

Ю. С. Чернышев, С. С. Быстров

МОЛЕКУЛЯРНАЯ АГРЕГАЦИЯ В ИОННОЙ ЖИДКОСТИ (ХЛОРИД МЕТИЛ-ОКТИЛ ИМИДАЗОЛИЯ) В ВОДНО-ГЛИЦЕРИНОВЫХ РАСТВОРАХ ПО ДАННЫМ ЯМР*

Санкт-Петербургский государственный университет,
Российская Федерация, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9

Ионные жидкости (ИЖ) чаще всего определяют как органические электролиты, состоящие из катиона и аниона и имеющие температуру плавления ниже 100°C. Поскольку физико-химические свойства ИЖ могут быть адаптированы к определённым условиям за счёт тщательного выбора катиона и аниона, ИЖ получили широкое распространение во множестве исследовательских и технологических приложений. Представленное исследование является частью работы, посвящённой изучению влияния молекул глицерина на мицеллообразование ИЖ в водных растворах, что важно для косметологии, фармацевтической и других отраслей промышленности. Изучена система ИЖ — глицерин — тяжёловодородная вода по данным ЯМР. Подтверждено существование молекулярных агрегатов в системе в присутствии глицерина. Проведён анализ процесса изотопного обмена $H \leftrightarrow D$. Получены диапазоны мицеллообразования в данной системе. Библиогр. 42 назв. Ил. 13.

Ключевые слова: диффузия, ионная жидкость, мицеллы, агрегация, хлорид метил-октил имидазолия.

Yu. S. Chernyshev, S. S. Bystrov

MOLECULAR AGGREGATION OF IONIC LIQUID (METHYL-OCTYL IMIDAZOLIUM CHLORIDE) IN AQUEOUS GLYCEROL SOLUTIONS

St. Petersburg State University, 7–9, Universitetskaya nab., St. Petersburg, 199034, Russian Federation

Ionic liquids (IL) are often referred to as organic compounds consisting of a cation and an organic or non-organic anion, having a melting point below 100°C. Cations determine the physical properties of IL (melting point, viscosity, density), whereas anions determine chemical properties. Since the physical and chemical properties of ILs can be adapted to the specific conditions by careful selection of cations and anions, IL has become widely used in a variety of scientific and industrial applications. This research is part of a program devoted to the study of the effects of glycerol on the micellization of IL in aqueous solutions that is of great interest for cosmetology, pharmaceutical and other industries. Significant work in this research has been undertaken and the results are summarized in the present paper. The research of the system IL — glycerol — heavy water was conducted using NMR technique. Existence of molecular aggregates in glycerol-water media was confirmed. Isotopic exchange of $H \leftrightarrow D$ was investigated. The micellization concentration range for this system was obtained. Refs 42. Figs 13.

Keywords: diffusion, ionic liquid, micelle, aggregation, micellization, methyl-octyl imidazolium chloride.

* По материалам 12-й Зимней молодёжной школы-конференции «Магнитный резонанс и его приложения. Spinus-2015», 15–21 ноября 2015 г., СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия, URL: <http://nmr.phys.spbu.ru/spinus>.

Школа-конференция проведена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 15-32-10480) и ООО «Брукер».

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-03-00723А.

© Санкт-Петербургский государственный университет, 2016

Введение. Ионные жидкости (ИЖ) чаще всего определяют как органические электролиты, состоящие из катиона и аниона и имеющие температуру плавления ниже 100°C. Поскольку физико-химические свойства ИЖ (температура плавления, вязкость, плотность) могут быть адаптированы к определённым условиям за счёт тщательного выбора катиона и аниона [1–4], ИЖ получили широкое распространение во множестве исследовательских и технологических приложений (в процессе электроосаждения [5], в электрохимии [6], как компоненты полимерных электролитов для литиевых источников тока [7, 8], в производстве фотоинициаторов [9], в органическом катализе [10–12], в реакциях димеризации [13], в переработке горных руд [14, 15] и др.). Рассматриваемая в данной работе система ИЖ—глицерин может представлять интерес для фармацевтики и косметологии.

ИЖ на основе имидазолия были широко изучены в рамках коллоидной химии, на которую приходится большая часть работ по исследованию агрегации ИЖ. Хорошо известно, что в водных растворах в силу амфифильного характера некоторые типы ИЖ аналогично молекулам поверхностно-активных веществ (ПАВ) могут формировать самоорганизующиеся структуры (мицеллы) [16–18]. Работы, связанные с исследованием ИЖ в водных растворах, в основном направлены на изучение процессов ассоциации, внутримолекулярной подвижности, структуры агрегатов [19, 20]. Большой интерес у исследователей вызывает изучение обменных процессов мономер—ассоциат, а также изотопного обмена ядер водорода и дейтерия в зависимости от концентрации [21, 22].

Анализ литературы показал, что к настоящему времени имеются лишь отдельные работы, связанные с агрегацией ПАВ в присутствии молекул глицерина, обладающих достаточно высокой вязкостью и способностью к образованию водородных связей с молекулами воды [22–25]. Для водных растворов ИЖ можно ожидать, что это обстоятельство будет существенно влиять на процесс самоорганизации в системе. Есть основания полагать, что общепринятая модель катионной мицеллы как сферического образования, поверхность которой образована гидрофильными головами молекул ИЖ, а гидрофобные углеродные цепи развёрнуты к ядру мицеллы, не является удовлетворительным описанием агрегатов в данной системе. Целью представленной работы стало изучение влияния водно-глицериновой среды на формирование самоорганизующейся структуры в растворах ИЖ по данным ЯМР-спектров и измерения коэффициентов самодиффузии отдельных компонент раствора.

Экспериментальная часть. Для исследования использована ИЖ $C_8mim^+Cl^-$ (производство фирмы Sigma Aldrich), агрегация которой в чисто водных растворах изучалась в ряде работ [26–33]. Для растворов применялась смесь тяжёлой воды (D_2O) и глицерина, что, с одной стороны, облегчает наблюдение спектров 1H молекул ИЖ, с другой — позволяет исследовать обменные процессы $H \leftrightarrow D$. Вязкость системы «глицерин—вода» существенно возрастает при концентрации глицерина более 50% [34], поэтому был использован растворитель с концентрацией 50% по массе глицерина и 50% D_2O . Минимальная концентрация $C_8mim^+Cl^-$ в лёгкой воде, при которой начинается структурная агрегация (ККМ), по данным ряда работ [16, 27], находится в диапазоне 0,17–0,22 моль/л, между тем в растворе тяжеловодородной воды, которую чаще всего описывают как более структурный растворитель [35, 36], ККМ понижается до значений порядка 0,1–0,15 моль/л [20]. Относительно большой интервал концентраций свидетельствует, по-видимому, о существовании некоторой области, в которой происходит формирование агрегатов для короткоцепочечного амфифила.

Были подготовлены две серии образцов исследуемой системы с содержанием ИЖ заведомо ниже и выше ККМ (13 образцов в диапазоне концентраций 0,05–1,2 моль/л).

В качестве контрольной системы использовался раствор ИЖ в тяжеловодородной воде (без глицерина) в аналогичном диапазоне концентраций. Структурная формула хлорида метил-октил имидазолия с нумерацией атомов изображена на рис. 1.

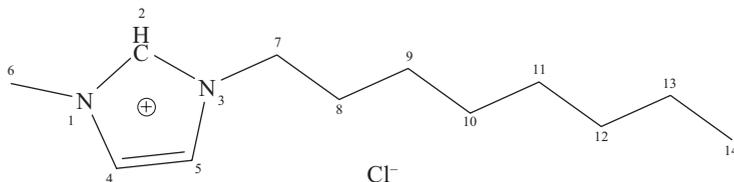


Рис. 1. Химическая структура хлорида 1-октил-3-метилимидазолия и нумерация атомов

Все измерения проводились на базе ресурсного центра СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования» на установке Bruker Avance III 500 МГц методами ЯМР высокого разрешения и ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля с использованием последовательности радиочастотных импульсов для формирования стимулированного эха (bpSTE).

Коэффициенты диффузии измерялись на диффузном датчике MIC Z129897/0001 (5 мм). Сертифицированный тест от Bruker «Resolution test for ^1H » на стандарте 1% CHCl_3 в $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$ (ацетон) даёт разрешение по протонам без вращения образца $\Delta\nu = 0,41$ Гц. Стандартное отклонение поля после шиммирования составляет величину порядка $\Delta\nu = 0,1$ Гц. Диапазон изменения амплитуды градиента магнитного поля $g = 0 \div 350$ Гс/см. Интервал между импульсами градиента и их длительность составляют $\Delta = 20$ мс и $\delta = 1$ мс соответственно. Диффузионное затухание сигналов эха во всех случаях было однокомпонентным.

На рис. 2 представлен ^1H -ЯМР спектр ИЖ $\text{C}_8\text{mim}^+\text{Cl}^-$ в растворе тяжелой воды с глицерином, а также принятые нами обозначения линий в спектре. Линии I с индексами 1–14 соответствуют ядрам водорода в составе ионной жидкости, линии G с аналогичными индексами соответствуют ядрам водорода в составе остова глицерина. Линия

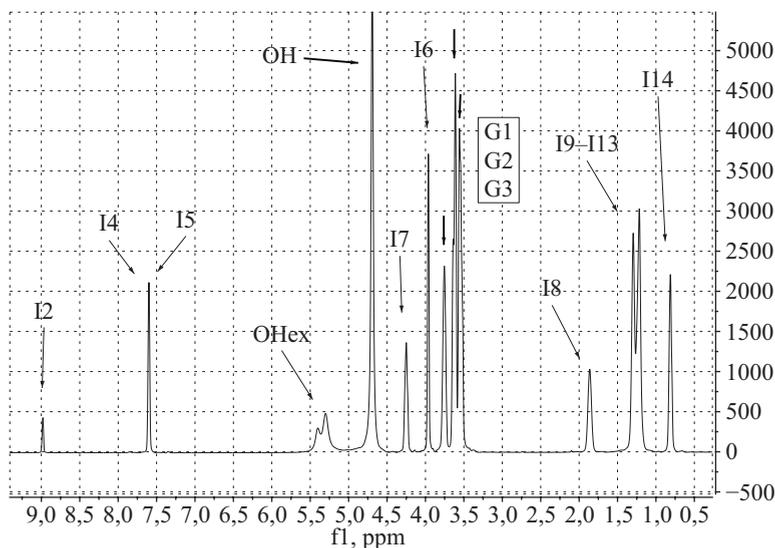
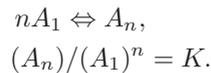


Рис. 2. Пример ^1H -ЯМР спектра ионной жидкости в водном растворе глицерина ($C > \text{ККМ}$)

ОН (4,7 ppm) обусловлена наличием в системе молекул НДО (следы примеси лёгкой воды в результате обменных процессов с гидроксилами глицерина), линия ОНex соответствует ядрам водорода в составе гидроксильных групп глицерина, участвующих в процессе изотопного обмена с молекулами воды.

Результаты и обсуждение.

Модель фазового разделения. Существуют две основные модели для описания формирования молекулярных агрегатов в растворах ПАВ: модель, основанная на законе действующих масс, и модель фазового разделения [37]. По-видимому, они пригодны и для анализа структурных изменений в ИЖ. Согласно первой модели рассматривается равновесие мицеллярного комплекса одного типа A_n и его мономерной формы A_1 :



Числа агрегации можно получить из вариации величины $Q_{\text{набл.}}$ вблизи ККМ, причём чем более плавно происходит изменение системы, тем меньше число агрегации. Согласно второй модели агрегаты (мицеллы) рассматриваются как некоторая фаза вещества, а величина ККМ как концентрация насыщения раствора молекулярным ПАВ или ИЖ. Избыток ИЖ сверх ККМ, следовательно, влияет только на концентрацию мицелл. Эта модель удобна для интерпретации экспериментальных данных, рассматриваемых как средние величины по различным состояниям, в которых может находиться молекула. Так, для концентраций C ниже ККМ существуют только отдельные молекулы ИЖ и полученная в ходе физико-химических измерений величина \bar{Q} будет равна:

$$\bar{Q} = Q_{\text{мон}}, \quad C < \text{ККМ}. \quad (1)$$

Для концентраций выше ККМ имеет место

$$\bar{Q} = Q_{\text{мон}}p_{\text{мон}} + Q_{\text{mic}}p_{\text{mic}}, \quad C > \text{ККМ}, \quad (2)$$

где p — относительные доли указанных состояний. Выражения (1), (2) справедливы в том случае, если в эксперименте наблюдается только усреднённая величина \bar{Q} . Для концентраций существенно выше ККМ \bar{Q} приближается к Q_{mic} . Согласно формуле (2), учитывая, что $C_{\text{mic}} = C_{\text{total}} - \text{ККМ}$, можно написать выражение для химического сдвига в виде

$$\begin{aligned} \delta_{\text{exp}} &= \delta_{\text{мон}} \frac{C_{\text{мон}}}{C_{\text{total}}} + \delta_{\text{mic}} \frac{C_{\text{mic}}}{C_{\text{total}}}, \\ \delta_{\text{exp}} &= \delta_{\text{mic}} - \Delta\delta \frac{\text{ККМ}}{C_{\text{total}}}, \end{aligned} \quad (3)$$

где $\Delta\delta = \delta_{\text{mic}} - \delta_{\text{мон}}$.

Если в относительно небольшом интервале концентраций $\Delta\delta = \text{const}$, т. е. структура мицелл не изменяется, то следует ожидать $\delta_{\text{exp}} = \delta_{\text{мон}}$ при $C_{\text{total}} < \text{ККМ}$ и линейную зависимость $\delta_{\text{exp}} = f(1/C_t)$ при $C_{\text{total}} > \text{ККМ}$ с изломом концентрационной зависимости в точке ККМ. Для растворов длинноцепочечных ПАВ этот метод применяется с целью оценки величины ККМ [20, 38], при этом последовательное появление дополнительных изломов на концентрационной зависимости может свидетельствовать

о наличии переходных структур (ККМ2, ККМ3 и т. д.) [39]. Аналогичные выражения можно получить для коэффициентов самодиффузии:

$$\begin{aligned} D_{\text{exp}} &= D_{\text{mic}} - \Delta D \frac{\text{ККМ}}{C_{\text{total}}}, \quad C_{\text{total}} > \text{ККМ}, \\ D_{\text{exp}} &= D_{\text{mon}}, \quad C_{\text{total}} < \text{ККМ}, \end{aligned} \quad (4)$$

где $\Delta D = D_{\text{mic}} - D_{\text{mon}}$.

Отметим, что критерии временных масштабов усреднения в наших экспериментах для (3) и (4) существенно различаются. Если для величин в (3) — это единицы миллисекунд, согласно оценке $t_{\text{жизни}} \sim 1/\Delta\delta_{\text{max}}$, то для величин в (4) — десятки или даже сотни миллисекунд в соответствии с выбранным временем диффузии $t_d = (\Delta - \delta/3)$ (см. например, [37, 40]). На рис. 3 приведены ожидаемые концентрационные зависимости изменения химического сдвига $\Delta\delta = \delta_{\text{mic}} - \delta_{\text{mon}}$ для линии П14, и коэффициента самодиффузии D_{exp} , полученные на основе выражений (3) и (4), в предположении $C = 0,05$ моль/л < ККМ, $C = 0,1$ моль/л = ККМ1 и $C = 0,9$ моль/л = ККМ2.

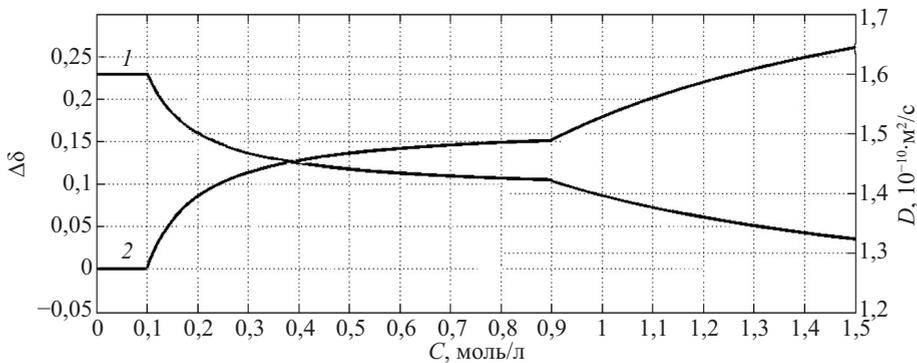


Рис. 3. Концентрационные зависимости коэффициента самодиффузии (1) и изменения химического сдвига (2), построенные на основе модели фазового разделения для хлорида метил-октил имидазолия

Агрегация в растворе D₂O. Рассмотрим поведение системы «ИЖ—вода» в отсутствие глицерина. ¹H-ЯМР спектр данной системы представлен на рис. 4. На рис. 5 приведены концентрационные зависимости изменения химического сдвига $\Delta\delta_{\text{exp}} = \delta_{\text{exp}} - \delta_{\text{min}}$ (δ_{min} — химический сдвиг при минимальной концентрации ($C = 0,05$ моль/л)) для наиболее характерных линий спектра $\text{C}_8\text{mim}^+\text{Cl}^-$, отражающих электронную структуру ионной части (I4) и алкильной цепи (I9–I13, I14). Наиболее заметное изменение $\Delta\delta_{\text{exp}}$ с ростом концентрации происходит для ядер водорода имидазольного кольца и ближайших к нему групп CH_2 .

На рис. 6 приведены зависимости коэффициента самодиффузии по линии I14, отражающие трансляционные свойства молекулы ИЖ в целом. Если по данным графика вычислить относительное содержание мономерной (p_{mon}) и мицеллярной (p_{mic}) фаз в соответствии с формулой (4), приняв в качестве исходных данных

$$\begin{aligned} D_{\text{mon}} &\approx 5,2 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2\text{с}, \quad C_{\text{total}} < \text{ККМ}, \\ D_{\text{mic}} &\approx 1,4 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2\text{с}, \quad C_{\text{total}} \gg \text{ККМ}, \end{aligned}$$

то полученная зависимость концентрации молекул в мономерной и мицеллярной фазах $C_i = f(C_{\text{total}})$ будет иметь вид кривой с максимумом (рис. 7), достигающим 50% от

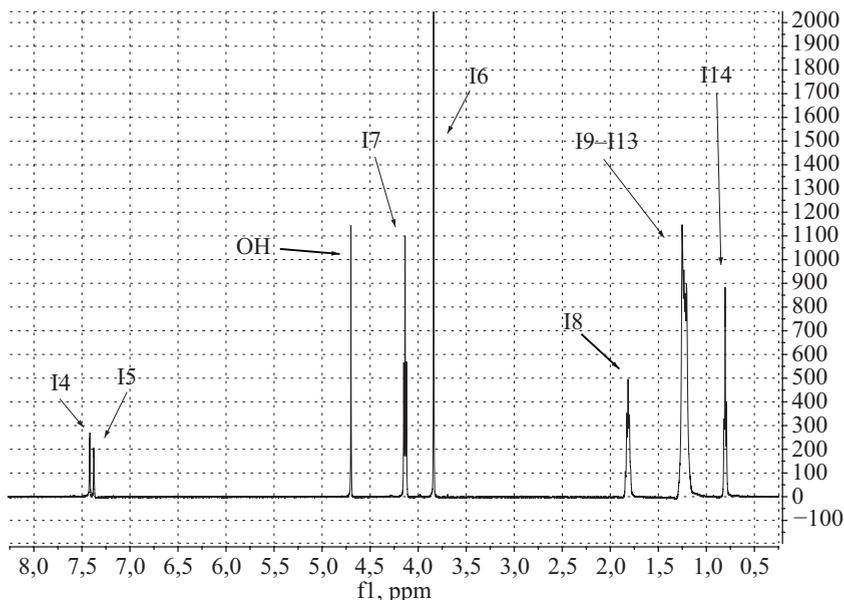


Рис. 4. ^1H -ЯМР спектр ионной жидкости в растворе тяжеловодородной воды ($C = 0,05$ моль/л)

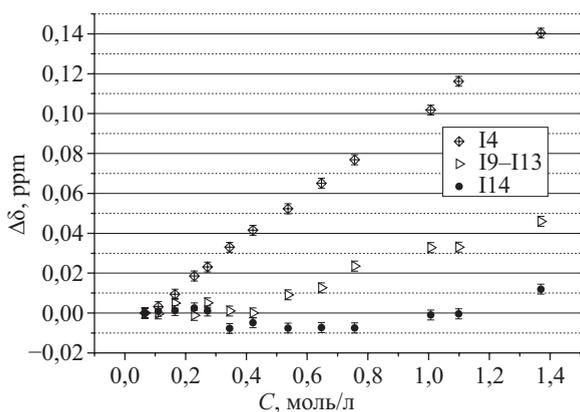


Рис. 5. Зависимость изменения химических сдвигов линий алкильной части ИЖ от концентрации в системе без глицерина

общей концентрации C_{total} . В модели фазового разделения величина $C_{\text{мон}}$ предполагается неизменной при $C_{\text{total}} > \text{ККМ}$, т. е. в случае ИЖ происходит плавный переход, более соответствующий модели закона действующих масс. Использование такой модели для нашей системы приводит к оценке числа агрегации порядка 18. Рост концентрации $C_{\text{мон}}$ в области $C = 0,1 \div 0,4$ моль/л при почти неизменных значениях $\Delta\delta_{\text{exp}}$ для концевых групп алкильной цепи (см. рис. 5) свидетельствует об относительно «рыхлой» структуре агрегатов в этой области, слабо влияющей на электронное окружение алкильных фрагментов молекулы. При дальнейшем росте C_{total} происходит убывание $C_{\text{мон}}$, что соответствует уплотнению структуры и изменению связанных с этим $\Delta\delta_{\text{exp}}$.

Отметим также, что в работе [41] анализировалось изменение химического сдвига для терминальной группы ИЖ $\text{C}_8\text{mim}^+\text{Br}^-$ (линия П14). Согласно полученным данным, химический сдвиг линии П14 имеет тенденцию смещаться в сильное поле при концентрациях выше ККМ, что проявляется и для нашей системы.

Рис. 6. Зависимость коэффициента самодиффузии молекул ИЖ (по линии П14) от концентрации ИЖ в растворе D₂O

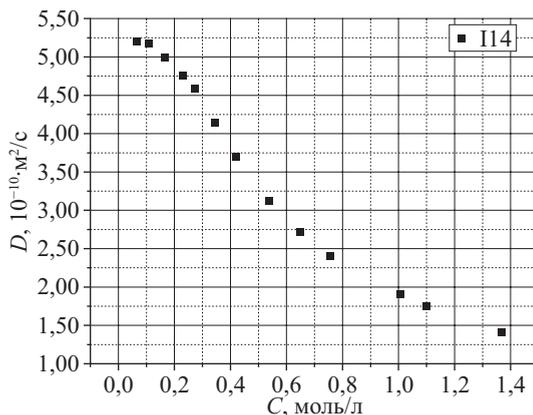
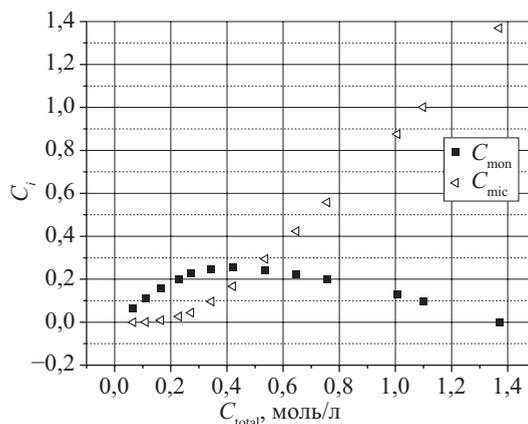


Рис. 7. Зависимость концентрации молекул ИЖ в различных состояниях от общей концентрации ИЖ в растворе D₂O



Как следует из сопоставления графиков (рис. 6) с аналитическими кривыми (см. рис. 3), переход в мицеллярное состояние начинается при концентрации около 0,1 моль/л, однако излом в концентрационных зависимостях химических сдвигов происходит при концентрациях порядка 0,3–0,4 моль/л, когда, по данным диффузионных измерений, уже сформировалась геометрия агрегата и наблюдается максимум функции $C_{\text{mon}} = f(C_{\text{total}})$ (рис. 7).

Считается известным [37], что для короткоцепочечных ПАВ с небольшим числом агрегации, а также для полидисперсных систем переход из мономерного состояния в мицеллярное происходит, как правило, в широкой области концентраций и может быть описан граничными значениями, которые могут быть получены на основе данных концентрационных зависимостей коэффициентов диффузии и химических сдвигов. Только при концентрациях меньше минимальной растворы ИЖ и ПАВ аналогичны истинным растворам низкомолекулярных веществ. Таким образом, для системы с $C_8\text{mim}^+\text{Cl}^-$ можно выделить область структурного перехода: $\text{ККМ} = 0,1 \div 0,4$ моль/л. Приведённое значение величины коррелирует с данными, полученными для системы «ИЖ–вода» в работе [42].

Агрегация в растворе D₂O—глицерин. ¹H-ЯМР спектр данной системы ($C < \text{ККМ}$) представлен на рис. 8.

На рис. 9 и 10 приведены концентрационные зависимости изменения химического сдвига $\Delta\delta_{\text{exp}}$ и коэффициента самодиффузии D_{exp} по тем же линиям спектра, как

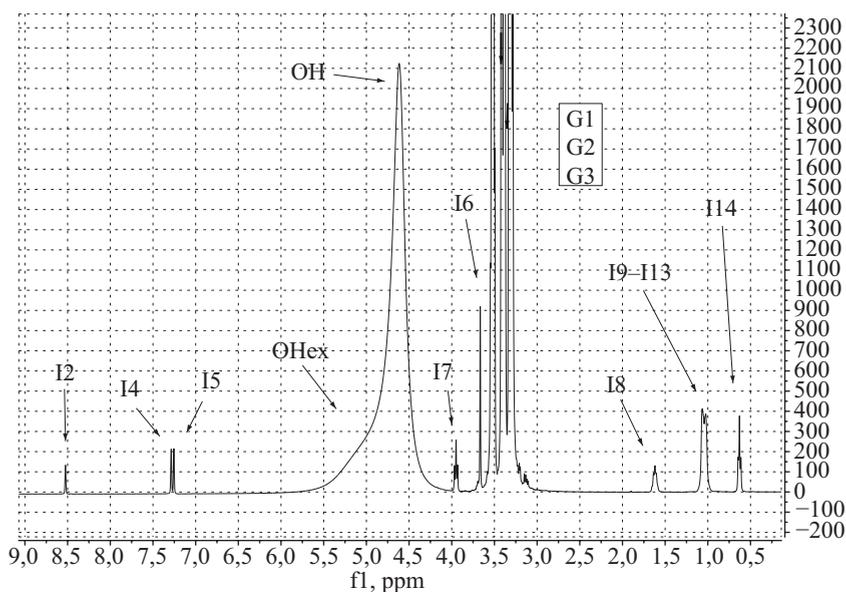


Рис. 8. ^1H -ЯМР спектр ионной жидкости в растворе тяжёлой воды и глицерина ($C < \text{ККМ}$)

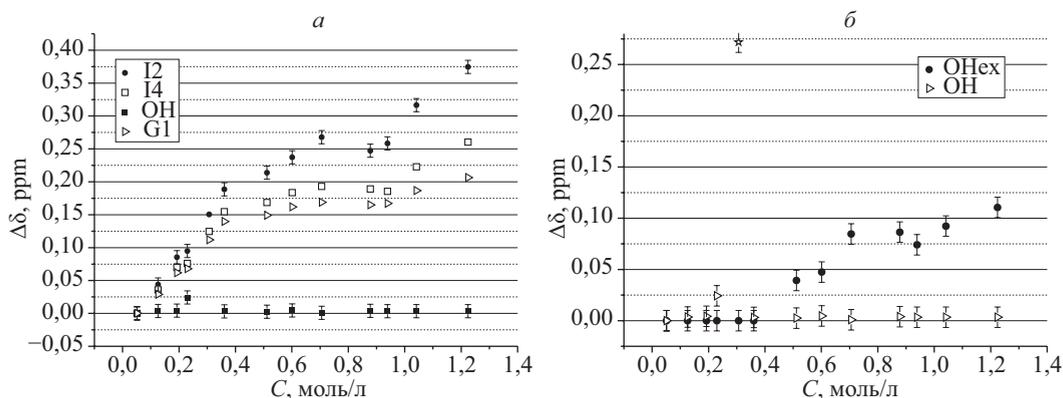
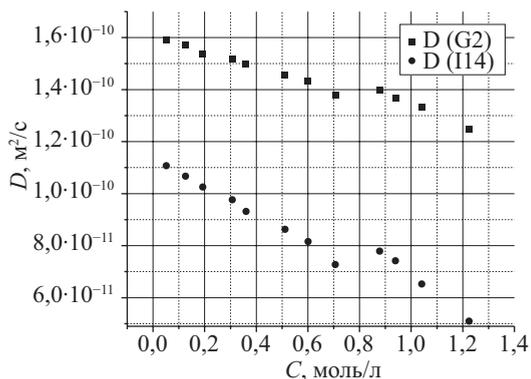


Рис. 9. Зависимость изменения химических сдвигов от концентрации ИЖ в присутствии глицерина: по линиям I2, I4, OH и G1 (а); по линиям OHex и OH (б)

в предыдущем разделе. Как показано на рис. 10, величина D_{exp} при минимальной концентрации $D_{\text{min}} = 1,14 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ близка к значению $D_{\text{mic}} = 1,25 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ для раствора в чистом D_2O (см. рис. 6). Можно утверждать, что область ККМ для раствора с глицерином существенно меньше 0,05 моль/л. Формула (4) в этом случае неприменима, и линейное убывание D_{exp} в области концентраций $C = 0,05 \div 0,8$ моль/л (см. рис. 10) может быть отнесено к росту размеров агрегатов. Если использовать известное соотношение Стокса—Эйнштейна для сферической частицы в вязкой изотропной среде, то приближённая оценка гидродинамических радиусов агрегатов даёт значения $R_H = 15 \text{ \AA}$ ($C = 0,05$ моль/л) и $R_H = 33 \text{ \AA}$ ($C = 0,8$ моль/л). Анализ графиков $\Delta\delta_{\text{exp}} = f(C_{\text{total}})$ (см. рис. 9) свидетельствует о наличии двух областей структурной перестройки ($C = 0,4$ моль/л и $C = 0,8$ моль/л). Область $C = 0,4$ моль/л, аналогично чи-

Рис. 10. Зависимость коэффициентов диффузии от концентрации ИЖ в системе с глицерином по линиям G2 и I14



сто водному раствору, соответствует переходу от «рыхлой» структуры к уплотнённой, что проявляется в интересном эффекте влияния структуры агрегата на скорость обменного процесса $H \leftrightarrow D$ в гидроксильных группах глицерина и иллюстрируется рисунками, где представлены фрагменты спектров водно-глицеринового раствора $C_8\text{mim}^+\text{Cl}^-$ при концентрациях ниже (рис. 11) и выше (рис. 12) области перехода, а также спектр раствора глицерина в чистом D_2O (50%–50%, рис. 13). Положение линии HDO (4,7 ppm), обусловленной присутствием в растворе следов H_2O и обменными процессами $H \leftrightarrow D$ с гидроксилами глицерина, во всей области концентраций неизменно за исключением $C = 0,3 \div 0,4$ моль/л, где происходит резкое изменение $\Delta\delta = 0,25$ ppm. Как видно на рисунках, для концентраций менее 0,4 моль/л наблюдается одна уширенная линия от воды и гидроксидов, т. е. имеет место быстрый изотопный обмен с характерным временем жизни меньше 3 мс, тогда как при $C > 0,4$ моль/л наблюдаются отдельные линии воды и гидроксидов, т. е. реализуется медленный обмен с характерным временем жизни много больше 3 мс аналогично тому, как это имеет место в водном растворе глицерина.

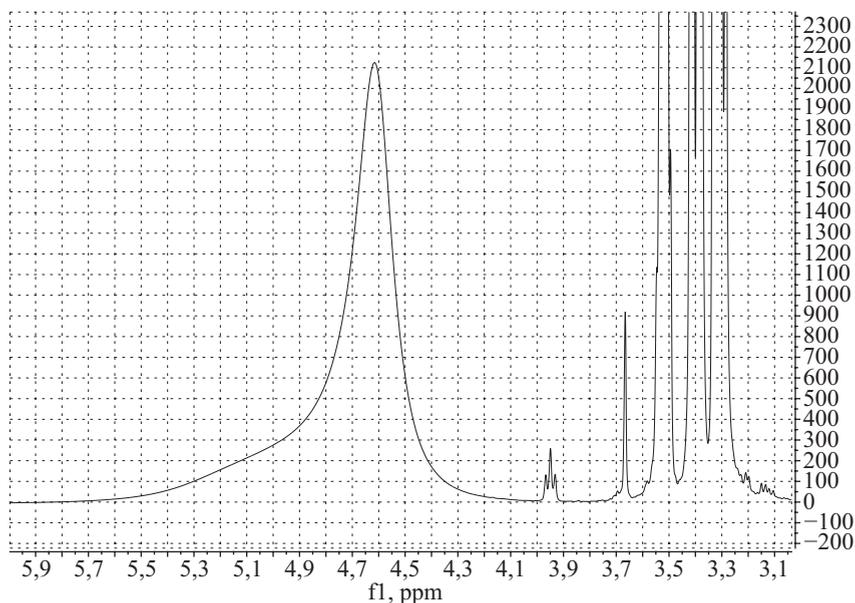


Рис. 11. 1H -ЯМР спектр ионной жидкости в растворе тяжёлой воды и глицерина ($C < \text{ККМ}$)

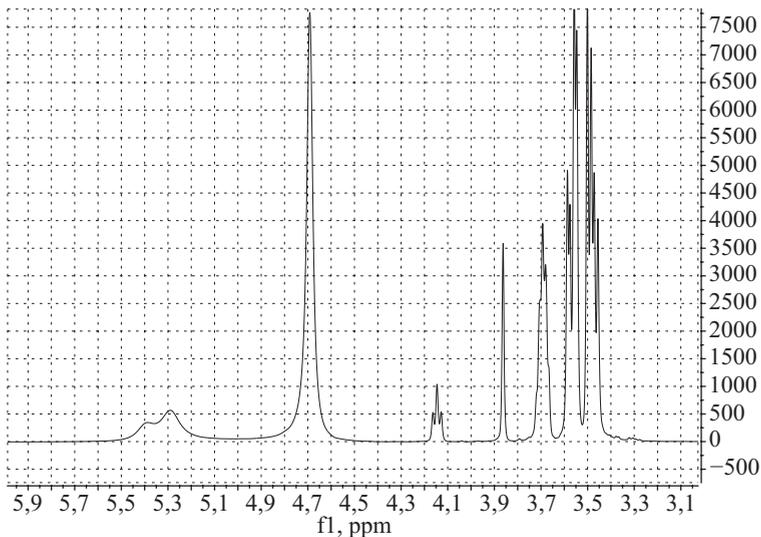


Рис. 12. ^1H -ЯМР спектр ионной жидкости в растворе тяжёлой воды и глицерина ($C > \text{ККМ}$)

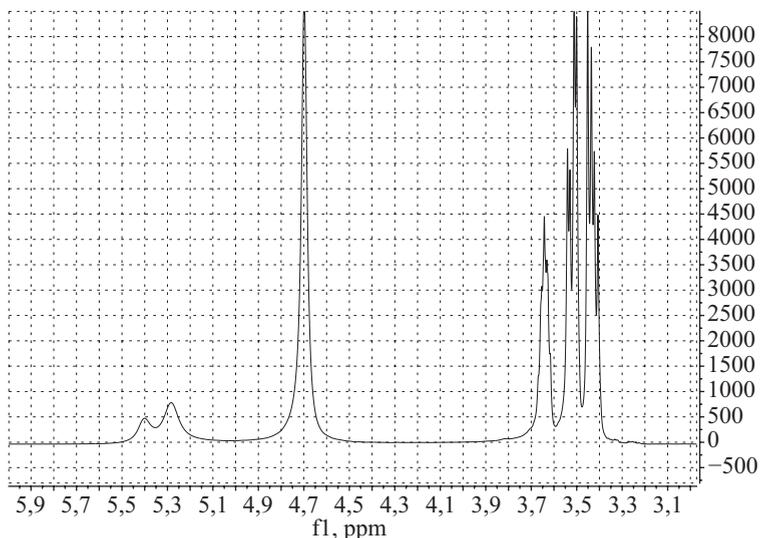
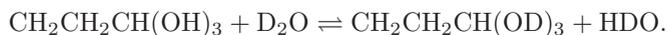


Рис. 13. ^1H -ЯМР спектр глицерина в растворе тяжёлой воды (50% по массе)

Изотопный обмен можно описать выражением:



Вероятно, что уплотнение структуры агрегатов приводит к дополнительной экранировке молекул глицерина, внедрённых в структуру агрегата и тормозящих обменный процесс $\text{H} \leftrightarrow \text{D}$. В настоящее время проводится компьютерное моделирование этого процесса. В области $C = 0,8$ моль/л вторая структурная перестройка подтверждается также данными графика $D_{\text{exp}} = f(C_{\text{total}})$: аналогично чисто водному раствору происходит изменение конфигурации агрегата. Предположение о достаточно тесном контакте молекул глицерина с агрегатами ИЖ подтверждается также симбатным ходом

концентрационных зависимостей $D_{\text{exp}} = f(C_{\text{total}})$ молекул ИЖ (D(I14)) и глицерина (D(G2)) (см. рис. 10). В принципе такой ход может быть обусловлен несколькими факторами (возрастание вязкости раствора, эффект препятствий, а также обменные процессы). Относительное изменение D_{exp} составляет 20–30%, в то время как вязкость нашей системы в диапазоне концентраций ИЖ до 1 моль/л изменяется незначительно и в основном определяется составом глицерин–вода. В частности, для раствора $C_8\text{mim}^+\text{Br}^- + \text{D}_2\text{O}$ без глицерина [20] вязкость увеличивалась не более чем на 15% в этом же интервале концентраций. Влияние эффекта препятствий, по численным оценкам, в исследуемом интервале концентраций также является незначительным. Молекула глицерина, обладая способностью образовывать водородные связи с кольцом ИЖ, может участвовать в образовании короткоживущих комплексов с агрегатами и в течение короткого времени транслироваться вместе с ними. Время жизни этих комплексов с учетом параметров диффузионного эксперимента, поскольку мы видим усреднённый эффект, существенно меньше времени диффузии $t_d = (\Delta - \delta/3) \simeq 6 \cdot 10^{-3}$ с. Таким образом, в растворе могут присутствовать молекулы свободного глицерина и глицерина в составе комплексов с мицеллой. Тогда по аналогии с формулами (1), (2) можно записать:

$$D_{\text{exp}}^{GI} = D_{\text{free}}p_{\text{free}} + D_{\text{bonded}}p_{\text{bonded}}.$$

Согласно этой модели для концентраций ИЖ порядка 1 моль/л около 35% всех молекул глицерина находится в связанном состоянии, что соответствует примерно 2 молекулам глицерина на 1 молекулу ИЖ. Аналогично данным из работы [26] разница в химических сдвигах для водородов I4 и I5 также существенно уменьшается с ростом концентрации по сравнению с химическими сдвигами соответствующих линий при минимальной концентрации (до ККМ), однако этот переход происходит при концентрациях выше 0,8 моль/л, что свидетельствует о возможности существования несферичных агрегатов для системы с глицерином. Подобная тенденция наблюдалась в работах [32, 42] для системы «ИЖ–вода». В экспериментах по нейтронному рассеянию (SANS) в диапазоне концентраций 0,75–1 моль/л было предположено, что агрегаты имеют форму вытянутого эллипсоида с параметрами полуосей $a = 3A$, $b = 24A$ и числом агрегации порядка 24. Помимо этого отмечено, что для концентраций выше 1 моль/л данные не соответствуют ни одной из общепринятых моделей из-за возможности проникновения молекул воды внутрь мицеллярных агрегатов. Так, аналогично системе с глицерином разница в химических сдвигах для водородов I4 и I5 сохраняет тенденцию к уменьшению и для системы «ИЖ–вода» при концентрациях выше 0,6–0,8 моль/л, что может свидетельствовать о существовании вытянутых агрегатов и для системы без глицерина.

Как видно на рис. 3, ослабление концентрационной зависимости $\Delta\delta$ и D_{exp} соответствует окончанию переходного процесса мицеллообразования и началу доминирования мицеллярной фазы в системе. Сопоставляя данные рис. 9, можно увидеть, что этот переход происходит при концентрации 0,3–0,4 моль/л и соответствует концентрации, при которой линии НДО разделяются на две отдельные компоненты. Таким образом, конец переходного процесса мицеллообразования изменяет скорость изотопного обмена в системе.

По совокупности данных по концентрационным зависимостям химических сдвигов (см. рис. 9), а также коэффициентов диффузии (см. рис. 10) можно по аналогии с системой без глицерина выделить диапазоны мицеллообразования. Суммируя всё вышесказанное, для системы ИЖ — глицерин — тяжёлая вода: $\text{ККМ1} < 0,05$ моль/л, $\text{ККМ2} = 0,8 \div 0,9$ моль/л.

Выводы. ИЖ $C_8mim^+Cl^-$ в водном растворе образует агрегаты при определённых концентрациях: $KKM = 0,1 \div 0,4$ моль/л. В водно-глицериновых растворах ИЖ $C_8mim^+Cl^-$ по-прежнему образует агрегаты с характерным уменьшением в величине KKM : $KKM1 < 0,05$ моль/л, $KKM2 = 0,8 \div 0,9$ моль/л. Уменьшение разницы химических сдвигов линий I4 и I5 по сравнению с химическими сдвигами соответствующих линий при минимальной концентрации (до KKM) в совокупности с данными по нейтронному рассеянию [32, 42] позволяет сделать предположение о вытянутой структуре агрегатов при концентрациях выше $KKM2$. Процесс самоагрегации не является скачкообразным, как для случая ПАВ, и происходит в достаточно широком диапазоне концентраций. Этот процесс можно наблюдать по совокупности данных по концентрационным зависимостям коэффициентов диффузии и химических сдвигов. Молекулы глицерина так же, как молекулы воды, образуют координационную сферу молекулярных агрегатов ИЖ с временем жизни менее $6 \cdot 10^{-3}$ с. Скорость изотопного обмена $H \leftrightarrow D$ между гидроксильными глицерина и воды зависит от степени агрегации молекул ИЖ.

Литература

1. *Davis J. H., Fox P. A., Culver S. L., Carter E. B.* Task-specific ionic liquids (TSIL) incorporating intrinsically strong acid groups: Vaporless liquid acids for chemistry and catalysis // *Abst. Papers Am. Chem. Soc.* 2004. Vol. 228. P. U72–U72.
2. *Visser A. E., Swatloski R. P., Reichert W. M.* Task-specific ionic liquids for the extraction of metal ions from aqueous solutions // *Chem. Commun.* 2001. Vol. 1. P. 135–136.
3. *Larsen A. S., Holbrey J. D.* Designing ionic liquids: Imidazolium melts with inert carborane anions // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. Vol. 122, N 30. P. 7264–7272.
4. *Dzyuba S., Bartsch R.* Influence of structural variations in 1-alkyl(aralkyl)-3-methylimidazolium hexafluorophosphates and bis(trifluoromethylsulfonyl)imides on physical properties of the ionic liquids // *Chem. Phys. Chem.* 2002. Vol. 3, N 2. P. 161–166.
5. *Hurley F., Wier T.* Electrodeposition of metals from fused quaternary ammonium salts // *J. Electrochem. Soc.* 1951. Vol. 98, N 5. P. 203–206.
6. *Wilkes J., Levinsky J., Wilson R.* Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis // *Inorg. Chem.* 1982. Vol. 21, N 3. P. 1263–1264.
7. *Ярмоленко О. В., Волков В. И., Черняк А. В., Юдина А. В.* Новые сетчатые гелеэлектролиты состава диакрилат полиэтиленгликоля– $LiBF_4$ –1-бутил-3-метилимидазолий тетрафторборат с введением алкиленкарбонатов: механизм ионного транспорта и свойства // *Электрохимия.* 2015. Т. 51, № 5. С. 551–555.
8. *Ярмоленко О. В., Волков В. И., Черняк А. В., Юдина А. В.* Исследование структурных и динамических особенностей электролитной системы диакрилат полиэтиленгликоля– $LiBF_4$ –1-бутил-3-метилимидазолий тетрафторборат–пропиленкарбонат/этиленкарбонат методом ЯМР // *Электрохимия.* 2015. Т. 51, № 5. С. 489–496.
9. *Plechkova N., Seddon K.* Applications of ionic liquids in the chemical industry // *Chem. Soc. Rev.* 2007. Vol. 37, N 1. P. 123–150.
10. *Zhao D., Wu Min, Kou Yuan.* Ionic liquids: applications in catalysis // *Catalysis Today.* 2002. Vol. 74, N 1–2. P. 157–189.
11. *Wagner M.* Synthesis and catalysis in ionic liquids // *Chimica Oggi — Chemistry Today.* 2004. Vol. 22, N 11–12. P. 17–19.
12. *Earle M., Katdare S.* Paradigm confirmed: The first use of ionic liquids to dramatically influence the outcome of chemical reactions // *Organ. Lett.* 2004. Vol. 6, N 5. P. 707–710.
13. *Welton T.* Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis // *Chem. Rev.* 1999. Vol. 99, N 8. P. 2071–2084.
14. *McCluskey A., Lavarance G. A., Leitch S. K.* Ionic liquids and metal ions: From green chemistry to ore refining // *Ionic Liquids: Industrial Applications for Green Chemistry.* (ACS Symposium series. Vol. 818). 2002. P. 199–212.
15. *Holbrey J. D.* Industrial applications of ionic liquids // *Chimica Oggi — Chemistry Today.* 2004. Vol. 22, N 6. P. 35–37.

16. Dong B., Zheng L., Inoue T. Surface adsorption and micelle formation of surface active ionic liquids in aqueous solution // *Langmuir*. 2007. Vol. 23, N 8. P. 4178–4182.
17. Blesic M., Lopes A., Melo E. On the self-aggregation and fluorescence quenching aptitude of surfactant ionic liquids // *J. Phys. Chem. (B)*. 2008. Vol. 112, N 29. P. 8645–8650.
18. Smirnova N. A., Vanin A. A., Safonova E. A. Self-assembly in aqueous solutions of imidazolium ionic liquids and their mixtures with an anionic surfactant // *J. Colloid Interface Sci.* 2009. Vol. 336, N 2. P. 793–802.
19. Pino V., Yao Cong, Anderson J. Micellization and interfacial behavior of imidazolium-based ionic liquids in organic solvent – water mixtures // *J. Colloid Interface Sci.* 2009. Vol. 333, N 2. P. 548–556.
20. Zhao Y., Gao S., Wang J., Tang J. Aggregation of ionic liquids [Cnmim]Br ($n = 4, 6, 8, 10, 12$) in D₂O: A NMR study // *J. Phys. Chem. (B)*. 2008. Vol. 112, N 7. P. 2031–2039.
21. Abe H., Hatao N., Ima Y. Peculiar concentration dependence of H/D exchange reaction in 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate-D₂O mixtures // *Open J. Phys. Chem.* 2011. Vol. 1, N 3. P. 70.
22. D'Errico G., Ciccarelli D., Ortona O. Effect of glycerol on micelle formation by ionic and nonionic surfactants at 25°C // *J. Colloid Interface Sci.* 2005. Vol. 286, N 2. P. 747–754.
23. Ruiz C. C., Lopez L. D., Aguiar J. Micellization of sodium dodecyl sulfate in glycerol aqueous mixtures // *J. Dispersion Sci. and Technol.* 2008. Vol. 29, N 2. P. 266–273.
24. Ruiz C. C., Lopez L. D., Aguiar J. Self-assembly of tetradecyltrimethylammonium bromide in glycerol aqueous mixtures: A thermodynamic and structural study // *J. Colloid Interface Sci.* 2007. Vol. 305, N 2. P. 293–300.
25. Patel H., Raval G., Nazari M. Effects of glycerol and urea on micellization, membrane partitioning and solubilization by a non-ionic surfactant // *Biophys. Chem.* 2010. Vol. 150. P. 119–128.
26. Vaghela N., Sastry N., Aswal V. Surface active and aggregation behavior of methylimidazolium-based ionic liquids of type [C n mim] [X], $n = 4, 6, 8$ and [X] = Cl, Br and I in water // *Colloid and Polymer Sci.* 2010. Vol. 289, N 3. P. 309–322.
27. Goodchild I., Collier L. Structural studies of the phase, aggregation and surface behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium halide + water mixtures // *J. Colloid Interface Sci.* 2007. Vol. 307, N 2. P. 455–468.
28. Guczak J., Hupka J., Thming J. Self-organization of imidazolium ionic liquids in aqueous solution // *Colloids and Surfaces (A)*. 2008. Vol. 329, N 3. P. 125–133.
29. Vanyer R., Biczik Z., Miskolczy. Micelle formation of 1-alkyl-3-methylimidazolium bromide ionic liquids in aqueous solution // *Colloids and Surfaces (A)*. 2007. Vol. 299, N 1–3. P. 256–261.
30. Jungnickel C., Guczak J., Ranke J. Micelle formation of imidazolium ionic liquids in aqueous solution // *Colloids and Surfaces (A)*. 2008. Vol. 316, N 1–3. P. 278–284.
31. Luczak J., Jungnickel C., Joskowska M. Thermodynamics of micellization of imidazolium ionic liquids in aqueous solutions // *J. Colloid Interface Sci.* 2009. Vol. 336, N 1. P. 111–116.
32. Wang J., Wang H., Zhang S. Conductivities, volumes, fluorescence and aggregation behavior of ionic liquids [C₄mim][BF₄] and [Cnmim]Br ($n = 4, 6, 8, 10, 12$) in aqueous solutions // *J. Phys. Chem.* 2007. Vol. 111, N 22. P. 6181–6188.
33. Dong B., Zhao X., Zheng L. Aggregation behavior of long-chain imidazolium ionic liquids in aqueous solution: Micellization and characterization of micelle microenvironment // *Colloids and Surfaces (A)*. 2008. Vol. 317, N 1–3. P. 666–672.
34. Segur J. B., Oberstar H. E. Viscosity of glycerol and its aqueous solutions // *Industr. & Engin. Chem.* 1951. Vol. 43, N 9. P. 2117–2120.
35. Mukerjee P., Kapauan P. Micelle formation and hydrophobic bonding in deuterium oxide 1,2 // *J. Phys. Chem.* 1966. Vol. 70, N 3. P. 783–786.
36. Elvingson C. Relaxation kinetics of sodium tetradecyl sulfate micelles in H₂O and D₂O // *J. Phys. Chem.* 1987. Vol. 91, N 6. P. 1455–1460.
37. Holmberg K., Johnsson B. Surfactants and polymers in aqueous solution: 2nd ed. // *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. Vol. i–xvi. John Wiley & Sons, Ltd, 2002.
38. Asakawa T., Imae T. Hydrogen-1 NMR self-diffusion study for mixed micelles of fluorocarbon and hydrocarbon surfactants // *Langmuir*. 1991. Vol. 7, N 2. P. 262–266.
39. Fenyves R., Schmutz M. Aqueous self-assembly of giant bottlebrush block copolymer surfactants as shape-tunable building blocks // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. Vol. 136, N 21. P. 7762–7770.
40. Hong Y. S., Kim K. C., Volkov V. I. Structural and dynamic properties of polyoxyethylene sorbitan monooleate micelle in water dispersion studied by pulsed field gradient NMR // *Appl. Magn. Reson.* 2005. Vol. 29, N 2. P. 351–361.
41. Shi L., Zheng L. Aggregation behavior of surface active imidazolium ionic liquids in ethylammonium nitrate: Effect of alkyl chain length, cations, and counterions // *J. Phys. Chem. (B)*. 2012. Vol. 116, N 7. P. 2162–2172.

42. Li Z., Liu Z., Zhang J. Synthesis of single-crystal gold nanosheets of large size in ionic liquids // J. Phys. Chem. (B). 2005. Vol. 109, N 30. P. 14445–14448.

References

1. Davis J. H., Fox P. A., Culver S. L., Carter E. B. Task-specific ionic liquids (TSIL) incorporating intrinsically strong acid groups: Vaporless liquid acids for chemistry and catalysis. *Abst. Papers Am. Chem. Soc.*, 2004, vol. 228, pp. U72–U72.
2. Visser A. E., Swatoski R. P., Reichert W. M. Task-specific ionic liquids for the extraction of metal ions from aqueous solutions. *Chem. Commun.*, 2001, vol. 1, pp. 135–136.
3. Larsen A. S., Holbrey J. D. Designing ionic liquids: Imidazolium melts with inert carborane anions. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, vol. 122, no 30, pp. 7264–7272.
4. Dzyuba S., Bartsch R. Influence of structural variations in 1-alkyl(aralkyl)-3-methylimidazolium hexafluorophosphates and bis(trifluoromethylsulfonyl)imides on physical properties of the ionic liquids. *Chem. Phys. Phys. Chem.*, 2002, vol. 3, no 2, pp. 161–166.
5. Hurley F., Wier T. Electrodeposition of metals from fused quaternary ammonium salts. *J. Electrochem. Soc.*, 1951, vol. 98, no 5, pp. 203–206.
6. Wilkes J., Levisky J., Wilson R. Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis. *Inorg. Chem.*, 1982, vol. 21, no 3, pp. 1263–1264.
7. Iarmolenko O. V., Volkov V. I., Cherniak A. V., Iudina A. V. Novye setchatye gel'elektrolity sostava diakrilat polietilenglikolia–LiBF₄–1-butyl-3-metilimidazolii tetraftorborat s vvedeniem alkilenkarbonatov: mekhanizm ionnogo transporta i svoistva [New mesh gelyelektrolita of structure diacrylat of polyethyleneglycole–LiBF₄–1-butyl-3-metilimidazolium tetraftorborat with introduction of alkylencarbonates: mechanism of ionic transport and property]. *Electrochemistry*, 2015, vol. 51, no 5, pp. 551–555. (In Russian)
8. Iarmolenko O. V., Volkov V. I., Cherniak A. V., Iudina A. V. Issledovanie strukturnykh i dinamicheskikh osobennostei elektrolitnoi sistemy diakrilat polietilenglikolia–LiBF₄–1-butyl-3-metilimidazolii tetraftorborat–propilenkarbonat/etilenkarbonat metodom IaMR [Research of structural and dynamic features of electrolytic system diacrylat of polyethyleneglycole–LiBF₄–1-butyl-3-metilimidazolium tetraftorborat–propilenkarbonat/etilenkarbonat by nuclear magnetic resonance method]. *Electrochemistry*, 2015, vol. 51, no 5, pp. 489–496. (In Russian)
9. Plechkova N., Seddon K. Applications of ionic liquids in the chemical industry. *Chem. Soc. Rev.*, 2007, vol. 37, no 1, pp. 123–150.
10. Zhao D., Wu Min, Kou Yuan. Ionic liquids: applications in catalysis. *Catalysis Today*, 2002, vol. 74, no 1–2, pp. 157–189.
11. Wagner M. Synthesis and catalysis in ionic liquids. *Chimica Oggi — Chemistry Today*, 2004, vol. 22, no 11–12, pp. 17–19.
12. Earle M., Katdare S. Paradigm confirmed: The first use of ionic liquids to dramatically influence the outcome of chemical reactions. *Organ. Lett.*, 2004, vol. 6, no 5, pp. 707–710.
13. Welton T. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. *Chem. Rev.*, 1999, vol. 99, no 8, pp. 2071–2084.
14. McCluskey A., Lawrance G. A., Leitch S. K. Ionic liquids and metal ions: From green chemistry to ore refining. *Ionic Liquids: Industrial Applications for Green Chemistry* (ACS Symposium series. Vol. 818), 2002, pp. 199–212.
15. Holbrey J. D. Industrial applications of ionic liquids. *Chimica Oggi — Chemistry Today*, 2004, vol. 22, no 6, pp. 35–37.
16. Dong B., Zheng L., Inoue T. Surface adsorption and micelle formation of surface active ionic liquids in aqueous solution. *Langmuir*, 2007, vol. 23, no 8, pp. 4178–4182.
17. Blesic M., Lopes A., Melo E. On the self-aggregation and fluorescence quenching aptitude of surfactant ionic liquids. *J. Phys. Chem. (B)*, 2008, vol. 112, no 29, pp. 8645–8650.
18. Smirnova N. A., Vanin A. A., Safonova E. A. Self-assembly in aqueous solutions of imidazolium ionic liquids and their mixtures with an anionic surfactant. *J. Colloid Interface Sci.*, 2009, vol. 336, no 2 pp. 793–802.
19. Pino V., Yao Cong, Anderson J. Micellization and interfacial behavior of imidazolium-based ionic liquids in organic solvent — water mixtures. *J. Colloid Interface Sci.*, 2009, vol. 333, no 2, pp. 548–556.
20. Zhao Y., Gao S., Wang J., Tang J. Aggregation of ionic liquids [Cnmim]Br ($n = 4, 6, 8, 10, 12$) in D₂O: A NMR study. *J. Phys. Chem. (B)*, 2008, vol. 112, no 7, pp. 2031–2039.
21. Abe H., Hatano N., Ima Y. Peculiar concentration dependence of H/D exchange reaction in 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate–D₂O mixtures. *Open J. Phys. Chem.*, 2011, vol. 1, no 3, pp. 70.

22. D'Errico G., Ciccarelli D., Ortona O. Effect of glycerol on micelle formation by ionic and nonionic surfactants at 25°C. *J. Colloid Interface Sci.*, 2005, vol. 286, no 2, pp. 747–754.
23. Ruiz C. C., Lopez L. D., Aguiar J. Micellization of sodium dodecyl sulfate in glycerol aqueous mixtures. *J. Dispersion Sci. and Technol.*, 2008, vol. 29, no 2, pp. 266–273.
24. Ruiz C. C., Lopez L. D., Aguiar J. Self-assembly of tetradecyltrimethylammonium bromide in glycerol aqueous mixtures: A thermodynamic and structural study. *J. Colloid Interface Sci.*, 2007, vol. 305, no 2, pp. 293–300.
25. Patel H., Raval G., Nazari M. Effects of glycerol and urea on micellization, membrane partitioning and solubilization by a non-ionic surfactant. *Biophys. Chem.*, 2010, vol. 150, pp. 119–128.
26. Vaghela N., Sastry N., Aswal V. Surface active and aggregation behavior of methylimidazolium-based ionic liquids of type [C_nmim][X], *n* = 4, 6, 8 and [X] = Cl, Br and I in water. *Colloid and Polymer Sci.*, 2010, vol. 289, no 3, pp. 309–322.
27. Goodchild I., Collier L. Structural studies of the phase, aggregation and surface behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium halide + water mixtures. *J. Colloid Interface Sci.*, 2007, vol. 307, no 2, pp. 455–468.
28. Guczak J., Hupka J., Thming J. Self-organization of imidazolium ionic liquids in aqueous solution. *Colloids and Surfaces (A)*, 2008, vol. 329, no 3, pp. 125–133.
29. Vanyer R., Biczik Z., Miskolczy. Micelle formation of 1-alkyl-3-methylimidazolium bromide ionic liquids in aqueous solution. *Colloids and Surfaces (A)*, 2007, vol. 299, no 1–3, pp. 256–261.
30. Jungnickel C., Guczak J., Ranke J. Micelle formation of imidazolium ionic liquids in aqueous solution. *Colloids and Surfaces (A)*, 2008, vol. 316, no 1–3, pp. 278–284.
31. Luczak J., Jungnickel C., Joskowska M. Thermodynamics of micellization of imidazolium ionic liquids in aqueous solutions. *J. Colloid Interface Sci.*, 2009, vol. 336, no 1, pp. 111–116.
32. Wang J., Wang H., Zhang S. Conductivities, volumes, fluorescence and aggregation behavior of ionic liquids [C₄mim][BF₄] and [C_nmim]Br (*n* = 4, 6, 8, 10, 12) in aqueous solutions. *J. Phys. Chem.*, 2007, vol. 111, no 22, pp. 6181–6188.
33. Dong B., Zhao X., Zheng L. Aggregation behavior of long-chain imidazolium ionic liquids in aqueous solution: Micellization and characterization of micelle microenvironment. *Colloids and Surfaces (A)*, 2008, vol. 317, no 1–3, pp. 666–672.
34. Segur J. B., Oberstar H. E. Viscosity of glycerol and its aqueous solutions. *Industr. & Engin. Chem.*, 1951, vol. 43, no 9, pp. 2117–2120.
35. Mukerjee P., Kapauan P. Micelle formation and hydrophobic bonding in deuterium oxide 1,2. *J. Phys. Chem.*, 1966, vol. 70, no 3, pp. 783–786.
36. Elvingson C. Relaxation kinetics of sodium tetradecyl sulfate micelles in H₂O and D₂O. *J. Phys. Chem.*, 1987 vol. 91, no 6, pp. 1455–1460.
37. Holmberg K., Johnsson B. Surfactants and polymers in aqueous solution: 2nd ed. Surfactants and Polymers in Aqueous Solution, vol. i–xvi. John Wiley & Sons, Ltd, 2002.
38. Asakawa T., Imae T. Hydrogen-1 NMR self-diffusion study for mixed micelles of fluorocarbon and hydrocarbon surfactants. *Langmuir*, 1991, vol. 7, no 2, pp. 262–266.
39. Fenyves R., Schmutz M. Aqueous self-assembly of giant bottlebrush block copolymer surfactants as shape-tunable building blocks. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, vol. 136, no 21, pp. 7762–7770.
40. Hong Y. S., Kim K. C., Volkov V. I. Structural and dynamic properties of polyoxyethylene sorbitan monooleate micelle in water dispersion studied by pulsed field gradient NMR. *Appl. Magn. Reson.*, 2005, vol. 29, no 2, pp. 351–361.
41. Shi L., Zheng L. Aggregation behavior of surface active imidazolium ionic liquids in ethylammonium nitrate: Effect of alkyl chain length, cations, and counterions. *J. Phys. Chem. (B)*, 2012, vol. 116, no 7, pp. 2162–2172.
42. Li Z., Liu Z., Zhang J. Synthesis of single-crystal gold nanosheets of large size in ionic liquids. *J. Phys. Chem. (B)*, 2005, vol. 109, no 30, pp. 14445–14448.

Статья поступила в редакцию 30 ноября 2015 г.

Контактная информация

Чернышев Юрий Сергеевич — старший преподаватель; e-mail: cherni@nmr.phys.spbu.ru
 Быстров Сергей Сергеевич — студент; e-mail: barigapunk@gmail.com

Chernyshev Yuri Sergeevich — Senior Lecturer; e-mail: cherni@nmr.phys.spbu.ru
 Bystrov Sergey Sergeevich — student; e-mail: barigapunk@gmail.com