ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА, 2016, том 35, № 5, с. 84–90

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 576.5

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТОПОЛОГИИ ДИМЕРОВ МОЛЕКУЛ ХИРАЛЬНЫХ ТРИФТОРАЦЕТИЛИРОВАННЫХ АМИНОСПИРТОВ

© 2016 г. Д. В. Зленко[1]*, М. Г. Михалева[2], С. В. Стовбун[2]

[1] *Московкий государственный университет им. М.В. Ломоносова*

[2] *Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва*

**E-mail: dvzlenko@gmail.com*

Поступила в редакцию 29.07.2015

Процесс образования нанокапель в растворах гелеобразующих трифторацетилированных аминоспиртов (ТФААС), составляющих одну из фракций дисперсной фазы, был смоделирован методом молекулярной динамики. Показано, что основной вклад в энергию образования нанокапель вносят дисперсионные силы (~14 кДж/моль), составляющие 3/4 от полной энергии взаимодействия пары молекул. Диполь-дипольная составляющая энергии взаимодействия для молекул с антиколлинеарными дипольными моментами составляет ~ kT. Показано, что существуют различия в топологии связанных пар молекул гомохиральных ТФААС, связанные с их негомеоморфностью. В первом случае хиральные тетраэдры молекул вложены друг в друга. Такие пары при конденсации за счет образования стопок способны к анизотропному росту. Во втором случае тетраэдры соединяются своими основаниями и являются изометрическими зародышами изотропного конденсата.

Ключевые слова: хиральность, дипольный момент, анизометрия, супрамолекулярные структуры, молекулярное моделирование.

DOI: 10.7868/S0207401X16050137

ВВЕДЕНИЕ

Ранее был описан феномен порогового образования уединенных, предельно анизометрических супрамолекулярных структур (струн) в разбавленных гомохиральных растворах низкомолекулярных N-трифторацетилированных α-аминоспиртов (ТФААС) [1]. Экспериментально было обнаружено, что при подпороговых концентрациях ТФААС в растворе содержатся частицы дисперсной фазы [2]. В области оптической прозрачности, доступной для измерений методом динамического светорассеяния, дисперсная изометрическая фаза раствора представлена двумя фракциями ТФААС: нанокаплями с размерами не более 5–10 нм и частицами мезофазы с диаметром около 20–40 нм [3]. Ранее нами было показано, что нанокапли обладают высокой внутренней молекулярной подвижностью и предельно гетерогенны, т.е. практически не имеют внутреннего объема. Поверхность капель имеет фрактальную размерность ~1.6, топологически соответствующую пучку расходящихся одномерных лучей [3]. В динамике такой объект представляет собой стохастически рождающиеся, ветвящиеся и затем исчезающие молекулярно-тонкие лучи, расходящиеся из единого центра. Из квазиравновесного сосуществования дисперсных фаз в растворе в течение ~10^5 с и более следует, что локальная кривизна поверхности нанокапель и микрочастиц мезофазы одинакова, а сама мезофаза образуется, по-видимому, при конденсации нанокапель в процессе их диффузии в объеме сосуда [3, 4].

Поскольку нанокапли ТФААС обладают высокой внутренней молекулярной подвижностью, то для оценки электростатической энергии связи молекул в них было использовано приближение Кеезома [3]. Полученная оценка энергии диполь-дипольного взаимодействия для пары молекул составила ~(1/3) kT и не противоречила представлениям об интенсивном движении молекул друг относительно друга и вариабельности формы нанокапель [3].

Цель настоящей работы – исследование топологии пространственной структуры образующихся в растворе пар агрегировавших молекул ТФААС и взаимосвязи этой структуры с характером образующихся конденсированных фаз. Для достижения этой цели в работе методом полноатомной молекулярной динамики (МД) были исследованы парные взаимодействия молекул ТФААС в нанокаплях.

МЕТОДЫ

Малекулярно-динамические расчеты были проведены при помощи пакета программ GROMACS-4.5.5 [5] в сочетании с силовым полем OPLS-AA [6]. Шаг интегрирования во всех расчетах составлял 0.5 фс. Для расчетов дальнодейству-

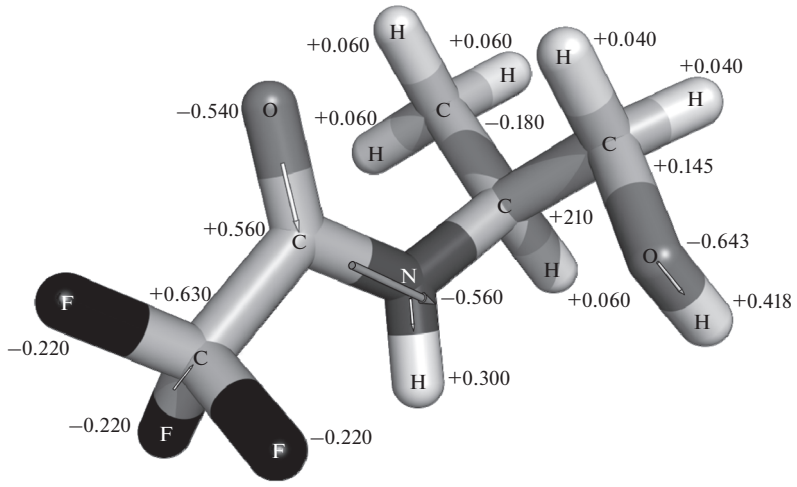


Рис. 1. Электростатические параметры молекулы ТФААС-5 [10]. Атомы отмечены символами элементов. Числами отмечены парциальные заряды, светлыми стрелками – локальные дипольные моменты полярных групп. Вектор суммарного дипольного момента отмечен темной стрелкой. Длина стрелок пропорциональна величине дипольного момента.

ющих электростатических взаимодействий был использован метод PME [7] со стандартным набором параметров (порядок интерполяции – 4, шаг решетки – 1.2 Å). Радиусы обрезания коротходействующего электростатического и дисперсионного взаимодействий, а также списков соседних атомов составили 1.25 нм. Все расчеты проведены в периодических граничных условиях, при 300 K и постоянном изотропном давлении в 1 атм. Процесс построения моделей молекул ТФААС, моделей растворителей, а также модельных сцен описан ранее [3].

Поскольку образование струн происходит при остывании растворов ТФААС, в качестве начального состояния был выбран перегретый раствор – при температуре 300 K. Моделью такого раствора была выбрана система, в которой молекулы ТФААС в случайных ориентациях расставлены в узлах кубической решетки с шагом в 2 нм [3]. Промежутки между молекулами ТФААС были заполнены молекулами предварительно релаксированного в течение 100 нс растворителя.

Итоговые модельные сцены содержали по 125 молекул ТФААС в 1000 нм^3 объема, что соответствует концентрации, равной 0.2 М. Эта концентрация значительно ниже перколяционного порога образования классического геля и соответствует экспериментально установленному диапазону формирования хиральных низкомолекулярных гелей и струн в низкоконцентрированных растворах [1, 8]. Для каждой сцены были проведены расчеты молекулярной динамики длиной в 100 нс. Для анализа были использованы вторые половины МД-траекторий, для которых заведомо выполняется условие диффузионной равновесности [3].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В рамках молекулярно-механического приближения обычно рассматривают два терма взаимодействий, описывающих невалентные взаимодействия пар атомов: электростатические и дисперсионные силы. В дополнение к полной электростатической энергии пары молекул ТФААС мы вычисляли также дипольную энергию взаимодействия молекул, аппроксимируя их точечными диполями. Значения энергий взаимодействия между молекулами ТФААС, нормированные на пару молекул, приведены в таблице.

В среднем рассчитанная величина энергии взаимодействия пары молекул ТФААС в приближении точечных диполей составляет ~1.1 кДж/моль, т.е. ~0.4 kT, что очень хорошо соотносится со сделанной ранее на основании формулы Кеезома оценкой: ~(1/3) kT [3]. В то же время в нанокаплях молекулы ТФААС сильно сближены. В среднем расстояния между ними находятся в пределах первого координационного слоя и составляют r ~ 7 Å, о чем свидетельствуют радиальные функции распределения [3]. Сопоставление межмолекулярного расстояния r с ван-дер-вальсовыми радиусами молекул [9] показывает, что взаимодействующие дипольные моменты молекул нельзя считать точечными. Более наглядно это видно при построении локальных дипольных моментов, создаваемых отдельными полярными функциональными группами (за вычетом полного нескомпенсированного заряда группы). Так, на рис. 1 показана модель молекулы ТФААС-5 [10], на которой отмечены парциальные заряды атомов, а также локальные дипольные моменты и общий дипольный момент молекулы. На представленном рисунке также хорошо виден хиральный тетраэдр, образованный двумя атомами углерода и атомом

Парные энергии (кДж/моль) диполь-дипольного (А), электростатического (Б) и дисперсионного (В) взаимодействий молекул ТФААС в нанокаплях друг с другом и с растворителем

Система	Число молекул	ТФААС – ТФААС			ТФААС – растворитель	
		А	Б	В	А	Б
ТФААС-4/циклогексан	16.1 ± 2.6	−2.68 ± 1.14	−17.7 ± 2.9	−0.98 ± 0.43	−0.35 ± 0.20	−68.7 ± 5.1
ТФААС-4/гептан	21.1 ± 4.1	−6.11 ± 1.19	−19.4 ± 2.4	−1.11 ± 0.47	−0.30 ± 0.19	−60.8 ± 4.1
ТФААС-5/циклогексан	9.6 ± 2.3	−3.65 ± 1.31	−9.1 ± 2.3	−1.18 ± 0.89	−0.51 ± 0.28	−62.8 ± 3.9
ТФААС-5/гептан	13.3 ± 3.6	−4.38 ± 1.32	−11.6 ± 2.6	−1.15 ± 0.66	−0.45 ± 0.24	−54.8 ± 4.6
ТФААС-8/гептан	12.0 ± 2.2	−4.01 ± 1.15	−14.4 ± 2.3	−1.01 ± 0.65	−0.29 ± 0.22	−70.7 ± 4.6

азота (в основании), а также атомом водорода у хирального атома углерода (в вершине). Дипольный момент молекулы лежит под небольшим углом к плоскости основания этого хирального тетраэдра (рис. 1). Учитывая разнонаправленность локальных дипольных моментов, легко видеть, что простое дипольное приближение для пары плотно прижатых друг к другу молекул может дать существенно неверную оценку энергии их взаимодействия. Действительно, это непосредственно подтверждается данными МД-расчетов, согласно которым средняя энергия электростатического взаимодействия молекул ТФААС (таблица) составляет ~4.2 кДж/моль (~1.7 *kT*). При этом следует отметить, что в гептане эта энергия выше на ~1.0–1.5 кДж/моль. Это связанно, по-видимому, с локальной поляризацией среды, что и приводит к относительному росту размера нанокапель в гептане (таблица).

Полная энергия электростатического взаимодействия пары молекул в капле для молекул с коллинеарно ориентированными диполями по абсолютной величине больше формально полученной энергии диполь-дипольного взаимодействия на *kT*. Зависимость энергии диполь-дипольного взаимодействия от угла между дипольными моментами φ (рис. 2*а*) более или менее точно повторяет ход аналогичной зависимости для энергии полного электростатического взаимодействия (рис. 2*б*) и характеризуется одним минимумом, соответствующим устойчивому состоянию, при антипараллельной ориентации дипольных моментов. Характерной особенностью полученных кривых является практически полное отсутствие какой-либо связи между электростатической или дипольной энергиями и углом φ между диполями в области острых углов. Это обстоятельство можно объяснить локальным взаимодействием парциальных зарядов атомов и деформацией молекулы, что позволяет значительно снизить энергетический проигрыш, возникающий вследствие отталкивания коллинеарных диполей. Зависимости, аналогичные полученной для ТФААС-5 в циклогексане (рис. 2*б*), наблюдаются для всех исследованных растворов хиральных ТФААС.

Наиболее существенный вклад во взаимодействие молекул ТФААС друг с другом вносят диспер-

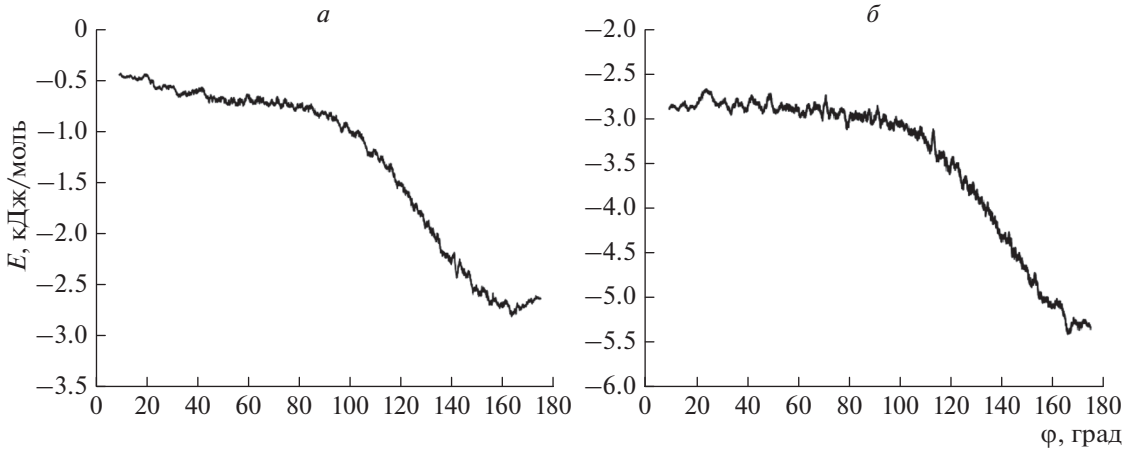


Рис. 2. Зависимость энергии электростатического взаимодействия молекул ТФААС-5 в нанокаплях, состоящей из 9.6 ± 2.3 молекул и просуществовавшей 5.2 нс, в циклогексане от угла φ между дипольными моментами молекул: *а* – энергия диполь-дипольного взаимодействия в приближении точечных диполей; *б* – энергия электростатического взаимодействия молекул, полученная методом молекулярной механики.

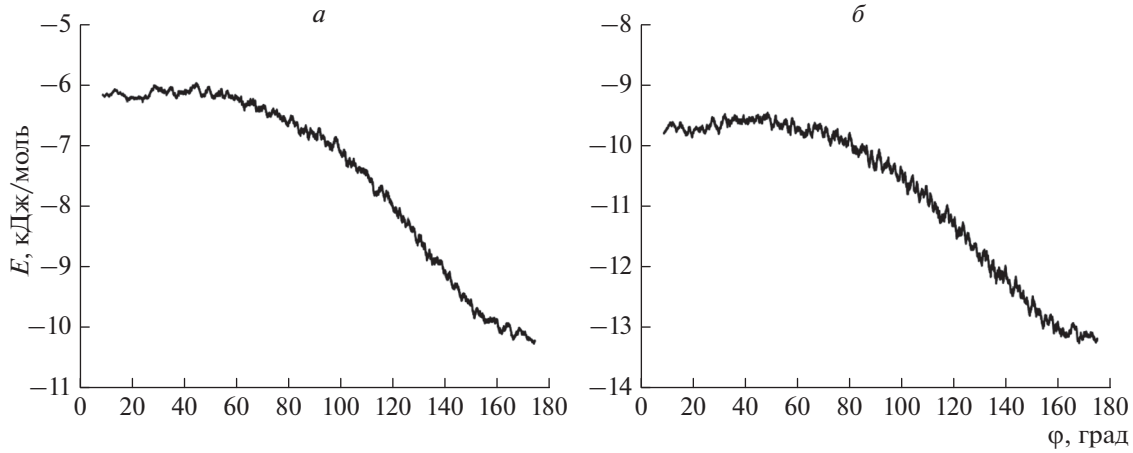


Рис. 3. Зависимость дисперсионной энергии взаимодействия пары молекул ТФААС в нанокаплях от угла φ между дипольными моментами молекул ТФААС-5 (*а*) и ТФААС-8 (*б*) в гептане. Энергия дисперсионного взаимодействия для хиральных ТФААС зависит от угла между диполями, и минимум дисперсионной энергии соответствует антиколинеарной ориентации диполей.

сионные силы, которые в среднем обеспечивают энергию связи молекул на уровне ~14 кДж/моль (~5.6 *kT*) что почти втрое больше электростатического вклада (таблица). Полученный результат в общем отражает линейную зависимость дисперсионной энергии от площади контакта между молекулами и поэтому хорошо согласуется с соотношением между энергией дисперсионного взаимодействия пары молекул ТФААС с растворителем, равной (63.6 ± 5.7) кДж/моль (~25 *kT*, см. таблицу), которые в составе нанокапли находятся в соотношении ~4 : 1, так как 75–80% объема капли занимает именно растворитель [3]. Отметим, что при схожих размерах молекул ТФААС-4 и ТФААС-8 и их боковых радикалов энергия взаимодействия молекул двухирального ТФААС-4 существенно больше, чем в случае однохирального ТФААС-8.

Энергия дисперсионных взаимодействий пары молекул также зависит от угла φ (рис. 3). Причем эффект наблюдается в разных растворителях для всех хиральных ТФААС, как в гептане, так и в циклогексане (рис. 3) и не наблюдается для ахирального ТФААС-2. Отметим, что энергия близкодействующего дисперсионного взаимодействия молекул с хорошей точностью является суммой энергий парных дисперсионных взаимодействий атомов, составляющих эти молекулы, и, очевидно, при таком *r* она никак не связана с суммарным дипольным моментом молекулы. Наблюдаемый минимум энергии дисперсионного взаимодействия при антиколлинеарном расположении диполей однозначно свидетельствует о хорошем пространственном соответствии между поверхностями молекул ТФААС, или их комплементарности именно в такой ориентации. Действительно, поскольку сила межатомного притяжения пропорциональна 6-й степени расстояния (энергия взаимно наведенных диполей), даже незначительное увеличение расстояния в паре атомов приведет к существенному уменьшению дисперсионной энергии связи. С другой стороны, возникновение этого комплементарного соответствия зависит от угла между никак не связанными с этим типом взаимодействия дипольными моментами (рис. 3).

С учетом значительно большей по абсолютной величине энергии дисперсионного взаимодействия по сравнению с диполь-дипольной это означает, что дипольные моменты молекул частично подстраиваются под сформированную за счет дисперсионных взаимодействий комплементарную конформацию. В случае гомохиральных пар ТФААС во всех прочих (некомплементарных) взаимных расположениях молекул дисперсионная энергия их взаимодействия оказывается меньше на ~1.5 *kT* (рис. 3).

Оценим относительную долю (*n*) пар молекул ТФААС в нанокапле, диполи которых коллинеарны, используя двухуровневую модель:

$$n = \exp\left(-\frac{E_{max} - E_{min}}{kT}\right) \sim 0.1,$$

где E_{max} и E_{min} – полные энергии, отвечающие соответственно антиколлинеарному и коллинеарному положению диполей, полученные из расчетов (~2.5 *kT*). Возникновение комплементарных пар, имеющих антиколлинеарные дипольные моменты, хорошо согласуется с обнаруженным ранее аномально большим значением внутрикапельного коэффициента самодиффузии ТФААС, составившим ~$8 \cdot 10^{-5}$ см^2/с [3], что на порядок больше величин коэффициентов самодиффузии, характерных для жидкостей. Это свидетельствует о сильно скоррелированном движении молекул в нанокаплях [3].

Энергия дисперсионного взаимодействия в паре молекул хиральных ТФААС зависит от осо-

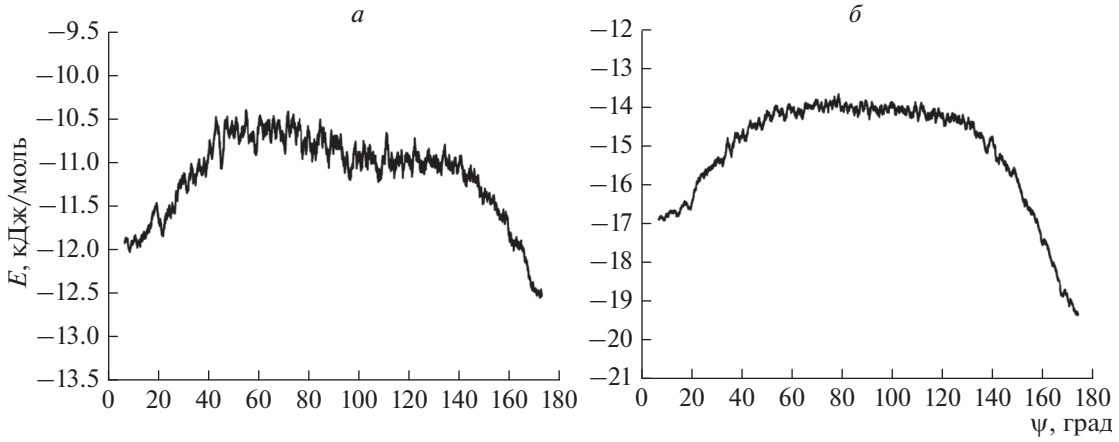


Рис. 4. Зависимость полной потенциальной энергии взаимодействия пары молекул ТФААС в нанокаплях в гептане от угла ψ между нормалями к плоскости хирального тетраэдра: *а* – ТФААС-5; *б* – ТФААС-8.

бенностей их химического строения. Так, для ТФААС-8, молекулы которого содержат объемный бутильный радикал [10], глубина минимума, соответствующего антиколинеарной ориентации диполей, уменьшается на (1.0÷1.5) kT (рис. 3*б*) по сравнению с ТФААС-5, для которого характерен небольшой метильный радикал (рис. 3*а*). По-видимому, относительно большая суммарная поверхность боковых радикалов, а следовательно, и высокая энергия парных дисперсионных взаимодействий приводят к появлению альтернативных низкоэнергетических ориентаций молекул.

Появление комплементарных пар можно зарегистрировать непосредственно, анализируя взаимное расположение молекул в капле. Рассмотрим зависимости полной потенциальной энергии взаимодействия пары молекул от угла между какими-нибудь выделенными направлениями в структуре молекул. Поскольку естественных длинных или, наоборот, коротких выделенных осей у молекул ТФААС нет, а их форма, как было показано выше, может претерпевать заметные искажения, в качестве такого направления был выбран молекулярный вектор, описывающий положение в пространстве хирального тетраэдра. Под молекулярным вектором в данном случае подразумевается вектор, начало и конец которого связаны с центрами каких-либо атомов. В качестве такого вектора был выбран вектор, направленный из хирального атома углерода в связанный с ним атом водорода, получивший название вектора нормали к основанию хирального тетраэдра. При этом негомеоморфность тел, образованных вложенными тетраэдрами и тетраэдрами, соединенными основаниями, позволит далее определить различия в топологии пар молекул ТФААС.

Зависимость полной потенциальной энергии связи пары молекул ТФААС от угла ψ между векторами нормали к основанию тетраэдра при усреднении по всем взаимным ориентациям дипольных моментов представлена на рис. 4. Для структурно различных хиральных ТФААС-5, ТФААС-8 такая зависимость немонотонна и обладает двумя минимумами, соответствующими коллинеарной и антиколлинеарной ориентациям векторов (рис. 4). При этом для ТФААС-5 с небольшим боковым радикалом глубина коллинеарной ямы мало отличается от глубины антиколлинеарной ямы и составляет ~0.6 kT (рис. 4*а*). Для ТФААС-8, обладающего крупным бутильным радикалом, минимумы выражены сильнее: глубина коллинеарной ямы составила ~kT (3 кДж/моль), а антиколлинеарной – ~2 kT (5 кДж/моль). Отметим, что полученный результат справделив с учетом усреднения по всем возможным взаимным ориентациям дипольных моментов для фиксированного угла ψ (рис. 4). Так как сами дипольные моменты лежат практически в плоскости основания хирального тетраэдра (рис. 1), то можно рассматривать следующие варианты негомеоморфной взаимной ориентации хиральных тетраэдров в пространстве. В первом случае тетраэдры ориентированы основаниями навстречу друг другу, а во втором – сложены в стопки, в которых вершина одного тетраэдра обращена в направлении основания другого. Последняя конфигурация соответствует описанной ранее стопочной модели упаковки молекул [11] и, очевидно, создает предпосылки для формирования анизометрических частиц за счет последовательного удлинения стопки путем присоединения дополнительных молекул. В самом деле, последовательное увеличение размеров такой стопки за счет новых молекул приведет к образованию квазиодномерного (молекулярно-тонкого) агрегата, который можно рассматривать в качестве зародыша наблюдаемой экспериментально супрамолекулярной струны [1]. В то же время пары молекул, в которых хиральные тетраэдры ориентированы основаниями друг к другу, можно рассматривать как зародыши изометрического

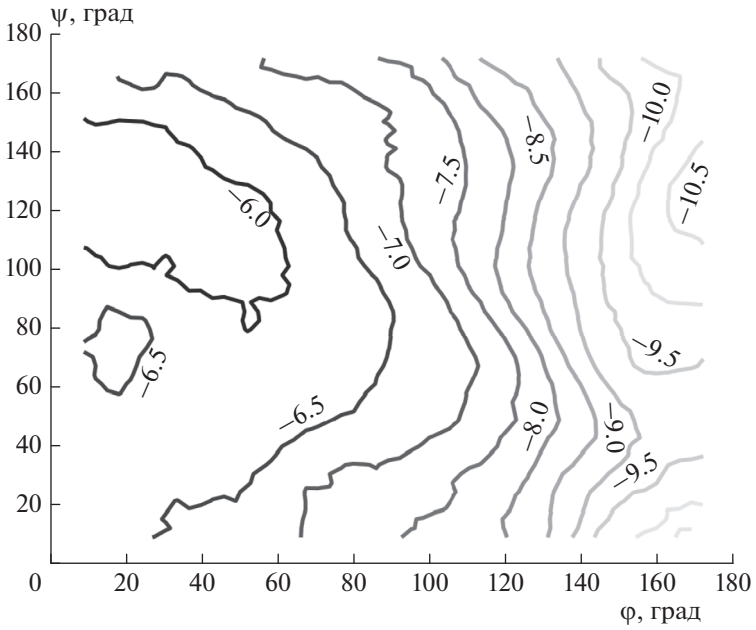


Рис. 5. Зависимость полной потенциальной энергии (кДж/моль) от углов между дипольными моментами (φ) и нормалями к плоскостям оснований хиральных тетраэдров (ψ) в парах молекул ТФААС-5 в нанокаплях в гептане. Хорошо видны минимумы, соответствующие открытым стопкам и закрытым парам молекул, при антиколлинеарной ориентации диполей.

конденсата ТФААС, также устойчиво наблюдающегося в экспериментах [1]. Заметим, что конфигурации, в который два хиральных тетраэдра располагаются рядом, не рассматривались, так как представляются нереализуемыми ввиду сильной зависимости дисперсионных сил от расстояния.

В случае ахирального ТФААС-2 зависимость полной энергии от угла как между структурными векторами, так и между дипольными моментами практически отсутствует и поэтому не показана. Мы предполагаем, что именно это и приводит к образованию изометрических осадков в растворах ахирального ТФААС, в отличие от квазиодномерной стопочной конденсации гомохиральных ТФААС, приводящей к струнам [11]. Действительно, экспериментально были исследованы растворы ахирального ТФААС-2 в ацетоне, метаноле, диметилсульфоксиде, четыреххлористом углероде, воде, нашатырном спирте и бутаноле [11]. Было показано, что во всех диапазонах концентраций вплоть до концентраций предельной растворимости струны не наблюдаются, несмотря на большое значение дипольного момента ТФААС-2, необходимое для их образования согласно полуэмпирическому правилу [9]. Также в растворах ТФААС-2 не наблюдается и фракция нанокапель [2]. Отсутствие фракции нанокапель в растворах ахирального ТФААС [10] свидетельствует о том, что навязанная хиральностью комплементарность в парах молекул должна играть заметную роль при образовании наноразмерной дисперсной фазы.

Как хорошо видно из рис. 5, увеличение энергии взаимодействия пары молекул ТФААС при коллинеарной и антиколлинеарной ориентациях структурных векторов наблюдается во всем диапазоне взаимных ориентаций дипольных моментов. Оба эти варианта энергетически более выгодны, чем любые другие взаимные ориентации молекул. Также заметим, что энергии взаимодействия как функции взаимного расположения молекул (рис. 5) не содержат других локальных минимумов, что подтверждает правильность проведенного выше анализа топологии пар молекул ТФААС.

Образование комплементарных пар, в которых молекулы связаны друг с другом сильнее, чем с молекулами вне пары, должно оказывать влияние на среднестатистические свойства всей нанокапли. Помимо аномально большого коэффициента диффузии такое влияние можно обнаружить, анализируя зависимость точечного дипольного момента капли как целого от ее размера. В отсутствие корреляции в ориентации дипольных моментов суммарный дипольный момент капли должен быть пропорционален корню из числа образующих ее молекул. Однако, как видно из рис. 6, зависимость точечного дипольного момента нанокапель от их размера линейна. Согласно сделанной оценке, ~90% молекул в нанокапле образуют пары с нулевым дипольным моментом, так как их дипольные моменты антиколинеарны. Следовательно, точечный дипольный момент нанокапли будет определять небольшая доля пар с коллинеарными диполями. Полагая, что образование та-

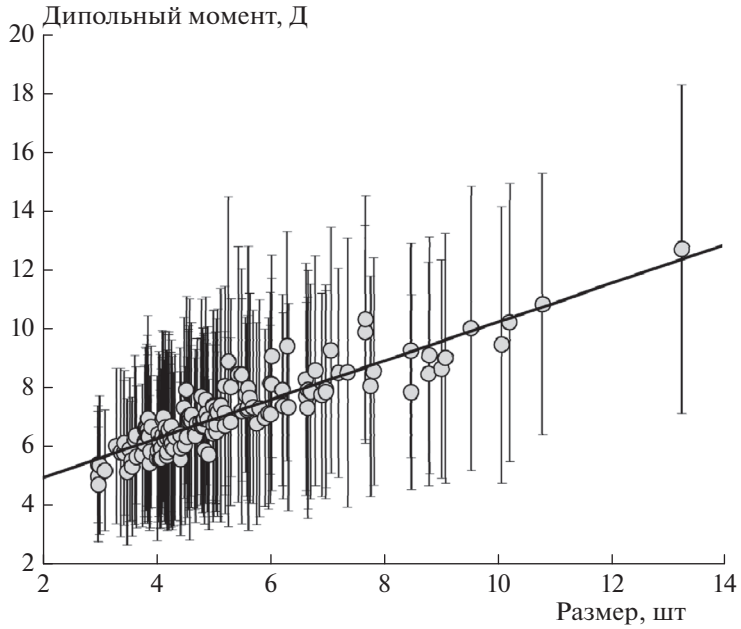


Рис. 6. Зависимость точечного дипольного момента нанокапель ТФААС-5 в гептане от их размера. Зависимость имеет выраженный линейный характер, что свидетельствует об образовании молекулами устойчивых комплементарных пар.

ких пар есть результат бимолекулярной реакции, получим, что число таких пар будет пропорционально квадрату числа молекул, а дисперсия этой величины будет, соответственно, линейна по числу молекул в капле. Таким образом, линейный вид наблюдаемой в расчетах зависимости дипольного момента нанокапель от числа частиц прямо свидетельствует об образовании комплементарных пар молекул с антиколлинеарными дипольными моментами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам молекулярного моделирования наноразмерной фракции дисперсной фазы, наблюдаемой в разбавленных растворах ТФААС, проведен анализ энергий взаимодействия молекул. Показано, что основной вклад в энергию взаимодействия вносят дисперсионные силы (~14 кДж/моль), составляющие 3/4 от полной энергии взаимодействия пары молекул. При антипараллельной ориентации дипольных моментов молекул ТФААС энергия их дисперсионной связи возрастает более чем на kT, что свидетельствует о комплементарном взаимодействии молекул. При этом в большей части наблюдаемых пар дипольные моменты ориентированы антиколлинеарно.

Показано, что существует два типа пар молекул, структура которых не гомеоморфна, т.е. имеет различную топологию. В первом случае хиральные тетраэдры молекул вложены друг в друга. Такие пары при конденсации за счет образования анизометрических стопок способны к анизотропному росту и являются зародышами супрамолекулярных струн. Во втором случае тетраэдры соединяются своими основаниями и являются изометрическими зародышами изотропного осадка.

Расчеты методом МД были проведены с использованием мощностей суперкомпьютера “Ломоносов” СКЦ НИВЦ МГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Стовбун С.В., Занин А.М., Скоблин А.А., Михайлов А.И., Берлин А.А.* // ДАН. 2012. Т. 446. № 5. С. 645.
2. *Стовбун С.В., Скоблин А.А., Занин А.М. и др.* // Хим. физика. 2013. Т. 32. № 3. С. 12.
3. *Зленко Д.В., Стовбун С.В.* // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 7. С. 79.
4. *Литвин Я.А., Скоблин А.А., Баранов А.Н., Салецкий А.М., Стовбун С.В.* // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 4. С. 3.
5. *Pronk S., Paul S., Schutz R. et al.* // Bioinformatics. 2013. V. 29. Issue 7. P. 845.
6. *Jorgensen W.L., Maxwell D.S., Tirado-Rives J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1996. V. 118. Issue 45. P. 11225.
7. *Essmann U., Perera L., Berkowitz M. et al.* // Chem. Phys. 1995. V. 103. Issue 19. P. 8577.
8. *Weiss R.G., Terech P.* Molecular Gels. Dordrecht, Netherlands: Springer, 2006.
9. *Зленко Д.В., Стовбун С.В.* // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 8. С. 37.
10. *Стовбун С.В., Скоблин А.А.* // Вестн. МГУ. Физика. 2012. Т. 4. С. 3.
11. *Стовбун С.В.* Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: ИХФ РАН, 2012.