

УДК 543.183.123.7

## РАСЧЕТ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ ИОНОГЕННОЙ ГРУППЫ СУЛЬФОКАТИОНООБМЕННИКА

© 2004 г. Е.В. Бутырская, В.А. Шапошник

Воронежский государственный университет

На основе теории Штарка получены аналитические выражения сдвига частот молекулярных энергетических уровней в постоянном электрическом поле, которые применены к расчету частот валентных ОН- и SO- колебаний структур  $M^+ - (H_2O)_n$ ,  $M^+ - (H_2O)_n \cdots SO_3^-$ ,  $M^+ - SO_3^-$ ,  $M = Li, Na, K, Rb, Cs, n = 1, 2$ . Проинтерпретирован экспериментальный ИК-спектр катионообменника КУ-2, гетерогенной катионообменной мембраны МК-40 и мембран Нафион. Сравнение экспериментального и теоретического инфракрасного спектра данных систем свидетельствует о наличии молекул воды между фиксированным и подвижным ионами, т.е. о диссоциации ионных пар.

Для понимания природы избирательной селективности ионообменных систем необходимо исследование структуры ионогенной группы на микроскопическом уровне. Принципиальным здесь является вопрос о наличии или отсутствии диссоциации ионной пары. Для выяснения вопроса о наличии воды между фиксированным и подвижным ионом были рассчитаны инфракрасные спектры возможных структур: I – между сульфогруппой и противоположно расположенной молекулой воды  $-SO_3^- - M^+ - (H_2O)_k$ , II – между сульфогруппой и противоположно расположенной молекулой воды  $-SO - H_2O - M^+ - H_2O -$ , III – между сульфогруппой и противоположно расположенной молекулой воды  $-SO - (H_2O)_n - M^+ - (H_2O)_k$  и проведено сравнение рассчитанных и экспериментальных [1,2] спектров. Для расчета частот ОН и SO колебаний указанных систем использована теория штарковского сдвига молекулярных энергетических уровней в электростатических полях ионов [3]. Возможность такого подхода для расчета данных систем обосновывается ниже.

### ТЕОРИЯ СДВИГА КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ УРОВНЕЙ ЭНЕРГИИ МОЛЕКУЛ В ПОСТОЯННОМ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Энергетический уровень молекулы, помещенной в постоянное электростатическое поле смещается на величину

$$\Delta \epsilon_v = -\vec{\mu}_v \cdot \vec{E} \quad (1)$$

где  $E$  – напряженность электростатического поля,  $\mu_v$  – дипольный момент рассматриваемого колебания

(2)

где  $\mu(R)$  – электронный дипольный момент как функция нормальной координаты. В соответствии с (1)

частота перехода  $0 \Rightarrow v$  молекулы, находящейся в постоянном электрическом поле, может быть представлена в виде:

$$v'_{0v} = v_{0v} + \Delta v_{0v}$$

где  $v_{0v}$  – частота рассматриваемого перехода в отсутствие поля,  $\Delta v_{0v}$  – ее сдвиг вследствие влияния поля.  $\Delta v_{0v} = -\vec{E} \cdot (\vec{\mu}_v - \vec{\mu}_0)$  (3)

Для расчета смещения  $\Delta v_{0v}$  необходимо вычислить дипольные моменты  $\mu_0$  и  $\mu_v$ . Эти величины были рассчитаны по формуле (2) в предположении, что рассматриваемое колебание описывается потенциалом Морзе

$$U(R) = D \left( 1 - e^{-\alpha(R-R_e)} \right)^2$$

где  $R$  – нормальная координата,  $R_e$  – ее равновесное значение,  $D$  – энергия диссоциации. Соответствующая волновая функция имеет вид

$$\Phi_v = N_v \exp\left(-\frac{z}{2}\right) z^{(k-2v-1)/2} \cdot L_v^{k-2v-1}(z)$$

где  $N_v = \left[ \frac{\alpha (k-2v-1)!}{v! \Gamma(k-v)} \right]^{1/2}$  – нормировочная постоянная,  $k = \frac{\omega_e}{\omega_e x_e}$ ,  $z = k e^{-\alpha(R-R_e)}$ ,  $v$  – колебательное

квантовое число,  $\Gamma(x)$  – гамма-функция,  $L_v^{k-2v-1}(z)$  – обобщенный полином Лагерра. Для дальнейших вычислений запишем волновую функцию в виде

$$\Phi_v = N_v \exp\left(-\frac{z}{2}\right) z^{(k-2v-1)/2} (-1)^v \sum_{m=0}^v (-1)^m C_v^m \frac{\Gamma(k-v)}{\Gamma(k-v-m)} z^{v-m} \quad (4)$$

При расчете примем, что электронный дипольный момент является линейной функцией нормальной координаты

$$\mu(R) = \mu^0 + \frac{\partial \mu}{\partial R} (R - R_0)$$

тогда из (2) следует

$$\begin{aligned} \mu_v &= (\Phi_v(\mu_0 + \frac{\partial \mu}{\partial R} (R - R_e))(\Phi_v(= \\ &= \mu_0 + \frac{\partial \mu}{\partial R} [(\Phi_v(R(\Phi_v(-R_e)] \end{aligned} \quad (5)$$

Рассмотрим интеграл  $I_v = (\Phi_v(R(\Phi_v($ , который при учете вида волновых функций (4) представляется в виде

$$I_v = R_e - N_v^2 \partial(k-v) \sum_{m,l=0}^v \frac{(-1)^{m+l} C_v^m C_v^l}{\partial(k-v-m)\partial(k-v-l)} \cdot J, \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \text{где } J &= \frac{1}{\alpha^2} \int_0^\infty \exp(-z) z^{k-l-m-2} \ln \frac{z}{k} dz = \\ &= \frac{1}{\alpha^2} \int_0^\infty \exp \Phi(z) \varphi(z) dz \end{aligned} \quad (7)$$

$\Phi(z) = -z + (k-l-m-2) \ln(z)$ ;  $\varphi(z) = \ln \frac{z}{k}$  – плавная функция  $z$ .

Вследствие большой величины  $k$  последний интеграл может быть вычислен методом Лапласа [4], который приводит к следующей асимптотической оценке для  $J$ :

$$\begin{aligned} \frac{1}{\alpha^2} \int_0^\infty \exp \Phi(z) \varphi(z) dz = \\ = \frac{1}{\alpha^2} \sqrt{-\frac{2\pi}{\Phi''(z_{lm})}} \varphi(z_{lm}) \exp \Phi(z_{lm}). \end{aligned}$$

$$\left( 1 + R_1 + R_2 + o \left( \frac{1}{\Phi''(z_{lm})} \right)^2 \right)$$

где

$$\begin{aligned} R_1 &= \frac{\Phi'''(z_{lm})}{8(-\Phi''(z_{lm}))^2} + \frac{5(\Phi'''(z_{lm}))^2}{24(-\Phi''(z_{lm}))^3} + \\ &+ \frac{\varphi'(z_{lm}) \cdot \Phi''(z_{lm})}{2\varphi(z_{lm}) \cdot (-\Phi''(z_{lm}))^2} + \frac{\varphi''(z_{lm})}{2\varphi(z_{lm}) \cdot (-\Phi''(z_{lm}))} \\ R_2 &= \frac{\Phi''''(z_{lm})}{2z_{lm}(-\Phi''(z_{lm}))^2} + \frac{\varphi'(z_{lm})}{z_{lm} \cdot \varphi(z_{lm}) \cdot (-\Phi''(z_{lm}))} \end{aligned}$$

После преобразований получаем следующее выражение для  $J$

$$\begin{aligned} J &= \frac{1}{\alpha^2} \exp(-z_{lm}) z_{lm}^{k-l-m-2} \ln \frac{z_{lm}}{k} \sqrt{2\pi z_{lm}} \times \\ &\left( 1 + \frac{1}{12 z_{lm}} + \frac{1}{2 k z_{lm} \ln \frac{z_{lm}}{k}} \right) \end{aligned} \quad (8)$$

где  $z_{lm} = k-l-m-2$  – точка максимума функции  $\Phi(z)$ , которая находится из условия  $\Phi'(z) = 0$ . Подставляя выражение интеграла (8) в (6) и учитывая в (6) асимптотику гамма-функции при больших значениях аргумента получим интегралы  $I_0$  и  $I_v$  с точностью до членов порядка  $1/k^3$

$$I_0 = R_e - \frac{1}{\alpha} \ln \frac{z_0}{k} (1 + A_{00}) \quad (9)$$

$$I_v = R_e - \frac{k-3}{\alpha} \sum_{l,m=0}^v (-1)^{l+m} \ln \frac{z_{lm}}{k} (1 + A_{lm})$$

$$\text{где } A_{lm} = \frac{1}{12 z_{lm}} + \frac{1}{2 k z_{lm} \ln \frac{z_{lm}}{k}}$$

Подставляя (9) в (5) и затем дипольный момент (5) в (3), получим выражение исследуемой частоты перехода в виде

$$\begin{aligned} \nu_{0v} = \nu_{0v} + \Delta \nu_{0v} = \nu_{0v} - E \frac{\partial \mu}{\partial R} (I_v - I_0); \Delta \nu_{0v} = - E \frac{\partial \mu}{\partial R} \frac{1}{\alpha} \times \\ \times \left[ \ln \frac{z_{00}}{k} (1 + A_{00}) - (k-3) \sum_{l,m=0}^v (-1)^{l+m} \ln \frac{z_{lm}}{k} (1 + A_{lm}) \right] \end{aligned} \quad (10)$$

Формула (10) позволяет рассчитывать фундаментальные частоты и обертоны молекул, находящихся в электростатическом поле.

Заметим, что решая задачу в ангармоническом приближении (в гармоническом  $(\Phi_v(R(\Phi_v(=0)$ , необходимо учитывать взаимодействие различных нормальных колебаний и вводить многомерную волновую функцию. Согласно теории возмущений, такая функция равна произведению одномерных волновых функций плюс ангармонические добавки, наличие которых не позволяет свести задачу к одномерной. Однако как показывает аналогичный изложенному выше вывод, с многомерными волновыми функциями, построенными по теории возмущений, учет взаимодействия колебаний приводит к одинаковым малым добавкам в интегралах  $I_0$  и  $I_v$  и не влияет на значение разности  $I_v - I_0$ .

Применим разработанную теорию к расчету фундаментальных частот ( $\nu = 1$ ) гидратной воды и сульфогруппы в ионообменных системах. Возможность применения такого подхода к расчету колебательных уровней воды в структурах  $M^+ - (n_2M)_h$  обусловлена следующими причинами. Во-первых, квантовохимическими расчетами показано, что при гидратации катионов  $M^+$  изменение заряда катиона очень мало, и это позволяет предположить что взаимодействие между катионом и водой является ион-дипольным. Расчет вклада октупольных членов показал, что он на порядок меньше дипольного

вклада. Во-вторых, длина диполя, сопоставляемого молекуле воды, к которой присоединяется катион  $\sim 0.13 \text{ \AA}$  (центр отрицательных и центр положительных зарядов находятся вблизи кислорода), что много меньше расстояния катион-кислород ( $\sim 2.5 \text{ \AA}$ ), это обуславливает возможность дипольного приближения при расчете уровней энергии. Кроме этого, как указано А.С. Давыдовым в монографии “Основы физики воды” [5], возмущение электронной плотности молекулы воды при присоединении к ней другой молекулы воды с высокой степенью точности можно описывать в рамках электростатической модели, которая обеспечивает правильные значения силовых постоянных. Такой вывод делается на основе сравнения квантомеханических расчетов и электростатической модели, в которой одна молекула воды рассматривается как система, помещенная в электрическое поле, создаваемое зарядами на атомах другой молекулы воды. Поскольку нас интересует возмущение электронной плотности гидратной воды вследствие влияния поля катиона, то перечисленные факты позволяют при расчете использовать полученные выше формулы.

Рассмотрим влияние поля катиона на частоты валентных ОН – колебаний гидратной воды катиона в структурах  $M^+ - H_2O$  и  $M^+ - (H_2O)_2$  (таблицы 1 и 2)

Рассмотрим влияние поля катиона на частоты колебаний сульфогруппы и гидратной воды фиксированного и подвижного ионов. Рассмотрим возможные структуры: I – между сульфогруппой и противоионом отсутствует вода  $-SO-M^+-(H_2O)_k$ , II – меж-

**Таблица 1**  
Рассчитанные фундаментальные частоты О – Н колебаний в системе  $M^+ - H_2O$

Структура	Симметричное ОН колебание		Антисимметричное ОН колебание	
	$\Delta v^s$	$v^s$	$\Delta v^{as}$	$v^{as}$
$Li^+ - H_2O$	-74	3582	-129	3627
$Na^+ - H_2O$	-52	3604	-90	3666
$K^+ - H_2O$	-38	3618	-66	3690
$Rb^+ - H_2O$	-33	3623	-58	3698
$Cs^+ - H_2O$	-29	3619	-51	3691

Таблица 2

Рассчитанные фундаментальные частоты О – Н колебаний в системе  $M^+ - H_2O \cdots H_2O$

Структура	Симметричное ОН колебание		Антисимметричное ОН колебание	
	$v_1^s$	$v_2^s$	$v_1^{as}$	$v_2^{as}$
$Li^+ - (H_2O)_1 \cdots (H_2O)_2$	3336	3615	3487	3693
$Na^+ - (H_2O)_1 \cdots (H_2O)_2$	3419	3619	3558	3702
$K^+ - (H_2O)_1 \cdots (H_2O)_2$	3469	3603	3601	3675
$Rb^+ - (H_2O)_1 \cdots (H_2O)_2$	3487	3610	3616	3683
$Cs^+ - (H_2O)_1 \cdots (H_2O)_2$	3502	3613	3626	3688

ду сульфогруппой и противоионом имеется одна молекула воды  $-SO-H_2O-M^+H_2O-$ , III – между сульфогруппой и противоионом имеется две молекулы воды  $-SO-(H_2O)_2-M^+-(H_2O)_k$ . Результаты расчета сдвига частоты колебаний сульфогруппы под влиянием поля катиона приведены в таблице 3.

При расчете использованы молекулярные постоянные и невозмущенные частоты колебаний различных структур, приведенные в таблице 3, а также результаты [6].

**Таблица 3**  
Сдвиг частоты симметричных SO колебаний сульфогруппы под влиянием поля катиона в случае контактной пары  $-SO_3^- - M^+$

Структура	$\Delta v_{SO}$
$Li^+ - SO_3^-$	- 98
$Na^+ - SO_3^-$	- 74
$K^+ - SO_3^-$	- 58
$Rb^+ - SO_3^-$	- 52
$Cs^+ - SO_3^-$	- 47

Таблица 4  
Частоты О-Н и SO колебаний структуры  
-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O-M<sup>+</sup>

Структура	$\nu_{OH}^s$	$\nu_{OH}^{as}$	$\Delta\nu_{SO}$
SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ...H <sub>2</sub> O - Li <sup>+</sup>	3455	3480	22
SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ...H <sub>2</sub> O - Na <sup>+</sup>	3520	3551	17
SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ...H <sub>2</sub> O - K <sup>+</sup>	3559	3595	18
SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ...H <sub>2</sub> O - Rb <sup>+</sup>	3573	3610	18
SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ...H <sub>2</sub> O - Cs <sup>+</sup>	3585	3624	18

Данные результаты расчета могут быть применены для интерпретации ИК спектров широкого ряда ионообменных материалов, для которых фиксированной группой является сульфогруппа. При этом группа, к которой прикрепляется фиксированный ион практически не оказывает влияние на результаты вышеприведенного расчета. Это объясняется следующим. В силу характеристичности колебаний и инертности сетки, последняя может оказать лишь незначительное влияние на частоты нулевого приближения (в отсутствии влияния полей ионов). Хорошо известно, что при этом, как правило, при повышении частоты гармонических колебаний  $\omega_e$  значение постоянной ангармоничности  $\omega_e x_e$  также

повышается. Величина же сдвига частоты вследствие влияния полей ионов (10) зависит от отношения  $k = \frac{\omega_e}{\omega_e x_e}$ , которое при этом практически не меняется. Поэтому небольшие колебания нулевых приближений мало влияют на результаты расчета. Естественно, для различных типов ионообменных систем их инфракрасные спектры могут существенно различаться, что обусловлено различной геометрией ионной пары и свойствами воды. Анализируя инфракрасный спектр ионообменника и сравнивая его с результатами расчета, можно выбрать структуру ионной пары и геометрию гидратной воды наилучшим образом соответствующую эксперименту.

**ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ИК СПЕКТРОВ  
ПОЛИСТИРОЛЬНОГО СУЛЬФОКАТИОНО-  
ОБМЕННИКА**

Сравним данные расчета структур I, II, III с колебательным спектром катионита КУ-2 [9,10]. Экспериментальный сдвиг S-O колебаний под действием однозарядных катионов Na<sup>+</sup> и K<sup>+</sup> составляет 9 см<sup>-1</sup> и практически не зависит от формы катионообменника. Этот сдвиг соответствует структуре с двумя молекулами воды между противоположно и фиксированным ионом (таблица 5). Этой же структуре соответствуют и экспериментальные данные в области O-H колебаний. Основной максимум полосы валентных колебаний воды в ИК спектре катионообменника КУ-2 (3404 см<sup>-1</sup> для Na<sup>+</sup> формы и 3408 см<sup>-1</sup> для K<sup>+</sup> формы) мы интерпретируем как колебания первой гидратной воды катиона (табл.5).

Таблица 5

Частоты S-O и O-H колебаний структуры -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>-M<sup>+</sup>

Структура	Валентное OH колебание				Сим. SO-колебание $\Delta\nu_{SO}$
	$\nu_{OH}^{s(1)}$	$\nu_{OH}^{as(1)}$	$\nu_{OH}^{s(2)}$	$\nu_{OH}^{as(1)}$	
SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ...H <sub>2</sub> O <sup>(2)</sup> ...H <sub>2</sub> O <sup>(1)</sup> - Li <sup>+</sup>	3234	3607	3587	3649	11
SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ...H <sub>2</sub> O <sup>(2)</sup> ...H <sub>2</sub> O <sup>(1)</sup> - Na <sup>+</sup>	3345	3656	3593	3657	9
SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ...H <sub>2</sub> O <sup>(2)</sup> ...H <sub>2</sub> O <sup>(1)</sup> - K <sup>+</sup>	3412	3685	3574	3632	9
SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ...H <sub>2</sub> O <sup>(2)</sup> ...H <sub>2</sub> O <sup>(1)</sup> ...Rb <sup>+</sup>	3436	3696	3579	3639	9
SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ...H <sub>2</sub> O <sup>(2)</sup> ...H <sub>2</sub> O <sup>(1)</sup> - Cs <sup>+</sup>	3416	3705	3583	3644	9

Таблица 6

Молекулярные постоянные, использованные в расчетах [7,1,8]

Структура	$\nu_0$ , см-1	$\omega_e$ , см-1	$\omega_e x_e$ , см-1	$\alpha$ , А
(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	3627	3800	86,5	2,21
SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1034	1046	6,0	1,86

### ИНТЕРПРЕТАЦИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ ПОЛИСТИРОЛЬНОЙ КАТИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНЫ

Сравним экспериментальный колебательный спектр мембраны МК-40 [9,10] с данными расчета. Экспериментальный сдвиг частоты колебаний сульфогруппы (относительно 1034 см<sup>-1</sup>) составляет 7 см<sup>-1</sup> при степени гидратации 2 молекулы воды на ионную пару для натриевой и калиевой форм, т.е. близок к данным по КУ-2. Сравнение этого сдвига с результатами расчета (табл.5) также позволяет сделать вывод о наличии двух молекул воды между фиксированным и подвижным ионами в данной мембране при низких степенях гидратации. При этом главный максимум валентных О – Н колебаний 3410 см<sup>-1</sup> в экспериментальном спектре (Na<sup>+</sup>) мы интерпретируем как колебания гидратной воды катиона (табл. 1). Пик в области высоких частот в экспериментальном спектре (Na<sup>+</sup>) 3750, 3615, 3533 см<sup>-1</sup> мы относим к колебаниям воды с разорванными водородными связями и не возмущенной ионами. Эти пики отсутствуют в спектре соответствующего ионита и присутствуют в ИК спектре мембраны. Это говорит о том, что в мембране МК – 40 по сравнению с ионитом КУ – 2 происходит разрушение водородных связей вследствие влияния армирующей матрицы, в этом отличие этих систем.

### ИНТЕРПРЕТАЦИЯ СПЕКТРОВ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ КАТИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН

Для анализа структуры ионной пары перфторированных катионообменных мембран был использован ИК спектр данных мембран, полученный Леви, Женаром и Урвицем [2]. Согласно данным этой работы экспериментальный сдвиг частоты колебаний сульфогруппы под влиянием поля катиона при малых степенях гидратации составляет 10 – 20 см<sup>-1</sup> для однозарядных катионов, что соответствует структуре II с одной молекулой воды между противоионом и фиксированным ионом (табл.4). Этой же структуре соответствует и экспериментальная частота колебаний О – Н группы (3440 см<sup>-1</sup> для Na<sup>+</sup> и Li<sup>+</sup> форм, табл.4).

Отметим характерную особенность области S – O колебаний экспериментального колебательного спек-

тра перфторированных мембран. С увеличением степени гидратации частоты S – O колебаний для всех однозарядных катионов приближаются к свободной частоте S – O колебаний, невозмущенной полем катиона (1034 см<sup>-1</sup>), что также свидетельствует о наличии диссоциации ионной пары. Из экспериментального спектра [2] следует, что минимальное влияние на сульфогруппу в набухших мембранах оказывает ион лития (частота колебаний сульфогруппы 1035 см<sup>-1</sup>). Это ион имеет самый маленький ионный радиус и при непосредственном прикреплении к катиону должен бы вызывать больший сдвиг частоты вследствие большей величины создаваемого поля, поэтому этот малый сдвиг мы объясняем тем, что для лития между фиксированным ионом и противоионом помещается большее количество воды. Наибольший сдвиг испытывает частота симметричных SO колебаний для цезиевой формы (4 см<sup>-1</sup>). Однако и этот сдвиг достаточно мал. Таким образом и количественный и качественный анализ экспериментального спектра позволяет сделать вывод о наличии молекул воды между противоионом и фиксированными ионами при любых степенях гидратации.

Таким образом интерпретация инфракрасных спектров рассмотренных ионообменных систем позволяет сделать вывод о наличии молекул воды между фиксированным и подвижным ионами, т.е. свидетельствует в пользу диссоциации ионогенной группы в данных системах. Наличие воды между фиксированным и подвижным ионами приводит к новому механизму транспорта ионов в ионообменниках [11]. Традиционно ионный обмен и ионный транспорт представляют как последовательность образования и разрыва противоионов с фиксированными ионами. Такое представление механизма является единственно возможным только в случае отсутствия молекул воды между фиксированным и подвижным ионами, что соответствует структуре ионной пары –SO<sub>3</sub><sup>-</sup> -M<sup>+</sup>-(H<sub>2</sub>O)<sub>k</sub>, так как в этом случае для переноса подвижного иона необходимо разорвать только ионную связь между противоионами. При наличии воды между фиксированным и подвижным ионами для элементарного акта транспорта иона M<sup>+</sup> необходимо разорвать не только ионную связь между противоионами, но и водородную связь между их гидратными оболочками. Можно показать, что при этом энергия ионной связи много меньше энергии водородной связи, поэтому ионный транспорт на микроскопическом уровне представляет собой в первую очередь последовательность образования и разрыва водородных связей между гидратными оболочками противоионов, что согласуется с фактом близости экспериментальной энер-

гии активации транспортных процессов в ионитах к энергии разрыва водородной связи.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. М.: Мир, 1972. С. 404.
2. Levy L.Y., Jenard A., Hurwitz H. D. – J.C.S. Faraday. 1980. V.76. P.2558.62. N3. С.645. .
3. Бутырская Е.В., Шапошник В.А. – Оптика и спектроскопия. 2002. Т.92. №3. С.413.
4. Федорюк М.В. Метод перевала. М.1977.368 с.
5. В.Я. Антонченко, А.С.Давыдов, В.В.Ильин .Основы физики воды. Киев: Наукова думка.1991. С. 668.
6. Irwin K.J., Barnett S.M., Freeman D.L.- J. Membr. Sci.1989.V. 47.P.79.
7. Водородная связь/ под ред Н.Д. Соколова. М. 1981. 285 с.
8. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. М.,1973. 208 с.
9. Мелешко В.П., Углянская В.А., Завьялова Т.А. Инфракрасные спектры поглощения ионитов. Воронеж . Из-во ВГУ.1972.80с.
10. Углянская В.А., Селеменев В.Ф., Завьялова Т.А., Чикин Г.А. – Ж. физ. химии.1990. Т.64, № 6. С.1637.
11. Бутырская Е.В., Шапошник В.А., Тимошенко Ю.К.- Химия и технология воды. 1991, т.13, N 12, с.1079.

