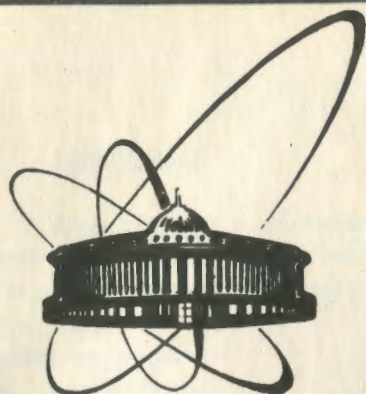


90-419

НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
БИБЛИОТЕКА



**ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА**

P14-90-419

**В.Ю.Беззаботнов, Т.Гросс, Ю.М.Останевич,  
Л.Чер\*, Д.Янчо\***

**МАЛОУГЛОВОЕ РАССЕЯНИЕ НЕЙТРОНОВ  
В РАСТВОРАХ ТЕТРАМЕТИЛМОЧЕВИНЫ**

Направлено в "Journal of Chemical Physics"  
и на Международную конференцию по малоугловому  
рассеянию, Бельгия, август 1990 г.

---

\*Центральный институт физических исследований ВАН,  
Будапешт

**1990**

## ВВЕДЕНИЕ

Малоугловое рассеяние нейтронов становится одним из весьма популярных методов исследования свойств растворов, содержащих достаточно крупные нейтронооптические неоднородности (макромолекулы, коллоидные частицы, агрегаты малых молекул и т.д.). Наиболее распространенным предметом исследования являются неоднородности, их форма или внутреннее строение. Несколько реже проводятся исследования закономерностей взаимного расположения этих неоднородностей (далее — частиц), отражающие достаточно сложные межчастичные взаимодействия в растворе. Последние, в свою очередь, являются результатом комбинации по крайней мере двух типов взаимодействий, а именно: взаимодействий частица-частица и частица-растворитель. О микроскопике последнего из них в экспериментальном плане известно крайне мало, хотя роль этого взаимодействия, безусловно, существенна как для понимания природы растворов, так и для адекватной интерпретации экспериментальных результатов, получаемых методами рассеяния.

Одним из первых экспериментов, в которых необычайно сильно проявилось возмущение структуры растворителя вблизи растворенной молекулы, было исследование раствора полиметакриловой кислоты /1, 2/. В этих экспериментах происходило сильное изменение закона рассеяния при ионизации кислотных групп полиэлектролита. Интерпретация этих изменений свелась к представлению о гидратной оболочке, в которой растворитель (вода) имеет повышенную плотность ( $1,1 \text{ г/см}^3$ ), а эффективная толщина такой оболочки примерно равна размеру одной молекулы воды. Наблюдавшийся с помощью малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) дефект объема растворителя соответствовал изменению кажущегося объема, измеренному макроскопическими методами, и примерно равнялся объему одной молекулы воды на каждую ионогенную группу полимера. К аналогичным выводам пришла другая группа исследователей, изучавших растворы небольших макромолекул биологической природы /3/. Однако прогресс в этом интересном направлении сдерживается тем, что, с одной стороны, изменения структуры растворителя далеко не всегда столь драматические, с другой — для их наблюдения необходимо пользоваться достаточно маленькими молекулами растворенного вещества, с тем чтобы рассеяние от "частицы"

не слишком сильно маскировало относительно слабое возмущение структуры растворителя.

Исследования растворов малых молекул в основном затруднены тем, что сечение рассеяния на одной частице пропорционально квадрату ее объема, а интенсивность, при заданной объемной доле растворенного вещества, будет уменьшаться пропорционально объему одной частицы или ее молекулярному весу. Вместе с тем все источники фона не зависят от объема исследуемой частицы, и именно уровень фона, в конечном итоге, ограничивает наименьший размер, "видимый" в методе малоуглового рассеяния. "Рекорд" наименьшего молекулярного веса, исследованного малоугловым рассеянием рентгеновских лучей, равен 350 а.е.м. и относится к 1967 г. /4, 5/.

Для исследований растворов малых молекул малоугловое рассеяние нейтронов может иметь определенные преимущества, к числу которых относятся возможности выбора подходящего изотопного состава растворителя, обеспечивающего достаточно высокий контраст и низкий фон, а также возможность располагать исследуемой молекулой в нескольких изотопных модификациях, что, в свою очередь, позволяет выделить вклад неоднородного растворителя в суммарную картину рассеяния. Наконец, если исследуемая молекула не содержит ионизируемых групп, то тем самым открывается путь для обнаружения роли водородной связи и гидрофобного взаимодействия. Этим перечисленным требованиям в большой степени отвечает тетраметилмочевина (tetramethylurea, TMU, мол. вес 116,16).

Ранние исследования рассеяния нейтронов в растворах TMU /6/ выявили большие расхождения в оценках размеров рассеивающих неоднородностей, следующих из различных физических методов. Для качественной интерпретации этих расхождений авторами была предложена клатратоподобная модель гибкой, динамически формирующейся сетки, образуемой ближайшими к TMU молекулами воды. Эти представления позволяли качественно понимать два эффекта: неожиданно большой наблюдаемый радиус инерции TMU в растворе и уменьшение наблюдаемого коэффициента самодиффузии воды, однако для дальнейшего прояснения ситуации требуются более детальные исследования.

Таким образом, предприняв данное исследование, мы преследовали две цели: во-первых, выяснить пределы современных возможностей исследований растворов малых молекул, и, во-вторых, получить дополнительную информацию, способствующую пониманию обнаруженных ранее особенностей растворов TMU.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Была использована тетраметилмочевина  $(\text{CH}_3)_2\text{NCON}(\text{CH}_3)_2$  фирмы MERCK без дополнительной очистки. Ее дейтерированный аналог был получен из Центрального института радиационных исследований (Лейпциг) и имел степень дейтерирования 98,75%.

Для приготовления растворов использовалась дважды дистиллированная легкая вода и тяжелая вода с содержанием дейтерия 99,7% фирмы "Изотоп" (СССР). Концентрации компонентов в растворах и соответствующих смесях  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ , используемых для измерений фона, устанавливались взвешиванием исходных компонентов с точностью  $\pm 0,2$  мг, что обеспечивало основную погрешность состава не более 0,01%.

Отдельно следует упомянуть процедуру подготовки эквивалентного растворителя — смеси  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ , используемой для измерений некогерентного фона. Пропорция легкой и тяжелой воды выбиралась таким образом, чтобы выполнялось условие равенства некогерентных сечений единицы объема растворителя и раствора, причем атомные сечения вычислялись по обычному правилу:

$$4\pi b_{\text{inc}}^2 = 4\pi (\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2) + \langle S_{\text{inc}} \rangle, \quad (1)$$

где  $b$  — амплитуды когерентного ядерного рассеяния,  $S_{\text{inc}}$  — сечения некогерентного рассеяния отдельных изотопов,  $\langle \dots \rangle$  обозначает усреднение по химическому и изотопному составу раствора или растворителя соответственно. Тем самым достигался учет некогерентной составляющей рассеяния, связанной с присутствием в рассеивающей среде изотопов и химических элементов, обладающих различными амплитудами когерентного рассеяния. Из-за сравнительно высокой концентрации ТМУ изотопный состав воды достаточно сильно (до 20%) отличался в растворе и эквивалентном растворителе. В дальнейшем все данные о составе растворителя относятся к растворам ТМУ.

Рассеяние нейтронов исследовалось на малоугловом спектрометре МУРН, расположенном на импульсном реакторе ИБР-2 (Дубна) /7/. Исследуемые растворы помещались в герметизируемые кюветы из оптического кварцевого стекла внутренней толщиной 1 мм и диаметром 36 мм. Пучок нейтронов на образце имел диаметр 22 мм, поток тепловых нейтронов составлял  $3,4 \cdot 10^7 \text{ н.см}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Спектрометр МУРН использует одновременно 7 углов рассеяния и широкий диапазон длин волн, анализируемых методом времени пролета. Поскольку исследуемые эффекты составляли несколько процентов от фона, особое внимание уделялось обеспечению идентичности и повторяемости условий съемки. Для этого каждая экспозиция пары раствор-растворитель продолжа-

лась от 3 до 24 часов и повторялась дважды, причем при повторях менялись местами содержимое двух кювет. При сложении двух экспозиций тем самым исключались эффекты нежесткости кювет. Экспозиции раствора и растворителя чередовались через 1 час, а внутри часовой экспозиции каждые 5 минут проводилась съемка эталонного ванадиевого рассеивателя, встроенного в спектрометре МУРН для учета пропускания образца и абсолютной калибровки сечения малоуглового рассеяния. Помимо растворов регулярно проводились съемки пустой кюветы, что позволяло контролировать и сечение рассеяния эквивалентного растворителя. Эта предосторожность позволяла выявить грубые ошибки, изредка возникавшие в процедурах подготовки смесей. Для дополнительного контроля долговременной стабильности работы всей аппаратуры несколько раз в течение экспериментов проводились съемки образцов металлического ванадия толщиной 3 мм. Специальные тестовые эксперименты были предприняты с целью проверки отсутствия нелинейной зависимости регистрируемой интенсивности от интенсивности, поступающей на детектор. Для этой цели проводилась съемка "сэндвича", состоявшего из 60%  $H_2O$  + 40%  $D_2O$  в кювете, и образца металлического ванадия. Другой тест состоял в съемке воды указанного состава при двух потоках нейтронов на образце, отличавшихся в 2,7 раза.

Результаты тестов и повторные эксперименты показали, что совокупность всех процедур обеспечивала повторяемость сечений рассеяния с точностью не менее  $1 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1} \cdot \text{ср}^{-1}$  (сечение рассеяния, отнесенное к единице объема образца), отсутствие каких-либо систематических добавок к наблюдаемым сечениям также оценивается не более  $1 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1} \cdot \text{ср}^{-1}$ , систематическая погрешность абсолютной калибровки сечений, по нашим оценкам, не превышает 7%.

Обработка экспериментальных данных включала сложение серий данных, относящихся к одному образцу, внесение поправок на мертвое время регистрирующей системы, нормировку на интенсивность, измеренную с ванадиевым стандартным рассеивателем, преобразование независимых "лабораторных" переменных (время пролета, угол рассеяния) в физическую переменную  $q = (4\pi \sin(\theta/2)/\lambda)$  и усреднение данных, полученных различными детекторами. Получаемая после этих операций зависимость  $i(q)$  представляет собой экспериментальное дифференциальное сечение рассеяния, дальнейший анализ которого проводился методом наименьших квадратов с использованием аппроксимации Гинье:

$$i(q) = i(0) \cdot \exp(-q^2 \cdot R_g^2/3) \quad (2)$$

где  $R_g$  — наблюдаемый радиус инерции. При сложении и усреднении однотипных данных применялись статистические критерии совместности.

Экспериментальные данные  $i(q)$  не подвергались каким-либо коррекциям на угловое разрешение, поскольку их вклад не меняет результатов более чем на 0,5%.

При анализе абсолютных значений интенсивностей существенную роль играет так называемый кажущийся мольный объем растворенного вещества  $V_{App}$ . Эта величина в интересующей нас области концентраций и температур была измерена с помощью вибрационного денситометра А.Паара. Измерения были ограничены системой Н-ТМУ в  $H_2O$ , и результаты находились в удовлетворительном ( $\pm 0,5\%$ ) согласии с опубликованными в литературе данными<sup>/8/</sup>. Там же сообщается, что кажущиеся объемы Н-ТМУ в  $H_2O$  и  $D_2O$  отличаются друг от друга не более чем на 0,27% при  $25^\circ C$  и концентрации  $C=0,5$  аквамоль (моль ТМУ на литр растворителя).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Типичный вид кривых дифференциального сечения рассеяния от раствора ТМУ (рис. 1) ничем не отличается от известных кривых малоуглового рассеяния в области Гинье. На рис. 2 представлен ряд кривых, иллюстрирующих вид наблюдаемых законов рассеяния в координатах  $\ln(i(q))$  от  $q$ . Для определения параметров  $i(0)$  и  $R_g$  (см. (2)) во всех случаях использовался интервал  $0,02 \leq q^2 \leq 0,15 \text{ \AA}^{-2}$ . Выбор верхнего предела на уровне  $qR_g \leq 1,3$  не является критическим и обеспечивает статистически приемлемое описание всех экспериментальных данных. Нижний предел был выбран исходя из требования применимости линеаризованного представления в случае измерений с плохой относительной точностью, когда разность "раствор-растворитель" из-за статистических флуктуаций иногда может стать отрицатель-

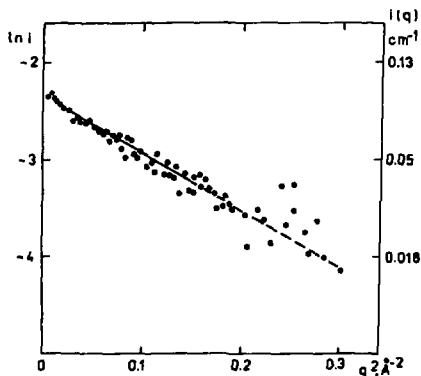


Рис. 1. Кривая рассеяния Н-ТМУ в  $D_2O$ ,  $C = 2,0$  моль/литр.

Fig. 1. Scattering curve of Н-ТМУ in  $D_2O$ ,  $C = 2.0$  aqua moles.

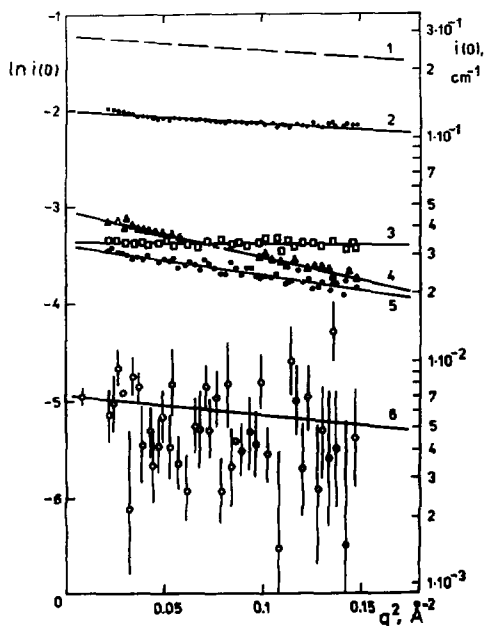


Рис. 2. Построения Гинье для ряда кривых рассеяния. Цифрами обозначены: 1 — растворитель  $H_2O$ :  $D_2O = 1:1$ ; 2 — растворитель  $H_2O$ :  $D_2O = 1:4$ ; 3 — ванадий, 3 мм, 2 часа; 4 — Н-ТМУ, 1,0 моль/литр,  $D_2O$ ; 5 — смесь (Н + D) — ТМУ, 1,0 моль/литр, 30%  $H_2O$ ; 6 — Н-ТМУ 1,0 моль/литр, 60%  $H_2O$ .

Fig. 2. Guinier plots for: 1 — a solvent,  $H_2O$ :  $D_2O = 1:1$ ; 2 — a solvent,  $H_2O$ :  $D_2O = 1:4$ ; 3 — vanadium scatterer, 3 mm thick; 4 — Н-ТМУ in  $D_2O$ , 1.0 aqua moles; 5 — mixture of the Н- and D-ТМУ's in 30%  $H_2O$ , 1.0 aqua moles; 6 — Н-ТМУ in 60%  $H_2O$ , 1.0 aqua moles.

ной и  $\ln(i(q))$  перестает существовать. Для иллюстрации на рис. 2 показаны кривые рассеяния от двух эквивалентных растворителей и образца металлического ванадия. Поскольку все кривые рассеяния удовлетворительно описываются аппроксимацией Гинье, далее мы будем в основном пользоваться наблюдаемыми параметрами  $i(0)$  и  $R_g$ .

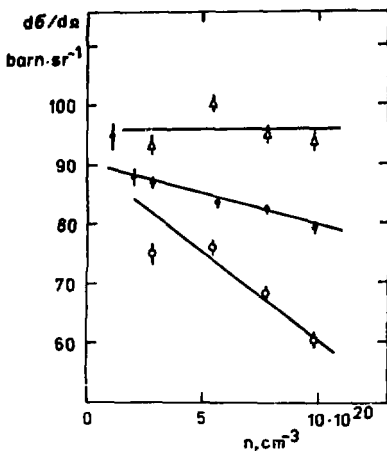
#### А) Зависимости параметров $i(0)$ и $R_g$ от концентрации и температуры

Эти зависимости нами исследовались в растворах Н-ТМУ в  $D_2O$  в диапазоне  $C = 0,18 - 2,0$  аквамолей (объемные доли  $0,018 \leq \phi \leq 0,2$ ) для температур 8, 21 и 41° С. Дифференциальное сечение рассеяния, отнесенное к единице объема раствора, имеет вид

$$\frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} = n \cdot (B_x - \rho_s \cdot v)^2 \cdot \langle |F(q)|^2 \rangle \cdot S(q), \quad (3)$$

Рис. 3. Зависимость дифференциального сечения рассеяния вперед, отнесенного к одной молекуле, от концентрации для трех значений температуры:  $\Delta$  —  $41^\circ\text{C}$ ,  $\bullet$  —  $21^\circ\text{C}$ ,  $\circ$  —  $8^\circ\text{C}$ .

Fig. 3. The forward scattering cross-section of a single molecule of H-TMU in heavy water versus concentration at different solution temperatures:  $\Delta$  — at  $41^\circ\text{C}$ ,  $\bullet$  — at  $21^\circ\text{C}$  and  $\circ$  — at  $8^\circ\text{C}$ .



где  $n$  — число растворенных молекул (далее — частиц) в единице объема раствора;  $B_x = \sum_i b_i$  — сумма когерентных амплитуд рассеяния по частице;

$\rho_s$  — аналогичная сумма по единице объема растворителя;  $v = V_{\text{app}}/N_{\text{Av}}$  — кажущийся объем, занимаемый одной частицей в растворе;  $N_{\text{Av}}$  — число Авогадро;  $\langle |F(q)|^2 \rangle$  — квадрат одночастичного фактора, усредненный по ориентациям частиц в растворе; по определению  $|F(0)|^2 = 1$ ;  $S(q)$  — интерференционная функция, отражающая изменения закона рассеяния из-за межчастичного взаимодействия и порождаемых им корреляций взаимного расположения частиц в растворе.  $S(q) = 1$  при бесконечном разбавлении или в отсутствие взаимодействия между частицами. В остальных случаях  $S(q)$  (и  $S(0)$ ) зависит от концентрации (и температуры) раствора.

Сопоставляя уравнения (2) и (3), мы можем связать наблюдаемые параметры  $i(0)$  и  $R_g$  с характеристиками исследуемого раствора:

$$i(0) = n \cdot (B_x - \rho_s \cdot v)^2 \cdot S(0) \cdot \eta, \quad (4a)$$

$$R_g^2 = -3 \cdot d [\ln \langle |F(q)|^2 \rangle + \ln S(q)] / dq^2, \quad (4b)$$

где  $\eta$  — множитель порядка единицы, учитывающий систематическую погрешность абсолютной нормировки экспериментальных сечений. Для выявления зависимости  $S(0)$  от концентрации и температуры предпочтительнее пользоваться дифференциальным сечением, отнесенным к одной частице,  $d\sigma(0)/d\Omega = i(0)/n$ , с естественным масштабом единиц б/ср ( $1 \text{ б} = 10^{-24} \text{ см}^2$ ). Экспериментальные данные для этой величины приведены на рис. 3. Видно, что в хорошем приближении роль интерференционных эффектов описывается линейной зависимостью  $d\sigma(0)/d\Omega$  от концентрации частиц. Если эту концентрационную зависимость описы-



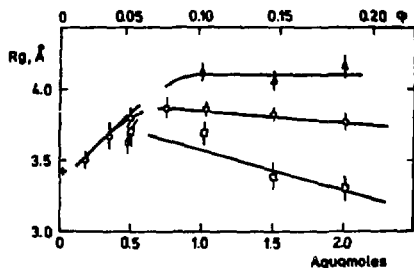


Рис. 4. Зависимость наблюдаемых радиусов инерции Н-TMU в  $D_2O$  от концентрации и температуры.  $\Delta$ ,  $\circ$ ,  $\square$  соответствуют температурам 41°С, 21°С и 8°С.

Fig. 4. Change of the apparent radius of gyration with TMU's concentration at:  $\Delta$  - 41°С,  $\circ$  - 21°С and  $\square$  - 8°С. The solid lines are eye-guides.

вать с помощью множителя  $(1 + \phi \cdot B)$ , где  $B$  — безразмерный аналог второго вириального коэффициента, то для  $B$  легко получить оценки:  $B = -1,85$ ;  $-0,64$ ; и  $0 \pm 0,2$  для температур раствора  $T = 8, 21$  и  $41^\circ\text{C}$  соответственно. Для модельной системы из твердых шаров в этом представлении  $B = -8$ . Малое значение  $B$  для TMU в растворе свидетельствует о присутствии в парном потенциале составляющей, обеспечивающей слабое притяжение, причем последнее быстро возрастает с повышением температуры.

Зависимости наблюдаемого радиуса инерции от температуры и концентрации (рис. 4) также демонстрируют существенную роль межчастичной интерференции. Следует отметить, что (в отличие от  $d\sigma(0)/d\Omega$ ) концентрационная зависимость  $R_g$  различается в двух областях, граница между которыми проходит примерно при  $\phi = 0,07$ . Для  $\phi > 0,07$  характерна положительная корреляция между  $R_g^2$  и  $d\sigma(0)/d\Omega$ , в то время как при  $\phi < 0,07$  она, похоже, меняет знак. Имеющийся экспериментальный материал не позволяет сейчас подробнее обсуждать область малых концентраций. Заметим лишь, что стремление наблюдаемого  $R_g$  к расчетному (отмечен крестиком на рис. 4) при  $\phi \rightarrow 0$  вселяет некоторую уверенность в том, что имеющиеся экспериментальные данные не слишком далеки от будущих, более точных результатов.

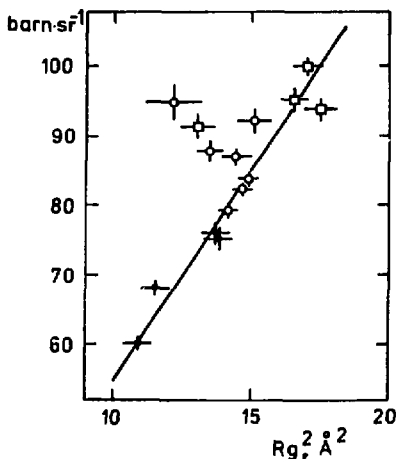
Анализ наблюдаемой корреляции между сечением рассеяния вперед и квадратом наблюдаемого радиуса инерции (рис. 5), ярко проявляющейся в области больших концентраций ( $0,07 < \phi \leq 0,2$ ), можно провести следующим образом. Воспользуемся выражением  $S(q)$  по Фурнэ<sup>9/</sup>:

$$S(q) = 1 + \phi \cdot \frac{1}{V} \int [g(r) - 1] \cdot \frac{\sin(q \cdot r)}{(q \cdot r)} \cdot dV, \quad (5)$$

где  $g(r)$  — функция распределения расстояний между центрами частиц в растворе, и удержим первые два члена разложения функции  $\sin x/x$  по степеням  $x$ . Тогда после очевидных преобразований имеем

Рис. 5. Корреляция между сечением рассеяния вперед и радиусом инерции в растворах Н-ТМУ в тяжелой воде, ● — 8°С, ○ — 21°С, □ — 41°С; сплошная линия соответствует  $D_{int}^2 = 20 \text{ \AA}^2$ .

Fig. 5. The correlation between the forward scattering cross-section and apparent radius of gyration in the solutions of H-TMU in heavy water, as observed at different concentrations and temperatures (● — 8, ○ — 21 and □ — 41°С).



$$S(q) = 1 + \phi \cdot B \cdot [1 - q^2 \cdot D_{int}^2 / 3] + O(q^4), \quad (5a)$$

где

$$B = \frac{1}{V} \int [g(r) - 1] dV \quad (5b)$$

вириальный коэффициент, упоминавшийся выше, и

$$D_{int}^2 = \frac{1}{2} \int [g(r) - 1] \cdot r^2 \cdot dV / \int [g(r) - 1] \cdot dV \quad (5b)$$

новый параметр, являющийся среднеквадратичной мерой расстояния, на котором положение двух частиц коррелировано ( $g(r) \neq 1$ ).

Из уравнений (4а), (4б) и (5а) мы немедленно получаем искомую линейную связь между наблюдаемыми  $i(0)$  и  $R_g^2$ :

$$R_g^2 = R_{g_0}^2 + (i(0)/i_0(0) - 1) \cdot D_{int}^2 \quad (6)$$

и очевидный способ нахождения  $D_{int}^2$ :

$$D_{int}^2 = i_0(0) \cdot dR_g^2 / di(0), \quad (7)$$

где  $R_{g_0}^2$  — квадрат радиуса инерции частицы, и  $i_0(0)$  — сечение рассеяния вперед, наблюдаемые при  $S(q) = 1$  (например, при достаточно большом разбавлении).

Уравнение (6), очевидно, применимо в области не слишком больших  $|S(q) - 1|$ , расстояний  $D_{\text{int}}$  и концентраций  $\phi$ . Очевидные ограничения возникают как из-за приближений, сделанных при выводе (6), так и из-за неизбежных систематических погрешностей определения экспериментальных  $R_g^2$  и  $i(0)$ .

Некоторое представление об области применимости этого подхода можно получить, исследуя модельную задачу твердых шаров. Для них из уравнения (5в) следует  $D_{\text{int}}^2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{5} (2R)^2 = \frac{6}{5} R^2$  (здесь  $R$  — радиус твердого шара). С другой стороны, для  $i(q)$  можно использовать известное выражение <sup>/8/</sup>:

$$i(q) = i_0 \frac{\Phi^2(qR)}{1 + 8\phi \cdot \Phi(2qR)}, \quad (8)$$

где  $\Phi(x) = 3(\sin x - x \cdot \cos x) / x^3$  — формфактор шара. Проводя аппроксимацию функции (8) законом Гинье (уравнение (2)) в области  $0,1 \leq qR \leq 1$ , мы нашли, что уравнения (6) и (7) применимы с точностью не хуже 7% для области  $\phi \leq 0,1$  ("наблюдаемый"  $D_{\text{int}}^2 = 1,12$  вместо точного 1,2). Таким образом, по крайней мере для "твердых шаров" определяемое с помощью уравнения (7)  $D_{\text{int}}$  оказывается весьма близким к геометрическому радиусу в довольно широкой области концентраций.

Возвращаясь к рис. 5, мы хотели бы отметить два обстоятельства. Во-первых, область низких концентраций ( $\phi < 0,07$ ) явно отклоняется от ожидаемой основной корреляционной линии, хорошо описывающей область высоких концентраций. Во-вторых, параметр  $D_{\text{int}}^2$ , имеющий для исследуемого раствора значение примерно  $20 \text{ \AA}^2$  (для  $d\sigma/d\Omega|_{\phi=0}$  принято значение  $100 \text{ б/ср}$ ), находится в разумном согласии с геометрическими размерами молекулы ТМУ (радиус эквивалентной сферы  $3,6 \text{ \AA}$  или радиусы эквивалентного эллипсоида  $4,96$ ;  $3,80$  и  $2,4 \text{ \AA} / \sqrt{6}$ , радиус эквивалентного твердого шара  $(5D_{\text{int}}^2 / 6)^{1/2} = 4,1 \text{ \AA}$ ), и удовлетворительно описывает область высоких концентраций, причем одновременно для трех температур и достаточно сильно различающихся виртуальных множителей  $V$ . Это обстоятельство, вполне согласующееся с определением  $D_{\text{int}}^2$  (уравнение (5в)), однако, накладывает определенные ограничения на изменения  $g(r)$  с температурой и концентрацией.

## Б) Вариация контраста

Вариация контраста является одним из популярных методов, применяемых в практике малоуглового рассеяния, в основном для исследования внутреннего строения неоднородных частиц <sup>/10/</sup>. Основное соотношение для сечения малоуглового рассеяния (3) можно записать в виде

$$d\Sigma(q)/d\Omega = n \cdot (\rho_x - \rho_s)^2 \cdot \langle |F(q)|^2 \rangle \cdot S(q) \cdot v^{\epsilon} \quad (9)$$

где введена средняя плотность амплитуд рассеяния  $\rho_x$  частиц  $\rho_x = B/v$ . Квадрат разности средних плотностей амплитуд когерентного рассеяния частицы  $\rho_x$  и растворителя  $\rho_s$  часто называется контрастом. Вариация контраста сводится к такой постановке эксперимента, в которой  $\rho_x$  или  $\rho_s$  или обе величины становятся независимыми переменными. При  $q=0$  формфактор отдельной частицы  $|F(0)|^2 = 1$  по определению, и  $i(0)^{1/2}$  становится линейной функцией  $\rho_s$ .

По поводу разности  $\rho_x - \rho_s$  следует сделать некоторые замечания. Уравнение (9) получено для идеализированного случая, когда  $\rho_s = \text{const}$  вне частицы, частица обладает четко выраженной поверхностью, ее ограничивающей, и в качестве  $v$  можно использовать некоторый "сухой" объем частицы. В реальном растворе частица возмущает структуру растворителя, по крайней мере вблизи своей поверхности. В случае водных растворов можно указать на два микроскопических механизма, приводящих к появлению дополнительного вклада в суммарную амплитуду рассеяния. Первый из них связан с локальными изменениями плотности упаковки молекул воды. Легко показать, что произведение  $\Delta B = (\rho_x - \rho_s) \cdot v$  в этом случае можно представить в виде

$$\Delta B = B_x - \rho_s \cdot v_{\text{app}}, \quad (10)$$

где  $v_{\text{app}}$  — кажущийся объем, занимаемый одной растворенной частицей при данной концентрации и температуре раствора,  $B_x = \sum b_i$  — сумма всех ядерных амплитуд рассеяния, принадлежащих данной частице. Этот механизм ярко проявляется в растворах полиэлектролитов<sup>2,3/</sup> и в первом приближении полностью учитывается, если в уравнении (9) пользоваться  $v_{\text{app}} = V_{\text{App}}/N_{Av}$ , где  $V_{\text{App}}$  — кажущийся мольный объем, измеряемый макроскопическими методами,  $N_{Av}$  — число Авогадро.

Второй механизм связан с возникновением ориентации молекул воды вблизи поверхности частицы. Это явление неоднократно обсуждалось при моделировании структуры воды методами вычислительных экспериментов<sup>11,12/</sup>. Степень и характер этой ориентации существенно зависят от условий, принятых при моделировании. Для нас в дальнейшем важно, что такая ориентация, по крайней мере в некоторых случаях, может привести к появлению неоднородностей плотности амплитуд рассеяния в растворителе. Поскольку молекула воды для нейтронов обладает большой анизотропией рассеивающей плотности в случае протонированной воды ( $b_H = -0,3741$ ,  $b_O = 0,5805 \cdot 10^{-12}$  см) и небольшой (обратного знака) — в случае дейтерированной воды ( $b_D = 0,6674$ ), легко заметить, что существует такая смесь изотопов воды, при которой

$$x \cdot b_H + (1 - x) b_D = b_0. \quad (11)$$

Уравнение (11) определяет  $x = 0,083$  и тем самым задает некоторую "изотропную" плотность амплитуд рассеяния

$$\rho_{iso} = x \cdot \rho_{H_2O} + (1 - x) \cdot \rho_{D_2O} = 5,83 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}, \quad (12)$$

при которой ориентационные эффекты в нейтронном эксперименте не наблюдаемы.

Итак, в достаточно общих предположениях, возмущения, вносимые растворенной частицей в структуру однородного растворителя, в амплитуду рассеяния вносят вклад

$$\Delta B_s = \alpha (\rho_s - \rho_{iso}) + \beta \cdot \rho_s, \quad (13)$$

где коэффициент  $\alpha$  отражает величину ориентационных эффектов молекул растворителя, коэффициент  $\beta$  — эффекты, пропорциональные вариациям локальной плотности растворителя. Если в качестве объема частицы  $V$  используется  $v_{app}$ ,  $\beta = 0$ . С учетом этих соображений для наблюдаемого го сечения рассеяния при  $q=0$  мы получаем выражение

$$I(0) = n \cdot (B_x + \alpha \cdot (\rho_s - \rho_{iso}) + \beta \cdot \rho_s - v_{app} \cdot \rho_s) \cdot S(0) \cdot \eta. \quad (14)$$

Экспериментальные данные удобнее представить в виде линейной зависимости  $I(0)^{1/2}$  от  $\rho_s$ . Эта зависимость, измеренная для одномолярных растворов H-TMU и D-TMU, представлена на рис. 6.

На этом же рисунке пунктиром показана плотность  $\rho_{iso}$  и две точки компенсации для D-TMU и H-TMU, вычисленные из условия  $I(0) = 0$  без учета вклада неоднородностей растворителя (уравнения (9) и (10)). Из рис. 6 видно, что для D-TMU расчетная и наблюдаемая точки компенсации практически совпадают, в то время как для H-TMU экспериментальная точка компенсации существенно сдвинута. Анализ данных с использованием гипотезы (13) приводит к оценке параметров:  $\alpha = (19,2 \pm 3,7) \cdot \text{Å}^3$ ,  $\beta = (-5,5 \pm 5,0) \cdot \text{Å}^3$  при использовании  $v_{app} = 189 \text{ Å}^3$ . Значение  $\beta$  в пределах погрешностей равно нулю, что указывает на малость неучтенных эффектов типа разрыхление — уплотнение. Знак параметра  $\alpha$  указывает на преимущественный вклад водорода в ориентационный эффект. Другими словами, в среднем водород вносит больший вклад в избыточную амплитуду рассеяния, чем кислород. Более детальная интерпретация, равно как и оценка величины  $\alpha$  из модельных расчетов, требует привлечения микроскопических представлений и выходит за рамки данной работы.

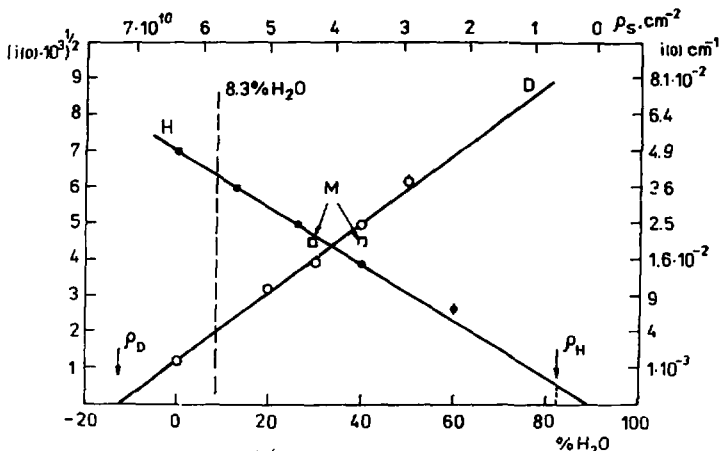


Рис. 6. Зависимость  $I(0)^{1/2}$  от содержания легкой воды (плотности амплитуд рассеяния) в растворителе для растворов H-TMU (●), D-TMU (○) и смесей М, (□) H- и D-TMU,  $C = 1,0$  моль/литр,  $21^\circ\text{C}$ . Стрелками  $\rho_H, \rho_D$  показаны ожидаемые точки компенсации для H- и D-TMU соответственно, штрихпунктирная линия соответствует составу "изотропного" растворителя.

Fig. 6. Change of the square root of forward scattering intensity with the concentration of light water (lower axis) in the solvent for 1 mole/liter solutions of H-TMU (●), D-TMU (○) and their mixtures (□). The arrows point to the expected H- and D-TMU's compensation points, as calculated from the scattering lengths of individual molecules and their apparent volumes. The dashed line marks the water composition at which the mean scattering length anisotropy of a water molecule should be the lowest.

Предыдущий анализ основывался на сопоставлении наблюдаемых точек компенсации со свойствами изучаемых молекул ( $V_H, V_D$  и  $v_{app}$ ), причем предполагалось, что  $v_{app}$  для H и D модификаций TMU совпадают. Наклоны прямых на рис. 6 заметно различаются, что можно интерпретировать либо как различие интерференционных функций ( $S_D(0)/S_H(0) = 1,63$ ), либо как различие кажущихся объемов ( $v_{app}^D/v_{app}^H = 1,28$ ). Последняя версия представляется весьма маловероятной. Мы вернемся к этому вопросу после рассмотрения экспериментальных данных по смеси H-TMU + D-TMU.

Радиус инерции — второй наблюдаемый параметр — в идеальном случае определяется как среднеквадратичный радиус распределения рассеивающей плотности:

$$R_g^2 = \int (\rho_x(\vec{r}) - \rho_s) r^2 \cdot dV / \int (\rho_x(\vec{r}) - \rho_s) dV, \quad (15)$$

причем в случае неоднородной частицы он зависит от контраста<sup>/10/</sup>. В нашем случае рассеивающая молекула состоит всего из 20 атомов с существенно отличающимися амплитудами рассеяния. Это не мешает находить экспериментально наблюдаемые радиусы инерции, но требует определенной осторожности при вычислении модельных радиусов согласно (15).

При нахождении модельных радиусов мы прибегли к теореме о сложении радиусов инерции, имеющей вид:

$$R_g^2 = f_1 \cdot R_{g_1}^2 + f_2 \cdot R_{g_2}^2 + f_1 \cdot f_2 \cdot L^2, \quad (16)$$

где предполагается, что две субчастицы с радиусами инерции  $R_{g_1}$  и  $R_{g_2}$ , центры масс которых разделены расстоянием  $L$ , объединены в одну суммарную частицу с радиусом инерции  $R_g$ . Величины  $f_1$  и  $f_2$  — относительные доли ( $f_1 + f_2 = 1$ ), вносимые каждой из субчастиц в суммарную амплитуду рассеяния. Мы принимаем, что субчастицами являются молекула ТМУ в вакууме и вытесненный ею объем растворителя в вакууме, амплитуда рассеяния которого равна  $-\rho_s \cdot v_{app}$ . Для вычисления "вакуумного" радиуса инерции ТМУ были использованы структурные данные из<sup>/13/</sup>. При вычислении радиуса инерции полости, занимаемой ТМУ в воде принималось, что эта полость имеет форму эллипсоида с полуосями  $a = 4,90 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,80 \text{ \AA}$  и  $c = 2,42 \text{ \AA}$ , отражающего характерную форму молекулы (см., например,<sup>/14/</sup>) и имеющего объем, равный  $v_{app}$ . При "вложении" ТМУ в эквивалентный эллипсоид оказывалось, что центры рассеивающих масс не совпадают (в (16)  $L \neq 0$ ), причем сформулировать последовательную процедуру нахождения расстояния между ними достаточно затруднительно, если требуется точность лучше  $1 \text{ \AA}$ . Положение тем не менее остается вполне удовлетворительным при высоких контрастах, когда  $f_1$  или  $f_2$  мало, и весь вклад от последнего слагаемого в (16) составляет несколько процентов.

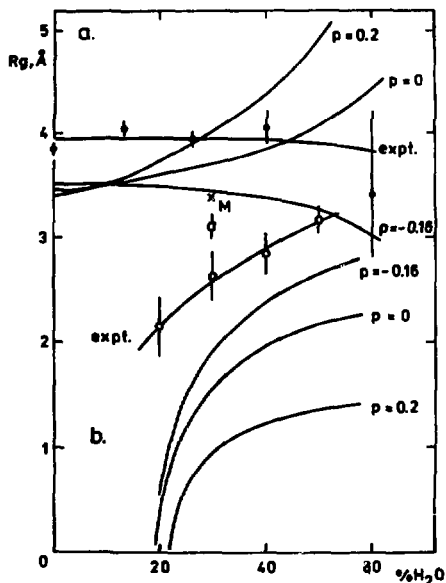
Полученные описанным способом расчетные данные относятся к модельному случаю, не учитывающему наличие неоднородностей в растворителе. Весьма схематический учет возможного вклада ориентации молекул воды состоял в следующем: эквивалентный эллипсоид (полость) окружался бислоем толщиной  $3 \text{ \AA}$ , внутренний слой которого имел плотность амплитуд рассеяния

$$\rho_1(p) = p \cdot \rho_{ox} + (1 - p) \cdot \rho_s, \quad (17a)$$

где  $\rho_{ox} = b_{ox} / v_{H_2O}$  — плотность кислорода,  $p$  — фактор "поляризации". Плотность внешнего слоя находится из условия равенства средней плотности бислоя и  $\rho_s$  — плотности растворителя:

Рис. 7. Зависимость радиусов инерции для Н- и D-TMU от изотопного состава растворителя. Экспериментальные точки ● относятся к Н-TMU, ○ — к D-TMU, □ — смесь Н- и D-TMU. Сплошные линии — модельные расчеты с параметром ориентации  $p$ , для Н-TMU (верхнее семейство), для D-TMU (нижнее); х — среднее по наблюдаемым в растворах чистых компонент.

Fig. 7. The contrast dependence of the observed and modeled radii of gyration for the Н-TMU (●), D-TMU (○) and their mixture. The cross shows the averaged after Eq. (17) experimental values. Two families of curves (upper and lower) correspond to the results of model calculations after Eq.(16,17) for Н- and D-TMU respectively.



$$\rho_2(p) = -v_1/v_2 \cdot p \cdot \rho_{0x} + (1 + v_1/v_2 \cdot p) \cdot \rho_s, \quad (176)$$

где  $v_1$  и  $v_2$  — объемы внутреннего и внешнего слоев.

Зависимость вычисленных таким образом радиусов инерции от состава растворителя без учета поляризации ( $p = 0$ ) и при двух произвольно выбранных значениях ( $p = -0,16$  и  $p = 0,2$ ) для Н- и D-TMU, а также соответствующие экспериментальные данные показаны на рис. 7. Мы отмечаем качественное согласие зависимости экспериментального и расчетного  $R_g$  от изотопного состава растворителя, а также тенденцию к улучшению количественного согласия при введении в рассмотрение ориентационного эффекта. Однако систематическое расхождение порядка  $0,4 \text{ \AA}$  таким образом устранить не удастся. В этой связи интересно отметить, что значительно лучшее согласие экспериментального и расчетного  $R_g$  для Н-TMU в  $D_2O$ , равного  $3,42 \text{ \AA}$ , достигается в разбавленных растворах (см. рис. 4). Вполне возможно, что за систематический сдвиг  $R_g$  ответственна интерференционная функция  $S(q)$ .

### В) Смесь Н-и D-модификаций TMU

Использование изотопного замещения в растворенных молекулах является одним из альтернативных путей управления избыточной ампли-



тудой рассеяния в растворах. При этом особый интерес представляет ситуация, когда в растворе присутствуют два типа частиц, имеющих разные амплитуды рассеяния  $B_1$  и  $B_2$ , а растворитель имеет такую плотность амплитуд рассеяния, что разности  $B_1 - B_s$  и  $B_2 - B_s$  имеют противоположный знак ( $B_s = \rho_s \cdot v_{app}$ ). При этих условиях можно приготовить раствор, содержащий смесь двух типов молекул с мольными долями  $C_1$  и  $C_2$  ( $C_1 + C_2 = 1$ ) и удовлетворяющий условию

$$C_1 \cdot (B_1 - B_s) + C_2 \cdot (B_2 - B_s) = 0. \quad (18)$$

Последнее уравнение есть известное в нейтронной физике условие некогерентной смеси, при выполнении которого средняя амплитуда рассеяния по ансамблю растворенных молекул обращается в нуль. Из этого обстоятельства немедленно следует, что  $S(q) = 1$  или, что то же, в смеси все интерференционные эффекты оказываются погашенными. Выражение для  $I(0)$  при выполнении (18) находится очевидным образом:

$$\begin{aligned} I(0) &= n [ C_1 (B_1 - B_s)^2 + C_2 (B_2 - B_s)^2 ] \cdot \eta = \\ &= n \cdot C_1 (1 - C_1) \cdot (B_1 - B_2)^2 \cdot \eta. \end{aligned} \quad (19)$$

Последнее выражение показывает, что в некогерентной смеси полностью компенсируются вклады, связанные с возмущением плотности растворителя. Дополнительный вопрос связан с нахождением точки равенства модулей амплитуд. В первом приближении ей соответствует точка пересечения прямых на рис. 6. Однако эти прямые, измеренные с чистыми компонентами  $B_1$  и  $B_2$ , не свободны от вклада интерференционных эффектов, причем в случае "мягких" молекул (с малым вторым вириальным коэффициентом в растворе) крайне незначительное различие в их строении (замена протонов на дейтроны) может привести к ощутимым различиям  $S(0)$ . После некоторых выкладок с уравнениями (18) и (19), с учетом того, что  $S_1 \neq S_2$ , мы приходим к старому результату для некогерентной (по ансамблю растворенных молекул) составляющей сечения рассеяния одной молекулой:

$$I_{inc}(0) = \langle B^2 \rangle - \langle B \rangle^2 = C_1 \cdot C_2 (B_1 - B_2)^2.$$

Однако отношение  $\langle B_s \rangle^2 / \langle B^2 \rangle$ , пропорциональное величине  $S(0) - 1$  оказывается равным

$$\langle B_s \rangle^2 / \langle B^2 \rangle = C_1 \cdot C_2 \cdot (\sqrt{S_1} - \sqrt{S_2})^2 / (C_1 \sqrt{S_1} + C_2 \sqrt{S_2})^2. \quad (20)$$

Наблюдаемый наклон прямых на рис. 6 позволяет дать оценку  $S_1/S_2 \leq 1,6$ . Выбирая область вблизи точки пересечения прямых ( $C_1 = C_2 = 0,5$ ),

мы приходим к оценке  $\langle V \rangle^2 / \langle V^2 \rangle = 0,055$ . Другими словами, вклад неодинаковой межчастичной интерференции оказывается достаточно сильно подавленным при не слишком разных  $S_1$  и  $S_2$ .

Эксперименты со смесями Н- и D-TMU были выполнены при двух концентрациях  $H_2O$ :  $x_{H_2O} = 0,3$  и  $x_{H_2O} = 0,4$ . Найденные значения  $i(0) = (20,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$  и  $i(0) = (19,9 \pm 0,7) \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$  достаточно хорошо согласуются друг с другом и с расчетным значением  $20,33 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ . Поскольку уравнение (19) не содержит неизвестных кроме  $\eta$  (неточности нормировки сечений рассеяния), из найденных значений  $i(0)$  следует прямое определение  $\eta = 0,987 \pm 0,017$ . На наш взгляд, этот путь абсолютной нормировки сечений рассеяния отличается большой надежностью, т.к. его точность определяется в основном точностью знания амплитуд рассеяния водорода и дейтерия, и, разумеется, статистическими погрешностями эксперимента.

Наблюдаемый радиус инерции в смеси Н- и D-TMU, очевидно, также будет свободен от вклада интерференционных эффектов ( $S(q) = 1$ ) и, при смешивании в точке равенства модулей амплитуд, должен быть равным

$$R_{g_{\text{mix}}}^2 = (R_{g_1}^2 + R_{g_2}^2) / 2. \quad (21)$$

Расчетное значение (с использованием модельных  $R_{g_1}$  и  $R_{g_2}$  при  $p = 0$ , рис. 7) дает значение  $R_g = 2,91 \text{ \AA}$ , экспериментальное среднее по двум смесям  $\bar{R}_{g_{\text{mix}}} = 3,06 \pm 0,12$ . Такое согласие можно признать вполне удовлетворительным и даже рассматривать как указание в пользу подавления вклада интерференционных эффектов в наблюдаемый радиус инерции смеси. Действительно, ожидаемое по (21) значение  $R_{g_{\text{mix}}}$ , с использованием в качестве  $R_{g_1}$  и  $R_{g_2}$  наблюдаемых значений для чистых компонентов, оказывается равным  $3,38 \text{ \AA}$ , что довольно сильно расходится с  $\bar{R}_{g_{\text{mix}}}$ . Вместе с тем при малых возмущениях амплитуды рассеяния, связанных с изменением структуры растворителя (13), радиус инерции смеси к этим возмущениям также не чувствителен. Основной вывод, следующий из рассмотрения наблюдаемого радиуса инерции в смеси Н- и D-TMU сводится к подтверждению примерно с 5% точностью расчетной величины.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Вернемся еще раз к основным результатам наших исследований. Концентрационная зависимость  $i(0)$  указывает на сравнительно малый второй вириальный коэффициент TMU в водных растворах, который уменьшается с повышением температуры. Это наблюдение хорошо со-

гласуется с представлениями о температурной зависимости гидратационных сил отталкивания, которые уменьшаются с повышением температуры <sup>/15/</sup>. Поскольку наблюдаемый вириальный коэффициент усредняет весь межмолекулярный потенциал, суммарный эффект, естественно, нельзя приписать какой-либо одной составляющей. Однако, обычно, с повышением температуры второй вириальный коэффициент возрастает, и введение специального потенциала, зависящего от температуры, представляется необходимым.

Эффективный радиус взаимодействия растворенных молекул друг с другом оказывается очень близким к их геометрическому размеру и, во всяком случае, не оставляет больших шансов на заметный вклад связанных состояний ("димеров") с участием промежуточной молекулы воды. Скорее всего, "притяжение" молекул ТМУ осуществляется по механизму гидрофобного взаимодействия по схеме "липких" твердых шаров Бакстера <sup>/16/</sup>.

Вариация контраста растворителя выявляет вполне наблюдаемый вклад эффектов ориентации молекул воды вблизи растворенной молекулы. *В настоящее время мы не можем предложить детального описания этого эффекта. Нам неизвестны прямые данные об образовании слабой водородной связи между молекулами воды и карбоксильным кислородом в ТМУ, хотя ряд авторов полагают, что ее не следует полностью исключать из рассмотрения.* В связи с этим остается открытым вопрос о соотношении наблюдавшегося ориентационного эффекта с чисто гидрофобной ориентацией, рассматриваемой в большом числе работ по численному моделированию, либо с образованием водородной связи.

Отличия в интерференционных множителях  $S(0)$  для H- и D-ТМУ являются несколько неожиданными и требуют дальнейших исследований. Значения  $S(0)$  для H-ТМУ, получаемые двумя независимыми методами (из концентрационной зависимости  $S = 0,93$ , из вариации контраста и опытов со смесями (H, D) ТМУ,  $S_H = 0,75$ ), также различаются достаточно сильно. Причина такого расхождения может скрываться в необычном поведении системы в области низких концентраций. Дополнительным аргументом в пользу дальнейших исследований этой области является необычно сильная зависимость макроскопического  $V_{App}$  от концентрации <sup>/17/</sup>, указывающая на большие изменения в структуре растворителя именно при низких ( $\phi < 0,05$ ) концентрациях ТМУ.

Возвращаясь к первым нейтронным исследованиям растворов ТМУ <sup>/6/</sup>, следует отметить, что в них радиус инерции был определен по неоправданно широкой области  $q$  (до  $1,2 \text{ \AA}^{-1}$ ). Поэтому значение  $R_g$ , экстраполированное к  $\phi=0$  и равное  $3,9 \text{ \AA}$ , вероятно, содержит неконтролируемую систематическую погрешность и навряд ли может служить основанием для признания модели клетки. Что касается отмеченного в <sup>/6/</sup> снижения коэффициента самодиффузии воды, то качественно он

согласуется с результатами расчетов методами молекулярной динамики /11, 12/ и не требует введения новых предположений. Таким образом, пока мы имеем два наблюдения — эффект ориентации и замедление самодиффузии, согласующиеся с результатами моделирования малых систем. О количественном согласии можно судить после развития методов расчета до уровня, достаточного для анализа более реалистических систем. Наконец, мы можем констатировать, что метод малоуглового рассеяния нейтронов при современном состоянии нейтронных источников (и соблюдении необходимых предосторожностей) с успехом можно применять для исследования растворов малых молекул, а сама эта область представляется достаточно богатой необычными феноменами, заслуживающими внимания.

В заключение авторы благодарят за помощь в экспериментах и полезные дискуссии Н.И.Горского и Г.Поспишила, во многом способствовавших выполнению этих исследований. Авторы также благодарят доктора С.Ваша (ЦИФИ), выполнившего исследования  $V_{\text{Дрр}}$  для ТМУ в  $\text{H}_2\text{O}$  в интересующей нас области температур и концентраций, и доктора Ш.Милеса за помощь в подготовке образцов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Pleštil J. et al. — Polymer Bulletin, 1981, v.4, p.225.
2. Pleštil J. et al. — Polymer, 1986, v.27, p.1241.
3. Li Z.Q. et al. — Biochemistry, 1983, v.22, p.4380.
4. Kratky O., Ledwinka H., Pilz I. — Makromol. Chem., 1967, v.105, p.171.
5. Kratky O., Laggner P. — In: Encyclopedia of Physical Science and Technology. Academic Press Inc., 1987, vol. 14, p.704.
6. Cser L. et al. — Physica, 1989, v.B156&157, p.145.
7. Ostanevich Yu.M. — Makromolekulare Chem., Macromolecular Symposia, 1988, v.15, p.91.
8. Philip P.R., Perron G., Desnoyers J.E. — Can. J. Chem., 1974, v.52, p.1709.
9. Guinier A., Fournet G. — Small-Angle Scattering of X-Rays. N.Y., Wiley and London, Chapman, 1955, p.42.
10. Stuhrmann H.B. — In: Small-Angle X-Ray Scattering (ed. Glatter O. and Kratky O.), London, Acad. Press, 1982, p.197.
11. Geiger A., Rahman A., Stillinger F.H. — J. Chem. Phys., 1979, v.70, p.263.
12. Linse P. — J. Chem. Phys., 1989, v.90, p.4993.
13. Вилков Л.В., Акишина П.А., Литовцева И.Н. — Журнал структурной химии, 1966, т.7, с.8.

14. Lüttringhaus A., Dirksen H.W. — *Angew. Chem. Internat. Edition*, 1964, v.3., p.260.
15. Reatto L., Tan M. — *Chem. Phys. Lett.*, 1984, v.108, p.292.
16. Baxter R.J. — *J. Chem. Phys.*, 1968, v.49, p.2770.  
Regnaut C., Ravey J.C. — *J. Chem. Phys.*, 1989, v.91, p.1211.
17. Sasaki K., Arakawa K. — *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1973, v.46, p.2738.

Рукопись поступила в издательский отдел  
13 июня 1990 года.