

02

Исследование эффектов дейтерозамещения в полимерной мембране с помощью ИК фурье-спектрометрии

© Н.Ф. Бункин¹, А.А. Балашов², А.В. Шкирин^{3,4}, В.С. Горелик^{1,5}, А.Э. Применко¹, И.И. Молчанов¹, М.Т. Vu¹, Н.Г. Боликов¹, И.С. Береза¹, М.Е. Асташев⁶, С.В. Гудков^{3,7,8}, В.А. Козлов²

¹ Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, 105005 Москва, Россия

² Научно-технологический центр уникального приборостроения РАН, 117342 Москва, Россия

³ Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия

⁴ Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“, 115409 Москва, Россия

⁵ Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

⁶ Институт биофизики клетки РАН, 142290 Пущино, Московская обл., Россия

⁷ Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603022 Нижний Новгород, Россия

⁸ Московский областной научно-исследовательский институт им. М.Ф. Владимирского 129110 Москва, Россия

e-mail: nbunkin@kapella.gpi.ru

Поступила в редакцию 29.01.2018 г.

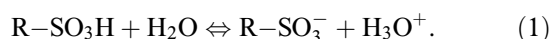
В окончательной редакции 24.04.2018 г.

Описаны эксперименты по ИК фурье-спектрометрии набухшей в воде полимерной мембраны Нафион™. Была изучена динамика набухания Нафiona в зависимости от содержания дейтерия в воде. Оказалось, что в случае, когда полимер набухает в воде с различным содержанием дейтерия, в значительной степени проявляется эффект конфайнмента, который в данном случае заключается в различии коэффициентов пропускания ИК излучения для воды, заключенной внутри области с размером $\sim 100 \mu\text{m}$, и для воды внутри нанометровых пор полимерной мембраны. Кроме того, коэффициент пропускания набухшего в воде Нафiona, измеренный на длине волны $\lambda = 1.92 \mu\text{m}$ (спектральный минимум), в области концентраций дейтерия $10^2 < C < 10^3 \text{ ppm}$ испытывает локальный минимум независимо от времени вымачивания полимера в дейтерированной воде. Наконец, обнаружен эффект дейтерозамещения существующей в объеме мембраны остаточной воды.

DOI: 10.21883/OS.2018.09.46545.27-18

Введение

Полимерные мембраны из Нафiona (Nafion™), разработанного фирмой DuPont, интенсивно исследуются (см. обзор [1]) особенно в связи с применениями полимеров этого типа в низкотемпературных водородных элементах [2–4]. Мембраны Нафiona характеризуются пространственным разделением на наномасштабе между гидрофобной матрицей и заполненными водой сферическими полостями. Как было показано в экспериментах по рассеянию нейтронов [5], вода в набухшей в воде мембране локализована в замкнутых полостях внутри полимерной матрицы. На границе этих полостей образуются двойные ионные слои (так называемые ионные домены) в результате диссоциации контактирующих с водой сульфогрупп с отрывом протона:



Протон переходит в объем воды, и в результате на поверхности мембраны остается нескомпенсированный

отрицательный заряд, благодаря чему сквозь мембрану легко проникают катионы, в то время как анионы от мембраны эффективно отталкиваются. При этом содержание воды в полостях (степень набухания) увеличивается с ростом времени набухания, а также с увеличением температуры и давления [6]. Спектры Нафiona по малоугловому рентгеновскому и нейтронному рассеянию демонстрируют широкий максимум и увеличение интенсивности рассеяния при очень малых углах с ростом степени набухания [7–10]. Структурная эволюция мембраны Нафiona из „безводного“ состояния до высокой степени набухания подробно изучалась в [11].

Следует также упомянуть работу [12], где набухание Нафiona было исследовано с помощью малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (в схеме скользкого падения зондирующего излучения), а также с помощью атомно-силовой микроскопии. В этой работе было обнаружено, что находящиеся на поверхности образца Нафiona пучки полимерных волокон при контакте Нафiona с водой преимущественно ориентируются перпендику-

лярно его поверхности, в то время как в контакте с паровой фазой эти пучки ориентированы параллельно поверхности.

Исследования Нафiona также мотивированы тем фактом, что вблизи поверхности Нафiona, набухшего в воде, образуется особая область, из которой выталкиваются коллоидные частицы микронного размера. По этой причине эта область была названа исключенной зоной (Exclusion zone, EZ) [13]. Размер исключенной зоны может составлять сотни микрон, и в определенных экспериментальных условиях эта структура может оставаться практически неизменной в течение нескольких дней (см. монографию [14] и ссылки в ней). Было высказано предположение, что исключенная зона представляет собой особое фазовое состояние воды, которое характеризуется высокой степенью упорядоченности на масштабе нескольких сотен микрон.

Настоящая работа посвящена изучению динамики набухания Нафiona в воде с использованием методик ИК фурье-спектроскопии [15]. Работы в этой области были начаты достаточно давно (см. [16] и приведенные в этой статье ссылки). С появлением методики FTIR исследования Нафiona стали развиваться достаточно активно [17–29]. Отметим, что в работе [30] методами FTIR было исследовано набухание Нафiona в воде с различным изотопным составом. Следует отметить, что исследования изотопических эффектов при взаимодействии полимеров с обычной и тяжелой водой актуальны [31–35]. Отметим также, что мы в нашей группе также изучаем свойства Нафiona, вымачиваемого в различных жидкостях, по методике хемилюминесцентной [36] и флуоресцентной спектроскопии [36–39]. В работе [36] описаны эксперименты по флуоресцентной спектроскопии Нафiona при набухании в воде с различным содержанием дейтерия. Отметим в заключение, что отношение D/H в природной воде соответствует стандарту (Standard mean ocean water, SMOW) и равно 157 ± 1 ppm ($\lg 157 \approx 2.2$) [40].

Используемые вещества и экспериментальные установки

В экспериментах были использованы образцы обедненной дейтерием воды (DDW); содержание дейтерия на уровне 3 ppm, производитель — ОАО „Алмаз“, Россия. Образцы этой воды получали методом низкотемпературной вакуумной ректификации; концентрация дейтерия контролировалась на установке Liquid Water Isotope Analyzer-24 (Los Gatos Research, USA) методом многопроходной лазерной абсорбционной спектроскопии. Кроме того, были использованы образцы деионизованной воды Milli-Q (удельное сопротивление 18 Мом·см при 25°C), а также образцы тяжелой воды (D₂O, Cambridge Isotope Laboratories, UK); содержание дейтерия 99.9 at.%, т.е. $\sim 1 \cdot 10^6$ ppm. Образцы воды с

разным содержанием дейтерия готовили пропорциональным объемным смешиванием D₂O и DDW. В полученных таким образом жидких образцах вымачивались пластинки Нафiona (DuPont, USA; толщина пластинки $d = 175 \mu\text{m}$).

Спектральные измерения проведены на разработанном в Научно-технологическом центре уникального приборостроения РАН неразьюстируемом и высокостабильном фурье-спектрометре АФ-01. Этот спектрометр обладает следующими характеристиками:

- рабочая область спектра, cm^{-1} , 6000–400;
- перестраиваемое спектральное разрешение, cm^{-1} , 8–0.1;
- воспроизводимость линии 100% пропускания, 0.5.

Неразьюстируемость и высокостабильность обеспечиваются заменой плоских зеркал в классическом интерферометре Майкельсона, являющегося основой фурье-спектрометра, на отражатели в виде высокоточных зеркальных триэдров с точностью изготовления ± 1 s.

Экспериментальная часть

В описанных ниже экспериментах были исследованы пластинки сухого Нафiona с размером 4×4 mm и пластинки Нафiona того же размера, предварительно вымоченные в жидких образцах в течение различного времени. Непосредственно перед проведением измерения пластинка Нафiona изымалась из жидкости и закреплялась в специальном держателе, который вставлялся в одно из плеч интерферометра Майкельсона установки FTIR. Особое внимание уделялось удалению капель жидкости с поверхности полимера; эти капли удалялись потоком сжатого обеспыленного азота. Также было очень важно избегать эффектов нестационарности вследствие нагрева полимерной мембраны излучением в ИК диапазоне. Поэтому все спектрограммы снимались сразу после извлечения пластинки Нафiona из жидкости, а само измерение включало 16 последовательных снятий спектра и занимало несколько минут; каждая точка на спектрограмме соответствовала усреднению по полученным таким образом 16 зависимостям. Для сравнительного анализа полученных спектральных зависимостей были также изучены спектры самих жидких образцов. Для этого жидкий образец заливался в кювету, окна которой были изготовлены из CaF₂, прозрачного в исследуемом спектральном диапазоне (граница прозрачности в длинноволновой области соответствует $\lambda = 3 \mu\text{m}$; толщина слоя жидкости в кювете соответствовало $90 \mu\text{m}$, что по порядку величины близко к толщине пластинки Нафiona).

В экспериментах был исследован коэффициент пропускания образцов (в произвольных единицах) в спектральном диапазоне 1.25–10 μm . Как известно [41,42], основной механизм поглощения в этом диапазоне обусловлен симметричными и антисимметричными валентными колебаниями ОН-связей молекулы H₂O, соответ-

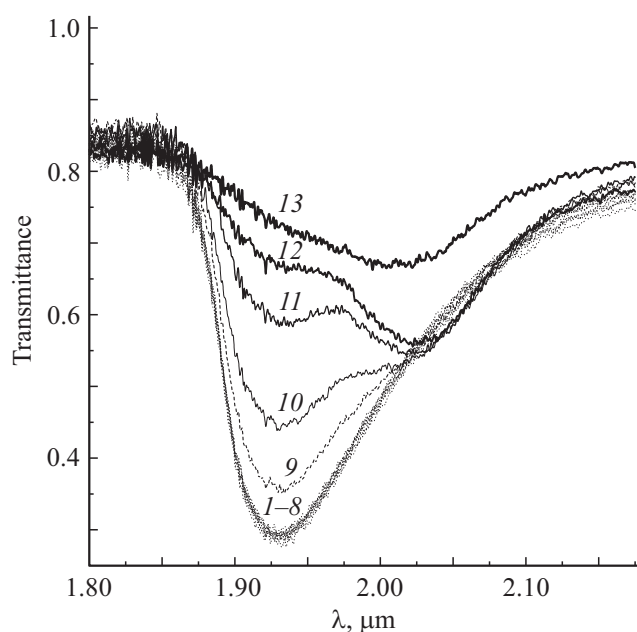


Рис. 1. Спектры пропускания жидких образцов в зависимости от содержания дейтерия. Кривая 1 соответствует содержанию дейтерия 3 ppm, 2 — 50, 3 — 90, 4 — 157, 5 — 300, 6 — 500, 7 — 10^3 , 8 — 10^4 , 9 — 10^5 , 10 — $2.5 \cdot 10^5$, 11 — $5 \cdot 10^5$, 12 — $7.5 \cdot 10^5$, 13 — 10^6 ppm (неразбавленная тяжелая вода).

ствующими примерно $\lambda = 3 \mu\text{m}$. Поскольку мы имеем дело с образцами большой толщины (100–200 μm), коэффициент пропускания измерялся в окрестности более слабой полосы поглощения, которая приписана комбинации асимметричных валентных и изгибных колебаний молекулы H_2O ; эта полоса центрирована на длине волны $\lambda = 1.923 \mu\text{m}$. Панорамные спектры коэффициента пропускания смеси H_2O и D_2O вблизи $\lambda = 1.923 \mu\text{m}$ показаны на рис. 1.

Как видно из рисунка, при содержании дейтерия в диапазоне $7.5 \cdot 10^5$ – 10^6 ppm минимум пропускания сдвигается в область более длинных волн вблизи $\lambda \approx 2.0 \mu\text{m}$, что связано с суперпозицией вкладов молекул D_2O и HDO . Именно для молекулы D_2O существует резонанс поглощения на длине волны $\lambda = 1.97 \mu\text{m}$, соответствующий комбинации симметричного и антисимметричного валентных колебаний. Отметим, что эта линия имеет самую низкую интенсивность (силу осциллятора) среди приведенных на рис. 1. В то же время для молекулы HDO линия поглощения в этом диапазоне соответствует $\lambda = 2.02 \mu\text{m}$, что (по данным [41,42]) может быть приписано комбинации асимметричного валентного и изгибного колебаний этой молекулы. При содержании дейтерия $5 \cdot 10^5$ ppm мы наблюдаем два пика поглощения с примерно одинаковыми интенсивностями. Отметим также, что интенсивность пика поглощения HDO уменьшается с ростом содержания дейтерия (кривые 11–13). Это, очевидно, связано с различными силами осцилляторов молекулярных колебаний смеси H_2O и D_2O в данном

спектральном интервале. Исходя из хода кривых 9–12 можно сказать, что силы осцилляторов определяются изотопным составом смеси. В то же время в диапазоне концентраций дейтерия 3 – 10^4 ppm спектры пропускания практически одинаковы в пределах экспериментальной погрешности.

На рис. 2, *a* представлены спектры пропускания пластинки Нафiona, которая вымачивалась в течение 30 min в жидких образцах с содержанием дейтерия $3 < C < 10^4$ ppm. На рис. 2, *b* также представлены спектры пропускания Нафiona, но после вымачивания в течение трех дней. Поскольку в процессе измерений мембрана высыхает, а интенсивности спектральных линий определяются не только силами осцилляторов, но и плотностью жидкости в объеме мембраны, спектры

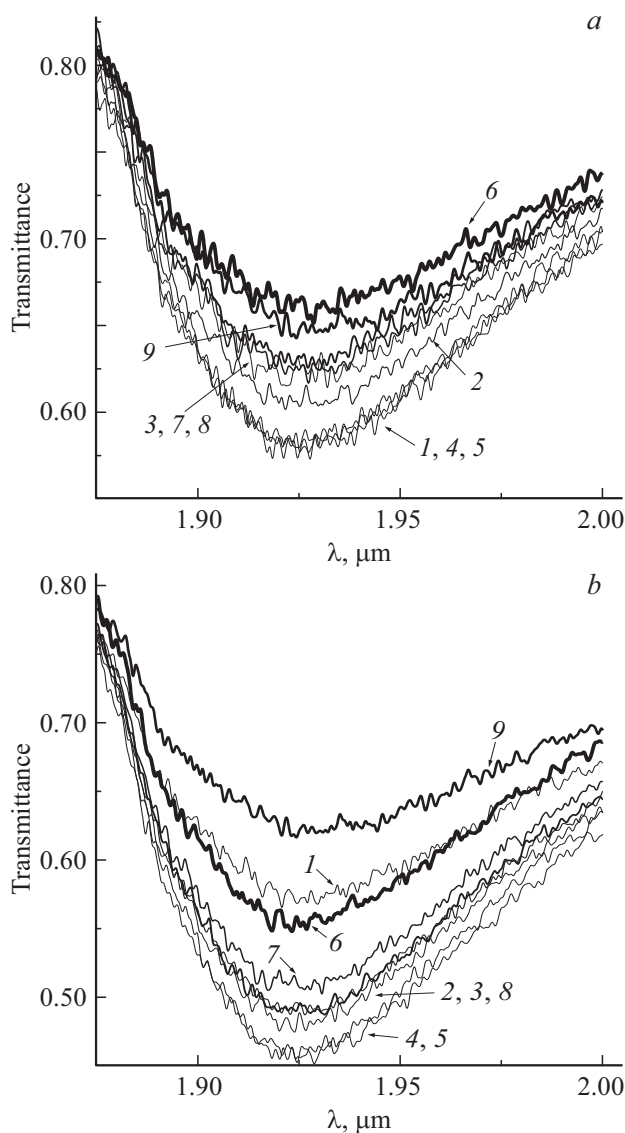


Рис. 2. Спектр пропускания Нафiona, вымоченного в жидких образцах с различным содержанием дейтерия; *a* — в течение 30 min, *b* — в течение трех дней. Содержание дейтерия в воде: 1 — 3, 2 — 50, 3 — 90, 4 — 157, 5 — 300, 6 — 500, 7 — 10^3 , 8 — 10^4 ppm, 9 — сухой Нафюн.

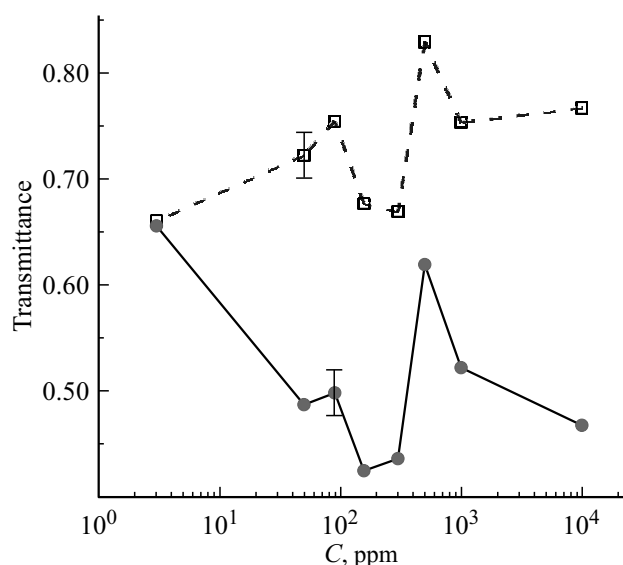


Рис. 3. Зависимость пропускания Нафiona на длине волны $\lambda = 1.92 \mu\text{m}$ от содержания дейтерия в жидком образце при вымачивании в течение 30 min (сплошная ломаная линия) и трех дней (штриховая).

снимались сразу после извлечения пластинки Нафiona из жидкости.

На рис. 2, *a* и 2, *b* также приведены спектры пропускания сухого Нафiona. Поглощение в сухом Нафione обусловлено существованием замкнутых полостей с размером $\sim 15 \text{ \AA}$ [1], которые заполнены водой и не имеют выход в атмосферу. Эти молекулы подвержены короткодействующим дисперсионным силам со стороны поверхности полимера, т.е. находятся в связанном состоянии. Указанные полости служат зародышами ионных доменов, возникающих на начальной стадии набухания. При дальнейшем набухании эти домены преобразуются в каналы для прохождения протонов. По своему изотопному составу вода внутри этих полостей относится к природной воде с содержанием дейтерия $C = 157 \text{ ppm}$. Отметим, что после 30 min вымачивания зависимость спектра пропускания сухого Нафiona оказывается ниже, чем в случае вымачивания в образце с содержанием дейтерия $C = 500 \text{ ppm}$. В то время как после вымачивания в течение трех дней спектры пропускания Нафiona для всех жидких образцов лежат ниже спектра пропускания сухого Нафiona. Мы не комментируем это в данной работе.

На рис. 3 представлена зависимость коэффициента пропускания Нафiona на длине волны $\lambda = 1.92 \mu\text{m}$, что примерно соответствует минимальному значению в исследованном нами спектральном диапазоне, после вымачивания Нафiona в течение 30 min и трех дней. Как следует из приведенных графиков, коэффициент пропускания Нафiona в отличие от пропускания самих жидких образцов (рис. 1) имеет локальный минимум в области концентраций дейтерия $10^2 < C < 10^3 \text{ ppm}$.

На рис. 4 представлены семейства спектров пропускания сухого Нафiona и Нафiona, вымоченного в тяжелой воде в течение 30 min и трех дней. Спектры вымоченного Нафiona были получены сразу после извлечения пластинки Нафiona из колбы с тяжелой водой. При вымачивании в тяжелой воде в спектре пропускания Нафiona появляется экстремум на длине волны $\lambda = 2.02 \mu\text{m}$. Кроме того, в спектре пропускания отчетливо видна линия на длине волны $\lambda = 1.92 \mu\text{m}$, что соответствует остаточной воде в объеме мембраны; в случае сухого Нафiona эта вода находится в связанном состоянии.

Обсуждение результатов

Как следует из графиков на рис. 1 и 2, спектры пропускания Нафiona, вымоченного в этих образцах с концентрацией дейтерия $3 < C < 10^4$, существенно отличаются от спектров пропускания самих образцов. Считая, что объемное содержание воды в мембране одинаково для всех образцов, представленных на рис. 2, *a* и 2, *b*, наблюдаемые различия спектральных зависимостей следует связать с разными силами осцилляторов дейтерированной воды внутри нанометровых пор Нафiona в данном спектральном диапазоне. Таким образом, в экспериментах по ИК фурье-спектрометрии можно изучать эффект „конфайнмента“ (confinement), который в данном случае проявляется именно в различии спектров пропускания воды с указанным содержанием дейтерия внутри нанометровых пор Нафiona и в кювете с размером $90 \mu\text{m}$ (различные проявления эффекта конфайнмента для воды описаны, например, в работах [43,44]).

Обнаруженный нами локальный минимум пропускания в зависимости от содержания дейтерия в жидком образце (рис. 3; диапазон концентраций дейтерия $C = 90\text{--}500 \text{ ppm}$) может быть интерпретирован тем, что при вымачивании Нафiona в воде с различным содержа-

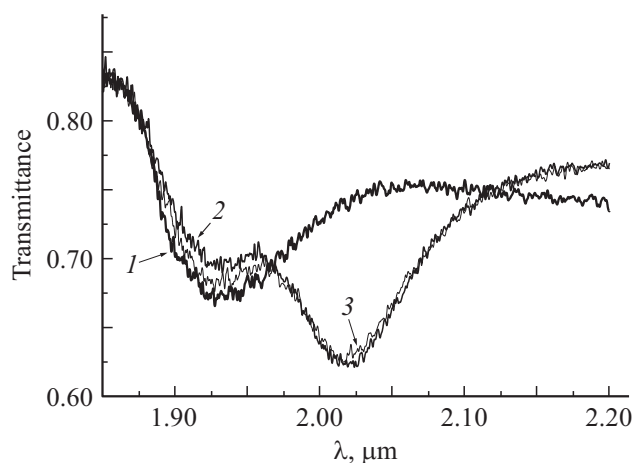


Рис. 4. Спектры пропускания сухого и вымоченного в тяжелой воде Нафiona. 1 — сухой Нафion, 2 — вымоченный в D_2O (30 min), 3 — вымоченный в D_2O (3 days).

нием дейтерия происходит эффективное „разматывание“ полимерных волокон в объеме окружающей жидкости, причем размер области в объеме жидкости, занятой полимерными волокнами, достигает $400 \mu\text{m}$, что более чем в два раза превышает толщину самой мембраны. Как было показано в нашей предыдущей работе [39], эффект „разматывания“ существует именно в диапазоне концентраций $C = 90\text{--}500 \text{ ppm}$. Таким образом, в этом диапазоне концентраций существенно возрастает эффективная толщина мембраны, что должно приводить к уменьшению коэффициента пропускания.

Комментируя график на рис. 4, следует напомнить, что резонанс поглощения на длине волны $\lambda = 2.02 \mu\text{m}$ соответствует комбинации асимметричного валентного и изгибного колебаний молекулы HDO. В то же время, сравнивая графики на рис. 1 и 4, мы видим, что резонанс поглощения молекулы D₂O на длине волны $\lambda = 1.97 \mu\text{m}$, соответствующий комбинации симметричного и антисимметричного валентных колебаний этой молекулы, в спектре набухшего Нафиона на рис. 4 не проявляется. Отсюда можно сделать вывод, что при вымачивании Нафиона в тяжелой воде в объеме мембраны происходит эффективное перемешивание D₂O и находящейся в замкнутых полостях остаточной воды H₂O с образованием HDO. Сравнивая спектрограммы 2 и 3 на рис. 4 с кривыми 11 и 12 на рис. 1 (для этих кривых содержание дейтерия равно $5 \cdot 10^5$ и $7.5 \cdot 10^5 \text{ ppm}$ соответственно), можно заключить, что содержание D₂O внутри набухшей мембраны сразу после извлечения из колбы с тяжелой водой оказывается выше 50 vol.%. В настоящее время мы проводим детальные эксперименты по изучению кинетики замещения остаточной воды H₂O молекулами HDO.

Резюмируя, методика ИК фурье-спектроскопии оказывается очень эффективной при исследовании изотопических эффектов, проявляющихся при вымачивании Нафиона в воде с различным содержанием дейтерия.

Данная работа была поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (гранты 17-02-00214, 16-52-540001, 15-02-07586), Программой повышения конкурентоспособности НИЯУ МИФИ (Договор № 02.a03.21.0005), а также грантом Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых (МД-3811.2018.11). Оптическая часть исследования была выполнена в рамках НИР (АААА-А18-118021390190-1).

Список литературы

- [1] Mauritz K.A., Moore R.B. // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 4535. doi 10.1021/cr0207123
- [2] Srinivasan S. // J. Electrochem. Soc. 1989. V. 136. N 2. P. 41. doi 10.1149/1.2096647
- [3] Kreuer K.D. // J. Membrane Science. 2001. V. 185. N 1. P. 29. doi 10.1016/S0376-7388(00)00632-3
- [4] Heitner-Wirguin C. // J. Membrane Science. 1996. V. 120. N 1. P. 1. doi 10.1016/0376-7388(96)00155-X
- [5] Gierke T.D., Munn G.E., Wilson F.C. // J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 1981. V. 19. P. 1687.
- [6] Gebel G., Aldebert P. // Polymer. 1993. V. 34. N 2. P. 333. doi 10.1016/0032-3861(93)90086-P
- [7] Fujimura M., Hashimoto T., Kawai H. // Macromolecules. 1982. V. 15. N 1. P. 136. doi 10.1021/ma00229a028
- [8] Dreyfus B., Gebel G., Aldebert P., Pineri M., Escoubes M., Thomas M. // J. Phys. France. 1990. V. 51(12). N 12. P. 1341. doi 10.1051/jphys:0199000510120134100.
- [9] Gebel G., Lambard J. // Macromolecules. 1997. V. 30. N 25. P. 7914. doi 10.1021/ma970801v
- [10] Wodzki R., Narebska A., Nioch W.K. // J. Appl. Polym. Sci. 1985. V. 30. N 2. P. 769. doi 10.1002/app.1985.070300225
- [11] Gebel G. // Polymer. 2000. V. 41. N 15. P. 5829. doi 10.1016/S0032-3861(99)00770-3
- [12] Bass M., Berman A., Singh A., Kononov O., Freger V. // Macromolecules. 2011. V. 44. N 8. P. 2893. doi 10.1021/ma102361f
- [13] Chai B., Pollack G.H. // J. Phys. Chem. B. 2010. V. 114. N 16. P. 5371. doi 10.1021/jp100200y
- [14] Pollack G.H. The Fourth Phase of Water. Ebner and Sons Publishers, 2013. 357 p.
- [15] Griffiths P.R., De Haseth J.A. Fourier Transform Infrared Spectrometry. John Wiley & Sons, 2007. 557 p.
- [16] Falk M. // Can. J. Chem. 1980. V. 58. N 14. P. 1495. doi 10.1139/v80-237
- [17] Karelin A.I., Kayumov R.R., Sanginov E.A. // Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc. 2017. V. 178. P. 94. doi 10.1016/j.saa.2017.02.002
- [18] Sanginov E.A., Kayumov R.R., Shmygleva L.V. // Solid State Ionics. 2017. V. 300. P. 26. doi 10.1016/j.ssi.2016.11.017
- [19] Taghizadeh M.T., Vatanparast M. // JMSE. 2017. V. 28. N 1. P. 778. doi 10.1007/s10854-016-5590-2
- [20] Kollath V.O., Karan K. // PCCP. 2016. V. 18. N 37. P. 26144. doi 10.1039/C6CP04457C
- [21] Malis J., Mazur P., Paidar M. // IJHE. 2016. V. 41. N 4. P. 2177. doi 10.1016/j.ijhydene.2015.11.102
- [22] Zimudzi T.J., Hickner M.A. // ACS Macro Lett. 2016. V. 5. N 1. P. 83. doi 10.1021/acsmacrolett.5b00800
- [23] Smedley S.B., Chang Y., Bae C. // Solid State Ionics. 2015. V. 275. SI. P. 66. doi 10.1016/j.ssi.2015.03.020
- [24] Feng K., Hou L., Tang B. // PCCP. 2015. V. 17. N 14. P. 9106. doi 10.1039/C5CP00203F
- [25] Black S.B., Chang Y., Bae C. // J. Phys. Chem. B. 2013. V. 117. N 50. P. 16266. doi 10.1021/jp406242h.
- [26] Kendrick I., Yakoboski A., Kingston E. // J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 2013. V. 51. N 18. P. 1329. doi 10.1002/polb.23348.
- [27] Ferrari M.-C., Catalano J., Baschetti M.G. // Macromolecules. 2012. V. 45. N 4. P. 1901. doi 10.1021/ma202099p
- [28] Danilczuk M., Lancuki L., Schlick S. // ACS Macro Lett. 2012. V. 1. N 2. P. 280. doi 10.1021/mz200100s
- [29] Kunitatsu K., Bae B., Miyatake K. // J. Phys. Chem. B. 2011. V. 115. N 15. P. 4315. doi 10.1021/jp112300c
- [30] Liu S., Aquino A.J.A., Korzeniewski C. // Langmuir. 2013. V. 29. N 45. P. 13890. doi 10.1021/la402497w
- [31] Pope J.C., Sue H., Bremner T. // Polymer. 2014. V. 55. N 18. P. 4577. doi 10.1016/j.polymer.2014.07.027.

- [32] *Vinogradova L.V., Toeroek G., Lebedev V.T.* // *Rus. J. Appl. Chem.* 2012. V. 85. N 10. P. 1594.
doi 10.1134/S1070427212100217
- [33] *Hanykova L., Labuta J., Spevacek J.* // *Polymer* 2006. V. 47. N 17. P. 6107. doi 10.1016/j.polymer.2006.06.061
- [34] *Lakatos I., Lakatos-Szabo J.* // *Col. Surf. A.* 2004. V. 246. N 1–3. P. 9. doi 10.1016/j.colsurfa.2004.06.035
- [35] *Kujawa P., Winnik F.M.* // *Macromolecules.* 2001. V. 34. N 12. P. 4130. doi 10.1021/ma002082h
- [36] *Gudkov S.V., Astashev M.E., Bruskov V.I., Kozlov V.A., Zakharov S.D., Bunkin N.F.* // *Entropy.* 2014. V. 16. N 11. P. 6166. doi 10.3390/e16116166
- [37] *Bunkin N.F., Gorelik V.S., Kozlov V.A., Shkirin A.V., Suyazov N.V.* // *J. Phys. Chem. B.* 2014. V. 118. P. 3372. doi 10.1021/jp4100729
- [38] *Бункин Н.Ф., Горелик В.С., Козлов В.А., Шкирин А.В., Суязов Н.В.* // *ЖЭТФ.* 2014. Т. 146. С. 1051–1062.; *Bunkin N.F., Gorelik V.S., Kozlov V.A., Shkirin A.V., Suyazov N.V.* // *JETP.* 2014. V. 119. N 5. P. 924. doi 10.1134/S106377611411003X
- [39] *Bunkin N.F., Lyakhov G.A., Kozlov V.A., Shkirin A.V., Molchanov I.I.* // *Physics of Wave Phenomena.* 2017. V. 25. N 4. P. 259. doi 10.3103/S1541308X17040045
- [40] *Craig H.* // *Science.* 1961. V. 133. N 3467. P. 1833. doi 10.1126/science.133.3467.1833
- [41] *Max J.-J., Chapados C.* // *J. Chem. Phys.* 2009. V. 131. N 18. P. 184505. doi 10.1063/1.3258646
- [42] *Workman Jr.J., Weyer L.* *Practical Guide and Spectral Atlas for Interpretive Near-infrared Spectroscopy.* CRC Press, 2013. 320 p.
- [43] *Van der Loop T.H., Ottosson N., Lotze S., Kentzinger E., Vad T., Sager W.F.C., Bakker H.J., Woutersenet S.* // *J. Chem. Phys.* 2014. V. 141. N 18. P. 18C535. doi 10.1063/1.4898380
- [44] *Plazanet M., Torre R., Sacchetti F.* // *J. Mol. Liq.* 2016. V. 219. P. 1161. doi 10.1016/j.molliq.2016.01.079