

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 539.1:541

Л.А. Грибов, Б.К. Новосадов

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В ОБЪЕМНЫХ
КАРБОФУЛЛЕРЕНАХ

Синтезированные в начале 90-х годов объемные сетчатые полиолефины в виде сфероидов и трубок разнообразных форм, как включающие аллотропические видоизменения углерода, так и содержащие гетероатомы, привлекают широкое внимание специалистов и неоднократно исследовались строгими (*ab initio*) и полуэмпирическими квантовохимическими методами. Наиболее совершенное соединение, в котором 60 атомов углерода образуют сферическую сетчатую оболочку, получило название бакминстерфуллерен (или кратко фуллерен) и дало название новому классу углеродных соединений сетчатого типа. Фуллерен C_{60} принадлежит к тем редким химическим структурам, которые обладают наивысшей точечной симметрией, а именно симметрией икосаэдра I_h . Структуры двух изомеров C_{60} приведены на рис. 1 и 2. Теоретические исследования имели своей целью определить главным образом либо геометрическую структуру объектов, либо их спектральные свойства. Не было, однако, попыток изучить некоторые важнейшие физические факторы, определяющие устойчивость этих соединений, и охарактеризовать особенности химической связи в них. Внешнее сходство поверхностных кольцевых структур в этих соединениях с обычными сопряженными породило распространенный взгляд о сходстве химических связей в плоских и сферических сопряженных структурах. Между тем это не так, и мы попытаемся доказать это, опираясь на совершенно универсальный подход к исследованию любых химических связей, базирующийся на теореме Гельмана — Фейнмана, из которой следует вывод о классичности действующих на ядра сил электростатического притяжения со стороны распределенного в пространстве в согласии с квантовыми законами электронного заряда [1, 2].

В равновесном состоянии кулоновское отталкивание ядер компенсируется статическим электронно-ядерным притяжением. Поэтому любая химическая связь в молекуле вне зависимости от ее типа может быть полностью охарактеризована, если изучить вклад отдельных участков общей электронной плотности в компенсирующую отталкивание ядер электронно-ядерную силу и выделить наиболее значимые в этом смысле участки. Такой подход был ранее предложен и использован в ряде работ одного из авторов этой статьи и вполне подтвердил свою эффективность [3 — 5]. В данном случае методика была несколько изменена и заключалась в следующем. Если выделить в декартовой системе координат пространства молекулы малый участок объемом dV с центром в точке с радиус-вектором \mathbf{r}_i , то количество электронного заряда в этой точке будет равно $\rho(\mathbf{r}_i)dV = \Psi^2(\mathbf{r}_i)dV$. Здесь $\rho(\mathbf{r}_i)$ есть плотность отрицательного заряда (электронного облака) в окрестности точки \mathbf{r}_i и $\Psi(\mathbf{r}_i)$ — значение электронной волновой функции в той же области. Проекция

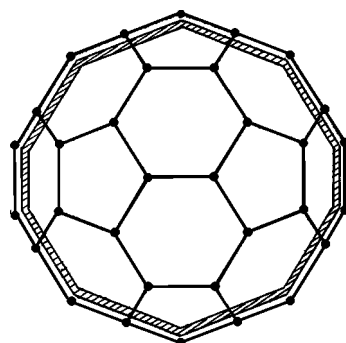


Рис. 1. Сферический изомер C_{60} .

Возле атомов, проекции которых расположены на граничной линии, показано смещение внутрь молекулы π -электронного слоя (заштрихованная

область)

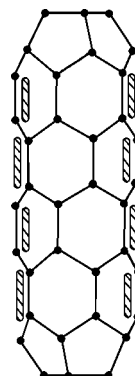


Рис. 2. Изомер C_{60} в виде "початка".

Заштрихованные области показывают смещение π -электронного облака относительно атомов молекулы, образующих боковую поверхность структуры

парциальной электронно-ядерной силы притяжения на направление силы отталкивания ядер будет иметь, очевидно, значение

$$f_{ki} = \mathbf{F}_{эл,ki} \cdot \mathbf{F}_{яд,k} / |\mathbf{F}_{яд,k}|,$$

где

$$\mathbf{F}_{эл,ki} = \rho(\mathbf{r}_i) Z_k (\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k) / |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|^3, \quad \mathbf{F}_{яд,k} = \sum Z_n Z_n (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_k) / |\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_k|^3.$$

Здесь суммирование проводится по всем номерам атомов n , кроме выбранного k ; $Z_n \mathbf{R}_n$ — заряды и радиус-векторы ядер.

Если теперь выбранную точку \mathbf{r}_i перемещать вдоль некоторого плоского сечения в пространстве молекулы, то можно построить карту распределения плотности проекций электронно-ядерных сил на заданное направление полной силы отталкивания ядер. Выбирая различные сечения и последовательно анализируя соответствующие карты, можно выделить все значимые участки электронной плотности облака молекулы, ответственные за "удержание" системы от распада. Пример построенной по описанным выше правилам карты приведен на рис. 3.

Соответствующая программа входит в комплекс программ LEV, являющийся современной версией ранее описанного комплекса СПЕКТР — СТРУКТУРА [6]. Электронные плотности вычислялись полуэмпирическим методом АМІ [7]. В данной работе изложенный выше подход применяется для выяснения физической природы факторов, приводящих к появлению устойчивой структуры изомеров сферических и вытянутых в форме "кукурузных початков" карбофуллеренов, все атомы которых расположены на замкнутых поверхностях, ограничивающих определенные объемы.

Если обратиться к простейшим структурам — симметричным сферическим фуллеренам (в качестве примера нами выбрано соединение с брутто-формулой C_{60}), то сразу можно заключить, что на каждый атом С действует сила отталкивания между ядром данного атома и ядрами других атомов С, направленная от центра сферы вдоль ее радиуса. Ясно, что сила электронно-ядерного притяжения должна быть направлена в противоположную сторону, т.е. к центру сферы. Такая стягивающая сила может возникнуть как результат совокупного действия ряда направленных от данного ядра С к другим ближайшим атомам электронно-ядерных сил, возникающих за счет действия участков электронной плотности, сконцентри-

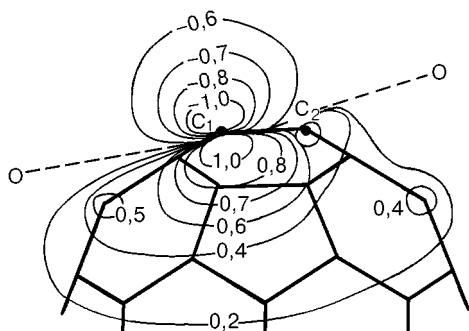


Рис. 3. Карта распределения проекций электронно-ядерных сил на направления сил межъядерного отталкивания, действующих на ядро C_1 сферического фуллерена C_{60} в сечении, которое проходит через атомы C_1 и C_2 .

Показан фрагмент сечения структуры C_{60} . Числа показывают значения на линиях эквипотенциальных проекций

рованных вдоль таких направлений. Если это так, то традиционно проводимая прямая вдоль кратчайшего расстояния между двумя атомами молекулы приобретает смысл не только геометрической (как задающей каркас молекулы) характеристики, но и физической, отвечающей наибольшей стягивающей силе между атомами (химическая связь). Если это не так, то кратчайшие расстояния между атомами не следует связывать с некоторыми реальными химическими силами, действительно препятствующими распаду молекулы.

Заметим теперь, что в крупных симметричных фуллеренах каждый атом C находится в вершине треугольной пирамиды с небольшой высотой (из-за размеров сферы), опирающейся на три ближайших к выбранному другим атома углерода. Именно из-за того, что выбранный атом C лишь незначительно выходит из плоскости, участки электронной плотности, расположенные в тонком слое сферы, проведенной через все ядра молекулы (их можно назвать σ -составляющими), не играют существенной роли в общем "связывании" сферического фуллерена. Это хорошо видно при анализе плотностей электронно-ядерных сил, вычисленных вдоль сечений, построенных на тройках атомов C , включающих данный атом и два ближайших.

Если теперь построить карту распределения электронной плотности вдоль диаметрального сечения, то легко видеть, что эта плотность в сферическом слое, образованном главным образом за счет перпендикулярных к сфере π -составляющих АО, оказывается заметно выше для внутренней сферы, чем для внешней. В результате и создается нужная направленная к центру стягивающая электронно-ядерная сила. На то, что такая ситуация вообще должна быть характерной для шарообразных молекул, было указано уже довольно давно [3]. К сожалению, на эти работы не было, по-видимому, обращено достаточного внимания. Увеличение электронной плотности внутри сферы объясняется кривизной поверхности. С ростом диаметра сферического фуллерена и, следовательно, уменьшением кривизны такое различие в плотностях шаровых слоев вне и внутри сфер должно, очевидно, уменьшаться. Сфера не только должна стать более "мягкой", но и менее стабильной. По-видимому, существует предельный диаметр сферы, при котором возникает неустойчивость данной формы и начинается процесс "деления" сферической структуры. Сильное уменьшение диаметра сферы также невозможно, так как хотя и возникает небольшой рост σ -составляющей стягивающей силы, однако это не компенсирует возрастание кулоновского отталкивания ядер. Именно поэтому стабильные объемные системы типа кубана требуют обязательного включения атомов H и образования $C-H$ связей. Это связано со слишком тесным расположением электронов в сравнительно небольшом объеме углеродного каркаса. При отталкивании электронов происходит частичное вытеснение электронной плотности наружу каркаса.

Интересно отметить, что в плоских аренах π -электронная составляющая внутри и вне колец практически одинакова, и сила, препятствующая отталкиванию ядер вдоль радиусов, формируется главным образом за счет σ -составляющих, приводящих к силам, направленным вдоль C—C-связей. Чтобы появилась значительная общая компенсирующая отталкивание ядер электронно-ядерная сила, угол между C—C-связями не должен быть очень большим. Это также приводит к выводу о том, что существование кольцевых структур большого диаметра маловероятно.

Приведенные выше рассуждения показывают, что, несмотря на кажущееся сходство структурных элементов (кольца в фуллеренах и аналогичных плоских молекулах), характер химических связей в них различный; сферические фуллерены представляют собой редкий класс соединений, само существование которых целиком определяется только объемными π -составляющими расположенного внутри сферы электронного облака (см. рис. 1).

Сходная картина химической связи наблюдается и в фуллеренах в форме "курузного початка". Однако здесь встречаются области вогнутой поверхности, где некоторые ядра за счет взаимного отталкивания стремятся сдвинуться внутрь каркаса (см. рис. 2). Этому препятствует притяжение ядер к тем участкам электронной плотности, которые находятся с внешней стороны ограничивающей объем фуллерена поверхности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гельман Г.Г. Квантовая химия. – М.; Л.: ОНТИ НКТП СССР, 1937. – 546 с.
2. Feynman R.P. // Phys. Rev. – 1939. – **56**. – P. 340.
3. Грибов Л.А., Климова Т.П., Райхштат М.М. // Докл. АН СССР. – 1978. – **243**, № 1. – С. 137 – 140.
4. Gribov L.A., Klimova T.P., Raichstat M.M. // J. Mol. Struct. – 1979. – **56**. – P. 125 – 138.
5. Gribov L.A., Raichstat M.M. // Ibid. – 1989. – **183**. – P. 121 – 133.
6. Грибов Л.А., Дементьев В.А. Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул. – М.: Наука, 1981.
7. Dewar M.J.S., Zoebisch E.G., Healy E.F., Stewart J.J.P. // J. Amer. Chem. Soc. – 1985. – **107**. – P. 3902 – 3909.

Институт геохимии и аналитической химии
им В.И. Вернадского РАН
ул. Косыгина, 19
Москва В-334, 117975

Статья поступила
8 апреля 1998 г.

УДК 541.65

Б.Н. Нарзиев, Н. Муллоев


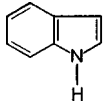
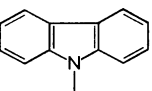
ПРОТОНОДОНОРНЫЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПИРРОЛЬНОГО РЯДА ПО ДАННЫМ ИК СПЕКТРОСКОПИИ

В работе [1] мы исследовали по ИК спектрам самоассоциацию соединений пиррольного ряда и проследили зависимость энергии образования ассоциатов от электронного строения молекулы. В настоящем сообщении исследуется протонодо-

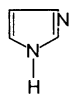
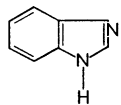
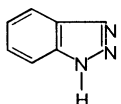
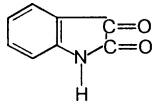
норная способность того же ряда соединений при образовании их Н-комплексов с органическими основаниями. Н-комплексы некоторых из исследованных нами молекул неоднократно изучались разными авторами: в растворах индола [2, 3], пиррола и его производных [4], пиррола, имидазола и др. [5], пиррола, индола и карбазола [6]. Наиболее полные данные о термодинамических и спектроскопических свойствах Н-комплексов в растворах трех названных соединений содержатся в работе [7]. Исследование Н-связей в растворах карбазола с некоторыми третичными аминами при различных температурах показало [8], что в бинарных смесях образуются комплексы разного состава. Влияние температуры (290—350 К) на полосы ν_{NH} индола, пиррола и карбазола в растворах (в свободном и ассоциированном состоянии молекул) изучалось также в работах [9, 10]. В данной работе по сравнению с перечисленными выше несколько расширено число производных пиррола и количество оснований.

Исследование проводилось по полосам ИК поглощения валентного колебания группы N—H, зарегистрированным на приборах Specord-75IR и Specord-M80 в интервале частот от 3700 до 2600 см^{-1} как в двойных, так и в тройных (в среде CCl_4) растворах. Найденные нами значения частот ν_{NH} (см^{-1}) молекул в свободном состоянии (в CCl_4), ν_0 и в Н-комплексах (ν_{K}), а также вычисленные по сдвигу частот ($\Delta\nu = \nu_0 - \nu_{\text{K}}$) значения энергии водородной связи (ΔH , кДж/моль) с помощью известных корреляционных соотношений [11] приведены в таблице. Полуширина полос мономеров при комнатной температуре составляет 16—22 см^{-1} . В растворах с основаниями появляются новые широкие полосы, смещенные в сторону низких частот, которые свидетельствуют об образовании Н-комплексов. В растворах в ацетонитриле и ацетоне полоса имеет простой симметричный контур, а в растворах с диметилформамидом и ДМСО в ней появляется структура, очевидно, вследствие резонанса Ферми. В последнем случае мы вместе с частотой наиболее интенсивной компоненты указываем положение центра тяжести полосы. Измеренные значения ν_0 и ν_{K} находятся в хорошем согласии с литературными данными для имидазола [5, 12, 13] и карбазола [6], хотя имеются и расхождения, обусловленные, видимо, разными способами определения положения максимума (центра) полос со структурой. На рис. 1 для примера показана эволюция спектра изатина при образовании Н-комплексов разной силы.

Значения частот исследованных систем

№ соед.	Соединение	Основание	ν_{K}	$\Delta\nu$	ΔH
1	2	3	4	5	6
I	Пиррол  $\nu_0 = 3497$	Ацетонитрил (дв.)	3410	87	9,8
		Ацетонитрил	3420	77	8,8
		Ацетон (дв.)	3390	107	11,5
		ДМФА (дв.)	3268	229	18,8
		ДМСО (дв.)	3202	295	21,6
		ДМСО	3232	265	20,5
II	Индол  $\nu_0 = 3491$	Ацетонитрил (дв.)	3379	112	11,7
		Ацетон (дв.)	3364	127	12,7
		ДМФА (дв.)	3224	267	20,4
		ДМСО (дв.)	3162	329	22,9
III	Карбазол  $\nu_0 = 3483$	Ацетонитрил	3388	95	10,5
		Ацетон	3385	98	10,8
		ДМФА	3322	161	15,1
		ДМСО	3263	220	18,4

О к о н ч а н и е т а б л и ц ы

1	2	3	4	5	6
IV	Имидазол  $\nu_0 = 3478$	Ацетонитрил	3364	114	12,0
		Ацетон	3360	118	12,3
		ДМФА	3274	204	17,6
		ДМСО	3206	272	20,7
V	Бензоимидазол  $\nu_0 = 3478$	Ацетонитрил	3362	116	12,2
		Ацетон	3360	118	12,3
		Ацетон (дв.)	3290	188	15,7
		ДМФА	3265	213	18,0
		ДМСО	3196	282	21,2
VI	Бензотриазол  $\nu_0 = 3462$	Ацетонитрил	3283	179	15,2
		Ацетон	3234	228	18,7
		Ацетон (дв.)	3220	242	19,4
		ДМФА	3144	318	23,7
		ДМСО	3072	390	25,2
		ДМСО	3034 ц.т.	428	26,5
VII	Изатин  $\nu_0 = 3444$	Ацетонитрил	3300	144	14,0
		Ацетон	3266	178	16,1
		Ацетон (дв.)	3258	186	16,6
		ДМФА	3184	260	20,1
		ДМСО	3085	359	24,2
		ДМСО	3048 ц.т.	396	25,4

П р и м е ч а н и е. дв. — двойная смесь, ц.т. — по "центру тяжести" полосы.

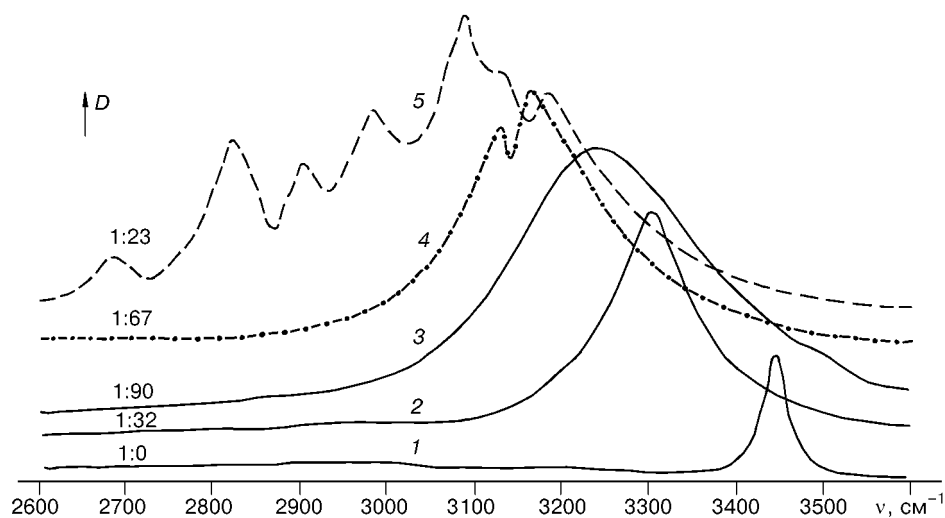


Рис. 1. Строение валентной полосы ν_{NH} изатина в растворах: CCl_4 (1), ацетонитрила (2), ацетона (3), ДМФА (4) и ДМСО (5) в среде CCl_4 .

Слева от полос указано соотношение концентраций молекул изатина и акцептора протона

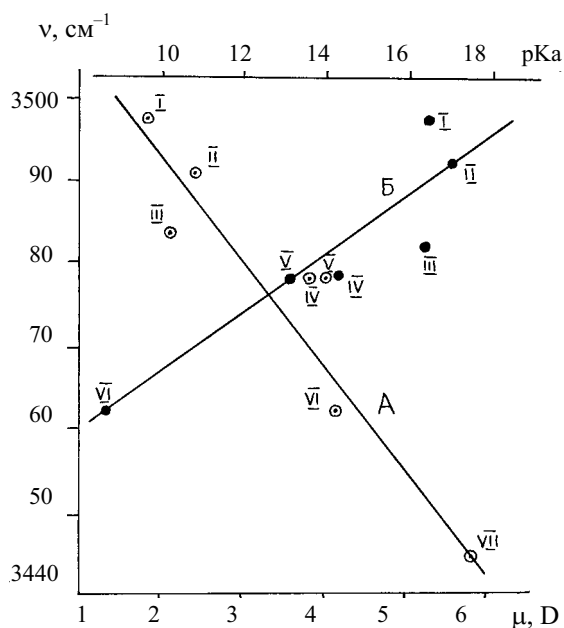


Рис. 2. Корреляция частоты валентных колебаний ν_0 свободных N—H-групп с величинами дипольного момента (А) и показателя кислотности (Б). Номера соединений соответствуют таблице

Приведенные в таблице частоты ν_0 свободных молекул хорошо коррелируют со значениями дипольного момента и показателя кислотности молекул (рис. 2), демонстрируя изменение электронной плотности на группе N—H под влиянием заместителей. Как следует из таблицы, низкочастотное смещение полосы ν_{NH} при взаимодействии со всеми изученными основаниями

увеличивается в следующем порядке: III < IV < V ≤ I < II < VII < VI. В этом же порядке, следовательно, увеличивается протонно-донорная способность наших соединений, т.е. наиболее слабой кислотой является карбазол, а наиболее сильной — бензотриазол. Самоассоциация наших соединений, изучавшаяся в [1], определяется как донорной, так и акцепторной способностью молекул. Поэтому сдвиг полосы увеличивается при этом совершенно в другом порядке, чем указанный выше. Так, наибольший сдвиг (600 cm^{-1}) наблюдался при самоассоциации имидазола. Ясно, что демонстрируемое им сильное межмолекулярное взаимодействие обусловлено сильной протонно-акцепторной способностью имидазола, поскольку по данным таблицы он весьма слабый донор. Это еще раз доказывает тезис, высказанный в [1], что все изученные нами молекулы являются слабыми донорами, но очень сильными акцепторами протона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нарзиев Б.Н., Муллоев Н. // Журн. структур. химии. – 1996. – **37**, № 1. – С. 167 – 171.
2. Куркчи Г.А. // Журн. прикл. спектроскопии. – 1967. – **6**, № 6. – С. 829.
3. Fritzsche H. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. – 1964. – **68**, N 5. – S. 459 – 468.
4. Мирошниченко Л.О., Евстигнеева Р.П., Преображенский Н.А. // Журн. общ. химии. – 1963. – **33**, № 9. – С. 2885.
5. Limage M.H., Lantie A., Novak A. // C. R. Acad. Sci. – 1975. – **280B**, N 19. – P. 601.
6. Fuson M., Josien M.L., a.o. // J. Chem. Phys. – 1952. – **20**, N 1. – P. 145.
7. Spencer J.N., Gleim J.E., Blevins C.H., a.o. // J. Phys. Chem. – 1979. – **83**, N 20. – P. 2615 – 2621.
8. Jamroz M.G., Dobrowolski J.G., Potaczek J. // J. Mol. Struct. – 1990. – **219**. – P. 239.
9. Borisenko V.E., Gruzdeva S.A., Rodina I.N. // J. Mol. Liq. – 1990. – **45**, N 1–2. – P. 101.
10. Borisenko V.E., Blinkova G.Y., Osipova L.L., Zavjalova Y.A. // Ibid. – 1996. – **70**, N 1. – P. 31 – 54.
11. Коробков В.С. // Журн. прикл. спектроскопии. – 1973. – **19**, № 6. – С. 1125 – 1127.
12. Куркчи Г.А., Иогансен А.В. // Журн. физ. химии. – 1991. – **65**, № 5. – С. 1240.

13. Wolff H., Müller H., Müller H. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. – 1974. – 78, N 11. – S. 1241 – 1244.

*Таджикский государственный университет
Душанбе*

*Статья поступила
11 сентября 1997 г.*

УДК 539.2.539.216

**А.К. Гутаковский, Л.Д. Покровский, С.М. Репинский,
Л.Л. Свешникова**

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ НАНОКЛАСТЕРОВ СУЛЬФИДОВ КАДМИЯ И СВИНЦА
В МАТРИЦЕ ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА — БЛОДЖЕТТ**

Полупроводниковые материалы в виде нанокластеров, распределенных в органической или силикатной матрице, вызывают повышенный интерес у исследователей, работающих в области нанoeлектроники и нелинейной оптики. Такими материалами являются халькогениды кадмия, цинка, свинца и ртути в силикатном стекле или в пленке Ленгмюра — Блоджетт (ЛБ) жирных кислот [1 — 3].

Проблема исследования закономерностей химического модифицирования мультимолекулярных слоев ЛБ принципиально важна в сфере создания организованных молекулярных ансамблей как новых неклассических объектов физики низкоразмерных систем и функциональных устройств молекулярной электроники и сенсорной техники [4].

Образование сульфидов свинца, цинка и кадмия в виде кластеров нанодисперсных размеров при взаимодействии пленок бегенатов этих металлов с газообразным сероводородом установлено в работе [5], в которой был исследован процесс сульфидирования пленок бегенатов в зависимости от температуры и давления сероводорода.

В настоящей работе исследована структура образующихся сульфидов. Установлено образование нанокластеров, определен их размер и концентрация в пленке.

Методика эксперимента. Пленки бегенатов кадмия и свинца получали по методу Ленгмюра — Блоджетт. Для создания монослоев на поверхности жидкости использовались растворы бегеновой кислоты в гексане, в качестве субфазы — растворы хлорида кадмия и ацетата свинца с концентрацией $3 — 5 \cdot 10^{-4}$ М, pH 7,0. Перенос монослоев осуществляли при поверхностном давлении 30 — 35 мН/м и температуре 22 — 23 °С. Сульфидирование пленок проводили при давлении H_2S 50 — 100 Торр, температуре 20 — 50 °С, время сульфидирования составляло 1 — 3 ч.

Для изучения микроморфологии и структуры нанокластеров использовали высокоразрешающую электронную микроскопию (ВРЭМ), метод микродифракции в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) обычного разрешения и дифракцию электронов на электронно-оптической установке EF-Z4 при 50 — 65 кэВ на отражение и на просвет.

Исследования проведены на электронном микроскопе JEM-400EX (JEOL) с ускоряющим напряжением 400 кэВ и разрешающей способностью по точкам 0,165 нм. Так как применение общепринятой методики микродифракции в ПЭМ приводит к разрушению структуры пленок Ленгмюра — Блоджетт под действием

электронного луча, обнаружение кристаллической структуры CdS, PbS в образцах осуществлялось методом микродифракции без наблюдения микроструктуры пленок. Это и позволило получить снимки с дифракционными данными от кристаллических образований. Для улучшения условий визуализации наночастиц в качестве несущей основы для пленок Ленгмюра — Блоджетт использовались пленки из коллодия или формвара толщиной 100 нм, приготовленные на стандартных предметных медных сеточках с диаметром отверстий 100 мкм. В процессе приготовления коллодиевых или формваровых пленок в них формировались отверстия со средним размером 50 нм, которые в дальнейшем были затянуты пленкой ЛБ. Именно эти области объекта изучались с помощью ВРЭМ. Для электронографии на отражение пленки наносили на полированные пластины монокристаллического кремния. Исследовались пленки бегенатов кадмия и свинца, содержащие 20 — 30 монослоев, что соответствовало толщине пленки 60 — 90 нм, до и после сульфидирования. Контроль полноты сульфидирования проводили по ИК спектрам.

Экспериментальные результаты. По дифракции электронов пленки бегената кадмия характеризуются четкой картиной пластинчатой текстуры (рис. 1). Решетка гексагональная с осью c , близкой в среднем к нормали к подложке. При сканировании по пленке отмечается изменение наклона оси c порядка 10° . Из электронограмм определены параметры гексагональной решетки кристалла: $a = 4,8 \text{ \AA}$, $c = n7,5 \text{ \AA}$, где n — целое число. Съемка по методу "косой" текстуры позволила обнаружить структурную периодичность вдоль оси c составляет (2,2 — 2,5 \AA), что, по-видимому, связано с периодичностью в расположении атомов углерода в алифатических цепях. Кристаллическая структура бегената свинца в основном аналогична структуре бегената кадмия. Межплоскостные расстояния в пределах экспериментальной ошибки совпадают, однако периодичность вдоль оси c составляет 5,5 — 6,0 \AA .

После сульфидирования пленок CdBh_2 и PbBh_2 дифракционная картина при съемке на отражение существенно не изменяется, следует отметить только исчезновение слоевых линий при "косой" съемке. Для обнаружения сульфидов кадмия и свинца в пленках и идентификации их структуры был использован метод электронной микроскопии и микродифракции на просвет.

ВРЭМ исследования показали, что пленки бегенатов, судя по дифракционным картинам, имеют в плоскости пленки упорядоченную структуру с осью симметрии 6-го порядка. При высокой энергии электронов ЛБ пленки радиационно слабо устойчивы: электронное облучение вызывает аморфизацию материала. Точечные рефлексы на дифракционной картине исчезают под воздействием электронного пучка за время, меньшее 1 с. Уменьшение энергии электронов до 200 кэВ картину не стабилизирует.

На фоне аморфной структуры ВРЭМ выявляет в пленках области с кристаллическим строением (рис. 2, 3). Средние размеры этих областей составляют 4 нм для пленок бегената свинца (разброс размеров от 2 до 6 нм) и 3 нм для пленок бегената кадмия (разброс размеров от 1,5 до 5 нм), а плотность распределения таких областей по площади пленки составляет $2 \cdot 10^{12}$ и $1 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$

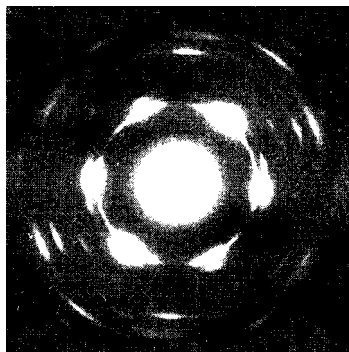


Рис. 1. Электронограмма пленки бегената кадмия (20 монослоев)

соответственно. Визуализируемые на рис. 2 плоскости кристаллической решетки имеют межплоскостное расстояние 0,3 нм и соответствуют кристаллографическим плоскостям $\{200\}$ PbS, имеющего кубическую структуру типа NaCl (пространственная группа $Fm\bar{3}m$). Анализ межплоскостных расстояний, определенных из дифракционных картин от пленок с сульфидом свинца, подтверждает наличие кубической модификации PbS. При этом отсутствие на дифракционной картине кольца, соответствующего дифракции от плоскостей $\{111\}$, позволяет заключить, что набор формирующихся кристаллографических ориентаций частиц сульфида свинца соответствует текстуре с осью либо (111), либо (100). В пользу текстуры с осью (100) свидетельствует факт визуализации на ВРЭМ — изображениях кристаллографических плоскостей $\{200\}$. Для текстуры с осью (111) их наблюдение было бы невозможно.

Исследование пленок бегената свинца после сульфидирования методом микродифракции позволило выявить поликристаллическую фазу с размером кристаллитов менее 10 нм, о чем свидетельствует достаточно сильное размытие колец на картинах микродифракции. Экспериментальные значения межплоскостных расстояний, приведенные в табл. 1, достаточно хорошо соответствуют табличным для кубической модификации PbS.

В пленках бегената кадмия после сульфидирования плоскости кристаллической решетки характеризуются расстоянием 0,33 нм, что может соответствовать либо плоскостям $\{111\}$ CdS, имеющего кубическую структуру типа сфалерита (пространственная группа $F\bar{4}3m$), либо плоскостям $\{111\}$ CdS, имеющего гексагональную структуру типа вюрцита (пространственная группа $C6mc$). Более однозначный ответ может дать анализ микродифракционных картин. В режиме микродифракции была получена дифракционная картина, характерная для мелкодисперсного поликристалла. Межплоскостные расстояния, определенные из дифракционной картины, приведены в табл. 2. Совпадение экспериментальных значений межплоскостных расстояний с табличными для гексагональной формы CdS позволяет утверждать, что наблюдаемые кристаллы имеют гексагональную структуру.

Таким образом, в результате проведенного исследования установлено, что при сульфидировании бегенатов кадмия и свинца в пленках образуются кластеры сульфида кадмия гексагональной, а сульфида свинца — кубической модификации. Средний размер кластера CdS — 3 нм, PbS — 4 нм. Концентрация их в пленках составляет 10^{11} – 10^{12} см⁻².

Структурные исследования выполнены в рамках программы ФТНС Министерства науки России (проект № 3-011/4) и при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 98-03-32375).

Т а б л и ц а 1

Межплоскостные расстояния PbS

<i>I</i> линии	$d_{\text{эксп}}, \text{Å}$	<i>I</i>	<i>hkl</i>	$d_{\text{табл}}, \text{Å}$ PbS (куб.) $a = 5,935 \text{ Å}$
с.	3,43	с.	111	3,426
с.	3,0	о. с.	002	2,967
Точечная	2,45			
сл.	2,10	ср.	022	2,098
оч. сл.	1,85	ср.	113	1,789
оч. сл.		сл.	222	1,713

П р и м е ч а н и е. Сл. — слабая, с. — сильная, оч. сл. — очень слабая, о. с. — очень сильная, ср. — средняя.

Т а б л и ц а 2

Межплоскостные расстояния CdS

<i>I</i>	$d_{\text{эксп}}, \text{Å}$	<i>I</i>	<i>hkl</i>	$d_{\text{табл}}, \text{Å}$			
				CdS (гекс.) $a = 4,139 \text{ Å}$, $c = 6,704 \text{ Å}$	CdS (куб.) $a = 5,832 \text{ Å}$		
с.	3,584	с.	010	3,58	о.с.	111	3,36
		с.	002	3,36			
		о.с.	011	3,16			
ср.	2,45	ср.	012	2,45	ср.	002	2,90
ср.	2,07	ср.	110	2,07	ос.	022	2,06
сл.	1,195	ср.	030	1,195	ср.	224	1,189

См. примечание к табл. 1.

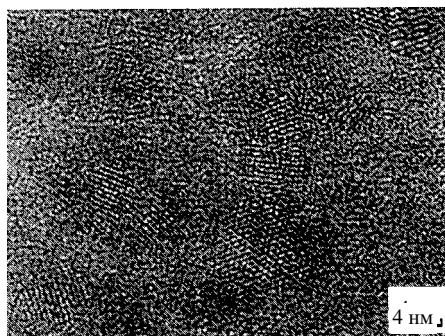


Рис. 2. ВРЭМ изображение нанокристаллов сульфида свинца

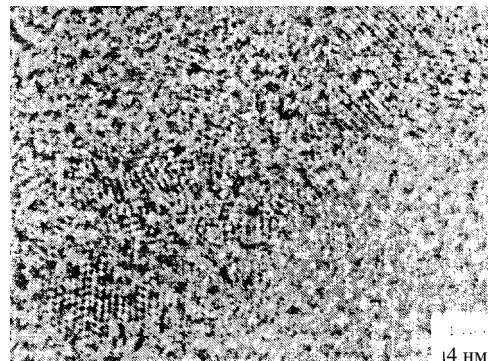


Рис. 3. ВРЭМ изображение нанокристаллов сульфида кадмия

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhao X., Xu S., Fendler J.H. // *Langmuir*. – 1991. – 7. – P. 520 – 525.
2. Koton N.A., Meldrum F.C., Wu C., Fendler J.H. // *J. Phys. Chem.* – 1994. – 98. – P. 2735 – 2738.
3. Facci P., Erokhin V., Tronin A., Nicolini C. // *Ibid.* – 1994. – 98. – P. 13323 – 13327.
4. Репинский С.М. // *Журн. структур. химии*. – 1993. – 34, № 6. – С. 86 – 89.
5. Репинский С.М., Свешикова Л.Л., Хапов Ю.И. // *Журн. физ. химии*. – 1998. – 72. – С. 829 – 832.
6. Вайнштейн Б.К. Дифракция рентгеновских лучей на цепных молекулах – М.: Изд-во АН СССР, 1963. – С. 55.

Институт физики полупроводников СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 13
Новосибирск 630090

Статья поступила
16 апреля 1998 г.

УДК 541.49+537.737

Г.В. Романенко, З.А. Савельева, С.В. Ларионов

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА НИТРАТА ЦИНКА(II)
С ТИОСЕМИКАРБАЗИДОМ $[Zn(NH_2NHC(=S)NH_2)](NO_3)_2$

Недавно предложен новый метод синтеза сульфидов металлов, основанный на горении предшественников — комплексов нитратов металлов с энергетически серосодержащими лигандами, координация которых обеспечивает образование связи металл — сера во внутренней координационной сфере комплекса [1]. В качестве предшественника CdS был использован комплекс нитрата кадмия(II) с производным гидразина — тиосемикарбазидом $NH_2NHC(=S)NH_2$ (далее ТСК). В связи с предварительными данными, указывающими на перспективность $Zn(ТСК)_2(NO_3)_2$ в качестве предшественника ZnS [1], мы изучили кристаллическую и молекулярную структуру этого соединения.

Экспериментальная часть. Комплекс $Zn(ТСК)_2(NO_3)_2$ выделен из водного раствора по методике [2] при исходной концентрации $C_{Zn} \approx 0,2$ моль/л, идентифицирован анализом на Zn, данными ИК спектроскопии. Монокристаллы выращены из смеси маточного раствора с этанолом (соотношение 1:1) при испарении при комнатной температуре.

Бесцветный кристалл $Zn(ТСК)_2(NO_3)_2$ в форме квадратной призмы размерами $0,46 \times 0,18 \times 0,26$ мм был использован для получения массива экспериментальных данных (автоматический дифрактометр САD-4, MoK_{α} -излучение, $T = 293(2)$ К, $2,94 \leq 2\theta \leq 24,97^\circ$, 980 независимых I_{hkl} из 1034 измеренных, $R_{инт} = 0,0157$). Параметры моноклинной элементарной ячейки уточнены по 22 отражениям в области $10 - 15^\circ$ по θ : $a = 11,157(2)$, $b = 7,593(1)$, $c = 14,161(3)$ Å, $\beta = 102,08(1)^\circ$, $V = 1173,0(3)$ Å³, пр.гр. $C2/c$, $Z = 4$, $d_{изм} = 2,104$ г/см³, $\mu(MoK_{\alpha}) = 2,491$ мм⁻¹. Структура

Т а б л и ц а 1

Позиционные ($\times 10^4$) эквивалентные тепловые параметры атомов
(Å² $\times 10^3$, $U_{экр} = 1/3(U_{11}+U_{22}+U_{33})$) в структуре $[Zn(ТСК)_2](NO_3)_2$

Атом	x	y	z	$U_{экр}$
Zn	0	3318(1)	2500	30(1)
S	-558(1)	2158(1)	3818(1)	27(1)
C	621(2)	3090(3)	4639(2)	22(1)
N(11)	732(2)	2726(3)	5563(1)	31(1)
H(111)	230(20)	2050(30)	5708(18)	31(7)
H(112)	1290(20)	3140(30)	5928(18)	27(7)
N(12)	1442(2)	4178(3)	4397(1)	27(1)
H(121)	1930(20)	4620(30)	4779(17)	24(7)
N(13)	1395(2)	4673(3)	3426(1)	29(1)
H(131)	1300(20)	5730(40)	3357(18)	36(8)
H(132)	2090(30)	4330(40)	3267(19)	48(8)
N(1)	3247(2)	5679(2)	6674(1)	25(1)
O(1)	3313(2)	6051(2)	5829(1)	38(1)
O(2)	3626(2)	6719(2)	7337(1)	45(1)
O(3)	2790(2)	4241(2)	6858(1)	38(1)

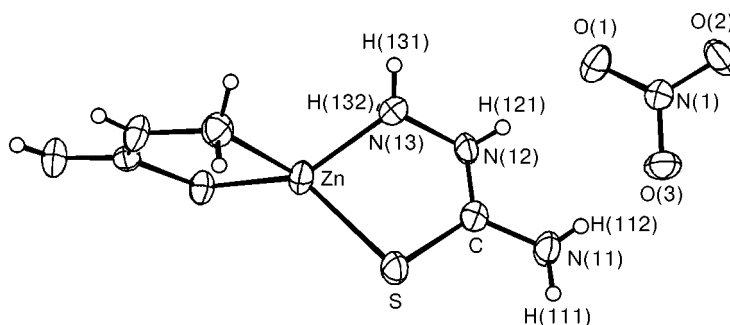


Рис. 1. Структура ионов и нумерация атомов в структуре $[\text{Zn}(\text{TCK})_2](\text{NO}_3)_2$

решена по программе автоматического анализа функции Паттерсона и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Положения атомов Н, определенные из разностного синтеза электронной плотности, уточнены в изотропном приближении совместно с неводородными атомами. Окончательные значения R -факторов равны: $R_1 = 0,0202$, $wR_2 = 0,0484$ ($I > 2\sigma(I)$), $R_1 = 0,0230$, $wR_2 = 0,0491$ (по всем I_{hkl}), $GOOF = 0,990$. Координаты атомов приведены в табл. 1.

Описание структуры. Структура комплекса $\text{Zn}(\text{TCK})_2(\text{NO}_3)_2$ образована ионами NO_3^- и $[\text{Zn}(\text{TCK})_2]^{2+}$, в которых атом Zn имеет тетраэдрическое окружение из атомов N аминогрупп гидразиновых фрагментов и атомов S групп C=S двух молекул TCK, связанных между собой осью второго порядка (рис. 1). Длины связей Zn—N, Zn—S и хелатный угол NZnS равны 2,085(2), 2,2658(7) Å и 88,36(6)° соответственно. Хелатные циклы ZnN_2CS практически плоские с максимальным отклонением атомов 0,04 Å. Длины связей C—S и C—N во фрагменте SCN_2 , как и N—O в NO_3^- -группе (табл. 2), являются промежуточными между длинами двойных и одинарных связей (соответственно для C—N 1,28(1) и 1,49(1) Å и C—S 1,68(2) и 1,81(1) Å, N—O 1,39(1) Å) [3].

В структуре ионы располагаются слоями, параллельными (100), причем слои катионов разделены двойными слоями анионов (рис. 2). Помимо электростатических сил катионы связаны между собой водородными связями (табл. 3), образованными атомами кислорода анионов NO_3^- с amino- и имино-группами TCK. Два атома водорода — H(112) и H(132) — образуют "вилочковые" Н-связи, т.е. одновременно с двумя различными атомами O.

Анализ строения комплексов переходных металлов с TCK состава $\text{M}(\text{TCK})_2\text{X}_2$, данные по которым имеются в Кембриджской базе кристаллоструктурных данных, показал, что практически во всех соединениях (как молекулярного, так и полимерного строения) атом металла имеет *транс*-октаэдрическое окружение (КЧ М = 6). Исследованное соединение $[\text{Zn}(\text{TCK})_2](\text{NO}_3)_2$ является первым примером тетраэдрических комплексов ионного типа с TCK, выступающим в роли бидентатно-циклического лиганда.

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований (грант № 96-07-89187), сделавший возможным использование Кембриджской базы кристаллоструктурных данных (версия октября 1997 г.).

Т а б л и ц а 2

Длины связей и валентные углы в $[\text{Zn}(\text{TCK})_2](\text{NO}_3)_2$

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град}$
Zn—N(13)	2,085(2)	N(13)—Zn—N(13)#1*	120,86(13)
Zn—S	2,2658(7)	N(13)—Zn—S	88,36(6)
S—C	1,715(2)	N(13)—Zn—S#1	114,35(6)
C—N(11)	1,319(3)	S—Zn—S#1	134,25(4)
C—N(12)	1,330(3)	C—S—Zn	95,37(8)
N(11)—H(111)	0,82(3)	N(11)—C—N(12)	117,3(2)
N(11)—H(112)	0,79(3)	N(11)—C—S	119,02(19)
N(12)—N(13)	1,416(3)	N(12)—C—S	123,65(16)
N(12)—H(121)	0,76(2)	C—N(11)—H(111)	117,0(18)
N(13)—H(131)	0,81(3)	C—N(11)—H(112)	117,7(18)
N(13)—H(132)	0,89(3)	H(111)—N(11)—H(112)	125(3)
N(1)—O(2)	1,233(2)	C—N(12)—N(13)	121,82(19)
N(1)—O(1)	1,247(2)	C—N(12)—H(121)	121,1(18)
N(1)—O(3)	1,255(2)	N(13)—N(12)—H(121)	116,9(18)
		N(12)—N(13)—Zn	110,52(14)
		N(12)—N(13)—H(131)	110,9(18)
		Zn—N(13)—H(131)	110,6(18)
		N(12)—N(13)—H(132)	108,1(17)
		Zn—N(13)—H(132)	105,7(17)
		H(131)—N(13)—H(132)	111(3)
		O(2)—N(1)—O(1)	120,4(2)
		O(2)—N(1)—O(3)	119,26(19)
		O(1)—N(1)—O(3)	120,31(19)

* Код операции симметрии #1 $-x, y, -z+1/2$.

Т а б л и ц а 3

Параметры водородных связей в структуре $[\text{Zn}(\text{TCK})_2](\text{NO}_3)_2$

D—H...A	$d(\text{D—H}), \text{Å}$	$d(\text{H...A}), \text{Å}$	$d(\text{D...A}), \text{Å}$	$\angle \text{DHA}, \text{град}$
N(11)—H(111)...O(1)#2*	0,82(3)	2,31(3)	3,077(3)	157(2)
N(11)—H(112)...O(3)	0,79(3)	2,08(3)	2,863(3)	178(2)
N(11)—H(112)...O(2)#5	0,79(3)	2,67(2)	3,008(3)	108(2)
N(12)—H(121)...O(1)	0,76(2)	2,20(2)	2,953(3)	176(2)
N(13)—H(131)...O(2)#3	0,81(3)	2,18(3)	2,943(3)	156(2)
N(13)—H(132)...O(2)#4	0,89(3)	2,50(3)	3,361(3)	163(2)
N(13)—H(132)...O(3)#4	0,89(3)	2,53(3)	3,079(3)	120(2)

* Коды операций симметрии: #2 $x-1/2, y-1/2, z$; #3 $-x+1/2, -y+3/2, -z+1$; #4 $x, -y+1, z-1/2$; #5 $-x+1/2, y-1/2, -z+3/2$.

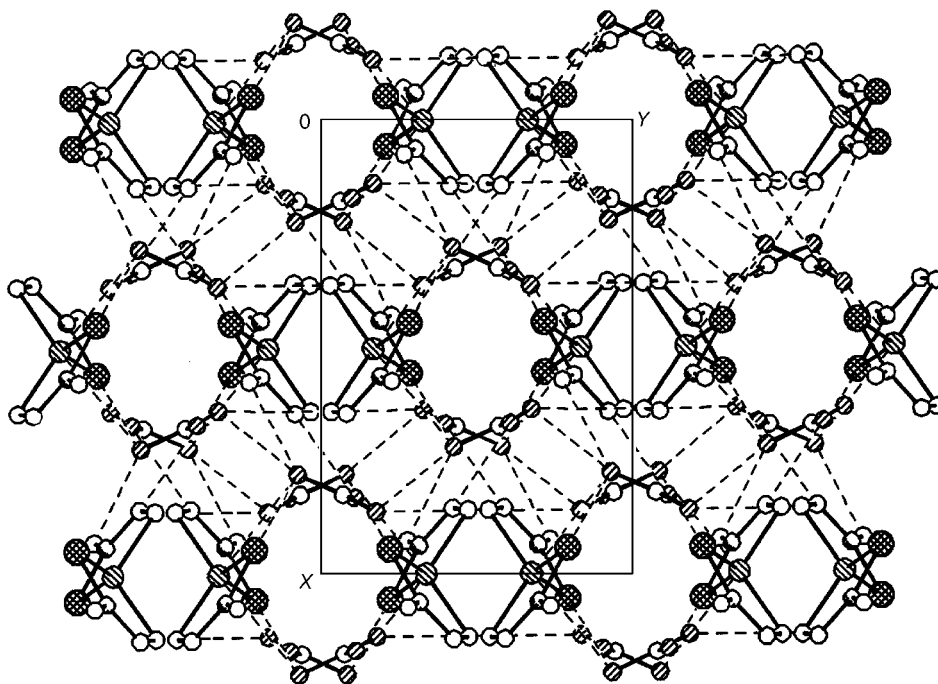


Рис. 2. Проекция кристаллической структуры $[\text{Zn}(\text{TSC})_2](\text{NO}_3)_2$ на плоскость (001)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тухтаев Р.К., Гаврилов А.И., Савельева З.А. и др. // Докл. РАН. – 1997. – 355, № 5. – С. 646 – 648.
2. Mahadevappa D.S., Ananda Murthy S. // Austr. J. Chem. – 1972. – 25, N 7. – P. 1565 – 1568.
3. Allen F.H., Kennard O., Watson D.G. et al. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. II. – 1987. – P. S1 – S19.

Институт неорганической химии СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 3
Новосибирск 630090
E-mail: borisov@che.nsk.su

Статья поступила
6 апреля 1998 г.

УДК 539.193/194

Р.В. Галеев, Л.Н. Гундерова, А.Х. Мамлеев, Н.М. Поздеев

УТОЧНЕННАЯ r_s -СТРУКТУРА КОЛЬЦА МОЛЕКУЛЫ ТЕТРАГИДРОСЕЛЕНОФЕНА ($\text{C}_4\text{H}_8\text{Se}$)

Ранее [1] была найдена r_s -структура кольца молекулы тетрагидроселенофена основного изотопного состава по экспериментальным частотам переходов между нижними вращательными уровнями энергии ($J \leq 4$). Затем в работе [2] получена

структура кольца молекулы тетрагидроселенофена $-\alpha D_4$ (с замещением атомов водорода в α -положении на атомы дейтерия). В ней были использованы значительно расширенные (по сравнению с [1]) наборы экспериментальных частот вращательных переходов. Для их описания помимо вращательных постоянных потребовались квартичные константы центробежного искажения. Структурные параметры молекул дейтерированного тетрагидроселенофена $-\alpha D_4$ и основного изотопного состава в пределах экспериментальных погрешностей совпадают, за исключением длины углерод-углеродной связи $\alpha C - \beta C$. Расхождение полученных длин $\alpha C - \beta C$ составляет значительную величину — $0,014 \text{ \AA}$. В [2] было предположено, что возможной причиной такого расхождения является погрешность в определении малых координат [3] атомов углерода в α -положении из-за изменения вклада нулевых колебаний кольца при дейтерировании. Другой причиной расхождения структурных параметров в [1, 2] может быть плохая обусловленность систем уравнений, решаемых при вычислении молекулярных констант.

Было решено расширить наборы идентифицированных вращательных переходов молекул тетрагидроселенофена основного изотопного состава и с изотопозамещениями ^{-78}Se , $^{-\alpha^{13}\text{C}}$, $^{-\beta^{13}\text{C}}$ с целью повышения точности определения молекулярных констант и получения более достоверных статистических оценок точности геометрических параметров молекулы. В [4] приведены списки полученных экспериментальных значений частот вращательных переходов. Используемые для решения обратных спектральных задач наборы переходов аналогичны наборам работы [2], диапазон частот $19 - 48 \text{ ГГц}$, $J \leq 40$. В результате решения обратных спектральных задач получены вращательные постоянные, главные моменты инерции молекул и квартичные константы центробежного искажения молекулы основного изотопного состава. Значения квартичных констант центробежного искажения молекул неосновного изотопного состава при решении обратных спектральных задач были фиксированы и приняты равными константам молекулы основного изотопного состава. По найденным главным моментам инерции молекул различного изотопного состава (табл. 1) вычислены изотопозамещенные координаты атомов кольца тетрагидроселенофена в системе главных моментов инерции молекулы основного изотопного состава. Найденные координаты атомов были использованы для определения геометрических параметров кольца тетрагидроселенофена,

Т а б л и ц а 1

Вращательные постоянные A, B, C (МГц), главные моменты инерции I_a, I_b, I_c (а.е.м. \AA^2) четырех молекул тетрагидроселенофена разного изотопного состава

Параметр	$^{12}\text{C}_4\text{H}_8^{80}\text{Se}$	$^{12}\text{C}_4\text{H}_8^{78}\text{Se}$	$\alpha^{13}\text{C}-^{12}\text{C}_3\text{H}_8^{80}\text{Se}$	$\beta^{13}\text{C}-^{12}\text{C}_3\text{H}_8^{80}\text{Se}$
A	5732,0888(13)	5732,070(20)	5609,580(48)	5695,965(23)
B	2824,4341(5)	2847,882(1)	2819,579(3)	2770,730(1)
C	2040,5280(4)	2052,742(1)	2022,605(3)	2009,173(1)
I_a	88,16666(2)	88,1669(3)	90,0921(8)	88,7258(4)
I_b	178,93110(3)	177,4579(1)	179,2392(2)	182,3993(1)
I_c	247,67075(4)	246,1971(1)	249,8654(4)	251,5359(1)
N	61	14	16	17
σ	0,03	0,02	0,05	0,03

П р и м е ч а н и е: N — число частот, использованных при решении обратной задачи; σ — стандартное отклонение частот (МГц). Константы центробежного искажения молекулы основного изотопного состава равны: $\Delta_J = 0,4026(7)$, $\Delta_{JK} = -0,019(5)$, $\Delta_K = 1,481(10)$, $\delta_J = 0,1106(3)$, $\delta_K = 0,486(4)$ (КГц).

Т а б л и ц а 2

Структурные параметры кольца молекулы тетрагидроселенофена, полученные в настоящей работе и в работах [2] и [1]

Параметр	$^{12}\text{C}_4\text{H}_8^{80}\text{Se}$	$\alpha\text{D}_4\text{-}^{12}\text{C}_4\text{H}_8^{80}\text{Se}$ [2]	$^{12}\text{C}_4\text{H}_8^{80}\text{Se}$ [1]
C—Se	1,9639(4)	1,9630(5)	1,963(2)
C ₂ —C ₃	1,5344(6)	1,5346(10)	1,549(3)
C ₃ —C ₄	1,5245(4)	1,5240(8)	1,527(2)
∠CSeC	90,32°(3)	90,33°(3)	90,73°(12)
∠SeCC	105,50°(4)	105,51°(5)	104,97°(12)
∠CCC	107,66°(4)	107,64°(7)	106,87°(20)
∠φ	28,15°(7)	28,19°(14)	29,73°(23)

П р и м е ч а н и е. ∠φ — двугранный угол между плоскостями C₅SeC₂ и C₃SeC₄ (угол скручивания кольца). Длины связей даны в Å.

имеющего конформацию с симметрией C₂. Полученные результаты помещены в табл. 2. Там же для сравнения приведены данные ранней работы [1] и результаты определения геометрии кольца [2] дейтерированного тетрагидроселенофена — αD₄.

Данные табл. 2 показывают практически полное совпадение результатов двух независимых определений геометрии кольца тетрагидроселенофена: в работе [2] и в настоящей работе.

Таким образом, для корректного определения изотопозамещенной структуры кольца тетрагидроселенофена необходимо использовать достаточно полный набор вращательных переходов, исключаяющий сильную корреляцию определяемых молекулярных констант.

Влияние изменения вклада нулевых колебаний кольца в результате дейтерирования α-положения оказывается несущественным для определения изотопозамещенной геометрии кольца молекулы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mamleev A.N., Pozdeev N.M., Magdesieva N.N. // J. Mol. Struct. – 1976. – 33. – P. 211 – 215.
2. Галеев Р.В., Гундерова Л.Н., Мамлеев А.Х. и др. // Журн. структур. химии. – 1992. – 33, № 2. – С. 48 – 53.
3. Costain C.C. // J. Chem. Phys. – 1958. – 29, N 4. – P. 864 – 874.
4. Галеев Р.В., Гундерова Л.Н., Мамлеев А.Х., Поздеев Н.М. Микроволновый спектр молекул тетрагидроселенофена $^{12}\text{C}_4\text{H}_8^{80}\text{Se}$, $\alpha\text{-}^{13}\text{C}\text{-}^{12}\text{C}_3\text{H}_8^{80}\text{Se}$, $\beta\text{-}^{13}\text{C}\text{-}^{12}\text{C}_3\text{H}_8^{80}\text{Se}$, $^{12}\text{C}_4\text{H}_8^{78}\text{Se}$. Постоянные центробежного искажения. – 1992. – 11 с. – Деп. в ВИНТИ, № 2255-B92.

Институт физики молекул и кристаллов
Уфимского научного центра РАН
пр. Октября, 147
Уфа 450075
E-mail: igor@physics.bash.ru

Статья поступила
14 апреля 1998 г.