

02

## О причинах асимметричности формы контура колебательной полосы $\nu_1(A_1)$ в спектрах комбинационного рассеяния света расплава $\text{LiNO}_3$

© М.М. Гафуров<sup>1</sup>, К.Ш. Рабаданов<sup>1¶</sup>, М.Б. Атаев<sup>1</sup>, С.Ш. Махмудов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Дагестанский федеральный исследовательский центр РАН, Аналитический центр коллективного пользования, 367032 Махачкала, Республика Дагестан, Россия

<sup>2</sup> Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского федерального исследовательского центра РАН, 367032 Махачкала, Республика Дагестан, Россия

¶ e-mail: rksh83@mail.ru

Поступила в редакцию 18.03.2020 г.

В окончательной редакции 18.03.2020 г.

Принята к публикации 04.05.2020 г.

Проанализированы причины, приводящие к асимметрии формы контура  $\nu_1(A_1)$  нитрат-иона в спектрах расплавов нитрата лития. Показано, что применение теории Ротшильда-Яо дает наилучшее совпадение вычисленных и экспериментальных спектров. Однако физический смысл некоторых параметров, приведенных в данной теории, не ясен. Для расплава нитрата лития асимметрия формы контура колебания  $\nu_1(A_1)$  нитрат-иона может быть вызвана неоднородностью локальной структуры, обусловленной различными скоростями динамических взаимодействий между частицами системы.

**Ключевые слова:** расплав, комбинационное рассеяние, асимметрия, колебательная дефазировка, нитрат лития.

DOI: 10.21883/OS.2020.11.50167.111-20

### Введение

При исследованиях конденсированных сред методами колебательной спектроскопии используются различные подходы. На первом этапе, как правило, определяют число активных линий или полос в инфракрасном спектре и в спектре комбинационного рассеяния, степень их деполаризации и количественно оценивают совпадение числа полос и их параметров в инфракрасных (ИК) спектрах и спектрах комбинационного рассеяния (КР). Этой информации достаточно для суждения о геометрической структуре изучаемой молекулы. Кроме того, такая информация часто позволяет судить о внутримолекулярных взаимодействиях в изучаемой частице. Поэтому описание свойств молекул в терминах частот колебательных переходов и параметров полос (ширины, интенсивности, спектральные моменты, коэффициенты деполаризации) по существу является предметом молекулярной спектроскопии [1–3]. Значительная часть информации о динамических процессах, происходящих в исследуемых системах, содержится в форме контуров спектральных полос [4–7]. В формирование контура спектральной линии существенные вклады вносят различные релаксационные процессы — переориентация, колебательная релаксация, прямо или косвенно связанные с динамическими взаимодействиями частиц (молекул, молекулярных ионов), вызывающими изменения их колебательных состояний [8,9].

Исследованию динамики молекулярного аниона  $\text{NO}_3^-$  в расплавленных нитратах методами колебательной спек-

троскопии посвящен ряд обзорных и оригинальных статей [10–14]. Хорошо известно, что контур линии, отвечающей колебанию  $\nu_1(A_1)$  нитрат-иона в расплавах, асимметричен [15]. Появление асимметрии контура  $\nu_1(A_1)$  нитрат-иона в спектрах расплавов часто может быть обусловлено наличием в расплаве молекулярных анионов с различным характером локального окружения, влиянием так называемых „горячих переходов“ и наложением спектра второго порядка (обертон, составные колебания) на контур линии  $\nu_1(A_1)$ .

Цель настоящей работы — попытка ответить на выше сформулированные вопросы. Кроме того, до сих пор в связи с отсутствием эффективных методов разделения сильно перекрытых контуров линий анализ причин асимметрии контура линии, отвечающей колебанию  $\nu_1(A_1)$  нитрат-иона в расплавах, не проводился.

### Экспериментальная часть

Спектры КР возбуждали при помощи аргон-ионного лазера (ЛГ-106М, Плазма, Рязань,  $\lambda = 488$  нм, выходная мощность 300–600 мВт на образце) и записывали на двойном монохроматоре (ДФС-24, ЛОМО, Санкт-Петербург) в  $90^\circ$ -геометрии. Инструментальное разрешение прибора составляло  $0.2 \text{ cm}^{-1}$ . Температуру контролировали с погрешностью 1 К.

Нитрат лития дважды перекристаллизовывали из бидистиллята и медленно дегидратировали в вакууме до образования безводной соли. Последнюю высушивали в

вакууме при 150°С в течение не менее 24 h. Все дальнейшие операции с солью проводили в сухом перчаточном боксе, остаточную влажность в котором определяли с помощью гигрометра с цифровым отсчетом. Полноту удаления воды проверяли по температуре плавления соли. Образцы помещали в пирексовые кюветы с внутренним диаметром 5 mm и запаивали.

Как известно, для более детального понимания динамики жидкости простого анализа ширин линий бывает недостаточно. Поэтому приходится переходить из спектрального во временной диапазон и рассматривать временные корреляционные функции (ВКФ) колебательной и ориентационной релаксации,  $G_V(t)$  и  $G_{LR}(t)$ , являющиеся фурье-преобразованиями контуров линий, регистрируемых в ИК поглощении и спектрах КР,

$$G_V(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_{iso}(v) \exp(2\pi i c v t) dv, \quad (1)$$

$$G_{1R}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_{1R}(v) \exp(2\pi i c v t) dv / G_V(t) = G_{1R}/C_V(t), \quad (2)$$

$$G_{2R}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_{aniso}(v) \exp(2\pi i c v t) dv / G_V(t) = G_{aniso}/G_V(t), \quad (3)$$

где индекс  $\lambda$  обозначает порядок полинома Лежандра, которым описывается явление переориентации ( $\lambda = 1$  для переориентации вектора дипольного момента в ИК поглощении,  $\lambda = 2$  для переориентации тензора поляризуемости в КР),  $t$  — время.

Существует целый ряд моделей, позволяющих описать колебательную и ориентационную релаксации в терминах ВКФ. В частности, известно, что основными механизмами релаксации колебательных возбуждений молекулярных ионов в ионных жидкостях являются неупругие динамические взаимодействия рассматриваемого иона с ближайшими соседями, в результате которых может иметь место резонансный обмен колебательным квантом между идентичными ионами, диссипация энергии колебательного возбуждения за счет отталкивательных, ион-дипольных и других взаимодействий между частицами различной природы, а также дефазировка рассматриваемого колебания за счет упругих динамических взаимодействий, при которых имеет место лишь сбой фазы колебательной моды [16,17]. Выражения для ВКФ (1)–(3), строго говоря, могут быть использованы для фурье-преобразования контуров колебательных полос, имеющих гауссовы или лоренцевы формы. Однако реальные контуры линий в спектрах конденсированных систем (как и в рассматриваемом здесь случае) редко можно строго описать с помощью функций Гаусса или Лоренца. В подобных случаях рекомендуется использовать другую модельную ВКФ [16], которую записывают

в следующем виде:

$$G_V(t) = \exp\{-[(t^2 + \tau_1^2)^{1/2} - \tau_1]/\tau_2\}, \quad (4)$$

где  $\tau_1$  и  $\tau_2$  — некоторые времена. Обратное фурье-преобразование этой ВКФ может быть выполнено аналитически и дает выражение для контура линии в следующем виде:

$$I(v) = 2nc \exp(\tau_1/\tau_2)(\tau_1^2/\tau_2)K_1(x)/x, \quad (5)$$

где

$$x = \tau_1 [4\pi^2 c^2 (v - v_0)^2 + 1/\tau_2^2]^{1/2},$$

$v_0$  — волновое число максимума линии,  $n = 2$  при  $v_0 = 0$  и  $n = 1$  при  $v_0 \neq 0$ , а  $K_1(x)$  — модифицированная функция Бесселя второго рода.

Избежать осложнений, связанных с разложением спектров на компоненты и их фурье-преобразованием, можно при помощи метода, в котором использована модельная ВКФ (4). Обработку экспериментального контура изотропной линии  $\nu_1(A_1)$  нитрат-иона в спектре КР расплава  $\text{LiNO}_3$  проводили при помощи метода [18].

Типичный ход вычислений с использованием модельного выражения для контура линии (5) таков. Вначале производят подгонку спектра с использованием нескольких уравнений (5) и по полученным величинам  $\tau_1$  и  $\tau_2$  восстанавливают контуры всех имеющихся спектральных линий. После этого для каждой полученной линии производят нахождение второго момента  $M_2$ . Далее с использованием полученных величин  $\tau_1$  и  $\tau_2$  строят ВКФ и их интегрированием определяют  $\tau_V$ . Затем, зная  $M_2$ , подгоняют ВКФ уравнением Кубо и находят  $\tau_\omega$ :

$$-\ln G_V(t)/M_2\tau_\omega^2 = \exp(-t/\tau_\omega) - 1 + t/\tau_\omega. \quad (6)$$

## Результаты и их обсуждение

Ниже представлены результаты проверки возможных причин асимметрии контура линии, отвечающей колебанию  $\nu_1(A_1)$  нитрат-иона в расплавах. Для этого были проанализирован спектр КР расплава  $\text{LiNO}_3$  в интервале 980–1120  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 1).

Одной из предполагаемых причин асимметрии контура линии  $\nu_1(A_1)$  нитрат-аниона было наличие спектра второго порядка (обертон или составного тона). Данная причина, актуальная в случае перхлорат-иона в расплаве перхлората лития [19], для нитрат-иона таковой не является, так как расчет с использованием частот колебаний, приводимых в [20], показывает отсутствие обертонов или составных тонов, близких по частоте к колебанию  $\nu_1(A_1)$ . К тому же сами спектры второго порядка кристаллических и расплавленных нитратов исследованы достаточно подробно [21,22].

Рассмотрим особенности спектров, связанные с появлением горячих полос. Обычно регистрируемые в спектрах линии соответствуют переходам между основным

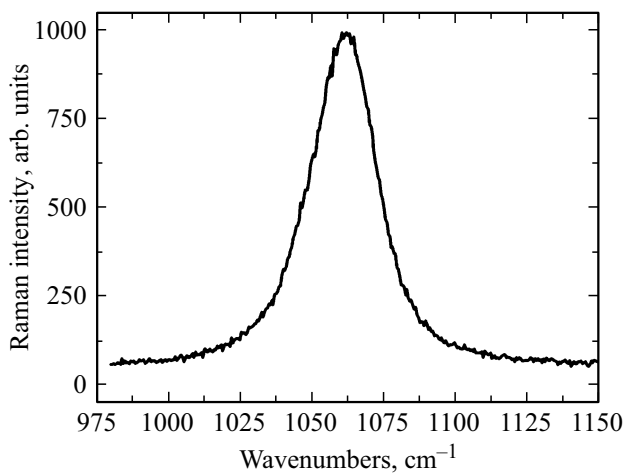


Рис. 1. Спектр КР расплава LiNO<sub>3</sub> при 300°С.

и первым возбужденным колебательными уровнями (основные тоны). Тем не менее при высоких температурах приходится считаться с возможностью заселения более высоких колебательных уровней и учитывать переходы между первым и вторым, вторым и третьим и т.д. возбужденными колебательными уровнями, которые регистрируются в виде горячей полосы. В силу ангармоничности частоты таких переходов не совпадают с частотой основных тонов, а интенсивность соответствующих им линий определяется заселенностью нулевого, первого и последующих колебательных уровней, которая, в свою очередь, может быть рассчитана на основании статистики Больцмана. В частности, отношение интенсивностей для основного тона и горячей полосы определяются заселенностями нулевого и первого колебательных уровней:

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{-\frac{E_1 - E_0}{kT}} = e^{-\frac{1.4388(T_1 - T_0)}{kT}}, \quad (7)$$

где  $T_1$  и  $T_0$  — частоты первого возбужденного и нулевого колебательных уровней  $\text{cm}^{-1}$ , а  $T$  — температура.

Обработку спектральных данных производили по уравнению (4) со следующим ограничением: для основного тона и для горячей полосы механизм фазовой релаксации один и тот же, а потому значения времени дефазировки, второго момента и времени модуляции (иными словами — формы контура линии) совпадают. Поэтому в формуле (4) полагали  $\tau_{11} = \tau_{21}$ ,  $\tau_{12} = \tau_{22}$ . Результаты такого расчета представлены на рис. 2, а.

Для контроля правильности расчета были измерены пиковые и интегральные интенсивности для предполагаемых основного тона и горячей полосы, а также рассчитаны отношения заселенностей нулевого и первого колебательных уровней. Эти данные представлены в табл. 1. Согласно им, несмотря на очень хорошее совпадение экспериментальных и расчетных спектров, предположение о присутствии горячей полосы не находит подтверждения, так как рассчитанные отношения

Таблица 1. Отношение пиковых ( $a$ ) и интегральных интенсивностей ( $S$ ) для основного тона и горячей полосы, и отношение заселенностей нулевого и первого колебательных уровней

$t, \text{°C}$	$a_2/a_1$	$S_2/S_1$	$N_1/N_0$
300	0.192	0.192	0.0694
290	0.238	0.238	0.0662
280	0.281	0.281	0.0627
270	0.285	0.285	0.0595

интенсивностей на порядок больше теоретических отношений заселенностей.

Итак, имеются основания полагать, что асимметрию контура линии, отвечающей колебанию  $\nu_1(A_1)$  нитрат-иона в расплавах, трудно объяснить в рамках уширения и релаксации колебательных возбуждений согласно стохастической модели Кубо. Поэтому мы проанализировали форму контура указанной полосы, используя выводы теории Ротшильда–Яо [23]. Они ввели более сложную корреляционную функцию, характеризующуюся большим числом параметров:

$$I(\omega_1) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(i\omega t) \exp\{-M_2 f_s(t) - iM_3 f_a(t)\} = \int_0^{\infty} dt \exp\{-M_s f_s(t)\} \cos[\omega_1 t + M_3 f_a(t)], \quad (8)$$

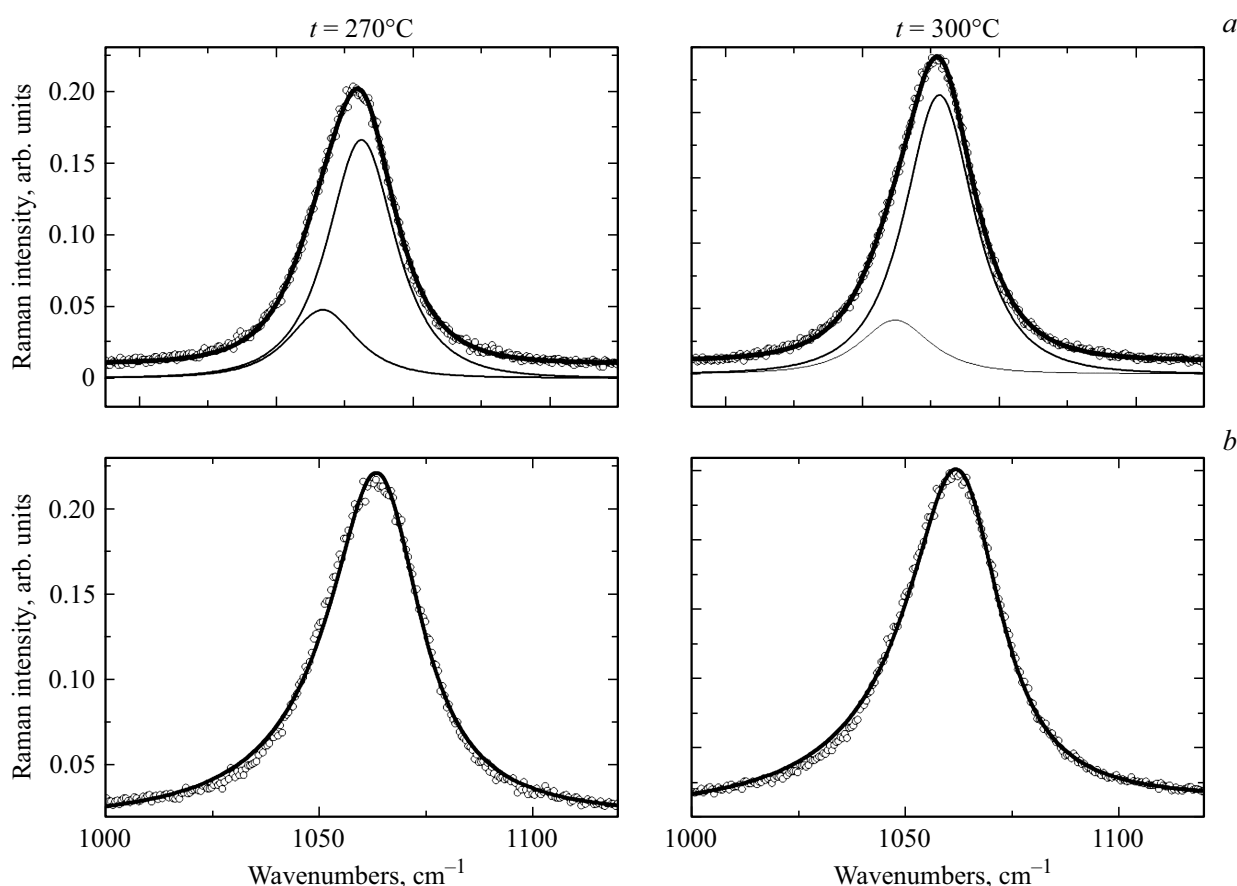
где

$$f_s(t) = \hbar^{-2} \left\{ \tau'^2 \left[ \exp\left(\frac{t}{\tau'}\right) - 1 \right] + t/\tau' \right\}, \quad (9)$$

$$f_a(t) = \tau'' \tau''' t - \frac{\tau''^3}{1 - \left(\frac{\tau''}{\tau'''}\right)} [\exp(-t/\tau'') - 1] - \frac{\tau'''^3}{1 - \left(\frac{\tau'''}{\tau''}\right)} \left[ \exp\left(-\frac{t}{\tau'''}\right) - 1 \right]. \quad (10)$$

Решение уравнения (8) возможно лишь в численном виде после определения второго и третьего моментов контура линии. Скорее всего,  $\tau'$  сохраняет тот же смысл, что и время модуляции в теории Кубо. Величины  $\tau''$  и  $\tau'''$  являются дополнительными временами корреляции. Их смысл ясен не до конца. Что касается времени корреляции  $\tau''$ , то оно, вероятно, определяется скоростью модуляции под действием более удаленных от исследуемой частицы соседей.

Для характеристики линии по методу Ротшильда–Яо, помимо вторых моментов, были рассчитаны третьи моменты, определяющие асимметрию спектральных линий. Их значения отрицательны и тем самым свидетельствуют о том, что интенсивность линии со стороны меньших волновых чисел больше, чем со стороны больших



**Рис. 2.** Спектр КР расплава LiNO<sub>3</sub>: (а) разложение на компоненты с учетом присутствия горячей полосы, (б) результаты обработки спектров по методу Ротшильда–Яо.

**Таблица 2.** Параметры обработки спектров КР расплава LiNO<sub>3</sub> с использованием метода Ротшильда–Яо

$t, ^\circ\text{C}$	$\nu, \text{cm}^{-1}$	$\tau_1, \text{ps}$	$M_2, \text{ps}^{-2}$	$\tau_2, \text{ps}$	$\tau_3, \text{ps}^{-3}$
300	1058.7	0.12	22.9	0.073	-86.1
290	1057.0	0.069	37.4	0.10	-148
280	1059.5	0.076	33.1	0.083	-127
270	1060.0	0.067	37.5	0.092	-126

волновых чисел (табл. 2). Последующие вычисления включали расчет контура линии посредством фурье-преобразования уравнения (4) с фиксированными значениями частоты максимума линии  $\nu$ , второго и третьего моментов и значениями времен  $\tau_1$  и  $\tau_2$ , варьируемыми до наилучшего совпадения вычисленных и экспериментальных спектров. Обработанные таким образом спектры расплава LiNO<sub>3</sub> представлены на рис. 2, б, а их параметры даны в табл. 2.

Как известно [24], интерпретация данных, полученных по методу Ротшильда–Яо, затруднительна, поскольку полного соответствия между временами модуляции  $\tau_\omega$ , находимыми по методу Кубо, и величинами  $\tau_1$ , фигурирующими в модели Ротшильда–Яо, не существует.

Тем не менее можно полагать, что параметры  $\tau_1$  и  $M_2$  в модели Ротшильда–Яо описывают колебательную дефазировку под действием парных взаимодействий в ближайшем окружении, а параметры  $\tau_2$  и  $M_3$  характеризуют влияние на спектр трехчастичных корреляций. Тогда полученные как по модели Кубо, так и по модели Ротшильда–Яо вторые моменты и времена модуляции  $\tau_\omega$  и  $\tau_1$  имеют одинаковый смысл.

Наконец, характерной особенностью структуры ионных жидкостей является то, что в них одновременно могут существовать несколько типов кинетических единиц— это индивидуальные ионы, контактные ионные пары, более сложные ион-ассоциированные комплексы (ИАК) [25,26]. По этой причине сбой фазы внутримолекулярного колебания сложного аниона, находящегося, например, в составе контактной ионной пары или ИАК, может произойти как в результате упругих динамических взаимодействий с противоионом за время жизни данной ионной пары или ИАК, так и в результате разрушения и зарождения новых контактных ионных пар и ИАК. Скорости протекания указанных процессов в ионных жидкостях различны. Кроме того, очевидно, что в случае, когда дефазировка обусловлена переходом молекулярного аниона из одного локального окружения

в другое, одновременно со сбоем фазы колебательной моды будет происходить и некоторый сдвиг колебательного уровня как результат изменения силового поля, возмущающего нитрат-ион в „новом“ локальном окружении. Эти процессы в ионных конденсированных системах протекают с различными скоростями, обуславливая однородное и неоднородное уширения изотропных полос спектра КР

В этом случае полная ВКФ с учетом однородного (быстрая дефазировка) и неоднородного (медленная) уширения может быть записана в следующем виде:

$$G_v(t) = F_h(t)F_i(t), \quad (11)$$

где

$$F_h(t) = \exp\left\{-\Delta\omega_h^2\left[\tau_c^2(e^{-t/\tau_c} - 1) + \tau_c t\right]\right\}, \quad (12)$$

$$F_i(t) = \exp\left\{-\frac{1}{2}\Delta\omega_i^2 t^2\right\}. \quad (13)$$

Функции  $F_h(t)$  и  $F_i(t)$  характеризуют скорости фазовой модуляции частоты;  $\Delta\omega_h^2$  и  $\Delta\omega_i^2$  — средние квадраты флуктуации частоты, вызванные указанными выше процессами;  $\tau_c$  — время корреляции. Из уравнений (11)–(13), используя экспериментально найденные значения  $G_v(t)$ , а также имея в виду, что второй спектральный момент изотропного контура  $M_v(2) = \Delta\omega_h^2 + \Delta\omega_i^2$ , были оценены значения  $\Delta\omega_h^2$ ,  $\Delta\omega_i^2$  и  $\tau_c$  путем подбора параметров (11)–(13) методом наименьших квадратов.

При исследованиях колебательной динамики расплавленного нитрата лития по методу Кубо (в пренебрежении асимметрией линии) авторы [9,27] и Като, Такенака [15] получили практически идентичные результаты:  $\tau_\omega \approx 0.17$  ps и  $M_2 \approx 15$  ps<sup>-2</sup>. Как следует из результатов наших расчетов по методу Ротшильда–Яо, значения времен модуляции и вторых моментов при учете асимметрии линии меняются не сильно:  $\tau_\omega$  оказываются приблизительно вдвое меньшими, а  $M_2$  — вдвое большими.

## Заключение

Таким образом, показано, что асимметрия формы контура колебания  $\nu_1(A_1)$  нитрат-аниона не может быть вызвана вкладом „горячих“ полос и обертонов. Асимметрия контура линии хорошо описывается теорией Ротшильда–Яо, однако интерпретация данных, полученных по этому методу, затруднительна. Полученные результаты дают основание считать, что анализ динамики по методу Като–Такенака позволяет надежно квалифицировать характер динамических процессов в расплаве нитрата лития. Неоднородность локальной структуры, обусловленная различными скоростями динамических взаимодействий между частицами системы, может являться причиной асимметрии контура.

## Благодарности

Работа выполнена на оборудовании Аналитического центра коллективного пользования Дагестанского федерального исследовательского центра РАН.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Горелик В.С., Ви Д., Войнов Ю.П., Водчиц А.И., Орлович В.А., Савельева А.И. // Опт. и спектр. 2019. Т. 126. № 6. С. 765–770.
- [2] Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А., Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Амиров А.М. // Опт. и спектр. 2017. Т. 123. № 4. С. 575–578.
- [3] Закирьянова И.Д. // ЖПС. 2018. Т. 85. № 4. С. 557–561.
- [4] Буян Г.П., Кондиленко И.И., Погорелов В.Е. // Опт. и спектр. 1969. Т. 27. В. 2. С. 248–252.
- [5] Rothschild W.G. Dynamics of molecular liquids. NY: Wiley, 1984.
- [6] Wang C.H. Spectroscopy of condensed media. Dynamics of molecular interactions. Orlando: Academic, 1985.
- [7] Kalampounias A.G. // Chemical Papers. 2017. V. 71. P. 1529. <https://doi.org/10.1007/s11696-017-0147-2>
- [8] Stogiannidis G., Tsigoiias S., Mpourazanis P., Boghosian S., Kaziannis S. // Chem. Phys. 2019. V. 522. P. 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2019.02.009>
- [9] Рабаданов К.Ш., Гафуров М.М., Уваров Н.Ф., Улихин А.С. // ФТТ. 2018. Т. 60. № 12. С. 2415.
- [10] Kirillov S.A. // J. Mol. Liquids. 1998. V. 76. P. 35. [https://doi.org/10.1016/S0167-7322\(98\)00052-X](https://doi.org/10.1016/S0167-7322(98)00052-X)
- [11] Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Атаев М.Б., Амиров А.М., Кубатаев З.Ю., Какагасанов М.Г. // ФТТ. 2015. Т. 57. № 10. С. 2011.
- [12] Beerwerth J., Bierwirth S.P., Adam J., Gainaru C., Böhmer R. // J. Chem. Phys. 2019. V. 150. P. 194503. <https://doi.org/10.1063/1.5093973>
- [13] Gafurov M.M., Aliev A.R. // Spectrochim. Acta A. 2003. V. 59. N 7. P. 1549. [10.1016/j.saa.2003.06.004](https://doi.org/10.1016/j.saa.2003.06.004)
- [14] Гафуров М.М., Гаджиев А.З. // ЖПС. 1987. Т. 46. № 4. С. 660.
- [15] Kato T., Takenaka T. // Molec. Phys. 1985. V. 54. P. 1393. [10.1080/00268978500101061](https://doi.org/10.1080/00268978500101061)
- [16] Oxtoby D.W. // Adv. Chem. Phys. 1979. V. 40. P. 1.
- [17] Oxtoby D.W. // Ann. Rev. Chem. Phys. 1979. V. 32. P. 77.
- [18] Kirillov S.A. // Chem. Phys. Lett. 1993. V. 202. P. 459.
- [19] Рабаданов К.Ш., Гафуров М.М., Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Кириллов С.А. // Расплавы. 2011. № 11. С. 67–76.
- [20] Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. 411 с.
- [21] Гаджиев А.З., Гафуров М.М., Кириллов С.А. // ЖПС. 1982. Т. 36. № 6. С. 968.
- [22] Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш. // ЖПС. 2009. Т. 76. № 2. С. 176.
- [23] Rothschild W.G., Yao H.C. // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. N 7. P. 4186.

- [24] *Cavalcante A.O., Ribeiro M.C.C.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. P. 8567.
- [25] *Alsayoud A.Q., Venkateswara Rao M., Edwards A.N., Deymier P.A., Muralidharan K., Potter B.G., Lucas P.* // J. Phys. Chem. B. 2016. V. 120. N 17. P. 4174. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b02452>
- [26] *Кириллов С.А., Городынский А.В.* // ДАН СССР. 1986. Т. 287. С. 162–164.
- [27] *Gafurov M.M., Aliev A.R., Ataev M.B., Rabadanov K.Sh.* // Spectrochim. Acta. A. 2013. V. 114. P. 563. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.04.130>