

УДК 544.546

Особенности химических реакций в отсутствие растворителей при микроволновом воздействии

А. Н. МИХЕЕВ, В. Г. МАКОТЧЕНКО, Н. А. ПАНКРУШИНА, М. О. КОРОТКИХ, А. В. АРЖАННИКОВ, М. К. А. ТНУММ

Новосибирский государственный университет,
ул. Пирогова, 2, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: man@niic.nsc.ru

Аннотация

Исследованы особенности ряда химических реакций в отсутствие растворителей при микроволновом воздействии. Изучены особенности микроволнового нагрева фталевого ангидрида и глицина до и после плавления. Показано, что микроволновой синтез фталимида глицина эффективно и с высоким выходом происходит при нагреве реакционной смеси выше температуры плавления фталевого ангидрида. Изучены процессы разложения интеркалированных соединений трифторида хлора и интеркалированных соединений с ацетоном, ацетонитрилом, бензолом и четыреххлористым углеродом, внедренными в межслоевое пространство матрицы полифториддиуглерода. Показано, что при микроволновом нагреве исследованных интеркалированных соединений их распад с образованием наноструктурированного графита происходит при более низких, по сравнению с традиционным конвективным нагревом, температурах. На основе анализа экспериментальных результатов сделан вывод о том, что поглощение микроволновой энергии связано с диэлектрическими свойствами веществ, интеркалированных в межслоевое пространство матрицы полифториддиуглерода. Эксперименты проводились на установке Explorer-48 с микроволновым модулем Discover S-class (фирма SEM Corporation, США), работающей на частоте 2450 МГц в условиях контролируемой мощности микроволнового воздействия в диапазоне 0–300 Вт.

Ключевые слова: микроволновая химия, микроволновой нагрев, интеркалированные соединения, полифториддиуглерод, реакции без использования растворителей

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время значительная часть исследований в области микроволновой химии выполнена в органической химии [1–3]. В последние годы интенсивно развивается направление синтетической органической химии, в которой реакции инициируются микроволновым излучением. Особый интерес представляют реакции, протекающие без использования растворителя, так называемые solvent-free реакции [4, 5]. Вероятность протекания реакции между твердыми реагентами невелика, но в условиях микроволнового синтеза эффективное взаимодействие может обеспечивать появление фазы расплава одного или нескольких реагирующих веществ.

Особенностью интеркалированных соединений на основе полифториддиуглерода является наличие жестких слоев твердой матрицы, накладывающих пространственные ограничения

на зоны протекания реакций в межслоевых пространствах матрицы. В результате при термическом или химическом воздействии на соответствующие соединения металлов, интеркалированных в слоистые матрицы, могут создаваться условия для образования малоразмерных и анизотропных частиц металлов или соединений металлов, т. е. слоистый интеркалат может функционировать как двумерный нанореактор. С другой стороны, термическое разложение интеркалированных соединений фторированного графита с различными интеркалатами приводит к образованию наноструктурированного графита (расширенного графита). Характеристики получаемых нанокompозитных функциональных материалов в значительной степени определяются интенсивностью термического воздействия, поэтому эффективный нагрев с использованием микроволнового излучения обогащает данное направление исследований новыми результатами.

В последние несколько лет проводятся систематические исследования, посвященные получению расширенного графита и графеновых слоев из интеркалированных соединений графита и оксиграфита с использованием микроволновой активации процессов расщепления углеродных материалов [6–10]. Однако при использовании графитовых или оксиграфитовых матриц достигаются сравнительно невысокие показатели расширения углеродного материала (до 150 раз) и относительно толстые стопки графеновых слоев (более 40 нм). В этой связи изучение разложения интеркалированных соединений полифториддиуглерода для получения новых форм расширенного графита и графенов представляется интересным и практически важным направлением исследований.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные исследования проводились на установке Explorer-48 с микроволновым модулем Discover S-class, работающим на частоте 2.45 ГГц. Мощность микроволновой энергии в резонаторе регулируется в интервале 0–300 Вт с дискретностью 1 Вт. Используемая установка обеспечивает непрерывную регистрацию по времени поверхностной температуры образца, избыточного давления в микроволновой ампуле, динамику изменения микроволновой мощности при достижении и поддержании заданных значений температуры, а также видеорегистрацию реакционных смесей при микроволновом воздействии. Схема регистрации давления и темпе-

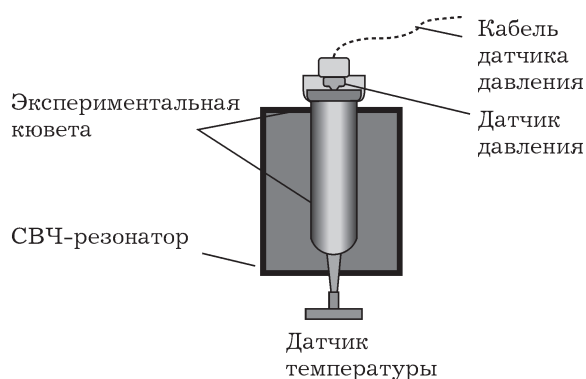


Рис. 1. Схема измерения температуры и давления образца при микроволновом нагреве в установке Explorer-48.

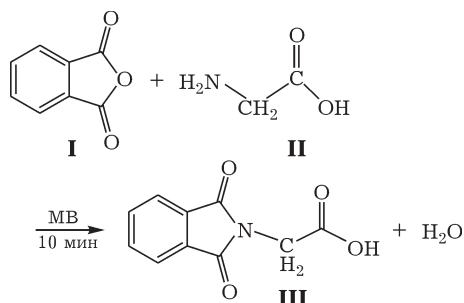


Схема 1.

ратуры при микроволновом нагреве исследуемых материалов показана на рис. 1.

Исследование реакции взаимодействия фталевого ангидрида с глицином

Для исследования возможности протекания реакции образования фталимида глицина без использования растворителя мы изучили взаимодействие фталевого ангидрида **I** (т. пл. 131 °С) и глицина **II** (т. пл. 240 °С) под действием микроволновой активации (схема 1).

В первую очередь исследована динамика нагрева фталевого ангидрида **I** в микроволновом реакторе путем регистрации скорости изменения температуры от мощности микроволнового излучения (рис. 2). Для глицина получены аналогичные зависимости подъема температуры, но при более высоких температурах (210–240 °С). Обнаружено, что при плавлении реагентов скорость подъема температуры возрастает в 30–40 раз, что обусловлено увеличением дипольной подвижности молекул. Следует отметить, что регистрируемая внешним датчиком температура на 25–30 °С ниже температуры плавления исследуемых реагентов. Данное несоответствие обусловлено используемой схемой измерения температуры внешним датчиком, расположенным в нижней части микроволнового резонатора и измеряющим температуру нижней части ампулы (см. рис. 1). Появление же зоны расплава наблюдается в верхней части исследуемого образца, а затем зона расплава движется вниз. При уровне микроволновой мощности 100 Вт достигнуть температуры плавления фталевого ангидрида не удалось за 20 мин микроволнового нагрева, что связано с низкой эффективностью

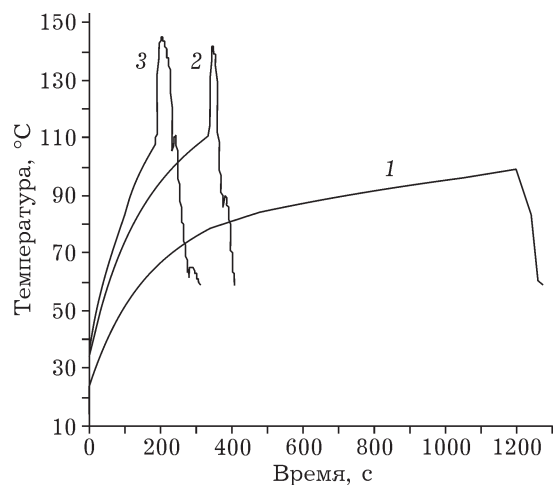


Рис. 2. Динамика нагрева фталевого ангидрида при различных уровнях микроволнового воздействия, Вт: 100 (1), 150 (2), 200 (3).

поглощения микроволнового излучения твердым веществом.

При микроволновом нагреве фталевого ангидрида происходит его частичная сублимация и осаждение вещества в верхней части реакционной пробирки. Для эквимольной смеси реагентов активное поглощение мик-

роволновой энергии также начинается с появлением расплава фталевого ангидрида. Однако до температуры 160 °С образования фталимида глицина **III** не происходит, что согласуется с результатами работы [11]. Следует отметить, что авторы этой работы утверждают, что синтез фталимида глицина невозможен без использования высококипящих растворителей. Нами установлено, что взаимодействие между исходными реагентами приводит к образованию фталимида глицина с высоким выходом, хотя для протекания реакции необходима более высокая температура расплава (200–240 °С). Лучший результат получен при проведении реакции в две стадии: на первой стадии смесь твердых реагентов выдерживали в течение 5 мин при 130 °С и микроволновой мощности 200 Вт при средней скорости перемешивания. Далее реакционную массу выдерживали дополнительно в течение 5 мин при 240 °С при аналогичном уровне микроволновой мощности и режиме перемешивания расплава. В результате с выходом 90 % получен целевой продукт **III**.

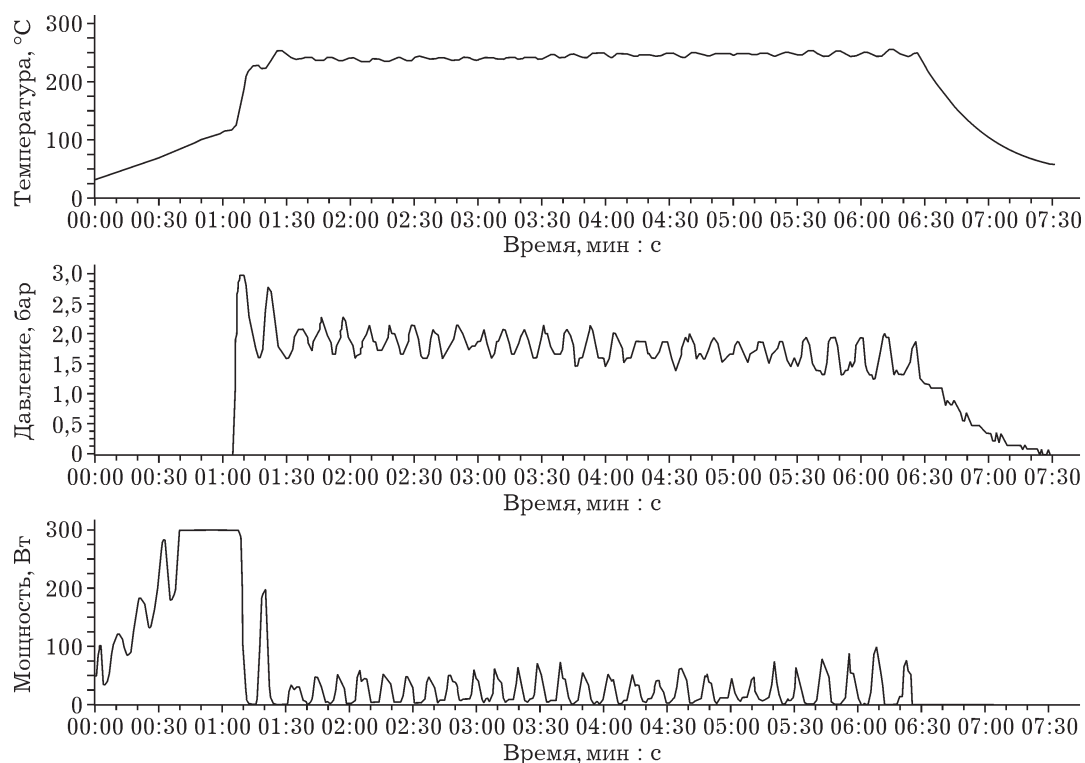


Рис. 3. Динамика изменения температуры, давления и микроволновой мощности при нагреве интеркалированного соединения полифториддиуглерода с ацетонитрилом.

ТАБЛИЦА 1

Температура разложения исследуемых интеркалированных соединений при микроволновом и традиционном (конвективном) нагреве, °С

Образцы	Микроволновой нагрев	Конвективный нагрев
$C_2F \cdot ClF_3$	270–280	590–600
$C_2F \cdot C_6H_6$	180–190	275–285
$C_2F \cdot CCl_4$	190–200	405–415
$C_2F \cdot CH_3COCH_3$	95–105	175–185
$C_2F \cdot CH_3CN$	115–125	190–200

Микроволновой нагрев интеркалированных соединений полифториддиуглерода

При микроволновом нагреве интеркалированных соединений полифториддиуглерода регистрировались температура, избыточное давление в ампуле с веществом и динамика изменения микроволновой мощности. На рис. 3 приведена типичная форма выдачи экспериментальных результатов, полученных при микроволновом нагреве образцов интеркалированных соединений полифториддиуглерода с различными органическими интеркалатами, внедренными в его межслоевые пространства.

Необходимо отметить, что первоначально мы исследовали микроволновой нагрев интеркалированных соединений полифторид-

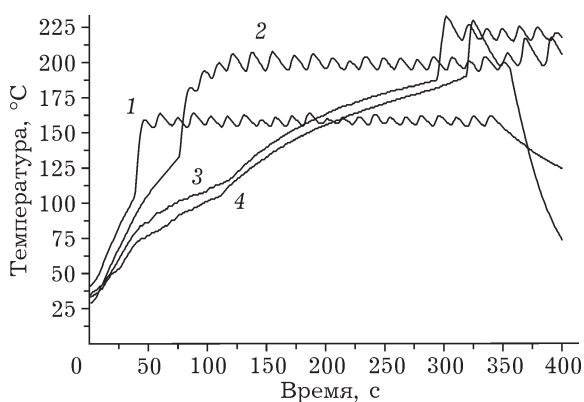


Рис. 4. Зависимость внешней температуры ампулы с веществом от времени при микроволновом нагреве интеркалированных соединений полифториддиуглерода с органическими соединениями: 1 — ацетон, 2 — ацетонитрил, 3 — четыреххлористый углерод, 4 — бензол.

диуглерода с трифторидом хлора ($C_2F \cdot xClF_3$). При микроволновой мощности в резонаторе 300 Вт продолжительность нагрева интеркалированного соединения, полученного из графита с размером частиц 6–7 мкм, до температуры его разложения (табл. 1) превышала 40 мин. Разложения интеркалированных соединений с трифторидом хлора, полученного из графита с размером частиц около 630 мкм, при такой мощности микроволнового воздействия (300 Вт) не зарегистрировано.

В случае интеркалированных соединений полифториддиуглерода с органическими соединениями при микроволновом нагреве наблюдаются два различных по поведению во времени процесса. В случае интеркалированных соединений полифториддиуглерода с бензолом и четыреххлористым углеродом подъем температуры исходных образцов при микроволновом нагреве характеризуется невысокой скоростью, и процесс разложения этих соединений с образованием наноструктурированного углерода происходит при более высоких температурах (рис. 4). Напротив, для интеркалированных соединений полифториддиуглерода с ацетоном и ацетонитрилом при микроволновом нагреве характерен быстрый рост температуры вещества в ампуле, который сопровождается образованием наноструктурированного углерода. При образовании наноструктурированного углерода (расширенного графита) происходит резкое увеличение скорости подъема температуры и образование значительных количеств летучих и газообразных продуктов за счет выделения из межслоевого пространства матрицы как интеркалированного соединения, так и продуктов его взаимодействия с материалом фторуглеродной матрицы. Продолжительный нагрев полученного углеродного материала характеризуется значительными колебаниями микроволновой мощности, температуры и избыточного давления в ампуле (см. рис. 3, 4), что не характерно для микроволнового нагрева однородных гомогенных систем.

Данные о температурах разложения исследованных интеркалированных соединений с образованием наноструктурированного углерода при конвективном и микроволновом нагреве приведены в табл. 1.

Получение наноструктурированного углерода при микроволновом нагреве интеркалированных соединений полифториддиуглерода

Как отмечалось выше, в процессе микроволнового нагрева интеркалированных соединений полифториддиуглерода происходит образование расширенного (наноструктурированного) углерода. При разложении интеркалированных соединений полифториддиуглерода объем материала увеличивается почти в 2500 раз, вследствие чего полученный углеродный материал имеет очень низкую насыпную плотность (0.4–1.0 г/л) и высокую удельную поверхность (более 300 м²/г).

По внешнему виду получаемый расширенный графит (РГ) – пухообразный материал, состоящий из спиралевидных нитей длиной от 2–3 до 10–12 мм. Длина углеродных нитей зависит от размера частиц графита, используемого для синтеза исходного интеркалированного соединения с трифторидом хлора (в первом случае размер частиц графита 6–7 мкм, во втором – порядка 630 мкм). Толщина получаемых в ходе разложения нитей находится в пределах от 0.1 до 1.0 мм.

В зависимости от состава исходного интеркалянта расширенный графит содержит более 90 мас. % углерода, 3–6.5 мас. % фтора и около 2 мас. % хлора [12]. При этом атомы фтора и хлора прочно (химически) связаны с атомами углерода и не удаляются в полной мере даже при прокалке расширенного графита в атмосфере водорода до 300 °С. Типичная морфология углеродного материала, полученного из интеркалированного соединения с ацетоном, определена с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL-JSM-6700F (рис. 5).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Способность вещества поглощать энергию микроволнового излучения связана либо с наличием в нем токов электронной или ионной проводимости, либо токов смещения, обусловленных поляризуемостью вещества в поле электромагнитной волны [13]. В отсутствие токов проводимости в исследуемых веществах энерговклад от переменного электромагнитного поля может быть связан со спо-

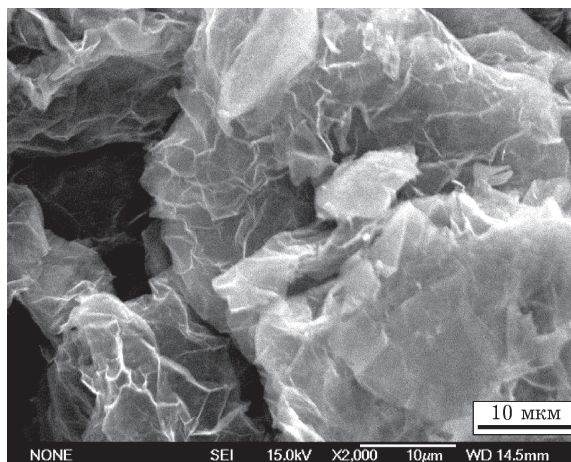


Рис. 5. Морфология наноструктурированного углеродного материала, полученного при микроволновом нагреве интеркалированного соединения полифториддиуглерода с ацетоном.

собностью веществ к поляризации, а наибольший вклад в поляризуемость вещества вносят электрические дипольные моменты образующих его молекулярных составляющих. При наложении на вещество изменяющегося во времени электрического поля электрические диполи (полярные молекулы или иные обособленные группы атомов), следуя за осциллирующим полем, изменяют свою ориентацию в пространстве. Для поглощения энергии электромагнитной волны в веществе посредством ее взаимодействия с дипольными моментами групп атомов, входящих в состав молекулы, необходимо, чтобы связь диполя с окружающими его атомами в веществе обеспечивала для него определенную свободу движения. Если же диполь связан с матрицей вещества жестко, а амплитуда его движений в поле волны невысока, то заметного поглощения энергии электромагнитного поля по этому механизму также не будет происходить.

Именно дипольной заторможенностью молекул фталевого ангидрида и глицина в твердом состоянии объясняются низкая скорость нагрева веществ при микроволновом воздействии. Тангенсы потерь ($\tan \delta$), характеризующие способность вещества преобразовывать микроволновую энергию в тепло, для этих соединений не превышают 0.001, что и определяет низкие скорости нагрева. При достижении температур плавления происходит значительное увеличение дипольной подвиж-

ности, что приводит к быстрому росту температуры исследуемых веществ. Однако измерить значения $\ln \delta$ при температурах плавления этих соединений пока не представляется возможным.

Специфическая особенность нагрева интеркалированных соединений полифториддиуглерода заключается в прозрачности собственно фторграфитовой матрицы для прохождения микроволнового излучения. На это указывают и данные о низкой скорости нагрева интеркалированных соединений бензола и четыреххлористого углерода, внедренных в межслоевое пространство матрицы, даже при максимальной мощности микроволнового воздействия 300 Вт. Тангенсы потерь для интеркалированных соединений полифториддиуглерода с трифторидом хлора, бензолом и четыреххлористым углеродом составляют 0.002–0.003, что и определяет невысокие скорости микроволнового нагрева. Бензол и четыреххлористый углерод имеют нулевой дипольный момент, поэтому процесс микроволнового нагрева и разложения этих соединений с образованием наноструктурированного углерода происходит с существенно меньшей скоростью и при более высоких температурах. Факт нагрева этих неполярных веществ может быть связан с процессом дипольной поляризации молекул в сильном микроволновом поле.

Эффективный нагрев интеркалированных соединений полифториддиуглерода происходит за счет поглощения микроволновой энергии интеркалированным (внедренным во фторграфитовую матрицу) соединением, обладающим дипольной подвижностью. Объемный, а не только поверхностный (как это происходит при обычном внешнем подводе тепловой энергии) характер разогрева облучаемых образцов – важная особенность воздействия микроволнового поля. Если учесть, что контейнер, в который помещается исследуемый образец, изготовлен из стекла, т. е. материала, практически не поглощающего микроволновое излучение, то в ходе экспериментов по нагреву в поле микроволновой волны может достигаться быстрый подъем температуры однородно, по всему объему содержащегося в ампуле материала.

Молекула трифторида хлора обладает несколько искаженной Т-образной структурой.

Дипольный момент молекулы трифторида хлора незначительно меньше дипольного момента воды (0.554 и 1.86 соответственно) [14], однако, по нашему мнению, достаточен для обеспечения высокой степени поглощения СВЧ-энергии в исследуемом веществе. Следовательно, наблюдаемая низкая скорость подъема температуры в этом веществе при микроволновом нагреве может быть обусловлена либо образованием во внутренних межслоевых пространствах димерных молекул трифторида хлора с нулевым дипольным моментом, либо химическим связыванием трифторида хлора с материалом фторуглеродной матрицы, которое существенно снижает дипольную подвижность интеркалированного в межслоевое пространство трифторида хлора.

В отличие от интеркалированных соединений с трифторидом хлора, интеркалированные соединения с ацетоном или ацетонитрилом имеют высокие значения дипольного момента (2.84 и 3.44 D для ацетона и ацетонитрила соответственно) [15]. Тангенсы потерь для этих соединений существенно выше и составляют 0.044 и 0.063 соответственно. Процесс разложения этих соединений с образованием наноструктурированного углерода происходит быстро и при относительно невысоких температурах внешних слоев фторуглеродной матрицы (см. рис. 4).

При достижении определенной температуры во время микроволнового нагрева образца интеркалированного соединения в экспериментальной кювете образуется значительное количество летучих и газообразных продуктов за счет их выделения из межслоевого пространства матрицы, в котором они создаются как самим интеркалятом, так и продуктами его взаимодействия с материалом фторуглеродной матрицы. Ход этого процесса иллюстрирует динамика изменения давления при микроволновом нагреве интеркалированного соединения полифториддиуглерода с ацетонитрилом (см. рис. 3). Видно, что момент резкого нарастания избыточного давления соответствует скачку подъема температуры до заданного значения, который завершается сбросом подводимой к резонатору мощности практически до нулевого уровня. В дальнейшем поддержка заданной температуры обеспечивается периодическим подводом

к резонатору относительно коротких по времени импульсов микроволнового излучения. Такое поведение температуры и давления, на наш взгляд, связано с образованием высокорасщепленного графита в ходе разложения исследуемых интеркалированных соединений при достижении определенной температуры. При этом скачкообразный подъем температуры происходит из-за того, что в получаемом в ходе микроволнового воздействия продукте формируется высокорасщепленный графит, который эффективно поглощает энергию микроволнового излучения. Тангенс потерь для высокорасщепленного графита достигает $\tan \delta = 1.21$, что существенно выше по сравнению с таковым для интеркалированных соединений полифториддиуглерода с полярными веществами (ацетоном и ацетонитрилом).

Как отмечалось выше, продолжительный нагрев полученного углеродного материала характеризуется значительными колебаниями микроволновой мощности, температуры и избыточного давления в ампуле. Эти особенности связаны с формированием высокочастотного коронного разряда на поверхности образующегося углеродного материала, что установлено при видеорегистрации процесса образования расширенного графита

в результате микроволнового воздействия. На начальной стадии происходит частичное разложение интеркалированных соединений полифториддиуглерода с незначительным увеличением объема исходного образца (рис. 6, а–г). Для интеркалированных соединений с ацетоном и ацетонитрилом предварительная стадия длится около 30–40 с, для соединений с бензолом и четыреххлористым углеродом – 5 мин. Затем происходит резкое (за 1 с и менее) увеличение объема углеродной массы, на поверхности которой и возникает коронный разряд (см. рис. 6, д–з).

Поверхностные слои наноструктурированного углерода имеют минимальную плотность и минимальные искажения образовавшихся углеродных волокон, на которых и формируется высокочастотный коронный разряд. Структура углеродных волокон показана на рис. 7.

При микроволновом воздействии на углеродный материал, предварительно полученный разложением интеркалированных соединений полифториддиуглерода, а затем тщательно обезгаженный, образование поверхностного разряда наблюдается при малых уровнях микроволновой энергии – порядка 20 Вт. Интенсивность свечения разряда увеличивается с ростом мощности микроволно-

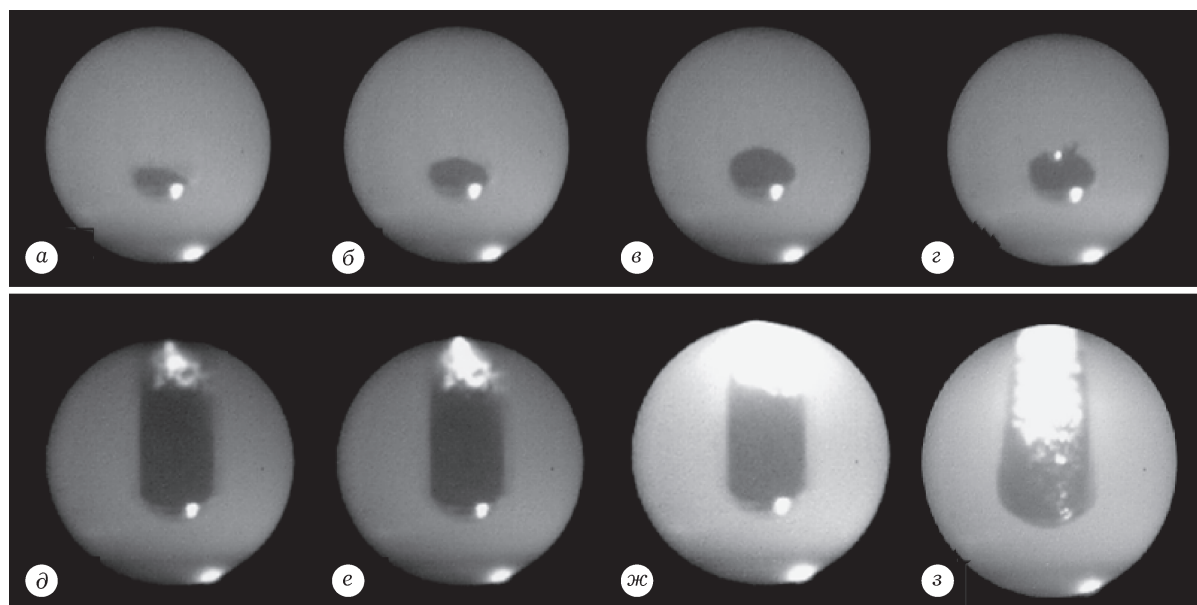


Рис. 6. Фотографии изменения объема интеркалированного соединения полифториддиуглерода с бензолом при микроволновом нагреве (а–г) и формирования коронного разряда на поверхности полученного расширенного графита (д–з). Дискретность снимков, с: 60 (а–г), 0.25 (д–з).

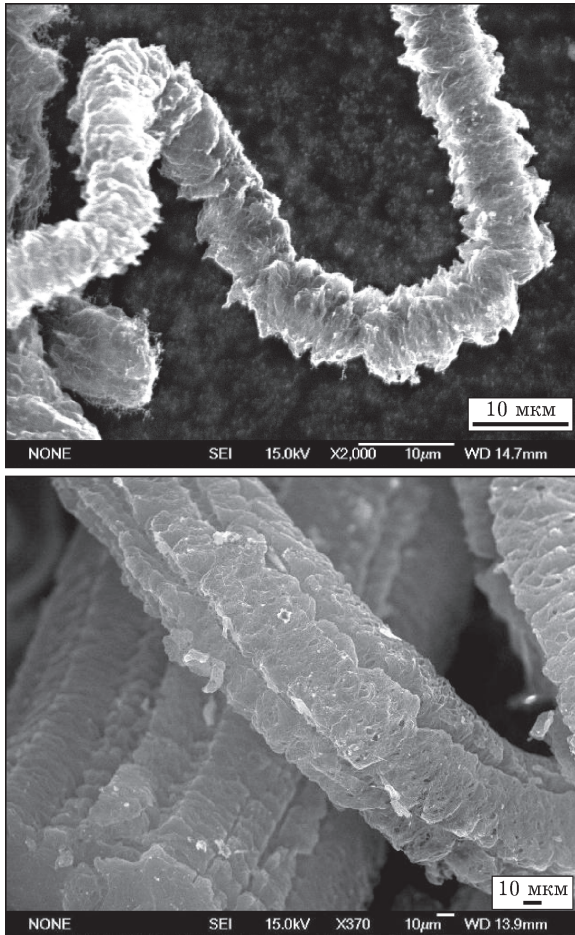


Рис. 7. Электронно-микроскопические изображения углеродных волокон на поверхности наноструктурированного углеродного материала.

вого воздействия. Образование коронного разряда происходит и при воздействии на частицы графита. Однако начало свечения происходит при достаточно высоких уровнях микроволновой энергии (порядка 200 Вт). Это связано с размерами частиц графита, которые существенно превышают размеры углеродного материала, полученного разложением ИСФГ (линейный размер частиц графита достигает 2 мм, толщина чешуек – 50 мкм). Это свидетельствует о том, что формирование разряда на поверхности материала определяется его геометрическими особенностями.

Установлено, что в области формирования высокочастотного коронного разряда образуются локальные области с высокими температурными градиентами и плотностью электронов. Полученные данные могут стать осно-

вой для разработки микроволновых методов модификации различных материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована динамика микроволнового нагрева фталевого ангидрида и глицина до и после плавления исследуемых веществ. Показано, что синтез фталимида глицина происходит в расплаве фталевого ангидрида, нагретого до 200–240 °С.

Нами впервые исследованы особенности микроволнового нагрева интеркалированных соединений полифториддиуглерода с трифторидом хлора и различными органическими интеркалатами (ацетоном, ацетонитрилом, бензолом и четыреххлористым углеродом).

Показано, что эффективность микроволнового нагрева интеркалированных соединений полифториддиуглерода определяется диэлектрическими свойствами внедренных в матрицу соединений.

Установлено, что при микроволновом нагреве интеркалированных соединений полифториддиуглерода его распад сопровождается образованием высокорасщепленного графита. Температура процесса образования высокорасщепленного графита при воздействии микроволнового излучения оказывается существенно ниже по сравнению с температурами, характерными для случая традиционного конвективного нагрева.

Показано, что при микроволновом воздействии на полученный в ходе разложения интеркалированных соединений наноструктурированный графит формируется периодический высокочастотный коронный разряд на поверхности углеродного материала.

Работа выполнена при поддержке проекта № 11.G34.31.0033 Правительства Российской Федерации для государственной поддержки научных исследований, проводимых под руководством ведущих ученых в российских образовательных учреждениях высшего профессионального образования от 24 ноября 2010 г.

Авторы признательны В. А. Болотову (ИК СО РАН) за измерения диэлектрической проницаемости и тангенсов потерь исследуемых нами соединений. Основные соотношения, по которым производится расчет поглощения СВЧ-энергии в нагруженном резонаторе, выведены в работе [16].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Microwaves in Organic Synthesis. / A. Loupy (Ed). Weinheim: Wiley-VCH, 2002.
- 2 Microwave-Assisted Organic Synthesis. / P. Lidström, J. P. Tierney (Eds.). Oxford: Blackwell, 2004.
- 3 Kappe C. O. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004. Vol. 43. P. 6250–6284.
- 4 Kiochi Tanaka. *Solvent-Free Organic Synthesis*. Weinheim: Wiley-VCH, Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.
- 5 Varma R. S. // *Green Chem.* 1999. Vol. 1 P. 43–55.
- 6 Tong Wei, Zhuangjun Fan, Guilian Luo, Chao Zheng, Dashou Xie. // *Carbon*. 2008. Vol. 47. P. 313–347.
- 7 Falcao E. H. L., Blair R. G., Mack J. J., Viculis L. M., Kwon C.-W., Bendikov M., Kaner R. B., Dunn B. S., Wudl F. // *Carbon*. Vol. 45. 2007. P. 1364–1369.
- 8 Zhu Y., Murali S., Stoller M. D., Velamakanni A., Piner R. D., Ruoff R. S. // *Carbon* Vol. 48. 2010. P. 2118–2122.
- 9 Wufeng Chen, Lifeng Yan, Prakriti R. Bangal. // *Carbon* Vol. 48. 2010. P. 1146–1152.
- 10 Sridhar V., Jeon J.-H., Il-Kwon Oh. // *Carbon* Vol. 48. 2010. P. 2953–2957.
- 11 Vidal T., Petit A., Loupy A. // *Tetrahedron*. 2000. Vol. 56. P. 5473–5478.
- 12 Макотченко В. Г., Назаров А. С., Юрьев Г. С., Яковлев И. И. // *Журн. неорган. химии*. 1991. Т. 36, № 8. С. 1950–1955.
- 13 Аржанников А. В., Михеев А. Н., Макотченко В. Г., Тумм М. К. А. // *Вестн. НГУ. Сер. Физ.* 2011. Т. 6, Вып. 2. С. 57–64.
- 14 Николаев Н. С., Суховерков В. Ф., Шишков Ю. Д., Аленчикова И. Ф. *Химия галоидных соединений фтора*. М.: Наука, 1968. 347 с.
- 15 Осипов О. А., Минкин В. И., Гарновский А. Д. *Справочник по дипольным моментам*. 3-е изд. М.: Высш. шк., 1971.
- 16 Черноусов Ю. Д., Иванников В. И., Шеболаев И. В., Болотов В. А., Танашев Ю. Ю., Пармон В. Н. // *Радиотехника и электроника*. 2009. Т. 54, № 2. С. 243–245.