02

Оптическая спектроскопия и строение многоатомных соединений углеводородов и нефтепродуктов*

© А.Е. Обухов

25-й Государственный научно-исследовательский институт химмотологии МО РФ, 121467 Москва, Россия e-mail: aobukhov@fo.gpi.ru

Поступила в редакцию 11.01.2018 г.

Изучены оптические и физико-химические свойства, связанные с изменением при эксплуатации (окисление, термолиз и фотолиз), пространственной и электронной структур многоатомных соединений углеводородов, нефтей, нефтепродуктов, N-, О-, S-гетероароматических соединений и присадок, составляющих разнообразные композиции горюче-смазочных материалов, участвующих в структурных и фазовых перегруппировках, формировании коллоидных и мицеллоидных образований, изменяющих структуру углеводородного, химического и фракционного составов. Методами оптики и спектроскопии, а также квантовохимических расчетов изучены спектрально-люминесцентные свойства соединений и их ион-радикальных форм при дезактивации энергии возбуждения в полных спектрах синглетных и триплетных (квартетных и дублетных для иона) электронных возбужденных состояний. Исследованы внутримолекулярные механизмы сверхтонкого электронно-ядерного взаимодействия между активными группами квазиосцилляторов в структуре многоатомных соединений в парамагнитных состояниях углеводородов, формирующих электронную структуру наведенных накачкой триплет-триплетных переходов в оптических спектрах поглощения. Показано, что за время действия ультрафиолетового (УФ) импульса накачки наносекундной длительности до акта испускания света формируется механизм многоступенчатой ионизации, фрагментации, возникновения радикалов и электронно-колебательный механизм увеличения колебательной температуры до T = (6000 - 7000) К, которая при локализации энергии возбуждения на ограниченном числе групп квазиосцилляторов в структуре приводит к термолизу и рекомбинации, формирующих условия горения и взрыва.

DOI: 10.21883/OS.2018.05.45949.7-18

1. Введение

Нефти, нефтепродукты, углеводороды и горюче-смазочные материалы (ГСМ) являются коллоидными, дисперсионными и парамагнитными системами, поскольку в их химической структуре содержатся многоатомные соединения с N-, O-, S-гетероатомами с неподеленной парой электронов, металлокомплексы, ион-радикалы и вода, образующие коллоидные и мицеллоидные структуры и водородные связи при межмолекулярном и внутримолекулярном взаимодействиях [1–8].

Химмотологическое спектральное исследование внутримолекулярных и межмолекулярных процессов в многоатомных соединениях показало, что при контактах ГСМ с поверхностями деталей двигателей и механизмов, материалами хранилищ при хранении, транспортировке и перекачке, а также в условиях критических нагрузок происходят окислительные процессы, конфигурационные структурные перестройки, изомеризация, таутомерия, полимеризация, влияние которых на эксплуатационные характеристики ГСМ важно прогнозировать [4–12].

Поэтому для решения задачи стабилизации физикохимических и эксплуатационных свойств ГСМ и углеводородов необходимо разработать метод атомномолекулярной структурной спектральной идентификации (АМССИ), позволяющий интерпретировать результаты, полученные структурными оптическими, лазерными, ядерно-магнитными и аналитическими методами спектроскопии, а также квантово-химическими и физико-математическими численными методами расчета [10–19].

2. Спектроскопия основного состояния многоатомных соединений

2.1. Постановка задачи исследования

С целью провести комплексные оптические и спектральные исследования методом АМССИ закономерностей изменения физико-химических и эксплуатационных свойств многоатомных соединений углеводородов и ГСМ в разных условиях необходимо дать следующее определение из [12].

Спектральные характеристики и физико-химические свойства смесей углеводородов и ГСМ определяются механизмами внутримолекулярного и межмолекулярного сверхтонкого электронно-ядерного взаимодействия (СЭЯВ) между растворенными высокоспиновыми соединениями углеводородов, присадок и их ион-радикальных форм, контактирующих с поверхностями механизмов и машин в основном состоянии, а также при фототермохимических реакциях, осуществляемых при локализации и делокализации энергии возбуждения с участием активных атомных электронно-колебательных групп ква-

^{*} X Международная конференция молодых ученых и специалистов "Оптика 2017", 16–20 октября 2017 г., Санкт-Петербург, Россия

зиосцилляторов в каждом из синглетных и триплетных электронных возбужденных состояний ($S_i^*T_i$ ElExSt) разной спиновой и орбитальной природы, что проявляется в изменении их физико-химических свойств и характеристик спектров: УФ, ИК, КР, ЯМР, ЭПР, люминесценции и других. Инициируемые лазерной накачкой механизмы многоступенчатой ионизации и фрагментации в спектрах $S_i^*T_i$ ElExSt определяют структуру парамагнитных ионов и радикалов, которые участвуют как в рекомбинации, так и в формировании резонансных явлений при внутримолекулярной локализации энергии на активных группах квазиосцилляторов в парамагнитных T_iElExSt, что определяет рост колебательной температуры до T > 6000 К за время действия импульса накачки при разделении зарядов, броски электромагнитного поля и индукционного тока, формирование в предпламенной зоне при горении и взрыве детонационных волн, ионрадикалов, дырок и электронов и их рекомбинацию.

2.2. Спектральные и квантово-химические методы

Для спектральных измерений использовались приборы в ресурсном центре "Оптические и лазерные методы исследования вещества" Научного парка СПбГУ: ИК фурье-спектрометр Nicolet-8700 (Termo Scientific), спектрофотометр Lambda 1050 (PerkinElmer), спектрофлуориметр Fluorolog-3 (Horiba), КРС-спектрометр Senterra (Bruker) с длиной волны возбуждения 532 nm, а также спектрометр фурье-ЯМР (Bruker) 300 MHz в центре коллективного пользования ИОХ РАН имени Д.А. Зелинского [8,10,11]. Методика лазерных экспериментов и квантово-химических расчетов описана в работах [13–19].

2.3. Обсуждение результатов

2.3.1. Фурье-КР- и фурье-ИК-спектроскопия

В работе [11] представлены зарегистрированные ИК и КР-спектры ракетных топлив Т-1, ТС-1 и ТС-6, из которых видно, что мультиплетная структура имеет много сходных черт и обладает сходным распределением интенсивных полос (частот сигналов) в диапазоне волновых чисел (ВЧ) $\Delta v = 3800-450 \text{ cm}^{-1}$, определяемых функциональными группами — СН, –СН₂, –СН₃, –СН=СН₂ =. Для определения интенсивностей колебательных полос в спектрах ИК поглощения требуется методами *ab initio* вычислить первые и вторые производные от дипольного момента (ДМ), так же как это сделано ранее для молекул этана, пропана, бутана, пентана, гексана, изопентана и неопентана с использованием координат базисных волновых функций [20,21].

2.3.2. Индуцированный дипольный момент и поляризуемость

В работе [19] получены соотношения для расчета индуцированного дипольного момента (ИДМ) в многоатомных соединениях, для которых по сравнению с

Значения полного ДМ и его составляющих (в D) для планарной конфигурации молекулы бифенила, рассчитанных методом ЧПДП/С

Компоненты ДМ	μ_x	μ_y	μ_z	$\mu_{ ext{полн}}$
Остаточные заряды	0.157	0.001	$0.000 \\ -0.003$	0.157
Ядерная поляризация	0.068	0.001		0.068

классическими представлениями [22] в уравнения были введены полные электронные плотности на каждом *i*-м ядре в пространственной структуре, рассчитанные квантово-химическими методами ЛКАО-МО ССП КВ ЧПДП/С, значения которых определяют порядки связей в равновесных положениях квазиосцилляторов между валентно-связанными атомами, амплитуду колебаний, скорость изменения поляризуемости.

В таблице приведены рассчитанные методом ЧПДП/С значения полного и составляющих ДМ для планарной конфигурации молекулы бифенила.

Из данных таблицы видно, что вклад в ДМ плоской конфигурации бифенила дает компонента, совпадающая с направлением полносимметричного типа колебаний вдоль одинарной $\geq C - C \leq$ углерод-углеродной валентной связи между циклами. При этом по сравнению с "остаточными зарядами" в два раза снижен вклад составляющих ДМ для модели "ядерной поляризации".

3. Хроматография и хроматомассспектрометрия

Хроматомассспектрометрические исследования нефтей и ГСМ (включая криминалистические [5,22,23]) важны для химмотологии, поскольку позволили выявить в топливах и смазочных маслах изомерные молекулярные структуры *n*-C₁₇ насыщенных и ароматических углеводородов и разных N-, O-, S-гетероциклических соединений [7].

Парамагнетизм нефтей и углеводородов, ЭПРи ЯМР-спектроскопия

Парамагнетизм углеводородов обнаруживается по расщеплению линий мультиплета в измеренном ЭПР-спектре антиокислительной присадки ионол (2,6дитрет-бутил-4-метилфенол) с $g_{\phi a \kappa rop} = 2.0063$ Гс [11], что соответствует радикалу ионола (по квантовохимическим данным [9] в рядах других фенольных присадок структура ионола наименее стабильная), который возникает при отщеплении протона от –ОНгруппы (2,6-t-Bu–Ph–O[•]...H), а также формированию радикалов [•]OH, т.е. активизации процессов переноса (миграции) массы и заряда в объем раствора и дезактивации окислительных реакций [24].

Пример наличия процесса окисления смазочного масла М4з14Д, моделирующего реальные химмотологические условия (ускоренное окисление за 100 h) приведен в [11], где методом ¹НЯМР показано, что в области слабого поля при 7 m.d. начинает увеличиваться интенсивность сигналов ядер, относящихся к ароматическим протонам, при одновременном изменении мультиплетной структуры сложных перекрывающихся сигналов в структуре углеводородной основы для групп CH2 и СН при $\delta_i = (0.5-3)$ m.d. Таким образом, при окислении ГСМ происходит накопление радикальных парамагнитных форм соединений, а также перегруппировка мицеллоидных и коллоидных образований. Например, следствием изменения углеводородного и химического состава трансформаторного масла при окислении, обводнении и формировании парамагнитных комплексов, является изменение кислотного числа, тангенса диэлектрических потерь и вязкости [19].

5. Спектроскопия электронных возбужденных состояний

Из результатов работ [13,14] следует, что за время нарастания переднего фронта наносекундной длительности УФ импульса накачки в полных спектрах $S_i^*T_j$ ElExSt эффективно заселяется предионизационный квазиконтинуум ридберговских состояний. Под действием УФ кванта энергии накачки по механизму многоступенчатых переходов достигается потенциал ионизации и фрагментация структуры углеводородов происходит по качественной схеме: $(hv_i)S_0 \rightarrow S_i^* <\approx> T_1 \rightarrow T_j \approx> D_0^+ + e^-$, т. е. образуется дублетное состояние катиона D_0^+ и ионрадикальные формы и эксиплексы (с другой дискретной структурой полных спектров: дублет, D_i и квартет, Q_j ElExSt), а также дырки, поскольку в среду эмитируется целочисленный заряд e^- , участвующие в процессах рекомбинации [25].

Согласно расчетам [21], энергия диссоциации связей СН в группах CH_2 молекул нормальных парафинов практически не зависит от их срединного или концевого геометрического расположения, а также от числа атомов углерода в структуре углеводородов. Поэтому должна мало меняться реакционная способность этих связей в разных структурах углеводородов. Однако по результатам лазерных экспериментов для молекул бутана и пентана в области высоковозбужденных обертонов группы CH_3 энергия диссоциации связи CH, лежащей в плоскости скелета молекулы, меньше, чем для связей CH, лежащих вне плоскости молекулы [26], т.е. нужны дополнительные исследования.

5.1. Спектры УФ поглощения и люминесценции нефтей и углеводородов

Спектры УФ поглощения нефтей при T = 298 К практически не интерпретируемы, поскольку представляют собой бесструктурную и экспоненциально спадающую линию с максимумом от частот $(50-48) \cdot 10^3$ cm⁻¹ и до ИК диапазона спектра, для которой возможно проведение только частичной интерпретации с применением специальных методик [27–29].

Поэтому были измерены УФ спектры поглощения реактивных топлив ТС-1 и Т-6 и авиационного керосина в матрице Шпольского при температуре 77 К [11], которые показывают, что наблюдается экспоненциальное снижение молярного коэффициента экстинкции (МКЭ) от максимума при 210 nm до нуля для длин волн (500–600–800) nm. Для измеренных спектров люминесценции топлив при 77 К [11] характерно отсутствие колебательной структуры, а спектр хемилюминесценции занимает широкий спектральный диапазон $\Delta \nu = 454-612$ nm с максимумом при $\lambda_{\rm osc} = 530$ nm. Это говорит о том, что при образовании радикалов в углеводородах образуется большое число центров свечения [30].

Наблюдаемое изменение ширины спектров УФ поглощения при вымораживании топлив позволило зафиксировать момент достижения той температуры, при которой совершаются фазовые переходы, диффузные и обменные процессы, изменяется структура при комплексообразовании[17,18], а также конфигурационные перестройки при перестройках мицеллоидных и коллоидных структур. Это определяет причину изменения эксплуатационных свойств топлив и ГСМ в двигателях (изменение фракционного и химического состава, прокачиваемости и вязкости, температур помутнения, кристаллизации и замерзания), что требует дополнительных исследований [7].

Применение ИК лазеров и особенно УФ и видимого диапазонов спектра [12,13,26] приводит к необходимости учета механизмов многофотонной ионизации и многоступенчатой фотодиссоциации и фрагментации топлив, что усложняет механизмы фототермодинамических процессов (вплоть до полной атомизации горючей смеси веществ в предпламенной зоне при горении), которые могут приводить к нагаро- и лакообразованиям на поверхностях материалов [7]. При лазерном (монохроматическом) возбуждении молекул в резонансную область неоднородное уширение спектра флюоресценции вымороженного при 77 К промышленного бензина становится значительно меньше и вибронный спектр становится тонкоструктурным [26]. Это доказано присутствием в растворе бензина высокой доли 3,4-бензпирена, обладающего сильным канцерогенным (спазмолитическим и отравляющим) действием.

5.2. Квантово-химические расчеты и спектральные характеристики в рядах N-, O-, S-гетероароматических соединений

На рисунке приведены примеры расчета многоступенчатых безызлучательных многоступенчатых переходов при внутренней (ВК) и интеркомбинационной конверсии (ИКК) в полных спектрах $S_i^*T_j$ ElExSt соединений: формальдегид, 2-фенилоксазол и 2,5-дифенил-1,3-оксазол, рассчитанных методами ЛКАО-МО ССП



Полная схема электронных возбужденных состояний S_i^* и T_j ElExSt различной орбитальной структуры ($\sigma\sigma^*$, $\sigma\pi^*$, $n\pi^*$, $n\pi^*$) для многоатомных соединений: (a) формальдегид, (b) 2-фенилоксазол, (c) 2,5-дифенил-1,3-оксазол. Рассчитанны методом ЛКАО-МО ССП-расширенное-КВ ЧПДП/С. Числами на линиях указаны частоты (ν , cm⁻¹) и силы осцилляторы флюоресцентных ($f_e^{\rm fh}$), фосфоресцентных ($f_e^{\rm ph}$) и переходов в спектре наведенного накачкой триплет-триплетного поглощения ($f_e^{\rm reabs}$) между взаимодействующими электронными состояниями: $S_1^* \rightarrow S_0$, $S_1^* \rightarrow S_i^*$, $T_1 \rightarrow T_j$, $T_1 \rightarrow S_0$, а также значения матричных элементов спин-орбитального взаимодействия ($H_{\rm so}$, cm⁻¹) при безызлучательной интеркомбинационной конверсии между промежуточными верхними $S_i^* < \approx > T_d^{\alpha}$ и нижними состояниями S_1^* и T_1 ElExSt.

расширенное КВ-ЧПДП/С. Из рисунка следует, что для углеводородов сила осциллятора фосфоресцентного триплет-синглетного перехода $T_1 \rightarrow S_0$ ничтожно мала, $f_e^{\rm ph} = 1.5 \cdot 10^{-10}$ (запрет по симметрии) [12–18], а триплет-триплетных переходов $T_1 \rightarrow T_{2,...,j}$ — на одиннадцать порядков величины больше, $f_e^{\rm ph} = 0.2-2.0$.

Поскольку время жизни в парамагнитном триплетном состоянии T_1 ElExSt велико, $\tau_0^{\rm ph} = 1.5 - 8.15$ s, и наблюдаются высокие значения констант скоростей ВК и ИКК, $k_{\rm BK} \approx k_{\rm ST} \approx 10^{11} - 10^{13} \, {\rm s}^{-1}$, между высоковозбужденными состояниями $S_i^* T_j$ ElExSt, то в парамагнитных состояниях до акта испускания квантов света (или до

конца процесса релаксации в тепло решетки) формируется электронно-колебательный механизм инициирования наведенных накачкой многократных переходов $T_1 \rightarrow T_{2,...,j}$ в высокие состояния T_j ElExSt с образованием спектров триплет-триплетного поглощения в диапазоне $\Delta \nu = 15000-100000 \text{ cm}^{-1}$ [12–14]. В парамагнитных состояниях T_j ElExSt углеводородов квант энергии электронно-колебательного возбуждения делокализуется по всем углеводородным атомам в структуре [13–18], а при безызлучательной дезактивации в системах $S_i^*T_j$ ElExSt локализуется на активных промотирующих C–H-модах [17,31].



Рисунок (продолжение).

Полученные в работах [13-18] экспериментальные зависимости для рядов N-, О-, S-гетероароматических соединений величин МКЭ ($\varepsilon_{abs}(v)$) и рассчитанные методом ЧПДП/С характеристики электронноколебательных переходов $\sigma\sigma^*$ - и $\sigma\pi^*$ -, $n\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -типов (силы осцилляторов (f_e) и энергии $S_i^*T_i$ ElExSt до $\nu \approx 100000 \,\mathrm{cm^{-1}})$ показали, что в УФ диапазоне спектра существует некоторый "критический" интервал изменения длин волн 320-340 nm, выше которого спектральнофлюоресцентные (СПФлС), генерационные (ГОИ) и энергетические характеристики (СЭХС) резко меняются по нелинейному закону и могут быть получены их максимально возможные значения: относительный квантовый выход флюоресценции (КВФ) до $\gamma_{\phi\pi} = 1.0$, сечение вынужденного испускания (СВИ) $\geq 10^{-15} \, {\rm cm}^2$, минимальная пороговая плотность энергии накачки $E_{\rm lp} \leq 0/1 \, {\rm MДж/cm^2}$ (ГОИ). Ниже этого предела СПФлС резко снижаются до полного отсутствия флюоресценции и ГОИ даже при высоких значениях МКЭ в максимуме длинноволновой полосы в спектрах УФ поглощения (ДПП) $\varepsilon_{abc}(\nu^{max}) = (25-40) \cdot 10^3 \, \mathrm{M}^{-1} \mathrm{cm}^{-1}$ [17,18].

Показано, что в спектральном диапазоне 320-350 nm при увеличении числа циклов или заместителей резко снижается энергия нижних состояний S₁^{*}ElExSt $\pi\pi^*$ -типа и увеличивается энергия состояний $n\pi^*$ -типа (инверсия уровней) [13–18,31]. Также увеличение КВФ возможно при 1) определенном пространственном расположении в структуре фенил-, фурил- и тиенилбисоксазолов в делокализованных состояний $S_1^*T_1$ ElExSt *ππ***-типа наиболее симметрично расположенных активных групп квазиоцилляторов >C=C<, ≥C-C≤, ≥C-N= и >C=N, 2) направление внутримолекулярного переноса заряда и направление ДМ в ОСС и ИДМ в нижних делокализованных состояниях S_1^* и T_1 ElExSt $\pi\pi^*$ -типа совпадают, 3) сила осциллятора формируется несколькими активными группами квазиосцилляторов — с эквивалентными группами атомов (данные ЯМР [17,18]), которые наиболее сильно изменяют свои нормальные координаты (порядок связей) в делокализованных состояниях $S_1^*T_1$ ElExSt, 4) активные структурные группы квазиосцилляторов (>C-C=C<) в делокализованных $S_1^*T_1$ ElExSt вступают в электронно-колебательный квазирезонанс, при котором полносимметричные типы колебаний групп квазиосцилляторов в общемолекулярном силовом поле молекул (ЛКАО-МО ССП-КВ) максимально когерентны между собой и с квантами поля монохроматической накачки [16].

5.3. Селективный электронно-колебательный механизм разогрева, самоиндукции квазиосцилляторов и самовоспламенения углеводородов

За время действия УФ импульса накачки вследствие тысячекратных переходов $T_1 \rightarrow T_{2,...,j} \approx > T_1 \approx > \approx > T_1 \rightarrow T_{2,...,j}$, (вверх< $\approx >$ вниз по шкале энергии) в системах T_j ElExSt формируется механизм внутримолекулярной локализации энергии возбуждения на квазиосцилляторах при триплет-триплетных электронноколебательных переходах, определяющих рост колебательной температуры $T \ge 6000$ K [13].

Поэтому энергетика механизмов СЭЯВ между активными группами атомов в структуре определяет типы фотохимических реакций фрагментации и рекомбинации, разделения и переноса зарядов, формирования индукционного импульсного тока в структуре вследствие скачков индуцированного электромагнитного поля (ЭМП) [16]. В распыляемых заряженных каплях топлив при многомодовой начальной деформации их равновесной формы локализованный в центре объема заряд под действием нелинейных колебаний ЭМП совершает осцилляции возле центра масс, что приводит к генерации дипольного электромагнитного излучения [32], заселенности нижнего состояния T₁ElExSt и хемилюминесции радикалов формальдегида (рис.,а) и формила ("голубые пламена") [24]. Например, если возбуждается диапазон соседних мод от j до j + m, то интегральная интенсивность индуцированного электромагнитного излучения увеличится примерно в *m* раз, поэтому для индукционного самовоспламенения паров углеводородов требуется оптимизация параметров импульсов накачки [13,16].

Заключение

Показано, что необходимо комплексно применять оптические, лазерные, ядерно-магнитные экспериментальные и квантово-химические расчетные методы строения нефтей, нефтепродуктов и углеводородов, а также квантово-химические расчеты действия СЭЯВ при дезактивации энергии в полных спектрах S_i^* и T_j ElExSt. Это позволит установить энергетический баланс процессов образования и рекомбинации ион-радикальных форм, электронов и дырок.

В этой связи актуально применять неразрушающие образец "автоматизированные спектральные комплексы", в которых приборы связаны единой трансмиссией: фурье-ЭПР-ЭЯМР-ЭГХ-ХМС + лазерная нано- и фемтосекундная сверхчувствительная фотометрия ↔ фурье-ИК ↔ КР-спектрометры ↔ (КР + КР)-микроскоп (построение "энергетического образа" атомно-молекулярной структуры поверхности деталей) + "Искусственный интеллект". Для исследования пространственных распределений локальных температур в пламени при горении паров жидких углеводородных топлив в кислороде или воздухе при атмосферном давлении можно использовать лабораторный лазерный спектрометр когерентного антистоксова рассеяния света для термометрии газовых смесей за один лазерный импульс и горелочное устройство непрерывного действия с ламинарным диффузионным пламенем [33]. Это позволит оперативно и точно определять оптимальное соотношение компонентов ГСМ, соответствующих всем современным нормативным документам для хранения, перевозки и перекачки, а также при химмотологической экспертизе аварий и катастроф по месту дислокации техники. Уменьшив размеры спектрального комплекса, можно проводить испытания и контроль качества для выдачи Госпаспорта соответствия по атомно-молекулярной структуре ГСМ.

Список литературы

- Кондрашева Н.К., Кондрашев Д.О., Рудко В.А., Шайдулина А.А. // Химия и технология топлив и масел. 2017. Т. 2. С. 13.
- [2] Яушев Р.Г., Сафиева Р.З., Миндияров Х.Г. и др. // Химия и технология топлив и масел. 1990. № 4. С. 27.
- [3] Сагитова Ч.Х., Яушев Р.Г., Сафиева Р.З. // Химия и технология топлив и масел. 1992. № 6. С. 29.
- [4] Методы исследования нефтей и нефтепродуктов, присадок, катализаторов и адсорбентов: Сб. научн. трудов ВНИИНП. М.: Химия, 1967. 428 с.
- [5] Буряк А.К., Сердюк. Т.М. // Успехи химии. 2013. Т. 82. № 4. С. 369.
- [6] Компанец В.В., Васильева И.А. // Опт. и спектр. 2017. Т. 122. № 4. С. 635.
- [7] Серегин Е.П. // Химия и технология топлив и масел. 2008. № 4. С. 25.
- [8] Obukhov A.E. // Book of Abstracts Moscow International Symposium on Magnetism (MISM). 1–5 July 2017, Moscow. Faculty of Physics M.V. Lomonosov MSU. P. 590.
- [9] Бондалетова Л.И., Бондалетов В.Г., Веревкина О.В., Мананкова А.П. // Известия Томского политехнического университета. 2000. Т. 311. № 3. С. 111.
- [10] Обухов А.Е. // Сб. тезисов. XXV Съезд по спектроскопии. Троицк. 3–7 октября 2016. М.: ИСАН РАН, 2016. С. 248.
- [11] Обухов А.Е. // Сб. трудов X Международной конференции молодых ученых и специалистов "Оптика — 2017". Санкт-Петербург, 16–20 октября 2017 / Под ред. Беспалова В.Г., Козлова С.А. СПб: Университет ИТМО, 2017. С. 45.
- [12] Обухов А.Е. // Труды 25 ГосНИИ МО РФ. В. 57 / Под ред. Середы В.В. М.: Изд-во "Перо", 2016. С. 193.
- [13] Obukhov A.E. // Laser Phys. 1997. V. 7. P. 1102.
- [14] Obukhov. A.E. // Laser Phys. 2003. V. 3. P. 847.
- [15] Обухов А.Е. // ЖФХ. 1995. Т. 69. № 6. С. 1015.
- [16] Obukhov A.E. // Proc. SPIE. 2012. V. 8435. P. 84351.
- [17] Обухов А.Е., Беленький Л.И. // ХГС. 1998. Т. 9. С. 1181.

- [18] Обухов А.Е., Беленький Л.И. // ХГС. 1999. Т. 7. С. 948.
- [19] Обухов А.Е., Чайков Л.Л., Коваленко К.В., Кривохижа С.В., Лобанов А.Н. // Актуал. пробл. нефти и газа: сетевое издание. 2016. В. 2. № 14. http://www.oilgasjournal.ru/issue_14/anisimov.pdf
- [20] *Баранов В.И., Грибов Л.А.* // ЖПС. 2004. Т. 71. № 4. С. 421.
- [21] Грибов Л.А., Новаков И.А., Павлючко А.И., Кулаго И.О., Орлинсон Б.С. // ЖСХ. 2003. Т. 44. № 6. С. 1042.
- [22] *Купцов А.Х., Жижин Г.Н.* Фурье-спектры комбинационного рассеяния инфракрасного поглощения полимеров. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2001. 656 с.
- [23] Камаев А.В., Карлин И.П., Щербаков К.Г., Зорин Ю.В. Комплексное криминалистическое исследование пластичных смазок для автотранспортных средств. М.: ВНКЦ МВД СССР, 1991. 175 с.
- [24] Басевич В.Я., Фролов С.М. // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 9. С. 927-944.
- [25] Полетаева О.Ю., Каримова Р.И., Квятковская М.В., Мовсумзаде Э.М. // Башкирский хим. журн. 2011. Т. 18. № 4. С. 268.
- [26] Летохов В.С., Макаров А.А. // УФН. 1981. Т. 134. В. 1. С. 45.
- [27] Catalogue of Optical Spectra of Oils. University of Oldenburg, Institute of Physics, Section Marine Physics, January 2005. [Online available] http: // las.physik.uni-oldenburg.de / data / spectra/index.htm
- [28] Ахметов Б.Р., Евдокимов Н.Н., Елисеев Н.Ю. // Наука и технология углеводородов. 2002. № 3. С. 25.
- [29] Evdokimov I.N., Eliseev N.Yu., Akhmetov B.R. // J. Petr. Sci. Eng. 2003. V. 37. N 3–4. P. 145.
- [30] Васильев Р.Ф. // УФН. 1966. Т. 89. В. 3. С. 409.
- [31] Плотников В.Г. // Успехи химии. 1980. С. 327.
- [32] Ширяева С.О., Григорьев А.И., Белоножко Д.Ф., Голованов А.С. // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. В. 20. С. 65.
- [33] Кобцев В.Д., Козлов Д.Н., Кострица С.А., Смирнов В.В., Стельмах О.М., Туманов А.А. // Опт. и спектр. 2016. Т. 120. № 3. С. 519.