ЭНЕРГЕТИКА И ЭКОЛОГИЯ

ENERGY AND ECOLOGY

Статья поступила в редакцию 02.02.13. Ред. рег. № 1535 The article has entered in publishing office 02.02.13. Ed. reg. No. 1535

УДК 546.22-121:546.027:535.375.5

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ИЗОТОПОВ СЕРЫ МЕТОДАМИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И КВАНТОВОЙ ХИМИИ

О.С. Андриенко[1], А.Л. Гусев[2], Н.Б. Егоров[3], И.И. Жерин[3], М.А. Казарян[4], К.В. Обмуч[3], О.Х. Полещук[3]

[1] Институт оптики атмосферы СО РАН
634027, г. Томск, пр-т Академический, 1, e-mail: aos@iao.tsc.ru
[2] Научно-технический центр «ТАТА»
607183 г. Саров Нижегородской обл., а/я 683, 687
Тел: (83130) 6-31-07, 9-44-72; факс: (83130) 6-31-07; e-mail: gusev@hydrogen.ru
[3] Томский политехнический университет
634050, г. Томск, пр-т Ленина, 30; e-mail: egorov@tpu.ru
[4] Физический институт РАН им. П.Н. Лебедева
117924, г. Москва ГСП-1, Ленинский пр-т, 53, e-mail: kazar@sci.lebedev.ru

Заключение совета рецензентов 04.02.13 Заключение совета экспертов 07.02.13 Принято к публикации 11.02.13

Получены результаты, показывающие зависимость экспериментальных и рассчитанных частот в колебательных спектрах от массы изотопа молекулярной серы. Оценено влияние изотопного сдвига серы на изменение термодинамических параметров.

Ключевые слова: сера, изотопные эффекты, ИК- и КР- спектроскопия, теории функционала плотности.

STUDY OF SULFUR ISOTOPES BY VIBRATIONAL SPECTROSCOPY AND QUANTUM CHEMISTRY

O.S. Andrienko[1], A.L. Gusev[2], N.B. Egorov[3], I.I. Zherin[3], M.A. Kazaryan[4], K.V. Obmuch[3], O.Kh. Poleshchuk[3]

[1] Institute of Atmospheric Optics of SB RAS
1 Akademicheskii Ave., 634027 Tomsk; e-mail: aos@iao.tsc.ru
[2] Scientific Technical Centre “TATA”
P.O. Box 683, 687, Sarov, Nizhny Novgorod reg., 607183, Russia
Tel.: (83130) 6-31-07, 9-44-72; fax: (83130) 6-31-07; e-mail: gusev@hydrogen.ru
[3] Tomsk Polytechnic University
30 Lenin Ave., 634050 Tomsk, e-mail: egorov@tpu.ru
[4] Lebedev Physical Institute RAS
53 Leninskii pr., 117924 Moscow; E-mail: kazar@sci.lebedev.ru

Referred 04.02.13 Expertise 07.02.13 Accepted 11.02.13

The results show dependence of experimental and calculated frequencies in the IR- and Raman spectra from the molecular mass of a sulfur isotope. Effect of the sulfur isotope shift on change of thermodynamic parameters is estimated.

Keywords: sulfur, isotope effects, infrared and Raman spectroscopy, density functional theory.

Андриенко Олег Семенович
Сведения об авторе: институт оптики атмосферы СО РАН, кандидат химических наук, старший научный сотрудник.
Основной круг интересов: специалист в области разделения изотопов, органического и неорганического синтеза.

Егоров Николай Борисович
Сведения об авторе: Томский политехнический университет, кандидат химических наук, доцент.
Основной круг интересов: специалист в области химической технологии редких металлов.

© Научно-технический центр «ТАТА», 2013

Жерин Иван Игнатьевич
Сведения об авторе: Томский политехнический университет, доктор химических наук, профессор.
Основной круг интересов: специалист в области физической химии процессов синтеза фторидов галогенов, систем на их основе и фторидных методов переработки ядерного топлива и редких металлов.

Казарян Мишик Айразатович
Сведения об авторе: Физический институт РАН им. П.Н. Лебедева, доктор физико-математических наук, руководитель группы, ведущий научный сотрудник.
Основной круг интересов: специалист в области физики лазеров, физической оптики, разделения изотопов, синтеза новых материалов.

Обмуч Кирилл Васильевич
Сведения об авторе: Томский политехнический университет, студент.

Полещук Олег Хемович
Сведения об авторе: Томский политехнический университет, доктор химических наук, профессор.
Основной круг интересов: специалист в области квантово-химических расчетов и анализа электронного строения неорганических и органических соединений.

Введение

Природная сера состоит из смеси стабильных изотопов с массовыми числами 32, 33, 34, 36, относительное содержание которых составляет, соответственно, 95,04%, 0,75%, 4,20%, 0,015% [1]. Изотопы серы применяются в биологии [2], геологии [3], геохимии [4, 5], экологии [6-8], агрохимии [9], археологии [10] и медицине [11]. Очевидно, что информация о спектральных и термодинамических свойствах стабильных изотопов серы имеет важное значение для решения прикладных и научных задач.

В работах [12-15] подробно изучены колебательные спектры α-^{nat}S и α-^{32}S при низких температурах, а также изучено влияние температуры на инфракрасные спектры природной и изотопночистой серы $^{32}S_8$. В данной работе мы представляем ИК-спектры и КР-спектры поликристаллических α-^{32}S, α-^{33}S, α-^{34}S, полученных при комнатной температуре. Экспериментальные данные сравниваются с данными теоретических расчетов ИК-спектров и КР-спектров, полученных методом функционала плотности. Кроме этого, в этой работе показана зависимость между изменением свободной энергии Гиббса и массой изотопа серы.

Экспериментальная часть

В исследованиях использовали изотопы серы производства ОАО «Сибирский химический комбинат» с изотопной чистотой: ^{32}S – 99,9%; ^{33}S – 99,4%; ^{34}S – 99,9%.

Для получения химически чистой ромбической модификации серы (α-S) изотопы подвергали трехкратной дистилляции в вакууме с последующей их кристаллизацией из четыреххлористого углерода. Полученные таким образом изотопы серы имели химическую чистоту не менее 99,9%.

ИК-спектры поликристаллических образцов α-S в таблетках KBr получали с использованием ИК-Фурье спектрометра Nikolet 5700 при комнатной температуре и разрешением 2 см$^{-1}$. КР-спектры регистрировали на спектрометре Nikolet 5700 с Raman модулем при комнатной температуре с разрешением 1 см$^{-1}$. В обоих случаях использовался лазер Nd:YAG (λ=1064 нм, 514 мВт).

Квантово-химические расчеты молекул α-S, содержащих различные изотопы серы, проведены с использованием стандартного пакета программ GAUSSIAN'03 [16]. Для проведения теоретических исследований был использован квантово-химический метод функционала плотности (DFT, Density Functional Theory). Расчеты проводили гибридным методом функционала плотности B3LYP с обменным функционалом Беке (B3) [17] и корреляционным функционалом Ли, Янга и Пара (LYP) [18]. Этот метод в настоящее время является общепринятым для описания термодинамических характеристик и колебательных спектров и дает результаты, близкие к расчетам MP2 и GMP2 методами. Для атомов серы использовался как полноэлектронный 6-31G(d), так и расширенный cc-PVTZ базисные наборы.

Геометрии всех рассчитанных молекул были полностью оптимизированы, отсутствие мнимых частот колебаний подтверждало их стационарный характер. Энергии рассчитанных соединений скорректированы с учетом нулевой колебательной энергии (ZPVE) и приведены к стандартным условиям (298.15 К, 1 атм.) с использованием термической поправки к энтальпии и свободной энергии.

Оптимизированная геометрия была использована также для проведения расчетов энергии молекул в рамках программного пакета ADF'2006 (Амстердамский функционал плотности). Мы использовали обменный функционал OPTX [19], объединенный с PBE корреляционным функционалом [20] и полноэлектронным TZP базисным набором Слетеровских орбиталей, использующим приближение замороженного остова

© Scientific Technical Centre «TATA», 2013

по отношению к остовным электронам. Скалярные релятивистские эффекты были учтены через регулярное приближение нулевого порядка (ZORA) [21].

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 и 2 представлены ИК-спектры и КР-спектры, полученные для поликристаллических образцов изотопов α-^{32}S, α-^{33}S, α-^{34}S и α-^{nat}S. Из рисунков видно, что положения линий колебаний для изотопов α-^{33}S и α-^{34}S сдвинуты в низкоэнергетическую сторону, а линия, соответствующая изотопу α-^{32}S, имеет высокоэнергетический сдвиг по отношению к спектру α-^{nat}S.

На рис. 3 и 4 представлены зависимости экспериментальных частот колебаний в КР- и ИК-спектрах от атомной массы изотопа α-S. Как видно из рисунков, зависимости положений максимумов полос в КР- и ИК-спектрах изотопов серы являются линейной функцией атомной массы изотопов. Полученные линейные зависимости позволили определить частоты колебаний в ИК-спектре и КР-спектре для стабильного изотопа серы α-^{36}S (табл. 1).

Известно, что циклооктасера может образовывать три кристаллические аллотропные модификации, из которых первой является стабильная при комнатной температуре ромбическая α-S. Её структура изучена методами рентгеноструктурного анализа и содержит в качестве основных структурных элементов кольца S_8, которые соединяются друг с другом таким образом, что образуются колонны [22]. На рис. 5 приведена модельная структура α-S, использованная в квантово-химических расчетах.

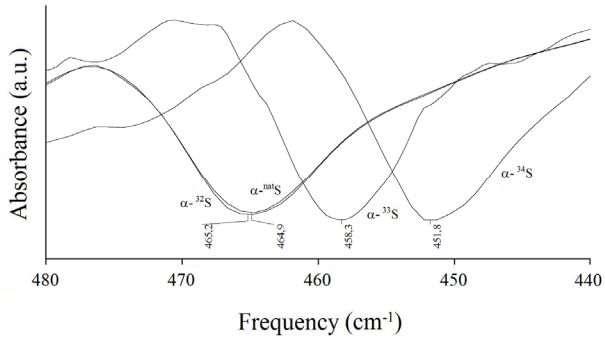

Рис. 1. ИК-спектры изотопов α-^{32}S, α-^{33}S, α-^{34}S и α-^{nat}S
Fig.1. IR spectra of isotopes α-^{32}S, α-^{33}S, α-^{34}S and α-^{nat}S

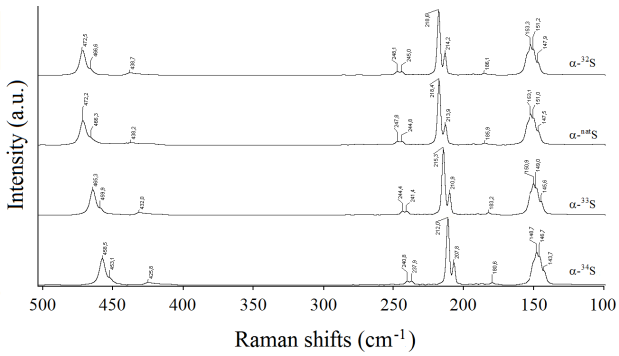

Рис. 2. КР-спектры изотопов α-^{32}S, α-^{33}S, α-^{34}S и α-^{nat}S
Fig.2. Raman spectra of isotopes α-^{32}S, α-^{33}S, α-^{34}S and α-^{nat}S

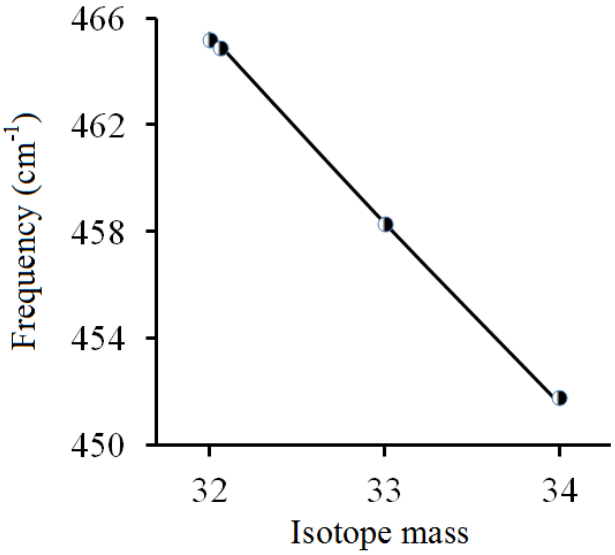

Рис. 3. Изотопическая зависимость частот колебаний α-S в ИК-спектрах
Fig. 3. Isotopic dependence of oscillation frequencies of α-S in IR spectra

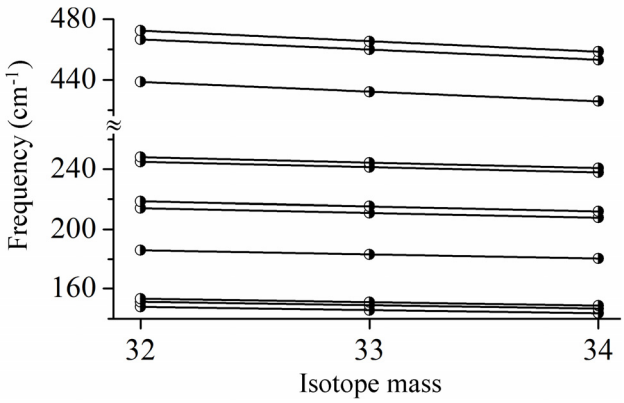

Рис. 4. Изотопическая зависимость частот колебаний α-S в КР-спектрах
Fig. 4. Isotopic dependence of oscillation frequencies of α-S in Raman spectra

© Научно-технический центр «TATA», 2013

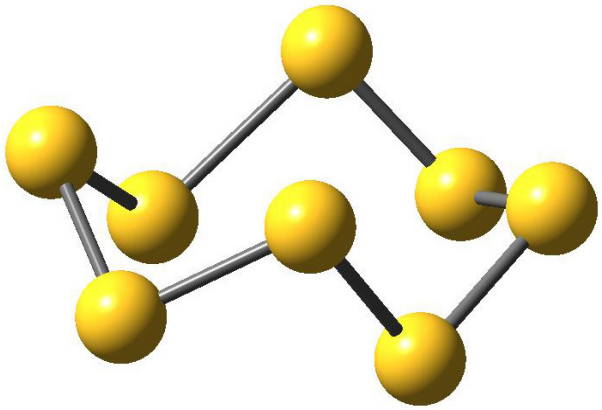

Рис. 5. Модельная структура α-S, используемая для квантово-химических расчетов
Fig. 5. Model structure of α-S used for quantum-chemical calculations

Как видно из рисунка, полученная структура не является истинно ромбической из-за того, что в твердом теле кольца S_8 координированы соседними кольцами. Однако полученная структура позволила нам провести расчеты КР-спектров изотопов α-S для элементарной ячейки.

Проведена полная оптимизация геометрических параметров. Рассчитанная длина S-S связей (2.09Å) в кластере S_8 близка к экспериментальному значению (2.06Å [22]). В табл. 1 приведены экспериментальные (α-^{32}S, α-^{33}S, α-^{34}S) и рассчитанные (α-^{32}S, α-^{33}S, α-^{34}S, α-^{36}S) в базисных состояниях 6-31G* и cc-PVTZ частоты в КР-спектрах.

Из данных табл. 1 видно, что, несмотря на малые отличия масс изотопов, теоретические частоты удовлетворительно совпадают с экспериментальными и практически полностью описывают КР-спектры изотопов α-S. Это указывает на то, что используемые методы расчетов чувствительны к изменению частот в спектрах (несколько см$^{-1}$) в зависимости от массы изотопа.

Из корреляционных соотношений, представленных на рис. 6 и 7 также видно, что значительное расширение базиса при использовании cc-PVTZ не приводит к улучшению согласия между рассчитанными и экспериментальными частотами. Меньший базис 6-31G(d) дает даже лучшие результаты:

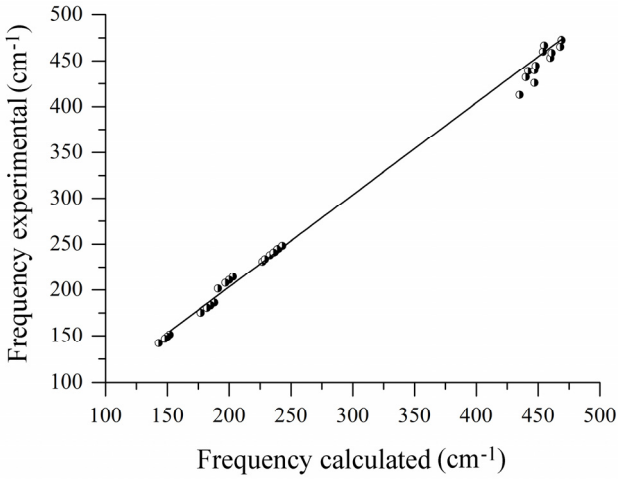

Рис. 6. Зависимость между экспериментальными и рассчитанными методом B3LYP/6-31G(d) частотами колебаний в КР-спектрах изотопов α-^{32}S, α-^{33}S, α-^{34}S
Fig. 6. Relationship between experimental and calculated by B3LYP/6-31G method (d) frequencies of oscillation in Raman spectra of the sulfur isotopes α-^{32}S, α-^{33}S and α-^{34}S.

Таблица 1

Экспериментальные и рассчитанные частоты в КР-спектрах изотопов α-S, см$^{-1}$

Table 1

Experimental and calculated frequencies in the Raman spectra of sulfur isotopes to molecules α-S, cm^{-1}

α-^{32}S				α-^{33}S				α-^{34}S				α-^{36}S		α-^{nat}S	Отнесение полос [11]
эксп.	6-31G*	cc-PVTZ	TZ2P+	эксп.	6-31G*	cc-PVTZ	TZ2P+	эксп.	6-31G*	cc-PVTZ	TZ2P+	эксп.	6-31G*	эксп.	
147,9				145,6				143,7				139,4		147,5	
151,2	152	153	143	149,0	150	151	140	146,7	148	149	138	142,2	143	151,0	$\nu_8(E_2)$
153,3				150,9				148,7				144,1		153,1	
186,1	188	187	186	183,2	185	182	183	180,6	182	180	181	175,1	177	185,9	$\nu_6(E_1)$
214,2	203	202	195	210,9	200	196	192	207,8	197	193	189	201,4	191	213,9	$\nu_2(A_1)$
218,6				215,3				212,0				205,4		218,4	
245,0	240	240	232	241,4	237	235	228	237,9	233	232	226	230,8	227	244,8	$\nu_4(B_2)$
248,1	243	242	234	244,4	239	237	230	240,8	236	234	227	233,5	229	247,8	$\nu_{11}(E_3)$
	426	433	420						433	428	408				
438,7	434	442	444	432,0	440	434	414	425,8	447	439	430	412,8	421	438,2	$\nu_{10}(E_3)$
466,6	461	455	450	459,9	454	445	444	453,1			437	439,6	435	466,3	$\nu_5(E_1)$
472,5	476	469	471	465,3	468	462	464	458,5	461	455	457	444,4	448	472,2	$\nu_7(E_2)+\nu_1(A_1)$

© Scientific Technical Centre «TATA», 2013

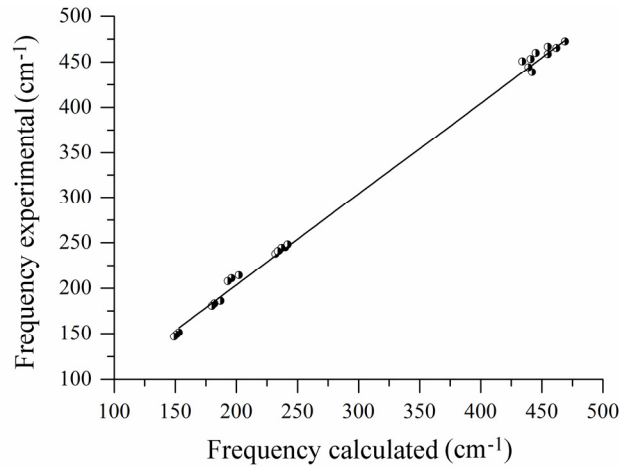

Рис. 7. Зависимость между экспериментальными и рассчитанными методом cc-PVTZ частотами колебаний в КР-спектрах изотопов α-^{32}S, α-^{33}S, α-^{34}S
Fig. 7. Relation between experimental and calculated cc-PVTZ vibration frequencies of the Raman spectra of the sulfur isotopes α-^{32}S, α-^{33}S and α-^{34}S.

$$\omega_{эксп}=2{,}33+1{,}005\omega_{расч}\ r=0{,}999;\ sd=5{,}6;\ n=32 \text{ для базиса 6-31G(d)}, \quad (1)$$

$$\omega_{эксп}=2{,}89+1{,}003\omega_{расч}\ r=0{,}999;\ sd=5.8;\ n=24 \text{ для базиса cc-PVTZ}, \quad (2)$$

Здесь и далее r – коэффициент корреляции, s – стандартное отклонение и n – число соединений.

Аналогичные корреляционные соотношения получены с использованием программы ADF исходя из оптимизированных методом B3LYP/6-31G(d) молекулярных структур (рис. 8):

$$\omega_{эксп}=14{,}7+0{,}979\omega_{расч}\ r=0{,}998;\ sd=7{,}9;\ n=24 \text{ для базиса TZ2P+}, \quad (3)$$

Несмотря на то, что в расчетах программных пакетов GAUSSIAN и ADF использовали разные функционалы и базисные состояния, в принципе, количественные соотношения достаточно близки между собой и экспериментальными частотами (относительная погрешность оценки частот в КР-спектрах составляет около 3-4%).

Устойчивость кластеров серы определяется термодинамическими параметрами. Необходимо отметить, что экспериментальные энтальпии образования при переходе от S_2 до S_8 практически не изменяются, в то время как энтропии образования меняются существенно [23].

В табл. 2 приведены экспериментальные и рассчитанные значения энтропии образования кластеров серы.

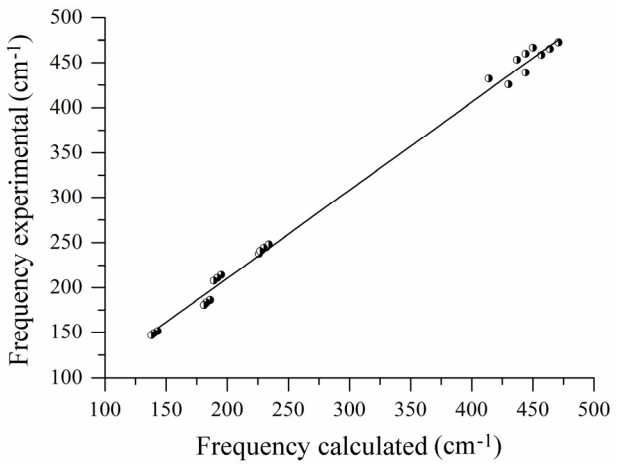

Рис. 8. Зависимость между экспериментальными и рассчитанными методом BP86/TZ2P+ частотами колебаний КР-спектров изотопов серы α-^{32}S, α-^{33}S, α-^{34}S
Fig. 8. Relation between experimental and calculated BP86/TZ2P+ oscillation frequencies of the Raman spectra for the sulfur isotopes α-^{32}S, α-^{33}S and α-^{34}S.

Таблица 2
Экспериментальные и рассчитанные методами B3LYP/6-31G(d) и BP86/TZ2P+ энтропии образования кластеров серы (Дж/моль·К)
Table 2
The experimental and calculated entropy of formation of sulfur clusters (J/mol·K) using B3LYP/6-31G(d) and BP86/TZ2P + methods

Кластер	Эксперимент [23]	GAUSSIAN B3LYP/ 6-31G(d)	ADF BP86/TZ2P+
S	168	152	175
S_2	228	219	234
S_3	270	291	276
S_4	311	313	304
S_5	309	349	356
S_6	354	374	380
S_7	408	417	418
S_8	430	456	460

Из данных табл. 2 получены корреляционные соотношения между экспериментальными и рассчитанными значениями энтропии образования кластеров серы:

$$S_{эксп}=31{,}3+0{,}86S_{расч}\ r=0{,}996;\ sd=17{,}6;\ n=8 \text{ (в программе GAUSSIAN)} \quad (4)$$

$$S_{эксп}=15{,}0+0{,}905S_{расч}\ r=0{,}985;\ sd=21{,}2;\ n=8 \text{ (в программе ADF)} \quad (5)$$

Полученные корреляционные соотношения указывают на то, что рассчитанные разными методами термодинамические параметры кластеров

серы достаточно близки к экспериментальным значениям, а погрешность расчета составляет не более 6%.

Полученные в результате расчета методом B3LYP/6-31G(d) термодинамические характеристики невозможно непосредственно сравнивать с энтальпиями образования и свободными энергиями Гиббса. Однако можно оценить влияние изотопного сдвига на изменение термодинамических параметров.

Из данных, представленных в табл. 3, нами была получена зависимость между изменением свободной энергии Гиббса и массой изотопа α-S:

$$M_S = -1402 - 2552\Delta G \quad r=0{,}991; \quad sd=0{,}3; \quad n=4 \text{ (1,0\% погрешность)} \qquad (6)$$

Аналогичная зависимость получается с использованием изменения энтальпии образования. Кроме того, использование значений энергии нулевых колебаний (ZPE) (табл. 3) в рамках расчетов в обеих программах, приводит к очень близким зависимостям:

$$M_S = 102 - 224ZPE \quad r=0{,}999; \quad sd=0{,}06; \quad n=4 \text{ (0,2\% погрешность) (в программе GAUSSIAN)} \qquad (7)$$

$$M_S = 102 - 233ZPE \quad r=0{,}999; \quad sd=0{,}06; \quad n=4 \text{ (0,2\% погрешность) (в программе ADF)} \qquad (8)$$

Таблица 3

Термодинамические характеристики изотопов α-S

Table 3

Thermodynamic characteristics of sulfur isotopes in α-S.

Изотоп	Изменение свободной энергии Гиббса относительно 3185 а.е.	Изменение значения ZPE (B3LYP/6-31G(d)), эВ	Изменение значения ZPE (BP86/ TZ2P+), эВ
α-^{32}S	-0,562094	0,3125824	0,301504
α-^{33}S	-0,562314	0,3077952	0,296899
α-^{34}S	-0,562694	0,3032528	0,292512
α-^{36}S	-0,563598	0,2947120	0,284266

Можно сказать, что наряду с частотами в КР-спектрах термодинамические параметры, несмотря на незначительные изменения (не более 0,3%), достаточно чувствительны к изотопному сдвигу серы.

Выводы

1. В работе получены ИК-спектры и КР-спектры поликристаллических изотопов α-^{32}S, α-^{33}S и α-^{34}S.

2. Найденные экспериментальные частоты в колебательных спектрах изотопов серы линейно уменьшаются с ростом массы изотопа. Из полученных экспериментальных корреляций определены частоты колебаний для изотопа α-^{36}S.

3. Полученные в работе результаты демонстрируют, что квантово-химические расчеты чувствительны к изотопным сдвигам в колебательных спектрах изотопов серы и способны оценивать изменения в их термодинамических свойствах.

Список литературы

1. Ding T., Valkiers S., Kipphardt H. et al. Calibrated sulfur isotope abundance ratios of three IAEA sulfur isotope reference materials and V-CDT with a reassessment of the atomic weight of sulfur // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2001. V. 65. № 15. P. 2433-2437.

2. McCready R.G.L., Laishley E.J., Krouse H.R. The use of stable sulfur isotope labelling to elucidate sulfur metabolism by Clostridium pasteurianum // Archives of Microbiology. 1976. V.109. P. 315-317.

3. Smith J.W., Doolan S., McFarlane E.F. Sulfur isotope geothermometer for trisulfide system galena-sphalerite-pyrite// Chemical Geology. 1977. V. 19. P. 83-90.

4. Thode H.G., Monster J., Durford H.B. Sulphur isotope geochemistry// Geochimica et Cosmochimica Acta. 1961. V. 25. P. 159-174.

5. Seal II R.R. Sulfur Isotope Geochemistry of Sulfide Minerals// Reviews in Mineralogy & Geochemistry. 2006. V. 61. P. 633-677.

6. Thode H.G. Sulphur Isotopes in Nature and the Environment: An Overview. New York:John Wiley & Sons, 1991.

7. Krouse H.R. Stable Isotopes in Ecological Research. New York:Springer-Verlag., 1989.

8. Dawson T.E., Mambelli S., Plamboeck A.H., Templer P.H., Tu K.P. Stable Isotopes in Plant Ecology. // Annu. Rev. Ecol. Syst. 2002. V.33. P. 507-559.

9. Guidelines for the use of isotopes of sulfur in soil-plant studies. Vienna: IAEA, 2003.

10. Richards M.P., Fuller B.T., Sponheimer M., Robinson T., Ayliffe L. Sulphur isotopes in palaeodietary studies: a review and results from a controlled feeding experiment// Int. J. Osteoarchaeol. 2003. V.13. P. 37-45.

11. Porras I. Enhancement of neutron radiation dose by the addition of sulphur-33 atoms// Phys. Med. Biol. 2008. V.53. P. 1-9.

12. Becucci M., Bini R., Castellucci E., Eckert B., Jodl H.J. Mode assignment of sulfur alpha-s-8 by

© Scientific Technical Centre «TATA», 2013

polarized raman and ftir studies at low-temperatures // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 2132-2137.

13. Eckert B., Bini R., Jodl H. J., Califano S. High resolution infrared spectra of the ν_3 vibron in natural sulfur and in the isotopically pure 32S crystal// J. Chem. Phys. 1994. V.100. P. 912-917.

14. Becucci M., Castellucci E., Foggi P., Califano S., Dows D.A. Temperature dependence of vibrational relaxation processes in sulfur crystals: Effect of isotopic impurities// J. Chem. Phys. 1992. V. 96. P. 98-110.

15. Bini R., Califano S., Eckert B., Jodl H. J. Temperature dependence of the vibrational relaxation processes in natural and isotopically pure $^{32}S_8$: Effect of the isotopic impurities on infrared phonon lifetimes// J. Chem. Phys. 1997. V. 106. P. 511-518.

16. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 03. Revision B03. Pittsburg: Gaussian Inc PA, 2003.

17. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange// J. Chem. Phys. 1993. 98. P. 5648-5653.

18. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 785-789.

19. Handy N.C., Cohen A.J. Left-right correlation energy// Mol. Phys. 2001. V. 99. P. 403-412.

20. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77 P. 3865-3868.

21. Velde G., Bickelhaupt F.M., Van Gisbergen S.J.A. et al. Chemistry with ADF // J. Comput. Chem. 2001. V. 22. P. 931-967.

22. Steudel R. Elemental Sulfur and Sulfur-Rich Compounds II. Heidelberg: Springer, 2003.

23. Müller U. Inorganic structural chemistry. New York: John Wiley & Sons, 2006.

23. Linstrom P.J., Mallard W.G. NIST Chemistry WebBook. NIST Standard Reference Database № 69. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 2010.

© Научно-технический центр «ТАТА», 2013