermolecular interaction parameters in the chlorobenzene-o-chlorotoluene system on the composition of solutions // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2008. Vol. 82, № 11. P. 1851–1856.
71. Abramovich A.I., Lanshina L. V. The microheterogeneous structure of solutions of cyclohexane, 1,4-dioxane, and morpholine in chlorobenzene // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2010. Vol. 84, № 7. P. 1147–1153.
72. Abramovich A.I. et al. Chlorine aggregation in the supramolecular structure of chlorobenzene-o-chlorotoluene solutions // *Journal of Structural Chemistry*. 2014. Vol. 55, № 4. P. 651–659.
73. Kargin I.D., Lanshina L. V., Abramovich A.I. Studying the local structure of liquid in chloro- and alkyl-substituted benzene derivatives via the molecular scattering of light // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2017. Vol. 91, № 9. P. 1737–1742.

74. Abramovich A.I., Lanshina L. V., Kargin I.D. Peculiarities of molecular light scattering in a chlorobenzene—o-dichlorobenzene system and their relationship to the solution structure // Russian Chemical Bulletin. 2017. Vol. 66, № 5. P. 828–832.
75. Abramovich A.I. Features of molecular light scattering and structure of the chlorobenzene—o-dichlorobenzene solutions // Struct Chem. 2019. Vol. 30, № 2. P. 545–549.
76. Bálint S. et al. Structure of liquid methylene chloride: Molecular dynamics simulation compared to diffraction experiments // J Mol Liq. 2007. Vol. 136, № 3. P. 257–266.
77. Megyes T. et al. Structure of liquid nitromethane: Comparison of simulation and diffraction studies // J Chem Phys. 2007. Vol. 126, № 16. P. 164507.
78. Vincent J. et al. Solvent dependent structural perturbations of chemical reaction intermediates visualized by time-resolved x-ray diffraction // J Chem Phys. 2009. Vol. 130, № 15. P. 154502.
79. Abramovich A.I., Alekseev E.S., Bogdan T. V. Structure and Physicochemical Properties of Acetonitrile—o-Dichlorobenzene Solutions // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2019. Vol. 93, № 11. P. 2108–2116.
80. Alekseev E.S., Bogdan T. V. Halogen aggregation in chlorobenzene-o-dichlorobenzene solutions // Journal of Structural Chemistry. 2016. Vol. 57, № 8. P. 1568–1576.
81. Gavezzotti A., Lo Presti L. Dynamic simulation of liquid molecular nanoclusters: structure, stability and quantification of internal (pseudo)symmetries // New Journal of Chemistry. 2019. Vol. 43, № 5. P. 2077–2084.
82. Durov V.A. Modeling of supramolecular ordering in mixtures: Structure, dynamics and properties // J Mol Liq. 2003. Vol. 103–104. P. 41–82.
83. Samios J., Durov V.A. Novel Approaches to the Structure and Dynamics of Liquids: Experiments, Theories and Simulations / ed. Samios J., Durov V.A. Dordrecht: Springer, 2004. 546 p.
84. Durov V.A., Tereshin O.G. Modeling of Supramolecular Ordering and Physicochemical Properties in Cyclohexane–Ethanol Mixtures // J Phys Chem B. 2006. Vol. 110, № 16. P. 8441–8450.
85. Kalagaev I.Y., Grinvald I.I. Formation of supramolecular structures in organic solvents // Pure and Applied Chemistry. 2012. Vol. 85, № 1. P. 135–148.
86. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул. Серия: Физ. М: Наука, 1970. 560 p.

87. Smith B.C. *Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach*. 1st ed. Boca Raton: CRC Press, 2018. 266 p.
88. Gribov L.A., Baranov V.I., Zelentsov D.Yu. *Electronic vibrational spectra of polyatomic molecules: Theory and calculation methods (in Russian)*. Moscow: Nauka, 1997. 471 p.
89. Tuomikoski P. On the Fermi Resonance and Isotope Effect in the Infrared Spectrum of Carbon Tetrachloride // *J Chem Phys*. 1955. Vol. 23, № 11. P. 2083–2084.
90. Chakraborty T., Rai S.N. Comparative study of infrared and Raman spectra of CCl₄ in vapour and condensed phases: Effect of LO–TO splitting resulting from hetero-isotopic TD–TD interactions // *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*. 2006. Vol. 65, № 2. P. 406–413.
91. Stuart B.H. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications* // *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Chichester: Wiley, 2004. 231 p.
92. Grinvald I.I. et al. Self-association of carbon tetrachloride in gas and condensed phase // *Struct Chem*. 2019. Vol. 30, № 5. P. 1659–1664.
93. Grinvald I.I. et al. Association of Haloforms in Condensed and Gas Phases. IR Spectroscopy and DFT Calculations // *Journal of Structural Chemistry*. 2018. Vol. 59, № 2. P. 313–320.
94. Zundel G. Hydration Structure and Intermolecular Interaction in Polyelectrolytes // *Angewandte Chemie International Edition in English*. 1969. Vol. 8, № 7. P. 499–509.
95. Bell R.P. *The Proton in Chemistry*. Boston: Springer, 1973. 317 p.
96. Grinvald I.I. et al. IR Manifestation of Non-Covalent Interaction in Organic Liquids // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2019. Vol. 93, № 13. P. 2645–2649.
97. Řezáč J., Hobza P. Benchmark Calculations of Interaction Energies in Noncovalent Complexes and Their Applications // *Chem Rev*. 2016. Vol. 116, № 9. P. 5038–5071.
98. Goerigk L. et al. A look at the density functional theory zoo with the advanced GMTKN55 database for general main group thermochemistry, kinetics and noncovalent interactions // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2017. Vol. 19, № 48. P. 32184–32215.
99. Burns L.A. et al. The BioFragment Database (BFDdb): An open-data platform for computational chemistry analysis of noncovalent interactions // *J Chem Phys*. 2017. Vol. 147, № 16. P. 161727.
100. Politzer P. Book Review of *Halogen Bonding: Fundamentals and Applications*. Structure and Bonding // *J Am Chem Soc. American Chemical Society*, 2008. Vol. 130, № 31. P. 10446–10447.

101. Bakhmutov V.I. Dihydrogen Bonds. Hoboken: Wiley, 2008. 239 p.
102. Huyskens P.L., Platteborze K., Zeegers-Huyskens T. Proton transfer complexes between phenols or tetrazole and 1,8-bis(dimethylamino)naphthalene. Non-ergodicity of the equilibria // J Mol Struct. 1997. Vol. 436–437. P. 91–102.
103. Huyskens P.L., Zeegers-Huyskens T., Pawelka Z. Influence of proton transfer on the formation of hydrogen-bonded complexes of higher stoichiometry and on their dissociation into free ions // J Solution Chem. 1999. Vol. 28, № 7. P. 1–32.
104. Graindourze M. et al. FT-IR spectroscopic study of uracil derivatives and their hydrogen bonded complexes with proton donors // J Mol Struct. Elsevier, 1991. Vol. 243, № 1–2. P. 37–60.
105. Basilevsky M. V., Vener M. V. Theoretical investigations of proton and hydrogen atom transfer in the condensed phase // Russian Chemical Reviews. 2003. Vol. 72, № 1. P. 1–33.
106. Mayer J.M. Understanding Hydrogen Atom Transfer: From Bond Strengths to Marcus Theory // Acc Chem Res. 2011. Vol. 44, № 1. P. 36–46.
107. Pluth M.D., Bergman R.G., Raymond K.N. Proton-Mediated Chemistry and Catalysis in a Self-Assembled Supramolecular Host // Acc Chem Res. 2009. Vol. 42, № 10. P. 1650–1659.
108. Folmer D.E. et al. Water-Assisted Proton Transfer in the Monomer of 7-Azaindole // J Phys Chem A. 2000. Vol. 104, № 45. P. 10545–10549.
109. Yi P.G., Liang Y.H., Tang Z.Q. Theoretical study of intermolecular proton transfer reaction in isolated 5-hydroxyisoxazole–water complexes // Chem Phys. North-Holland, 2006. Vol. 322, № 3. P. 387–391.
110. Chachisvilis M. et al. Femtosecond Dynamics of a Hydrogen-Bonded Model Base Pair in the Condensed Phase: Double Proton Transfer in 7-Azaindole // J Phys Chem A. 1998. Vol. 102, № 4. P. 669–673.
111. Wang Y.-Y., Bode J.W. Olefin Amine (OLA) Reagents for the Synthesis of Bridged Bicyclic and Spirocyclic Saturated N-Heterocycles by Catalytic Hydrogen Atom Transfer (HAT) Reactions // J Am Chem Soc. American Chemical Society, 2019. Vol. 141, № 24. P. 9739–9745.
112. Yan J. et al. A Radical Smiles Rearrangement Promoted by Neutral Eosin Y as a Direct Hydrogen Atom Transfer Photocatalyst // J Am Chem Soc. American Chemical Society, 2020. Vol. 142, № 26. P. 11357–11362.

113. Papadopoulos G.N. et al. Phenylglyoxylic Acid: An Efficient Initiator for the Photochemical Hydrogen Atom Transfer C–H Functionalization of Heterocycles // *ChemSusChem*. John Wiley & Sons, Ltd, 2020. Vol. 13, № 22. P. 5934–5944.
114. Chen A.D. et al. Radical cascade synthesis of azoles via tandem hydrogen atom transfer // *Chem Sci*. Royal Society of Chemistry, 2020. Vol. 11, № 9. P. 2479–2486.
115. Lin X., Wu W., Mo Y. A Direct Proof of the Resonance-Impaired Hydrogen Bond (RIHB) Concept // *Chemistry – A European Journal*. 2018. Vol. 24, № 5. P. 1053–1056.
116. van der Lubbe S.C.C., Fonseca Guerra C. The Nature of Hydrogen Bonds: A Delineation of the Role of Different Energy Components on Hydrogen Bond Strengths and Lengths // *Chem Asian J*. 2019. Vol. 14, № 16. P. 2760–2769.
117. Jorgensen W.L., Pranata J. Importance of Secondary Interactions in Triply Hydrogen Bonded Complexes: Guanine-Cytosine vs Uracil-2,6-Diaminopyndine // *J Am Chem Soc*. American Chemical Society, 1990. Vol. 112, № 5. P. 2008–2010.
118. Popelier P.L.A., Joubert L. The elusive atomic rationale for DNA base pair stability // *J Am Chem Soc*. American Chemical Society, 2002. Vol. 124, № 29. P. 8725–8729.
119. Tiwari M.K., Vanka K. Exploiting directional long range secondary forces for regulating electrostatics-dominated noncovalent interactions // *Chem Sci*. The Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 8, № 2. P. 1378–1390.
120. Backhouse O.J., Thacker J.C.R., Popelier P.L.A. A Re-evaluation of Factors Controlling the Nature of Complementary Hydrogen-Bonded Networks // *ChemPhysChem*. John Wiley & Sons, Ltd, 2019. Vol. 20, № 4. P. 555–564.
121. Vallejo Narváez W.E. et al. Stability of doubly and triply H-bonded complexes governed by acidity–basicity relationships // *Chemical Communications*. The Royal Society of Chemistry, 2019. Vol. 55, № 11. P. 1556–1559.
122. Vallejo Narváez W.E. et al. Acidity and basicity interplay in amide and imide self-association // *Chem Sci*. The Royal Society of Chemistry, 2018. Vol. 9, № 19. P. 4402–4413.
123. Lukin O., Leszczynski J. Rationalizing the strength of hydrogen-bonded complexes. Ab initio HF and DFT studies // *Journal of Physical Chemistry A*. American Chemical Society, 2002. Vol. 106, № 29. P. 6775–6782.

124. Wu C.-H. et al. Aromaticity gain increases the inherent association strengths of multipoint hydrogen-bonded arrays // *Chemical Communications*. The Royal Society of Chemistry, 2018. Vol. 54, № 28. P. 3512–3515.
125. van der Lubbe S.C.C. et al. Secondary Electrostatic Interaction Model Revised: Prediction Comes Mainly from Measuring Charge Accumulation in Hydrogen-Bonded Monomers // *J Am Chem Soc*. 2019. Vol. 141, № 12. P. 4878–4885.
126. Blight B.A. et al. An AAAA–DDDD quadruple hydrogen-bond array // *Nat Chem*. Nature Publishing Group, 2011. Vol. 3, № 3. P. 244–248.
127. Blight B.A. et al. AAA-DDD triple hydrogen bond complexes // *J Am Chem Soc*. American Chemical Society, 2009. Vol. 131, № 39. P. 14116–14122.
128. Meyer R., Hauser A.W. Geometry optimization using Gaussian process regression in internal coordinate systems // *J Chem Phys*. 2020. Vol. 152, № 8. P. 084112.
129. Vreven T. et al. Geometry optimization with QM/MM, ONIOM, and other combined methods. I. Microiterations and constraints // *J Comput Chem*. 2003. Vol. 24, № 6. P. 760–769.
130. Bryantsev V.S. et al. Evaluation of B3LYP, X3LYP, and M06-Class Density Functionals for Predicting the Binding Energies of Neutral, Protonated, and Deprotonated Water Clusters // *J Chem Theory Comput*. 2009. Vol. 5, № 4. P. 1016–1026.
131. Becke A.D. A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories // *J Chem Phys*. 1993. Vol. 98, № 2. P. 1372–1377.
132. Slater J.C. Quantum theory of molecules and solids // *Journal of Molecular Structure*. New York: McGraw Hill, 1974. Vol. IV.
133. Smith D.G.A. et al. Revised Damping Parameters for the D3 Dispersion Correction to Density Functional Theory // *J Phys Chem Lett*. American Chemical Society, 2016. Vol. 7, № 12. P. 2197–2203.
134. Řezáč J., Hobza P. Noncovalent Interactions: Calculations, Classification, and Benchmark Data Sets. Basic Terms and Theories // *Encyclopedia of Physical Organic Chemistry* / ed. Wang Z. Hoboken: Wiley, 2016.
135. Lommerse J.P.M. et al. The Nature and Geometry of Intermolecular Interactions between Halogens and Oxygen or Nitrogen // *J Am Chem Soc*. American Chemical Society, 1996. Vol. 118, № 13. P. 3108–3116.

136. Bertani R. et al. Halogen bonding in metal–organic–supramolecular networks // *Coord Chem Rev.* 2010. Vol. 254, № 5–6. P. 677–695.
137. Politzer P., Murray J.S., Clark T. Halogen bonding and other σ -hole interactions: a perspective // *Physical Chemistry Chemical Physics*. Royal Society of Chemistry, 2013. Vol. 15, № 27. P. 11178.
138. Politzer P. et al. An overview of halogen bonding // *J Mol Model*. *J Mol Model*, 2007. Vol. 13, № 2. P. 305–311.
139. Lommerse J.P.M. et al. The Nature and Geometry of Intermolecular Interactions between Halogens and Oxygen or Nitrogen // *J Am Chem Soc.* American Chemical Society, 1996. Vol. 118, № 13. P. 3108–3116.
140. Caminati W. et al. The C—F $\times\times$ H—C “anti-Hydrogen Bond” in the Gas Phase: Microwave Structure of the Difluoromethane Dimer. // *ChemInform*. Wiley, 2000. Vol. 31, № 2.
141. Popelier P.L.A. Atoms in molecules : an introduction. New York: Prentice Hall, 2000. 164 p.
142. Hobza P., Havlas Z. Blue-Shifting Hydrogen Bonds // *Chem Rev.* *Chem Rev*, 2000. Vol. 100, № 11. P. 4253–4264.
143. Hobza P. et al. Anti-Hydrogen Bond in the Benzene Dimer and Other Carbon Proton Donor Complexes // *J Phys Chem A*. 1998. Vol. 102, № 15. P. 2501–2504.
144. Hobza P., Selzle H.L., Schlag E.W. Structure and Properties of Benzene-Containing Molecular Clusters: Nonempirical ab Initio Calculations and Experiments // *Chem Rev.* American Chemical Society, 1994. Vol. 94, № 7. P. 1767–1785.
145. Janda K.C. et al. Benzene dimer: A polar molecule // *J Chem Phys.* AIP Publishing, 1975. Vol. 63, № 4. P. 1419–1421.
146. Hobza P., Havlas Z. The fluoroform $\cdots$ ethylene oxide complex exhibits a C—H $\cdots$ O anti-hydrogen bond // *Chem Phys Lett.* North-Holland, 1999. Vol. 303, № 3–4. P. 447–452.
147. Spirko V. Anti-hydrogen bond between chloroform and fluorobenzene // *Chem Phys Lett.* 1999. Vol. 299. P. 180–186.
148. Clark T. et al. Halogen bonding: the σ -hole // *J Mol Model*. *J Mol Model*, 2007. Vol. 13, № 2. P. 291–296.
149. Mu X. et al. Modeling Organochlorine Compounds and the σ -Hole Effect Using a Polarizable Multipole Force Field // *J Phys Chem B.* *J Phys Chem B*, 2014. Vol. 118, № 24. P. 6456–6465.

150. Desiraju G.R. et al. Definition of the halogen bond (IUPAC Recommendations 2013) // *Pure and Applied Chemistry*. 2013. Vol. 85, № 8. P. 1711–1713.
151. Bondi A. van der Waals Volumes and Radii // *J Phys Chem*. 1964. Vol. 68, № 3. P. 441–451.
152. Rowland R., Taylor R. Intermolecular Nonbonded Contact Distances in Organic Crystal Structures: Comparison with Distances Expected from van der Waals Radii // *J Phys Chem*. 1996.
153. Rosokha S. V., Stern C.L., Ritzert J.T. Experimental and Computational Probes of the Nature of Halogen Bonding: Complexes of Bromine-Containing Molecules with Bromide Anions // *Chemistry – A European Journal*. Chemistry, 2013. Vol. 19, № 27. P. 8774–8788.
154. Bahnick D.A., Bennett W.E., Person W.B. A spectroscopic study of some CBr₄ complexes // *Journal of Physical Chemistry*. American Chemical Society, 1969. Vol. 73, № 7. P. 2309–2316.
155. Wang H. et al. The phosphorescent co-crystals of 1,4-diiodotetrafluorobenzene and bent 3-ring-N-heterocyclic hydrocarbons by C–I $\cdots$ N and C–I $\cdots$ π halogen bonds // *CrystEngComm*. The Royal Society of Chemistry, 2014. Vol. 16, № 34. P. 7942–7948.
156. Löhr H.G. et al. Three-Dimensional Linkage by Electron Donor-Acceptor Interactions: Complexes of Organic Ammonium Halides with Triiodomethane // *Journal of Organic Chemistry*. American Chemical Society, 1984. Vol. 49, № 9. P. 1621–1627.
157. Viger-Gravel J. et al. Direct investigation of halogen bonds by solid-state multinuclear magnetic resonance spectroscopy and molecular orbital analysis // *J Am Chem Soc*. American Chemical Society, 2014. Vol. 136, № 19. P. 6929–6942.
158. Mager T. et al. The liquid-phase structure of the tetrabromomethane-toluene complex // *Mol Phys*. Taylor & Francis Group, 1991. Vol. 73, № 3. P. 587–601.
159. *Halogen Bonding I* / ed. Metrangolo P., Resnati G. Cham: Springer International Publishing, 2015. Vol. 358.
160. J. R. Yunta M. It Is Important to Compute Intramolecular Hydrogen Bonding in Drug Design? // *American Journal of Modeling and Optimization*. 2017. Vol. 5, № 1. P. 24–57.
161. Romero-Montalvo E. et al. Cooperative and anticooperative effects in resonance assisted hydrogen bonds in merged structures of malondialdehyde // *Physical Chemistry Chemical Physics*. Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 19, № 1. P. 97–107.

162. Bertolasi V. et al. Intramolecular O–H · · · O hydrogen bonds assisted by resonance. Correlation between crystallographic data and ¹H NMR chemical shifts // *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*. Royal Society of Chemistry, 1997. Vol. 0, № 5. P. 945–952.
163. Nemes C.T., Laconsay C.J., Galbraith J.M. Hydrogen bonding from a valence bond theory perspective: the role of covalency // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2018. Vol. 20, № 32. P. 20963–20969.
164. Zweifel G.S., Nantz M.H., Somfai P. *Modern Organic Synthesis: An Introduction*. 2nd ed. Hoboken: Wiley, 2017. 416 p.
165. Halogen Bonding I. Impact on Materials Chemistry and Life Sciences / ed. Metrangolo P., Resnati G. Cham: Springer, 2015. Vol. 358.
166. Yin C.-C., Li A.H.-T., Chao S.D. Liquid chloroform structure from computer simulation with a full ab initio intermolecular interaction potential // *J Chem Phys*. 2013. Vol. 139, № 19. P. 194501.
167. Bogdan T. V., Alekseev E.S. Molecular dynamics simulation of liquid mixtures of benzene with chlorobenzene // *Journal of Structural Chemistry*. 2012. Vol. 53, № 1. P. 93–99.
168. Durov V.A. Models of liquid mixtures: Structure, dynamics, and properties // *Pure and Applied Chemistry*. 2004. Vol. 76, № 1. P. 1–10.
169. Vosko S.H., Wilk L., Nusair M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis // *Can J Phys*. 1980. Vol. 58, № 8. P. 1200–1211.
170. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // *Phys Rev B*. American Physical Society, 1988. Vol. 37, № 2. P. 785–789.
171. Carnimeo I., Cappelli C., Barone V. Analytical gradients for MP2, double hybrid functionals, and TD-DFT with polarizable embedding described by fluctuating charges // *J Comput Chem*. 2015. Vol. 36, № 31. P. 2271–2290.
172. Grimme S. Accurate Calculation of the Heats of Formation for Large Main Group Compounds with Spin-Component Scaled MP2 Methods // *J Phys Chem A*. 2005. Vol. 109, № 13. P. 3067–3077.
173. Kharat B., Deshmukh V., Chaudhari A. Hydrogen-bonding interactions in acetonitrile oligomers using density functional theory method // *Struct Chem*. 2012. Vol. 23, № 3. P. 637–644.

174. Density Functional Theory - Recent Advances, New Perspectives and Applications / ed. Glossman-Mitnik D. London: IntechOpen, 2022. 330 p.
175. Jursic B.S. C-H and C-halogen bond dissociation energies for fluorinated and chlorinated methane evaluated with hybrid B3LYP density functional theory methods and their comparison with experimental data and the CBS-Q ab initio computational approach // Journal of Molecular Structure: THEOCHEM. Elsevier, 1998. Vol. 422, № 1–3. P. 253–257.
176. Wiberg K.B. Basis set effects on calculated geometries: 6-311++G** vs. aug-cc-pVDZ // J Comput Chem. 2004. Vol. 25, № 11. P. 1342–1346.
177. Palafox M.A. DFT computations on vibrational spectra: Scaling procedures to improve the wavenumbers // Physical Sciences Reviews. De Gruyter, 2018. Vol. 3, № 6.
178. Jursic B.S. Computation of structures of phosphorus fluorides with ab initio and density functional methods // Journal of Molecular Structure: THEOCHEM. 1996. Vol. 365, № 1. P. 47–54.
179. Density Functional Methods in Chemistry / ed. Labanowski J.K., Andzelm J.W. New York, NY: Springer New York, 1991.
180. Grimme S. Density functional theory with London dispersion corrections // WIREs Computational Molecular Science. John Wiley & Sons, Ltd, 2011. Vol. 1, № 2. P. 211–228.
181. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory // J Comput Chem. John Wiley & Sons, Ltd, 2011. Vol. 32, № 7. P. 1456–1465.
182. Reveles J.U., Köster A.M. Geometry optimization in density functional methods // J Comput Chem. 2004. Vol. 25, № 9. P. 1109–1116.
183. Mahadevi A.S., Sastry G.N. Cooperativity in Noncovalent Interactions // Chem Rev. 2016. Vol. 116, № 5. P. 2775–2825.
184. Kobko N. et al. Cooperativity in Amide Hydrogen Bonding Chains: Implications for Protein-Folding Models // J Am Chem Soc. 2001. Vol. 123, № 18. P. 4348–4349.
185. Chen Y., Dannenberg J.J. Cooperative 4-Pyridone H-Bonds with Extraordinary Stability. A DFT Molecular Orbital Study // J Am Chem Soc. 2006. Vol. 128, № 25. P. 8100–8101.
186. Kar T., Scheiner S. Comparison of Cooperativity in CH $\cdots$ O and OH $\cdots$ O Hydrogen Bonds // J Phys Chem A. 2004. Vol. 108, № 42. P. 9161–9168.

187. Zarycz M.N.C., Fonseca Guerra C. NMR 1 H-Shielding Constants of Hydrogen-Bond Donor Reflect Manifestation of the Pauli Principle // *J Phys Chem Lett.* 2018. Vol. 9, № 13. P. 3720–3724.
188. Adhikari U., Scheiner S. Sensitivity of pnictogen, chalcogen, halogen and H-bonds to angular distortions // *Chem Phys Lett.* 2012. Vol. 532. P. 31–35.
189. van der Lubbe S.C.C., Fonseca Guerra C. Hydrogen-Bond Strength of CC and GG Pairs Determined by Steric Repulsion: Electrostatics and Charge Transfer Overruled // *Chemistry – A European Journal.* 2017. Vol. 23, № 43. P. 10249–10253.
190. Guerra C.F. et al. Adenine versus guanine quartets in aqueous solution: Dispersion-corrected DFT study on the differences in π -stacking and hydrogen-bonding behavior // *Theor Chem Acc.* Springer, 2010. Vol. 125, № 3–6. P. 245–252.
191. Liptrot D.J., Power P.P. London dispersion forces in sterically crowded inorganic and organometallic molecules // *Nat Rev Chem. Nature Research,* 2017. Vol. 1, № 1. P. 0004.
192. Hoja J., Sax A.F., Szalewicz K. Is Electrostatics Sufficient to Describe Hydrogen-Bonding Interactions? // *Chemistry – A European Journal.* John Wiley & Sons, Ltd, 2014. Vol. 20, № 8. P. 2292–2300.
193. Brauer B. et al. The S66x8 benchmark for noncovalent interactions revisited: explicitly correlated ab initio methods and density functional theory // *Physical Chemistry Chemical Physics.* The Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 18, № 31. P. 20905–20925.
194. Samanta T. et al. Infrared spectroscopic study of super-critical water across the Widom line // *Chem Phys Lett.* 2018. Vol. 702. P. 96–101.
195. Ng Pack G. et al. Two-dimensional infrared spectroscopy from the gas to liquid phase: Density dependent: J -scrambling, vibrational relaxation, and the onset of liquid character // *Physical Chemistry Chemical Physics.* 2019. Vol. 21, № 38. P. 21249–21261.
196. Yang Z. et al. Investigation on dispersion properties of CO₂ and ester solvent mixtures using in situ FTIR spectroscopy // *RSC Adv.* 2020. Vol. 10, № 31. P. 18192–18199.
197. Grinvald I.I., Kapustin R.V. IR detection of the methane halides fluid-like state at ambient conditions // *Journal of the Serbian Chemical Society.* 2021. Vol. 86, № 11. P. 1067–1074.

198. Hase F., Blumenstock T., Paton-Walsh C. Analysis of the instrumental line shape of high-resolution Fourier transform IR spectrometers with gas cell measurements and new retrieval software // *Appl Opt.* 1999. Vol. 38, № 15. P. 3417.
199. Maxim F. et al. Thermodynamics and Dynamics of Supercritical Water Pseudo-Boiling // *Advanced Science.* 2021. Vol. 8, № 3. P. 2002312.
200. Pavlova P.L. et al. Supercritical Fluid Application in the Oil and Gas Industry: A Comprehensive Review // *Sustainability.* 2022. Vol. 14, № 2. P. 698.
201. Pang Y.X. et al. Application of supercritical fluid in the synthesis of graphene materials: a review // *Journal of Nanoparticle Research.* 2021. Vol. 23, № 9. P. 204.
202. Hidalgo-Vázquez E. et al. Equipment and recent advances in supercritical fluids extraction // *Innovative and Emerging Technologies in the Bio-marine Food Sector. Applications, Regulations, and Prospects* / ed. Garcia-Vaquero M., Rajauria G. Cambridge: Elsevier, 2022. P. 235–247.
203. Liu H. et al. Role of supercritical carbon dioxide (scCO₂) in fabrication of inorganic-based materials: a green and unique route // *Sci Technol Adv Mater.* 2021. Vol. 22, № 1. P. 695–717.
204. de Souza G.B.M. et al. Supercritical water technology: an emerging treatment process for contaminated wastewaters and sludge // *Rev Environ Sci Biotechnol.* 2022. Vol. 21, № 1. P. 75–104.
205. Kumru B. et al. Electrostatic Stabilization of Carbon Nitride Colloids in Organic Solvents Enables Stable Dispersions and Transparent Homogeneous CN Films for Optoelectronics // *J Am Chem Soc.* 2018. Vol. 140, № 50. P. 17532–17537.
206. Reichardt C., Welton T. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry.* 4th ed. Weinheim: Wiley, 2010. 680 p.
207. Kapustin R.V. et al. Oxidation of chlorosilanes by atmospheric air in thin layers // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis.* 2022. Vol. 135, № 2. P. 835–846.
208. Kapustin R.V. et al. Transient Phase State of Organic Liquids in Thin Layers // *Russian Journal of Physical Chemistry A.* 2022. Vol. 96, № 12. P. 2606–2611.
209. Kapustin R.V. et al. Formation of intermediate gas-liquid system in aromatics' thin layers // *Journal of the Serbian Chemical Society.* 2023. Vol. 88, № 3. P. 267–281.
210. Adams R.M., Katz J.J. New Variable Thickness Infrared Cell and the Infrared Spectra of HF, DF, H₂O, and D₂O† // *J Opt Soc Am.* 1956. Vol. 46, № 10. P. 895.

211. Verrijn Stuart A. A Simple Variable Thickness Cell for Liquids // J Opt Soc Am. 1953. Vol. 43, № 3. P. 212_2.
212. Grinvald I.I. et al. DFT Simulation of Cluster Structures in Organic Systems // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2023. Vol. 97, № 12. P. 2749–2754.
213. Lee S. et al. Gaussian 09 User's Reference. Wallingford: Gaussian, Inc., 2012.
214. Frisch M.J. et al. Gaussian: 09, Revision A.02 // Gaussian, Inc. Wallingford, USA, 2016.
215. Griffith D.W.T. Synthetic Calibration and Quantitative Analysis of Gas-Phase FT-IR Spectra // Appl Spectrosc. 1996. Vol. 50, № 1. P. 59–70.