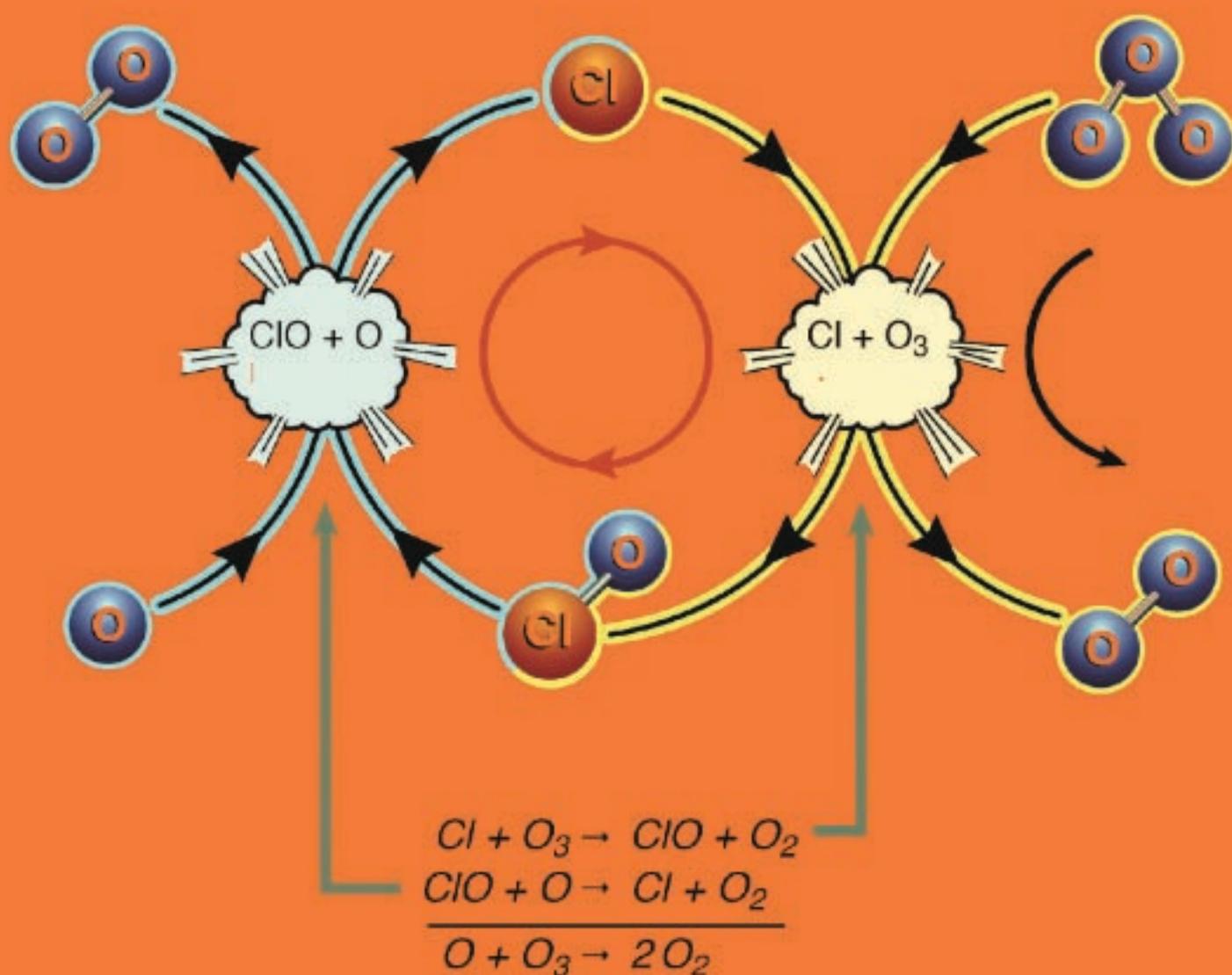


Ю. А. Кругляк

Прогнозирование свойств молекулярных веществ
Критические свойства фреонов и их Si- и Ge-аналогов
Озонобезопасные фреоны и механизмы истощения
озонового слоя Земли



Ю. А. Кругляк

**Прогнозирование свойств молекулярных веществ
Критические свойства фреонов и их Si- и Ge-аналогов
Озонобезопасные фреоны и механизмы истощения озонового слоя Земли**

Одесса
ТЭС
2018

УДК 681.3.016:519.17:541.66

PACS: 92.60.hd, 92.60.Ls, 92.60.Xg, 94.20.dk, 96.40.Fg, 96.50.S-

MSC-2010: 05C22, 05C70, 92E10

К 840 Кругляк, Юрий Алексеевич

Прогнозирование свойств молекулярных веществ.

Критические свойства фреонов и их Si- и Ge-аналогов.

Механизмы истощения озонового слоя Земли и озонобезопасные фреоны/

Ю. А. Кругляк. – Одесса: ТЭС, 2018 – 170 стр.; 34 рис.; 29 табл.; 177 лит.

Книга посвящена прогнозированию свойств молекулярных веществ на примере критических свойств фреонов $C_1 - C_3$ и их Si- и Ge-аналогов, а также алканов. Предложен новый подход в исследовании количественных соотношений «структура – свойство» с использованием инвариантов графов, численно взвешенных как по вершинам, так и по ребрам. Он предусматривает зависимость топологического описания молекул от изучаемого свойства. Сформулирован принцип формирования инвариантов взвешенных графов, предложен новый класс инвариантов и исследованы два новых инварианта для расчета T_c и P_c . На примере этих рядов веществ показано, что веса вершин и ребер молекулярных графов, оптимизированных на одном ряду соединений, могут быть использованы для расчета этого же свойства в близких рядах соединений. Найдены зависимости для высокоточного расчета критических свойств фреонов $C_1 - C_3$. Табулированы T_c для всех этих фреонов, а также P_c и V_c для всех этановых фреонов.

Рассмотрены механизмы истощения озонового слоя Земли – фотохимическая модель, включая высокоточные результаты квантовохимических расчетов термоллиза фреонов и тонкие механизмы деструкции атмосферного озона, а также корпускулярные модели, включая известную модель реакции электронов космического происхождения, в том числе в связи с проблемой глобального изменения климата. Учитывая, что космическое излучение, достигающее Земли, состоит в основном из протонов, предлагается обратить внимание на важную роль протонов космического происхождения в разрушении озонового слоя, поскольку протоны при столкновении с молекулами фреонов фрагментируют их преимущественно с выделением атомарного хлора, что подтверждается нами экспериментальными данными и высокоточными квантовохимическими расчетами.

Книга предназначена для специалистов в области задач «структура – свойство». Обсуждаются пути дальнейшего развития предлагаемого подхода с использованием инвариантов полностью взвешенных молекулярных графов.

УДК 681.3.016:519.17:541.66

ISBN 978-617-7711-03-1

Предисловие

Книга состоит из шести глав и Приложения.

В *первой главе* обсуждаются традиционные методы расчета критических свойств молекулярных веществ, критические свойства фреонов рассматриваются как объект исследования и обобщаются различные топологические методы в расчетах физико-химических свойств веществ.

Во *второй главе* анализируются экспериментальные данные по критическим свойствам фреонов, обсуждается проблема выбора топологических инвариантов и параметров и дается обоснование нового инварианта паросочетаний и нового принципа генерации инвариантов взвешенных графов.

В *третьей главе* описывается общая схема подхода к расчету неизвестных значений свойств веществ, приводятся алгоритмы оптимизации параметров и на конкретном примере иллюстрируется вычисление нового инварианта паросочетаний.

В *четвертой главе* демонстрируется техника параметризации и приводятся результаты расчетов критических свойств фреонов на основе метана, этана и пропана.

В *пятой главе* изучается переносимость весов вершин и ребер полностью взвешенных графов на ряды сходных с фреонами соединений – Si- и Ge-фреонов и алканов.

В *шестой главе* обсуждаются озонобезопасные фреоны и механизмы истощения озонового слоя Земли – классическая фотохимическая модель, включая высокоточные результаты квантовохимических расчетов термолитиза фреонов и тонкие механизмы деструкции атмосферного озона, а также корпускулярные модели, включая известную модель реакции электронов космического происхождения, в том числе в связи с проблемой глобального изменения климата. Учитывая, что космическое излучение, достигающее Земли, состоит в основном из протонов, предлагается обратить внимание на важную роль протонов космического происхождения в разрушении озонового слоя, поскольку именно протоны при столкновении с молекулами фреонов фрагментируют их преимущественно с выделением запускающего механизм истощения озонового слоя атомарного хлора, что подтверждается нами известными экспериментальными данными и высокоточными квантовохимическими расчетами.

В основу книги положены результаты диссертационного исследования И. В. Передуновой, защищенного в Новосибирском институте органической химии СО АН СССР в 1990 г. С того времени существенно уточнилась и пополнилась база экспериментальных данных по критическим свойствам фреонов. Можно с уверенностью в этой связи ожидать дальнейшего уточнения расчетных значений критических свойств фреонов с использованием

предлагаемых в книге топологических инвариантов нового класса. Следует распространить предлагаемую технику прогнозирования на разветвленные фреоны, начиная с фреонов на основе *n*-бутана и изобутана, перейти к прогнозированию других свойств, например, нормальных температур кипения, для которых есть значительный объем надежных экспериментальных данных, перейти к другим классам молекулярных веществ. В конечном итоге прикладную ценность имела бы разработка и программирование базы знаний по прогнозированию различных физических и технологических свойств молекулярных веществ.

Одесса

Юрий Кругляк

Содержание

Предисловие	3
Введение	7
Глава 1. Прогнозирование и расчеты физических свойств веществ	11
1.1. Традиционные методы расчета критических свойств веществ	13
1.2. Критические свойства фреонов как объект исследования	16
1.3. Топологические методы в расчетах физико-химических свойств Веществ	19
Глава 2. Изучение возможности описания критических свойств фреонов с помощью инвариантов взвешенных графов	27
2.1. Анализ экспериментальных данных по критическим свойствам Фреонов	28
2.2. Проблема выбора топологических инвариантов и параметров	39
2.3. Обоснование нового инварианта паросочетаний и нового принципа генерации инвариантов взвешенных графов	41
Глава 3. Методы и алгоритмы для расчета физико-химических свойств	45
3.1. Общая схема подхода к расчету неизвестных значений свойств Веществ	45
3.2. Алгоритмы оптимизации параметров	48
3.3. Вычисление нового инварианта паросочетаний	52
Глава 4. Прогнозирование критических свойств фреонов	57
4.1. Параметризация и расчет T_c	57
4.1.1. Этап 1: Неравенства и ограничения на параметры	57
4.1.2. Этап 2: Оптимизация параметров	59
4.1.3. Этап 3: Расширение	64
4.1.4. Этап 4: Усложнение	67
4.2. Параметризация и расчет P_c	69
4.3. Параметризация и расчет V_c	74
Глава 5. Прогнозирование T_c алканов и Si- и Ge-фреонов	81
5.1. Расчет T_c в ряду алканов	81
5.2. Расчет T_c в рядах галогенпроизводных гидридов Si и Ge	88
Глава 6. Механизмы истощения озонового слоя Земли	
Озонабезопасные фреоны	97
6.1. Введение	97
6.2. Фотохимическая модель	99
6.2.1. Квантовохимические расчеты термолитиза фреонов и тонкие механизмы деструкции атмосферного озона	103
6.2.1.1. HCFC-124	103
6.2.1.2. HFC-152a	107

6.2.1.3. HFC-125	111
6.2.1.4. HCFC-123	115
6.2.1.5. HCFC-141b	117
6.2.1.6. HFE	118
6.3. Корпускулярные модели	120
6.3.1. Модель реакции электронов космического происхождения	120
6.3.2. Модель реакции протонов космического происхождения	121
Приложения	
Таблица П-1. Прогнозируемые значения T_c для всех 210 этановых фреонов	125
Таблица П-2. Прогнозируемые значения T_c для всех 2100 пропан–фреонов	128
Таблица П-3. Прогнозируемые значения P_c для всех 210 этановых фреонов	155
Таблица П-4. Прогнозируемые значения V_c для всех 210 этановых фреонов	158
Литература	161

Введение

Разработка методов прогнозирования и расчета свойств молекулярных веществ на основе сведений о структуре составляющих их молекул является одной из важных задач теоретической химии, имеющих важное прикладное значение. Экспериментальное измерение физических свойств веществ часто связано со значительными техническими и экономическими трудностями. Примером таких веществ являются фреоны, знание теплофизических и термодинамических свойств которых критически важно для холодильной техники, а также для теплоэнергетики и химической технологии в целом. Все более актуальным становится поиск экологически более безопасных фреонов, которые, как известно, разрушают озоновый слой Земли [1 – 3].

Интерес к методам прогнозирования и расчета свойств веществ особенно возрос в связи с широким использованием баз данных, поскольку они позволяют избежать избыточного хранения экспериментальной информации. В термодинамических базах данных немалые проблемы вызывает наличие больших массивов параметров состояний. Их объем можно сократить за счет хранения уравнений состояния. В них важную роль играют критические параметры веществ – критическая температура T_c , давление P_c и объем V_c , экспериментальное измерение которых вызывает значительные трудности, особенно измерение P_c и V_c . Более того, в некоторых случаях критические свойства, используемые в уравнениях состояния, являются результатом экстраполяции по диаграмме состояния, поскольку исследуемое вещество при нагревании до критической температуры, например, разлагается. Это обстоятельство, как и ряд других факторов, делает задачу разработки надежных методов прогнозирования и расчета критических свойств веществ особенно актуальной.

Для рассматриваемого класса молекулярных веществ фреонов традиционные инкрементные методы расчета либо дают большую погрешность, либо требуют знания других экспериментально измеряемых свойств этих веществ, что существенно ограничивает область их применения.

Под молекулярными веществами обычно подразумевают такие вещества, которые в газообразной фазе, в жидком и твердом состояниях содержат только одиночные молекулы этого вещества без примеси диссоциатов и/или ассоциатов молекул. Контрпримером является вода, которая во всех агрегатных состояниях содержит великое множество самых разнообразных диссоциатов и ассоциатов, что, с одной стороны, исключительно усложняет построение и

расчет моделей воды, а с другой стороны обуславливает ее уникальные свойства. Фреоны – типичные молекулярные вещества. Весьма строгие квантовохимические расчеты бинарных комплексов, состоящих из CH_2F_2 и CH_2Cl_2 , на уровне MP2/6-311+/G(d,p), и содержащих либо две водородных связи $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}-\text{C}$ и одну $\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}-\text{C}$, либо две связи $\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}-\text{C}$ и одну связь $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}-\text{C}$, для энергии связи комплексов в пересчете на одну водородную связь дают 2.3 кДж/моль*, что более чем в 50 раз меньше энергии типичной Н-связи в ионе гидроксония H_3O_4^+ . Другими словами, взаимодействие между молекулами фреонов настолько мало, что ассоциаты и диссоциаты фреонов фактически не образуются.

Нынешнее состояние квантовохимических и молекулярно-динамических методов расчета пока не в состоянии изменить положение, сложившееся в решении задач «структура – свойство».

К нетрадиционным методам прогнозирования и расчета свойств веществ можно отнести методы, основанные на применении топологических инвариантов (ТИ). Чаще всего такие методы используются для расчета свойств углеводородов с моделированием структуры соответствующей молекулы в виде графа без учета атомов водорода. Известны попытки отразить природу атомов и связей в виде весов вершин и ребер соответствующего графа для произвольных молекул. Однако, использование инвариантов взвешенных графов (ИВГ) для количественного описания свойств приводит к сложным регрессионным уравнениям. Исключением, разве что, являются гетеросопряженные соединения, в которых наличие гетероатома учитывается как некоторое возмущение относительно стандартного атома углерода. В этом направлении часто проводится аналогия с методом Хюккеля в квантовой химии – веса вершин и ребер сопоставляются с кулоновскими и резонансными интегралами. Очевидно, что перенесение такого подхода на вещества, подобные фреонам, не имеет смысла.

В книге предлагается новый подход к прогнозированию и расчету критических свойств фреонов с применением ИВГ для этих целей, формулируется новый принцип формирования ИВГ, предлагаются два новых класса ИВГ, обеспечивающих успех решения поставленной задачи по достаточно точному прогнозированию критических свойств фреонов,

* Qian Gon, L. Spada, M. Vallejo-Lopez, Z. Kisiel, W. Caminati.
Interactions between freons: A rotational study of $\text{CH}_2\text{F}_2\cdots\text{CH}_2\text{Cl}_2$,
Chem. Asian J., v. 9, 1032 – 1038 (2014).

приводятся результаты вычисления критических свойств всех фреонов метанового, этанового и пропанового рядов, включая критические свойства перспективных экологически чистых хладагентов, обсуждается и подтверждается переносимость параметров ИВГ на примере расчета критических свойств алканов и галогенпроизводных гидридов Si и Ge как аналогов фреонов.

В первой главе рассматриваются традиционные методы расчета критических свойств веществ, обсуждаются причины, обусловившие необходимость описания критических свойств фреонов с помощью топологических инвариантов, анализируется опыт использования топологических методов к расчету свойств веществ, выделяются те особенности формирования инвариантов молекулярных графов, которые препятствуют применению этих методов к классу фреонов.

Во второй главе излагается суть предлагаемого подхода к поиску связи между ИВГ и свойствами веществ. Анализируются экспериментальные данные по критическим свойствам фреонов. Показано, что с помощью известных способов построения ИВГ задача расчета критических свойств фреонов не решается. Преодоление этой трудности достигается на пути построения нового инварианта паросочетаний на основе нового принципа формирования ИВГ.

Третья глава содержит изложение общей схемы применения предлагаемого подхода к расчету неизвестных свойств молекулярных веществ, описаны алгоритмы, необходимые для реализации этого подхода.

В четвертой главе проводится параметризация молекулярных графов и даются соответствующие уравнения для расчета критических свойств фреонов, наши расчетные значения сравниваются с результатами расчетов по некоторым другим распространенным формулам для веществ с известными свойствами и для перспективных экологически чистых хладагентов.

В пятой главе приводятся результаты применения предлагаемого подхода к Si- и Ge-аналогам фреонов, а также к алканам. Обсуждается проблема переносимости параметров ИВГ.

В шестой главе обсуждаются озонобезопасные фреоны и механизмы истощения озонового слоя Земли – классическая фотохимическая модель, а также корпускулярные модели, включая известную модель реакции электронов космического происхождения. Учитывая, что космическое излучение, достигающее Земли, состоит в основном из протонов, предлагается обратить внимание на важную роль протонов космического происхождения в разрушении озонового слоя, поскольку именно протоны при столкновении с

молекулами фреонов фрагментируют их преимущественно с выделением запускающего механизм истощения озонового слоя атомарного хлора, что подтверждается нами известными экспериментальными данными и высокоточными квантовохимическими расчетами.

Предварительная публикация отдельных результатов этого исследования содержится в [4 – 9].

Глава 1. Прогнозирование и расчеты физических свойств веществ

Прогнозирование свойств веществ традиционно велось в трех направлениях:

1. Расчет неизвестных свойств веществ по одному или нескольким известным свойствам этих веществ согласно некоторым теоретически обоснованным уравнениям.

2. Расчет неизвестного свойства вещества на основе эмпирических зависимостей этого свойства от других свойств, подтвержденных экспериментально.

3. Расчет свойств по аддитивным составляющим атомов, связей, функциональных групп для тех свойств, которые более или менее точно можно описать аддитивными моделями.

Первые два подхода, как правило, дают более точные результаты прогнозирования и когда есть такая возможность, по-видимому, лучше пользоваться ими. Их применение, однако, существенно ограничено требованием знания других экспериментально определяемых свойств. Даже если нужные свойства легко измерить, их может не оказаться под рукой в нужный момент. Прогнозирование свойств подобными методами для еще несинтезированных веществ по понятным причинам невозможно. Более перспективный путь – разработка таких методов, которые позволяли бы рассчитывать свойства молекулярных веществ, исходя только из структуры составляющих их молекул.

Третий путь всегда играл важную роль в практических инженерных расчетах и не теряет своего значения до сих пор. Однако, критические свойства веществ вообще и особенно такого технически важного класса веществ как фреоны плохо описываются аддитивными схемами, особенно T_c и P_c . Между тем, знание критических свойств необходимо не только для предсказания поведения веществ в технологических процессах, но и для установления зависимостей между различными физико-химическими свойствами.

Обратимся к одному из многочисленных уравнений состояния вещества, в частности, к уравнению Ван-дер-Ваальса

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT.$$

Обратимся к нему не потому, что это уравнение очень точное, а просто потому, что оно простое и «на слуху».

Перепишем уравнение Ван-дер-Ваальса в виде

$$\left(V^2 + \frac{a}{P}\right)(V - b) = \frac{V^2 RT}{P}$$

или иначе

$$V^3 - \left(\frac{RT}{P} + b\right)V^2 + \frac{a}{P}V - \frac{ab}{P} = 0.$$

В критической точке все три корня уравнения сливаются в один, поэтому предыдущее уравнение эквивалентно следующему:

$$(V - V_c)^3 = 0$$

или в раскрытом виде

$$V^3 - 3V_c V^2 + 3V_c^2 V - V_c^3 = 0.$$

Приравняв коэффициенты при соответствующих степенях V , получаем три равенства

$$3V_c = \frac{RT_c}{P_c} + b, \quad 3V_c^2 = \frac{a}{P_c}, \quad V_c^3 = \frac{ab}{P_c},$$

откуда находим критические параметры, выраженные через параметры уравнения Ван-дер-Ваальса,

$$V_c = 3b, \quad P_c = \frac{a}{27b^2}, \quad T_c = \frac{8a}{27bR}$$

и так называемый критический коэффициент

$$k_c = \frac{RT_c}{P_c V_c} = \frac{8}{3}.$$

На практике используют уравнения состояния, включающие различные постоянные. Чтобы исключить эти постоянные, уравнения состояния записывают через безразмерные приведенные параметры:

$$\tau = \frac{T}{T_c}, \quad \pi = \frac{P}{P_c}, \quad \varphi = \frac{V}{V_c}.$$

Уравнения состояния, записанные в этих переменных, называются приведенными уравнениями состояния. Приведенные уравнения состояния одинаковы для всех веществ (закон соответственных состояний). Конкретный

вид уравнения состояния не имеет значения. Например, приведённое уравнение состояния Ван-дер-Ваальса имеет вид:

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)\left(\varphi - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}\tau,$$

которое получается в результате подстановки τ, π, φ в привычное уравнение Ван-дер-Ваальса. Это уравнение не содержит никаких индивидуальных констант вещества и описывает состояние всех веществ, к которым применимо уравнение Ван-дер-Ваальса.

Закон соответственных состояний позволяет по известному поведению одних веществ предсказывать свойства других веществ. И основой для этого служат приведённые критические параметры веществ.

1.1. Традиционные методы расчета критических свойств веществ

Известные методы расчета критических свойств веществ относятся ко второму и третьему из перечисленных выше направлений.

Претендующий на наиболее точный прогноз, но весьма сложный в реализации метод предложен в [10]. Он заключается в восстановлении неизвестных значений свойств по большому массиву известных экспериментальных данных согласно некоторым соотношениям, подтвержденным экспериментально на других соединениях. Необходимость обрабатывать большие массивы экспериментальной информации делает этот метод малодоступным. При этом даже такие громоздкие вычисления не всегда гарантируют требуемую точность. Например, для V_c метана в [10] приведено значение $117.42 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$, тогда как общепринятое значение близко к $99 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Наиболее часто для практических расчетов применяются эмпирические формулы и различные аддитивные схемы, а также их комбинации. Методов этих много [11 – 14]. Мы приведем их все, которые нам удалось собрать, а в следующем параграфе выделим те из них, которые нам представляются наиболее надежными, которые были реализованы нами программно и с которыми будем сравнивать наши результаты прогнозирования критических свойств фреонов.

При прогнозировании часто используются следующие физические свойства веществ:

T_b – нормальная температура кипения (при внешнем давлении в 1 атм), К;

ΔS_b – изменение энтропии испарения при T_b , Дж/(К·моль);

M – молярная масса, г·моль⁻¹;

V_b^l – молярный объем жидкости при T_b , см³·моль⁻¹;

Π – парахор, Дж^{1/4}·см^{5/2}·моль⁻¹;

R_M – молярная рефракция, см³·моль⁻¹.

Методы расчета T_c , К: $T_c = T_b / \theta$

1. $\theta = a - b / \Delta S_b$ [14], где a и b выбираются в зависимости от типа соединения по ψ -фактору:

ψ	a	b
< 0.050	0.772	12.72
0.050 – 0.075	1.061	39.35
0.075 – 0.130	0.940	31.41
0.130 – 0.260	0.310	-28.40

2. $\theta = 2 - \exp(0.237 \ln M / M^{0.265})$ [14].

3. Метод Воулеса [11]: $\theta = \sum_i \Delta T_i$, где

Атом	C	H	F	Cl	Br
ΔT_i	-0.5592	0.2875	0.3042	0.2983	0.2990

4. При известных плотностях жидкости ρ_1 и ρ_2 , г·см⁻³ при температурах T_1 и T_2 [11]: $T_c = \frac{T_2 - T_1}{(\rho_1 / \rho_2)^{10/3} - 1} + T_2 + 6$.

$$T_c = \frac{T_2 - T_1}{(\rho_1 / \rho_2)^{10/3} - 1} + T_2 + 6.$$

5. Формула Филиппова [11]: $T_c = \frac{1.95 \rho_c}{(\rho_1 - \rho_2) / (T_1 - T_2)}$.

6. Формула Нокая [11]: $\lg(1.8 T_c) = 2.176 + 0.2985 \lg \rho_b + 0.621 \lg(1.8 T_b)$.

7. Диаграммы для определения T_c по плотности жидкости см. [11].

8. Формула Мейснера [11]: $T_c = 20.2 T_b^{0.6} - 143 - 6.75 \cdot 10^3 \Pi + 10.4 \cdot 10^3 R_M + A$.

9. $(a_1 / a_2)^2 = [(T_c - T_1) / (T_c - T_2)]^{0.91}$, где a_1 и a_2 – значения капиллярной постоянной для $0.2 < t < 0.5$ ($t = 1 - T / T_c$) [15].

Методы расчета V_c , см³·моль⁻¹:

1. $V_c = V_b^l (2.8g - 1) / (C_2 + 0.78g)$ [14], где $g = -\ln(V_b^l / 82.056 T_b)$, $C_2 = \begin{cases} 1.08, & \text{если } \psi < 0.1, \\ 1.06, & \text{если } \psi \geq 0.1. \end{cases}$

$$2. V_c = \Pi / C_3 [14], \text{ где } C_3 = \begin{cases} 1.387 \cdot 10^{-2}, & \text{если } \psi \leq 0.05, \\ 1.440 \cdot 10^{-2}, & \text{если } 0.05 < \psi \leq 0.1, \\ 1.547 \cdot 10^{-2}, & \text{если } \psi > 0.1. \end{cases}$$

$$3. \text{ Для галогенпроизводных этана [13] } V_c = 0.61 \left(\sum_i \sigma_i^2 \right)^{3/2},$$

где

Атом	H	F	Cl	Br
σ_i	2.63	3.06	3.55	3.76

$$4. \text{ По Филиппову [13]: } V_c = \sum_i \Delta V_i, \text{ где}$$

Атом	C	H	F ⁽¹⁾	F ^(2,3)	Cl	Br
ΔV_i	16.5	19.0	34.7	32.7	62.5	75.0

$$5. \text{ По Ветере [12]: } V_c = 33.04 + \left[\sum_i (\Delta V_i \cdot M_i) \right]^{1.029}, \text{ где}$$

«Атом»	C, CH, CH ₂ , CH ₃	F	Cl	Br
ΔV_i	3.360	0.770	1.237	0.899

$$6. V_c = V_b' (0.422 \lg P_c - 1.985) \cdot 10^6 [11].$$

$$7. \text{ Формула Мейснера [11]: } V_c = 0.55 (8.43 \cdot 10^3 \Pi + 9 - 4.34 \cdot 10^3 R_M)^{1.55}.$$

$$8. \text{ Для неассоциированных веществ [16]: } V_c = 1.757 u^{1/4} \frac{M}{\rho} \left(\frac{M}{RT} \right)^{1/3},$$

где u – скорость звука.

$$9. V/V_c = \left[1.169 + 1.792(-\lg z) \right] / \left[6.444(-\lg z) - 1 \right],$$

$$z = PV / (RT), P, V – \text{ на линии насыщения [16].}$$

10. Аддитивно-групповой метод Федорса [12] с очень глубокой детализацией окружения дает, тем не менее, относительную погрешность вплоть до 20%.

Методы расчета P_c , МПа:

$$1. P_c = Z_c \cdot R \cdot T_c / V_c, \text{ где критический коэффициент сжимаемости } Z_{кр} \text{ можно оценить согласно [14] } Z_c = (0.608 \cdot \ln \Delta S_b + 0.869)^{-1}.$$

2. $P_c = 0.1013 \cdot M / a^2$ [11], где $a = 0.1054 + \sum_i a_i$,

Атом	C	H	F	Cl	Br
a_i	0.0735	0	0.0735	0.1022	0.1725

3. $P_c = 0.1013(T_c/\gamma)^{1/a}$ [11], где для фреонов $a = 0.80$, $\gamma = \sum_i \Delta\gamma_i$,

Атом	C	H	F	Cl	Br
$\Delta\gamma_i$	1.02	1.95	3.63	7.45	9.38

4. По Филиппову [11]: $P_c = RT_c \rho_c \cdot 10^{-6} (3.83 \cdot M)^{-1}$.

5. По Эдулиэ [11]: $P_c = M \cdot 10^{-2} \left[\sum_i \Delta P_i \right]^{-2}$, где

Атом	C	H	F	Cl	Br
ΔP_i	29.86	51.74	127.4	153.3	219.7

6. Формула Бенке [11]: $P_c = 0.4 \cdot T_b (M \cdot n)^{-1/2}$, где n – число атомов в молекуле.

7. Формула Мейснера [11]: $P_c = 5.91 \cdot T_c (8.43 \cdot 10^3 \Pi + 9 - 4.34 \cdot 10^3 R_M)^{-1.226}$.

8. Для неассоциированных веществ [17]:

$$P_c = \exp[\Delta S_b (1 - \theta) R^{-1}] = \exp[\Delta S_b \cdot 0.25 (1 - \theta) (1 + 21 / \Delta S_b)]. \quad \theta = T_b / T_c$$

1.2. Критические свойства фреонов как объект исследования

Критические свойства фреонов были выбраны для изучения по трем причинам:

1) для их расчета не существует достаточно надежных методов и это при том, что экспериментальное измерение критических свойств фреонов вызывает значительные трудности;

2) фреоны являются удобными модельными соединениями для отработки методики параметризации предлагаемого нами метода, поскольку молекулы фреонов обладают простой структурой и разнообразием атомов;

3) изменение критических свойств в ряду галогензамещенных алканов характеризуется рядом особенностей, которые не позволяют описать зависимость этих свойств от строения молекул аддитивными методами.

Все наиболее известные эмпирические и полуэмпирические методы могут быть разбиты на два типа по способу их применения.

К первому типу относятся методы, которые после параметризации на обучающей выборке веществ не требуют при расчете никаких дополнительных

сведений о веществе кроме структуры его молекул и найденных параметров. Ко второму типу относятся такие методы, которые в качестве коррелирующего фактора используют другие экспериментально измеряемые свойства рассматриваемых веществ, что резко ограничивает возможности таких методов и делает невозможным их применение для расчета свойств еще не синтезированных веществ, а если и синтезированных, но необходимые свойства которых еще не измерены экспериментально.

Для расчета T_c предложены методы только второго типа. Все они основаны на использовании обобщенного правила Гильберга:

$$T_c = T_b / \theta,$$

где величина θ определяется разными авторами по-разному, а именно:

$$\theta = 0.567 + \sum \Delta_T - (\sum \Delta_T)^2 \quad (1.1)$$

через аддитивные инкременты Δ_T по Лидерсену [10], где

«Атом»	C	CH	CH ₂ , CH ₃	F	Cl	Br
Δ_T	0.0	0.012	0.020	0.018	0.017	0.010

$$\theta = 2 - \exp \left[A - B \sqrt{\ln(M/\rho_b)} \right] \quad (1.2)$$

через молярную массу M , плотность жидкости ρ_b при T_b и ψ -фактор по методу Сладкова-1 [12], где

ψ	A	B
< 0.05	0.45	0.065
0.05 – 0.10	0.49	0.088
> 0.10	0.505	0.089

и

$$\theta = 2 - \exp(0.45 - 0.065 \sqrt{3.296 + \ln \Pi}) \quad (1.3)$$

через паракор Π по методу Сладкова-2 [12].

Критический объем лучше по сравнению с критической температурой поддается описанию аддитивными схемами, что и обусловило их разнообразие. Для сравнения с нашими результатами будем пользоваться следующими, по нашим наблюдениям, наиболее точными аддитивными методами:

Метод Лидерсена [10]: $V_c = 40 + \sum \Delta_v$, (1.4)

где аддитивные составляющие объема Δ_v по Лидерсену

«Атом»	C	CH	CH ₂ , CH ₃	F	Cl	Br
Δ_v	41	51	55	18	49	70

Метод Воулеса [11]: $V_c = \sum \Delta_i$, (1.5)

где аддитивные составляющие объема Δ_i по Воулесу

Атом	C	H	F	Cl	Br
Δ_i	23	17	33.1	63.5	82.0

Метод Сладкова [12]:

$$V_c = M \cdot (C_1 \cdot \rho_b)^{-1}, \quad (1.6)$$

где коэффициент C_1 выбирается в зависимости от значения ψ -фактора:

$$C_1 = \begin{cases} 0.371, & \text{если } \psi < 0.1, \\ 0.356, & \text{если } \psi \geq 0.1. \end{cases}$$

Эти методы расчета V_c фреонов дают среднюю относительную погрешность от 1.8 до 5.5%, но их существенным недостатком является невозможность прогнозирования свойств изомеров.

Для расчета P_c существует меньше методов и все они дают очень большую погрешность. Отчасти это вызвано отсутствием достаточно точных экспериментальных данных по P_c : критическое давление очень трудно измерить. Чаще всего P_c рассчитывают в последнюю очередь, исходя из уже найденных T_c и V_c . Наши расчетные значения P_c , МПа будем сравнивать с результатами, полученными следующими методами:

Метод Лидерсена [10]: $P_c = 0.1013 \cdot M \cdot (0.34 + \sum \Delta_p)^{-2}$, (1.7)

где аддитивные составляющие давления Δ_p по Лидерсену

«Атом»	C, CH	CH ₂ , CH ₃	F	Cl	Br
Δ_p	0.21	0.227	0.224	0.322	0.50

$$\text{Метод Сладкова [12]: } P_c = 0.861 \cdot T_c \cdot \rho_b \cdot M^{-1}. \quad (1.8)$$

Значения критических свойств, рассчитанные методами Лидерсена и Сладкова, будут проанализированы позже. Сейчас лишь отметим, что известные методы прогнозирования критических свойств фреонов либо дают существенную погрешность, либо используют в качестве коррелирующего фактора другие экспериментально определяемые свойства. Именно этими обстоятельствами фактически мотивируется поиск других путей решения поставленной задачи.

1.3. Топологические методы в расчетах физико-химических свойств веществ

Сходство между графическим изображением молекул и предметом исследований математической теории графов обусловило широкое применение теории графов в разнообразных химических исследованиях. Широко известный сборник обзоров «Химические приложения топологии и теории графов» [18] хорошо отражает многообразие точек соприкосновения этих двух наук. Редактор перевода этого сборника пишет: «Химическое строение молекул обладает основным свойством топологических структур: сохранением целостности и непрерывности взаимодействия атомов в молекуле при всех изменениях геометрии, межатомных расстояний, валентных углов. Структура молекул может быть удобно изображена на языке теории графов, что, как выясняется, не просто приводит к новой формализации, но имеет эвристическое значение».

Граф, вершины которого находятся во взаимно-однозначном соответствии с атомами рассматриваемой молекулы, а ребра графа – с химическими связями, называется молекулярным графом. Применение топологических методов в исследовании некоторого свойства в гомологическом ряду веществ заключается в поиске корреляции между этим свойством и инвариантами соответствующих молекулярных графов.

Инвариант графа G – это величина, связанная с G , которая принимает одно и то же значение при любой нумерации вершин графа. Инварианты молекулярных графов получили в литературе название топологических индексов (ТИ).

Использование ТИ в качестве численных интегральных характеристик структуры молекул для установления связи «структура – свойство» имеет три основных преимущества. Во-первых, топологическое описание молекул опирается на хорошо разработанную теорию графов. Во-вторых, ТИ

вычисляются на основе только структурной формулы молекулы. В-третьих, для таких вычислений не требуется больших затрат машинного времени. Этим объясняется большое количество работ, посвященных как самим ТИ, так и их применению к исследованию различных свойств веществ. Ежегодно публикуется несколько сот статей на эти темы и число их постоянно растет. Мы рассмотрим лишь основные тенденции в развитии топологических методов применительно к химии.

История развития и применения ТИ начинается с описания свойств углеводов. Это обусловлено своеобразием их строения. Углеводы можно описывать сопоставляя вершины графа атомам углеродного скелета, т. е. не учитывая атомы водорода (так называемые молекулярные графы со «стертыми» атомами водорода).

Первым индексом, предложенным для корреляций со свойствами разветвленных алканов, был индекс Винера [19]. Сначала он был введен как число связей, существующих между всеми парами углеродных атомов в молекулярном графе молекулы насыщенного углеводорода. Чаще всего этот индекс используется в виде [20]

$$W = \frac{1}{2} \sum_i S_i, \quad (1.9)$$

где S_i – элементы матрицы расстояний. Его можно рассчитать также по формуле [21]

$$W = \sum_{i,j-adj} n_i \cdot n_j, \quad (1.10)$$

где n_i и n_j – число атомов углерода с одной стороны связи и с другой, а под пределом суммирования $i,j-adj$ подразумевается суммирование по всем ребрам с инцидентными вершинами i и j . Эта формула для нас интересна тем, что числа n_i и n_j можно воспринимать как характеристики вершин графа. Используются также некоторые модификации индекса Винера [22, 23].

Примечательно, что введенный первоначально для характеристики свойств насыщенных углеводов индекс Винера был распространен и на другие ряды соединений. Например, были найдены корреляции между индексом Винера и π -электронной энергией, молекулярной рефракцией, нормальной температурой кипения, диэлектрической проницаемостью и другими свойствами для бензоидных углеводов с ациклическими ответвлениями [24].

Подобный путь обобщения прошли многие индексы, предложенные изначально для некоторых вполне определенных целей. Широко используемый сейчас для корреляций «структура – свойство» индекс Хозоя был введен в 1971 году в качестве численной характеристики разветвленности структурных изомеров насыщенных углеводородов [25]. Этот ТИ вычисляется на основе «чисел несвязывания» $P(G,k)$. В терминах [26] число $P(G,k)$ – это число k -паросочетаний, а k -паросочетание – это k попарно несмежных ребер. В [25] был также введен полином

$$Q_G(Y) = \sum_{k=0}^m P(G,k)Y^k, \quad (1.11)$$

где m – максимальное из чисел k , $P(G,0)=1$ по определению, а индекс Хозоя Z_G является значением этого полинома при $Y=1$:

$$Z_G = \sum_{k=0}^m P(G,k) = Q_G(1). \quad (1.12)$$

Хозоя позже преобразовал формулы полинома для расчета свойств сопряженных углеводородов следующим образом [27]:

$$\alpha(G,x) = \sum_{k=0}^m (-1)^k P(G,k)x^{N-2k}.$$

Там же он раскрыл связь между $\alpha(G,x)$ и характеристическим полиномом сопряженного углеводорода. С этих пор полиномы, основанные на числах $P(G,k)$, стали все чаще использоваться для описания сопряженных молекул, в особенности, для бензоидных углеводородов [28 – 32]. В литературе имеет место даже определенный разнобой в названиях таких полиномов. Это связано, по-видимому, с тем, что их несколько раз вводили независимо. Например, в [33] полином, вычисляемый по (1.11), называется независимым полиномом. Большинство же авторов используют понятие паросочетания и пользуются названием полином паросочетаний.

Большую группу инвариантов составляют индексы молекулярной связности, явившихся обобщением введенного в 1975 году индекса Рандича [34, 35]:

$$\chi = \sum_{i,j-adj} (v_i \cdot v_j)^{-1/2}, \quad (1.13)$$

где v_i – степень i -ой вершины, а суммирование проводится по всем ребрам графа. Например, найдены корреляции показателя преломления веществ с комбинацией индексов χ и ${}^3\chi$ для некоторых рядов углеводородов, а индекс ${}^3\chi$ записывается следующим образом:

$${}^3\chi = \sum_{i,j,k,l-adj} (v_i \cdot v_j \cdot v_k \cdot v_l)^{-1/2}.$$

В общем случае индекс молекулярной связности (χ -индексы) можно представить в виде

$${}^n\chi_\varepsilon = \sum_{G_\varepsilon} \left(\prod_{j=1}^n v_j \right)^{-1/2}, \quad (1.14)$$

где G_ε – связные подграфы, ε определяет вид выделяемых подграфов, n – число вершин в подграфах, v_j – степень j -ой вершины, принадлежащей подграфу G_ε .

Классификацию χ -индексов можно найти в [36 – 38], причем этой классификацией не исчерпывается все многообразие инвариантов, которые могут быть получены на основе формулы (1.14). Пожалуй, χ -индексы наиболее популярны при исследовании задач «структура – свойство» [39 – 42].

Упомянем еще об одном индексе, нашедшем широкое применение в решении задач «структура – свойство». Это – J -индекс Балабана [43]:

$$J = \frac{q}{\mu+1} \sum_{i,j-adj} (s_i \cdot s_j)^{-1/2}, \quad (1.15)$$

где q – число ребер графа, $\mu = q - n + 1$ – цикломатическое число, n – число вершин, s_i – характеристика i -й вершины, равная сумме элементов матрицы расстояний в i -й строке. В этой же работе Балабан предлагает учитывать кратность ребер в молекулярном графе следующим образом: для смежных вершин i и j в матрице расстояний ставится число $d_{ij} = 1/b$, где b – кратность ребра (химической связи).

Мы не будем здесь останавливаться на многочисленных самостоятельных информационных индексах и на известных индексах, модифицированных на основе теории информации, так как при нашем переходе к графам, взвешенным по ребрам и вершинам, эти индексы теряют свой изначальный смысл. Заметим лишь, что обширные сведения об этих индексах и их использованию в задачах «структура – свойства» можно найти в обзорах [37, 44 – 47].

До сих пор речь шла прежде всего о применении ТИ к описанию структуры углеводов. Переход к молекулам с бóльшим разнообразием атомов, к гетероатомным молекулам – задача нетривиальная и довольно сложная. По мере использования топологических методов в задачах «структура – свойства» естественным образом наметилось два направления исследований как в использовании самих инвариантов, так и их обобщения на гетероатомные молекулы.

В основе первого направления лежит сходство матричных представлений молекулярных графов и матричных методов квантовой химии [48], в частности, это относится прежде всего к методу Хюккеля [49]. Основным инструментом исследований в этом направлении являются характеристические полиномы и спектры графов [50]. Кроме характеристических полиномов известен еще целый ряд полиномов, используемых для описания сопряженных углеводов, классификация которых и области применения собраны в [51].

При описании гетеросопряженных систем наличие атома, отличного от атома углерода, вызывает такие же изменения в матрице смежности молекулярного графа, как и в хюккелевской матрице. Таким образом, веса вершин и ребер в данном случае соответствуют кулоновским и резонансным интегралам [52, 53]. Для других полиномов присутствие гетероатома воспринимается как некоторое возмущение и учитывается с помощью рекуррентных соотношений. Например, для полинома паросочетания [54]

$$\begin{aligned}\alpha(G_h, x) &= \alpha(G, x) - h\alpha(G - v, x), \\ \alpha(G_k, x) &= \alpha(G - e, x) - k^2\alpha(G - (e), x),\end{aligned}\tag{1.16}$$

где h – вес петли при вершине, соответствующей гетероатому v , k – вес ребра e , $G - v$ – граф с удаленной вершиной v , $G - e$ – граф с удаленным ребром e , $G - (e)$ – граф с удаленным ребром e вместе с инцидентными ему ребрами. Эта запись обосновывается аналогией с характеристическими полиномами. Однако, она применима лишь для класса сопряженных молекул и, несмотря на свою наглядность, реализуется кодами весьма сложной логической структуры.

Известно много работ, посвященных различным аспектам описания гетеросопряженных систем, например, [55 – 58], но все эти подходы неправомерно переносить на исследование молекул, подобных фреонам, ввиду отсутствия у последних π -сопряжения. Для решения интересующей нас задачи необходимо рассмотреть другие возможности.

Второе направление можно рассматривать как попытку обобщить известные ТИ типа χ -индексов или индекса Винера на случай молекул с

произвольными атомами. О модификации индекса Винера мы уже упоминали. Представляет интерес известная модификация χ -индексов [39], которая состоит в замене в (1.14) значений ν_i на некоторые характеристики вершин δ_i . Эти характеристики определяются следующим образом [39]:

$$\delta_i = z_i - h_i,$$

где z_i – число валентных электронов i -го атома, h_i – число атомов водорода, соединенных с этим атомом. Для некоторых атомов с целью улучшения корреляций с различными свойствами параметры δ_i подбирались эмпирически. Значения рекомендуемых δ_i можно найти в [39], а в уточненном варианте – в [37].

Аналогичным образом модифицируются индексы, вычисляемые на основе матрицы расстояний [59]. Если $D(G) = \{d_{ij}\}$ есть матрица расстояний, то для диагональных элементов имеем

$$d_{ii} = 1 - \frac{z_c}{z_i},$$

а для недиагональных элементов, соответствующих связанным вершинам,

$$d_{ij} = \frac{1}{b_{ij}} \cdot \frac{z_c^2}{z_i \cdot z_j},$$

где b_{ij} равно кратности соответствующей связи. Остальные недиагональные элементы d_{kl} вычисляются суммированием весов ребер на кратчайшем пути между k -й и l -й вершинами.

Мы сознательно не приводим здесь многочисленные корреляционные уравнения из уже упомянутых и других статей, поскольку они в основном относятся к углеводородам или к соединениям, содержащим один-два неуглеродных атомов. Продемонстрируем лишь вид уравнений и их качество для критических свойств алканов с использованием χ -индексов различных порядков [38]:

$$\begin{aligned} T_c &= 24.433^0 \chi - \frac{348.782}{\chi} - 11.017^2 \chi + 531.913, \quad n = 49, \quad r = 0.9977, \quad \sigma = 6.03; \\ P_c &= 38.418^0 \chi^{P(e)} - 7.522^1 \chi^{P(e)} + 20.872^3 \chi^{P(e)} + 20.722, \quad n = 49, \quad r = 0.9932, \quad \sigma = 0.757; \\ V_c &= 347.458^1 \chi^{P(e)} - 277.823^3 \chi^{P(e)} + 141.754^4 \chi_1^{P(e)} + 46.323, \quad n = 49, \quad r = 0.9989, \quad \sigma = 10.8, \end{aligned} \quad (1.17)$$

где ${}^m\chi^{P(e)}$ – возмущенный (P) реберный (e) индекс связности порядка m [38], n , r , σ – число алканов в выборке, коэффициент корреляции и дисперсия, соответственно. Мы еще обсудим эти уравнения позже в главе 5, а сейчас подчеркнем только их достаточно сложный вид и невозможность их интерпретации. Еще одним недостатком подобных подходов является то обстоятельство, что при переходе к другим рядам соединений меняются не только используемые в формулах инварианты и коэффициенты перед ними, но и сам вид этих формул.

Мы здесь не ставим перед собой цель охватить все существующие ТИ. В обзорной статье Балабана [43] говорится о 40 ТИ. Сейчас их уже больше. Тем не менее, можно выделить несколько индексов, наиболее часто используемых в задачах «структура – свойство». Сам А. Т. Балабан обращает внимание на три индекса: J -индекс (1.15), индекс Хозоя (1.12) и индекс Рандича (1.13). В работе [60] в качестве наиболее популярных выделены индексы Рандича и Винера. По нашему мнению, к этому списку еще надо добавить модифицированный индекс Винера (на основе матрицы расстояний) и все разнообразие χ -индексов, генерируемых по формуле (1.14). Подтверждающие такое мнение факты можно найти в уже цитированных публикациях, а также в обзорах [61 – 64]. Опубликовано очень много фактического материала, связанного с использованием ТИ в задачах «структура – свойство», однако, наиболее последовательное обобщение уже накопленных знаний содержится, пожалуй, в обзоре [64].

Выделено три основных способа построения ТИ [64]. Однако, для корреляции с физико-химическими свойствами используется фактически только один из них, который формулируется следующим образом:

$$I = \sum_{G_j} F(m_1^{(j)}, m_2^{(j)}, \dots, m_k^{(j)}), \quad (1.18)$$

где топологический индекс I определяется на графе G , G_j – подграфы графа G заданного вида, $m_1^{(j)}, m_2^{(j)}, \dots, m_k^{(j)}$ – инвариантное множество из k элементов на подграфе G_j , $F(x_1, x_2, \dots, x_k)$ – симметричная функция k переменных, не изменяющая своего значения при произвольных перестановках аргументов. Разнообразие ТИ в таком случае определяется видом подграфов и способом задания характеристик вершин. Суммирование может проводиться по ребрам (индексы Рандича, Винера, Балабана), по парам смежных ребер (индекс ${}^2\chi$), по

другим связным конфигурациям ребер (расширенная молекулярная связность), по паросочетаниям (индекс Хозоя).

Можно зафиксировать число ребер в выбираемых подграфах, как, например, в χ -индексах, или увеличить их от единицы до максимально возможного значения, как в индексе Хозоя. Характеристики вершин могут либо учитывать окружение этих вершин, либо отражать только свойства соответствующих атомов.

Способами генерации ТИ, приведенными в [64], естественно, не исчерпывается все возможное многообразие ТИ. Стоят особняком ТИ, основанные на методе топологических потенциалов [65, 66], есть такие ТИ, в которых характеристики подграфов не суммируются, а берется их произведение [67], и целый ряд других специальных инвариантов. Однако, принцип генерации ТИ, основанный на формуле (1.18), является наиболее популярным для задач «структура – свойство».

Исторически сложилось два направления в изучении связи между ТИ и свойствами веществ:

1) вычисление ТИ для ряда молекул и поиск свойств, с которыми эти индексы коррелируют, что было особенно характерно для начального периода изучения проблемы «структура – свойство»;

2) при изучении конкретного свойства вычисляются разнообразные многочисленные ТИ и с помощью множественного регрессионного анализа ищется регрессионное уравнение, что и приводит к неинтерпретируемым уравнениям типа (1.17).

В индексе Смоленского [68], например, при расчете инварианта используются коэффициенты, подобранные эмпирически, тем не менее, по сути способ применения этого ТИ относится скорее ко второму направлению, нежели является новым самостоятельным подходом.

Характерной особенностью применения ТИ к исследованию связи «структура – свойство» в упомянутых и во многих других работах является описание структуры молекул вне зависимости от того, с каким свойством ищется корреляция. Поэтому поиск альтернативного подхода следует вести на пути учета особенностей исследуемого свойства на этапе подбора ТИ и параметризации молекулярных графов. Это четко проявится в нашем случае на примере класса фреонов.

Глава 2. Изучение возможности описания критических свойств фреонов с помощью инвариантов взвешенных графов

Основная особенность структуры фреонов – большое разнообразие атомов при относительной простоте строения молекул фреонов. Это позволяет предположить, что геометрия (конформация) молекул фреонов, если и влияет на свойства вещества, то лишь незначительно. Таким образом в случае фреонов топологическое описание вполне правомерно.

Обратим внимание на то обстоятельство, что толчком к использованию ТИ для корреляции со свойствами веществ послужила довольно ясная аналогия между ТИ как численными интегральными характеристиками молекулярных графов и свойствами веществ, многие из которых определяются в первую очередь составом и структурой молекул. Топологические индексы так же разнообразны, как и свойства веществ.

Описание молекул в виде взвешенных графов вне зависимости от того, с каким свойством ищется корреляция, с последующим применением множественного регрессионного анализа является, по существу, отходом от первоначальной идеи. Физико-химические величины, связанные с атомами и связями, никак не характеризуют их влияние на рассматриваемое свойство, тем более при топологическом описании молекул. Достаточно вспомнить опыт применения модифицированных χ -индексов [37], в которых веса вершин задавались в виде разности между числом валентных электронов и числом атомов водорода. Были найдены корреляции в рядах соединений, содержащих 25 различных атомов и атомных групп, но для отдельных атомов, тем не менее, веса вершин пришлось подбирать эмпирически. Показательно, что такими «возмутителями спокойствия» оказались как раз галогены, причем найденные величины кардинально отличались от заданных *a priori*.

Ясно, что каждый конкретный атом и конкретная связь по отношению к каждому свойству ведут себя по-разному. Поэтому возможен другой путь: отражать в весах вершин и ребер не природу атомов и связей, а их влияние на изучаемое свойство и попытаться охарактеризовать особенности изменения этого свойства в данном ряду соединений через какой-либо ТИ. Другими словами, найти такой инвариант, чтобы в исследуемом ряду соединений свойство зависело от него линейно при некоторых определенных значениях весов вершин и ребер. Требование линейной зависимости означает, что значение выбранного ТИ соответствует значениям свойства с поправкой на масштаб и точку отсчета. Правда, надо учесть, что некоторые свойства

представляют собой логарифм или экспоненту некоторой величины, поэтому условие линейности можно ослабить до требования монотонности. Переход же к функциям, имеющим экстремумы на участке интерполяции, во-первых, искажает смысл изложенного подхода, а во-вторых, ухудшает экстраполяционные свойства полученной аппроксимации.

Прежде чем переходить к анализу применимости известных ТИ к описанию критических свойств фреонов или предлагать новые ТИ в рамках сформулированной выше концепции нам прежде всего нужно проанализировать известные экспериментальные данные по критическим свойствам фреонов и отобрать те из них, которые могут послужить надежной «обучающей выборкой» для определения весов вершин и ребер, обеспечивающих линейную зависимость свойства от топологического индекса.

2.1. Анализ экспериментальных данных по критическим свойствам фреонов

Для построения надежных корреляций нужны надежные экспериментальные данные и в достаточном количестве. Именно здесь и начинаются трудности каждого исследователя, разрабатывающего эмпирические и полуэмпирические методы прогнозирования. Данных всегда не хватает, а те, которые имеются, иной раз настолько противоречивы, что трудно даже определить порядок следования веществ по возрастанию значений некоторого свойства.

При анализе экспериментальных данных по критическим свойствам фреонов мы пользовались данными из обзоров [10, 12, 14, 35, 69 – 77]. Мы отказались от рассмотрения йодсодержащих фреонов, так как число данных по их критическим свойствам не позволяет выполнить надежную параметризацию.

Вся анализируемая нами экспериментальная информация из цитированных обзоров сведена в таблицы 1 – 9. В этих и других таблицах книги молекулы фреонов кодируются ключами, каждая цифра в которых соответствует одному атому, соединенному с атомом углерода, который сам по себе не кодируется: так, водороду H соответствует 0, F – 1, Cl – 2, Br – 3. Вот примеры ключей:

0000	–	CH ₄
0123	–	CHFClBr
111-122	–	CF ₃ -CFCl ₂
111-11-222	–	CF ₃ -CF ₂ -CCl ₃

Наиболее согласованы друг с другом литературные данные по T_c (таблицы 1 – 3). Для характеристики согласованности экспериментальных данных введем величину

$$E_{\text{exp}} = \frac{F_{\text{max}} - F_{\text{min}}}{F_{\text{min}}} \cdot 100\%,$$

где F_{min} и F_{max} – соответственно минимальное и максимальное значение некоторого свойства, приводимого для одного соединения в некоторой определенной выборке экспериментальных данных. Максимальное значение E_{exp} , например, для T_c фреонов метанового ряда составляет 4.41%, а среднее значение – 0.9%. Оценка проводилась без учета тех данных, которые встречаются только в одном обзоре, в таблицах они отмечены прочерком (–) в столбце E_{exp} . Число значений T_c с $E_{\text{exp}} < 1\%$ составляет 19 из 35 фреонов метанового ряда. В графе «Ключ» они выделены жирным.

В таблицах мы приводим также показатель озонобезопасности фреонов ODP (Ozone Depletion Potential) по данным [77]. К обсуждению озонобезопасных фреонов мы вернемся позже в главе 6.

Для последующих расчетов и оценки получаемых результатов все экспериментальные данные разбивались на группы в зависимости от значения E_{exp} . В случае прогнозирования T_c отмеченные в табл. 1 все 19 фреонов составили первую группу, все остальные вошли во вторую группу, в том числе отмеченные прочерком в столбце E_{exp} , достоверность которых не известна. Для параметризации вершин и ребер графов в качестве обучающей выборки брались в основном фреоны из первой группы и несколько фреонов из второй, но каждый раз состав выборки нами будет указан.

С экспериментальными данными по P_c (таблицы 4 – 6) ситуация значительно хуже. Среднее значение E_{exp} для галогензамещенных метана составляет 4%, а максимальное значение достигает 49%. Поэтому для сравнения расчетных значений все данные по P_c были разбиты на три группы по величине E_{exp} :

- I группа из 8 соединений с $E_{\text{exp}} < 1\%$, выделены жирным;
- II группа из 12 соединений с $1 < E_{\text{exp}} < 3\%$, подчеркнуты в таблице;
- III группа из 15 соединений с $E_{\text{exp}} > 3\%$ и те, которые встречаются только в одном источнике.

Таблица 1

Экспериментальные значения T_c , К фреонов метанового ряда

№	Ключ	Формула	[10]	[14]	[74]	[12]	[71]	[72]	[73]	[69]	$E_{\text{exp}}, \%$	ODP [77]
1	0000	CH ₄	190.55	190.8	190.8	190.6	190.6		191.6	190.6	0.11	< 0
2	0001	CH ₃ F	317.75	317.8		317.8	317.7	317.8			0.03	0
3	0002	CH ₃ Cl	416.25	416.3	416.3	416.3	416.2	416.3	416.3	416.3	0.02	0.02
4	0003	CH ₃ Br	462.15	467.0		464.0		464.0		464.0	1.05	
5	0011	CH ₂ F ₂	351.55	351.6			308.0	351.6			0.01	0
6	0012	CH ₂ FCl	424.83								–	0.02
7	0013	CH ₂ FBr	468.14								–	
8	0022	CH ₂ Cl ₂	510.00	510.0	509.9	510.0		510.0		510.0	0.03	0
9	0023	CH ₂ ClBr	559.49								–	
10	0033	CH ₂ Br ₂	605.70	583.0		583.0		583.0		583.0	3.89	
11	0111	CHF ₃	299.45	299.0	299.3		298.9	299.0			0.19	0
12	0112	CHF ₂ Cl	369.28	369.2	369.1	369.2	369.2	369.3	369.3	369.2	0.05	0.05
13	0113	CHF ₂ Br	411.11								–	0.74
14	0122	CHFCCl ₂	451.65	451.6	451.5	451.6	451.6	451.6	451.6	451.6	0.03	0.04
15	0123	CHFCIBr	507.54								–	
16	0133	CHFBr ₂	543.53								–	
17	0222	CHCl ₃	536.60	536.4		536.4	536.5	536.6	536.5	536.4	0.04	
18	0223	CHCl ₂ Br	585.43								–	
№	Ключ	Формула	[10]	[14]	[74]	[12]	[71]	[72]	[73]	[69]	$E_{\text{exp}}, \%$	ODP [77]
19	0233	CHClBr ₂	654.41								–	
20	0333	CHBr ₃	684.94	656.0							4.41	
21	1111	CF ₄	227.50	227.5		227.5	227.5	227.5	227.5	227.6	0.04	0
22	1112	CF ₃ Cl	301.90	301.9	301.8	302.0	302.0	302.0	301.9	302.0	0.08	1
23	1113	CF ₃ Br	340.05	340.2	339.9	340.2		340.7		340.2	0.23	16
24	1122	CF ₂ Cl ₂	385.15	385.2	385.0	385.0	385.2	385.0	385.2	385.0	0.05	1.0
25	1123	CF ₂ ClBr	426.88	427.8	426.7			427.0			0.25	7.1
26	1133	CF ₂ Br ₂	472.08	470.0				471.0			0.44	1.7
27	1222	CFCl ₃	471.15	471.2	471.0	471.2	471.5	471.2	471.2	471.2	0.11	1.0
28	1223	CFCl ₂ Br	516.26								–	
29	1233	CFCIBr ₂	562.14	570.0							1.40	
30	1333	CFBr ₃	605.31	600.0							0.88	
31	2222	CCl ₄	556.36	556.4		556.4	556.3	556.4	556.6	556.4	0.05	0.73
32	2223	CCl ₃ Br	602.46	588.0							2.46	
33	2233	CCl ₂ Br ₂	668.21	640.0							4.40	
34	2333	CCIBr ₃	674.67	678.0							0.49	
35	3333	CBr ₄	741.99	722.0							2.77	

Таблица 2

Экспериментальные значения T_c , К фреонов этанового ряда

№	Ключ	Формула	[10]	[74]	[70]	[12]	[71]	[72]	[69]	$E_{\text{exp}}, \%$	ODP [77]
1	111-112	CF ₃ -CF ₂ Cl	353.09	352.9	353.8	353.2		353.2	353.2	0.25	1700
2	111-122	CF ₃ -CFCl ₂				418.6		418.6	418.6	0	
3	112-112	CF ₂ Cl-CF ₂ Cl	418.85	418.7	418.7	418.9		418.8	418.8	0.05	300
4	112-122	CF ₂ Cl-CFCl ₂	487.15	487.0	487.0	437.2			487.2	0.04	85
5	122-122	CFCl ₂ -CFCl ₂	551.15		551.0	551.0		551.0	551.0	0.03	
6	111-111	CF ₃ -CF ₃	292.85		297.3	292.8	292.9	292.8	292.8	1.54	10000
7	000-112	CH ₃ -CF ₂ Cl	409.60	409.4	410.0	410.2		410.2	410.2	0.19	17.9
8	002-022	CH ₂ Cl-CHCl ₂				602.0				–	
9	000-111	CH ₃ -CF ₃	346.25		346.1	346.2	346.2	346.2	346.2	0.04	52
10	000-022	CH ₃ -CHCl ₂				523.0		523.0	523.0	0	
11	002-002	CH ₂ Cl-CH ₂ Cl				561.0	561.0	561.0	561.0	0	
12	000-011	CH ₃ -CHF ₂	386.65	386.5		386.6	386.6	386.6	386.6	0.04	
13	000-003	CH ₃ -CH ₂ Br				503.8	503.8	503.8		0	
14	000-002	CH ₃ -CH ₂ Cl	460.35	450.2		460.4		460.4	460.4	2.26	
15	000-001	CH ₃ -CH ₂ F				375.3		375.3	375.3	0	0.3
16	000-000	CH ₃ -CH ₃	305.42	305.5		305.4	305.4	305.4	305.4	0.03	12±3
17	113-123	CF ₂ Br-CFClBr	563.15					563.0		0.03	
18	113-113	CF ₂ Br-CF ₂ Br	487.30					487.9		0.12	20
19	003-003	CH ₂ Br-CH ₂ Br						583.0		–	

Таблица 3

Экспериментальные значения T_c , К фреонов пропанового ряда

№	Ключ	Формула	[10]	[74]	[12]	[72]	[69]	$E_{\text{exp}}, \%$	ODP [77]
1	111-11-222	CF ₃ -CF ₂ -CCl ₃	505.15			505.0		0.03	
2	111-12-112	CF ₃ -CFCl-CF ₂ Cl	453.14			449.0		0.92	0.01 – 0.05
3	111-11-112	CF ₃ -CF ₂ -CF ₂ Cl	395.15	395.0		395.0		0.04	
4	111-11-111	CF ₃ -CF ₂ -CF ₃	345.05	344.9		345.0	345.0	0.04	
5	000-00-000	CH ₃ -CH ₂ -CH ₃	369.96		369.8	369.8	369.8	0.04	< 0
6	000-11-111	CH ₃ -CF ₂ -CF ₃				380.1	380.1	0	
7	000-00-002	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ Cl			503.0	503.0	503.0	0	
8	002-02-002	CH ₂ Cl-CHCl-CH ₂ Cl			651.0			–	
9	000-02-002	CH ₃ -CHCl-CH ₂ Cl			577.0			–	

Для параметризации были взяты все 8 наиболее надежных значений, из других же групп выбирались наиболее вероятные или средние значения. Состав обучающей выборки при демонстрации результатов расчета будет указан.

Таблица 4

Экспериментальные значения P_c , МПа фреонов метанового ряда

№	Ключ	Формула	[10]	[14]	[74]	[12]	[71]	[72]	[73]	[69]	$E_{\text{exp}}, \%$
1	<u>0000</u>	CH ₄	4.533	4.64	4.630	4.599	4.601	4.599	4.66	4.60	2.80
2	0001	CH ₃ F	5.856			5.875	5.872	5.875			0.27
3	0002	CH ₃ Cl	6.488	6.68	6.670	6.676	6.674	6.676	6.67	6.68	3.08
4	0003	CH ₃ Br	6.568	6.80		8.61		5.217			49.00
5	0011	CH ₂ F ₂	5.843				5.390	5.825			8.40
6	0012	CH ₂ FCI	6.001								–
7	0013	CH ₂ FBr	6.110								–
8	<u>0022</u>	CH ₂ Cl ₂	6.170	6.08	6.170			6.078	6.17	6.08	1.48
9	0023	CH ₂ ClBr	6.322								–
№	Ключ	Формула	[10]	[14]	[74]	[12]	[71]	[72]	[73]	[69]	$E_{\text{exp}}, \%$
10	0033	CH ₂ Br ₂	6.469					7.192		7.19	11.18
11	0111	CHF ₃	4.811	4.81	4.811		4.832	4.832			0.45
12	<u>0112</u>	CHF ₂ Cl	4.990	4.99	4.990	4.974	4.929	4.974	4.99	4.98	1.24
13	0113	CHF ₂ Br	5.175								–
14	0122	CHFCl ₂	5.173	5.19	5.173	5.166	5.165	5.369	5.17	5.17	0.46
15	0123	CHFClBr	5.354								–
16	0133	CHFBr ₂	5.491								–
17	0222	CHCl ₃	5.472	5.47		5.470	5.468	5.470		5.47	0.04
18	0223	CHCl ₂ Br	5.605								–
19	0233	CHClBr ₂	5.748								–
20	0333	CHBr ₃	5.912								–
21	<u>1111</u>	CF ₄	3.745	3.81		3.738	3.737	3.738	3.74	3.74	1.93
22	<u>1112</u>	CF ₃ Cl	3.868	3.88	3.868	3.920	3.861	3.920	3.88	3.92	1.53
23	1113	CF ₃ Br	3.946	3.97	3.946	3.971		3.971		3.97	0.63
24	1122	CF ₂ Cl ₂	4.119	4.14	4.119	4.123	3.989	4.123	4.13	4.12	0.51
25	<u>1123</u>	CF ₂ ClBr	4.252	4.34	4.252			4.255			2.07
26	<u>1133</u>	CF ₂ Br ₂	4.335	4.26				4.224			2.62
27	1222	CFCl ₃	4.370	4.41	4.370	4.406	4.371		4.38	4.41	0.75
28	1223	CFCl ₂ Br	4.440								–
29	<u>1233</u>	CFClBr ₂	4.584	4.69							2.31
30	<u>1333</u>	CFBr ₃	4.731	4.65							1.74
31	<u>2222</u>	CCl ₄	4.493	4.56	4.493	4.558	4.557	4.558	4.62	4.55	1.49
32	2223	CCl ₃ Br	4.693	4.66							0.71
33	<u>2233</u>	CCl ₂ Br ₂	4.835	4.78							1.15
34	2333	CClBr ₃	5.025	4.85							3.61
35	<u>3333</u>	CBr ₄	5.213	5.07							2.82

Таблица 5

Экспериментальные значения P_c , МПа фреонов этанового ряда

№	Ключ	Формула	[10]	[74]	[12]	[72]	[69]	$E_{\text{exp}}, \%$
1	<u>111-112</u>	CF ₃ -CF ₂ Cl	3.192	3.192	3.16	3.16	3.16	1.01
2	111-122	CF ₃ -CFCl ₂			3.33	3.33	3.33	0
3	<u>112-112</u>	CF ₂ Cl-CF ₂ Cl	3.333	3.333	3.26	3.26	3.26	2.24
4	112-122	CF ₂ Cl-CFCl ₂	3.389	3.389	3.41		3.41	0.62
5	122-122	CFCl ₂ -CFCl ₂	3.334					–
6	111-111	CF ₃ -CF ₃	2.883			2.98		3.36
7	000-112	CH ₃ -CF ₂ Cl	4.138	4.138	4.12	4.12	4.12	0.62
8	002-022	CH ₂ Cl-CHCl ₂			4.15			–
9	000-111	CH ₃ -CF ₃	4.110		3.76	3.76	3.76	9.31
10	000-022	CH ₃ -CHCl ₂			5.06	5.06	5.06	0
11	002-002	CH ₂ Cl-CH ₂ Cl			5.37	5.37	5.37	0
№	Ключ	Формула	[10]	[74]	[12]	[72]	[69]	$E_{\text{exp}}, \%$
12	000-011	CH ₃ -CHF ₂	4.491	4.491	4.498	4.498	4.498	0.16
13	000-003	CH ₃ -CH ₂ Br			6.23	6.23		0
14	<u>000-002</u>	CH ₃ -CH ₂ Cl	5.392	5.392	5.27	5.27	5.27	2.31
15	000-001	CH ₃ -CH ₂ F			5.02	4.72	5.02	6.36
16	<u>000-000</u>	CH ₃ -CH ₃	4.934	4.913	4.88	4.88	4.88	1.11
17	113-123	CF ₂ Br-CFClBr	3.523			4.06		15.24
18	113-113	CF ₂ Br-CF ₂ Br	3.358			3.49		3.93
19	003-003	CH ₂ Br-CH ₂ Br				7.14		–

Таблица 6

Экспериментальные значения P_c , МПа фреонов пропанового ряда

№	Ключ	Формула	[10]	[74]	[12]	[72]	[69]	$E_{\text{exp}}, \%$
1	111-11-222	CF ₃ -CF ₂ -CCl ₃	2.980			3.079		3.32
2	111-12-112	CF ₃ -CFCl-CF ₂ Cl	2.749			2.927		6.47
3	111-11-112	CF ₃ -CF ₂ -CF ₂ Cl	2.690	2.690		2.776		3.10
4	111-11-111	CF ₃ -CF ₂ -CF ₃	2.677	2.677		2.677	2.675	0.10
5	000-00-000	CH ₃ -CH ₂ -CH ₃	4.269	4.264	4.244	4.244	4.245	0.59
6	000-11-111	CH ₃ -CF ₂ -CF ₃				3.140	3.136	0.13
7	000-00-002	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ Cl			4.579			–
8	002-02-002	CH ₂ Cl-CHCl-CH ₂ Cl			3.951			–
9	000-02-002	CH ₃ -CHCl-CH ₂ Cl			4.457			–

Экспериментальные данные по V_c самые несогласованные. Хотя среднее E_{exp} для галогензамещенных метана такое же, как и для P_c , а максимальное – даже меньше, но веществ, для которых значения V_c из литературы расходятся менее, чем на 1%, всего четыре. Кроме того, некоторые данные были исключены, так как слишком сильно выпадали из ряда остальных величин.

Тем не менее, ситуацию с данными по V_c для фреонов метанового ряда удалось значительно улучшить с помощью метода Комарова [78]. Этот метод предложен для согласования экспериментальных данных в рядах «изоструктурных, изовалентно-замещенных» соединений. Галогенпроизводные метана как раз представляют собой такой ряд соединений. Метод основан на понятии параметрической симметрии.

Для идеально аддитивных свойств график зависимости какого-либо свойства от некоторого аддитивного параметра A при соответствующем масштабе представляет собой проекцию правильного многоугольника. В случае фреонов на основе метана (без иодсодержащих фреонов) – это тетраэдр. Если свойство не аддитивно, то правильная фигура искажается, но искажается плавно, без ломаных и разрывов. На рис. 1 представлен график зависимости V_c от параметра A , который вычисляется следующим образом:

$$A = \sum_i a_i,$$

где $a_C = a_H = 0$, $a_F = 1.9$, $a_{Cl} = 11.1$, $a_{Br} = 0.9$.

Неизвестные значения или значения, требующие уточнения, выбираются из сформулированных выше соображений. Вертикальные линии на графике показывают разброс значений V_c . Согласование происходит за счет того, что есть несколько достаточно точных значений, или же за счет того, что неточные значения отклоняются в разные стороны как, например, для фреонов с номерами 32 и 33.

В результате применения этого метода были выбраны наиболее вероятные значения V_c для галогенпроизводных метана; они приведены в табл. 7 в столбце Согг. Исправлены три значения для фреонов с номерами 13, 18, 20; на рис. 1 к новым значениям от старых ведут стрелки.

Согласование методом Комарова было проведено и для T_c (рис. 2): исправлено одно значение – для фреона под номером 19.

Для T_c искажение параметрического тетраэдра заключается в появлении криволинейных ребер. Причем при замене Н на F в ряду $CH_4 \rightarrow CF_4$ кривая

имеет максимум, что собственно и приводит к невозможности описания T_c аддитивными схемами.

Попытка согласовать данные по P_c методом Комарова ни к чему не привела отчасти из-за сильного искажения тетраэдра, а также из-за сильной несогласованности данных, которые в методе Комарова оказались ключевыми.

Особенности поведения T_c и P_c при последовательном замещении атомов водорода в метане на один из атомов галогенов составляет основную трудность при прогнозировании этих критических свойств. Поскольку мы задались целью найти монотонную, желательно, прямолинейную зависимость между критическим свойством и неким ТИ, то наличие экстремумов должно быть характерно для самого инварианта.

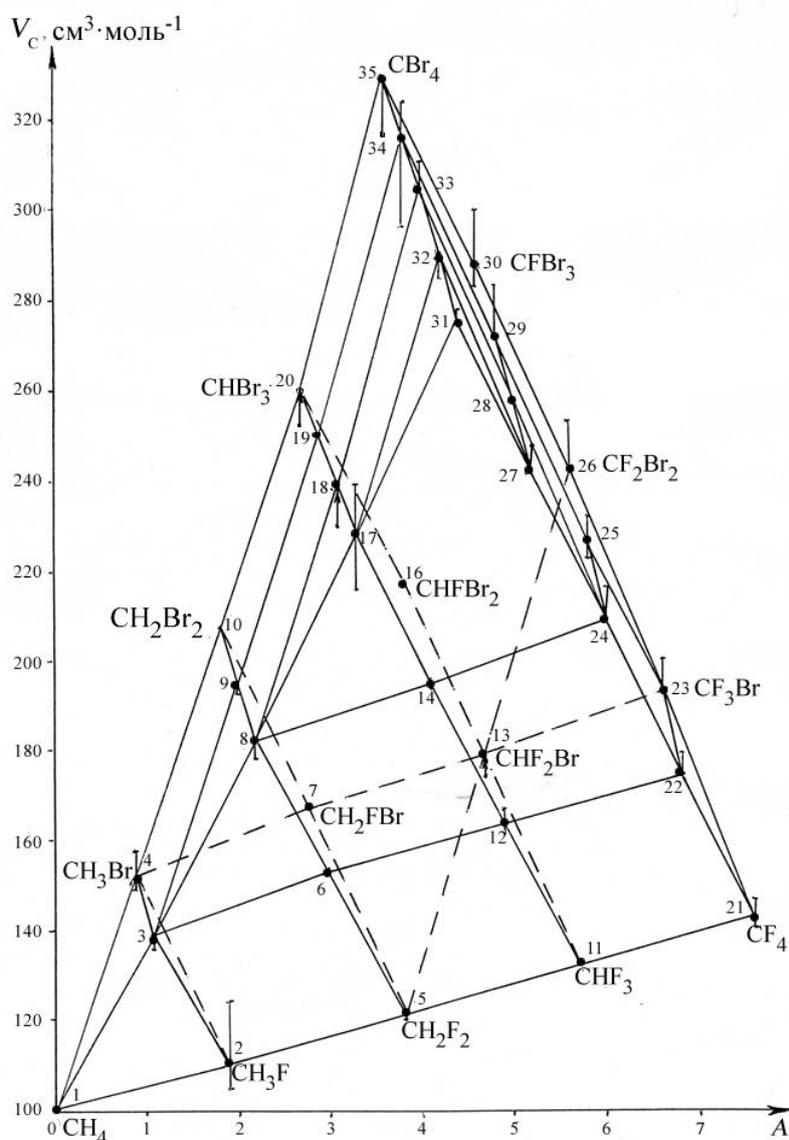


Рис. 1. Согласование экспериментальных данных по V_c для фреонов метанового ряда методом Комарова [78].

Таблица 7

Экспериментальные значения V_c , см³·моль⁻¹ фреонов метанового ряда с коррекцией по Комарову (Corr)

№	Ключ	Формула	[1]	[14]	[74]	[12]	[72]	[13]	[69]	Corr	E_{exp} , %
1	<u>0000</u>	CH ₄	117.42	99.5	98.4	99	99		99	99	1.25
2	0001	CH ₃ F	114.97	113.0	124.0		113	105		110	18.00
3	<u>0002</u>	CH ₃ Cl	126.51	136.9	136.5	139	139	138	139	139	1.93
4	0003	CH ₃ Br	158.76					150		150	5.84
5	<u>0011</u>	CH ₂ F ₂	122.37	122.4			121	121		122	1.16
6	0012	CH ₂ FCl	154.41							154	–
7	0013	CH ₂ FBr	167.63							168	–
8	<u>0022</u>	CH ₂ Cl ₂	180.70	183.0	180.7	193	180	178		183	2.81
9	0023	CH ₂ ClBr	193.33					194		194	0.35
10	0033	CH ₂ Br ₂	206.83					208		207	0.57
11	0111	CHF ₃	132.59	132.4	132.6		133	133		133	0.53
12	0112	CHF ₂ Cl	160.96	168.2	161.0	165	167	167	165	164	4.50
13	0113	CHF ₂ Br	174.54							180	3.13
14	<u>0122</u>	CHFCl ₂	194.96	194.9	195.0	197	194	197	197	195	1.55
15	0123	CHFClBr	208.47								–
16	0133	CHFBr ₂	217.86							218	–
17	0222	CHCl ₃	216.11	238.8		239	239	228	239	228	10.58
18	0223	CHCl ₂ Br	230.03							240	4.17
19	0233	CHClBr ₂	250.94							251	–
20	<u>0333</u>	CHBr ₃	255.59							263	2.90
21	1111	CF ₄	139.75	147.0		140	140	143	140	143	5.19
22	1112	CF ₃ Cl	174.42	179.4	179.4	180	180	180	180	174	3.62
23	1113	CF ₃ Br	193.39	200.0	199.4	200	200	200	200	193	3.42
24	1122	CF ₂ Cl ₂	208.79	217.1	208.8	217	217	217	217	209	3.98
25	1123	CF ₂ ClBr	223.16	229.4	223.2		232	232		226	3.96
26	1133	CF ₂ Br ₂	242.17	253.0				471.0		242	4.47
27	<u>1222</u>	CFCl ₃	240.91	248.0	240.9	248	248	247	248	241	2.90
28	1223	CFCl ₂ Br	258.30							258	–
29	1233	CFClBr ₂	272.09	283.0						272	4.01
30	1333	CFBr ₃	283.51	300.0						288	5.82
31	2222	CCl ₄	277.65	276.0	277.6	276	276	276	276	277	0.60
32	<u>2223</u>	CCl ₃ Br	284.54	291.0						290	2.27
33	<u>2233</u>	CCl ₂ Br ₂	305.94	311.0						305	1.65
34	2333	CClBr ₃	296.73	324.0						316	9.19
35	3333	CBr ₄	314.16	330.0						330	5.04

В таблицах 8 и 9 анализируются значения V_c для фреонов этанового и пропанового рядов.

Таблица 8

Экспериментальные значения V_c , см³·моль⁻¹ фреонов этанового ряда

№	Ключ	Формула	[10]	[74]	[70]	[12]	[72]	[13]	[69]	E_{exp} , %
1	111-112	CF ₃ -CF ₂ Cl	231.47	231.47	251.8	252	252		252	8.87
2	111-122	CF ₃ -CFCl ₂				294	294	294	294	0
3	112-112	CF ₂ Cl-CF ₂ Cl	274.35	274.35	293.0	293	294	294	294	7.16
4	112-122	CF ₂ Cl-CFCl ₂	308.40	308.40	325.0	304	325	325	304	6.91
5	122-122	CFCl ₂ -CFCl ₂	358.40		370.0					3.24
6	111-111	CF ₃ -CF ₃	216.28		225.0	224	223		224	4.03
7	000-112	CH ₃ -CF ₂ Cl	218.93	218.93	233.1	231	231		231	6.49
8	002-022	CH ₂ Cl-CHCl ₂				294				–
9	000-111	CH ₃ -CF ₃	187.30		193.3	221	193		221	17.99
10	000-022	CH ₃ -CHCl ₂				240	240	240	240	0
11	002-002	CH ₂ Cl-CH ₂ Cl				220	220	220	220	0
12	000-011	CH ₃ -CHF ₂	187.96	187.96		181	181	181	181	3.84
13	000-003	CH ₃ -CH ₂ Br				215	215	215		0
14	000-002	CH ₃ -CH ₂ Cl	191.37	191.37		199	195	195		3.99
15	000-001	CH ₃ -CH ₂ F				169		158		6.96
16	000-000	CH ₃ -CH ₃	140.64	141.84		148	148		148	5.23
17	113-123	CF ₂ Br-CFClBr	346.65							–
18	113-113	CF ₂ Br-CF ₂ Br	319.62				328	328		2.62
19	003-003	CH ₂ Br-CH ₂ Br					242	260		7.44

Таблица 9

Экспериментальные значения V_c , см³·моль⁻¹ фреонов пропанового ряда

№	Ключ	Формула	[10]	[74]	[12]	[72]	[69]	E_{exp} , %
1	111-11-222	CF ₃ -CF ₂ -CCl ₃	347.8			391		12.42
2	111-12-112	CF ₃ -CFCl-CF ₂ Cl	345.7			365		5.58
3	111-11-112	CF ₃ -CF ₂ -CF ₂ Cl	304.0	304		340		11.84
4	111-11-111	CF ₃ -CF ₂ -CF ₃	267.0	267		299	299	11.98
5	000-00-000	CH ₃ -CH ₂ -CH ₃	196.0	4.264	203	203	203	3.57
6	000-11-111	CH ₃ -CF ₂ -CF ₃	273.0				273	0
7	000-00-002	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ Cl			254			–
8	002-02-002	CH ₂ Cl-CHCl-CH ₂ Cl			348			–
9	000-02-002	CH ₃ -CHCl-CH ₂ Cl			226			–

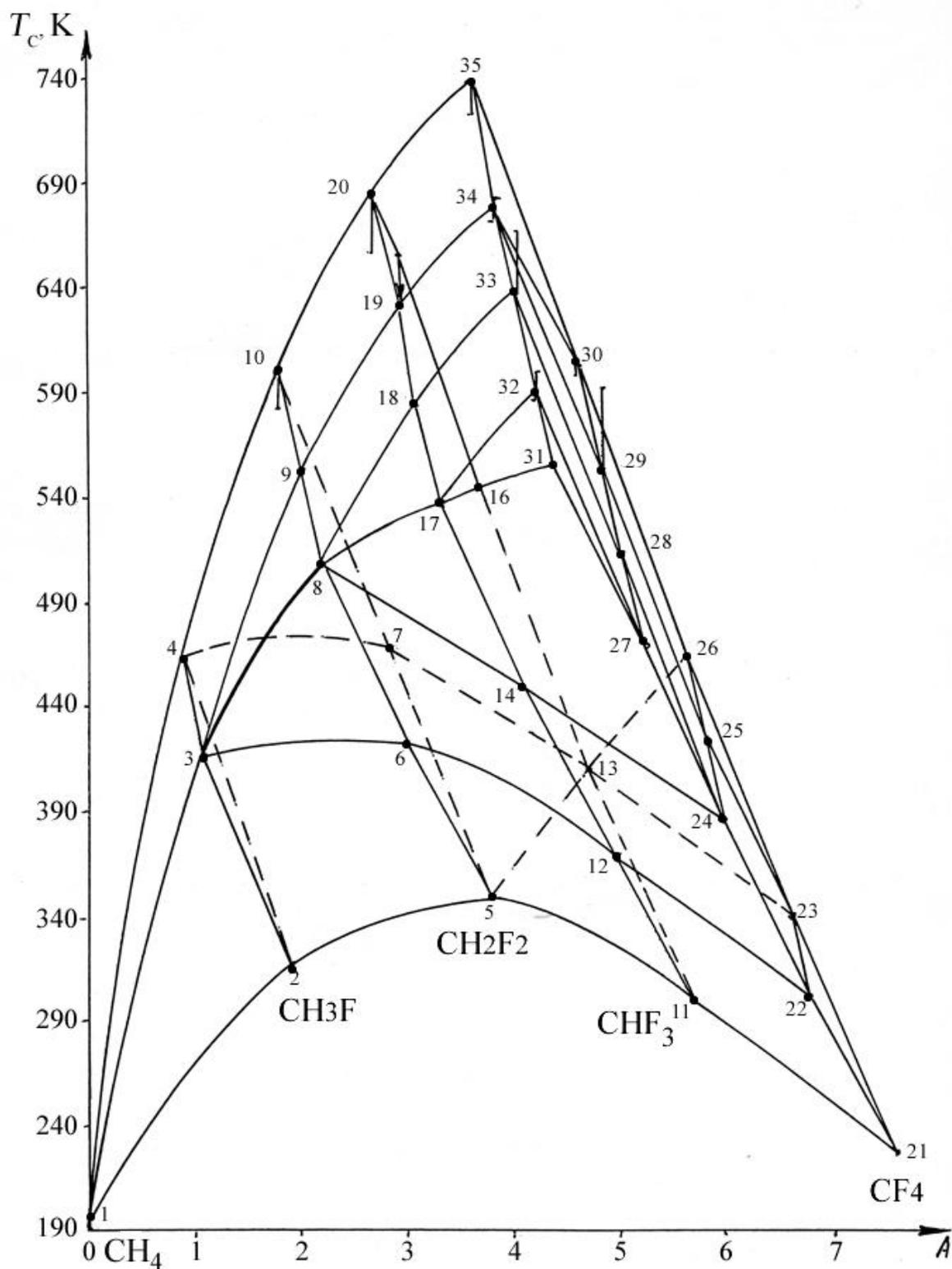


Рис. 2. Согласование экспериментальных данных по T_c для фреонов метанового ряда методом Комарова [78]. Обозначены только фреоны при замене Н на F в ряду $CH_4 \rightarrow CF_4$. Обозначения остальных фреонов опущены; они такие же, как и на рис. 1.

2.2. Проблема выбора топологических инвариантов и параметров

Обстоятельства типа наличия максимума при замене Н на F в ряду $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CF}_4$ (рис. 2), представляющие основную трудность при расчетах T_c и P_c , могут быть использованы как пробный камень при выборе инварианта. Требование монотонной зависимости свойства от ТИ является достаточно жестким условием, позволяющим выделить на первом этапе из множества ИВГ, сформированных по некоторому принципу, ограниченный круг инвариантов в качестве претендентов на описание конкретного свойства, а также обозначить границы возможного изменения весов вершин и ребер.

Для получения полезной с практической точки зрения корреляции необходимо, но не достаточно, чтобы в рядах соединений, значения свойств которых различаются на значительную величину, коэффициент ранговой корреляции Спирмена [79] между свойством и ТИ был равен единице. Другими словами, это означает, что должно иметь место неравенство

$$I(G_i) > I(G_j), \text{ если } F(S_i) > F(S_j), \quad (2.1)$$

где G_i – молекулярный граф соединения S_i , взвешенный по вершинам и ребрам, $I(G_i)$ – ИВГ заданного вида на этом графе, $F(S_i)$ – значение исследуемого свойства соединения S_i . Проверяться, естественно, должны только те неравенства, нарушение которых может привести к большой погрешности при аппроксимации свойства данным ТИ.

Параметризацию целесообразно начинать с простейших соединений из рассматриваемого класса веществ. В нашем случае это фреоны метанового ряда. Тогда неравенства можно решить аналитически. При этом сразу выясняются два вопроса:

1) возможно ли вообще удовлетворение неравенств типа (2.1) при каких-либо значениях параметров (весов вершин и ребер), а значит и применение данного инварианта для расчета исследуемого свойства;

2) если удовлетворение таких неравенств возможно, то в каких границах должны изменяться параметры молекулярных графов.

Начинать анализ удобно с выделения подрядов, содержащих два параметризуемых атома и образованных последовательным замещением одного атома на другой. В этом случае неравенства оказываются достаточно простыми. Кроме того, мы избегаем опасности возникновения ошибки из-за неточности экспериментальных данных, поскольку такие соединения, как правило, различаются по свойствам на значительную величину.

Рассмотрим изменение T_c в уже упоминавшемся подряду $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CF}_4$. При замещении атомов водорода в метане атомами фтора T_c увеличивается в следующем порядке:

$$T_c(\text{CH}_4) = 190.6, \quad T_c(\text{CF}_4) = 227.5, \quad T_c(\text{CHF}_3) = 229.0, \quad T_c(\text{CH}_3\text{F}) = 317.7, \quad T_c(\text{CH}_2\text{F}_2) = 351.6 \text{ K}.$$

Если соответствующие значения инварианта будут возрастать в другом порядке, это приведет к большой погрешности. Поэтому, обязательно выполнение неравенств:

$$I(\text{CH}_4) < I_c(\text{CF}_4) < I(\text{CHF}_3) < I(\text{CH}_3\text{F}) < T_c(\text{CH}_2\text{F}_2). \quad (2.2)$$

В главе 1 приведена формула (1.18), обобщающая ТИ, наиболее часто используемые при поиске корреляций «структура – свойство». Можно показать, что для всех индексов, которые соответствуют этой формуле и позволяют модификацию на случай взвешенных графов, симметричная функция, входящая в формулу (1.18), является произведением. Если рассмотреть индекс Рандича (1.13), то при замене v_i и v_j на некоторые числа, подбираемые эмпирически, показатель степени -0.5 теряет смысл и под знаком суммы остается только произведение характеристик вершин. Аналогично можно рассмотреть индексы Винера, Балабана, Хозоя и многочисленное семейство χ -индексов. Поскольку подграфы G_i , по которым ведется суммирование, во всех случаях представляют собой совокупность ребер без изолированных вершин, то элементами подграфов являются ребра и инцидентные им вершины. Соответственно, под знаком суммы должно стоять произведение их числовых характеристик – весов. Поэтому формулу для формирования ТИ запишем в следующем виде:

$$I = \sum_{G_i} \left[\left(\prod_{j \in V_i} a_j^i \right) \left(\prod_{k \in E_i} b_k^i \right) \right], \quad (2.3)$$

где V_i и E_i – множество вершин и ребер подграфа G_i , a_j^i и b_k^i – веса вершин и ребер подграфа G_i .

В частности, в [80] в соответствии с общей формулой (2.3) нами был предложен модифицированный для взвешенных графов ${}^2\chi$ -индекс:

$${}^2\tilde{\chi} = \sum_{i,j,k-adj} a_i a_j a_k b_{ij} b_{jk}. \quad (2.4)$$

Проанализируем возможность его применения в ряду фреонов $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CF}_4$. Пусть в ряду фторзамещенных метана $a_{\text{H}}, a_{\text{C}}, a_{\text{F}}$ есть веса соответствующих вершин, а $b_{\text{H}} \equiv b_{\text{CH}}, b_{\text{F}} \equiv b_{\text{CF}}$ – веса ребер. Тогда

$$\begin{aligned} {}^2\tilde{\chi}(\text{CH}_4) &= 6a_{\text{C}}a_{\text{H}}^2b_{\text{H}}^2, & {}^2\tilde{\chi}(\text{CF}_4) &= 6a_{\text{C}}a_{\text{F}}^2b_{\text{F}}^2, \\ {}^2\tilde{\chi}(\text{CHF}_3) &= 3a_{\text{C}}a_{\text{H}}a_{\text{F}}b_{\text{H}}b_{\text{F}} + 3a_{\text{C}}a_{\text{F}}^2b_{\text{F}}^2, \\ {}^2\tilde{\chi}(\text{CH}_3\text{F}) &= 3a_{\text{C}}a_{\text{H}}a_{\text{F}}b_{\text{H}}b_{\text{F}} + 3a_{\text{C}}a_{\text{H}}^2b_{\text{H}}^2, \\ {}^2\tilde{\chi}(\text{CH}_2\text{F}_2) &= a_{\text{C}}a_{\text{H}}^2b_{\text{H}}^2 + a_{\text{C}}a_{\text{F}}^2b_{\text{F}}^2 + 4a_{\text{C}}a_{\text{H}}a_{\text{F}}b_{\text{H}}b_{\text{F}}. \end{aligned}$$

Разделим эти выражения на $a_{\text{C}}a_{\text{H}}^2b_{\text{H}}^2$, что не влияет на порядок следования значений индекса ${}^2\tilde{\chi}$ по возрастанию. Примем $a \equiv a_{\text{F}}/a_{\text{H}}, b \equiv b_{\text{F}}/b_{\text{H}}$, тогда в соответствии с условиями (2.2) должны выполняться неравенства:

$$6 < 6a^2b^2 < 3ab(1+ab) < 3(1+ab) < 1+a^2b^2+4ab.$$

Решим эти неравенства. Из первого неравенства получаем $a^2b^2 > 1$, откуда следует, что $|ab| > 1$. Пусть $ab > 1$, тогда $1+ab > 2$ и из третьего неравенства получаем $ab < 1$, что противоречит исходной посылке. Допустим тогда, что $ab < -1$, тогда $1+ab < 0$ и из третьего неравенства при сокращении на $1+ab$ знак неравенства меняется на противоположный и получаем $ab > 1$, что опять противоречит исходной посылке. Следовательно, ни при каких значениях a и b невозможно удовлетворить рассматриваемую последовательность неравенств, и как следствие этого индекс ${}^2\tilde{\chi}$ не может описать изменение T_c при замещении атомов водорода в метане атомами фтора.

Аналогичным образом были проверены все многочисленные известные нам ТИ, генерируемые по формуле (2.3), и ни один из них не попал в число претендентов для прогнозирования T_c и P_c . Покажем, что на эту роль может претендовать предлагаемый нами новый ТИ – индекс паросочетаний, удовлетворяющий указанным выше требованиям и основанный на другом принципе генерации инвариантов.

2.3. Обоснование нового инварианта паросочетаний и нового принципа генерации инвариантов взвешенных графов

В первой главе был достаточно подробно освещен вопрос об индексе Хозоя и нескольких полиномах, основанных на понятии паросочетания. При этом k -паросочетание трактуется как k попарно несмежных ребер графа.

Однако, в литературе есть и другое толкование самого понятия паросочетания и, как следствие, соответствующего полинома. Например, в работе [81] дается дословно следующее определение: «Под паросочетанием M графа G мы будем понимать остовный подграф графа G , состоящий только из ребер и вершин. Если M содержит k ребер, то M называется k -паросочетанием... Ясно, что если G содержит p вершин, то k -паросочетание в G содержит $p - 2k$ вершин»* (подчеркнуто нами). И далее в [81] следует формула для полинома паросочетаний (ПП):

$$M(G, w) = \sum_{k=0}^{[p/2]} a_k w_1^{p-2k} w_2^k, \quad (2.5)$$

где $w = (w_1, w_2)$ – весовой 2-вектор, компоненты которого образуют полином, w_1 – вес вершин, w_2 – вес ребер, a_k – число k -паросочетаний. Понятно, что число $a_k = P(G, k)$ (см. (1.11) и далее), а полином $\alpha(G, x)$ является частным случаем $M(G, w)$ при $w_2 = -1$, т.е.

$$\alpha(G, x) = M(G, (x, -1)).$$

Приведенное определение паросочетания интересно тем, что оно открывает бóльшие возможности для описания гетероатомных молекул.

Действительно, в формуле (2.5) при подстановке значений полинома вершинам и ребрам придаются разные «веса». Каждое слагаемое представляет собой сумму a_k одинаковых произведений $w_1^{p-2k} w_2^k$. Будем считать их характеристиками одного k -паросочетания, так как степень w_2 равна k , то этот сомножитель можно рассматривать как произведение k разных «весов» ребер, входящих в k -паросочетание, соответственно, w_1^{p-2k} – как произведение равных «весов» вершин этого k -паросочетания.

* «By a *matching* M of a graph G we will mean a spanning subgraph of G consisting of nodes and edges only. If M contains k edges, then M will be called a *k-matching*. If G has p nodes and M contains $k = [p/2]$ (the integral part of $p/2$), then M will be called a *maximal matching*. If p is even then the maximal matching will be called a *perfect* or *complete matching*. It is clear that if G contains p nodes, then a *k-matching* in G will contain $p - 2k$ nodes» [81].

Если мы переходим к описанию гетероатомных молекул, то веса вершин и ребер не равны между собой. Тогда рассматривая отдельное j -е k -паросочетание M_k^j , можно w_2^k преобразовать в произведение весов ребер, входящих в это k -паросочетание, т. е.

$$w_2^k \sim \prod_{i=1}^k b_i^j,$$

где b_i^j – вес i -го ребра, принадлежащего M_k^j , знак \sim здесь означает аналогию. Соответственно,

$$w_1^{p-2k} \sim \prod_{i=1}^{p-2k} a_i^j,$$

где a_i^j – вес i -ой вершины, принадлежащей M_k^j . Так как в нашем случае числовые характеристики k -паросочетаний тоже не равны между собой, то каждое слагаемое в формуле (2.5) преобразуется в следующее выражение:

$$\tilde{P}(G, k) = \sum_{j=1}^{P(G, k)} \left(\prod_{i=1}^{p-2k} a_i^j \right) \left(\prod_{i=1}^k b_i^j \right). \quad (2.6)$$

Обозначение $\tilde{P}(G, k)$ возникло из тех соображений, что это число является в некотором смысле обобщением числа $P(G, k)$ (§ 1.3) на случай графов, взвешенных по ребрам и вершинам. Если веса вершин и ребер равны единице, то $\tilde{P}(G, k) = P(G, k)$.

Сам индекс, который был в свое время назван индексом паросочетаний (ИП) [82], записывается следующим образом:

$$R(G) = \sum_{k=1}^{[p/2]} \tilde{P}(G, k). \quad (2.7)$$

Ясно, что при весах вершин и ребер $a_i^j, b_i^j = 1$ индекс паросочетаний совпадает с индексом Хозоя.

Рассмотрим теперь ИП с позиций общей формулы (2.3), принятой нами для генерирования ИВГ. Если считать k -паросочетания совокупностью k попарно несмежных ребер, как это обычно и делается, то обобщающую формулу можно записать следующим образом:

$$\tilde{I} = \sum_{G_i} \left[\left(\prod_{k \in V_i'} a_k \right) \left(\prod_{j \in E_i} b_j \right) \right], \quad (2.8)$$

где V'_i – множество вершин подграфа $G'_i = G \setminus G_i$. Для инварианта паросочетаний суммирование по G_i означает суммирование по всем паросочетаниям в их обычном понимании с числом ребер от 1 до $\lfloor p/2 \rfloor$.

Таким образом, отличие предлагаемого нами способа генерирования инвариантов от использовавшихся ранее заключается в том, что при суммировании по подграфам в каждом слагаемом участвуют как характеристики (веса) элементов этих подграфов, в данном случае ребер, так и характеристики (веса) непокрываемых этими подграфами вершин, что позволяет в каждом слагаемом учесть влияние окружения.

Глава 3. Методы и алгоритмы для расчета физико-химических свойств

Эффективность нового предложенного нами способа генерации ИВГ и инварианта паросочетаний для расчета критических свойств фреонов будет продемонстрирована в главе 4. Но перед тем, как перейти к описанию конкретных расчетов, изложим общую схему подхода к расчету физико-химических свойств веществ, которая была наработана в процессе прогнозирования критических свойств фреонов. Кроме того, в этой главе будут описаны основные алгоритмы, созданные для реализации этой схемы.

3.1. Общая схема подхода к расчету неизвестных значений свойств веществ

Итак, нам предстоит исследовать некоторое свойство с использованием ИВГ с тем, чтобы, установив зависимость «свойство – ИВГ», рассчитывать неизвестные значения свойства в ряду веществ. Обычно в ряду соединений имеется часть веществ с известными значениями изучаемого свойства, обычно с большей или меньшей точностью, а также выбран один или несколько способов генерации ИВГ. Среди всех возможных инвариантов нужно выбрать один, который при некотором наборе параметров (весов) молекулярных графов, а этот набор параметров тоже нужно найти, коррелировал бы с исследуемым свойством. Зависимость между свойством и инвариантом должна быть линейной с минимально возможным среднеквадратичным отклонением от известных значений свойства.

Решение поставленной таким образом задачи удобно проводить поэтапно:

Этап 1. Рассматривается ряд соединений, обладающих сходной структурой; по возможности, эта структура должна быть достаточно проста. В нашем случае это галогенпроизводные метана. Для проверки применимости каждого из генерируемых ИВГ к расчету исследуемого свойства необходимо максимально использовать возможность выражения инварианта в общем виде, представив веса вершин и ребер как некоторые переменные, как это продемонстрировано в § 2.2 при рассмотрении $^2\chi$ -индекса (2.4). Выразив инвариант в общем виде, следует сразу рассмотреть возможность сокращения числа параметров. В § 2.2 были сокращены параметры a_H, a_C, b_H . Постоянный множитель $a_C a_H^2 b_H^2$ включен в коэффициент перед инвариантом. Кроме того, оставшиеся два параметра a и b можно было еще превратить в один параметр, если положить $a \cdot b = x$, поскольку эти параметры встречаются только вместе в виде произведения. Сокращая число параметров, нужно индивидуально

подходить к каждому индексу и в каждом ряду соединений. Описанное произведение параметров для $^2\chi$ -индекса (2.4), например, возможно только для ациклических соединений и не работает для циклических. Оно невозможно также для ИП даже в ряду галогенпроизводных метана.

Сокращение числа подбираемых параметров необходимо не только для облегчения процесса их оптимизации. Известно, что наличие зависимых параметров может привести к закливанию итерационного процесса при оптимизации, а найденное решение будет неустойчивым.

Сократив число параметров в инварианте до минимума, можно приступить к рассмотрению возможности его применения к расчету данного свойства: проверка на монотонность. В § 2.2 эта процедура была проиллюстрирована достаточно подробно. Следует лишь заметить, что проверяться должны только те неравенства, нарушение которых при расчете свойства может привести к большой погрешности. Такие неравенства будем называть существенными.

Решение неравенств типа (2.1) продолжается до тех пор, пока не будет найдено противоречие, означающее, что этот индекс нельзя использовать для корреляций с данным свойством. Если противоречий не найдено, то проверяемый ИВГ включается в число претендентов на расчет изучаемого свойства, а ограничения на параметры, найденные в результате решения неравенств, используются при оптимизации параметров.

Поскольку число экспериментальных данных, как правило, уменьшается с усложнением структуры в классах соединений, то оптимизация части параметров именно на простейших соединениях является целесообразной. Кроме того, на соединениях с простой структурой часть индексов вырождается. Если, например, модифицировать $^1\chi$ -индекс согласно формуле (2.5), на молекулярных графах галогензамещенных метана он не будет отличаться от ИП. Разница проявится лишь на производных этана. Таким образом, рассматривая на первом этапе соединения с простейшей структурой, мы сокращаем число необходимых проверок. На этом же этапе мы определяем вид функциональной зависимости, если это необходимо. Если ограничения на параметры достаточно жесткие, то иногда вид зависимости можно определить по графику на некотором начальном приближенном описании параметров, в противном случае, перебираются известные аналитические функции, начиная с линейной с постепенным усложнением.

Этап 2. На этом этапе выполняется оптимизация параметров в выделенном ряду соединений, при этом надо учитывать несколько моментов. Во-первых, оптимизация может проводиться как с помощью методов

оптимизации нулевого порядка, например, методами симплекса или конфигураций, так и прямым перебором параметров с разным шагом, если ограничения на параметры, найденные на этапе 1, позволяют это сделать за приемлемое время. Во-вторых, как при оптимизации, так и при переборе следует учитывать возможную разницу в чувствительности инварианта к изменению весов вершин и весов ребер: от этого зависит и точность, с которой надо подбирать параметры. В-третьих, учитывая разную природу параметров, характеризующих графы, и параметров зависимости физической величины от инварианта, мы будем называть их далее коэффициентами, их надо оптимизировать разными методами. Если, например, за критерий качества аппроксимации принято среднеквадратичное отклонение, то по каждому набору параметров графа вычисляются инварианты, которые считаются независимой переменной для метода наименьших квадратов, находятся этим методом коэффициенты зависимости, а найденное среднеквадратичное отклонение является значением критериальной функции для оптимизации параметров графа. Этот алгоритм мы подробнее рассмотрим в следующем параграфе. В-четвертых, вся выборка веществ с известными физическими величинами должна быть разбита на обучающую выборку, на которой проводится оптимизация, и контрольную выборку для проверки прогнозирующей способности модели. Это требование остается в силе для всех последующих этапов.

Этап 3. Расширение класса рассматриваемых веществ с добавлением нескольких новых параметров (весов), а найденные ранее параметры полагаются фиксированными. Усложнение структуры молекул обычно ведет к появлению изомеров. Их поведение полезно исследовать для получения дополнительных ограничений на параметры и для выбора одного из нескольких возможных ИВГ, которые на предыдущей выборке веществ могли вырождаться в одинаковые по виду инварианты.

В некоторых случаях оказывается возможным оптимизировать параметры более простым и эффективным методом. Если при выражении инварианта в общем виде через известные и неизвестные параметры последние входят в виде суммы с некоторыми коэффициентами, то коэффициенты можно считать независимыми переменными для линейной регрессионной модели и стандартными методами множественной линейной регрессии найти искомые параметры. Возможны и другие варианты упрощения процедуры оптимизации.

Этап 4. Этот этап предполагает дальнейшее усложнение структуры рассматриваемых веществ, если это необходимо. Если при этом появляются новые параметры, то повторяется этап 3. В противном случае по опорным веществам (обучающая выборка) находятся коэффициенты регрессионного уравнения и проверяется прогнозирующая способность.

Этап 5. Генерация веществ, физические свойства которых можно рассчитать с помощью найденных параметров (весов), и расчет этих свойств.

Приведенное разделение на этапы довольно условно. Если, например, из анализа значений свойства для изомеров можно найти существенные ограничения на параметры, то их рационально использовать для ускорения оптимизации на первом этапе. Мы проиллюстрируем эту ситуацию при расчете критической температуры T_c .

Описанная схема этапов апробирована при расчете критических свойств фреонов. Конкретное применение этой схемы – процесс творческий. При исследовании разных классов веществ и разных свойств в нее могут вноситься коррективы, не затрагивающие, впрочем, основные принципы схемы. Их можно сформулировать следующим образом:

- максимальное использование возможностей алгебраического анализа: анализ и определение применимости метода, сокращение степеней свободы, ограничение области изменения параметров;
- анализ подклассов веществ в порядке усложнения их структуры с сохранением предыдущей параметризации: с усложнением структуры обычно уменьшается число известных экспериментальных данных, но и уменьшается число неизвестных параметров;
- отдельная оптимизация параметров (весов) молекулярных графов и коэффициентов зависимости.

3.2. Алгоритмы оптимизации параметров

Пусть $\wp = \{P_i\}$ – множество параметров молекулярных графов. Каждый элемент вектора $P_i = (p_1^{(i)}, p_2^{(i)}, \dots, p_n^{(i)})$ представляет собой значение параметра, относящееся к определенному типу атомов или связей. Соответствие между типом атома или связи и характеризующим их параметром фиксируется положением параметра в векторе, n – число оптимизируемых параметров. Множество \wp , как правило, конечно, так как при анализе на монотонность

обычно на каждый параметр находится ограничение снизу и сверху, а вычисляются параметры с конечной точностью, которая редко доходит до 4-го знака после запятой. Каждый набор значений параметров P_i считаем точкой множества \wp .

Пусть S_j – некоторое соединение из всех m соединений ряда, для которых известны значения свойства F_j (обучающая выборка). Все исследование ведется в предположении, что

$$F_j = f(I(G_j), C), \quad (3.1)$$

где f – некоторая аналитическая функция заданного вида с параметрами $C = (c_1, c_2, \dots, c_k)$, $I(G_j)$ – инвариант на молекулярном графе G_j , отражающем структуру S_j , причем вид инварианта известен (выбран). В простейшем и наиболее благоприятном случае функция f – линейная:

$$F_j = kI(G_j) + c. \quad (3.2)$$

В каждой точке P_j множества \wp можно найти значения инварианта для всех интересующих нас веществ. Тогда в формуле (3.1) $I(G_j)$ – значение независимой переменной, а F_j – значение зависимой переменной. Если параметры оптимизируются по критерию минимизации среднеквадратичного отклонения, то приходим к довольно распространенной задаче, которая решается методом наименьших квадратов. Если ищется линейная зависимость, то решение вообще не представляет трудностей. Но и для зависимостей нелинейного вида есть достаточно много различных методов и алгоритмов.

Значение среднеквадратичного отклонения при найденных коэффициентах зависимости будем считать значением критериальной функции в точке P_j при оптимизации параметров молекулярных графов. Оптимизация эта проводится сначала методами нулевого порядка: мы применяли метод конфигураций и прямой перебор.

Наиболее благоприятные условия для нахождения параметров создаются тогда, когда найденные ограничения на параметры и соотношения между ними позволяют перебрать все множество возможных значений параметров за приемлемое время. Перебор можно осуществлять с разным шагом для разных параметров в зависимости от чувствительности инварианта к их изменениям. Можно также находить сначала грубые приближенные значения параметров, а потом уточнять их в некоторой окрестности найденной точки. Прямой перебор имеет то преимущество, что практически гарантирует нахождение глобального

минимума, в то время как другие методы оптимизации, даже самые сложные, такие гарантии не дают. Именно поэтому нами уделялось большое внимание нахождению возможно более жестких ограничений на параметры и соотношений между ними.

Блок-схема апробированного нами алгоритма приведена на рис. 3.

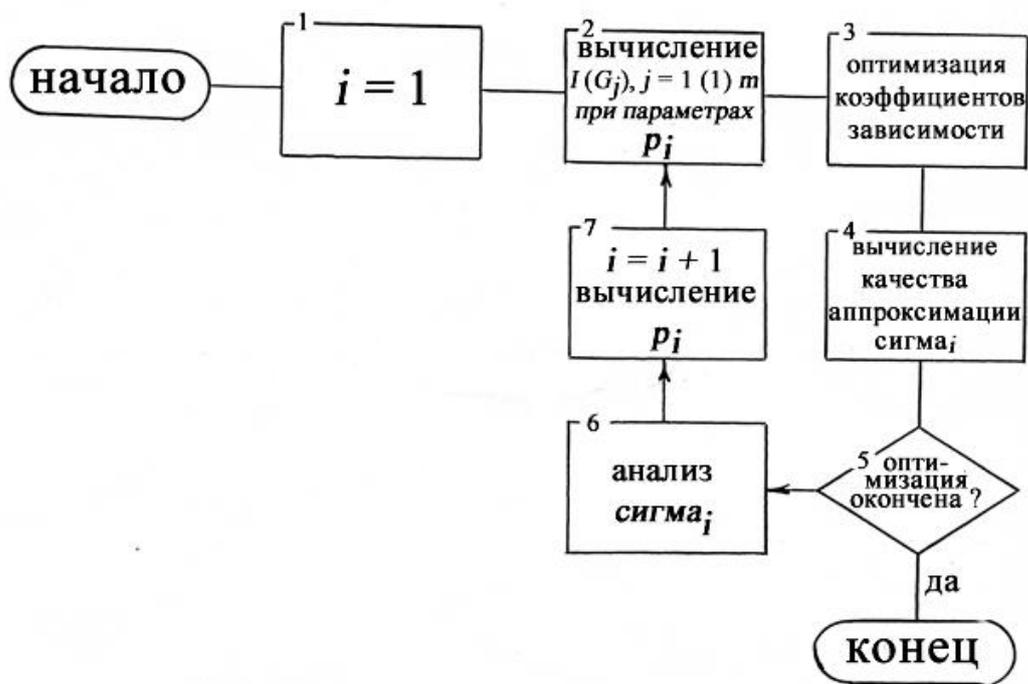


Рис. 3. Общая блок-схема алгоритма оптимизации параметров.

Отметим, что вся предлагаемая нами схема расчета физико-химических свойств как и разработанные нами компьютерные программы являются эффективным инструментом лишь при наличии у исследователя достаточной квалификации. В частности, для параметров, которые входят в инвариант линейно, можно применить множественный регрессионный анализ, если и рассматриваемая функциональная зависимость линейна.

Пусть часть значений параметров уже определена. Оптимизируются параметры, которые входят в инвариант линейно. Например, для двух параметров условие линейности запишется так:

$$I(G_i) = S_1^{(i)} p_1 + S_2^{(i)} p_2 + S_3^{(i)}, \quad (3.3)$$

где $S_1^{(i)}, S_2^{(i)}, S_3^{(i)}$ – это числовые значения, вычисленные по известным параметрам для i -го соединения, а p_1 и p_2 – неизвестные параметры, $i = 1(1)m$. Следуя формуле (3.2), запишем:

$$F_i = kS_1^{(i)} p_1 + kS_2^{(i)} p_2 + kS_3^{(i)} + c.$$

Положим

$$kp_1 = k_1; \quad kp_2 = k_2; \quad k = k_3; \quad c = k_4,$$

тогда

$$F_i = k_1 S_1^{(i)} + k_2 S_2^{(i)} + k_3 S_3^{(i)} + k_4, \quad (3.4)$$

где $S_1^{(i)}, S_2^{(i)}, S_3^{(i)}$ можно считать значениями независимых переменных при i -ом испытании, а F_i – соответствующее значение зависимой переменной. А эта задача легко решается методами множественного регрессионного анализа, которые всегда есть в арсенале стандартного матобеспечения. По найденным коэффициентам k_1, k_2, k_3, k_4 восстанавливаются искомые величины:

$$k = k_3; \quad c = k_4; \quad p_2 = k_2 / k_3; \quad p_1 = k_1 / k_3.$$

Для некоторых классов веществ и инвариантов можно объединить две описанные схемы оптимизации и отдельно оптимизировать линейные и нелинейные параметры молекулярных графов. Блок-схема на рис. 3 на самом деле содержит в себе много различных вариантов оптимизации. Расшифруем возможности, заложенные в каждом блоке.

В блоке 2 по набору параметров p_i для каждого соединения (графа) вычисляется заданный (выбранный) ИВГ. Можно вычислять сразу несколько инвариантов, а также можно реализовать схему (3.4), для чего компоненты одного индекса S_1, S_2, S_3 можно представить как три самостоятельных индекса.

Блок 3 может представлять собой процедуру восстановления одномерной линейной или нелинейной регрессии, множественного линейного или нелинейного регрессионного анализа, если для одного соединения вычисляется несколько инвариантов или реализуется схема (3.4).

В блоке 4 вычисленные значения свойства сравниваются с экспериментальными значениями. В этом блоке кроме среднеквадратичного отклонения можно вычислять максимальное отклонение, среднюю и максимальную относительную погрешность и т. д. Оценивать качество аппроксимации можно по любой из перечисленных величин или по их линейной комбинации.

Решение о выходе из процедуры или о продолжении счета в блоке 5 зависит от метода оптимизации. Для обычных методов нулевого порядка окончание вычислений происходит при достижении дисперсией σ_i некоторой заданной величины или по превышению наперед заданного числа итераций.

При прямом переборе выход из процедуры означает, что все заданные значения параметров исчерпаны.

В блоке 6 при оптимизации методом симплекса, например, σ_i сравнивается с n предыдущими значениями σ_j , где n – число параметров. При прямом переборе найденное значение σ_i сравнивается с хранящимся минимальным значением σ_{min} ; если $\sigma_i < \sigma_{min}$, то σ_{min} полагается равным σ_i и запоминается соответствующий набор параметров.

Блок 7. В методе симплексов вектор P_{i+1} вычисляется по векторам $P_i, P_{i+1}, \dots, P_{i-n+1}$ путем сравнения соответствующих σ_j . В других методах оптимизации может быть другой принцип выбора направления, однако, вся схема при этом не изменится. При переборе параметров заданный шаг ΔP_k прибавляется к последнему из варьируемых параметров (k – номер параметра). Если значение $P_k^{(i)}$ достигло своей верхней границы, то $P_k^{(i)}$ присваивается минимальное значение и предыдущий параметр увеличивается на шаг ΔP_{k-1} (вообще говоря, $\Delta P_k \neq \Delta P_{k-1}$) и т. д. пока не превысит верхнюю границу первый параметр. Другими словами, реализуется схема некоторой системы счисления, в которой позиция в числе определяет не только масштаб цифры, но и шаг, с которым она изменяется и границы изменения. В нашем программном комплексе [5, 83], написанном на языке PL/1-OS [84] и реализованном на ЭВМ ЕС-1020/1024 [85], была возможность также по значениям k варьируемых параметров определить остальные $n-k$ значений, если при анализе экспериментальных данных найдены некоторые соотношения между этими параметрами.

В написанных нами алгоритмах на каждом шаге итерации вычисляется m значений инвариантов, поэтому успех их применения во многом зависит от скорости вычисления ИВГ. Алгоритмы вычисления разнообразных индексов, основанных на суммировании по конфигурациям смежных ребер, достаточно просты и хорошо известны [86]. Поэтому далее мы остановимся лишь на вычислении нашего нового инварианта паросочетаний.

3.3. Вычисление нового инварианта паросочетаний

Для нахождения чисел $P(G, k)$ (1.11) существуют эффективные алгоритмы. Однако, задача вычисления $\tilde{P}(G, k)$ (2.6) предполагает перебор всех паросочетаний. Представляется целесообразным свести этот процесс к перебору полных подграфов с последовательным увеличением их порядка.

Пусть G взвешенный граф с p вершинами и q ребрами, A – вектор размерности p весов вершин, B – вектор размерности q весов ребер. Граф G может задаваться либо бинарной матрицей смежности, либо перечислением пар смежных вершин. В обоих случаях не составляет труда построить матрицу смежности M реберного графа $L(G)$.

Вершинами графа $L(G)$ являются ребра графа G . Две вершины графа $L(G)$ смежны тогда и только тогда, когда смежны соответствующие им ребра графа G [26].

Поскольку матрица M симметричная, то, сохраняя всю информацию о графе, можно считать ее верхней треугольной, а именно:

$$M = \{\delta_{ij}\}, \quad i, j = 1, 2, \dots, q$$

с

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{если } j > i \text{ и вершины графа } L(G) \text{ смежные,} \\ 0 & \text{в противном случае.} \end{cases}$$

Рассматривая δ_{ij} как битовые константы, получаем матрицу

$$\bar{M} = \{\delta'_{ij}\},$$

где

$$\delta'_{ij} = \begin{cases} \bar{\delta}_{ij}, & \text{если } j > i, \\ 0, & \text{если } j \leq i. \end{cases}$$

Это матрица смежности дополнения графа $L(G)$. Если $\overline{L(G)}$ есть дополнение графа $L(G)$, то любой полный подграф $\overline{L(G)}$ с k вершинами соответствует набору ребер k -паросочетания графа G .

Все k -паросочетания можно объединить в матрицу

$$W_k = \begin{pmatrix} l_{11} & l_{12} & \cdots & l_{1L} \\ l_{21} & l_{22} & \cdots & l_{2L} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ l_{k1} & l_{k2} & \cdots & l_{kL} \end{pmatrix},$$

где $L = P(G, k)$, j -ый столбец представляет собой номера ребер, входящих в j -ое k -паросочетание графа G или номера вершин полного подграфа графа $\overline{L(G)}$. Таким образом, несложными преобразованиями, легко осуществимыми алгоритмически, задача сводится к перечислению всех полных подграфов графа $\overline{L(G)}$.

Это перечисление проводится простым и эффективным способом. При $k=1$ матрица W_1 представляет собой строку номеров вершин: $W_1 = (1, 2, \dots, q)$, а при $k=2$ матрица W_2 – это индексы единиц в матрице M , или номера пар смежных вершин:

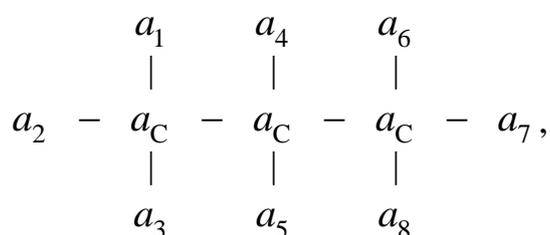
$$W_2 = \begin{pmatrix} l_{11} & l_{12} & \dots & l_{1m} \\ l_{21} & l_{22} & \dots & l_{2m} \end{pmatrix}.$$

Пусть найдена матрица W_k , тогда для вычисления матрицы W_{k+1} с каждым j -ым столбцом матрицы W_k производится следующая операция. Строки матрицы M рассматриваются как логические векторы X_n . Ищется вектор

$$X = (X_1, X_2, \dots, X_n), \quad n \in \{l_{kj}\}$$

где $\{l_{kj}\}$ – номера вершин, перечисленных в j -ом столбце матрицы W_k . Когда $X=0$, никаких действий не производится, в противном случае, если $\{l_{k+1,f}\}$ ($1 \leq f \leq q$) – номера единиц в векторе X , то в матрицу W_{k+1} заносятся столбцы $(l_{1j}, l_{2j}, \dots, l_{kj}, l_{k+1,f})^T$. Процедура продолжается до тех пор, пока для каждого столбца из W_k вектор X не будет равен нулю.

В качестве примера рассмотрим вычисления ИП для некоторого галогенпроизводного пропана:



где вершины обозначены весами. Связи этого графа задаются таблицей:

Номер ребра	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Инцидентные вершины	9	9	9	10	10	11	11	11	9	10
	1	2	3	4	5	6	7	8	10	11
Вес ребра	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5	b_6	b_7	b_8	b_C	b_C

Составляем матрицы:

$$M = \begin{pmatrix} 0110000010 \\ 0010000010 \\ 0000000010 \\ 0000100011 \\ 0000000011 \\ 0000001101 \\ 0000000101 \\ 0000000001 \\ 0000000001 \\ 0000000000 \end{pmatrix}, \quad \bar{M} = \begin{pmatrix} 0001111101 \\ 0001111101 \\ 0001111101 \\ 0000011100 \\ 0000011100 \\ 0000000010 \\ 0000000010 \\ 0000000010 \\ 0000000000 \\ 0000000000 \end{pmatrix}.$$

Ищем полные подграфы:

$$W_1 = (12345678910),$$

$$W_2 = \begin{pmatrix} 1111111222222333333444555678 \\ 456781045678104567810678678999 \end{pmatrix}.$$

Просматриваем последовательно столбцы W_2 . Для первого столбца

$$X = X_1 \wedge X_4 = (0000011100),$$

1 1 1

следовательно, первые три столбца W_3 будут выглядеть таким образом: 4 4 4.

6 7 8

Остальные столбцы получаем аналогично:

$$W_3 = \begin{pmatrix} 11111122222233333 \\ 444555444555444555 \\ 678678678678678678 \end{pmatrix}.$$

Любая конъюнкция для W_3 равна нулю. Следовательно, максимальным будет 3-паросочетание. Для него, например, на основе матрицы W_3 можно записать:

$$\tilde{P}(G,3) = b_1b_4b_6a_2a_3a_5a_7a_8 + b_1b_4b_7a_2a_3a_5a_6a_8 + \dots + b_3b_5b_8a_1a_2a_4a_6a_7.$$

При программной реализации алгоритма многие действия можно объединить и упростить.

Глава 4. Прогнозирование критических свойств фреонов

В этой главе приведем наши основные результаты прогнозирования критических свойств фреонов и продемонстрируем процесс их получения. Общая схема подхода к поиску связи «структура – свойство» и к расчету неизвестных свойств (§ 3.1) подробно и поэтапно проиллюстрирована на примере расчета T_c в рядах галогенпроизводных метана, этана и пропана. Нахождение параметров молекулярных графов и коэффициентов регрессионных уравнений для P_c и V_c описано менее подробно. Далее и в Приложении для справочных целей табулированы результаты расчета T_c для всех 35 фреонов метанового ряда, 210 этанового ряда и всех 2100 фреонов пропанового ряда.

4.1. Параметризация и расчет T_c

Для расчета T_c и P_c нами был предложен новый ИП (2.7). Никакие известные нам индексы, модифицированные для взвешенных графов, не выдержали проверки уже на первом этапе анализа неравенств, хотя это не исключает возможности генерации другого индекса, пригодного для решения стоящей перед нами задачи.

4.1.1. Этап 1: Неравенства и ограничения на параметры

Анализ экспериментальных значений в ряду фреонов метанового ряда.

На первом этапе сначала выделяем подряды типа



и ищем ограничения на параметры вершин и ребер при увеличении изучаемого свойства в той же последовательности. Выпишем последовательно для данного подряда выражения для ИП R (2.7) в общем виде:

$$4b_X a_X^3, \quad 3b_X a_X^2 a_Y + b_Y a_X^3, \quad 2b_X a_X a_Y^2 + 2b_Y a_X^2 a_Y, \quad b_X a_Y^3 + 3b_Y a_X a_Y^2, \quad 4b_Y a_Y^3.$$

Разделим все выражения на $b_X a_X^3$ и внесем это сомножитель в дальнейшем в коэффициент при ИП. Положим $a = a_Y/a_X$, $b = b_Y/b_X$ и получим следующую последовательность неравенств:

$$4 < 3a + b < 2a(a + b) < 3ba^2 + a^3 < 4ba^3.$$

Найдем ограничения на параметр b сразу из всех четырех неравенств:

$$1: 4 < 3a + b \Rightarrow b > 4 - 3a, \quad (4.1)$$

$$2: 2a^2 + 2ab > 3a + b \Rightarrow (2a - 1)b > 3a - 2a^2,$$

$$\text{а) если } 2a - 1 > 0, \text{ то } b > \frac{3a - 2a^2}{2a - 1}, \quad (4.2)$$

$$\text{б) если } 2a - 1 < 0, \text{ то } b < \frac{3a - 2a^2}{2a - 1}, \quad (4.3)$$

$$3: 2a(a + b) < 3ba^2 + a^3 \Rightarrow b > \frac{a - a^2}{2}, \quad (4.4)$$

$$4: 3ba^2 + a^3 < 4ba^3 \Rightarrow b(4a - 3) > a,$$

$$\text{а) если } 4a - 3 > 0, \text{ то } b > \frac{a}{4a - 3}, \quad (4.5)$$

$$\text{б) если } 4a - 3 < 0, \text{ то } b < \frac{a}{4a - 3}. \quad (4.6)$$

Выясним какое из первых двух неравенств более строгое. Для этого рассмотрим разность:

$$\frac{3a - 2a^2}{2a - 1} - (4 - 3a) = \frac{4(a - 1)^2}{2a - 1}. \quad (4.7)$$

Начнем со случая 2а: $2a - 1 > 0$, тогда из (4.7) следует

$$\frac{3a - 2a^2}{2a - 1} > 4 - 3a,$$

так что в дальнейшем надо проверять условие (4.2). Перейдем к случаю 2б: $2a - 1 < 0$, тогда

$$4 - 3a < b < \frac{3a - 2a^2}{2a - 1}. \quad (4.8)$$

Из (4.7) следует, что

$$4 - 3a > \frac{3a - 2a^2}{2a - 1}$$

и мы приходим к противоречию с (4.8): значит $a > 0.5$. Из (4.4) $b > \frac{a - a^2}{2}$, сравниваем с (4.2). Предположим, что (4.2) более строгое неравенство, тогда

$$\frac{3a - 2a^2}{2a - 1} > \frac{a - a^2}{2} \Rightarrow 6 - 4a > (2a - 1)(1 - a) \Rightarrow 2a^2 - 7a + 7 > 0,$$

т.е. предположение верно.

Для сравнения условий (4.5) и (4.6) с (4.2) рассмотрим разность

$$\frac{3a-2a^2}{2a-1} - \frac{a}{4a-3} = \frac{-8a(a-1)^2}{(2a-1)(4a-3)}.$$

В случае 4а из (4.9) следует, что $\frac{a}{4a-3} > \frac{3a-2a^2}{2a-1}$, так что неравенство (4.5) более строгое. Случай 4б не возможен, т.к. из (4.9) следует, что при $4a-3 < 0$ имеет место неравенство $\frac{a}{4a-3} < \frac{3a-2a^2}{2a-1}$. Отсюда получаем окончательные ограничения на параметры:

$$a > 0.75, \quad b > \frac{a}{4a-3}.$$

Такая последовательность возрастания свойства характерна для T_c при:

1) $X = \text{H}, Y = \text{Cl}$; 2) $X = \text{H}, Y = \text{Br}$; 3) $X = \text{F}, Y = \text{Cl}$; 4) $X = \text{F}, Y = \text{Br}$; 5) $X = \text{Cl}, Y = \text{Br}$,

а для P_c при:

1) $X = \text{F}, Y = \text{Cl}$; 2) $X = \text{F}, Y = \text{Br}$; 3) $X = \text{Cl}, Y = \text{Br}$.

Последовательность, отличающаяся от рассмотренной, обнаруживается для T_c при $X = \text{H}, Y = \text{F}$. В этом подряде T_c возрастает в следующем порядке:



Соответствующие неравенства могут быть удовлетворены при следующих ограничениях на параметры:

$$\begin{aligned} 1) & 0.5 < a < \sqrt{3}/3, \quad b > \frac{3a-2a^2}{2a-1}, \\ 2) & 0.75 < a < 1, \quad \frac{1}{a^3} < b < \frac{3a-a^3}{3a^2-1}. \end{aligned}$$

В процессе анализа других подрядов по мере расширения числа веществ были найдены еще более строгие неравенства и иные соотношения между параметрами. Здесь же мы демонстрируем лишь анализ неравенств на первом этапе.

4.1.2. Этап 2: Оптимизация параметров

Как уже отмечалось, экспериментальные значения T_c для фреонов, цитируемые в литературе, в большинстве случаев различаются не сильно.

Вследствие этого была возможность установить достаточно жесткие ограничения на значения параметров и найти некоторые зависимости между ними. График (рис. 4) зависимости $T_c^{\text{exp}}(R)$ от ИП R (2.7), построенный по результатам начальной оптимизации параметров на обучающей выборке из 20 опорных фреонов (табл. 10), сразу показал, что имеет место линейная зависимость.

Таблица 10

Фреоны метанового ряда:
 начальная оптимизация параметров* для T_c, K
 на обучающей выборке из 20 опорных фреонов

№ п/п	Ключ	T_c		ИП R
		Эксп.	Расч.	
1	0000	190.5999	198.6599	4.0000
2	1111	227.5000	234.3984	4.2187
3	0111	299.0000	302.6967	4.6366
4	1112	301.8999	302.6606	4.6364
5	0001	317.7500	320.0759	4.7429
6	1113	340.0498	344.6979	4.8936
7	0011	351.5998	340.4995	4.8679
8	0112	369.2996	378.4394	5.1001
9	1122	385.1499	377.6679	5.0954
10	0002	416.2500	400.6386	5.2359
11	1123	426.8796	423.8852	5.3782
12	0122	451.5998	461.7309	5.6098
13	0003	464.0000	443.1262	5.4959
14	1222	471.1499	460.0864	5.5997
15	1133	471.1499	472.6447	5.6766
16	0022	510.0000	510.0026	5.9052
17	0222	536.5998	553.3232	6.1703
18	2222	556.3598	550.6567	6.1539
19	1233	562.1398	564.5053	6.2387
20	0033	605.6999	614.2993	6.5434

* Веса вершин и ребер:

$$a_H = b_H = 1, a_F = 0.7509, b_F = 2.4899, a_{Cl} = 0.8219, b_{Cl} = 2.7699, a_{Br} = 0.8719, b_{Br} = 2.8699.$$

С помощью найденных соотношений между параметрами было уменьшено число варьируемых параметров и осуществлен полный перебор

возможных значений. С учетом меньшей чувствительности ИП к изменению весов ребер для них был выбран шаг 0.2, а для весов вершин – 0.005. Так было получено начальное приближение для параметров. Уточнение их методом конфигураций дало следующие результаты:

$$a_H = b_H = 1, a_F = 0.751, b_F = 2.490, a_{Cl} = 0.822, b_{Cl} = 2.770, a_{Br} = 0.872, b_{Br} = 2.880. \quad (4.9)$$

Характеристики линейной регрессии:

$$k = 163.41, c = -455.0, r = 0.996, \sigma = 2.13.$$

Для оценки дисперсии полученных параметров использовались статистические испытания, так как даже метод интервальных вычислений [84], не говоря уже о более строгих методах, предполагает, как минимум, наличие градиента в пространстве параметров, а в нашем случае оптимизация проводилась методами нулевого порядка. В [85] предложен метод, пригодный для оценки дисперсии параметров в моделях, подобных нашей, но работает он очень долго даже тогда, когда зависимость представлена в виде линейной функции.

Статистические испытания проводились следующим образом. Пусть в пространстве параметров найдена точка минимума целевой функции. Задается окрестность этой точки с помощью величин отклонений по весам вершин Δa и весам ребер Δb . В этой многомерной области с помощью генератора случайных чисел генерируется 1000 случайных векторов. За искомую принимается та область, в которой не менее чем в 95% случаев найденное σ' не превышает σ в точке минимума. Для приведенных выше параметров найдены следующие окрестности: $\Delta a = 0.003$ и $\Delta b = 0.01$.

Значения T_c для всех 35 фреонов метанового ряда при обучающей выборке из 20 фреонов (табл. 10, рис. 4) приведены в окончательной табл. 11 вместе с нашими результатами расчета T_c по методу Лидерсена (1.1) и методам Сладкова (1.2) и (1.3).

Для сравнительного анализа различных методов расчета T_c все вещества разбивались на группы по надежности экспериментальных данных (§ 2.1). Результаты сравнения сведены в табл. 12. Для каждой группы указаны число входящих в нее соединений n и относительная погрешность литературных

экспериментальных данных $E_{\text{exp}} = \frac{F_{\text{max}} - F_{\text{min}}}{F_{\text{min}}} 100\%$. Соединения, сведения о которых встречаются только в [10], отнесены в последнюю группу. Для сравнения приводятся средние E_{av} и максимальные E_{max} относительные погрешности по группам данных.

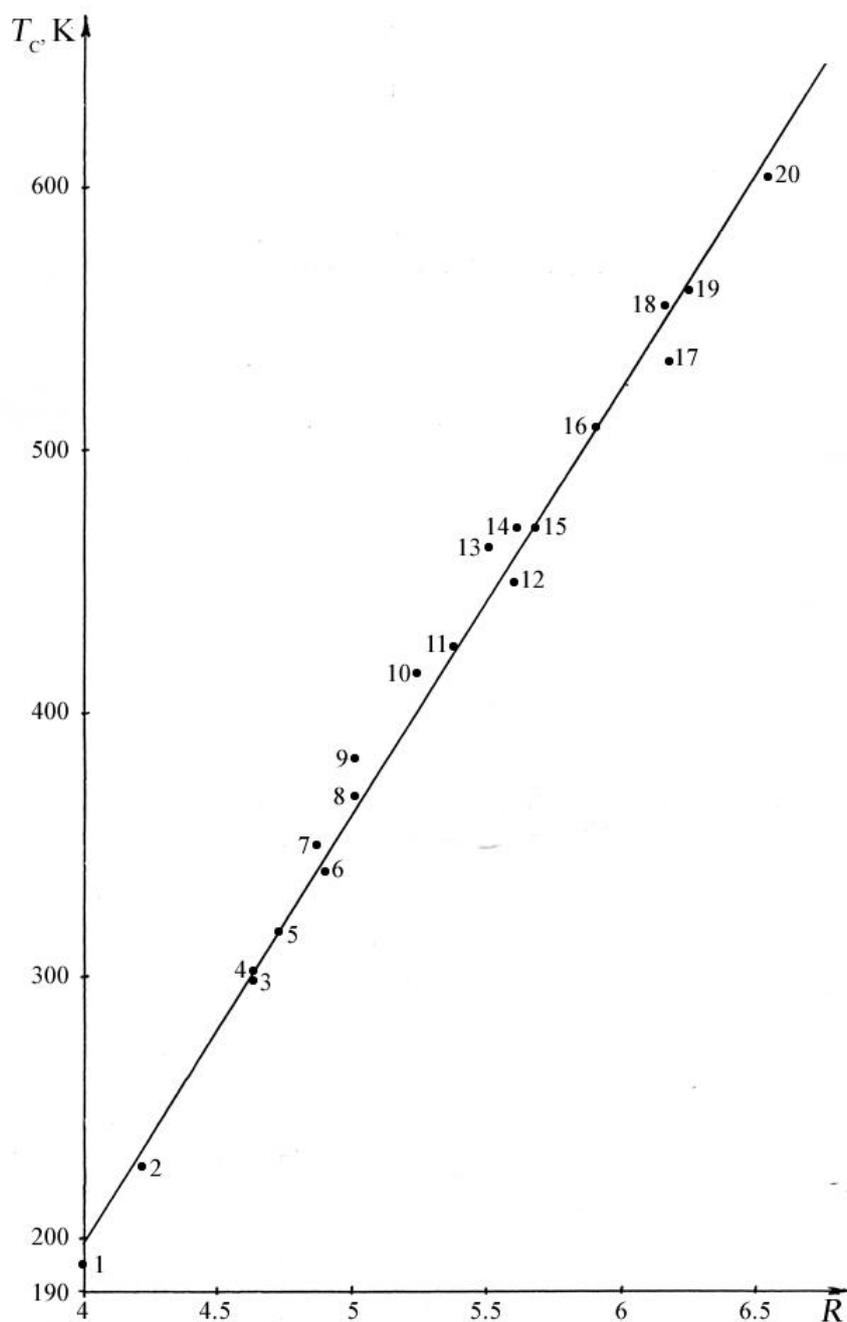


Рис. 4. Линейная зависимость $T_c^{\text{exp}}(R)$ для метановых фреонов на обучающей выборке из 20 фреонов (табл. 10): $k = 163.4135$, $c = -454.9941$, $r = 0.9965$, $\sigma = 2.1300$.

Таблица 11

Экспериментальные и расчетные значения T_c , K фреонов метанового ряда

№ ¹	Ключ ²	Эксперимент. данные ³		Метод Сладкова-1 ⁴		Метод Сладкова-2 ⁴		Метод Лидерсена ⁴		Наш расчет	
		Min	Max	T_c	$E, \%$	T_c	$E, \%$	T_c	$E, \%$	T_c	$E \%$
01 [#]	0000	190.55	191.60	181.32	4.84	181.24	4.89	189.92	0.33	196.70	2.67
02 [#]	0001	317.70	317.80	310.81	2.17	313.50	1.32	320.37	0.81	319.48	0.53
03 [#]	0002	416.20	416.30	396.25	4.79	399.80	3.94	413.42	0.67	400.46	3.78
04	0003	462.16	467.00	437.91	5.24	442.06	4.35	464.02	0.00	438.63	5.09
05 [#]	0011	351.55	351.60	354.15	0.73	357.77	1.75	357.06	1.55	340.14	3.25
06*	0012	424.83	424.83	417.88	1.64	422.56	0.53	426.35	0.36	421.35	0.82
07*	0013	468.14	468.14	456.49	2.49	462.01	1.31	472.73	0.98	464.39	0.82
08 [#]	0022	509.85	510.00	492.37	3.43	497.74	2.37	506.57	0.64	510.74	0.14
09*	0023	555.49	555.49	532.99	4.05	540.55	2.69	557.48	0.36	558.19	0.49
10	0033	583.00	605.70	577.74	0.90	584.73	0.00	611.08	0.92	607.80	0.36
11 [#]	0111	298.89	299.45	304.14	1.57	307.66	2.75	303.61	1.39	301.91	0.82
12 [#]	0112	369.13	369.30	365.93	0.87	371.02	0.47	369.86	0.15	378.23	2.42
13*	0113	411.11	411.11	409.88	0.30	409.68	0.35	413.91	0.68	421.34	2.49
14 [#]	0122	451.50	451.65	447.31	0.93	447.15	0.96	449.40	0.47	462.12	2.32
15*	0123	507.54	507.54	501.27	1.23	500.80	1.33	509.77	0.44	509.57	0.42
16*	0133	543.53	543.53	534.05	1.74	533.36	1.87	549.88	1.17	559.36	2.91
17 [#]	0222	536.40	536.60	528.93	1.39	527.52	1.66	533.84	0.48	554.36	3.31
18*	0223	585.43	585.43	572.51	2.21	571.77	2.33	585.77	0.06	606.57	3.61
19	0233	630.00	654.41	636.87	0.00	635.88	0.00	659.57	0.82	661.37	1.10
20	0333	656.00	684.94	663.14	0.00	662.02	0.00	695.30	1.58	718.87	5.17
21 [#]	1111	227.50	227.60	232.79	2.28	233.12	2.42	228.74	0.50	232.04	2.30
22 [#]	1112	301.75	302.00	304.80	0.93	305.28	1.09	302.41	0.13	301.66	0.03
23 [#]	1113	339.90	340.70	341.85	0.34	342.11	0.42	343.32	0.77	342.14	0.42
24 [#]	1122	385.00	385.20	385.16	0.00	385.50	0.08	384.84	0.04	377.26	2.01
25 [#]	1123	426.73	427.80	425.10	0.38	425.40	0.31	429.96	0.51	421.77	1.16
26	1133	470.00	472.08	468.97	0.22	469.60	0.21	479.94	1.67	468.57	0.30
27 [#]	1222	471.00	471.50	467.61	0.72	467.66	0.71	469.95	0.22	460.32	2.27
28	1223	516.26	516.26	511.20	0.98	510.98	1.02	519.68	0.66	509.24	1.36
29	1233	562.16	570.00	554.45	1.37	554.19	1.42	570.46	0.08	560.69	0.26
30	1333	600.00	605.31	595.28	0.79	594.46	0.92	619.39	2.35	614.80	1.58
31 [#]	2222	556.30	556.60	550.48	1.05	550.07	1.12	555.97	0.06	551.55	0.85
32	2223	588.00	602.46	592.71	0.00	591.95	0.00	605.34	0.49	605.33	0.49
33	2233	640.00	668.21	654.93	0.00	654.18	0.00	676.93	1.36	661.90	0.02
34	2333	674.67	678.00	658.63	2.37	657.83	2.50	688.90	1.61	721.38	6.43
35	3333	722.00	741.99	722.49	0.00	720.72	0.18	763.96	3.04	783.94	5.81

¹ Значком # отмечены вещества, входящие в обучающую выборку (табл. 10, рис. 4). Звездочкой * отмечены вещества, данные о которых встречаются только в [10], достоверность их не известна.

² Фреоны кодируются ключами: H ≡ 0, F ≡ 1, Cl ≡ 2, Br ≡ 3.

³ Анализ экспериментальных данных см. § 2.1.

⁴ Вычислено нами по формулам (1.1) – (1.3). Относительная погрешность расчетных значений определялась как $E = (\Delta F / F_{\min}) \cdot 100\%$, где

$$\Delta F = \begin{cases} F_{\min} - F_{\text{calc}}, & \text{если } F_{\text{calc}} < F_{\min}, \\ 0, & \text{если } F_{\min} < F_{\text{calc}} < F_{\max}, \\ F_{\text{calc}} - F_{\max}, & \text{если } F_{\text{calc}} > F_{\max}. \end{cases}$$

Таблица 12

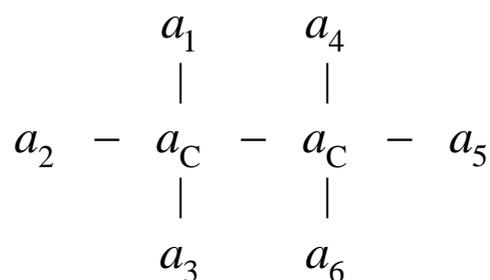
Сравнение методов расчета T_c для галогенпроизводных метана

Группы	$E, \%$	Метод			Наши расчеты
		Сладкова-1 (1.2)	Сладкова-2 (1.3)	Лидерсона (1.1)	
Группа А $n = 18$ $E_{\text{exp}} < 1 \%$	E_{av}	1.79	1.6	0.58	1.84
	E_{max}	5.24	4.89	1.55	3.74
Группа Б Все $n = 35$	E_{av}	1.45	1.29	0.69	2.04
	E_{max}	5.24	4.89	3.04	6.43
Привлекаемые экспер. данные		T_b, ρ_b	T_b	T_b	—

4.1.3. Этап 3: Расширение

Далее рассматриваем галогензамещенные этана.

В дополнение к уже подобранным параметрам необходимы еще два: a_c и $b_c \equiv b_{c-c}$. Выразим ИП R для этана



в общем виде через a_c и b_c , считая их переменными, и через ранее найденные параметры атомов $A \equiv \{a_i\} = (a_H, a_F, a_{Cl}, a_{Br})$ и связей $B \equiv \{b_i\} = (b_H, b_F, b_{Cl}, b_{Br})$, считая их константами:

$$R = a_c \Pi \sum_{i=1}^6 \frac{b_i}{a_i} + b_c \Pi + \Pi \sum_{i=1}^3 \sum_{j=4}^6 \frac{b_i b_j}{a_i a_j}, \quad \Pi = \prod_{i=1}^6 a_i.$$

Выпишем значения, которые известны до подбора a_c и b_c для некоторого l -го соединения:

$$S_1^{(l)} = \Pi^{(l)} \sum_{i=1}^6 \frac{b_i^{(l)}}{a_i^{(l)}}, \quad S_2^{(l)} = \Pi^{(l)}, \quad S_3^{(l)} = \Pi^{(l)} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=4}^6 \frac{b_i^{(l)}}{a_i^{(l)}} \frac{b_j^{(l)}}{a_j^{(l)}}.$$

В предположении, что рассматриваемое свойство вещества F зависит линейно от ИП R , в чем на примере T_c фреонов метанового ряда мы уже убедились, получаем:

$$F^{(l)} = c_1 a_c S_1^{(l)} + c_1 b_c S_2^{(l)} + c_1 S_3^{(l)} + c_2,$$

где c_1, c_2 – коэффициенты искомой линейной зависимости.

Переопределим неизвестные величины:

$$c_2 = k_4, \quad c_1 = k_3, \quad c_1 b_c = k_2, \quad c_1 a_c = k_1,$$

получим:

$$F^{(l)} = k_1 S_1^{(l)} + k_2 S_2^{(l)} + k_3 S_3^{(l)} + k_4,$$

Таким образом, для нахождения параметров a_c и b_c достаточно воспользоваться стандартными программами линейного регрессионного анализа.

Для оценки устойчивости решения из 19 соединений с известными T_c (табл. 2) 16 соединений выбирались как опорные для построения регрессионного уравнения, а оставшиеся 3 соединения оставались для контроля прогнозирующей способности. Предварительные расчеты при разных наборах опорных соединений (испытано было 20 различных наборов) показали устойчивость искомым коэффициентам обучающих выборок.

Одновременно оценивалась надежность некоторых экспериментальных данных. Все данные были разделены на две группы: надежные (много экспериментальной информации при небольшом разбросе) и ненадежные (встречаются только в одном источнике или большой разброс). Соединения, исключенные из обучающей выборки, выбирались из второй группы. Если исключение одного соединения резко изменяло характеристики получаемого регрессионного уравнения и надежность значения T_c для него вызывала сомнения, то это соединение игнорировалось при дальнейшем анализе. В частности, при исключении из обучающей выборки соединения 19 003-003 $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br}$ коэффициент корреляции повышался с 0.979 – 0.985 до 0.992, что свидетельствует о ненадежности приведенного в литературе [72] значения T_c .

для этого соединения. Оно не использовалось для контроля прогнозирующей способности. Результаты наших расчетов для 19 этановых фреонов собраны в табл. 13. Окончательные прогнозируемые нами результаты для всех 110 фреонов этанового ряда приведены в Приложении П-1.

Таблица 13

Экспериментальные и расчетные значения T_c , K фреонов этанового ряда

№ ¹	Ключ ²	Экспер. данные ³	Метод Сладкова-2 ⁴		Метод Лидерсена ⁴		Наши расчеты			
			T_c	$E, \%$	T_c	$E, \%$	T_c^5	$E^5, \%$	T_c^6	$E^6, \%$
01 [#]	111-112	352.9	368.6	4.37	353.2	0.08	358.5	1.51	357.0	1.16
02	111-122	418.6	434.5	3.79	418.6	0.00	415.1	0.83	413.8	1.14
03 [#]	112-112	418.8	434.5	3.79	418.4	0.10	415.2	0.87	413.8	1.16
04 [#]	112-122	487.0	501.2	2.86	485.2	0.37	477.4	1.98	476.2	2.21
05 [#]	122-122	551.0	568.0	3.09	552.4	0.25	545.7	0.96	544.8	1.12
06 [#]	111-111	292.8	308.6	3.90	293.8	0.34	307.0	4.86	305.3	4.97
07 [#]	000-112	410.0	416.6	1.60	411.6	0.39	403.2	1.66	406.7	0.80
08 [#]	002-022	602.0	606.3	0.72	601.6	0.07	633.1	5.17	632.6	5.08
09 [#]	000-111	346.2	358.7	3.62	354.8	2.48	347.4	0.36	350.2	1.15
10	000-022	523.0	488.7	6.55	525.6	0.49	510.8	2.32	513.4	1.83
11 [#]	002-002	561.0	527.5	5.97	561.1	0.02	572.4	2.04	571.4	1.85
12 [#]	000-011	386.6	395.8	2.39	394.1	1.94	385.5	0.54	385.7	0.23
13 [#]	000-003	503.8	492.7	2.21	506.9	0.62	475.9	5.53	481.9	4.87
14 [#]	000-002	460.4	452.7	1.68	459.8	0.13	445.8	3.18	446.0	3.12
15 [#]	000-001	375.3	358.6	4.44	378.7	0.91	384.4	2.43	384.1	2.34
16 [#]	000-000	305.4	285.1	7.62	304.8	0.20	318.5	4.29	317.1	3.83
17 [#]	113-123	563.0	572.5	1.69	565.7	0.48	552.0	1.96	557.7	0.94
18 [#]	113-113	487.6	500.2	2.54	492.1	0.92	483.0	0.94	487.9	0.06
19 ⁷	003-003	583.0	592.0	1.54	—	—	(674.9)	(11.1)	(659.7)	(13.16)
$E_{av}, \%$				3.49		0.54		2.30		2.03
$E_{max}, \%$				7.62		2.48		5.53		5.08

^{1,2,3,4} См. сноски к табл. 11. В литературных экспериментальных данных почти нет расхождений.

⁵ Расчет производился с параметрами $a_c = 4.012$, $b_c = -0.363$; дисперсии параметров: $\Delta a_c = 0.08$, $\Delta b_c = 0.02$. Остальные параметры – прежние (4.9) [7 – 9]. Имеет место линейная регрессия $T_c(R)$ с $k = 16.2816$, $c = -214.07$, $r = 0.992$, $\sigma = 2.01$.

⁶ Расчет производился с параметрами $a_c = 4.42$, $b_c = -1.03$; дисперсии параметров: $\Delta a_c = 0.08$, $\Delta b_c = 0.02$. Остальные параметры – прежние (4.9). Имеет место [6] линейная регрессия $T_c(R)$ с $k = 15.48$, $c = -216.9$, $r = 0.992$, $\sigma = 2.01$.

⁷ Экспериментальное значение T_c для этого соединения встречается только в [72]. Для него не известна T_b , поэтому T_c по Лидерсену вычислить невозможно. Есть сомнения в надежности приведенного экспериментального значения. Оно в конечном итоге было исключено из окончательного табулирования T_c фреонов этанового ряда.

Обращает на себя внимание тот факт, что ИП R хорошо описывает свойства изомеров, например, соединения с номерами 2, 3 и 10, 11 в таблицах 11 и 13. Эту закономерность можно исследовать в общем виде. Рассмотрим два изомера $CX_3 - CX_2$ (1) и $CX_2Y - CX_2Y$ (2). Выпишем для них выражения для ИП:

$$\begin{aligned} S &= a_c(4b_x a_x^3 a_y^2 + 2b_y a_x^4 a_y) + b_c a_x^4 a_y^2, \\ R_1 &= 3b_x^2 a_x^2 a_y^2 + 6b_x b_y a_x^3 a_y + S, \\ R_2 &= 4b_x^2 a_x^2 a_y^2 + 4b_x b_y a_x^3 a_y + b_y^2 a_x^4 + S, \\ R_2 - R_1 &= b_x^2 a_x^2 a_y^2 + b_y^2 a_x^4 - 2b_x b_y a_x^3 a_y = a_x^2 (b_x a_y - b_y a_x)^2. \end{aligned} \quad (4.10)$$

Таким образом, ИП для изомеров со структурой (2) всегда больше либо равен ИП для изомеров со структурой (1), равенство же выполняется при условии

$$b_x/b_y = a_x/a_y. \quad (4.11)$$

Это обстоятельство можно использовать для подбора параметров. Из рассмотренного случая следуют два вывода: 1) на этапе 1 после подтверждения возможности применения данного ТИ можно использовать особенности изомеров для получения дополнительных ограничений на параметры; 2) с помощью ИП можно описывать T_c , но нельзя описать V_c , поскольку при исследовании этого свойства, как будет видно из дальнейшего, наблюдается обратный эффект.

Отметим, что параметры для атомов F и Cl, удовлетворяющие условию (4.11), были найдены при оптимизации на этапе 2 до приведенного здесь анализа. Повторная оптимизация в ряду фреонов метанового ряда с учетом (4.11) привела к тем же параметрам, но выполнялась гораздо быстрее.

4.1.4. Этап 4: Усложнение

Расчет фреонов пропанового ряда.

На этом этапе новые параметры не появляются. Задача состоит лишь в том, чтобы найти коэффициенты линейного регрессионного уравнения и оценить его прогнозирующую способность. Если учесть, что для статистически значимого уравнения число веществ должно в 4 – 5 раз превосходить число параметров, то обучающая выборка должна содержать не менее 8 соединений. В нашем распоряжении было всего 9 соединений с известными значениями T_c (табл. 3) неизвестной достоверности. Все они были использованы для получения коэффициентов регрессионного уравнения. Результаты расчета

представлены в табл. 14: характеристики линейного регрессионного уравнения следующие: $k = 1.82$, $c = 0.7$, $r = 0.978$.

У этого корреляционного уравнения характеристики хуже по сравнению с аналогичными уравнениями для фреонов метанового и этанового рядов. И все же коэффициент корреляции значительно превышает критическое значение, которое при данном числе степеней свободы и доверительной вероятности 99% равно 0.798. Коэффициент Фишера [86] также подтверждает достоверность полученной линейной корреляции: $F = S_r^2 / S_{\text{ост}}^2 = 17.34 > F^T(8;7;1\%) = 6.18$.

Уже отмечалось, что на небольших молекулах ТИ вырождается. Так, с точки зрения формулы (2.8), для производных метана ИП R и индекс $^1\chi$ неразличимы. Однако, поведение изомеров галогенпроизводных этана говорит о том, что индекс $^1\chi$ не подходит: необходимо суммирование и по парам несмежных ребер. Может быть и для производных пропана можно ограничиться 2-паросочетаниями? Наши исследования показали, что изъятие суммы по 3-паросочетаниям понижает коэффициент корреляции до 0.85 и увеличивает E_{max} до 27%, т. е. третий порядок игнорировать нельзя.

Таблица 14

Экспериментальные и расчетные значения T_c , K фреонов пропанового ряда

№ ¹	Ключ ²	Экспер. данные ³	Метод Лидерсена ⁴		Наш расчет ⁵	
			T_c	$E, \%$	T_c	$E, \%$
01 [#]	111-11-222	505.0	502.9	0.42	476.5	5.70
02 [#]	111-12-112	451.0	447.7	0.73	431.5	4.31
03 [#]	111-11-112	395.0	394.2	0.20	389.0	1.32
04 [#]	111-11-111	345.0	343.6	0.41	352.3	2.11
05 [#]	000-00-000	369.8	372.2	0.65	396.9	7.32
06 ^{#6}	000-11-111	380.1	—	—	407.3	7.15
07 [#]	000-00-002	503.0	500.9	0.42	474.1	5.75
08 [#]	002-02-002	651.0	650.6	0.06	666.7	2.42
09 [#]	000-02-002	577.0	572.3	0.82	582.1	0.88
$E_{\text{av}}, \%$				0.46		4.11
$E_{\text{max}}, \%$				0.82		7.32

^{1,2,3,4} См. сноски к табл. 11.

⁵ Расчет производился с такими же параметрами, как и для этановых фреонов (см. сноску ⁵ к табл. 13).

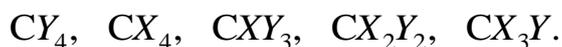
⁶ Для этого соединения не известна T_b и T_c по Лидерсену вычислить невозможно.

Анализ таблиц 11 – 14 свидетельствует, что точность наших расчетов сравнима с точностью методов Сладкова и несколько ниже точности методов Лидерсена. Нужно еще учесть, что в нашем подходе для расчета не привлекаются какие-либо другие экспериментальные свойства фреонов.

4.2. Параметризация и расчет P_c

Для расчета P_c использовался, как и для T_c , наш инвариант паросочетаний R (2.7). Поэтому весь процесс подбора параметров и коэффициентов линейной регрессии опишем менее подробно.

При замещении атомов водорода в метане на атомы галогенов P_c ведет себя иначе по сравнению с T_c . В подрядах типа $CX_4 \rightarrow CY_4$ для P_c при $X = H, Y = F$ и $X = H, Y = Cl$ вещества в порядке возрастания свойства располагаются следующим образом:



Это приводит к следующим ограничениям на параметры:

$$1) 0.657 < a < 1, \quad \frac{4-a^3}{3a^2} < b < \frac{3a-2a^2}{2a-1},$$

$$2) 0.5 < a < 0.657, \quad \frac{4-a^3}{3a^2} < b < \frac{1}{a^3}.$$

При $X = H, Y = Br$ последовательности



соответствуют ограничения:

$$1) 0 < a < 0.5, \quad b > a^{-3},$$

$$2) 0.5 < a < 0.657, \quad \frac{1}{a^3} < b < \frac{3a-2a^2}{2a-1}.$$

В процессе анализа других подрядов по мере расширения числа веществ были найдены еще более строгие неравенства и иные соотношения между параметрами. Здесь же мы демонстрируем лишь анализ неравенств на первом этапе.

Плохая согласованность экспериментальных данных по P_c (табл. 4) не позволила найти достаточно жесткие ограничения на параметры. В конечном итоге, в процессе оптимизации параметров в ряду галогенпроизводных метана было найдено много локальных минимумов, которые приблизительно

одинаково соответствовали экспериментальным данным. При расчете же производных этана с использованием найденных параметров получалась очень большая погрешность.

График (рис. 5) зависимости $P_c^{\text{exp}}(R)$ от ИП R (2.7), построенный по результатам начальной оптимизации параметров на обучающей выборке из 22 опорных фреонов (табл. 15), показывает, как и в случае T_c , что имеет место линейная зависимость.

Таблица 15

Фреоны метанового ряда: начальная оптимизация параметров* для P_c , МПа на обучающей выборке из 22 опорных фреонов

№ п/п	Ключ	P_c		ИП R
		Эксп.	Расч.	
1	1111	3.7799	3.7574	3.1268
2	1112	3.9199	3.9368	3.2968
3	1113	3.9699	4.0862	3.4383
4	1122	4.1299	4.1246	3.4747
5	1123	4.2999	4.2758	3.6180
6	1133	4.3099	4.4048	3.7402
7	1222	4.3899	4.3212	3.6609
8	2222	4.5599	4.5268	3.8558
9	0000	4.6199	4.6790	4.0000
10	1233	4.6399	4.6042	3.9291
11	2223	4.6799	4.6814	4.0022
12	1333	4.6899	4.7134	4.0325
13	2233	4.7999	4.8126	4.1265
14	0111	4.8199	4.7010	4.0208
15	2333	4.9399	4.9223	4.2304
16	0112	4.9899	4.9539	4.2603
17	3333	5.0699	5.0122	4.3156
18	0122	5.1799	5.2190	4.5115
19	0222	5.4699	5.4969	4.7748
20	0001	5.8699	5.8824	5.1399
21	0022	5.1199	6.2770	5.5138
22	0002	6.4899	6.3500	5.5829

* Веса вершин и ребер:

$$a_H = b_H = 1, a_F = 0.6199, b_F = 3.2799, a_{Cl} = 0.6409, b_{Cl} = 3.6599, a_{Br} = 0.6109, b_{Br} = 4.7199.$$

Результаты расчетов P_c для фреонов метанового ряда для двух прогонов расчета на обучающих выборках из 22 и 21 фреонов показаны в табл. 16.

Для анализа результатов все производные метана были разбиты на три группы по степени надежности экспериментальных данных. Результаты сравнения расчетных значений, полученных нами и методами Сладкова и Лидерсена, собраны в табл. 17.

Результаты расчетов P_c этановых фреонов собраны в табл. 18. Соединение $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHCl}_2$ было исключено из рассмотрения, поскольку при нахождении его среди опорных веществ коэффициент корреляции снижается до 0.96 против 0.992 – 0.997 в его отсутствии.

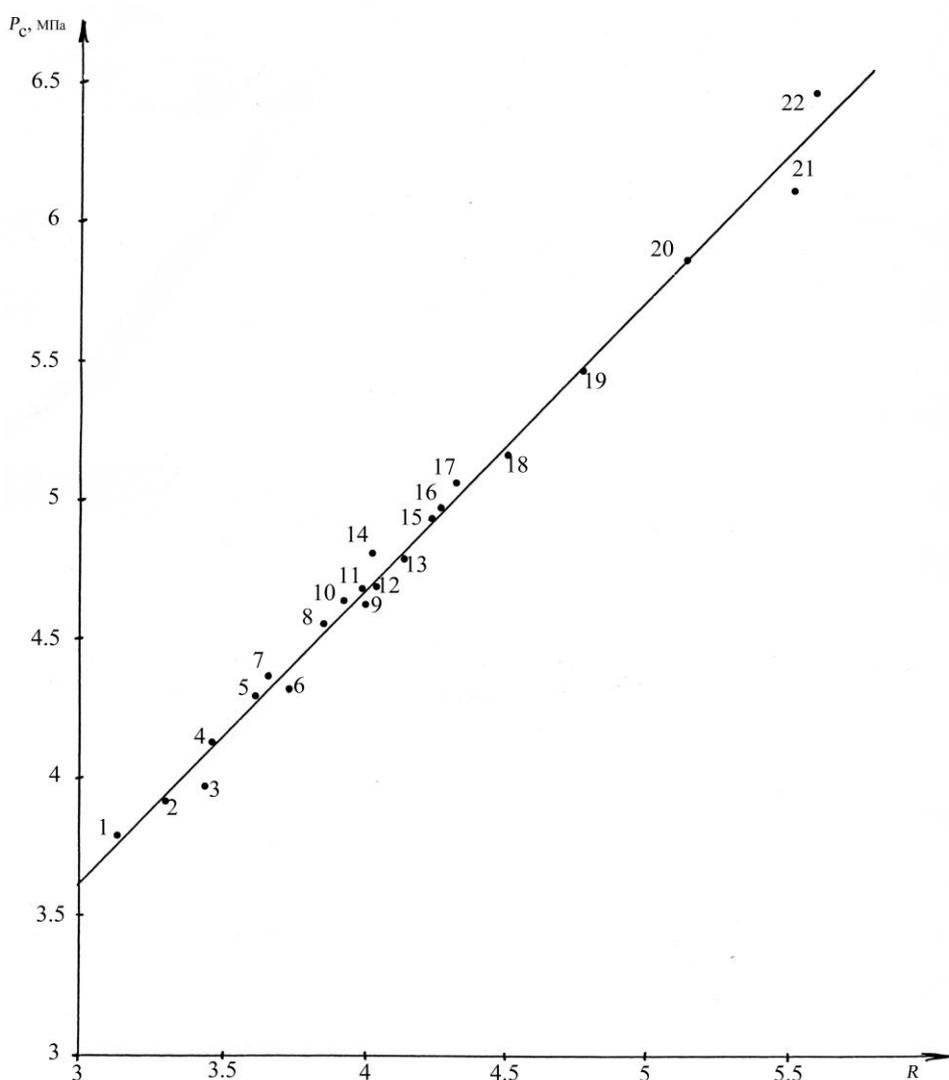


Рис. 5. Линейная зависимость $P_c^{\text{exp}}(R)$ для метановых фреонов на обучающей выборке из 22 фреонов (табл. 15): $k = 1.055$, $c = 0.4567$, $r = 0.995$, $\sigma = 0.0147$.

Таблица 16

Экспериментальные и расчетные значения P_c , МПа фреонов метанового ряда

№ ¹	Ключ ²	Эксперимент. данные ³		Метод Сладкова ⁴		Метод Лидерсена ⁴		Наши расчеты			
		Min	Max	P_c	$E, \%$	P_c	$E, \%$	P_c^5	$E^5, \%$	P_c^6	$E^6, \%$
01 [#]	0000	4.53	4.64	4.13	8.96	5.05	9.14	4.65	0.13	4.68	0.82
02 [#]	0001	5.86	5.88	6.57	11.81	5.51	5.92	5.89	0.29	5.88	0.08
03	0002	6.49	6.68	6.76	1.19	6.50	0.00	6.36	2.00	6.35	2.17
04	0003	5.22	8.61	6.80	0.00	8.45	0.00	7.27	0.00	7.38	0.00
05	0011	5.39	5.84	6.83	18.29	5.12	5.10	5.58	0.00	5.56	0.00
06*	0012	6.00	6.00	6.50	8.30	5.62	6.35	5.92	1.56	5.91	1.56
07*	0013	6.11	6.11	6.43	5.21	6.86	12.34	6.43	5.25	6.46	5.80
08 [#]	0022	6.08	6.17	6.61	7.22	5.91	2.84	6.28	1.89	6.27	1.71
09*	0023	6.32	6.32	6.24	1.31	6.81	7.76	6.80	7.57	6.84	8.21
10	0033	6.47	7.19	6.66	0.00	7.17	0.00	7.23	1.33	7.34	2.33
11 [#]	0111	4.81	4.83	5.39	11.68	4.75	1.26	4.71	2.02	4.70	2.31
12 [#]	0112	4.93	4.99	5.15	3.22	5.04	1.06	4.96	0.00	4.95	0.00
13*	0113	5.17	5.17	5.18	0.11	5.91	14.20	5.24	1.22	5.24	1.35
14 [#]	0122	5.16	5.19	5.13	0.60	5.21	0.47	5.22	0.56	5.22	0.52
15*	0123	5.35	5.35	5.38	0.43	5.88	9.74	5.50	2.77	5.51	3.00
16*	0133	5.49	5.49	5.35	2.57	6.17	12.45	5.76	4.96	5.77	5.15
17 [#]	0222	5.47	5.47	5.52	0.95	5.30	3.00	5.49	0.31	5.49	0.41
18*	0223	5.60	5.60	5.34	4.77	5.81	3.67	5.78	3.08	5.80	3.42
19*	0233	5.75	5.75	5.59	2.72	6.03	4.97	6.04	5.13	6.06	5.42
20*	0333	5.91	5.91	5.49	7.14	6.09	3.04	6.29	6.33	6.29	6.33
21 [#]	1111	3.74	3.81	3.69	1.38	4.26	12.13	3.76	0.00	3.76	0.00
22 [#]	1112	3.86	3.92	3.81	1.29	4.45	13.74	3.93	0.27	3.94	0.39
23 [#]	1113	3.95	3.97	3.97	0.00	5.09	28.28	4.08	2.79	4.08	2.88
24 [#]	1122	4.12	4.14	4.07	1.12	4.57	10.32	4.11	0.16	4.12	0.00
25 [#]	1123	4.25	4.34	4.16	2.08	5.07	17.13	4.27	0.00	4.27	0.00
26 [#]	1133	4.26	4.33	4.34	0.15	5.32	23.22	4.41	1.66	4.40	1.59
27 [#]	1222	4.37	4.41	4.32	1.08	4.63	4.99	4.30	1.35	4.32	1.16
28*	1223	4.44	4.44	4.48	0.87	5.03	13.24	4.46	0.41	4.47	0.72
29 [#]	1233	4.58	4.69	4.55	0.68	5.23	11.72	4.60	0.00	4.60	0.00
30 [#]	1333	4.65	4.73	4.73	0.05	5.30	12.31	4.73	0.00	4.71	0.00
31 [#]	2222	4.49	4.56	4.56	0.08	4.65	2.07	4.50	0.00	4.52	0.00
32 [#]	2223	4.66	4.69	4.70	0.09	4.97	5.97	4.66	0.03	4.68	0.00
33 [#]	2233	4.78	4.83	4.88	0.91	5.13	6.10	4.80	0.00	4.81	0.00
34 [#]	2333	4.85	5.02	4.67	3.78	5.18	3.18	4.93	0.00	4.92	0.00
35 [#]	3333	5.07	5.21	5.05	0.48	5.17	0.00	5.05	0.36	5.01	1.18

^{1,2,3,4} См. сноски к табл. 11. ⁵ Веса вершин и ребер, использованные в расчете и полученные на выборке из 21 фреона, помеченных в таблице значком [#] [7 – 9]: $a_H = b_H = 1$, $a_F = 0.621$, $b_F = 3.305$, $a_{Cl} = 0.64$, $b_{Cl} = 3.685$, $a_{Br} = 0.62$, $b_{Br} = 4.595$. Имеет место линейная регрессия $P_c(R)$ с $k = 1.0672$, $c = 0.377$, $r = 0.995$, $\sigma = 0.01$, ⁶ Веса вершин и ребер, использованные в расчете и полученные на выборке из 22 фреонов, помеченных в таблице значком [#] с добавлением фреона 0002 (№ 3) [6]:

$$a_H = b_H = 1, \quad a_F = 0.620, \quad b_F = 3.280, \quad a_{Cl} = 0.641, \quad b_{Cl} = 3.660, \quad a_{Br} = 0.611, \quad b_{Br} = 4.730.$$

Таблица 17

Сравнение методов расчета P_c для галогенпроизводных метана

Группы	$E, \%$	Метод		Наши расчеты	
		Сладкова (1.8)	Лидерсона (1.7)	[7 – 9]	[6]
Группа А $n = 7$ $E_{\text{exp}} < 1 \%$	E_{av}	6.20	7.57	1.05	0.92
	E_{max}	11.67	28.28	2.79	2.88
Группа Б $n = 16$ $E_{\text{exp}} < 3 \%$	E_{av}	2.50	7.74	0.83	0.72
	E_{max}	11.67	28.28	2.79	2.88
Группа В $n = 35$	E_{av}	3.09	6.90	1.53	1.67
	E_{max}	18.29	28.28	7.57	8.21
Привлекаемые экспер. данные		T_c, ρ_b	–	–	–

Таблица 18

Экспериментальные и расчетные значения P_c , МПа фреонов этанового ряда

№ ¹	Ключ ²	Экспер. данные ³		Метод Лидерсона (1.7) ⁴		Наши расчеты			
		Min	Max	P_c	$E, \%$	P_c ⁵	$E^5, \%$	P_c ⁶	$E^6, \%$
01 [#]	111-112	3.16	3.19	3.23	1.28	3.10	1.90	3.14	0.51
02	111-122	3.30		3.28	0.48	3.19	3.20	3.24	1.34
03 [#]	112-112	2.26	3.33	3.28	0.00	3.19	3.18	3.24	0.70
04 [#]	112-122	3.39	3.41	3.32	2.11	3.29	2.95	3.33	1.67
05 [#]	122-122	3.33	3.41	3.34	0.00	3.40	0.00	3.43	0.71
06 [#]	111-111	2.88	2.98	3.16	5.98	3.01	1.04	3.05	2.52
07 [#]	000-112	4.12	4.14	4.26	3.06	4.13	0.00	4.12	0.00
08	002-022	4.15		4.48	7.93	5.22	25.9	5.28	27.23
09 [#]	000-111	3.76	4.11	4.05	0.00	3.98	0.00	3.98	0.00
10 [#]	000-022	5.06		4.99	1.38	5.07	0.18	5.05	0.08
11 [#]	002-002	5.37		4.87	9.22	5.68	5.83	5.72	6.30
12 [#]	000-011	4.49	4.50	4.46	0.67	4.65	3.33	4.64	3.18
13 [#]	000-003	6.23		6.77	8.65	5.85	5.58	5.98	3.62
14 [#]	000-002	5.27	5.39	5.43	0.75	5.41	0.38	5.37	0.00
15 [#]	000-001	4.72	5.02	4.86	0.00	5.13	2.19	5.10	1.52
16	000-000	4.88	4.93	4.83	0.99	4.94	0.20	4.84	0.72
17	113-123	3.52	4.06	3.69	0.00	3.47	1.40	3.58	0.00
18 [#]	113-113	3.36	3.49	3.73	6.91	3.37	0.00	3.47	0.00
19	003-003	7.14		5.92	17.0	6.62	7.19	6.99	1.70
$E_{\text{av}}, \%$					2.44		1.84		1.36
$E_{\text{max}}, \%$					9.22		5.83		6.3

^{1,2,3,4} См. сноски к табл. 11. Сноски ⁵ и ⁶ см. ниже.

⁵ Расчет производился с параметрами $a_c = 5.846$, $b_c = 11.034$. Остальные параметры – прежние (табл. 16, сноска ⁵) [7 – 9]. Имеет место линейная регрессия $P_c(R)$ с $k = 0.0662$, $c = 1.293$. Исключены из рассмотрения №№ 8, 19: упоминаются в литературе только один раз, достоверность их не известна.

⁶ Исключено из рассмотрения вещество № 8. Упоминается в литературе только один раз, достоверность данных не известна. Учет его резко ухудшает параметры уравнения. Расчет производился с параметрами $a_c = 5.11$, $b_c = 8.24$. Остальные параметры – прежние (табл. 16, сноска ⁶) [6]. Имеет место линейная регрессия $P_c(R)$ с $k = 0.0757$, $c = 1.22$; $r = 0.994$, $\sigma = 0.027$; $\Delta a_c = 0.05$, $\Delta b_c = 0.08$.

Преимущество применения ИП для вычисления P_c очевидно. Для T_c ситуация несколько хуже, однако, предлагаемый нами метод не требует привлечения дополнительных экспериментальных данных, как в методах Сладкова и Лидерсена, что резко сужает возможности этих методов применительно к веществам, для которых нужные экспериментальные данные еще не измерены, не говоря уже о ситуации, когда не синтезированы еще сами вещества.

Несогласованность литературных данных по P_c для фреонов пропанового ряда (табл. 6) не позволяет найти сколь-нибудь достоверное уравнение для расчета P_c в этом ряду. Нужны более точные экспериментальные данные.

4.3. Параметризация и расчет V_c

Критический объем зависит от структуры молекулы практически аддитивно, что и обусловило появление большого числа инкрементных методов расчета [22]. При этом, естественно, ни один из них не отражает существенной разницы между значениями V_c для изомеров $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ и $\text{CH}_3-\text{CHCl}_2$, которые составляют соответственно 220 и 240 $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$. В § 4.1.3 рассматривалась задача применимости ИП к изомерам такого типа и было показано в (4.10), что ИП правильно передает соотношение между этими изомерами, если речь идет о T_c (табл. 13), а именно: $T_c(\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}) > T_c(\text{CH}_3-\text{CHCl}_2)$, но соотношение между этими изомерами как раз обратное, если речь идет о V_c . Таким образом, наш ИП не пригоден для описания критического объема фреонов. Поэтому для расчета V_c мы вели поиск других ТИ.

Обратимся к введенному нами индексу ${}^2\tilde{\chi}$ (2.4). Поскольку для галогензамещенных алканов в индексе ${}^2\tilde{\chi}$ параметры вершин и ребер встречаются только в виде произведения, то их можно заменить одним

параметром. Рассмотрим изомеры CX_3-CXY_2 (1) и CX_2Y-CX_2Y (2). Для них при $x = a_x b_x$, $y = a_y b_y$:

$$\begin{aligned} {}^2\tilde{\chi}_1 &= a_C^2 b_C (4x + 2y) + a_C (y^2 + 2xy + 3x^2), \\ {}^2\tilde{\chi}_2 &= a_C^2 b_C (4x + 2y) + a_C (2x^2 + 4xy), \\ {}^2\tilde{\chi}_1 - {}^2\tilde{\chi}_2 &= a_C (y^2 - 2xy + x^2) = a_C (x - y)^2 \geq 0. \end{aligned} \quad (4.12)$$

Казалось бы, этот индекс мог бы подойти для описания V_c , однако, равенство, которое имеет место для соединений CF_3-CFCl_2 и CF_2Cl-CF_2Cl , может выполняться только при $X=Y$, что неприемлемо. Поэтому возникла потребность модифицировать индекс ${}^2\tilde{\chi}$ по аналогии с ИП, т.е. умножать произведение весов смежных ребер не на веса вершин, которые они покрывают, а на веса вершин, не покрываемых этими ребрами, а именно:

$${}^2\tilde{\chi} = \sum_{i,j,k-adj} (b_{ij} b_{jk} \prod_{\substack{l=1 \\ l \neq i,j,k}}^p a_l) = \prod_{i=1}^p a_i \cdot \sum_{i,j,k-adj} \frac{b_{ij} b_{jk}}{a_i a_j a_k}, \quad (4.13)$$

где p – число вершин, а суммирование ведется по всем парам смежных ребер. Для этого инварианта

$${}^2\tilde{\chi}_1 - {}^2\tilde{\chi}_2 = a_C a_X^2 (b_X a_Y - b_Y a_X)^2, \quad (4.14)$$

т.е. равенство выполняется при условии $b_X/b_Y = a_X/a_Y$. Отсюда получаем дополнительные зависимости между параметрами:

$$\frac{b_{Cl}}{b_F} = \frac{a_{Cl}}{a_F}, \quad \frac{b_{Cl}}{b_H} \neq \frac{a_{Cl}}{a_H}. \quad (4.15)$$

Интересен тот факт, что такими же свойствами обладают параметры для расчета T_c и P_c .

Расчеты V_c выполнялись аналогично расчетам T_c и P_c с учетом (4.15).

Отметим, что в случае этанового ряда на этапе 3 для вычисления a_c и b_c использовалось выражение

$${}^2\tilde{\chi}(CX_1X_2X_3 - CX_4X_5X_6) = a_C \prod_{i=1}^6 a_i \cdot \sum_{i,C,j-adj} \frac{b_i}{a_i} \frac{b_j}{a_j} + b_C \prod_{i=1}^6 a_i \cdot \sum_{i=1}^6 \frac{b_i}{a_i}, \quad (4.16)$$

что приводит к значениям $a_c = 1.68$, $b_c = -0.70$. Для этановых фреонов

$$k = 74.08, c = -283.9, r = 0.994, \sigma = 1.38,$$

дисперсии параметров: $\Delta a = \Delta b = 0.003$; $\Delta a_c = 0.06$, $\Delta b_c = 0.05$.

Результаты вычисления V_c для фреонов метанового и этанового рядов приведены в таблицах 20 и 21.

Таблица 19

Фреоны метанового ряда:
начальная оптимизация параметров* для V_c , см³·моль⁻¹
на обучающей выборке из 20 опорных фреонов

№ п/п	Ключ	V_c		ИП R
		Эксп.	Расч.	
1	0000	99.0000	98.1252	6.0000
2	0001	110.0000	110.1252	6.1619
3	0011	121.5000	121.7644	6.3191
4	0111	132.5999	132.9958	6.4707
5	0002	139.0000	138.5708	6.5459
6	1111	143.0000	143.7795	6.6163
7	0003	150.0000	149.9045	6.6989
8	0112	164.0000	162.8303	6.8734
9	0113	174.5000	178.6462	7.0869
10	0022	183.0000	181.8857	7.1307
11	0122	194.0000	194.5209	7.3012
12	0023	194.0000	196.3061	7.3253
13	1113	194.0000	192.4399	7.2731
14	0033	207.0000	205.8073	7.4536
15	1122	209.0000	206.6494	7.4650
16	1123	226.0000	226.0053	7.7263
17	0222	228.0000	228.1835	7.7557
18	1222	240.0000	241.0454	7.9293
19	1133	242.0000	240.4418	7.9211
20	2222	277.0000	277.5810	8.4225

* Веса вершин и ребер:

$$a_H = b_H = 1, a_F = 1.0949, b_F = 0.9589, a_{Cl} = 1.1649, b_{Cl} = 1.0169, a_{Br} = 1.0029, b_{Br} = 1.2199.$$

Сравнение значений E_{av} и E_{max} в таблицах 20 и 21, рассчитанных различными методами, свидетельствует в пользу предлагаемого нами метода.

Табулированные нами значения V_c для всех 210 фреонов этанового ряда приведены в Приложении П-4.

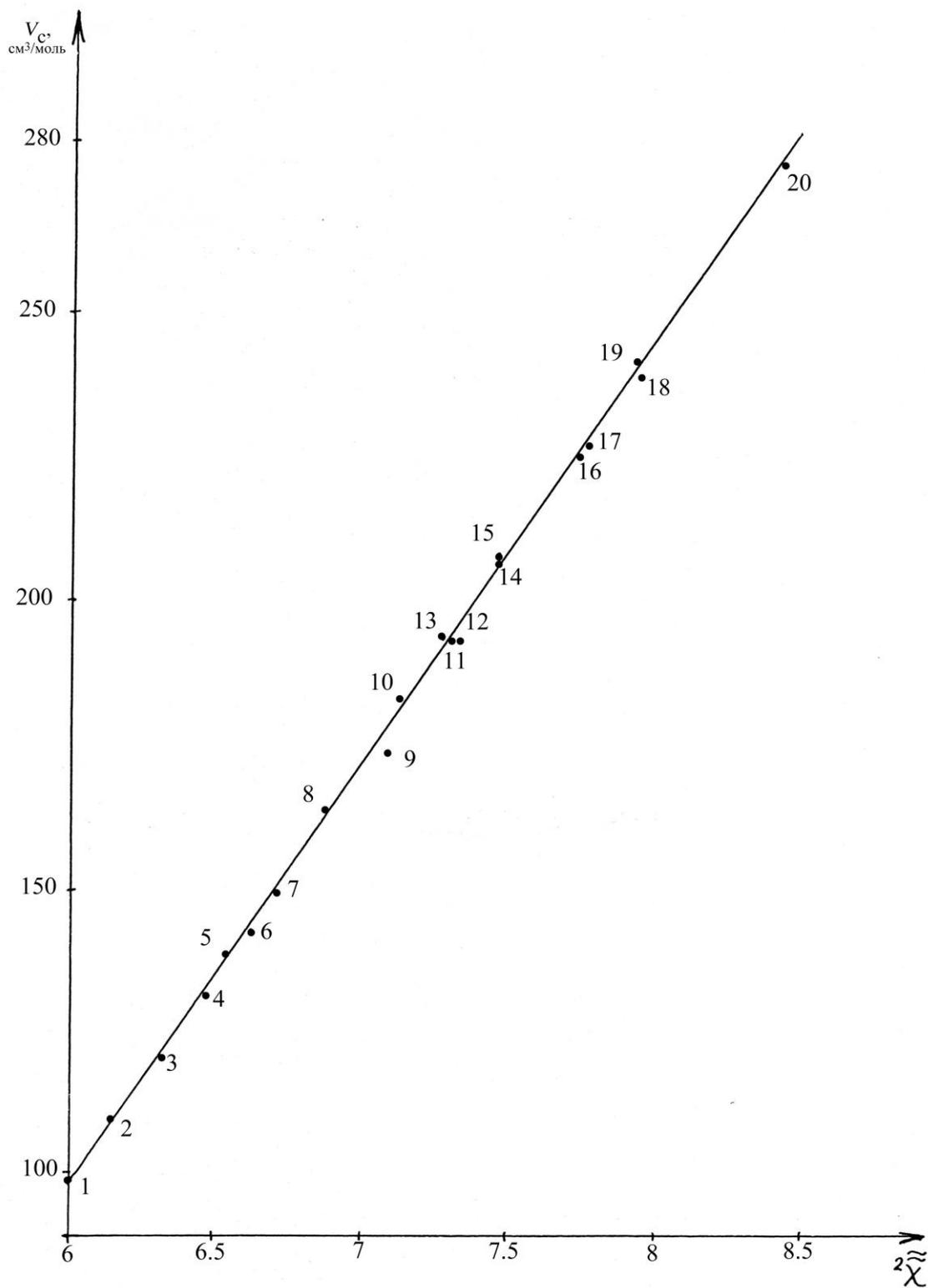


Рис. 6. Линейная зависимость $V_c^{\text{exp}}(R)$ для метановых фреонов на обучающей выборке из 20 фреонов (табл. 19):
 $k = 74.077$, $c = -346.337$, $r = 0.9995$, $\sigma = 0.3263$.

Таблица 20

Экспериментальные и расчетные значения V_c , $см^3 \cdot моль^{-1}$ метановых фреонов

№ ¹	Ключ ²	Эксперимент. данные ³		Метод Сладкова ⁴		Метод Воулеса ⁴		Метод Лидерсена ⁴		Наш расчет ⁵	
		Min	Max	V_c	$E, \%$	V_c	$E, \%$	V_c	$E, \%$	V_c	$E, \%$
01 [#]	0000	98.40	117.42	101.97	0.00	91.00	7.52	93.00	3.46	98.13	0.28
02 [#]	0001	105.00	114.97	109.85	0.00	107.10	0.00	113.00	0.00	110.13	0.00
03 [#]	0002	126.51	139.10	136.09	0.00	137.50	0.00	144.00	3.87	138.57	0.00
04 [#]	0003	150.00	158.76	149.56	0.29	156.00	0.00	165.00	4.16	149.91	0.06
05 [#]	0011	121.00	122.40	120.36	0.53	123.20	0.66	131.00	7.11	121.77	0.00
06*	0012	154.41	154.41	149.22	3.36	153.60	0.52	162.00	4.92	150.92	2.26
07*	0013	167.63	167.63	164.80	1.69	172.10	2.67	183.00	9.17	164.45	1.90
08 [#]	0022	178.00	183.00	172.90	2.86	184.00	0.56	193.00	5.62	181.89	0.00
09 [#]	0023	193.33	194.00	198.26	2.20	202.50	2.40	214.00	10.35	196.31	1.19
10 [#]	0033	206.83	208.00	201.36	2.64	221.00	6.29	235.00	13.05	205.81	0.49
11 [#]	0111	132.40	133.10	130.86	1.16	139.30	4.68	145.00	8.99	133.00	0.00
12 [#]	0112	160.96	168.20	164.95	0.00	169.70	0.93	176.00	4.85	162.83	0.00
13*	0113	174.54	174.54	183.60	5.19	188.20	7.83	197.00	12.87	178.65	2.35
14 [#]	0122	194.00	197.00	202.20	1.60	200.10	1.60	207.00	5.15	194.52	0.00
15*	0123	208.47	208.47	216.35	3.78	218.60	4.86	228.00	9.37	211.37	1.39
16*	0133	217.86	217.86	231.66	6.33	237.10	8.83	249.00	14.29	223.27	2.48
17 [#]	0222	216.11	239.00	222.22	0.00	230.50	0.00	238.00	0.00	228.18	0.00
18	0223	230.03	240.03	248.92	3.87	249.00	3.90	259.00	8.25	246.14	2.65
19*	0233	250.94	250.94	264.31	5.33	267.50	6.60	280.00	11.58	258.83	3.14
20	0333	255.59	263.00	280.33	6.78	286.00	9.00	301.00	14.87	265.87	1.12
21 [#]	1111	139.75	147.00	146.60	0.00	155.40	6.01	153.00	4.29	143.78	0.00
22 [#]	1112	174.42	180.00	185.61	3.21	185.80	3.33	184.00	2.29	174.27	0.09
23 [#]	1113	193.39	200.00	200.09	0.05	204.30	2.22	205.00	2.59	192.44	0.49
24 [#]	1122	208.79	217.10	219.46	1.13	216.20	0.00	215.00	0.00	206.65	1.03
25 [#]	1123	223.16	232.00	236.96	2.22	234.70	1.21	236.00	1.79	226.00	0.00
26 [#]	1133	242.16	253.00	250.69	0.00	253.20	0.08	257.00	1.65	240.44	0.71
27 [#]	1222	240.91	248.00	251.03	1.26	246.60	0.00	246.00	0.00	241.04	0.00
28*	1223	258.30	258.30	264.91	2.56	265.10	2.63	267.00	3.37	261.66	1.30
29 [#]	1233	272.09	283.00	282.62	0.00	283.60	0.22	288.00	1.84	277.05	0.00
30	1333	283.51	300.00	291.88	0.00	302.10	0.74	309.00	3.17	286.63	0.00
31	2222	276.00	277.65	279.95	0.83	277.00	0.00	277.00	0.00	277.58	0.00
32	2223	284.54	291.00	292.83	0.64	295.50	1.58	298.00	2.46	299.53	3.00
33	2233	305.94	311.00	311.55	0.18	314.00	0.98	319.00	2.61	315.95	1.62
34	2333	296.73	324.00	327.58	1.21	332.50	2.86	340.00	5.39	326.18	0.74
35	3333	314.16	330.00	332.30	0.73	351.00	6.68	361.00	9.87	330.12	0.04
$E_{av}, \%$					1.79		2.78		5.52		0.81
$E_{max}, \%$					6.78		9.00		14.87		3.14

^{1,2,3,4} См. сноски к табл. 11. ⁵ Веса вершин и ребер, использованные в расчете, следующие:

$$a_H = b_H = 1, a_F = 1.095, b_F = 0.959, a_{Cl} = 1.165, b_{Cl} = 1.017, a_{Br} = 1.003, b_{Br} = 1.23;$$

дисперсии параметров: $\Delta a = \Delta b = 0.003$. Имеет место линейная регрессия $V_c(R)$ с

$$k = 74.075, c = -346.32, r = 0.999, \sigma = 0.33.$$

Таблица 21

Экспериментальные и расчетные значения V_c , $см^3 \cdot моль^{-1}$ этановых фреонов

№ ¹	Ключ ²	Экспер. данные ³		Метод Воулеса ⁴		Метод Лидерсена ⁴		Наш расчет ⁵	
		Min	Max	V_c	$E, \%$	V_c	$E, \%$	V_c	$E, \%$
01 [#]	111-112	231.5	252	275.0	9.13	261	3.57	257.3	2.09
02 [#]	111-122	294		305.4	3.88	292	0.68	290.6	1.16
03 [#]	112-112	274.4	294	305.4	3.88	292	0.00	290.6	0.00
04 [#]	112-122	304	325	335.8	3.32	323	0.00	326.0	0.30
05 [#]	122-122	358.4	370	366.2	0.00	354	1.23	363.6	0.00
06 [#]	111-111	216.3	225	244.6	8.58	230	2.22	225.9	0.42
07 [#]	000-112	219	233	226.7	0.00	221	0.00	226.0	0.00
08 [#]	002-022	294		287.5	2.21	293	0.34	284.4	3.26
09 [#]	000-111	187.3	221	196.3	0.00	190	0.00	196.3	0.00
10	000-022	240		241.0	0.42	244	1.67	239.4	0.25
11 [#]	002-002	220		241.0	9.54	248	12.7	236.6	7.53
12 [#]	000-011	181	188	180.0	0.55	182	0.00	180.3	0.41
13 [#]	000-003	215		213.0	0.93	220	2.33	199.1	7.38
14	000-002	191.4	199	194.5	0.00	199	0.00	193.4	0.00
15	000-001	158	169	164.1	0.00	168	0.00	165.6	0.00
16 [#]	000-000	140.6	148	148.0	0.00	150	1.35	152.1	2.78
17 [#]	113-123	346.6		372.8	7.54	365	5.29	353.3	1.94
18 [#]	113-113	319	328	342.4	4.39	334	1.83	316.2	0.87
19 [#]	003-003	242	260	278.0	6.92	290	11.5	246.4	0.00
$E_{av}, \%$					3.30		2.66		1.41
$E_{max}, \%$					9.54		12.73		7.50

^{1,2,3,4} См. сноски к табл. 11.

⁵ Расчет производился с параметрами $a_c = 1.75$, $b_c = -0.781$; дисперсии параметров: $\Delta a_c = 0.06$, $\Delta b_c = 0.05$. Остальные параметры – прежние (табл. 20). Имеет место линейная регрессия $V_c(R)$ с $k = 74.075$, $c = -278.75$, $r = 0.994$, $\sigma = 1.38$.

Глава 5. Прогнозирование T_c алканов и Si- и Ge-фреонов

Весы вершин и ребер фреоновых графов, найденные для расчета критических свойств фреонов на основе метана и этана, показали свою эффективность также и для пропановых фреонов (§ 4.1.4), что свидетельствует о переносимости параметров предлагаемой расчетной модели критических свойств фреонов на более сложные вещества из того же гомологического ряда. Полезно проверить, насколько найденные значения параметров оправдают себя на похожих рядах соединений, в частности, на алканах и Si- и Ge-фреонах.

Переносимость параметров молекулярных графов в нашей модели фактически уже была подтверждена при переносе параметров в ряду фреонов на направлении метан \rightarrow этан \rightarrow пропан. Но эти ряды соединений формировались по единому принципу. Во-первых, невзвешенные молекулярные графы этих соединений изоморфны. Во-вторых, они имеют одинаковый набор атомов и связей. При нарушении этих условий переносимость параметров может и не состояться.

Для проверки этого подозрения были выбраны три ряда соединений с наиболее точно известными значениями T_c : разветвленные алканы, которые содержат те же атомы и связи, что и фреоны, но используется другой принцип формирования гомологического ряда, а также галогенпроизводные гидридов Si и Ge, которые при том же принципе формирования рядов, что и рассмотренные фреоны, однако, в этих двух рядах частично изменен набор атомов и связей.

5.1. Расчет T_c в ряду алканов

Прогнозирование T_c с помощью предлагаемого нами подхода в ряду алканов не представляет практического интереса, поскольку, с одной стороны, для алканов T_c просчитаны давно и достаточно точно [53 – 55], а с другой стороны, расчет ИП R является, по существу, комбинаторной задачей и с ростом числа атомов вычислительная сложность резко возрастает, тем более, что в нашем случае в молекулярный граф входят все атомы водорода. Интерес в данном случае представляет лишь такой вопрос: получим ли мы достоверную зависимость $R \propto T_c$ в ряду алканов с использованием найденных ранее параметров атомов и связей в классе фреонов?

Нами рассматривались все алканы $C_1 - C_9$. Большое число атомов и связей в таком ряду могло привести к ошибкам при вводе данных о молекулярных графах алканов. Для обеспечения точности ввода информации была написана подпрограмма, преобразующая код Висвессера [87] для каждой молекулы в

матрицу связей в заданном виде и в вектора весов вершин и ребер. В литературе известны и более общие программы, преобразующие код Виссвессера нужным образом.

Для упрощения вычислений ИП R алканов C_nH_{2n+2} веса вершин и ребер вынесем за знак суммы:

$$R = a_C^n a_H^{2n+2} \sum_{G_i} k_i \left(\frac{b_C}{a_C^2} \right)^m \left(\frac{b_H}{a_C a_H} \right)^l \equiv a_C^n a_H^{2n+2} \sum_{G_i} k_i (b'_C)^m (b'_H)^l, \quad (5.1)$$

где $b'_C = b_C / a_C^2$, $b'_H = b_H / (a_C a_H)$, k_i – число подграфов с m ребрами b_C (связи С–С) и l ребрами b_H (связи С–Н), $m < n/2$, $m+1 \leq n$.

Для получения достоверной корреляции необходимо, чтобы ИП отражал свойства изомеров, хотя бы тех, критическая температура T_c которых различается на значительную величину, например, в нашем случае у изомеров бутана и пентана.

Нетрудно видеть, что максимальное число несвязных ребер в графе молекулы C_nH_{2n+2} равно n . Поэтому формулу (5.1) можно переписать следующим образом:

$$R = a_C^n a_H^{2n+2} \sum_{i=1}^n S_i, \quad S_i = \sum_{l=0}^i k_{il} (b'_C)^{i-l} (b'_H)^l,$$

где k_{il} – число паросочетаний с общим числом ребер i , из которых l ребер b_H .

Для удобства записи обозначим b'_H через b и b'_C через β , а коэффициент перед суммой через k . Теперь можно сравнить ИП для бутана (b) и изобутана (i):

$$R^b = k \sum_{i=1}^4 S_i^b, \quad R^i = k \sum_{i=1}^4 S_i^i.$$

Распишем каждое значение S_i отдельно:

$$\begin{aligned} S_1^b &= 3\beta + 10b; & S_1^i &= 3\beta + 10b; \\ S_2^b &= \beta^2 + 16\beta b + 37b^2; & S_2^i &= 18\beta b + 36b^2; \\ S_3^b &= 21\beta b^2 + 60b^3; & S_3^i &= 27\beta b^2 + 54b^3; \\ S_4^b &= 36b^4; & S_4^i &= 27b^4. \end{aligned}$$

Таким образом, разность между ИП для бутана и изобутана

$$R^b - R^i = k \left[(\beta - b)^2 + 6(b - \beta)b^2 + 9b^4 \right]. \quad (5.2)$$

Как показывают расчеты (табл. 22), величина $\beta < 0$ так что, согласно (5.2), разность $R^b - R^i$ положительна, что как раз соответствует экспериментальным данным: 425.2 и 408.1 К, соответственно.

Таблица 22

Алканы: оптимизация параметров* для $T_c^{\text{exp}}(R^{(2)})$,
на обучающей выборке из 40 алканов $C_1 - C_8$

№ п/п	Алкан	Ключ	T_c		ИП $R^{(2)}$
			Эксп.**	Расч.	
1	Метан	1	190.5999	207.8537	1.1349
2	Этан	2	305.3999	289.0793	1.2233
3	Пропан	3	369.7998	355.7915	1.2959
4	Изобутан	42	408.0998	409.2919	1.3542
5	<i>n</i> -Бутан	41	425.1999	415.1933	1.3606
6	Неопентан	53	433.6999	450.9257	1.3995
7	Изопентан	52	460.3999	461.2084	1.4107
8	<i>n</i> -Пентан	51	469.5998	466.3496	1.4163
9	2,2-Диметилбутан	65	488.6999	495.4736	1.4480
10	2-Метилпентан	62	497.5000	504.4316	1.4577
11	2,3-Диметилбутан	64	499.8999	499.9521	1.4528
12	3-Метилпентан	63	504.3999	504.4316	1.4577
13	<i>n</i> -Гексан	61	508.0000	508.9101	1.4626
14	2,4 -Диметилпентан	75	519.6999	535.1379	1.4911
15	2,2-Диметилпентан	76	520.3999	531.2368	1.4869
16	2-Метилгексан	72	530.2998	539.0400	1.4954
17	2,2,3-триметилбутан	78	531.0998	527.3337	1.4827
18	3-Метилгексан	73	535.1999	539.0400	1.4954
19	3,3-Диметилпентан	77	536.2998	531.2368	1.4869
20	2,3-Диметилпентан	74	537.2998	535.1379	1.4911
21	<i>n</i> -Гептан	71	540.1999	542.9421	1.4996
22		79	540.7998	539.0400	1.4954
23	2,2,4-триметилпентан	815	543.8999	555.2084	1.5130
24		86	549.7998	558.6076	1.5167
25	2,5-Диметилгексан	89	550.0000	562.0068	1.5204
26	2,4-Диметилгексан	88	553.5000	562.0068	1.5204
27	2-Метилгептан	84	560.0000	565.4069	1.5241
28	4-Метилгептан	810	561.6999	565.4069	1.5241

№ п/п	Алкан	Ключ	T_c		ИП $R^{(2)}$
			Эксп.**	Расч.	
29		87	562.0000	558.6076	1.5167
30		814	563.3999	562.0068	1.5204
31	2,3-Диметилгексан	83	563.3999	555.2084	1.5130
32	3-Метилгептан	85	563.5998	565.4069	1.5240
33		817	565.3999	565.4069	1.5241
34	2,3,4-Триметилпентан	812	566.2998	558.6076	1.5160
35		818	567.0000	562.0068	1.5204
36		811	567.7998	548.4091	1.5056
37	<i>n</i> -Октан	81	568.7998	562.0068	1.5200
38	3,4-Диметилгексан	816	568.7998	568.8063	1.5208
39		813	573.5000	555.2084	1.5130
40		82	576.5000	558.6076	1.5167

* Веса вершин и ребер: $a_H = 0.4399$, $a_C = 4.5000$, $b'_H = 0.1999$, $\beta'_C = -0.0419$.

** Значения T_c^{exp} приводятся в формате 4D так, как они фигурировали в наших расчетах. Наиболее надежные значения T_c^{exp} приведены в [88].

Если ограничиться 2-паросочетаниями при вычислении $R^{(2)}$, то разность (5.2) будет неотрицательна для любых значений b и β . Если же пользоваться полным ИП, то при $b > 0.654$ разность $R^b - R^i \geq 0$ при любых β , а для остальных значений b эта разность положительна при $\beta < \beta_1$ или $\beta > \beta_2$, где

$$\beta_{1,2} = 1 + 3b \pm \sqrt{1 + 5b^2 - 6b^3 - 8b^4}.$$

Рассмотрим теперь пентан и его изомеры; критическая температура T_c, K убывает в следующем порядке (табл. 22): пентан (469.6), изопентан (460.4), неопентан (433.7). Слагаемые ИП для 1-паросочетаний равны между собой:

$$S_1^p = S_1^i = S_1^n = 12b + 4\beta.$$

Соответствующие разности для 2-паросочетаний таковы:

$$S_2^p - S_2^i = (b - \beta)^2 \geq 0; \quad S_2^i - S_2^n = 2(b - \beta)^2 \geq 0.$$

Таким образом, если использовать ИП вплоть до учета 2-паросочетаний, то последовательность изменения T_c выполняется как для изомеров бутана, так и для изомеров пентана при любых значениях b и β . Более того,

$$S_2^i - S_2^n = 2(S_2^p - S_2^i)$$

и можно ожидать, что разность между T_c изопентана и неопентана будет приблизительно в два раза больше разности T_c между пентаном и изопентаном, что и подтверждается экспериментальными данными.

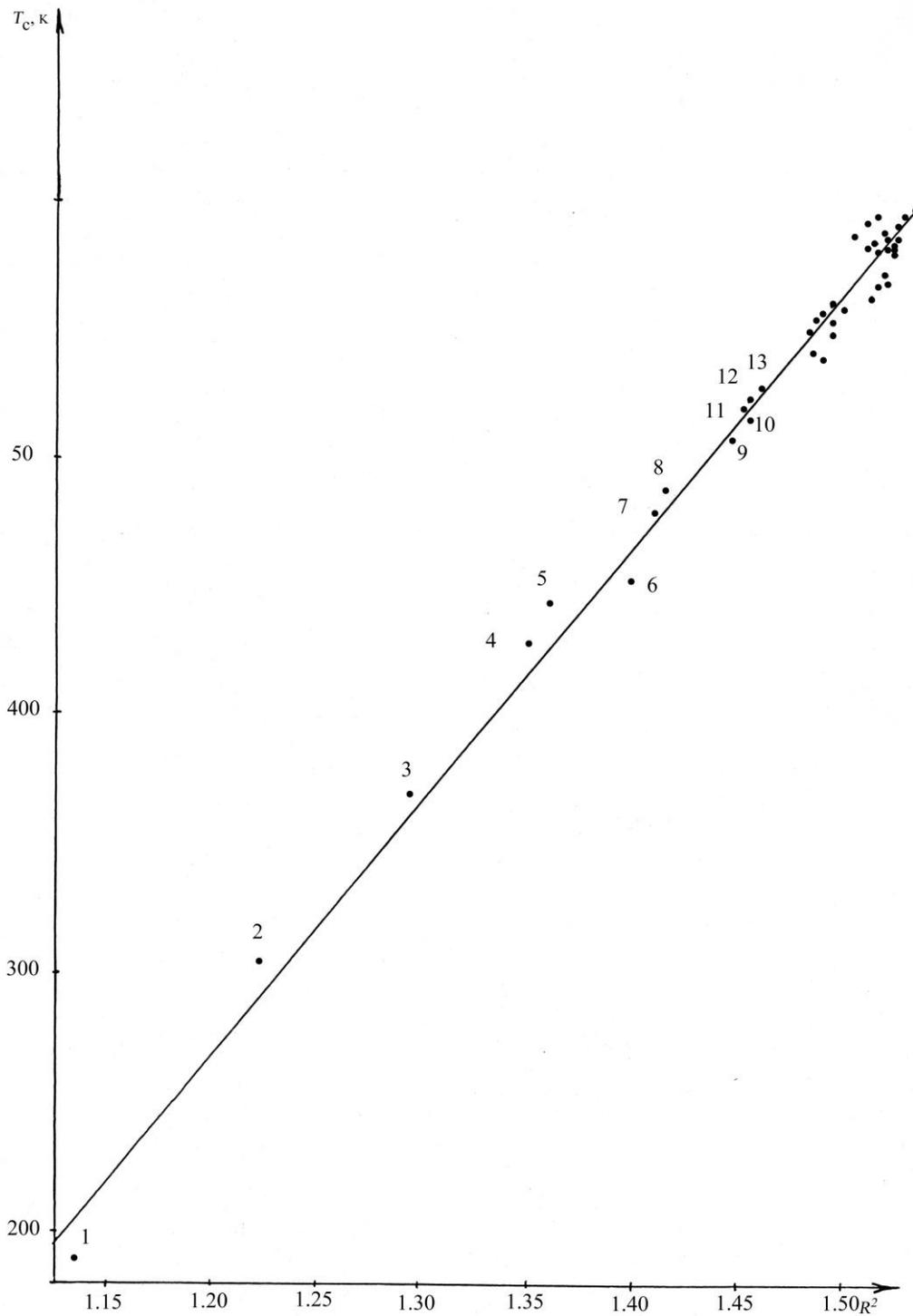


Рис. 7. Линейная зависимость $T_c^{\text{exp}}(R^{(2)})$ для алканов на обучающей выборке из 40 веществ $C_1 - C_8$ (табл. 22): $k = 918.6535$, $c = -834.7541$, $r = 0.9925$, $\sigma = 1.4927$.

С учетом всего изложенного для поиска корреляции ИП ~ T_c использовался как полный ИП, так и его усечение до 2-паросочетаний $R^{(2)}$.

В процессе оптимизации неизвестных параметров, а в случае алканов это были a_H и b_H , входивших в случае фреонов в коэффициент корреляционного уравнения, оказалось, что при использовании найденных ранее значений a_C и b_C для описания T_c алканов больше подходит усеченный ИП $R^{(2)}$ (табл. 22 и рис. 7). Относительные погрешности составили $E_{av} = 1.59\%$, $E_{max} = 9\%$.

При добавлении всех изомеров C_9 , что увеличило общее число веществ до 67, качество расчетных значений T_c практически не ухудшилось (табл. 23): $E_{av} = 1.4\%$, $E_{max} = 9.2\%$.

Таблица 23

Алканы: корреляция* $T_c^{calc}(R^{(2)})$ на всех 67 алканах $C_1 - C_9$ с параметрами**, калиброванными на выборке $C_1 - C_8$ (табл. 22)

№	Ключ	T_c^{calc}	ИП $R^{(2)}$	№	Ключ	T_c^{calc}	ИП $R^{(2)}$
1	1	208.1645	1.1349	35	85	565.4680	1.5241
2	2	289.3332	1.2233	36	817	558.6733	1.5167
3	3	355.9987	1.2959	37	812	562.0710	1.5204
4	42	409.4619	1.3542	38	818	548.4826	1.5056
5	41	415.1933	1.3606	39	98	575.2646	1.5348
6	53	451.0666	1.3995	40	99	578.2246	1.5380
7	52	461.3422	1.4107	41	811	562.0710	1.5204
8	51	466.4804	1.4163	42	81	568.8649	1.5278
9	65	495.5832	1.4480	43	911	581.1838	1.5412
10	62	504.5351	1.4577	44	925	581.1838	1.5412
11	64	499.9521	1.4528	45	816	555.2763	1.5130
12	63	504.5351	1.4577	46	96	575.2646	1.5348
13	61	509.0107	1.4626	47	912	581.1838	1.5412
14	75	535.2199	1.4911	48	93	572.3054	1.5315
15	76	531.3205	1.4869	49	916	581.1838	1.5412
16	72	539.1193	1.4954	50	917	578.2246	1.5380
17	78	527.4211	1.4827	51	813	558.6733	1.5167
18	73	539.1193	1.4954	52	913	581.1838	1.5412
19	77	531.3205	1.4869	53	914	578.2246	1.5380
20	74	535.2199	1.4911	54	924	581.1838	1.5412

№	Ключ	T_c^{calc}	ИП $R^{(2)}$	№	Ключ	T_c^{calc}	ИП $R^{(2)}$
21	71	543.0187	1.4996	55	910	581.1838	1.5412
22	79	539.1193	1.4954	56	918	584.1437	1.5444
23	815	555.2763	1.5130	57	915	581.1838	1.5412
24	86	558.6733	1.5167	58	922	584.1437	1.5444
25	89	562.0710	1.5204	59	927	581.1838	1.5412
26	88	562.0710	1.5204	60	926	578.2246	1.5380
27	94	569.3454	1.5283	61	921	584.1437	1.5444
28	82	565.4680	1.5241	62	920	584.1437	1.5444
29	84	565.4680	1.5241	63	923	584.1437	1.5444
30	810	558.6733	1.5167	64	95	572.3054	1.5315
31	97	575.2646	1.5348	65	92	569.3454	1.5283
32	87	562.0710	1.5204	66	919	575.2646	1.5348
33	814	555.2763	1.5130	67	91	587.1030	1.5477
34	83	565.4680	1.5241				

* $k = 918.0114$, $c = -833.7145$, $r = 0.9908$, $\sigma = 1.1091$.

** Веса вершин и ребер (табл. 22): $a_H = 0.4399$, $a_C = 4.5000$, $b'_H = 0.1999$, $\beta'_C = -0.0419$.

Учет 3-паросочетаний (табл. 24 и рис. 8) практически не оказывает влияния на статистические характеристики корреляционного уравнения (рис. 7).

Таблица 24

Алканы: корреляция $T_c^{calc}(R)$ алканов $C_1 - C_8$ с параметрами*, калиброванными по $T_c^{exp}(R^{(2)})$ на выборке $C_1 - C_8$ (табл. 22)

№	Ключ	T_c^{calc}	ИП R	№	Ключ	T_c^{calc}	ИП R
1	1	193.6718	1.5168	21	71	541.0102	2.5801
2	2	302.4533	1.8498	22	79	537.2519	2.5686
3	3	371.3352	2.0607	23	815	550.2429	2.6084
4	42	416.5129	2.1990	24	86	558.0212	2.6322
5	41	423.4450	2.2202	25	89	563.7910	2.6499
6	53	447.1467	2.2928	26	88	564.9943	2.6535
7	52	460.2426	2.3329	27	84	572.0759	2.6752
8	51	465.8955	2.3502	28	810	561.3525	2.6424
9	65	487.0241	2.4149	29	87	566.6503	2.6586
10	62	497.7036	2.4476	30	814	555.2116	2.6236
11	64	493.2099	2.4338	31	83	572.5727	2.6767

№	Ключ	T_c^{calc}	ИП R	№	Ключ	T_c^{calc}	ИП R
12	63	499.5593	2.4532	32	85	572.9624	2.6779
13	61	504.1689	2.4673	33	817	560.8781	2.6409
14	75	527.0539	2.5374	34	812	562.6242	2.6463
15	76	522.0097	2.5220	35	818	543.7331	2.5885
16	72	534.2250	2.5594	36	811	568.3505	2.6638
17	78	518.5642	2.5114	37	81	578.1059	2.6937
18	73	535.7382	2.5640	38	816	556.8679	2.6287
19	77	525.5161	2.5327	39	813	564.2370	2.6512
20	74	530.5605	2.5481	40	82	570.8415	2.6714

* Веса вершин и ребер: $a_H = 0.4399$, $a_C = 4.5000$, $b'_H = 0.1999$, $\beta'_C = -0.0419$.

Достоверность полученного корреляционного уравнения для алканов (табл. 23) не вызывает сомнений. Однако, если не опираться на значения a_C и b_C , полученные для фреонов, то можно получить корреляционное уравнение со значительно лучшими статистическими характеристиками. Так, для параметров $a_H = 1$, $b'_H = 0.232$, $a'_C = 0.557$, $b'_C = 0.863$ получена линейная зависимость с $r = 0.9948$, $E_{av} = 1.21\%$, $E_{max} = 4.1\%$ (число соединений $n = 40$). Значение a_H не оптимизировалось. Формулу (5.1) можно переписать в виде

$$R = a_H^2 (a_C a_H^2)^n \sum_{G_i} k_i (b'_C)^m (b'_H)^l.$$

Первый сомножитель a_H^2 можно внести в коэффициент линейной зависимости, так как он не зависит от n , а вместо a_C рассматривать $a'_C = a_C a_H^2$, поэтому из двух весов вершин можно оставить только один. Таким образом, не используя полученные ранее параметры, можно получить лучшие результаты, задействовав только одну дополнительную степень свободы.

5.2. Расчет T_c в рядах галогенпроизводных гидридов Si и Ge

Исследование T_c в рядах галогенпроизводных гидридов Si и Ge может пролить свет на смысл найденных весов вершин и ребер молекулярных графов. Если следовать принятой нами концепции, параметры атомов (веса вершин) характеризуют не природу атомов, а их влияние на значение данного свойства. Тем не менее, они должны быть тесно связаны с природой атомов. То же самое можно сказать о параметрах связей (весах ребер).

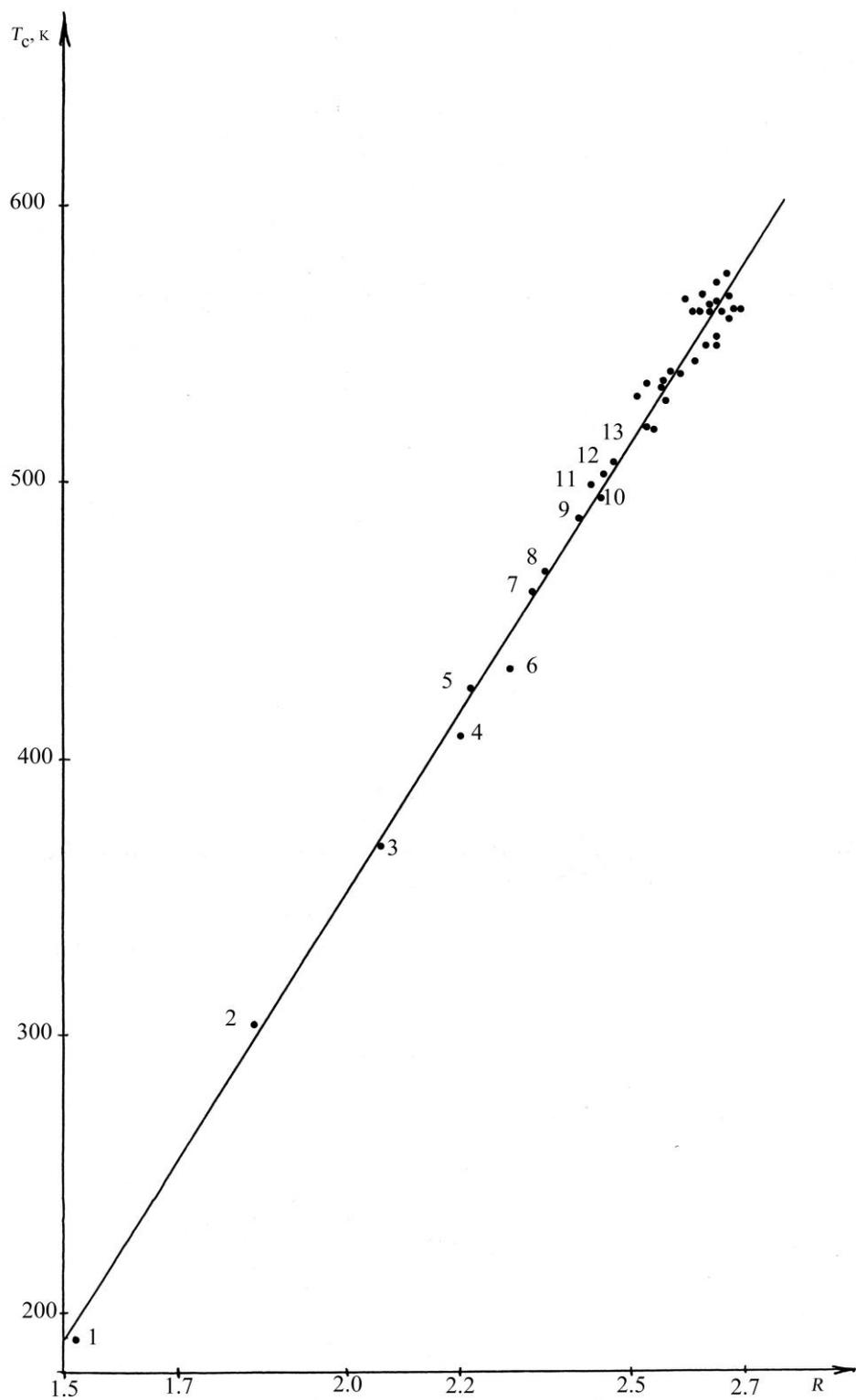


Рис. 8. Линейная зависимость $T_c (R)$ для алканов с параметрами, калиброванными на выборке $C_1 - C_8$ (табл. 22):
 $k = 326.6674$, $c = -301.8483$, $r = 0.9948$, $\sigma = 1.2748$.

Поскольку атомы водорода и галогенов присутствуют как в рядах галогенпроизводных гидридов Si и Ge, так и у фреонов, значения соответствующих весов вершин, найденных при расчетах T_c фреонов, должны сохраняться. Поскольку эти атомы связаны не с атомом C, а с атомами Si и Ge, то для весов соответствующих ребер можно ожидать другие значения. Эти предположения подтверждаются нашими расчетами.

Результаты расчетов приведены в табл. 25 (рис. 9) для Si-фреонов и в табл. 26 (рис. 10) для Ge-фреонов.

Таблица 25

Галогенпроизводные гидридов Si:
оптимизация весов ребер для T_c, K
на обучающей выборке из 13 Si-фреонов

№ п/п	Ключ	T_c		ИП R
		Эксп. [14, 72]	Расчет	
1	1111	259.0998	263.0270	3.8154
2	0000	269.5000	272.3637	4.0000
3	1112	307.5000	310.2109	4.7480
4	1122	369.0000	364.5905	5.8228
5	0002	390.0000	387.7719	6.2809
6	0003	435.0000	424.6054	7.0089
7	1222	438.0000	427.1057	7.0584
8	0022	445.0000	465.6823	7.6232
9	0222	479.0000	489.3479	8.2886
10	2222	507.0000	498.8078	8.4755
11	0033	530.0000	534.5571	9.1821
12	0333	609.0000	610.5512	10.6841
13	3333	660.0000	659.4790	11.6511

* $a_H = 1, a_F = 0.7509, a_{Cl} = 0.8219, a_{Br} = 0.8719$.

$E_{av} = 1.34\%$ и $E_{max} = 2.48\%$, число степеней свободы $f = 8$.

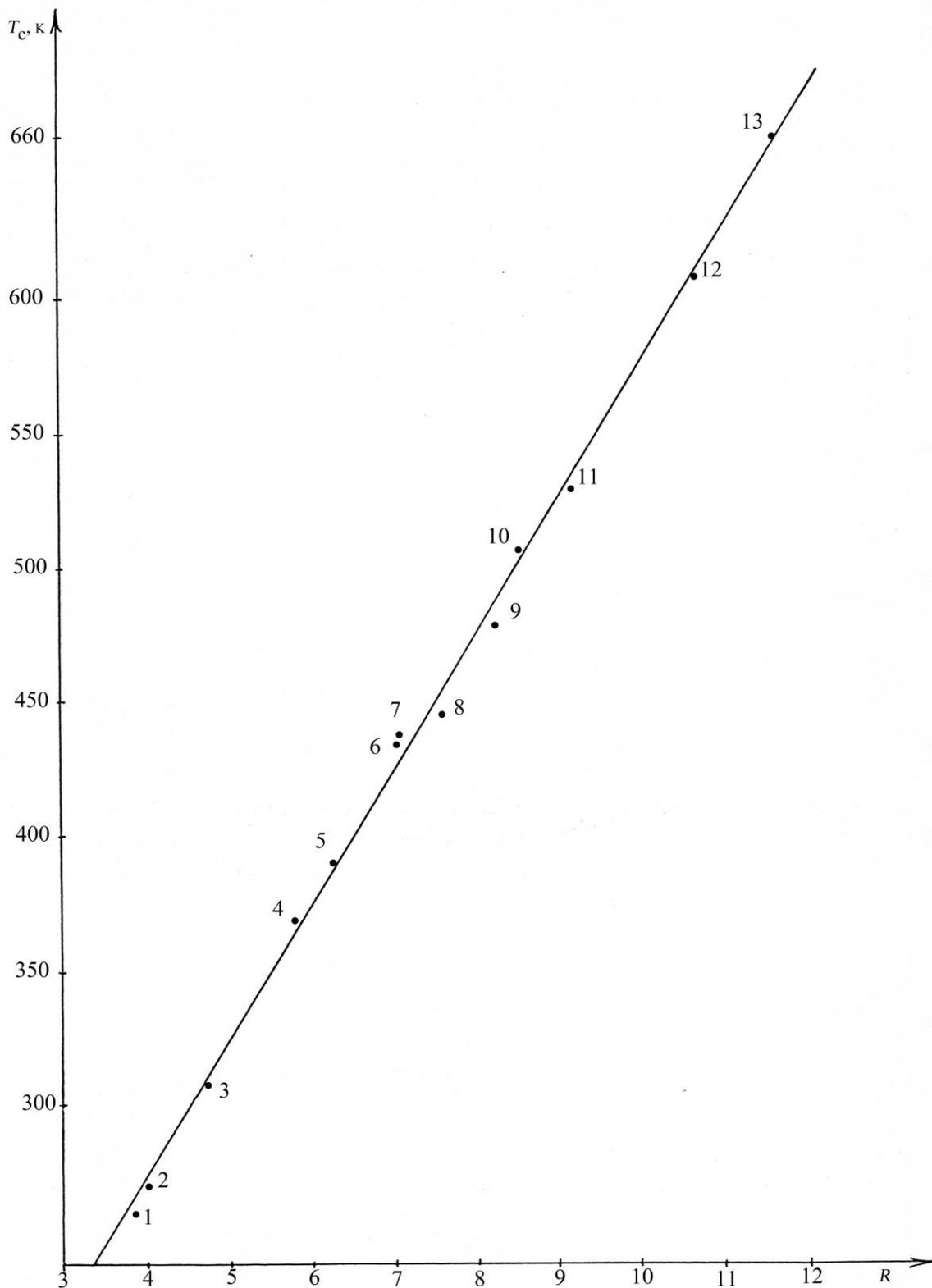


Рис. 9. Линейная зависимость $T_c^{\text{exp}}(R)$ для Si-фреонов на обучающей выборке из 13 соединений (табл. 24): $k = 50.5954$, $c = 69.9822$, $r = 0.9983$, $\sigma = 1.9511$.

Таблица 26

Галогенпроизводные гидридов Ge:
оптимизация весов ребер для T_c , K
на обучающей выборке из 12 Ge-фреонов

№ п/п	Ключ	T_c		ИП R
		Эксп. [14, 72]	Расчет	
1	0000	308.0000	311.4770	4.0000
2	1112	390.0000	378.5126	5.4555
3	1122	415.0000	426.7492	6.5029
4	0002	430.0000	428.7336	6.5459
5	1222	475.0000	481.8608	7.6995
6	0003	480.0000	469.2622	7.4259
7	0022	490.0000	498.4101	8.0588
8	0222	540.0000	533.7297	8.8257
9	2222	552.0000	544.7158	9.0643
10	0033	577.0000	583.6362	9.9094
11	0333	660.0000	663.1269	11.6353
12	3333	718.0000	714.7907	12.7571

* $a_H = 1, a_F = 0.7509, a_{Cl} = 0.8219, a_{Br} = 0.8719$.

$E_{av} = 1.42\%$ и $E_{max} = 2.94\%$, число степеней свободы $f = 7$.

Сравним вычисленные таким образом веса ребер b_{C-X} с b_{Si-X} и b_{Ge-X} , где $X \in \{H, F, Cl, Br\}$ (табл. 27).

Таблица 27
Веса ребер в C-, Si- и Ge-фреонах

X=	H	F	Cl	Br
C*	1	2.49	2.77	2.88
Si	1	2.25	3.82	4.39
Ge	1	2.68	4.08	4.81

* (Таблица 10).

Графическое представление данных табл. 27 показано на рис. 11. Очевидно, что точки на графиках расположены не случайно, налицо симбатность Si- и Ge-весов ребер, между ними существует зависимость, хотя говорить о числовых характеристиках этой зависимости еще рано. На таком количестве точек достоверность параметров этой зависимости будет сомнительной. Интересно, что зависимости между найденными весами атомов

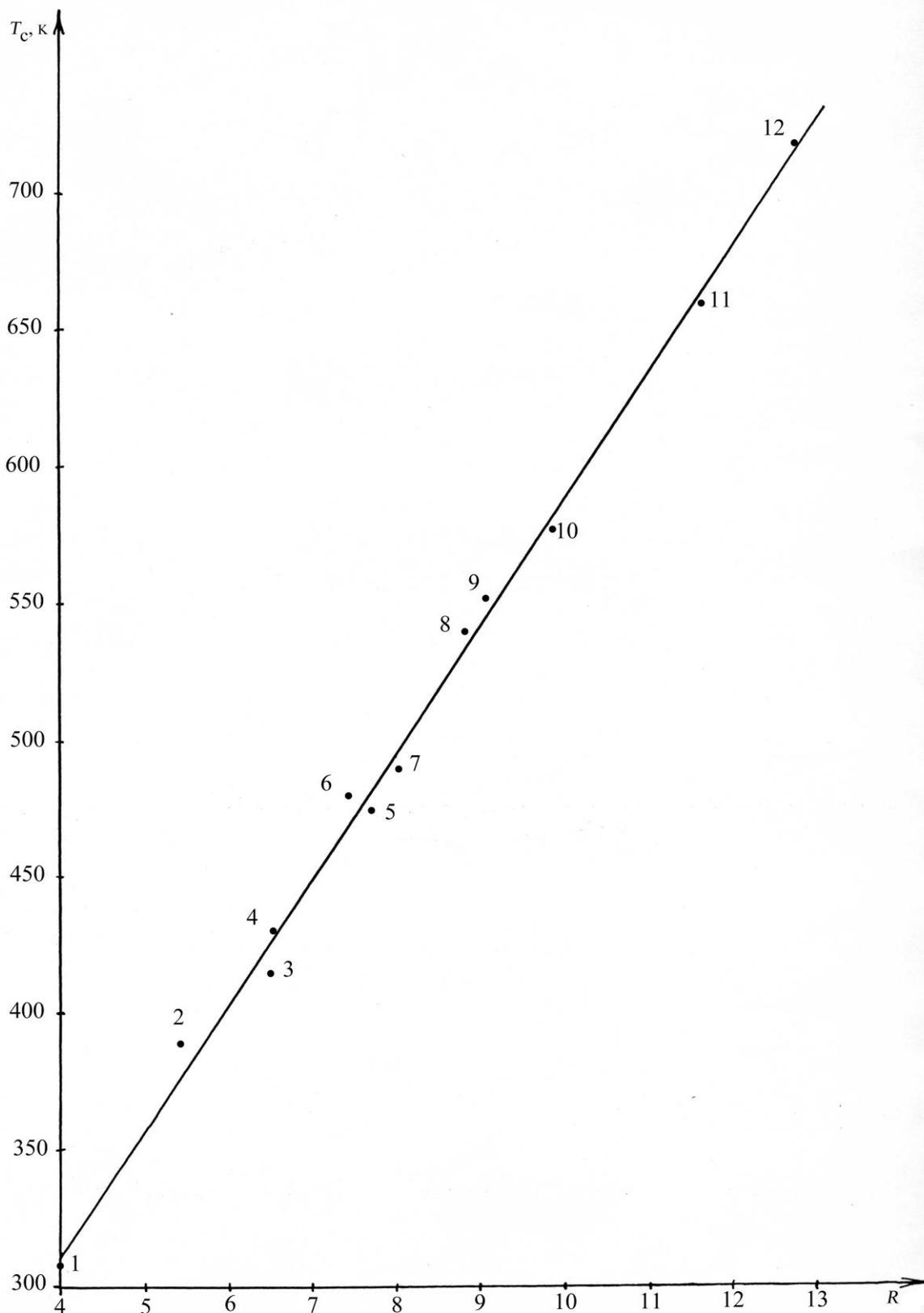


Рис. 10. Линейная зависимость $T_c^{\text{exp}}(R)$ для Ge-фреонов на обучающей выборке из 12 соединений (табл. 26): $k = 46.0550$, $c = 127.2558$, $r = 0.9976$, $\sigma = 2.2584$.

и связей и их самыми различными физическими и квантовохимическими характеристиками нам найти так и не удалось.

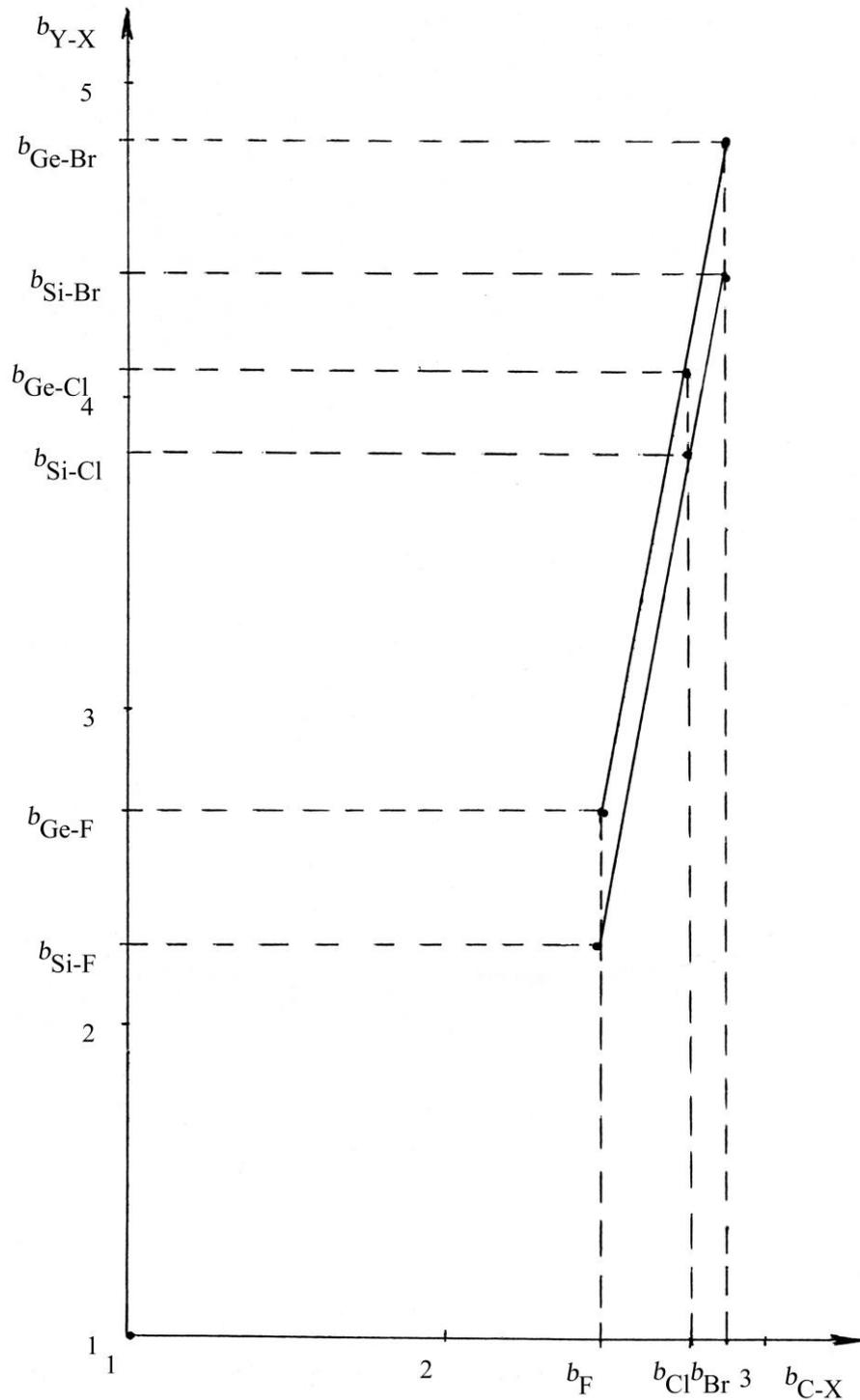


Рис. 11. Сравнение весов ребер, полученных оптимизацией в ходе прогнозирования T_c в рядах галогенпроизводных метана и гидридов Si и Ge.

Отсутствие упомянутой выше зависимости говорит о том, что имеет место некоторая внутренняя логика, связывающая веса ребер молекулярного графа, найденных оптимизацией для определенного свойства. Но они никак не связаны с физическими характеристиками атомов и связей. Это только подтверждает наше исходное предположение о том, что природа атомов и химических связей в исходных молекулах вещества настолько опосредовано влияет на свойства веществ, что с помощью их естественных характеристик трудно описать некоторое конкретное свойство вещества.

Глава 6. Механизмы истощения озонового слоя Земли. Озобезопасные фреоны

6.1. Введение

Жизнь на Земле была бы невозможна без озонового слоя, защищающего все живое от губительного ультрафиолетового излучения Солнца. Истощение озонового слоя стало сегодня одной из основных глобальных экологических проблем человечества. Прежде всего хлорофтороуглеводороды (CFCs / ChloroFluoroCarbons), известные как фреоны различного типа (табл. 28), наряду с некоторыми другими химическими веществами являются основной причиной истощения и разрушения озонового слоя Земли [89, 90].

Таблица 28

Типы фреонов [77]

Тип	Расшифровка	Атомы в молекуле
CFC	ChloroFluoroCarbon	Cl, F, C
HCFC	HydroChloroFluoroCarbon	H, Cl, F, C
HFC	HydroFluoroCarbon	H, F, C
HCC	HydroChloroCarbon	H, Cl, C
HC	HydroCarbon	H, C
PFC	PerFluoroCarbon	F, C
PCC	PerChloroCarbon	Cl, C
H	Halon / Haloalkane	Br, Cl*, F, H*, C

* В некоторых, но не во всех.

Фреоны находят исключительно широкое применение в современной цивилизации и характеризуются такими практически и жизненно важными характеристиками как время их жизни в атмосфере [91], их потенциалом глобального потепления [92] и их потенциалом истощения озонового слоя ODP (Ozone Depletion Potential) [93]. Последняя характеристика фреонов особенно важна для нашего обсуждения. Некоторые области применения фреонов показаны в табл. 29 вместе с рекомендуемой заменой ранее и ныне все еще используемых фреонов на экологически безопасные фреоны с ODP = 0.

Хлор- и бромсодержащие фреоны попадают в атмосферу в основном в результате деятельности человека и лишь отчасти как результат естественных природных процессов, например, вулканической деятельности. Под действием УФ излучения солнца эти галогенсодержащие газы превращаются в промежуточные реакционноспособные вещества, такие как нитраты хлора [94] и брома [95], а также HCl, которые сами по себе не взаимодействуют с

озоном, но в результате дальнейшей фотодиссоциации порождают исключительно реакционноспособные свободные радикалы ClO и BrO, а также не менее активные свободные атомы Cl и Br, которые вместе и приводят к деструкции озона.

Таблица 29

Области применения фреонов с заменой ранее и ныне используемых CFC на некоторые экологически безопасные фреоны [96]

Область применения	Ранее и ныне используемые CFC				Подлежат замене на один из ^a с ODP = 0		
	Тип	Формула	Наш код	ODP [77]	Тип	Формула	Наш код
Хладагенты и кондиционеры	CFC-11	CFCl ₃	1222	1.0	HFC-23	CHF ₃	0111
					HCFC-141b	CFCl ₂ CH ₃	122-000
	CFC-12	CF ₂ Cl ₂	1122	1.0	HFC-125	F ₃ CCHF ₂	111- 011
	CFC-13	CF ₃ Cl	1112	1.0	HFC-134a	F ₃ CCH ₂ F	111- 001
					HCFC-141b	CFCl ₂ CH ₃	122-000
	HCFC-22	CHF ₂ Cl	0112	12.0		CH ₂ F ₂	0011
	CFC-113	Cl ₂ FCF ₂ Cl	122-112	1.0	*HFC-410 { HFC-32 HFC-125	F ₃ CCHF ₂	111- 011
CFC-114	ClF ₂ CCF ₂ Cl	112-112	1.0	*HFC-507 { HFC-125 HFC-143a	F ₃ CCHF ₂	111- 011	
CFC-115	F ₃ CCF ₂ Cl	111-112	0.44		F ₃ CCH ₃	111-000	
Пропелленты в медаэрозолях	CFC-114	ClF ₂ CCF ₂ Cl	112-112	1.0	HFC-134a	F ₃ CCH ₂ F	111- 001
					HFC-227ea	F ₃ CCHF ₂ CF ₃	111- 01-111
Пенообразующие	CFC-11	CFCl ₃	1222	1.0	HFC-245fa	CF ₃ CH ₂ CHF ₂	111- 00-011
	CFC-12	CF ₂ Cl ₂	1122	1.0	HFC-152a	CHF ₂ -CH ₃	011-000
	CFC-113	Cl ₂ FCF ₂ Cl	122-112	1.0	HFC-365mfc	CF ₃ CH ₂ CF ₂ CH ₃	111- 00-11- 000
	HCFC-141b	CFCl ₂ CH ₃	122 - 000	0.12	HCFC-124	CHFClCF ₃	012-111
Растворители, обезжириватели, чистящие	CFC-11	CFCl ₃	1222	1.0	HCFC-123	CHCl ₂ CF ₃	022-111
	CFC-113	Cl ₂ FCF ₂ Cl	122-112	1.0	HCFC-141b	CFCl ₂ CH ₃	122-000

^a См. также L. Benussi, S. Bianco, D. Piccolo et al. Properties of potential ecofriendly gas replacements for particle detectors in high-energy physics, *arXiv:1505.00701v1*: cds.cern.ch/record/2013488.

* Азеотропная смесь 1:1.

Хорошо изучены два процесса деструкции озона в стратосфере: фотохимический и в результате столкновения молекул озона с электронами космического происхождения. Можно не сомневаться в том, что это не единственные два известных процесса, приводящие к истощению озонового слоя. Мы приведем аргументы в пользу еще одной возможной корпускулярной модели реакции протонов космического происхождения в истощении озонового слоя Земли, тем более что космическое излучение, достигающее стратосферы Земли состоит приблизительно на 90% из протонов и лишь на 1% из электронов; еще 9% составляют ядра атомов гелия, а на ядра более тяжелых элементов приходится еще около 1%.

6.2. Фотохимическая модель

Фотохимическая модель истощения озонового слоя в результате фрагментации хлор- и бромсодержащих фреонов под действием УФ излучения Солнца с образованием исключительно реакционноспособных свободных атомов Cl и Br была предложена с разной степенью детализации механизма превращения озона в кислород в период 1970 – 1974 годов несколькими исследователями [97 – 101], а в 1995 году Паулю Крутцену, Марио Молина и Шервуду Роуланду за их исследования в области атмосферной химии, в частности, образования и распада озона была присуждена Нобелевская премия [102]. С историей исследований атмосферного озона можно ознакомиться в [103].

Хлор- и бромсодержащие фреоны под действием УФ излучения Солнца образуют исключительно реакционноспособные свободные радикалы монооксиды хлора ClO и брома BrO, а также свободные атомы Cl и Br, которые участвуют в трех принципиально важных реакционных циклах, которые ведут к разрушению молекул озона с образованием молекул кислорода.

В одном из циклов протекают две сопряженные реакции $Cl + O_3$ и $ClO + O$ (рис. 12). Конечным результатом этого цикла является превращение одной молекулы озона и одного атома кислорода в две молекулы кислорода.

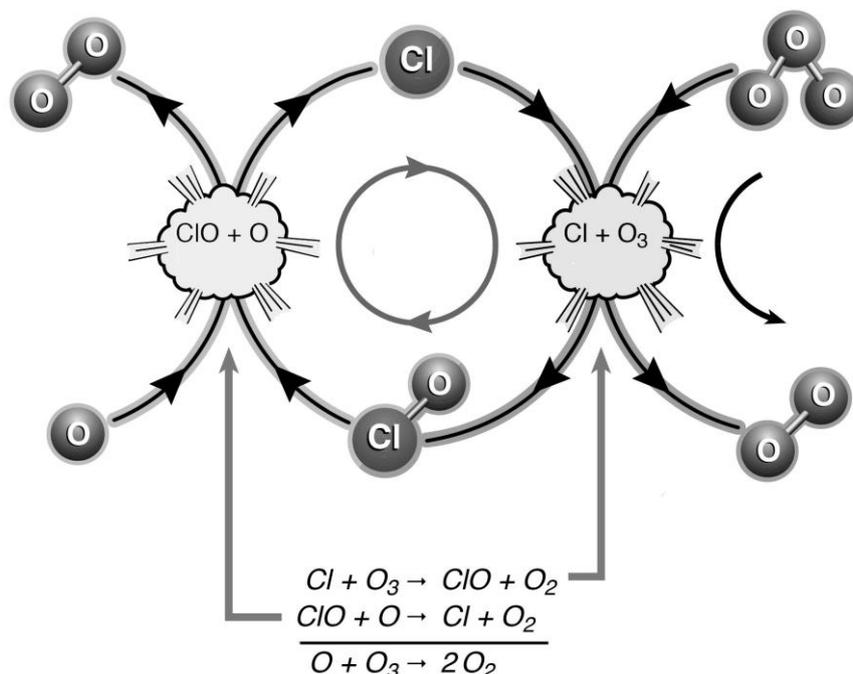
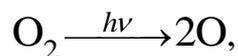


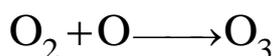
Рис. 12. Две сопряженные циклические химические реакции, ведущие к разрушению молекулы озона в результате ее взаимодействия с атомарным хлором с образованием в итоге двух молекул кислорода.

Цикл может начинаться со свободного радикала С1О или с атома С1, который образуется при фотолизе СFC УФ излучением Солнца. Атом С1 взаимодействует с молекулой озона, образуя С1О и молекулу кислорода. Этот цикл стал известен как цикл Роуланда – Молина.

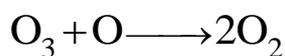
В стратосфере под действием УФ излучения Солнца постоянно протекают процессы распада молекул кислорода на свободные атомы кислорода



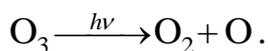
процессы образования молекул озона



и их распада на молекулы кислорода



или их рециклирования под действием солнечного света



Эта цепочка реакций (рис. 13) известна как цикл Чепмена [104].

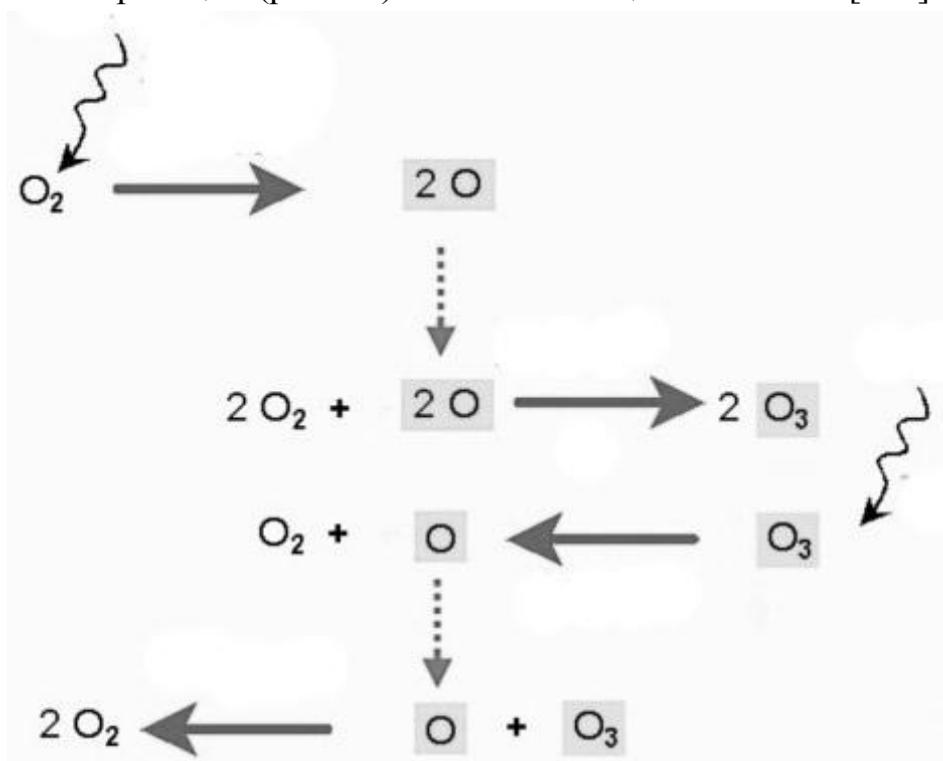


Рис. 13. Цикл Чепмена образования и распада молекул озона в стратосфере.

Важно помнить, что озон постоянно образуется и распадается в атмосфере и эти естественные природные процессы продолжаются миллиарды лет. Кислород постоянно поставляется в атмосферу в результате его фотосинтеза растениями, так что озоновый слой постоянно регенерируется, пополняется и обновляется.

Если цикл (рис. 12) начинается со свободного радикала ClO, то первой реакцией является взаимодействие ClO с атомом кислорода с образованием молекулы кислорода и атома хлора, который далее взаимодействует с молекулой озона, превращая ее в молекулу кислорода с образованием ClO. Цикл завершился. В каждом таком цикле атомарный хлор выполняет как бы роль «катализатора», ведущего процесс конвертации молекул озона в молекулы кислорода, с регенерацией Cl и ClO в каждом цикле. Один атом хлора участвует во многих таких циклах, разрушая много молекул озона. В типичных условиях стратосферы на средних и низких широтах один атом хлора разрушает десятки тысяч молекул озона прежде чем он дезактивируется в результате столкновения с молекулой иного газа, останавливая тем самым начатый им «каталитический цикл». Этот цикл характерен для стратосферы на средних и тропических широтах, на которых УФ излучение Солнца наиболее выражено.

Еще два цикла превращения озона в кислород часто называют полярными циклами (рис. 14), поскольку они существенны только для полярных областей в конце их зимнего периода и в начале весеннего. Оба цикла две молекулы озона превращают в три молекулы кислорода.

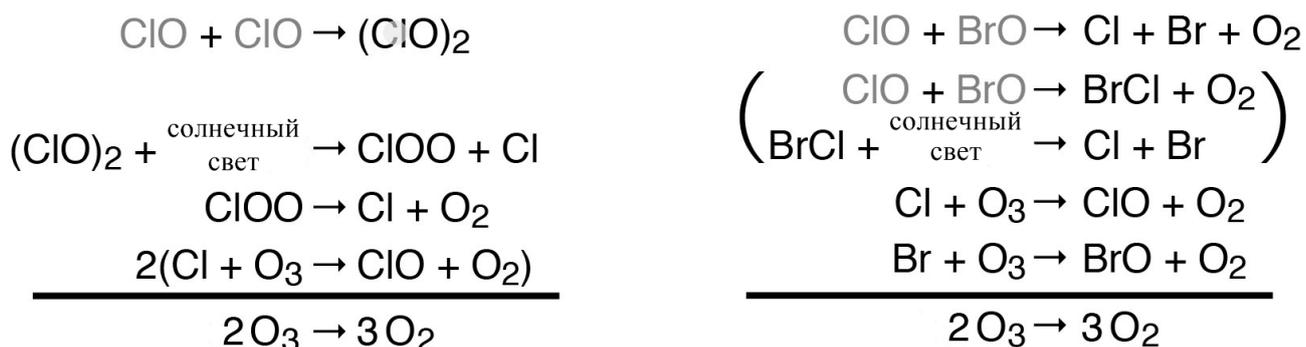


Рис. 14. Полярные циклы превращения озона в кислород.

Количество ClO сильно возрастает в полярных областях в течение их зимнего периода в результате реакций на поверхности жидких и твердых частиц стратосферных полярных облаков. В этот период практически весь активный хлор содержится в виде ClO. Оба цикла (рис. 14) дают основной вклад в истощение озонового слоя в полярных областях благодаря высокому

содержанию ClO и низкому содержанию атомарного кислорода в зимний период.

Один цикл начинается с димеризации ClO. Димер (ClO)₂ под действием даже слабого солнечного света в конце зимнего и начале весеннего периода распадается на свободный атом хлора и свободный радикал ClOO, который неустойчив и в свою очередь распадается на молекулу кислорода и атомарный хлор, который, собственно, и ведет далее деструкцию озона в кислород с восстановлением баланса ClO (реакция Роуланда – Молина). Цикл завершен.

Другой цикл с участием монооксида брома BrO фактически аналогичен. Возможны, однако, разные пути распада промежуточных комплексов на свободные атомы Cl и Br, а далее опять работает механизм Роуланда – Молина.

Оба цикла «каталитические», поскольку монооксиды хлора и брома регенерируются по завершении каждого цикла. Хотя бы слабый солнечный свет необходим для завершения обоих циклов с поддержанием достаточно высокого содержания монооксидов хлора и брома. Озон не разрушается в полярных областях в зимний период в течение темного времени суток. Скорость деструкции полярного озона достигает 2 – 3 % в день в переходный период от зимы к полярной весне.

Солнечный свет необходим для завершения всех трех циклов дегградации озона. В цикле Роуланда – Молина (рис. 12) необходимый атомарный кислород образуется только под действием УФ излучения солнца (цикл Чепмена, рис. 13), и этот цикл играет важную роль в стратосфере на тропических и средних широтах, на которых УФ излучение солнца наиболее существенное.

В двух других циклах (рис. 14) для своего завершения и для поддержания достаточного количества свободных радикалов монооксидов хлора и брома достаточно солнечного света в его видимой области. Видимый солнечный свет не достаточен для генерации озона, для этого нужен ультрафиолет. В стратосфере в конце зимы – начале весны в солнечном свете из-за небольшого угла падения солнечных лучей мало ультрафиолета. Поэтому в этот период года разрушение озона в полярных областях существенно превалирует над его синтезом в цикле Чепмена.

Количество озона в атмосфере контролируется многими химическими реакциями, генерирующими озон и разрушающими его. Рассмотренные выше реакции обеднения озонового слоя в атмосфере, связанные с каталитическими процессами с участием активных атомов хлора и брома, это лишь одна группа реакций деструкции озона, и эта группа реакций обусловлена деятельностью человека. Имеют место также иные озон-разрушающие химические реакции,

обусловленные образованием в атмосфере таких высокоактивных газов как водород и различные оксиды азота, не связанные напрямую с человеческой деятельностью. Если роль первых в результате реализации Монреальского протокола постепенно падает, то ожидается, что роль иных процессов деструкции озона будет только возрастать и в первую очередь в результате деятельности человека.

6.2.1. Квантовохимические расчеты термоллиза фреонов и тонкие механизмы деструкции атмосферного озона

Экспериментальные исследования атмосферной химии фреонов в связи с проблемой истощения озонового слоя дают богатую информацию о химических процессах в верхних слоях стратосферы [105–107]. Более детальные сведения об атмосферных реакциях фреонов могут быть получены в результате расчетов методами современной квантовой химии [48, 108].

6.2.1.1. HCFC-124

Фреон 1-хлоро-1,2,2,2-тетрафторэтан / HCFC-124 / R-124 рассматривают как один из лучших заменителей озоноразрушающего фреона 1,2-хлоро-тетрафторэтана / CFC-114 и поныне широко используемого в качестве хладагента и пенообразующего. Вместе с тем HCFC-124 содержит атом водорода, подверженный атаке свободными радикалами OH, имеющимися в большом количестве в тропосфере, и определяющий наиболее важный канал распада HCFC-124, а именно:



Образовавшийся таким образом свободный радикал присоединяет атмосферный молекулярный кислород с образованием перекисного радикала:



который в свою очередь реагирует в атмосфере с оксидом азота



с образованием галоалкокси свободных радикалов [109 – 111].

Выделяют два наиболее важных пути распада радикала $\text{CF}_3\text{CFCIO}^\bullet$ – с выделением свободного атома хлора:



который может участвовать далее в разрушении озонового слоя (рис. 12), и с разрывом связи С–С:



Кинетика этих двух важнейших каналов распада галоалкокси радикала $\text{CF}_3\text{CFCIO}^\bullet$ все еще экспериментально не изучена, однако, выполнены достаточно точные квантовохимические расчеты *ab initio* [112], результаты которых представлены ниже.

В ходе расчетов геометрия всех частиц, участвующих в процессах распада, оптимизировалась на уровне MP2 [113] с базисным набором 6-31G(d,p) [114]. На полученных таким образом оптимальных геометриях частиц выполнялись одноточечные расчеты уровня MP4 [113], QCISD(T) [115] и CCSD(T) [116]. Учтены эффекты, связанные с ограниченностью базисных наборов, а также поправки на нулевую энергию [117]. Для характеристики стационарных точек и переходных состояний (Transition States/TS) потенциальной поверхности вычислялись колебательные частоты. Связь переходного состояния с реагентами и продуктами реакции контролировалась путем расчета хода внутренней координаты реакции (Intrinsic reaction coordinate/IRC) [118].

Константы скорости реакций (6.4) и (6.5) вычислялись согласно классической теории переходного состояния [119, 120]:

$$\kappa = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}, \quad (6.6)$$

где ΔG^\ddagger есть стандартная свободная энергия Гиббса при превращении реагентов в переходное состояние, вычисляемая по колебательным частотам.

Для обоих каналов распада переходные состояния четко идентифицировались путем расчета хода внутренней координаты реакции (Internal Reaction Coordinate/IRC), что в случае реакции (6.4) показано на рис. 15.

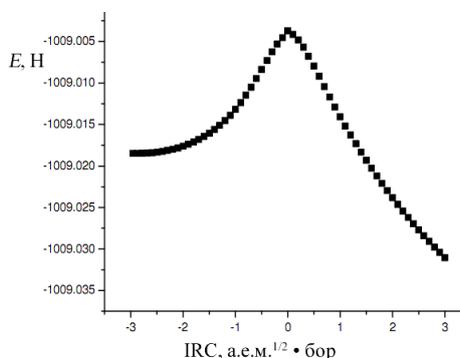


Рис. 15. Ход внутренней координаты реакции при элиминировании атома хлора в процессе распада (6.4) через переходное состояние TS1.

При распаде (6.4) через переходное состояние TS1 связь C–Cl увеличивается от 1.76 до 2.05 Å в переходном состоянии с одновременным уменьшением длины связи C–O от 1.34 до 1.19 Å с образованием двойной связи C=O. При распаде (6.5) связь C–C увеличивается от 1.53 до 1.88 Å в переходном состоянии TS2.

Оба канала распада показаны на рис. 16.

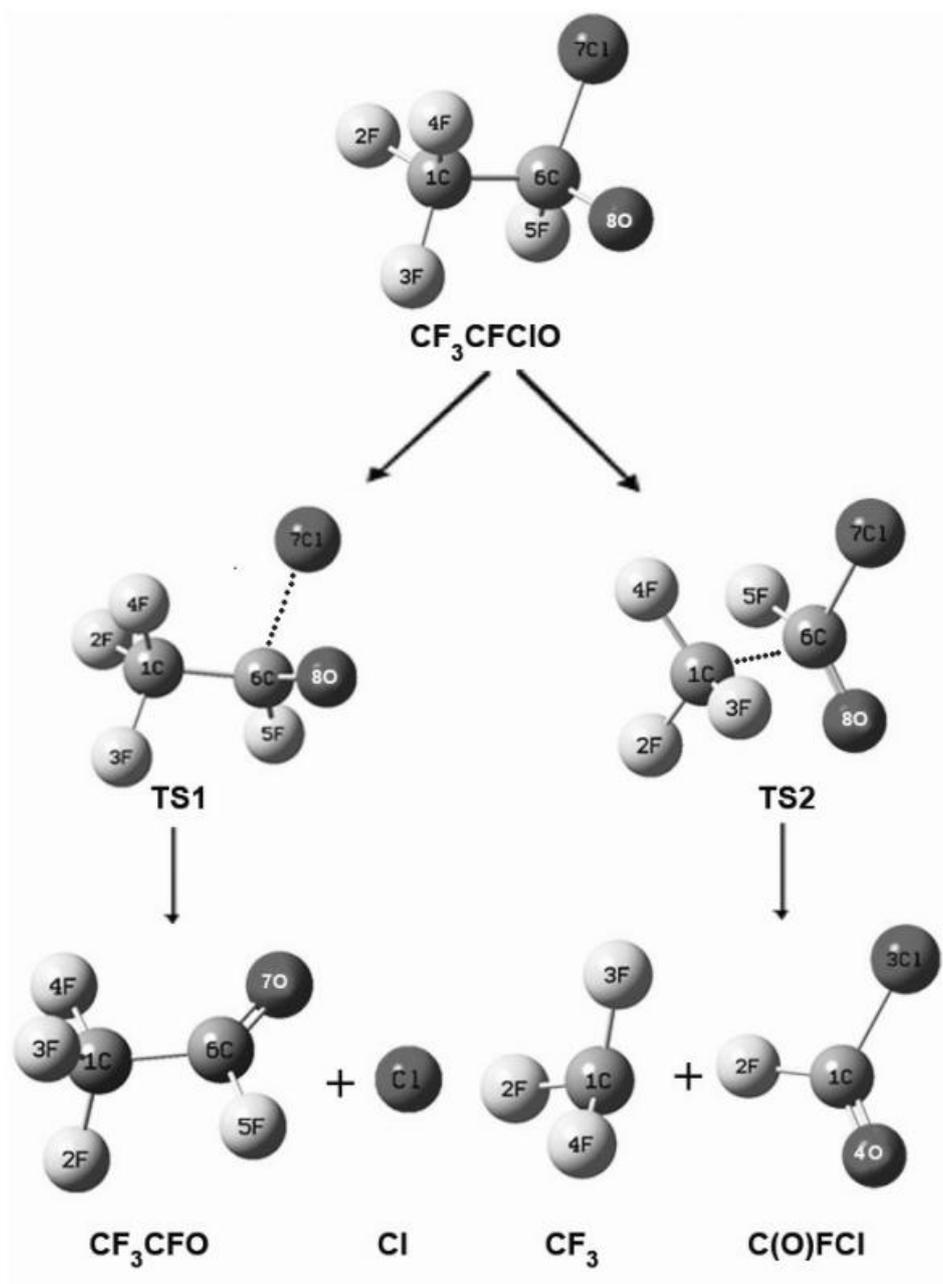


Рис. 16. Два канала распада галоалкокси радикала $\text{CF}_3\text{CFCIO}^\bullet$ (6.4) и (6.5).

Показаны оптимальные геометрии частиц.

В переходных состояниях TS1 $\text{C}_6 \cdots \text{Cl}_7 = 2.05$ и TS2 $\text{C}_1 \cdots \text{C}_6 = 1.88$ Å.

Энергетика каналов распада показана на рис. 17.

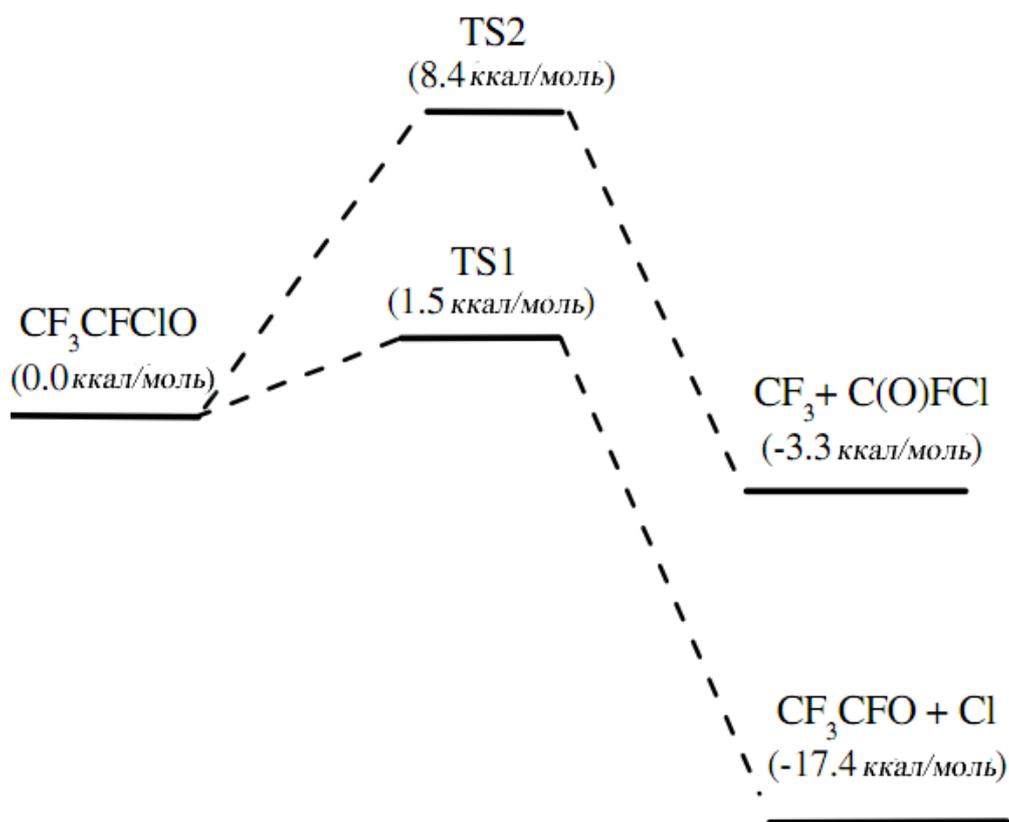


Рис. 17. Относительная диаграмма изменения энергии в особых точках обоих каналов распада (6.4) и (6.5) в режиме расчета CCSD(T)/6-311++G(d,p), ккал/моль.

Доминирующий канал распада соответствует реакции (6.4) с энергией активации 1.5 ккал/моль в сравнении с реакцией (6.5), требующей энергии активации 8.4 ккал/моль . Оценка констант скоростей реакций выделения атомарного хлора (6.4) и распада $\text{CF}_3\text{CFCIO}^*$ по связи C–C (6.5) дает значения $4.6 \cdot 10^5$ и $5.1 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ при 298 К и давлении в 1 атм , соответственно.

Отдельные сечения потенциальной поверхности основного состояния молекулы фреона HCFC-124 рассчитывались также методами квантовой химии в работе [121], посвященной механизму фотолиза этого фреона в атмосферных условиях. Однако, как в этой работе, так и в предыдущих публикациях А. А. Dreа [122 – 126] фотолитические процессы с участием фреонов не рассчитывались и не изучались, так что предлагаемые в этих публикациях механизмы фотолиза фреонов и превращения молекул озона в молекулы кислорода нуждаются в обосновании.

6.2.1.2. HFC-152a

Фреон 1,1-дифторэтан / HFC-152a озонобезопасный и используется в качестве аэрозольного пропеллента и пенообразующего вместо озоноразрушающих CFC-11 и CFC-12. HFC-152a деградирует в атмосфере в результате реакции с гидроксильными радикалами, постоянно фотохимически генерируемыми в атмосфере [127]. Это основной канал удаления HFC-152a из тропосферы. Общая схема деградации HFC-152a приведена на рис. 18 [128].

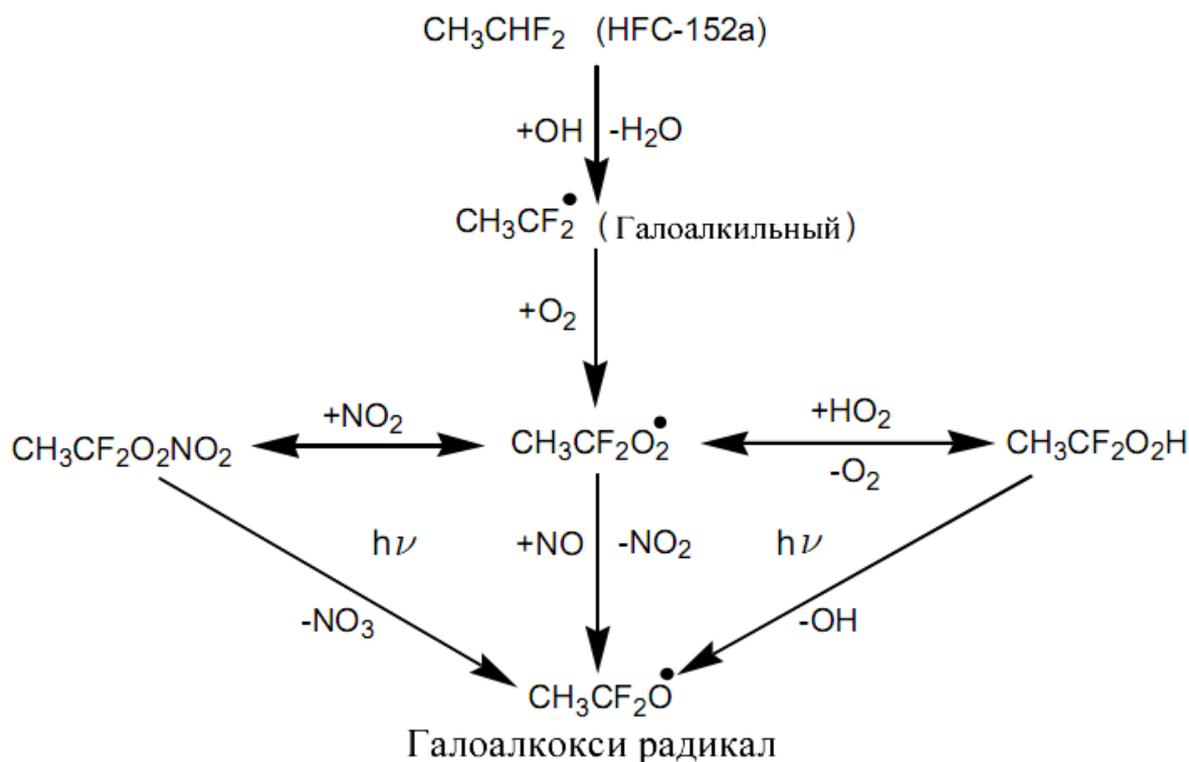


Рис. 18. Механизм деградации HFC-152a в тропосфере.

В основе этой схемы лежит тот факт, что первоначальная атака свободным радикалом OH молекулы HFC-152a ведет к образованию галоалкильного радикала $\text{CH}_3\text{CF}_2^\bullet$, который в свою очередь взаимодействует с атмосферным O_2 с образованием $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{OO}^\bullet$ [109]. Перокси радикал реагирует далее с NO, что ведет к образованию галоалкокси радикала $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{O}^\bullet$ через промежуточный короткоживущий $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{ONO}_2$. Галоалкокси радикал может образоваться также через другой промежуточный продукт гидропероксид $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{OOH}$, образуемый в результате аннигиляции двух радикалов $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{OO}^\bullet$ и HO_2^\bullet с выделением молекулы кислорода или фотохимически через оксиды азота.

Образованные таким образом галоалкокси радикалы $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{O}^\bullet$ играют важную роль в механизме деградации органических соединений в тропосфере [111, 129]. Есть два потенциально возможных пути распада $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{O}^\bullet$: гомолитический разрыв связи С–С



и выделение атомарного фтора



Начато экспериментальное изучение декомпозиции галоалкокси радикала $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{O}^\bullet$ [130] и выполнены достаточно точные и надежные квантовохимические расчеты *ab initio* обоих каналов (6.7) и (6.8) термодеструкции $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{O}^\bullet$ [128]. Геометрия частиц реагентов, продуктов распада и промежуточных состояний оптимизировалась методом DFT/B3LYP [131, 132] в базисе 6-31++G(d,p) [114]. Характер стационарных точек поверхности потенциальной энергии реакций (6.7) и (6.8) определялся по спектру колебательных частот [118], а энергия в этих точках уточнялась методами QCISD(T) [115] и CCSD(T) [133] в более широком базисе 6-31++G(3df,3pd) с поправками на нулевую энергию.

Два доминирующих пути распада (6.7) и (6.8) включают переходные состояния TS1 и TS2 и показаны эти пути на рис. 19. Оптимизация геометрии участвующих частиц выполнена в режиме расчета DFT/B3LYP/6-311++G(d,p).

Расчет хода внутренней координаты реакции IRC (рисунки 20 и 21) плавно связывает переходные состояния с исходными реагентами и продуктами реакций (6.7) и (6.8). В переходном состоянии TS1 длина связи $\text{C}_1\text{--C}_5$ увеличивается от 1.54 до 2.05 Å с одновременным уменьшением длины связи $\text{C}_5\text{--O}_8$ от 1.33 до 1.20 Å с образованием двойной связи $\text{C}=\text{O}$. В переходном состоянии TS2 связь $\text{C}_5\text{--F}_6$ увеличивается от 1.38 до 1.95 Å с одновременным сокращением связи $\text{C}_5\text{--O}_8$ до двойной длины 1.22 Å.

Диаграмма изменения энергии по ходу реакций (6.7) и (6.8) показана на рис. 22. Активационный барьер разрыва радикала $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{O}^\bullet$ по связи С–С, равный 12.3 ккал/моль, намного ниже чем таковой для отделения атома фтора, что однозначно указывает на преимущественный распад $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{O}^\bullet$ в атмосфере по каналу (6.7).

Константы скоростей реакций (6.7) и (6.8) рассчитывались в рамках канонической теории переходного состояния [134], учитывающей фактор туннелирования, а именно:

$$\kappa = \Gamma(T) \frac{kT}{h} \frac{Q_{\text{TS}}}{Q_{\text{R}}} e^{-\frac{\Delta E}{RT}}, \quad (6.9)$$

где $\Gamma(T)$ – поправка на туннелирование при температуре T , Q_{TS} и Q_R – функции распределения для переходного состояния и для реагентов, ΔE – высота барьера.

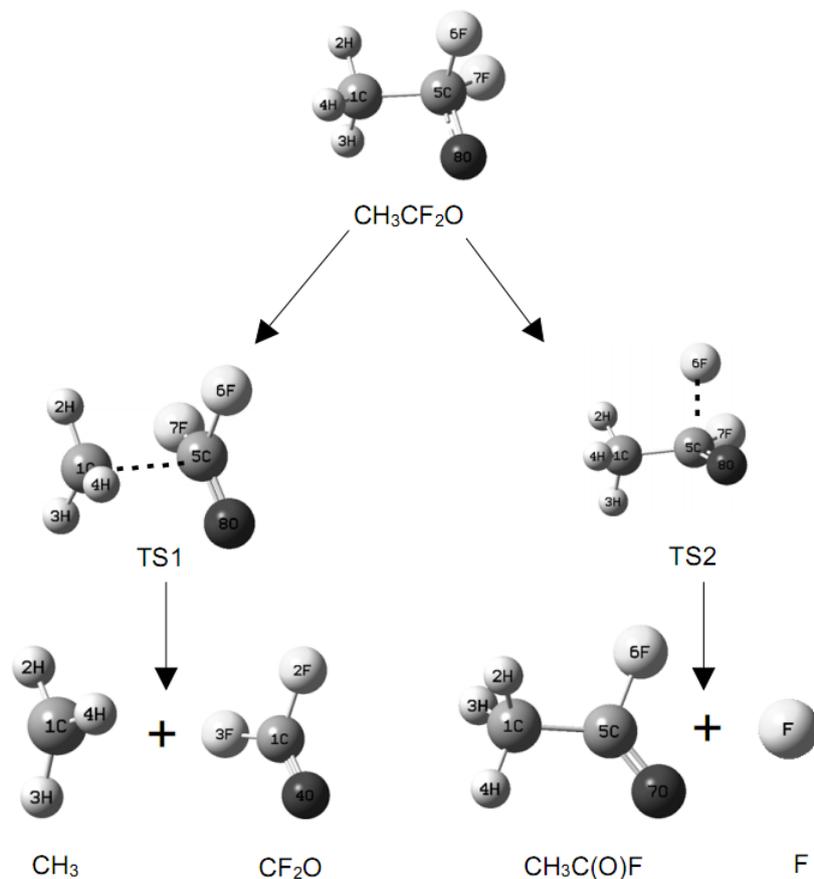


Рис. 19. Два канала распада галоалкокси радикала $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{O}^\bullet$ (6.7) и (6.8).

Показаны оптимальные геометрии частиц.

В переходных состояниях TS1 $\text{C}_1 \cdots \text{C}_5 = 2.05$ и TS2 $\text{C}_5 \cdots \text{F}_6 = 1.95 \text{ \AA}$.

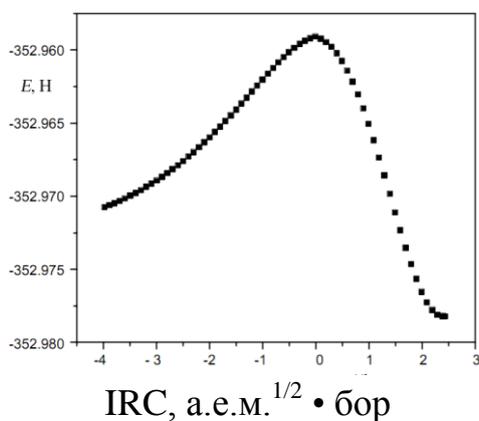


Рис. 20. Ход внутренней координаты реакции в процессе распада (6.7) через переходное состояние TS1.

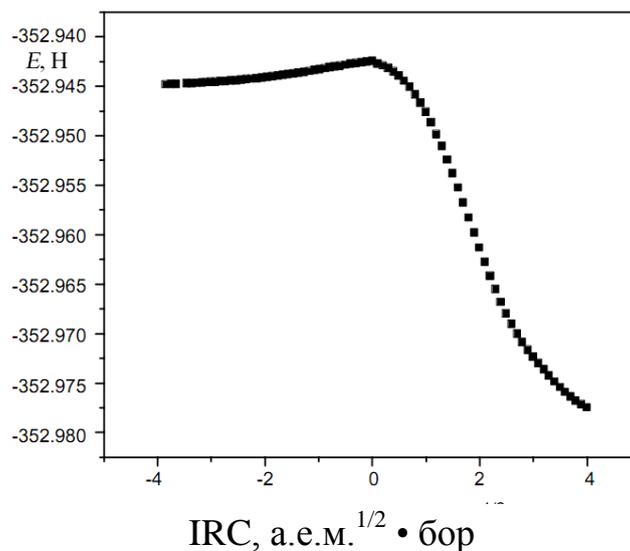


Рис. 21. Ход внутренней координаты реакции при элиминировании атома фтора в процессе распада (6.8) через переходное состояние TS2.

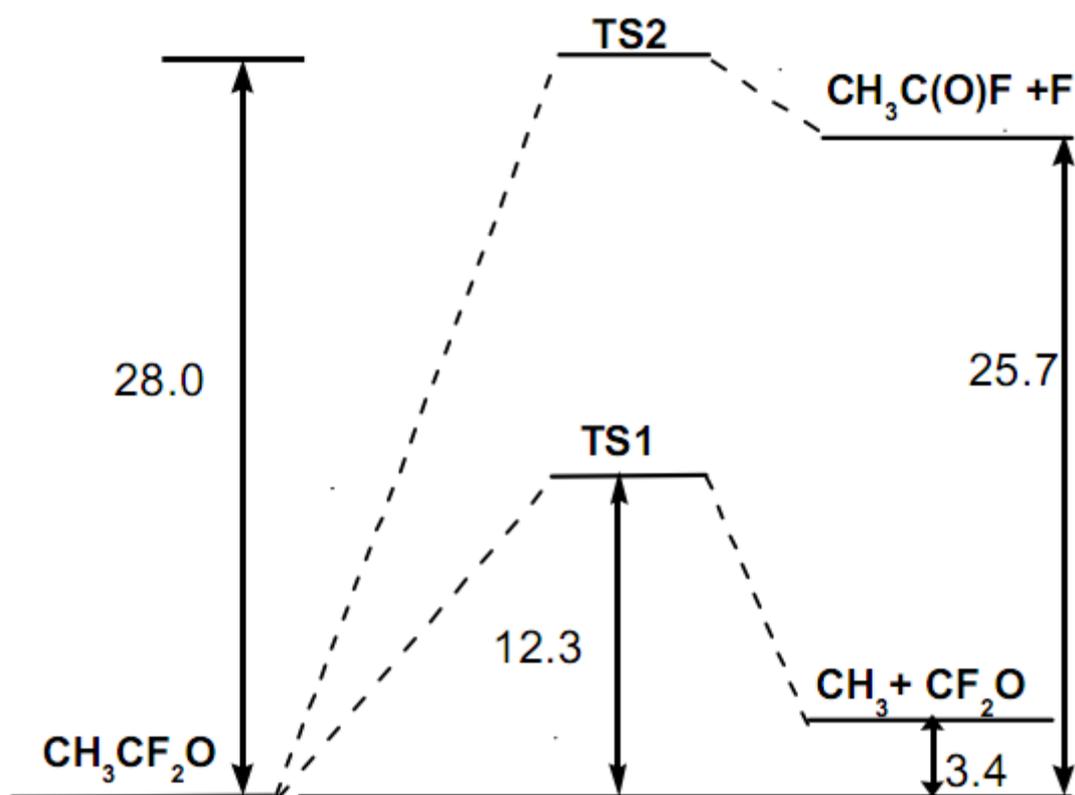


Рис. 22. Относительная диаграмма изменения энергии в особых точках обоих каналов распада (6.7) и (6.8) в режиме расчета CCSD(T)/6-311++G(3df,3pd) на геометрии частиц, оптимизированных в режиме DFT/B3LYP/6-311++G(d,p), ккал/моль.

Для вычисления поправки на туннелирование использовалось приближенное выражение Вигнера [135]

$$\Gamma(T) \approx 1 + \frac{1}{24} \left(\frac{h\nu^\ddagger}{kT} \right)^2, \quad (6.10)$$

где ν^\ddagger – мнимая частота в седловой точке. Величина $\Gamma(T)$ оказалась близкой к единице.

Константа скорости для распада радикала $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{O}^\bullet$ по связи С–С получилась равной $1.3 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ при 298 К и давлении в 1 атм. Экспериментальное значение для этой конкретной реакции (6.7) все еще не известно. Для реакции (6.8) элиминирования атома фтора константа скорости при тех же условиях равна $4.4 \cdot 10^{-8} \text{ с}^{-1}$.

6.2.1.3. HFC-125

Фреон CF_3CHF_2 / HFC-125 характеризуется значением ODP = 0 и рекомендуется вместо Halon-1301, который использовался как средство для пожаротушения. HFC-125 применяется также как хладагент в холодильной технике. Механизм его деградации в тропосфере показан схематически на рис. 23.

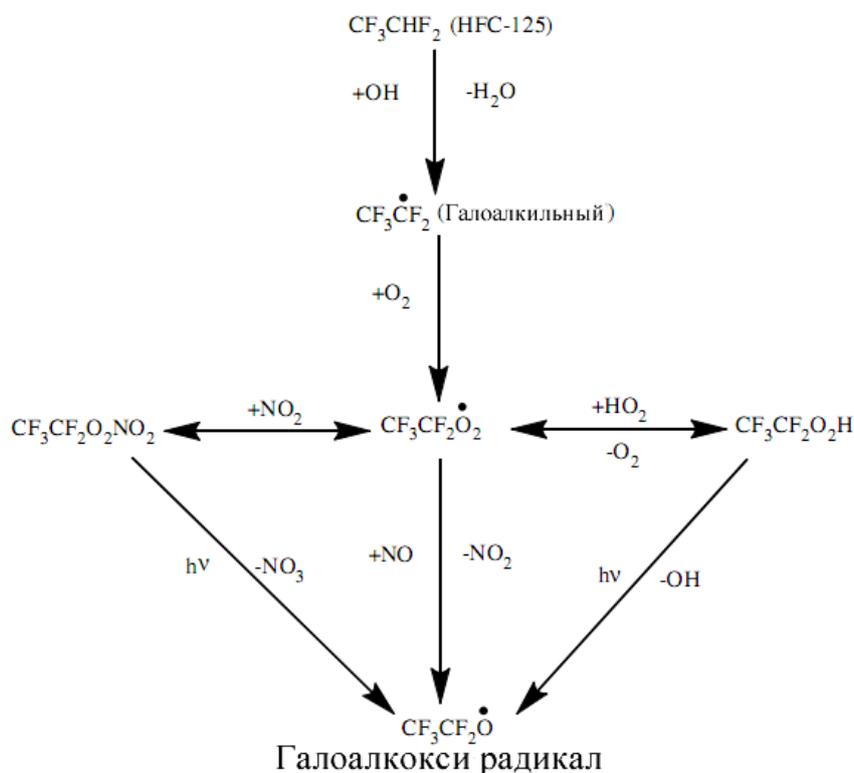


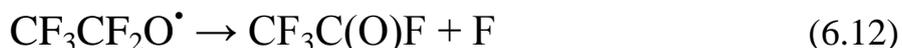
Рис. 23. Механизм деградации HFC-125 в тропосфере.

При атаке гидроксильными радикалами в атмосфере образуются галоалкильные радикалы, которые при взаимодействии с кислородом образуют перокси радикалы. Последние взаимодействуя с NO_x ($x = 1, 2$) или с другими перокси радикалами и в конечном итоге образуют галоалкокси радикалы, которые играют важную роль в механизме деградации органических соединений в тропосфере [109].

Ранее термолиз $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{O}^\bullet$, $\text{CF}_3\text{CFHO}^\bullet$ и $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}^\bullet$ рассчитывался вплоть до констант скоростей распада радикалов по связи С–С методом DFT/B3LYP/cc-pVTZ(+1)/ G3(MP2) [136]. Более детальное исследование двух каналов распада радикала $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{O}^\bullet$ по связи С–С



и с элиминированием атома фтора



проведено в [137] теми же расчетными методами, что и в предыдущем рассмотрении (§ 6.2.2).

Два доминирующих пути распада (6.11) и (6.12) включают переходные состояния TS1 и TS2 и показаны они на рис. 24.

Расчет хода внутренней координаты реакции IRC (рис. 25) плавно связывает переходные состояния с исходными реагентами и продуктами реакций (6.11) и (6.12). В переходном состоянии TS1 длина связи $\text{C}_1\text{--}\text{C}_2$ увеличивается от 1.61 до 1.94 Å с одновременным уменьшением длины связи $\text{C}_2\text{--}\text{O}_7$ от 1.32 до 1.22 Å с образованием двойной связи $\text{C}=\text{O}$. В переходном состоянии TS2 связь $\text{C}_2\text{--}\text{F}_8$ увеличивается от 1.36 до 1.97 Å с одновременным сокращением связи $\text{C}_2\text{--}\text{O}_7$ до двойной длины 1.21 Å.

Диаграмма изменения энергии по ходу реакций (6.11) и (6.12) показана на рис. 26. Очевидно, что доминирующим процессом распада радикала $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{O}^\bullet$ в атмосфере является диссоциация по связи С–С.

Константа скорости для распада радикала $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{O}^\bullet$ по связи С–С получилась равной $6.4 \cdot 10^6 \text{ c}^{-1}$ при 298 К и давлении в 1 атм. Для реакции (6.12) элиминирования атома фтора константа скорости при тех же условиях равна $7.0 \cdot 10^{-10} \text{ c}^{-1}$.

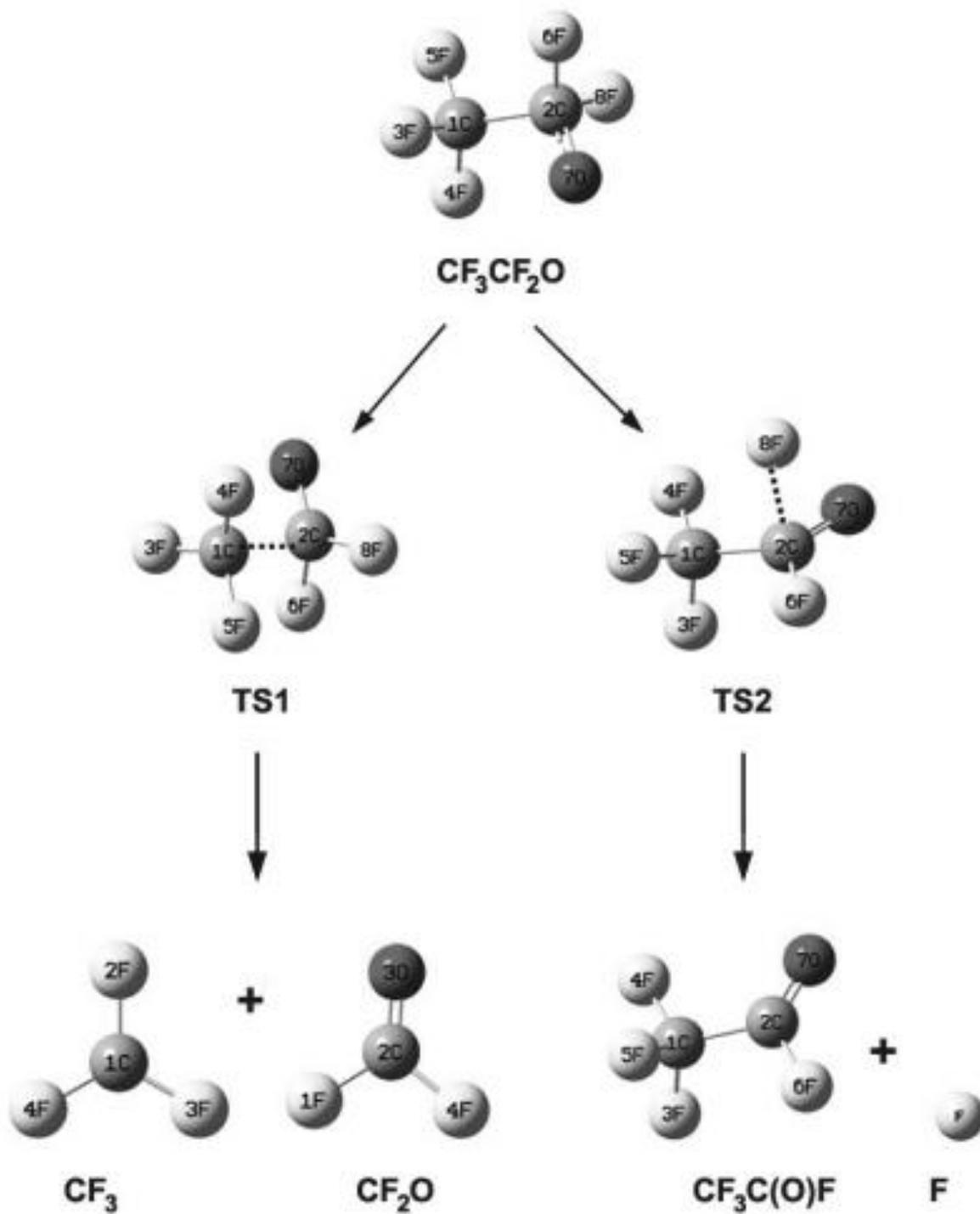


Рис. 24. Два канала распада галоалкокси радикала $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{O}^\bullet$ (6.11) и (6.12).

Показаны оптимальные геометрии частиц.

В переходных состояниях TS1 $\text{C}_1 \cdots \text{C}_2 = 1.94$ и TS2 $\text{C}_2 \cdots \text{F}_8 = 1.97 \text{ \AA}$.

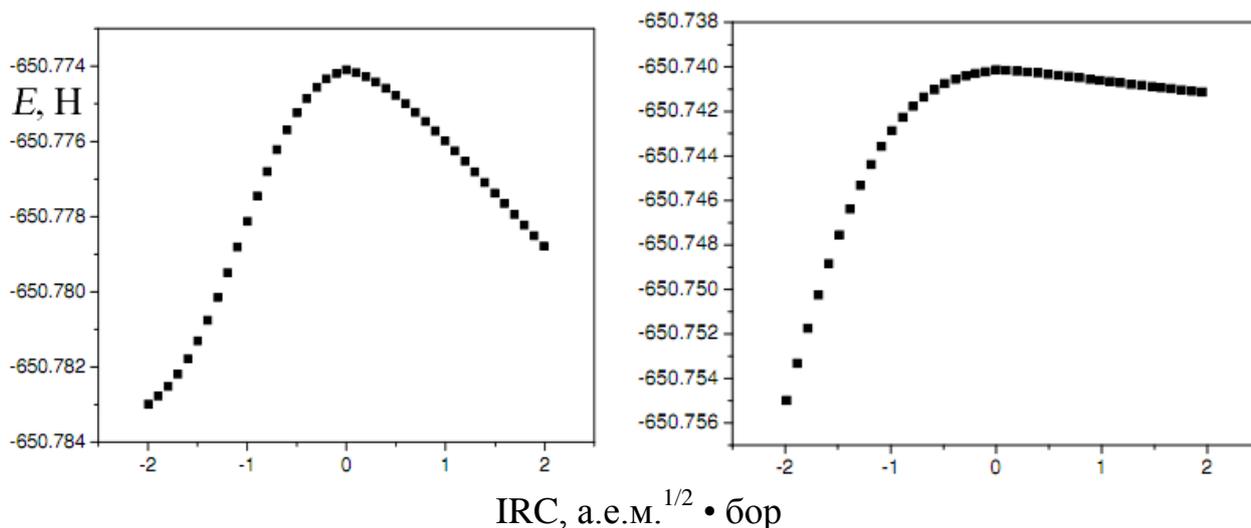


Рис. 25. Ход внутренней координаты реакции в процессе распада (6.11) через переходное состояние TS1 (слева) и при элиминировании атома фтора в процессе распада (6.12) через переходное состояние TS2.

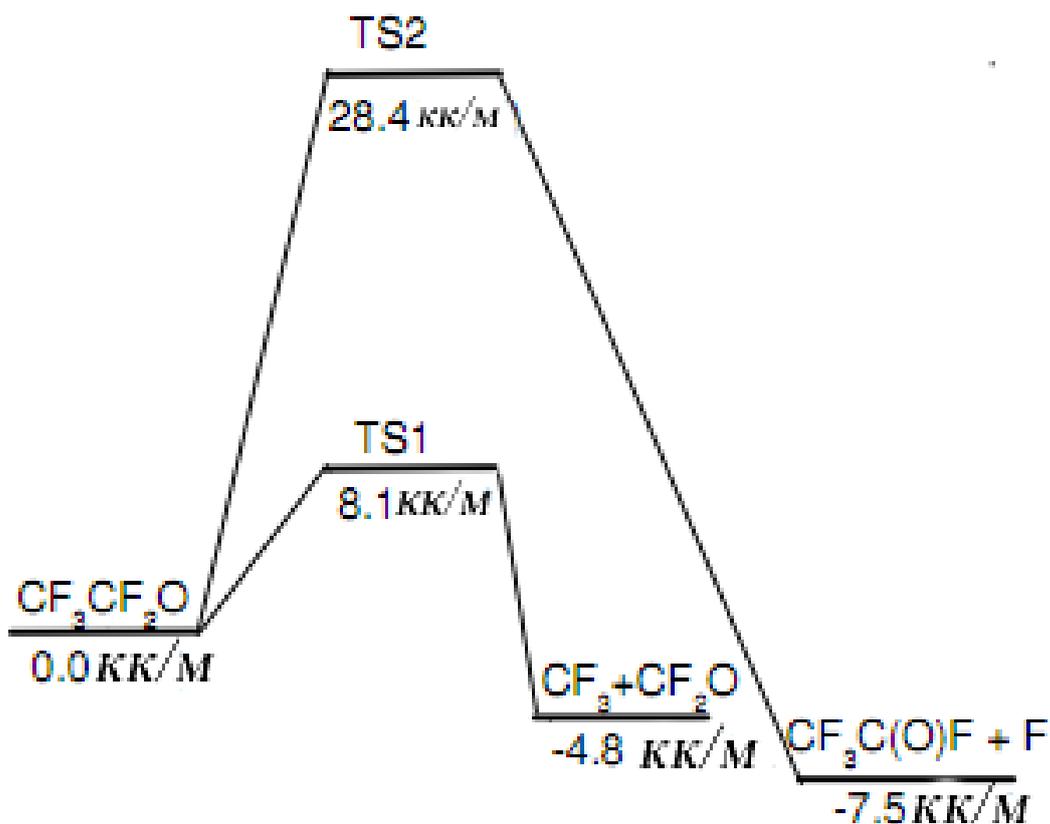


Рис. 26. Относительная диаграмма изменения энергии в особых точках обоих каналов распада (6.11) и (6.12) в режиме расчета G2(MP2) на геометрии частиц, оптимизированных в режиме DFT/B3LYP/6-311++G(d,p), ккал/моль.

6.2.1.4. HCFC-123

Упомянем также, что аналогичными методами были рассчитаны также фреоны HCFC-123 и HCFC-141b.

Фреон 1,1,1-трифторо-2,2-дихлорэтан / HCFC-123 используется как чистящее средство в электронике, в качестве пенообразующего при тушении пожаров и как хладагент в установках кондиционирования вместо CFC-11 и CFC-12 (табл. 29).

Схемы деградации HCFC-123 в тропосфере до галоалкокси радикала $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{O}^\bullet$ аналогичны распадам других этаноподобных фреонов, рассмотренных выше (рис. 27).

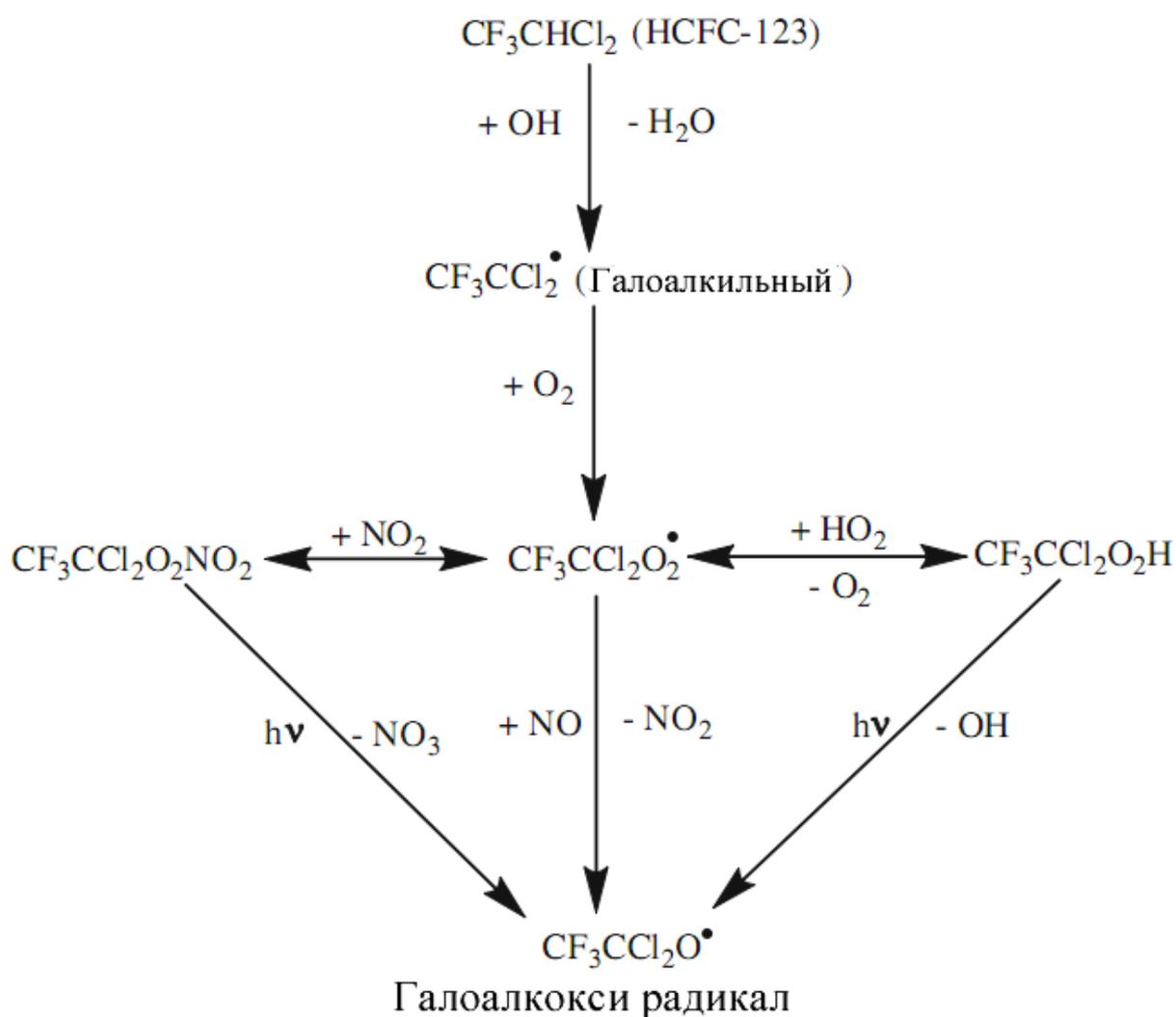


Рис. 27. Механизм деградации HCFC-123 в тропосфере.

Термолиз подобных галоалкокси радикалов уже рассчитывался ранее [136, 138 – 140]. Более детальное исследование двух каналов распада радикала $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{O}^\bullet$ по связи C–C



и с элиминированием атома хлора



проведено в [141] теми же расчетными методами, что и в предыдущем рассмотрении (§ 6.2.1.3).

Оптимизированные геометрии исходного радикала $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{O}^\bullet$, продуктов распада по каналам (6.13) и (6.14) и соответствующих переходных состояний TS1 и TS2 показаны на рис. 28, вслед за которым дается относительная диаграмма изменения энергии в особых точках обоих каналов распада, из которой следует, что доминирующим процессом распада $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{O}^\bullet$ является канал с выделением свободного атома хлора, который и инициирует распад молекул озона.

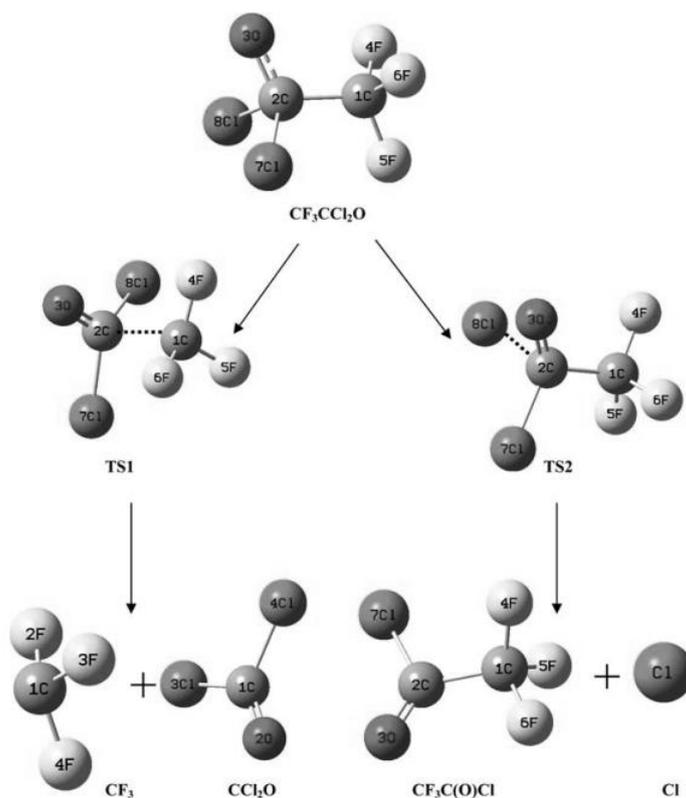


Рис. 28. Оптимизированные геометрии исходного радикала $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{O}^\bullet$, продуктов распада по каналам (6.13) и (6.14) и соответствующих переходных состояний TS1 и TS2, полученные методом DFT/B3LYP/6-311/G(d,p).

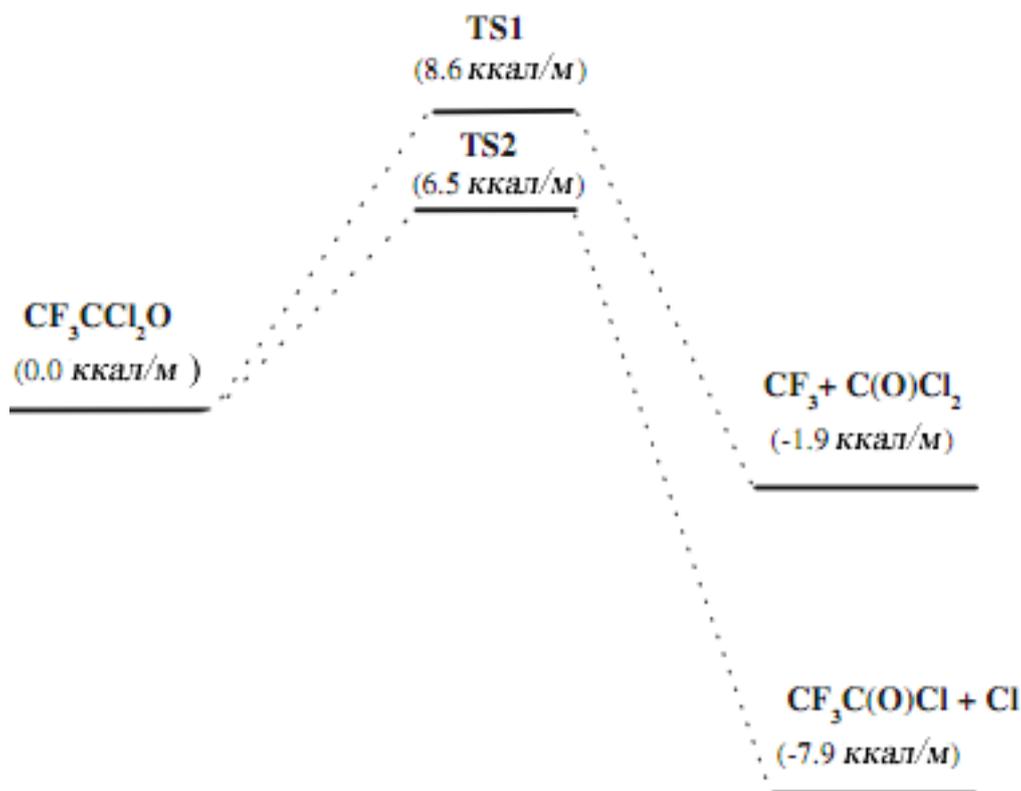


Рис. 29. Относительная диаграмма изменения энергии в особых точках обоих каналов распада (6.13) и (6.14) в режиме расчета G2M(CC,MP2) на геометрии частиц, оптимизированных в режиме DFT/B3LYP/6-311/G(d,p), ккал/моль.

6.2.1.5. HCFC-141b

Фреон 1,1-дихлоро-1-фторэтан / HCFC-141b используется как подходящая замена CFC-11 и CFC-113 – наиболее широко используемых CFC в промышленности в качестве чистящих и пенообразующих реагентов, в частности, при пенной полиуретановой защите (табл. 29).

В стратосфере основной причиной исчезновения HCFC-141b является фотолиз CH_3CFCl_2 с дальнейшим взаимодействием продуктов распада с кислородом. Согласно фотолитическим и масс-спектрометрическим данным [142], фотодиссоциация происходит в основном по связи C–Cl согласно реакции



Образовавшийся галоалкильный радикал вступает в реакцию с атмосферным молекулярным кислородом с образованием пероксирадикала



димеризация которого возвращает молекулу кислорода с образованием галоалоксирадикала



Квантовохимически рассчитаны следующие наиболее вероятные реакции распада галоалоксирадикала $\text{CH}_3\text{CFCIO}^\bullet$ с разрывом связи С–С и с выделением атомарных хлора и водорода [143]:



Оказалось, что реакция (6.20) эндотермическая ($\Delta H_{298}^0 = 38.29$ ккал/моль) и поэтому она менее вероятна по сравнению с экзотермическими реакциями (6.18) и (6.19), для которых энтальпии равны соответственно -4.29 и -19.85 ккал/моль. На это указывают также изменения свободной энергии: для реакции (6.20) $\Delta G_{298}^0 = 31.55$ ккал/моль, а для (6.18) и (6.19) $\Delta G_{298}^0 = -15.54$ и $\Delta G_{298}^0 = -28.79$ ккал/моль, соответственно. Поэтому вероятными каналами распада остаются реакции (6.18) и (6.19).

Оптимизированные геометрии исходного радикала $\text{CH}_3\text{CFCIO}^\bullet$, продуктов распада по каналам (6.18) и (6.19) и соответствующих переходных состояний TS1 и TS2 показаны на рис. 30, вслед за которым дается относительная диаграмма изменения энергии в особых точках обоих каналов распада, из которой следует, что доминирующим процессом распада $\text{CH}_3\text{CFCIO}^\bullet$ является канал с выделением свободного атома хлора, который и инициирует разложение молекул озона.

Доминирование реакции распада (6.19) с выделением атомарного хлора по сравнению с реакцией распада по связи С–С (6.18) следует из того факта, что высота барьера в первом случае составляет всего 3.6 ккал/моль, тогда как в канале (6.18) барьер в 10.0 ккал/моль в три раза больше. Константы скоростей реакций выделения свободного хлора и распада по связи С–С составляют соответственно 2.9×10^8 и $4.3 \times 10^5 \text{ с}^{-1}$ при 298 К и давлении в 1 атм.

6.2.1.6. HFE

В заключение отметим, что многочисленные исследования HFC и HCFC в качестве замены CFC показывают их все же недостаточную эффективность на

практике. На замену им приходят HFE (HydroFluoroEthers) [144 – 146]. Отсутствие атомов хлора в HFE служит гарантией того, что такие фторсодержащие эфиры характеризуются пренебрежимо малыми значениями ODP и не окажут влияния на стратосферный озон. Высокоточные расчеты тропосферной деградации различных HFE можно найти в [147 – 150].

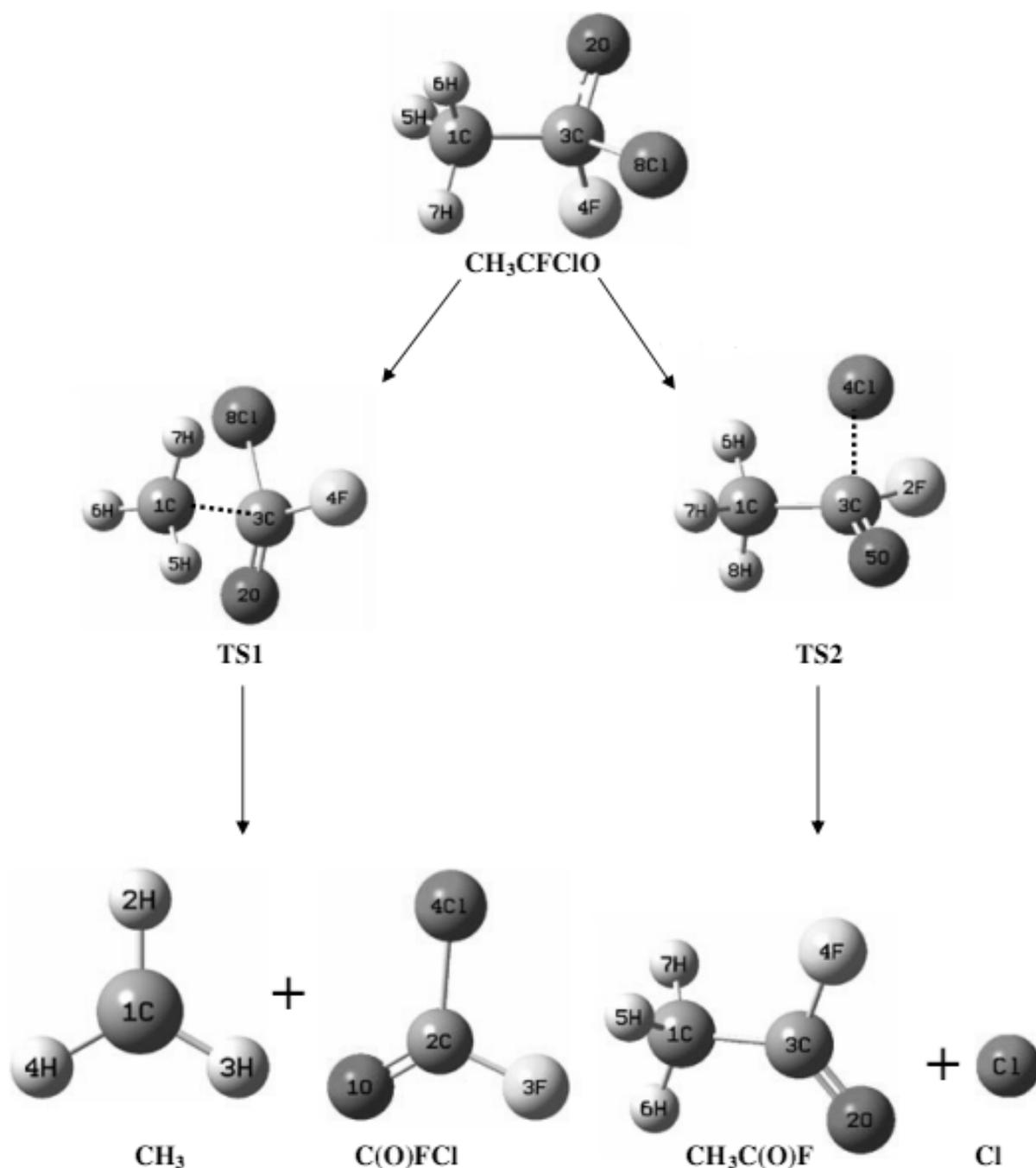


Рис. 30. Оптимизированные геометрии исходного радикала $\text{CH}_3\text{CFCIO}^\bullet$, продуктов распада по каналам (6.18) и (6.19) и соответствующих переходных состояний TS1 и TS2, полученные методом UMP2(full)/6-311/G(d,p).

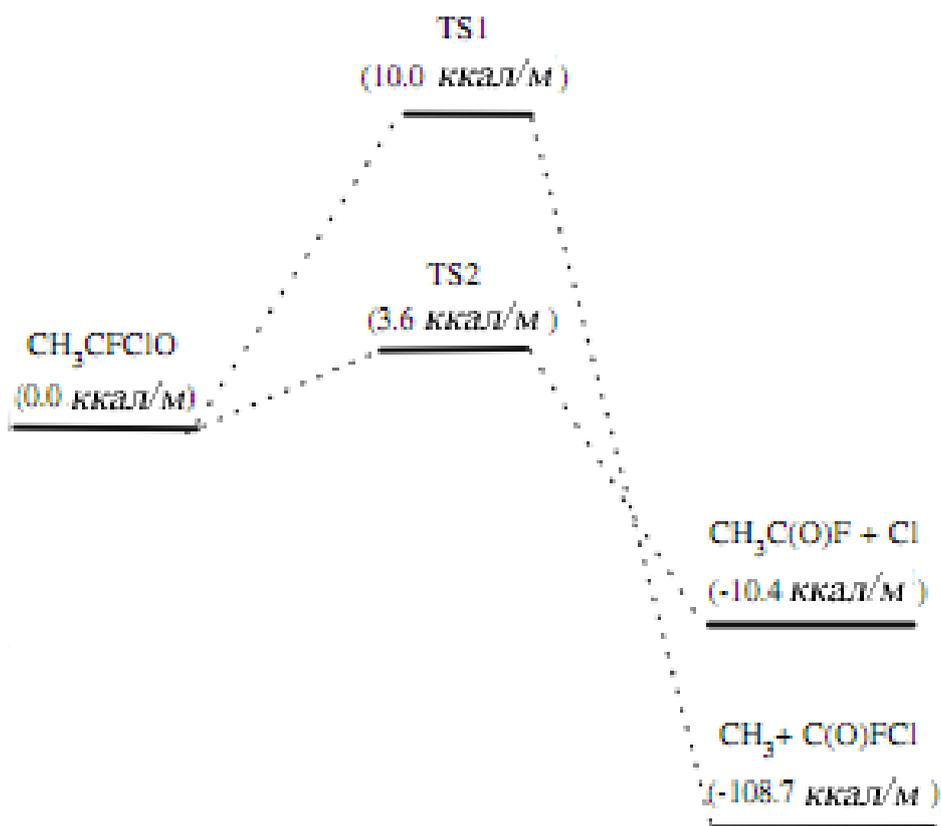


Рис. 31. Относительная диаграмма изменения энергии в особых точках обоих каналов распада (6.18) и (6.19) в режиме расчета G2(MP2) на геометрии частиц, оптимизированных в режиме UMP2(full)/6-311/G(d,p), ккал/моль.

6.3. Корпускулярные модели

В составе первичных космических лучей, достигающих земной атмосферы, около 1% составляют одиночные электроны, около 90% – протоны, около 9% – α -частицы и приблизительно 1% составляют ядра более тяжелых элементов [151].

6.3.1. Модель реакции электронов космического происхождения

Фрагментация молекул электронным ударом, в том числе фреонов, достаточно хорошо изучена [152 – 162]. Еще Илленбергер *et al* [154, 155] показали, что при электронном ударе (< 10 эВ) наблюдается диссоциативное прилипание электрона (dissociative electron attachment/DEA) с дальнейшим распадом активированного комплекса на фреоновый свободный радикал и отрицательно заряженный ион хлора, например,



Измеренное поперечное сечение этого процесса в газовой фазе оказалось на четыре порядка выше сечения фотодиссоциации [154, 155]. Немедленно этот ДЕА-процесс стали рассматривать как потенциальный механизм, ответственный за истощение озонового слоя [163, 164].

Лю и Мэди в 1999 г. обнаружили, что выход Cl^- в (6.21) существенно возрастает, если молекулы фреона адсорбированы такой полярной средой как H_2O , а процесс (6.21) переписали в виде [165, 166]:



Именно в облаках полярных областей стратосферы имеются мельчайшие частицы льда в отличие от обычных атмосферных облаков, которые и обуславливают процессы (6.22). Ионы Cl^- десорбируются с частиц льда и участвуют в реакциях типа



с образованием атомарного хлора, который собственно и разрушает озоновый слой. Опираясь на эти факты, Лю для объяснения истощения озонового слоя в полярных областях предложил модель реакции электронов космического происхождения (cosmic-ray-driven electron reaction model/CRE) [167, 168], а позже даже обобщил ее применительно к проблеме глобального изменения климата Земли [169 – 171].

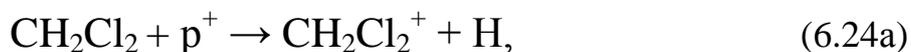
Впоследствии модель CRE подверглась весьма обоснованной и жесткой критике, особенно в связи с проблемой глобального изменения климата [172 – 174].

6.3.2. Модель реакции протонов космического происхождения

Учитывая, что космическое излучение, достигающее Земли, состоит преимущественно из протонов [151], естественно предположить важную роль космических протонов в разрушении озонового слоя в том, однако, случае если протоны при столкновении с молекулами фреонов фрагментируют их с выделением атомов Cl .

Известны два экспериментальных исследования ионизации и фрагментации молекул фреона-12 $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ в результате столкновения с протонами [175, 176]. Использовались протонные пучки с энергией 10 кэВ и

1 МэВ [175], а в работе [176] протонные пучки характеризовались энергией в области 0.2 – 2.0 МэВ. При столкновении с протонами молекулы фреонов ионизируются, а образующиеся таким образом фреоновые катион-радикалы затем фрагментируются, причем преимущественным каналом распада оказывается канал с образованием именно атомарного хлора [175, 176]:



На рис. 32 показаны масс-спектры протонного удара CH_2Cl_2 при трех разных энергиях протонного пучка, иллюстрирующие преимущественный канал распада с образованием иона CH_2Cl^+ и соответственно атома хлора.

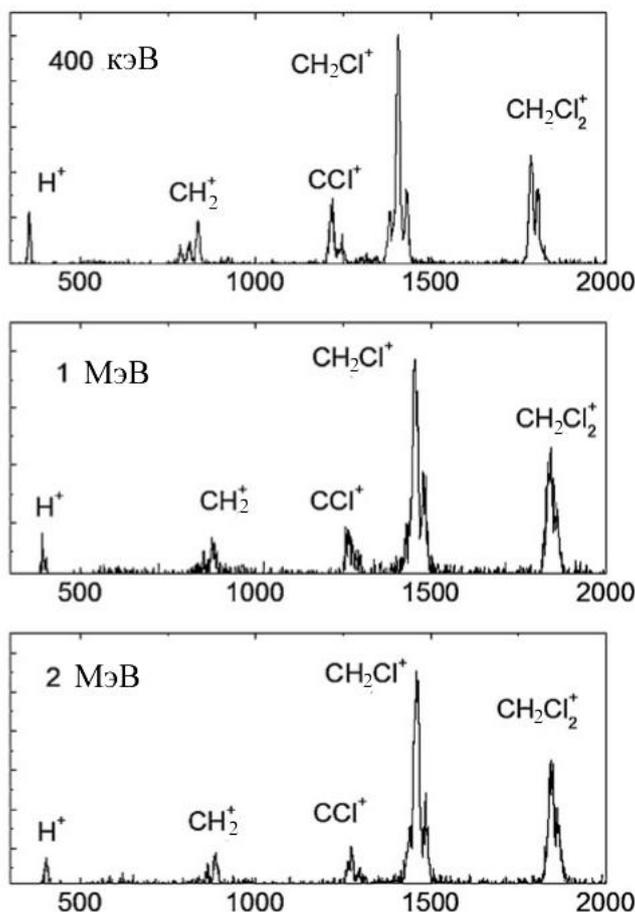


Рис. 32. Масс-спектры протонного удара CH_2Cl_2 при трех разных энергиях протонного пучка, усл. ед. [176].

Дополнительным аргументом в пользу предлагаемой модели реакции протонов космического происхождения (РПКП) разрушения озонового слоя могут служить следующие результаты достаточно точного

квантовохимического расчета катион-радикалов фреонов CF_3Cl^+ , CF_2Cl_2^+ , CFCl_3^+ и CCl_4^+ [177]. На рис. 33 демонстрируется уход атома хлора при распаде перечисленных фреоновых катион-радикалов, а на рис. 34 контролируется стремление заряда на уходящем атоме хлора к нулю по мере удаления его от атома углерода.

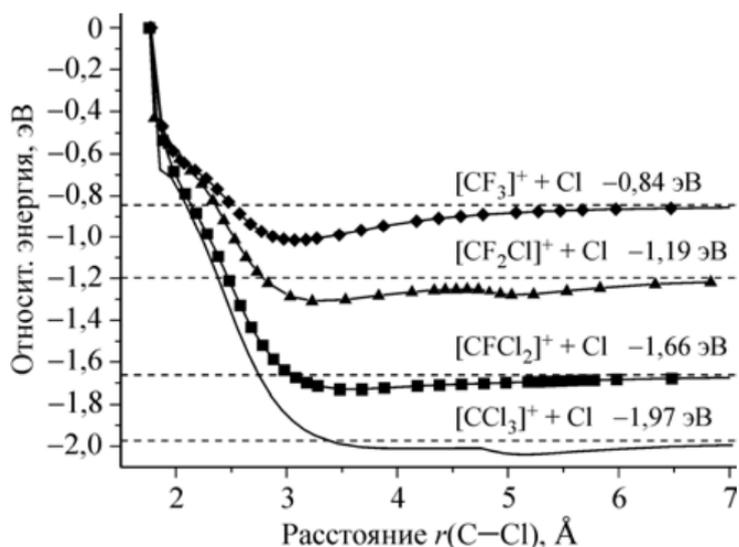


Рис. 33. Зависимость энергии вдоль пути преимущественного распада фреоновых катион-радикалов CF_3Cl^+ , CF_2Cl_2^+ , CFCl_3^+ и CCl_4^+ , образующихся при столкновении соответствующих исходных фреонов с протонами [177].

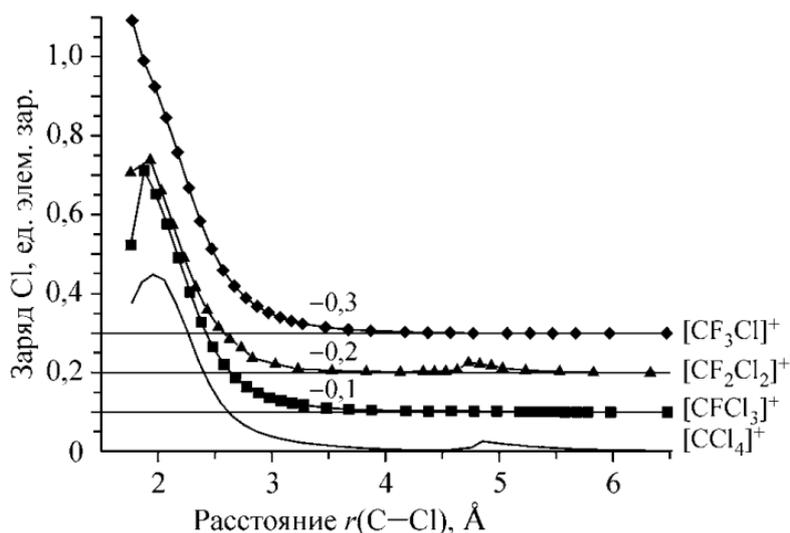


Рис. 34. Зависимость заряда уходящего атома хлора от расстояния его до атома углерода при распаде фреоновых катион-радикалов CF_3Cl^+ , CF_2Cl_2^+ , CFCl_3^+ и CCl_4^+ , образующихся при столкновении соответствующих исходных фреонов с протонами. Кривые для CFCl_3^+ , CF_2Cl_2^+ и CF_3Cl^+ надлежит сдвинуть на 0.1, 0.2 и 0.3 единицы вниз, соответственно [177].

Время покажет, насколько модель РПКП окажется полезной для объяснения периодических явлений истощения озонового слоя Земли.

Приложения

Рассчитанные нами значения T_c для всех 35 фреонов метанового ряда приведены в табл. 11, значения P_c – в табл. 16 и значения V_c – в табл. 20.

Далее, как и прежде, атому Н соответствует ключ 0, F – 1, Cl – 2, Br – 3.

Таблица П-1

Прогнозируемые значения T_c для всех 210 этановых фреонов, К

№	Ключ	[4]	[6]	№	Ключ	[4]	[6]
1	000-000	319.49	316.58	2	000-001	384.84	384.42
3	000-002	445.74	445.61	4	000-003	475.91	482.23
5	000-011	384.49	386.43	6	000-012	444.65	446.64
7	000-013	477.23	484.40	8	000-022	510.83	512.73
9	000-023	546.73	554.18	10	000-033	584.31	597.93
11	000-111	347.42	350.03	12	000-112	403.19	406.28
13	000-113	435.11	442.39	14	000-122	464.47	467.98
15	000-123	499.59	507.60	16	000-133	536.48	549.46
17	000-222	531.83	535.66	18	000-223	570.47	579.13
19	000-233	611.05	625.05	20	000-333	653.66	673.57
21	001-001	433.73	433.95	22	001-002	499.72	499.31
23	001-003	533.18	539.24	24	001-011	421.38	421.68
25	001-012	485.02	485.19	26	001-013	520.06	525.31
27	001-022	555.01	554.87	28	001-023	593.60	598.92
29	001-033	634.05	645.42	30	001-111	375.02	375.26
31	001-112	433.38	433.87	32	001-113	467.15	471.68
33	001-122	497.52	498.15	34	001-123	534.66	539.63
35	001-133	573.68	583.46	36	001-222	568.00	568.65
37	001-223	608.84	614.15	38	001-233	651.76	662.23
39	001-333	696.86	713.04	40	002-002	572.42	571.09
41	002-003	609.30	614.95	42	002-011	485.90	485.69
43	002-012	556.00	555.43	44	002-013	594.61	599.50
45	002-022	633.09	631.96	46	002-023	675.61	680.33
47	002-033	720.18	731.41	48	002-111	434.71	434.63
49	002-112	498.99	498.99	50	002-113	536.19	540.51
51	002-122	569.63	569.58	52	002-123	610.53	615.12
53	002-133	653.52	663.25	54	002-222	647.25	646.99
55	002-223	692.23	696.95	56	002-233	739.51	749.75
57	002-333	789.18	805.54	58	003-003	647.88	661.21
59	003-011	519.15	525.08	60	003-012	592.58	598.67
61	003-013	633.01	645.16	62	003-022	673.34	679.41
63	003-023	717.87	730.44	64	003-033	764.53	784.32

№	Ключ	[4]	[6]	№	Ключ	[4]	[6]
65	003-111	465.77	471.34	66	003-112	533.13	539.25
67	003-113	572.10	583.06	68	003-122	607.16	613.73
69	003-123	650.01	661.79	70	003-133	695.04	712.58
71	003-222	688.50	695.42	72	003-223	735.63	748.14
73	003-233	785.15	803.85	74	003-333	837.19	862.72
75	011-011	402.79	402.28	76	011-012	464.44	463.81
77	011-013	498.70	502.86	78	011-022	532.25	531.33
79	011-023	569.97	574.18	80	011-033	609.52	619.44
81	011-111	354.05	352.97	82	011-112	410.27	409.38
83	011-113	442.98	445.87	84	011-122	472.04	471.23
85	011-123	508.01	511.26	86	011-133	545.82	553.56
87	011-222	539.91	539.07	88	011-223	579.47	582.97
89	011-233	621.04	629.37	90	011-333	664.74	678.40
91	012-012	532.26	531.33	92	012-013	569.95	574.18
93	012-022	606.84	635.42	94	012-023	648.34	652.45
95	012-033	691.85	702.11	96	012-111	410.77	409.66
97	012-112	472.60	471.55	98	012-113	508.58	511.59
99	012-122	540.54	539.42	100	012-123	580.10	583.34
101	012-133	621.69	629.75	102	012-222	615.18	613.85
103	012-223	658.69	662.02	104	012-233	704.42	712.93
105	012-333	752.49	766.74	106	013-013	609.54	619.44
107	013-022	648.30	652.44	108	013-023	691.88	702.11
109	013-033	737.58	754.56	110	013-111	442.47	445.74
111	013-112	507.43	511.11	112	013-113	545.23	553.41
113	013-122	578.82	582.81	114	013-123	620.39	629.20
115	013-133	664.08	678.23	116	013-222	657.25	661.44
117	013-223	702.96	712.32	118	013-233	751.01	766.10
119	013-333	801.50	822.94	120	022-022	688.86	686.71
121	022-023	734.51	738.31	122	022-033	782.38	792.81
123	022-111	473.13	471.86	124	022-112	541.13	539.76
125	022-113	586.71	583.69	126	022-122	615.85	614.23
127	022-123	659.37	662.42	128	022-133	705.11	713.34
129	022-222	697.94	695.90	130	022-223	745.79	748.75
131	022-233	796.09	804.61	132	022-333	848.96	863.65
133	023-023	782.46	792.82	134	023-033	832.73	850.38
135	023-111	508.03	511.45	136	023-112	579.48	583.18
137	023-113	621.06	629.59	138	023-122	657.99	661.85
139	023-123	703.71	712.75	140	023-133	751.77	766.55
141	023-222	744.26	748.12	142	023-223	794.53	803.95
143	023-233	847.38	862.96	144	023-333	902.92	925.33

№	Ключ	[4]	[6]	№	Ключ	[4]	[6]
145	033-033	885.53	911.17	146	033-111	544.62	553.25
147	033-112	619.70	629.03	148	033-113	663.38	678.05
149	033-122	702.19	712.14	150	033-123	750.23	765.91
151	033-133	800.71	822.74	152	033-222	792.83	803.27
153	033-223	845.65	862.25	154	033-233	901.17	924.59
155	033-333	959.52	990.46	156	111-111	307.01	305.01
157	111-112	358.53	356.75	158	111-113	388.62	390.28
159	111-122	415.134	413.48	160	111-123	448.22	450.26
161	111-133	483.00	489.13	162	111-222	477.32	475.70
163	111-223	513.70	516.04	164	111-233	551.94	558.67
165	111-333	592.15	603.73	166	112-112	415.14	413.49
167	112-113	448.21	450.26	168	112-122	477.34	475.71
169	112-123	513.70	516.04	170	112-133	551.92	558.67
171	112-222	545.68	543.94	172	112-223	585.66	588.17
173	112-233	627.68	634.93	174	112-333	671.86	684.35
175	113-113	483.01	489.13	176	113-122	513.68	516.03
177	113-123	551.94	558.67	178	113-133	592.17	603.73
179	113-222	585.61	588.16	180	113-223	627.68	634.93
181	113-233	671.91	684.35	182	113-333	718.41	736.59
183	122-122	545.69	543.94	184	122-123	585.64	588.17
185	122-133	627.65	634.92	186	122-222	620.78	618.76
187	122-223	664.71	667.28	188	122-233	710.90	718.56
189	122-333	759.45	772.75	190	123-123	627.69	634.93
191	123-133	671.90	684.35	192	123-222	664.69	667.27
193	123-223	710.92	718.56	194	123-233	759.53	772.77
195	123-333	810.63	830.06	196	133-133	718.42	736.60
197	133-222	710.84	718.54	198	133-223	759.50	772.76
199	133-233	810.66	830.06	200	133-333	864.43	892.63
201	222-222	703.30	700.82	202	222-223	751.57	754.03
203	222-233	802.32	810.26	204	222-333	855.67	869.70
205	223-223	802.38	810.27	206	223-233	855.79	869.72
207	223-333	911.95	932.55	208	233-233	912.01	932.56
209	233-333	971.11	998.98	210	333-333	1033.30	1069.20

Таблица П-2

Прогнозируемые значения T_c для всех 2100 пропановых фреонов, К

№	Ключ	[4]	[6]	№	Ключ	[4]	[6]
1	000-00-000	396.87	399.77	2	000-00-001	427.74	430.83
3	000-00-002	474.08	477.39	4	000-00-003	497.76	503.38
5	000-00-011	416.90	420.81	6	000-00-012	461.41	465.56
7	000-00-013	486.02	491.96	8	000-00-022	510.35	514.78
9	000-00-023	537.45	543.84	10	000-00-033	565.86	574.43
11	000-00-111	383.21	388.02	12	000-00-112	423.92	429.05
13	000-00-113	447.54	454.08	14	000-00-122	468.65	474.13
15	000-00-123	494.62	501.65	16	000-00-133	521.91	530.66
17	000-00-222	517.80	523.65	18	000-00-223	546.36	553.90
19	000-00-233	576.38	585.81	20	000-00-333	607.91	619.44
21	000-01-000	451.43	453.57	22	000-01-001	474.56	475.70
23	000-01-002	525.47	526.59	24	000-01-003	551.97	555.42
25	000-01-011	456.45	457.87	26	000-01-012	504.80	506.20
27	000-01-013	531.83	534.96	28	000-01-022	557.96	559.34
29	000-01-023	587.72	590.98	30	000-01-033	618.92	624.30
31	000-01-111	416.21	418.41	32	000-01-112	460.12	462.36
33	000-01-113	485.77	489.33	34	000-01-122	508.36	510.65
35	000-01-123	536.56	540.29	36	000-01-133	566.21	571.55
37	000-01-222	561.36	563.68	38	000-01-223	592.36	596.27
39	000-01-233	624.97	630.63	40	000-01-333	659.24	666.87
41	000-02-000	500.71	503.05	42	000-02-001	526.00	527.18
43	000-02-002	582.11	583.28	44	000-02-003	611.34	615.07
45	000-02-011	505.91	507.37	46	000-02-012	559.20	560.64
47	000-02-013	588.99	592.33	48	000-02-022	617.78	619.20
49	000-02-023	650.58	654.08	50	000-02-033	684.98	690.81
51	000-02-111	461.49	463.80	52	000-02-112	509.87	512.23
53	000-02-113	538.14	541.95	54	000-02-122	563.03	565.43
55	000-02-123	594.11	598.10	56	000-02-133	626.79	632.55
57	000-02-222	621.43	623.87	58	000-02-223	655.60	659.78
59	000-02-233	691.53	697.65	60	000-02-333	729.30	737.58
61	000-03-000	524.90	529.97	62	000-03-001	551.71	555.57
63	000-03-002	610.43	614.55	64	000-03-003	641.00	647.97
65	000-03-011	530.89	534.89	66	000-03-012	586.67	590.90
67	000-03-013	617.85	624.23	68	000-03-022	648.00	652.48
69	000-03-023	682.32	689.15	70	000-03-033	718.32	727.77
71	000-03-111	484.50	489.14	72	000-03-112	535.16	540.08
73	000-03-113	564.75	571.33	74	000-03-122	590.82	596.03
75	000-03-123	623.35	630.39	76	000-03-133	657.56	666.62

№	Ключ	[4]	[6]	№	Ключ	[4]	[6]
77	000-03-222	651.97	657.50	78	000-03-223	687.74	695.26
79	000-03-233	725.35	735.08	80	000-03-333	764.89	777.08
81	000-11-000	452.48	455.10	82	000-11-001	469.81	470.80
83	000-11-002	520.14	521.07	84	000-11-003	546.60	549.78
85	000-11-011	448.73	449.62	86	000-11-012	496.25	497.06
87	000-11-013	522.97	525.41	88	000-11-022	548.49	549.21
89	000-11-023	577.90	580.40	90	000-11-033	608.75	613.26
91	000-11-111	407.29	408.76	92	000-11-112	450.28	451.71
93	000-11-113	475.48	478.15	94	000-11-122	497.50	498.89
95	000-11-123	525.22	527.95	96	000-11-133	554.36	558.60
97	000-11-222	549.39	550.71	98	000-11-223	579.85	582.65
99	000-11-233	611.89	616.33	100	000-11-333	645.58	651.86
101	000-12-000	500.88	503.67	102	000-12-001	519.82	520.79
103	000-12-002	575.20	576.12	104	000-12-003	604.33	607.71
105	000-12-011	496.55	497.39	106	000-12-012	548.83	549.59
107	000-12-013	578.23	580.78	108	000-12-022	606.31	606.96
109	000-12-023	638.68	641.29	110	000-12-033	672.63	677.44
111	000-12-111	450.90	452.37	112	000-12-112	498.20	499.63
113	000-12-113	525.94	528.72	114	000-12-122	550.16	551.53
115	000-12-123	580.65	583.50	116	000-12-133	612.72	617.22
117	000-12-222	607.24	608.55	118	000-12-223	640.77	643.68
119	000-12-233	676.02	680.75	120	000-12-333	713.08	719.84
121	000-13-000	527.06	531.91	122	000-13-001	547.14	550.07
123	000-13-002	603.29	608.36	124	000-13-003	635.86	641.64
125	000-13-011	522.82	525.50	126	000-13-012	577.72	580.49
127	000-13-013	608.59	613.36	128	000-13-022	638.09	640.94
129	000-13-023	672.06	677.11	130	000-13-033	707.71	715.20
131	000-13-111	474.95	478.11	132	000-13-112	524.62	527.90
133	000-13-113	553.75	558.55	134	000-13-122	579.19	582.60
135	000-13-123	611.22	616.28	136	000-13-133	644.89	651.81
137	000-13-222	639.15	642.68	138	000-13-223	674.35	679.70
139	000-13-233	711.37	718.75	140	000-13-333	750.29	759.93
141	000-22-000	554.13	557.12	142	000-22-001	574.84	575.79
143	000-22-002	635.78	636.66	144	000-22-003	667.83	671.43
145	000-22-011	549.14	549.94	146	000-22-012	606.67	607.36
147	000-22-013	639.02	641.69	148	000-22-022	669.92	670.49
149	000-22-023	705.53	708.26	150	000-22-033	742.89	748.04
151	000-22-111	498.88	500.35	152	000-22-112	550.91	552.33
153	000-22-113	581.43	584.33	154	000-22-122	608.08	609.43
155	000-22-123	641.63	644.61	156	000-22-133	676.91	681.71

№	Ключ	[4]	[6]	№	Ключ	[4]	[6]
157	000-22-222	670.88	672.16	158	000-22-223	707.76	710.81
159	000-22-233	746.55	751.58	160	000-22-333	787.33	794.59
161	000-23-000	582.99	588.23	162	000-23-001	604.94	608.03
163	000-23-002	666.93	672.17	164	000-23-003	702.57	708.80
165	000-23-011	578.08	580.88	166	000-23-012	638.49	641.39
167	000-23-013	672.47	677.56	168	000-23-022	704.92	707.90
169	000-23-023	742.31	747.70	170	000-23-033	781.54	789.62
171	000-23-111	525.36	528.68	172	000-23-112	580.01	583.46
173	000-23-113	612.06	617.18	174	000-23-122	640.05	643.63
175	000-23-123	675.29	680.69	176	000-23-133	712.34	719.78
177	000-23-222	706.01	709.72	178	000-23-223	744.75	750.46
179	000-23-233	785.48	793.42	180	000-23-333	828.31	838.74
181	000-33-000	613.20	620.96	182	000-33-001	636.47	641.98
183	000-33-002	703.65	709.55	184	000-33-003	738.97	748.13
185	000-33-011	608.40	613.46	186	000-33-012	671.84	677.21
187	000-33-013	707.51	715.32	188	000-33-022	741.59	747.29
189	000-33-023	780.85	789.22	190	000-33-033	822.03	833.38
191	000-33-111	553.12	558.50	192	000-33-112	610.52	616.23
193	000-33-113	644.17	651.76	194	000-33-122	673.57	679.63
195	000-33-123	710.57	718.69	196	000-33-133	749.47	759.87
197	000-33-222	742.84	749.28	198	000-33-223	783.52	792.20
199	000-33-233	826.29	837.47	200	000-33-333	871.27	885.22
201	001-00-001	451.08	453.43	202	001-00-002	499.64	502.09
203	001-00-003	524.86	529.61	204	001-00-011	434.55	437.22
205	001-00-012	480.73	483.51	206	001-00-013	506.51	511.02
207	001-00-022	531.50	534.40	208	001-00-023	559.88	564.57
209	001-00-033	589.65	596.55	210	001-00-111	396.56	399,93
211	001-00-112	438.53	442.07	212	001-00-113	463.03	467.90
213	001-00-122	484.64	488.36	214	001-00-123	511.58	516.76
215	001-00-133	539.90	546.71	216	001-00-222	535.31	539.21
217	001-00-223	564.93	570.42	218	001-00-233	596.06	603.34
219	001-00-333	628.79	638.06	220	001-01-001	492.01	491.41
221	001-01-002	544.57	543.76	222	001-01-003	572.23	573.67
223	001-01-011	469.62	468.99	224	001-01-012	519.21	518.35
225	001-01-013	547.11	547.87	226	001-01-022	573.74	572.61
227	001-01-023	604.45	605.09	228	001-01-033	636.67	639.29
229	001-01-111	426.14	426.25	230	001-01-112	470.99	470.93
231	001-01-113	497.30	498.43	232	001-01-122	520.26	520.00
233	001-01-123	549.18	550.23	234	001-01-133	579.59	582.11
235	001-01-222	574.38	573.90	236	001-01-223	606.18	607.12

№	Ключ	[4]	[6]	№	Ключ	[4]	[6]
237	001-01-233	639.62	642.17	238	001-01-333	674.78	679.13
239	001-02-001	545.07	544.30	240	001-02-002	602.99	601.99
241	001-02-003	633.48	634.95	242	001-02-011	520.30	519.48
243	001-02-012	574.95	573.87	244	001-02-013	605.70	606.39
245	001-02-022	635.02	633.65	246	001-02-023	668.87	669.43
247	001-02-033	704.38	707.13	248	001-02-111	472.34	472.32
249	001-02-112	521.75	521.54	250	001-02-113	550.74	551.84
251	001-02-122	576.04	575.60	252	001-02-123	607.90	608.90
253	001-02-133	641.42	644.04	254	001-02-222	635.67	634.98
255	001-02-223	670.70	671.58	256	001-02-233	707.55	710.20
257	001-02-333	746.29	750.92	258	001-03-001	571.93	573.75
259	001-03-002	632.57	634.42	260	001-03-003	664.48	669.08
261	001-03-011	546.14	547.75	262	001-03-012	603.36	604.96
263	001-03-013	635.56	639.16	264	001-03-022	666.28	667.84
265	001-03-023	701.71	705.47	266	001-03-033	738.89	745.11
267	001-03-111	496.01	498.21	268	001-03-112	547.76	549.98
269	001-03-113	578.11	581.86	270	001-03-122	604.61	606.05
271	001-03-123	637.98	641.88	272	001-03-133	673.07	678.83
273	001-03-222	667.06	669.31	274	001-03-223	703.75	707.81
275	001-03-233	740.33	748.43	276	001-03-333	782.90	791.26
277	001-11-001	482.86	481.65	278	001-11-002	534.42	532.92
279	001-11-003	561.74	562.38	280	001-11-011	458.55	457.06
281	001-11-012	507.00	505.18	282	001-11-013	534.37	534.05
283	001-11-022	560.26	558.07	284	001-11-023	590.38	589.83
285	001-11-033	621.99	623.29	286	001-11-111	414.68	413.80
287	001-11-112	458.37	457.22	288	001-11-113	484.06	484.01
289	001-11-122	506.36	504.90	290	001-11-123	534.61	534.34
291	001-11-133	564.32	565.40	292	001-11-222	559.08	557.27
293	001-11-223	590.14	589.63	294	001-11-233	622.80	623.76
295	001-11-333	657.15	659.77	296	001-12-001	534.08	532.61
297	001-12-002	590.81	589.02	298	001-12-003	620.88	621.43
299	001-12-011	507.28	505.49	300	001-12-012	560.59	558.42
301	001-12-013	590.69	590.18	302	001-12-022	619.17	616.60
303	001-12-023	652.31	651.54	304	001-12-033	687.09	688.36
305	001-12-111	458.98	457.86	306	001-12-112	507.04	505.61
307	001-12-113	535.31	535.09	308	001-12-122	559.84	558.07
309	001-12-123	590.92	590.45	310	001-12-133	623.60	624.62
311	001-12-222	617.83	615.68	312	001-12-223	652.00	651.28
313	001-12-233	687.94	688.82	314	001-12-333	725.73	728.42
315	001-13-001	562.26	562.63	316	001-13-002	621.83	622.06

№	Ключ	[4]	[6]	№	Ключ	[4]	[6]
317	001-13-003	653.41	656.21	318	001-13-011	534.19	534.10
319	001-13-012	590.17	589.88	320	001-13-013	621.80	623.35
321	001-13-022	651.72	651.19	322	001-13-023	686.52	688.01
323	001-13-033	723.05	726.80	324	001-13-111	483.52	483.94
325	001-13-112	534.00	534.27	326	001-13-113	563.69	565.33
327	001-13-122	589.46	589.55	328	001-13-123	622.10	623.68
329	001-13-133	656.43	659.68	330	001-13-222	650.38	650.26
331	001-13-223	686.26	687.77	332	001-13-233	724.01	727.33
333	001-13-333	763.70	769.07	334	001-22-001	590.42	588.66
335	001-22-002	652.83	650.72	336	001-22-003	685.92	686.38
337	001-22-011	560.87	558.74	338	001-22-012	619.51	616.97
339	001-22-013	652.64	651.92	340	001-22-022	683.97	680.98
341	001-22-023	720.43	719.42	342	001-22-033	758.70	759.92
343	001-22-111	507.70	506.31	344	001-22-112	560.57	558.63
345	001-22-113	591.68	591.25	346	001-22-122	618.65	616.53
347	001-22-123	652.84	652.16	348	001-22-133	688.80	689.74
349	001-22-222	682.45	679.90	350	001-22-223	720.04	719.05
351	001-22-233	759.57	760.35	352	001-22-333	801.15	803.92
353	001-23-001	621.46	621.71	354	001-23-002	687.01	687.10
355	001-23-003	721.75	724.67	356	001-23-011	590.51	590.24
357	001-23-012	652.11	651.60	358	001-23-013	686.90	688.43
359	001-23-022	719.81	719.05	360	001-23-023	758.11	759.56
361	001-23-033	798.30	802.23	362	001-23-111	534.72	535.02
363	001-23-112	590.26	590.38	364	001-23-113	622.93	624.54
365	001-23-122	651.27	651.18	366	001-23-123	687.18	688.73
367	001-23-133	724.96	728.33	368	001-23-222	718.29	717.96
369	001-23-223	757.77	759.22	370	001-23-233	799.30	802.75
371	001-23-333	842.96	848.66	372	001-33-001	653.98	656.50
373	001-33-002	722.82	725.40	374	001-33-003	759.30	764.99
375	001-33-011	621.59	623.40	376	001-33-012	686.27	688.07
377	001-33-013	722.81	726.87	378	001-33-022	757.39	759.15
379	001-33-023	797.60	801.83	380	001-33-033	839.80	846.79
381	001-33-111	563.05	565.25	382	001-33-112	621.38	623.59
383	001-33-113	655.69	659.59	384	001-33-122	685.46	687.67
385	001-33-123	723.18	727.23	386	001-33-133	762.85	768.97
387	001-33-222	755.86	758.05	388	001-33-223	797.33	801.53
389	001-33-233	840.94	847.39	390	001-33-333	886.80	895.78
391	002-00-002	553.11	555.68	392	002-00-003	580.89	586.00
393	002-00-011	481.34	484.14	394	002-00-012	532.19	535.10
395	002-00-013	560.58	565.40	396	002-00-022	588.10	591.14

№	Ключ	[4]	[6]	№	Ключ	[4]	[6]
397	002-00-023	619.35	624.47	398	002-00-033	652.13	659.58
399	002-00-111	439.45	443.01	400	002-00-112	485.67	489.40
401	002-00-113	512.64	517.85	402	002-00-122	536.44	540.37
403	002-00-123	566.10	571.64	404	002-00-133	597.28	604.61
405	002-00-222	592.22	596.35	406	002-00-223	624.83	630.72
407	002-00-233	659.12	666.97	408	002-00-333	695.16	705.19
409	002-01-002	602.44	601.39	410	002-01-003	632.91	634.32
411	002-01-011	519.85	519.00	412	002-01-012	574.45	573.34
413	002-01-013	605.17	605.83	414	002-01-022	634.48	633.07
415	002-01-023	668.29	668.82	416	002-01-033	703.77	706.48
417	002-01-111	471.95	471.90	418	002-01-112	521.32	521.07
419	002-01-113	550.28	551.35	420	002-01-122	575.56	575.09
421	002-01-123	607.40	608.37	422	002-01-133	640.88	643.47
423	002-01-222	635.14	634.42	424	002-01-223	670.15	671.00
425	002-01-233	706.96	709.57	426	002-01-333	745.67	750.07
427	002-02-002	666.76	665.50	428	002-02-003	700.34	701.79
429	002-02-011	575.65	574.58	430	002-02-012	635.81	634.45
431	002-02-013	669.67	670.25	432	002-02-022	701.95	700.26
433	002-02-023	739.22	739.65	434	002-02-033	778.31	781.15
435	002-02-111	522.81	522.61	436	002-02-112	577.20	576.78
437	002-02-113	609.12	610.15	438	002-02-122	636.96	636.29
439	002-02-123	672.05	672.96	440	002-02-133	708.94	711.63
441	002-02-222	702.61	701.66	442	002-02-223	741.18	741.95
443	002-02-233	781.74	784.46	444	002-02-333	824.39	829.29
445	002-03-002	699.34	701.21	446	002-03-003	734.48	739.37
447	002-03-011	604.10	605.70	448	002-03-012	667.10	668.67
449	002-03-013	702.55	706.33	450	002-03-022	736.37	737.90
451	002-03-023	775.38	779.33	452	002-03-033	816.31	822.97
453	002-03-111	548.86	551.11	454	002-03-112	605.83	608.10
455	002-03-113	639.25	643.19	456	002-03-122	668.42	670.69
457	002-03-123	705.16	709.26	458	002-03-133	743.79	749.94
459	002-03-222	737.17	739.45	460	002-03-223	777.57	781.63
461	002-03-233	820.04	826.54	462	002-03-333	864.71	873.70
463	002-11-002	591.18	589.36	464	002-11-003	621.27	621.79
465	002-11-011	507.61	505.79	466	002-11-012	560.94	558.76
467	002-11-013	591.07	590.54	468	002-11-022	619.57	616.98
469	002-11-023	652.73	651.94	470	002-11-033	687.54	688.77
471	002-11-111	459.29	458.15	472	002-11-112	507.38	505.93
473	002-11-113	535.67	535.42	474	002-11-122	560.21	558.41
475	002-11-123	591.31	590.82	476	002-11-133	624.01	625.01

№	Ключ	[4]	[6]	№	Ключ	[4]	[6]
477	002-11-222	618.24	616.06	478	002-11-223	652.43	651.67
479	002-11-233	688.38	689.24	480	002-11-333	726.20	728.87
481	002-12-002	653.26	651.12	482	002-12-003	686.37	686.80
483	002-12-011	561.25	559.10	484	002-12-012	619.92	617.36
485	002-12-013	653.00	652.33	486	002-12-022	684.43	681.41
487	002-12-023	720.91	719.87	488	002-12-033	759.20	760.39
489	002-12-111	508.05	506.64	490	002-12-112	560.96	559.20
491	002-12-113	592.08	591.64	492	002-12-122	619.07	616.93
493	002-12-123	653.29	652.58	494	002-12-133	689.27	690.18
495	002-12-222	682.92	680.34	496	002-12-223	720.53	719.51
497	002-12-233	760.09	760.84	498	002-12-333	801.69	804.44
499	002-13-002	687.43	687.49	500	002-13-003	722.19	725.09
501	002-13-011	590.88	590.59	502	002-13-012	652.51	651.99
503	002-13-013	687.33	688.83	504	002-13-022	720.26	719.48
505	002-13-023	758.58	760.01	506	002-13-033	798.79	802.71
507	002-13-111	535.06	535.35	508	002-13-112	590.63	590.74
509	002-13-113	623.32	624.92	510	002-13-122	651.68	651.58
511	002-13-123	687.62	689.15	512	002-13-133	725.41	728.78
513	002-13-222	718.74	718.40	514	002-13-223	758.25	759.69
515	002-13-233	799.80	803.24	516	002-13-333	843.49	849.18
517	002-22-002	721.50	719.04	518	002-22-003	757.98	758.30
519	002-22-011	620.25	617.72	520	002-22-012	684.80	681.81
521	002-22-013	721.28	720.28	522	002-22-022	755.76	752.27
523	002-22-023	795.90	794.58	524	002-22-033	838.03	839.16
525	002-22-111	561.69	559.96	526	002-22-112	619.88	617.78
527	002-22-113	654.12	653.46	528	002-22-122	683.82	681.28
529	002-22-123	721.46	720.49	530	002-22-133	761.04	761.86
531	002-22-222	754.05	751.02	532	002-22-223	795.42	794.12
533	002-22-233	838.94	839.58	534	002-22-333	884.71	887.54
535	002-23-002	759.18	759.09	536	002-23-003	797.43	800.45
537	002-23-011	652.88	652.39	538	002-23-012	720.69	719.94
539	002-23-013	759.00	760.47	540	002-23-022	795.22	794.18
541	002-23-023	837.38	838.77	542	002-23-033	881.63	885.74
543	002-23-111	591.43	591.56	544	002-23-112	652.56	652.49
545	002-23-113	688.53	690.10	546	002-23-122	719.72	719.42
547	002-23-123	759.26	760.74	548	002-23-133	800.84	804.34
549	002-23-222	793.50	792.92	550	002-23-223	836.96	838.34
551	002-23-233	882.67	886.25	552	002-23-333	930.74	936.78
553	002-33-002	798.61	801.25	554	002-33-003	838.78	844.83
555	002-33-011	687.09	688.90	556	002-33-012	758.30	760.07

№	Ключ	[4]	[6]	№	Ключ	[4]	[6]
557	002-33-013	798.53	802.78	558	002-33-022	836.59	838.31
559	002-33-023	880.86	885.29	560	002-33-033	927.32	934.79
561	002-33-111	622.61	624.84	562	002-33-112	686.82	689.05
563	002-33-113	724.60	728.68	564	002-33-122	757.36	759.58
565	002-33-123	798.89	803.13	566	002-33-133	842.56	849.07
567	002-33-222	834.85	837.04	568	002-33-223	880.50	884.90
569	002-33-233	928.51	935.39	570	002-33-333	979.00	988.64
571	003-00-003	609.99	617.89	572	003-00-011	505.87	510.86
573	003-00-012	559.17	564.49	574	003-00-013	588.92	596.37
575	003-00-022	617.78	623.46	576	003-00-023	650.53	658.54
577	003-00-033	684.88	695.48	578	003-00-111	462.07	467.67
579	003-00-112	510.52	516.49	580	003-00-113	538.80	546.43
581	003-00-122	563.75	570.13	582	003-00-123	594.85	603.04
583	003-00-133	627.53	637.74	584	003-00-222	622.24	629.05
585	003-00-223	656.43	665.22	586	003-00-233	692.37	703.37
587	003-00-333	730.15	743.60	588	003-01-003	664.83	668.98
589	003-01-011	546.45	547.71	590	003-01-012	603.71	604.90
591	003-01-013	635.92	639.10	592	003-01-022	666.65	667.78
593	003-01-023	702.11	705.41	594	003-01-033	739.30	745.05
595	003-01-111	496.30	498.19	596	003-01-112	548.08	549.96
597	003-01-113	578.45	581.83	598	003-01-122	604.96	606.62
599	003-01-123	630.35	641.85	600	003-01-133	673.46	678.80
601	003-01-222	667.45	669.28	602	003-01-223	704.16	707.78
603	003-01-233	742.76	748.39	604	003-01-333	783.36	791.23
605	003-02-003	735.54	739.99	606	003-02-011	604.97	606.21
607	003-02-012	668.05	669.23	608	003-02-013	703.55	706.92
609	003-02-022	737.41	738.51	610	003-02-023	776.48	779.97
611	003-02-033	817.47	823.65	612	003-02-111	549.65	551.57
613	003-02-112	606.69	608.61	614	003-02-113	640.16	643.72
615	003-02-122	669.36	671.25	616	003-02-123	706.15	709.85
617	003-02-133	744.84	750.56	618	003-02-222	738.21	740.07
619	003-02-223	770.66	782.48	620	003-02-233	821.19	827.23
621	003-02-333	865.92	874.42	622	003-03-003	771.31	779.54
623	003-03-011	634.79	638.97	624	003-03-012	700.86	705.26
625	003-03-013	738.02	744.89	626	003-03-022	773.49	778.12
627	003-03-023	814.39	821.73	628	003-03-033	857.30	867.67
629	003-03-111	576.96	581.57	630	003-03-112	636.71	641.57
631	003-03-113	671.75	678.51	632	003-03-122	702.34	707.47
633	003-03-123	740.87	748.06	634	003-03-133	781.39	790.88
635	003-03-222	774.45	779.85	636	003-03-223	816.81	824.47

№	Ключ	[4]	[6]	№	Ключ	[4]	[6]
637	003-03-233	861.35	871.53	638	003-03-333	908.19	921.17
639	003-11-003	652.82	655.92	640	003-11-011	533.73	533.89
641	003-11-012	580.67	589.65	642	003-11-013	621.26	623.11
643	003-11-022	651.16	650.95	644	003-11-023	685.93	687.75
645	003-11-033	722.43	726.52	646	003-11-111	483.11	483.77
647	003-11-112	533.55	534.08	648	003-11-113	563.22	565.13
649	003-11-122	588.96	589.34	650	003-11-123	621.58	623.46
651	003-11-133	655.89	659.45	652	003-11-222	649.84	650.04
653	003-11-223	685.70	687.53	654	003-11-233	723.41	727.08
655	003-11-333	763.07	768.81	656	003-12-003	721.09	724.35
657	003-12-011	589.99	590.01	658	003-12-012	651.53	651.35
659	003-12-013	686.30	688.16	660	003-12-022	719.18	718.78
661	003-12-023	757.44	759.27	662	003-12-033	797.60	801.93
663	003-12-111	534.26	534.83	664	003-12-112	589.75	590.17
665	003-12-113	622.40	624.32	666	003-12-122	650.71	650.95
667	003-12-123	686.60	688.49	668	003-12-133	724.34	728.08
669	003-12-222	717.68	717.72	670	003-12-223	757.13	758.96
671	003-12-233	798.62	802.47	672	003-12-333	842.25	848.37
673	003-13-003	758.64	764.65	674	003-13-011	621.07	623.17
675	003-13-012	685.70	687.81	676	003-13-013	722.21	726.59
677	003-13-022	756.76	758.86	678	003-13-023	796.94	801.52
679	003-13-033	839.11	846.47	680	003-13-111	562.59	565.06
681	003-13-112	620.88	623.38	682	003-13-113	655.16	659.37
683	003-13-122	684.91	687.43	684	003-13-123	722.60	726.99
685	003-13-133	762.24	768.71	686	003-13-222	755.25	757.79
687	003-13-223	796.69	801.26	688	003-13-233	840.26	847.11
689	003-13-333	886.09	895.48	690	003-22-003	796.18	799.62
691	003-22-011	651.87	651.73	692	003-22-012	719.57	719.21
693	003-22-013	757.82	759.70	694	003-22-022	794.00	793.38
695	003-22-023	836.09	837.92	696	003-22-033	880.27	884.85
697	003-22-111	590.52	590.97	698	003-22-112	651.56	651.85
699	003-22-113	687.48	689.41	700	003-22-122	718.62	718.71
701	003-22-123	758.10	759.99	702	003-22-133	799.62	803.54
703	003-22-222	792.29	792.14	704	003-22-223	835.69	837.51
705	003-22-233	881.33	885.37	706	003-22-333	929.33	935.86
707	003-23-003	837.54	843.99	708	003-23-011	686.09	688.23
709	003-23-012	757.20	759.34	710	003-23-013	797.38	802.01
711	003-23-022	835.38	837.50	712	003-23-023	879.59	884.44
713	003-23-033	925.99	933.89	714	003-23-111	621,71	624.24
715	003-23-112	685.84	688.40	716	003-23-113	723.56	727.99

№	Ключ	[4]	[6]	№	Ключ	[4]	[6]
717	003-23-122	756.28	758.86	718	003-23-123	797.75	802.37
719	003-23-133	841.36	848.27	720	003-23-222	833.67	836.25
721	003-23-223	879.25	884.07	722	003-23-233	927.20	934.50
723	003-23-333	977.61	987.71	724	003-33-003	880.89	890.70
725	003-33-011	721.96	726.66	726	003-33-012	796.65	801.59
727	003-33-013	838.84	846.55	728	003-33-022	878.76	883.96
729	003-33-023	925.19	933.42	730	003-33-033	973.91	985.53
731	003-33-111	654.42	659.28	732	003-33-112	721.77	726.89
733	003-33-113	761.39	768.61	734	003-33-122	795.76	801.14
735	003-33-123	839.31	846.99	736	003-33-133	885.12	895.36
737	003-33-222	877.04	882.70	738	003-33-223	924.92	933.09
739	003-33-233	975.27	986.24	740	003-33-333	1028.23	1042.31
741	011-00-011	415.84	418.48	742	011-00-012	460.09	462.84
743	011-00-013	484.93	489.31	744	011-00-022	508.75	511.60
745	011-00-023	536.09	540.73	746	011-00-033	564.78	571.41
747	011-00-111	377.77	380.88	748	011-00-112	417.85	421.10
749	011-00-113	441.33	445.83	750	011-00-122	461.89	465.28
751	011-00-123	487.70	492.46	752	011-00-133	514.84	521.13
753	011-00-222	510.26	513.80	754	011-00-223	538.64	543.68
755	011-00-233	568.48	575.19	756	011-00-333	599.86	608.42
757	011-01-011	446.20	445.32	758	011-01-012	493.42	492.28
759	011-01-013	520.08	520.44	760	011-01-022	545.33	543.89
761	011-01-023	574.68	574.87	762	011-01-033	605.47	607.51
763	011-01-111	403.59	403.29	764	011-01-112	446.19	445.68
765	011-01-113	471.24	471.82	766	011-01-122	492.98	492.23
767	011-01-123	520.52	520.96	768	011-01-133	549.48	551.28
769	011-01-222	544.39	543.36	770	011-01-223	574.66	574.94
771	011-01-233	606.50	608.25	772	011-01-333	639.98	643.39
773	011-02-011	494.43	493.31	774	011-02-012	546.45	545.04
775	011-02-013	575.83	576.07	776	011-02-022	603.65	601.90
777	011-02-023	635.98	636.04	778	011-02-033	669.91	672.00
779	011-02-111	447.45	446.97	780	011-02-112	494.38	493.65
781	011-02-113	521.97	522.46	782	011-02-122	545.93	544.93
783	011-02-123	576.26	576.59	784	011-02-133	608.17	609.98
785	011-02-222	602.56	601.25	786	011-02-223	635.91	636.04
787	011-02-233	670.98	672.74	788	011-02-333	707.87	711.45
789	011-03-011	519.16	520.31	790	011-03-012	573.65	574.72
791	011-03-013	604.41	607.36	792	011-03-022	633.55	634.54
793	011-03-023	667.41	670.44	794	011-03-033	702.94	708.26
795	011-03-111	470.02	471.60	796	011-03-112	519.17	520.71

№	Ключ	[4]	[6]	№	Ключ	[4]	[6]
797	011-03-113	548.08	551.01	798	011-03-122	573.17	574.66
799	011-03-123	604.95	607.96	800	011-03-133	638.36	643.08
801	011-03-222	632.49	633.91	802	011-03-223	667.42	670.50
803	011-03-233	704.16	709.11	804	011-03-333	742.79	749.83
805	011-11-011	433.93	432.01	806	011-11-012	479.89	477.61
807	011-11-013	505.93	505.02	808	011-11-022	530.42	527.72
809	011-11-023	559.08	557.88	810	011-11-033	589.16	589.65
811	011-11-111	391.41	390.01	812	011-11-112	432.78	431.06
813	011-11-113	457.16	456.43	814	011-11-122	478.23	476.15
815	011-11-123	505.03	504.03	816	011-11-133	533.22	533.44
817	011-11-222	528.15	525.66	818	011-11-223	557.61	556.30
819	011-11-233	588.61	588.62	820	011-11-333	621.20	622.72
821	011-12-011	480.15	477.88	822	011-12-012	530.72	528.03
823	011-12-013	559.37	558.19	824	011-12-022	586.30	583.16
825	011-12-023	617.83	616.33	826	011-12-033	650.92	651.29
827	011-12-111	433.35	431.65	828	011-12-112	478.86	476.80
829	011-12-113	505.68	504.71	830	011-12-122	528.85	526.39
831	011-12-123	558.34	557.06	832	011-12-133	589.35	589.41
833	011-12-222	583.77	580.85	834	011-12-223	616.18	614.55
835	011-12-233	650.28	650.10	836	011-12-333	686.13	687.61
837	011-13-011	505.76	505.05	838	011-13-012	558.88	557.90
839	011-13-013	588.97	589.69	840	011-13-022	617.27	616.00
841	011-13-023	650.38	650.96	842	011-13-033	685.14	687.79
843	011-13-111	456.64	456.36	844	011-13-112	504.45	503.94
845	011-13-113	532.62	533.35	846	011-13-122	556.97	556.20
847	011-13-123	587.94	588.52	848	011-13-133	620.52	622.62
849	011-13-222	614.66	613.60	850	011-13-223	648.70	649.12
851	011-13-233	684.52	686.58	852	011-13-333	722.18	726.11
853	011-22-011	530.98	528.32	854	011-22-012	586.61	583.49
855	011-22-013	618.13	616.66	856	011-22-022	647.76	644.12
857	011-22-023	682.44	680.61	858	011-22-033	718.85	719.06
859	011-22-111	479.47	477.44	860	011-22-112	529.54	527.10
861	011-22-113	559.04	557.79	862	011-22-122	584.53	581.64
863	011-22-123	616.97	615.37	864	011-22-133	651.08	650.95
865	011-22-222	644.94	641.54	866	011-22-223	680.59	678.61
867	011-22-233	718.09	717.71	868	011-22-333	757.54	758.96
869	011-23-011	559.19	558.23	870	011-23-012	617.62	616.36
871	011-23-013	650.73	651.33	872	011-23-022	681.86	680.26
873	011-23-023	718.29	718.72	874	011-23-033	756.53	759.24
875	011-23-111	505.12	504.63	876	011-23-112	557.71	556.97

№	Ключ	[4]	[6]	№	Ключ	[4]	[6]
877	011-23-113	588.71	589.32	878	011-23-122	615.49	614.45
879	011-23-123	649.56	650.00	880	011-23-133	685.39	687.50
881	011-23-222	678.95	677.59	882	011-23-223	716.40	716.65
883	011-23-233	755.80	757.86	884	011-23-333	797.23	801.34
885	011-33-011	588.75	589.72	886	011-33-012	650.13	650.99
887	011-33-013	684.90	687.83	888	011-33-022	717.61	718.33
889	011-33-023	755.87	758.85	890	011-33-033	796.03	801.56
891	011-33-111	532.00	533.26	892	011-33-112	587.25	586.42
893	011-33-113	619.81	622.51	894	011-33-122	647.94	649.01
895	011-33-123	683.73	686.47	896	011-33-133	721.37	725.99
897	011-33-222	714.61	715.54	898	011-33-223	753.95	756.71
899	011-33-233	795.33	800.14	900	011-33-333	838.85	845.96
901	012-00-012	508.76	511.61	902	012-00-013	536.08	540.72
903	012-00-022	562.27	565.23	904	012-00-023	592.34	597.26
905	012-00-033	623.89	631.00	906	012-00-111	418.20	421.46
907	012-00-112	462.27	465.68	908	012-00-113	488.09	492.87
909	012-00-122	510.70	514.25	910	012-00-123	539.08	544.14
911	012-00-133	568.93	575.66	912	012-00-222	563.90	567.60
913	012-00-223	595.10	600.45	914	012-00-233	627.92	635.10
915	012-00-333	662.42	671.64	916	012-01-012	545.34	543.90
917	012-01-013	574.67	574.68	918	012-01-022	602.43	600.65
919	012-01-023	634.70	634.71	920	012-01-033	668.56	670.60
921	012-01-111	446.55	446.04	922	012-01-112	493.39	492.64
923	012-01-113	520.93	521.39	924	012-01-122	544.84	543.82
925	012-01-123	575.12	575.41	926	012-01-133	606.96	608.74
927	012-01-222	601.36	600.03	928	012-01-223	634.65	634.75
929	012-01-233	669.66	671.37	930	012-01-333	706.47	710.01
931	012-02-012	603.66	601.92	932	012-02-013	635.97	636.03
933	012-02-022	666.55	664.43	934	012-02-023	702.11	701.96
935	012-02-033	739.42	741.50	936	012-02-111	494.77	494.06
937	012-02-112	546.37	545.38	938	012-02-113	576.71	577.05
939	012-02-122	603.05	601.76	940	012-02-123	636.41	636.56
941	012-02-133	671.49	673.27	942	012-02-222	665.32	663.68
943	012-02-223	701.99	701.92	944	012-02-233	740.56	742.27
945	012-02-333	781.12	784.83	946	012-03-012	633.56	634.55
947	012-03-013	667.40	670.43	948	012-03-022	699.43	700.31
949	012-03-023	736.67	739.79	950	012-03-033	775.74	781.38
951	012-03-111	519.59	521.14	952	012-03-112	573.64	575.13
953	012-03-113	605.42	608.45	954	012-03-122	633.01	634.44
955	012-03-123	667.95	671.05	956	012-03-133	704.69	709.67

№	Ключ	[4]	[6]	№	Ключ	[4]	[6]
957	012-03-222	698.23	699.58	958	012-03-223	736.64	739.82
959	012-03-233	777.04	782.26	960	012-03-333	819.52	827.03
961	012-11-012	530.44	527.73	962	012-11-013	559.07	557.87
963	012-11-022	586.00	582.83	964	012-11-023	617.51	615.98
965	012-11-033	650.58	650.92	966	012-11-111	433.13	431.41
967	012-11-112	478.61	476.54	968	012-11-113	505.42	504.43
969	012-11-122	528.58	526.10	970	012-11-123	558.05	556.75
971	012-11-133	589.05	589.09	972	012-11-222	583.48	580.54
973	012-11-223	613.87	614.22	974	012-11-233	649.95	649.75
975	012-11-333	685.78	687.24	976	012-12-012	586.32	583.17
977	012-12-013	617.82	616.33	978	012-12-022	647.44	643.77
979	012-12-023	682.10	680.24	980	012-12-033	718.49	718.68
981	012-12-111	479.24	477.19	982	012-12-112	529.28	526.82
983	012-12-113	558.77	557.50	984	012-12-122	584.25	581.34
985	012-12-123	616.67	615.05	986	012-12-133	650.77	650.62
987	012-12-222	644.63	641.21	988	012-12-223	680.27	678.26
989	012-12-233	717.75	717.34	990	012-12-333	757.17	758.57
991	012-13-012	617.28	616.01	992	012-13-013	650.37	650.95
993	012-13-022	681.49	679.88	994	012-13-023	717.90	718.31
005	012-13-033	756.12	758.81	996	012-13-111	504.85	504.35
997	012-13-112	557.41	556.66	998	012-13-113	588.39	588.99
999	012-13-122	615.16	614.11	1000	012-13-123	649.21	649.64
1001	012-13-133	683.03	687.12	1002	012-13-222	678.59	677.21
1003	012-13-223	716.02	716.26	1004	012-13-233	755.40	757.45
1005	012-13-333	796.81	800.90	1006	012-22-012	647.77	644.13
1007	012-22-013	682.43	680.61	1008	012-22-022	715.01	710.79
1009	012-22-023	753.14	750.91	1010	012-22-033	793.17	793.19
1011	012-22-111	529.95	527.52	1012	012-22-112	585.00	582.11
1013	012-22-113	617.44	615.86	1014	012-22-122	645.46	642.07
1015	012-22-123	681.12	679.15	1016	012-22-133	718.63	718.27
1017	012-22-222	711.88	707.93	1018	012-22-223	751.08	748.67
1019	012-22-233	792.32	791.66	1020	012-22-333	835.69	837.01
1021	012-23-012	681.87	680.28	1022	012-23-013	718.28	716.72
1023	012-23-022	752.50	750.53	1024	012-23-023	792.56	792.81
1025	012-23-033	834.61	837.36	1026	012-23-111	558.15	557.41
1027	012-23-112	615.98	614.95	1028	012-23-113	650.06	650.51
1029	012-23-122	679.50	678.15	1030	012-23-123	716.96	717.23
1031	012-23-133	756.37	758.45	1032	012-23-222	749.28	747.55
1033	012-23-223	790.46	790.50	1034	012-23-233	833.77	835.60
1035	012-23-333	879.33	883.60	1036	012-33-012	717.62	716.34

№	Ключ	[4]	[6]	№	Ключ	[4]	[6]
1037	012-33-013	755.86	758.85	1038	012-33-022	791.81	792.38
1039	012-33-023	833.89	836.93	1040	012-33-033	878.04	883.88
1041	012-33-111	587.71	588.89	1042	012-33-112	648.46	649.53
1043	012-33-113	684.25	687.01	1044	012-33-122	715.18	716.13
1045	012-33-123	754.53	757.32	1046	012-33-133	795.92	600.77
1047	012-33-222	788.48	789.28	1048	012-33-223	831.74	834.54
1049	012-33-233	877.24	882.29	1050	012-33-333	925.09	932.66
1051	013-00-013	564.79	571.41	1052	013-00-022	592.32	597.24
1053	013-00-023	623.91	631.01	1054	013-00-033	657.06	666.57
1055	013-00-111	440.97	445.74	1056	013-00-112	487.30	492.36
1057	013-00-113	514.43	521.02	1058	013-00-122	538.19	543.56
1059	013-00-123	568.03	575.07	1060	013-00-133	599.39	608.30
1061	013-00-222	594.11	599.81	1062	013-00-223	626.91	634.44
1063	013-00-233	661.39	670.96	1064	013-00-333	697.65	709.48
1065	013-01-013	605.49	607.51	1066	013-01-022	634.67	634.70
1067	013-01-023	668.59	670.61	1068	013-01-033	704.19	708.44
1069	013-01-111	470.86	471.73	1070	013-01-112	520.10	520.86
1071	013-01-113	549.06	551.17	1072	013-01-122	574.19	574.82
1073	013-01-123	606.02	606.13	1074	013-01-133	639.50	643.26
1075	013-01-222	633.61	634.09	1076	013-01-223	668.60	670.69
1077	013-01-233	705.40	709.31	1078	013-01-333	744.10	750.04
1079	013-02-013	669.93	672.00	1080	013-02-022	702.08	701.94
1081	013-02-023	739.45	741.51	1082	013-02-033	778.67	783.19
1083	013-02-111	521.56	522.36	1084	013-02-112	575.80	576.47
1085	013-02-113	607.70	609.86	1086	013-02-122	635.39	635.91
1087	013-02-123	670.46	672.60	1088	013-02-133	707.34	711.31
1089	013-02-222	700.85	701.20	1090	013-02-223	739.40	741.52
1091	013-02-233	779.94	784.06	1092	013-02-333	822.58	828.93
1093	013-03-013	702.96	708.26	1094	013-03-022	736.64	739.77
1095	013-03-023	775.77	781.38	1096	013-03-033	816.84	825.23
1097	013-03-111	547.64	550.91	1098	013-03-112	604.46	607.84
1099	013-03-113	637.87	642.96	1100	013-03-122	666.88	670.37
1101	013-03-123	703.61	708.97	1102	013-03-133	742.23	749.69
1103	013-03-222	735.45	739.05	1104	013-03-223	775.82	781.47
1105	013-03-233	818.29	826.22	1106	013-03-333	862.94	873.42
1107	013-11-013	589.17	589.66	1108	013-11-022	617.48	615.96
1109	013-11-023	650.61	650.92	1110	013-11-033	685.37	687.76
1111	013-11-111	456.80	456.34	1112	013-11-112	504.63	503.93
1113	013-11-113	532.81	533.34	1114	013-11-122	557.17	556.19
1115	013-11-123	588.15	588.51	1116	013-11-133	620.74	622.60

№	Ключ	[4]	[6]	№	Ключ	[4]	[6]
1117	013-11-222	614.88	613.59	1118	013-11-223	648.94	649.10
1119	013-11-233	684.76	686.56	1120	013-11-333	722.44	726.09
1121	013-12-013	650.93	651.29	1122	013-12-022	682.08	680.23
1123	013-12-023	718.52	718.68	1124	013-12-033	756.77	759.20
1125	013-12-111	505.29	504.61	1126	013-12-112	557.90	556.95
1127	013-12-113	588.90	589.30	1128	013-12-122	615.69	614.43
1129	013-12-123	649.77	649.98	1130	013-12-133	685.62	687.48
1131	013-12-222	679.17	677.56	1132	013-12-223	716.64	716.63
1133	013-12-233	756.05	757.83	1134	013-12-333	797.49	801.31
1135	013-13-013	685.15	687.79	1136	013-13-022	717.87	718.29
1137	013-13-023	756.15	758.82	1138	013-13-033	796.32	801.51
1139	013-13-111	532.21	533.25	1140	013-13-112	587.48	588.41
1141	013-13-113	620.04	622.50	1142	013-13-122	648.19	648.99
1143	013-13-123	683.99	686.45	1144	013-13-133	721.64	725.97
1145	013-13-222	714.88	715.53	1146	013-13-223	754.23	756.69
1147	013-13-233	795.63	800.12	1148	013-13-333	839.16	845.94
1149	013-22-013	718.86	719.06	1150	013-22-022	753.11	750.89
1151	013-22-023	793.20	793.19	1152	013-22-033	835.28	837.76
1153	013-22-111	558.61	557.69	1154	013-22-112	616.48	615.25
1155	013-22-113	650.59	650.83	1156	013-22-122	680.05	678.47
1157	013-22-123	717.54	717.57	1158	013-22-133	756.98	758.82
1159	013-22-222	749.88	747.91	1160	013-22-223	791.10	790.88
1161	013-22-233	834.45	836.20	1162	013-22-333	880.04	884.02
1163	013-23-013	756.54	759.24	1164	013-23-022	792.53	792.79
1165	013-23-023	834.64	837.37	1166	013-23-033	878.84	884.34
1167	013-23-111	588.25	589.20	1168	013-23-112	649.05	649.87
1169	013-23-113	684.88	687.37	1170	013-23-122	715.83	716.51
1171	013-23-123	755.22	757.71	1172	013-23-133	796.64	801.19
1173	013-23-222	789.19	789.69	1174	013-23-223	832.49	834.97
1175	013-23-233	878.03	882.74	1176	013-23-333	925.92	933.14
1177	013-33-013	796.05	801.56	1178	013-33-022	833.85	836.91
1179	013-33-023	878.08	883.89	1180	013-33-033	924.50	933.39
1181	013-33-111	619.33	622.40	1182	013-33-112	683.19	686.34
1183	013-33-113	720.83	725.85	1184	013-33-122	753.35	756.56
1185	013-33-123	794.72	799.99	1186	013-33-133	838.23	845.80
1187	013-33-222	830.41	833.69	1188	013-33-223	875.89	881.41
1189	013-33-233	923.72	931.76	1190	013-33-333	974.03	984.87
1191	022-00-022	621.11	624.19	1192	022-00-023	654.19	659.41
1193	022-00-033	688.88	696.52	1194	022-00-111	462.64	466.06
1195	022-00-112	511.11	514.68	1196	022-00-113	539.50	544.58

№	Ключ	[4]	[6]	№	Ключ	[4]	[6]
1197	022-00-122	564.36	568.08	1198	022-00-123	595.58	602.95
1199	022-00-133	628.40	635.61	1200	022-00-222	622.86	626.75
1201	022-00-223	657.18	662.67	1202	022-00-233	693.26	700.96
1203	022-00-333	731.21	741.14	1204	022-01-022	665.20	663.04
1205	022-01-023	700.68	700.90	1206	022-01-033	737.92	739.95
1207	022-01-111	493.77	493.03	1208	022-01-112	545.27	544.26
1209	022-01-113	575.56	575.86	1210	022-01-122	601.84	600.52
1211	022-01-123	633.14	635.26	1212	022-01-133	670.15	671.90
1213	022-01-222	663.99	662.32	1214	022-01-223	700.59	700.49
1215	022-01-233	739.08	740.76	1216	022-01-333	779.57	783.23
1217	022-02-022	733.70	733.17	1218	022-02-023	774.80	774.43
1219	022-02-033	815.83	817.90	1220	022-02-111	546.79	545.82
1221	022-02-112	603.53	602.24	1222	022-02-113	636.89	637.06
1223	022-02-122	665.85	664.22	1224	022-02-123	702.53	702.48
1225	022-02-133	741.10	742.85	1226	022-02-222	734.31	732.29
1227	022-02-223	774.63	774.34	1228	022-02-233	817.04	818.70
1229	022-02-333	861.64	865.49	1230	022-03-022	771.86	772.62
1231	022-03-023	812.81	816.02	1232	022-03-033	855.78	861.74
1233	022-03-111	574.08	575.59	1234	022-03-112	633.51	634.95
1235	022-03-113	668.45	671.58	1236	022-03-122	698.79	700.15
1237	022-03-123	737.21	740.40	1238	022-03-133	777.61	782.86
1239	022-03-222	770.50	771.77	1240	022-03-223	812.74	816.00
1241	022-03-233	857.16	862.66	1242	022-03-333	903.87	911.88
1243	022-11-022	647.09	643.39	1244	022-11-023	681.73	679.84
1245	022-11-033	718.10	718.25	1246	022-11-111	478.98	476.91
1247	022-11-112	529.00	526.52	1248	022-11-113	558.48	557.19
1249	022-11-122	583.94	581.01	1250	022-11-123	616.34	614.70
1251	022-11-133	650.42	650.25	1252	022-11-222	644.29	640.85
1253	022-11-223	679.91	677.88	1254	022-11-233	717.37	716.94
1255	022-11-333	756.78	758.15	1256	022-12-022	714.64	710.39
1257	022-12-023	752.76	750.49	1258	022-12-033	792.76	792.74
1259	022-12-111	529.69	527.24	1260	022-12-112	584.70	581.80
1261	022-12-113	617.13	615.53	1262	022-12-122	645.14	641.73
1263	022-12-123	680.78	678.79	1264	022-12-133	718.28	717.89
1265	022-12-222	711.53	707.55	1266	022-12-223	750.71	748.27
1267	022-12-233	791.92	791.24	1268	022-12-333	835.27	836.57
1269	022-13-022	752.08	750.09	1270	022-13-023	792.12	792.34
1271	022-13-033	834.14	836.87	1272	022-13-111	557.84	557.09
1273	022-13-112	615.64	614.60	1274	022-13-113	649.70	650.14
1275	022-13-122	679.13	677.76	1276	022-13-123	716.57	716.82

№	Ключ	[4]	[6]	№	Ключ	[4]	[6]
1277	022-13-133	755.95	758.02	1278	022-13-222	748.87	747.13
1279	022-13-223	790.03	790.05	1280	022-13-233	833.32	835.33
1281	022-13-333	878.85	883.10	1282	022-22-022	788.93	784.07
1283	022-22-023	830.87	828.18	1284	022-22-033	874.85	874.65
1285	022-22-111	585.45	582.57	1286	022-22-112	645.96	642.58
1287	022-22-113	681.63	679.68	1288	022-22-122	712.44	708.49
1289	022-22-123	751.65	749.26	1290	022-22-133	792.89	792.27
1291	022-22-222	785.47	780.89	1292	022-22-223	828.57	825.68
1293	022-22-233	873.91	872.94	1294	022-22-333	921.59	922.80
1295	022-23-022	830.16	827.76	1296	022-23-023	874.21	874.24
1297	022-23-033	920.44	923.22	1298	022-23-111	616.45	615.43
1299	022-23-112	680.02	678.68	1300	022-23-113	717.50	717.78
1301	022-23-122	749.86	748.15	1302	022-23-123	791.06	791.11
1303	022-23-133	834.38	836.44	1304	022-23-222	826.58	824.45
1305	022-23-223	871.86	871.66	1306	022-23-233	919.49	921.47
1307	022-23-333	969.58	974.01	1308	022-33-022	873.38	873.77
1309	022-33-023	919.65	922.75	1310	022-33-033	968.20	974.37
1311	022-33-111	648.95	650.04	1312	022-33-112	715.74	716.70
1313	022-33-113	755.10	757.90	1314	022-33-122	789.10	789.91
1315	022-33-123	832.37	835.19	1316	022-33-133	877.88	882.96
1317	022-33-222	869.69	870.32	1318	022-33-223	917.25	920.08
1319	022-33-233	967.28	972.57	1320	022-33-333	1019.89	1027.94
1321	023-00-023	688.94	696.54	1322	023-00-033	725.40	735.65
1323	023-00-111	487.71	492.77	1324	023-00-112	538.65	544.03
1325	023-00-113	568.49	575.55	1326	023-00-122	594.62	600.33
1327	023-00-123	627.43	634.98	1328	023-00-133	661.92	671.52
1329	023-00-222	656.11	662.18	1330	023-00-223	692.18	700.25
1331	023-00-233	730.11	740.42	1332	023-00-333	769.98	782.77
1333	023-01-023	737.98	739.98	1334	023-01-033	777.12	781.58
1335	023-01-111	520.53	521.29	1336	023-01-112	574.67	575.30
1337	023-01-113	606.51	608.62	1338	023-01-122	634.15	634.63
1339	023-01-123	669.15	671.25	1340	023-01-133	705.95	709.88
1341	023-01-222	699.48	699.79	1342	023-01-223	737.96	740.03
1343	023-01-233	778.42	782.48	1344	023-01-333	820.98	827.27
1345	023-02-023	813.90	817.93	1346	023-02-033	859.03	863.76
1347	023-02-111	576.27	576.94	1348	023-02-112	635.92	636.44
1349	023-02-113	670.99	673.15	1350	023-02-122	701.44	701.79
1351	023-02-123	740.00	742.13	1352	023-02-133	780.55	784.69
1353	023-02-222	773.41	773.56	1354	023-02-223	815.80	817.90
1355	023-02-233	860.38	864.66	1356	023-02-333	907.27	914.00

№	Ключ	[4]	[6]	№	Ключ	[4]	[6]
1357	023-03-023	855.85	861.77	1358	023-03-033	901.01	909.98
1359	023-03-111	604.96	608.33	1360	023-03-112	667.43	670.92
1361	023-03-113	704.17	709.54	1362	023-03-122	736.06	739.67
1363	023-03-123	776.45	782.11	1364	023-03-133	818.92	826.88
1365	023-03-222	811.46	815.18	1366	023-03-223	855.86	861.82
1367	023-03-233	902.55	911.02	1368	023-03-333	951.66	962.91
1369	023-11-023	718.16	718.28	1370	023-11-033	756.39	758.77
1371	023-11-111	505.04	504.34	1372	023-11-112	557.63	556.65
1373	023-11-113	588.62	588.98	1374	023-11-122	615.39	614.10
1375	023-11-123	649.46	649.63	1376	023-11-133	685.29	687.11
1377	023-11-222	678.84	677.20	1378	023-11-223	716.29	716.24
1379	023-11-233	755.68	757.43	1380	023-11-333	797.11	800.88
1381	023-12-023	792.83	792.77	1382	023-12-033	834.89	837.32
1383	023-12-111	553.35	557.40	1384	023-12-112	616.19	614.93
1385	023-12-113	650.29	650.50	1386	023-12-122	679.74	678.13
1387	023-12-123	717.21	717.21	1388	023-12-133	756.63	758.43
1389	023-12-222	749.54	747.53	1390	023-12-223	790.73	790.47
1391	023-12-233	834.06	835.78	1392	023-12-333	879.64	883.57
1393	023-13-023	834.20	836.90	1394	023-13-033	878.38	883.94
1395	023-13-111	587.95	588.88	1396	023-13-112	648.72	649.52
1397	023-13-113	684.53	687.00	1398	023-13-122	715.47	716.12
1399	023-13-123	754.83	757.30	1400	023-13-133	796.24	800.75
1401	023-13-222	788.80	789.27	1402	023-13-223	832.07	834.52
1403	023-13-233	877.58	882.27	1404	023-13-333	925.46	932.64
1405	023-22-023	874.95	874.68	1406	023-22-033	921.22	923.69
1407	023-22-111	616.97	615.74	1408	023-22-112	680.60	679.03
1409	023-22-113	718.11	718.14	1410	023-22-122	750.50	748.53
1411	023-22-123	791.73	791.51	1412	023-22-133	835.09	836.86
1413	023-22-222	827.28	824.87	1414	023-22-223	872.60	872.10
1415	023-22-233	920.26	921.93	1416	023-22-333	970.40	974.50
1417	023-22-023	920.51	923.25	1418	023-22-033	969.11	974.90
1419	023-22-111	649.57	650.40	1420	023-22-112	716.42	717.09
1421	023-22-113	755.81	758.32	1422	023-22-122	789.85	790.34
1423	023-22-123	833.15	835.65	1424	023-22-133	878.70	883.44
1425	023-22-222	870.51	870.80	1426	023-22-223	918.11	920.58
1427	023-22-233	968.19	973.10	1428	023-22-333	1020.85	1028.58
1429	023-22-023	968.28	974.40	1430	023-22-033	1019.32	1028.82
1431	023-22-111	683.74	686.89	1432	023-22-112	753.96	757.18
1433	023-22-113	795.34	800.62	1434	023-22-122	831.10	834.38
1435	023-22-123	876.59	882.12	1436	023-22-133	924.43	932.49

№	Ключ	[4]	[6]	№	Ключ	[4]	[6]
1437	023-22-222	915.83	919.17	1438	023-22-223	965.83	971.63
1439	023-22-233	1018.43	1026.98	1440	023-22-333	1073.75	1085.37
1441	033-00-033	763.70	776.87	1442	033-00-111	514.00	520.92
1443	033-00-112	563.55	574.95	1444	033-00-113	598.91	608.18
1445	033-00-122	626.37	634.31	1446	033-00-123	660.85	670.83
1447	033-00-133	697.10	709.34	1448	033-00-222	691.00	699.51
1449	033-00-223	728.91	739.64	1450	033-00-233	768.76	781.98
1451	033-00-333	810.67	826.63	1452	033-01-033	818.26	825.43
1453	033-01-111	548.61	551.06	1454	033-01-112	605.53	608.01
1455	033-01-113	638.99	643.14	1456	033-01-122	668.05	670.56
1457	033-01-123	709.84	709.17	1458	033-01-133	743.53	749.89
1459	033-01-222	739.73	739.26	1460	033-01-223	777.18	781.69
1461	033-01-233	826.71	826.45	1462	033-01-333	864.44	873.66
1463	033-02-033	902.86	912.08	1464	033-02-111	607.21	609.74
1465	033-02-112	668.41	672.47	1466	033-02-113	706.78	711.17
1467	033-02-122	738.76	741.37	1468	033-02-123	779.32	783.90
1469	033-02-133	821.93	828.77	1470	033-02-222	814.45	817.05
1471	033-02-223	859.01	863.79	1472	033-02-233	905.87	913.10
1473	033-02-333	956.15	965.11	1474	033-03-033	948.48	960.80
1475	033-03-111	637.36	642.84	1476	033-03-112	703.04	708.83
1477	033-03-113	741.65	749.54	1478	033-03-122	775.18	781.31
1479	033-03-123	817.64	826.05	1480	033-03-133	862.28	873.25
1481	033-03-222	854.44	860.93	1482	033-03-223	901.11	910.10
1483	033-03-233	950.19	961.96	1484	033-03-333	1001.81	1016.68
1485	033-11-033	796.57	801.47	1486	033-11-111	532.39	533.23
1487	033-11-112	587.67	588.39	1488	033-11-113	620.25	622.48
1489	033-11-122	648.40	648.97	1490	033-11-123	684.22	686.43
1491	033-11-133	721.88	725.95	1492	033-11-222	715.12	715.51
1493	033-11-223	754.48	756.67	1494	033-11-233	795.89	800.10
1495	033-11-333	839.44	845.91	1496	033-12-033	879.10	884.29
1497	033-12-111	588.43	589.18	1498	033-12-112	649.25	649.85
1499	033-12-113	685.09	687.35	1500	033-12-122	716.05	716.48
1501	033-12-123	755.45	757.69	1502	033-12-133	796.89	801.16
1503	033-12-222	789.44	789.67	1504	033-12-223	832.75	834.94
1505	033-12-233	878.30	882.71	1506	033-12-333	926.21	933.11
1507	033-13-033	924.81	933.34	1508	033-13-111	619.55	622.38
1509	033-13-112	683.44	686.32	1510	033-13-113	721.08	725.83
1511	033-13-122	753.62	756.54	1512	033-13-123	795.00	799.97
1513	033-13-133	838.53	845.78	1514	033-13-222	830.71	833.67
1515	033-13-223	876.20	881.39	1516	033-13-233	924.05	931.73

№	Ключ	[4]	[6]	№	Ключ	[4]	[6]
1517	033-13-333	974.38	984.84	1518	033-22-033	969.86	975.35
1519	033-22-111	650.07	650.71	1520	033-22-112	716.97	717.43
1521	033-22-113	756.39	758.68	1522	033-22-122	790.45	790.72
1523	033-22-123	833.79	836.04	1524	033-22-133	879.37	883.86
1525	033-22-222	871.18	871.21	1526	033-22-223	918.82	921.01
1527	033-22-233	968.93	973.56	1528	033-22-333	1021.63	1028.99
1529	033-23-033	1020.20	1029.34	1530	033-23-111	684.34	687.24
1531	033-23-112	754.61	757.57	1532	033-23-113	796.03	801.03
1533	033-23-122	831.81	834.81	1534	033-23-123	877.34	882.57
1535	033-23-133	925.23	932.96	1536	033-23-222	916.62	919.64
1537	033-23-223	966.66	972.13	1538	033-23-233	1019.30	1027.50
1539	033-23-333	1074.67	1085.92	1540	033-33-033	1072.98	1086.20
1541	033-33-111	720.26	725.72	1542	033-33-112	794.08	799.83
1543	033-33-113	837.59	845.64	1544	033-33-122	875.18	881.24
1545	033-33-123	923.00	931.58	1546	033-33-133	973.30	984.68
1547	033-33-222	964.26	970.65	1548	033-33-223	1016.83	1025.96
1549	033-33-233	1072.12	1084.32	1550	033-33-333	1130.27	1145.88
1551	111-00-111	342.02	345.39	1552	111-00-112	378.55	382.08
1553	111-00-113	400.00	404.69	1554	111-00-122	418.69	422.38
1555	111-00-123	442.26	447.23	1556	111-00-133	467.06	473.43
1557	111-00-222	462.77	466.65	1558	111-00-223	488.69	493.95
1559	111-00-233	515.95	522.75	1560	111-00-333	544.61	553.13
1561	111-01-111	364.12	364.22	1562	111-01-112	402.81	402.74
1563	111-01-113	425.60	426.53	1564	111-01-122	445.31	445.04
1565	111-01-123	470.35	471.18	1566	111-01-133	496.70	498.77
1567	111-01-222	491.99	491.50	1568	111-01-223	519.52	520.23
1569	111-01-233	540.48	550.54	1570	111-01-333	578.94	582.52
1571	111-02-111	403.94	403.89	1572	111-02-112	446.56	446.31
1573	111-02-113	471.66	472.52	1574	111-02-122	493.37	492.90
1575	111-02-123	520.96	521.70	1576	111-02-133	549.98	552.08
1577	111-02-222	544.79	544.08	1578	111-02-223	575.12	575.72
1579	111-02-233	607.03	609.11	1580	111-02-333	640.58	644.33
1581	111-03-111	424.49	426.31	1582	111-03-112	469.13	470.94
1583	111-03-113	495.43	498.51	1584	111-03-122	518.17	519.96
1585	111-03-123	547.08	550.26	1586	111-03-133	577.48	582.23
1587	111-03-222	572.05	573.80	1588	111-03-223	603.82	607.10
1589	111-03-233	637.24	642.22	1590	111-03-333	672.39	679.28
1591	111-11-111	352.29	351.27	1592	111-11-112	389.79	388.49
1593	111-11-113	411.92	411.52	1594	111-11-122	430.98	429.37
1595	111-11-123	455.31	454.67	1596	111-11-133	480.89	481.37

№	Ключ	[4]	[6]	№	Ключ	[4]	[6]
1597	111-11-222	476.23	474.27	1598	111-11-223	502.97	502.07
1599	111-11-233	531.10	531.40	1600	111-11-333	560.68	562.35
1601	111-12-111	390.30	389.02	1602	111-12-112	431.55	429.95
1603	111-12-113	455.89	455.28	1604	111-12-122	476.86	474.91
1605	111-12-123	503.62	502.74	1606	111-12-133	531.76	532.11
1607	111-12-222	526.64	524.29	1608	111-12-223	556.05	554.67
1609	111-12-233	586.99	587.14	1610	111-12-333	619.53	621.18
1611	111-13-111	411.44	411.44	1612	111-13-112	454.78	454.59
1613	111-13-113	480.35	481.28	1614	111-13-122	502.38	501.97
1615	111-13-123	530.49	531.31	1616	111-13-133	560.06	562.25
1617	111-13-222	554.68	554.02	1618	111-13-223	585.57	586.25
1619	111-13-233	618.07	620.25	1620	111-13-333	652.26	656.13
1621	111-22-111	432.10	430.52	1622	111-22-112	477.47	475.54
1623	111-22-113	504.25	503.40	1624	111-22-122	527.31	524.99
1625	111-22-123	556.75	555.60	1626	111-22-133	587.71	587.89
1627	111-22-222	582.07	579.29	1628	111-22-223	614.42	612.93
1629	111-22-233	648.45	648.42	1630	111-22-333	684.25	685.86
1631	111-23-111	455.38	455.20	1632	111-23-112	503.05	502.65
1633	111-23-113	531.18	532.01	1634	111-23-122	555.41	554.77
1635	111-23-123	586.33	587.03	1636	111-23-133	618.86	621.07
1637	111-23-222	612.94	612.01	1638	111-23-223	646.92	647.46
1639	111-23-233	682.68	684.86	1640	111-23-333	720.28	724.32
1641	111-33-111	479.78	481.19	1642	111-33-112	529.86	531.20
1643	111-33-113	559.41	562.15	1644	111-33-122	584.88	586.13
1645	111-33-123	617.36	620.13	1646	111-33-133	651.52	656.01
1647	111-33-222	645.30	646.46	1648	111-33-223	681.01	683.82
1649	111-33-233	718.57	723.24	1650	111-33-333	758.07	764.83
1651	112-00-112	418.69	422.39	1652	112-00-113	442.26	447.22
1653	112-00-122	462.79	466.67	1654	112-00-123	488.69	493.96
1655	112-00-133	515.94	522.75	1656	112-00-222	511.23	515.30
1657	112-00-223	539.71	545.29	1658	112-00-233	569.66	576.94
1659	112-00-333	601.16	610.31	1660	112-01-112	445.31	445.05
1661	112-01-113	470.35	471.18	1662	112-01-122	492.00	491.51
1663	112-01-123	519.52	520.24	1664	112-01-133	548.47	550.54
1665	112-01-222	543.29	542.55	1666	112-01-223	573.55	574.11
1667	112-01-233	605.36	607.41	1668	112-01-333	638.83	642.54
1669	112-02-112	493.38	492.91	1670	112-02-113	520.95	521.70
1671	112-02-122	544.81	544.09	1672	112-02-123	575.12	575.73
1673	112-02-133	607.01	609.11	1674	112-02-222	601.31	600.31
1675	112-02-223	634.63	635.07	1676	112-02-233	669.68	671.75

№	Ключ	[4]	[6]	№	Ключ	[4]	[6]
1677	112-02-333	706.55	710.44	1678	112-03-112	518.18	519.97
1679	112-03-113	547.07	550.26	1680	112-03-122	572.06	573.82
1681	112-03-123	603.82	607.11	1682	112-03-133	637.22	642.22
1683	112-03-222	631.25	632.97	1684	112-03-223	666.16	669.54
1685	112-03-233	702.88	708.13	1686	112-03-333	741.50	748.83
1687	112-11-112	430.99	429.38	1688	112-11-113	455.30	454.67
1689	112-11-122	476.25	474.28	1690	112-11-123	502.97	502.08
1691	112-11-133	531.08	531.40	1692	112-11-222	525.96	523.60
1693	112-11-223	555.34	554.14	1694	112-11-233	586.24	586.36
1695	112-11-333	618.74	620.36	1696	112-12-112	476.87	474.92
1697	112-12-113	503.61	502.74	1698	112-12-122	526.65	524.31
1699	112-12-123	558.05	554.88	1700	112-12-133	586.97	587.13
1701	112-12-222	581.34	578.55	1702	112-12-223	613.65	612.14
1703	112-12-233	647.64	647.58	1704	112-12-333	683.40	684.97
1705	112-13-112	502.39	501.98	1706	112-13-113	530.48	531.30
1707	112-13-122	554.69	554.03	1708	112-13-123	585.57	586.25
1709	112-13-133	618.06	620.25	1710	112-13-222	612.14	611.20
1711	112-13-223	646.09	646.60	1712	112-13-233	681.80	683.96
1713	112-13-333	719.35	723.37	1714	112-22-112	527.32	525.00
1715	112-22-113	556.74	555.60	1716	112-22-122	582.08	579.31
1717	112-22-123	614.42	612.94	1718	112-22-133	648.43	648.41
1719	112-22-222	642.23	638.97	1720	112-22-223	677.78	675.91
1721	112-22-233	716.17	714.90	1722	112-22-333	754.49	756.02
1723	112-23-112	555.42	554.78	1724	112-23-113	586.33	587.03
1725	112-23-122	612.95	612.03	1726	112-23-123	646.93	647.47
1727	112-23-133	682.66	684.85	1728	112-23-222	676.15	674.90
1729	112-23-223	713.49	713.84	1730	112-23-233	752.77	754.93
1731	112-23-333	794.09	798.27	1732	112-33-112	584.88	586.14
1733	112-33-113	617.35	620.13	1734	112-33-122	645.32	646.48
1735	112-33-123	681.01	683.83	1736	112-33-133	718.55	723.23
1737	112-33-222	711.71	712.75	1738	112-33-223	750.94	753.79
1739	112-33-233	792.20	797.09	1740	112-33-333	835.60	842.77
1741	113-00-113	467.06	473.43	1742	113-00-122	488.68	493.95
1743	113-00-123	515.95	522.75	1744	113-00-133	544.63	553.13
1745	113-00-222	539.68	545.27	1746	113-00-223	569.66	576.93
1747	113-00-233	601.19	610.32	1748	113-00-333	634.34	645.54
1749	113-01-113	496.71	498.77	1750	113-01-122	519.51	520.23
1751	113-01-123	548.48	550.54	1752	113-01-133	578.96	582.52
1753	113-01-222	573.51	574.09	1754	113-01-223	605.36	607.40
1755	113-01-233	638.87	642.54	1756	113-01-333	674.10	679.61

№	Ключ	[4]	[6]	№	Ключ	[4]	[6]
1757	113-02-113	549.99	552.08	1758	113-02-122	575.11	575.72
1759	113-02-123	607.03	609.11	1760	113-02-133	640.60	644.33
1761	113-02-222	634.60	635.05	1762	113-02-223	669.68	671.74
1763	113-02-233	706.59	710.45	1764	113-02-333	745.40	751.28
1765	113-03-113	577.49	582.23	1766	113-03-122	603.80	607.09
1767	113-03-123	637.24	642.22	1768	113-03-133	672.40	679.28
1769	113-03-222	666.12	669.51	1770	113-03-223	702.88	708.12
1771	113-03-233	741.54	748.84	1772	113-03-333	782.19	791.80
1773	113-11-113	480.90	481.37	1774	113-11-122	502.96	502.07
1775	113-11-123	531.10	531.40	1776	113-11-133	560.70	562.35
1777	113-11-222	553.31	554.12	1778	113-11-223	586.24	586.35
1779	113-11-233	618.78	620.36	1780	113-11-333	653.00	656.05
1781	113-12-113	531.77	532.11	1782	113-12-122	556.03	554.87
1783	113-12-123	586.99	587.14	1784	113-12-133	619.55	621.18
1785	113-12-222	613.62	612.12	1786	113-12-223	647.64	647.57
1787	113-12-233	683.43	684.98	1788	113-12-333	721.08	724.45
1789	113-13-113	568.06	562.25	1790	113-13-122	585.56	586.24
1791	113-13-123	618.07	620.25	1792	113-13-133	652.28	656.13
1793	113-13-222	646.05	646.58	1794	113-13-223	681.80	683.95
1795	113-13-233	719.39	723.37	1796	113-13-333	758.94	764.97
1797	113-22-113	587.71	587.89	1798	113-22-122	614.40	612.93
1799	113-22-123	646.45	648.42	1800	113-22-133	684.26	685.86
1801	113-22-222	677.74	675.89	1802	113-22-223	715.17	714.89
1803	113-22-233	754.54	756.03	1804	113-22-333	795.94	799.43
1805	113-23-113	618.87	621.07	1806	113-23-122	646.91	647.45
1807	113-23-123	687.68	684.86	1808	113-23-133	720.30	724.32
1809	113-23-222	713.45	713.82	1810	113-23-223	752.77	754.92
1811	113-23-233	794.13	798.28	1812	113-23-333	837.63	844.03
1813	113-33-113	651.53	656.01	1814	113-33-122	680.99	683.82
1815	113-33-123	718.57	723.24	1816	113-33-133	758.09	764.83
1817	113-33-222	750.90	753.76	1818	113-33-223	792.20	797.08
1819	113-33-233	835.65	842.78	1820	113-33-333	881.35	890.99
1821	122-00-122	511.24	515.31	1822	122-00-123	539.70	545.29
1823	122-00-133	569.64	576.92	1824	122-00-222	564.46	566.73
1825	122-00-223	598.76	601.69	1826	122-00-233	628.67	636.45
1827	122-00-333	663.27	673.11	1828	122-01-122	543.30	542.56
1829	122-01-123	573.54	574.11	1830	122-01-133	605.34	607.40
1831	122-01-222	599.65	598.63	1832	122-01-223	632.89	633.30
1833	122-01-233	667.85	669.87	1834	122-01-333	704.62	708.46
1835	122-02-122	601.31	600.32	1836	122-02-123	634.62	635.07

№	Ключ	[4]	[6]	№	Ключ	[4]	[6]
1837	122-02-133	668.66	671.74	1838	122-02-222	663.39	662.07
1839	122-02-223	700.00	700.26	1840	122-02-233	738.51	740.55
1841	122-02-333	779.02	783.05	1842	122-03-122	631.26	632.98
1843	122-03-123	666.15	669.54	1844	122-03-133	702.85	708.11
1845	122-03-222	696.29	697.94	1846	122-03-223	734.64	738.12
1847	122-03-233	774.98	780.51	1848	122-03-333	817.41	825.23
1849	122-11-122	525.97	523.60	1850	122-11-123	555.33	554.14
1851	122-11-133	586.22	586.35	1852	122-11-222	580.59	577.78
1853	122-11-223	612.86	611.33	1854	122-11-233	646.81	646.72
1855	122-11-333	682.52	684.07	1856	122-12-122	581.35	578.56
1857	122-12-123	613.64	612.14	1858	122-12-133	647.62	647.57
1859	122-12-222	641.43	638.14	1860	122-12-223	676.93	675.04
1861	122-12-233	714.27	713.97	1862	122-12-333	753.55	755.04
1863	122-13-122	612.15	611.21	1864	122-13-123	646.08	646.60
1865	122-13-133	685.77	683.94	1866	122-13-222	675.27	674.00
1867	122-13-223	712.56	712.89	1868	122-13-233	751.79	753.93
1869	122-13-333	793.06	797.21	1870	122-22-122	642.24	638.98
1871	122-22-123	677.77	675.91	1872	122-22-133	715.14	714.88
1873	122-22-222	703.33	704.50	1874	122-22-223	747.38	745.09
1875	122-22-233	788.46	787.91	1876	122-22-333	831.66	833.08
1877	122-23-122	676.16	674.91	1878	122-23-123	713.48	713.84
1879	122-23-133	752.74	754.91	1880	122-23-222	745.59	743.98
1881	122-23-223	786.61	786.75	1882	122-23-233	829.77	831.88
1883	122-23-333	875.16	879.50	1884	122-33-122	711.72	712.76
1885	122-33-123	750.93	753.79	1886	122-33-133	792.17	797.07
1887	122-33-222	784.66	785.55	1888	122-33-223	827.76	830.63
1889	122-33-233	873.09	878.20	1890	122-33-333	920.77	928.38
1891	123-00-123	569.67	576.94	1892	123-00-133	601.18	610.31
1893	123-00-222	595.74	601.68	1894	123-00-223	628.68	636.45
1895	123-00-233	663.33	673.13	1896	123-00-333	699.76	711.83
1897	123-01-123	605.37	607.41	1898	123-01-133	638.86	642.54
1899	123-01-222	632.87	633.28	1900	123-01-223	667.87	669.88
1901	123-01-233	704.68	708.48	1902	123-01-333	743.39	749.21
1903	123-02-123	669.69	671.75	1904	123-02-133	706.58	710.45
1905	123-02-222	699.98	700.25	1906	123-02-223	738.53	740.55
1907	123-02-233	779.08	783.08	1908	123-02-333	821.73	827.94
1909	123-03-123	709.89	708.13	1910	123-03-133	741.53	748.84
1911	123-03-222	734.62	738.11	1912	123-03-223	775.01	780.51
1913	123-03-233	817.48	825.25	1914	123-03-333	862.15	872.44
1915	123-11-123	586.25	586.36	1916	123-11-133	618.77	620.36

№	Ключ	[4]	[6]	№	Ключ	[4]	[6]
1917	123-11-222	612.85	611.31	1918	123-11-223	646.83	646.73
1919	123-11-233	682.58	684.09	1920	123-11-333	720.18	723.50
1921	123-12-123	647.65	647.58	1922	123-12-133	683.42	684.98
1923	123-12-222	676.91	675.02	1924	123-12-223	714.29	713.97
1925	123-12-233	753.51	755.06	1926	123-12-333	794.97	798.42
1927	123-13-123	681.81	683.96	1928	123-13-133	719.38	723.37
1929	123-13-222	712.54	712.88	1930	123-13-223	751.81	753.93
1931	123-13-233	793.12	797.24	1932	123-13-333	836.57	842.93
1933	123-22-123	715.18	714.90	1934	123-22-133	754.53	756.03
1935	123-22-222	747.36	745.07	1936	123-22-223	788.48	787.91
1937	123-22-233	831.73	833.11	1938	123-22-333	877.23	880.79
1939	123-23-123	752.78	754.93	1940	123-23-133	794.12	798.28
1941	123-23-222	786.59	786.74	1942	123-23-223	829.79	831.89
1943	123-23-233	875.23	879.52	1944	123-23-333	923.03	929.77
1945	123-33-123	792.21	797.09	1946	123-33-133	835.64	842.77
1947	123-33-222	827.73	830.62	1948	123-33-223	873.11	878.20
1949	123-33-233	920.85	928.40	1950	123-33-333	971.05	981.36
1951	133-00-133	634.35	645.54	1952	133-00-222	628.63	636.42
1953	133-00-223	663.31	673.12	1954	133-00-233	699.78	711.83
1955	133-00-333	738.13	752.66	1956	133-01-133	674.11	679.61
1957	133-01-222	667.81	669.85	1958	133-01-223	704.66	708.47
1959	133-01-233	743.41	749.21	1960	133-01-333	784.17	792.19
1961	133-02-133	745.41	751.28	1962	133-02-222	738.47	740.52
1963	133-02-223	779.06	783.06	1964	133-02-233	821.75	827.94
1965	133-02-333	866.65	875.28	1966	133-03-133	782.21	791.80
1967	133-03-222	774.94	780.48	1968	133-03-223	817.46	825.23
1969	133-03-233	862.18	872.45	1970	133-03-333	909.21	922.25
1971	133-11-133	653.01	656.25	1972	133-11-222	646.78	646.70
1973	133-11-223	682.56	684.07	1974	133-11-233	720.20	723.50
1975	133-11-333	759.78	765.10	1976	133-12-133	721.09	724.45
1977	133-12-222	714.23	713.94	1978	133-12-223	753.59	755.05
1979	133-12-233	794.99	798.42	1980	133-12-333	838.54	844.18
1981	133-13-133	758.95	764.97	1982	133-13-222	751.75	753.90
1983	133-13-223	793.10	797.02	1984	133-13-233	836.59	842.93
1985	133-13-333	882.34	891.15	1986	133-22-133	795.96	799.43
1987	133-22-222	788.41	787.88	1988	133-22-223	831.71	833.99
1989	133-22-233	877.25	880.79	1990	133-22-333	925.15	931.12
1991	133-23-133	837.65	844.73	1992	133-23-222	829.72	831.85
1993	133-23-223	875.21	879.50	1994	133-23-233	923.05	929.78
1995	133-23-333	973.38	982.82	1996	133-33-133	881.36	890.99

№	Ключ	[4]	[6]	№	Ключ	[4]	[6]
1997	133-33-222	873.04	878.16	1998	133-33-223	920.82	928.38
1999	133-33-233	971.08	981.37	2000	133-33-333	1023.95	1037.27
2001	222-00-222	622.94	627.43	2002	222-00-223	657.33	663.63
2003	222-00-233	693.48	701.82	2004	222-00-333	731.51	742.10
2005	222-01-222	661.56	660.21	2006	222-01-223	698.08	698.30
2007	222-01-233	736.49	738.48	2008	222-01-333	776.88	780.87
2009	222-02-222	731.58	729.90	2010	222-02-223	771.81	771.85
2011	222-02-233	814.12	816.11	2012	222-02-333	858.62	862.80
2013	222-03-222	767.73	769.31	2014	222-03-223	809.87	813.45
2015	222-03-233	854.19	860.01	2016	222-03-333	900.81	909.13
2017	222-11-222	640.60	637.28	2018	222-11-223	676.05	674.13
2019	222-11-233	713.35	713.01	2020	222-11-333	752.58	754.03
2021	222-12-222	707.43	703.58	2022	222-12-223	746.43	744.11
2023	222-12-233	787.46	786.88	2024	222-12-333	830.61	832.00
2025	222-13-222	744.61	742.98	2026	222-13-223	785.58	785.70
2027	222-13-233	828.68	830.77	2028	222-13-333	874.02	878.32
2029	222-22-222	780.93	776.48	2030	222-22-223	823.83	821.06
2031	222-22-233	868.96	868.10	2032	222-22-333	916.43	917.72
2033	222-23-222	821.86	819.84	2034	222-23-223	866.94	866.83
2035	222-23-233	914.35	916.40	2036	222-23-333	964.22	968.70
2037	222-33-222	864.79	865.50	2038	222-33-223	912.14	915.02
2039	222-33-233	961.94	967.27	2040	222-33-333	1014.33	1022.39
2041	223-00-223	693.52	701.83	2042	223-00-233	731.59	742.13
2043	223-00-333	771.62	784.64	2044	223-01-223	736.53	738.49
2045	223-01-233	776.97	780.90	2046	223-01-333	819.50	825.64
2047	223-02-223	814.17	816.13	2048	223-02-233	858.72	862.84
2049	223-02-333	905.58	912.12	2050	223-03-223	854.24	860.03
2051	223-03-233	909.91	909.17	2052	223-03-333	949.99	961.02
2053	223-11-223	713.39	713.03	2054	223-11-233	752.66	754.07
2055	223-11-333	793.97	797.37	2056	223-12-223	787.50	786.90
2057	223-12-233	830.70	832.04	2058	223-12-333	876.15	879.68
2059	223-13-223	828.73	830.79	2060	223-13-233	874.11	878.36
2061	223-13-333	921.85	928.55	2062	223-22-223	869.01	868.12
2063	223-22-233	916.53	917.76	2064	223-22-333	966.51	970.14
2065	223-23-223	914.40	916.42	2066	223-23-233	964.32	968.74
2067	223-23-333	1016.83	1023.95	2068	223-33-223	961.99	967.29
2069	223-33-233	1014.44	1022.44	2070	223-33-333	1069.60	1080.62
2071	233-00-233	771.67	784.66	2072	233-00-333	813.80	829.52
2073	233-01-233	819.55	825.66	2074	233-01-333	864.33	872.87
2075	233-02-233	905.63	912.15	2076	233-02-333	954.96	964.15

№	Ключ	[4]	[6]	№	Ключ	[4]	[6]
2077	233-03-233	950.04	961.04	2078	233-03-333	1001.72	1015.75
2079	233-11-233	794.01	797.38	2080	233-11-333	837.51	843.08
2081	233-12-233	876.19	879.68	2082	233-12-333	924.04	929.94
2083	233-13-233	921.90	928.57	2084	233-13-333	972.16	981.54
2085	233-22-233	966.57	970.16	2086	233-22-333	1019.20	1025.44
2087	233-23-233	1016.89	1023.97	2088	233-23-333	1072.18	1082.24
2089	233-33-233	1069.66	1080.64	2090	233-33-333	1127.74	1142.25
2091	333-00-333	858.16	876.86	2092	333-01-333	911.48	922.70
2093	333-02-333	1006.90	1019.04	2094	333-03-333	1056.12	1073.50
2095	333-11-333	883.31	891.31	2096	333-12-333	974.42	982.99
2097	333-13-333	1025.08	1037.45	2098	333-22-333	1074.61	1083.79
2099	333-23-333	1130.40	1143.73	2100	333-33-333	1188.89	1206.86

Таблица П-3

Прогнозируемые значения P_c для всех 210 этановых фреонов, МПа

№	Ключ	[4]	[6]	№	Ключ	[4]	[6]
1	000-000	4.94	4.84	2	000-001	5.13	5.10
3	000-002	5.41	5.37	4	000-003	5.88	5.98
5	000-011	4.65	4.64	6	000-012	4.86	4.84
7	000-013	5.12	5.18	8	000-022	5.07	5.05
9	000-023	5.34	5.39	10	000-033	5.58	5.70
11	000-111	3.98	3.98	12	000-112	4.13	4.12
13	000-113	4.27	4.31	14	000-122	4.28	4.26
15	000-123	4.43	4.45	16	000-133	4.56	4.62
17	000-222	4.44	4.41	18	000-223	4.59	4.60
19	000-233	4.72	4.77	20	000-333	4.85	4.93
21	001-001	5.13	5.17	22	001-002	5.40	5.44
23	001-003	5.82	6.01	24	001-011	4.58	4.64
25	001-012	4.77	4.83	26	001-013	5.01	5.14
27	001-022	4.97	5.03	28	001-023	5.21	5.35
29	001-033	5.44	5.64	30	001-111	3.89	3.94
31	001-112	4.03	4.08	32	001-113	4.16	4.25
33	001-122	4.17	4.21	34	001-123	4.30	4.39
35	001-133	4.42	4.55	36	001-222	4.32	4.36
37	001-223	4.46	4.54	38	001-233	4.58	4.70
39	001-333	4.69	4.84	40	002-002	5.68	5.73
41	002-003	6.14	6.33	42	002-011	4.80	4.86
43	002-012	5.01	5.07	44	002-013	5.26	5.40
45	002-022	5.23	5.28	46	002-023	5.48	5.62
47	002-033	5.72	5.93	48	002-111	4.07	4.12
49	002-112	4.22	4.27	50	002-113	4.35	4.45
51	002-122	4.37	4.41	52	002-123	4.51	4.60
53	002-133	4.63	4.77	54	002-222	4.53	4.57
55	002-223	4.67	4.75	56	002-233	4.80	4.92
57	002-333	4.92	5.07	58	003-003	6.63	7.00
59	003-011	5.15	5.33	60	003-012	5.38	5.56
61	003-013	5.65	5.94	62	003-022	5.61	5.80
63	003-023	5.89	6.18	64	003-033	6.14	6.52
65	003-111	4.34	4.49	66	003-112	4.50	4.65
67	003-113	4.64	4.85	68	003-122	4.66	4.81
69	003-123	4.81	5.02	70	003-133	4.95	5.21
71	003-222	4.84	4.98	72	003-223	4.99	5.19
73	003-233	5.13	5.38	74	003-333	5.26	5.55
75	011-011	4.08	4.15	76	011-012	4.24	4.31

№	Ключ	[4]	[6]	№	Ключ	[4]	[6]
77	011-013	4.43	4.57	78	011-022	4.41	4.48
79	011-023	4.60	4.74	80	011-033	4.78	4.98
81	011-111	3.48	3.54	82	011-112	3.60	3.65
83	011-113	3.70	3.80	84	011-122	3.72	3.77
85	011-123	3.82	3.92	86	011-133	3.92	4.05
87	011-222	3.84	3.89	88	011-223	3.95	4.04
89	011-233	4.05	4.17	90	011-333	4.14	4.29
91	012-012	4.41	4.48	92	012-013	4.61	4.76
93	012-022	4.59	4.66	94	012-023	4.80	4.94
95	012-033	4.99	5.19	96	012-111	3.61	3.67
97	012-112	3.73	3.79	98	012-113	3.84	3.94
99	012-122	3.86	3.91	100	012-123	3.97	4.06
101	012-133	4.07	4.20	102	012-222	3.99	4.04
103	012-223	4.11	4.19	104	012-233	4.21	4.33
105	012-333	4.30	4.46	106	013-013	4.83	5.05
107	013-022	4.80	4.95	108	013-023	5.02	5.25
109	013-033	5.22	5.52	110	013-111	3.76	3.87
111	013-112	3.89	4.00	112	013-113	4.00	4.16
113	013-122	4.02	4.13	114	013-123	4.14	4.30
115	013-133	4.25	4.45	116	013-222	4.16	4.27
117	013-223	4.28	4.44	118	013-233	4.39	4.59
119	013-333	4.49	4.72	120	022-022	4.78	4.84
121	022-023	5.00	5.14	122	022-033	5.20	5.40
123	022-111	3.74	3.80	124	022-112	3.87	3.93
125	022-113	3.99	4.09	126	022-122	4.01	4.06
127	022-123	4.12	4.22	128	022-133	4.23	4.36
129	022-222	4.15	4.19	130	022-223	4.27	4.35
131	022-233	4.38	4.50	132	022-333	4.48	4.63
133	023-023	5.23	5.45	134	023-033	5.44	5.74
135	023-111	3.89	4.01	136	023-112	4.03	4.14
137	023-113	4.15	4.31	138	023-122	4.17	4.28
139	023-123	4.30	4.45	140	023-133	4.41	4.61
141	023-222	4.32	4.43	142	023-223	4.45	4.60
143	023-233	4.56	4.76	144	023-333	4.67	4.90
145	033-033	5.66	6.04	146	033-111	4.03	4.19
147	033-112	4.18	4.34	148	033-113	4.30	4.52
149	033-122	4.32	4.49	150	033-123	4.45	4.67
151	033-133	4.57	4.83	152	033-222	4.48	4.64
153	033-223	4.61	4.82	154	033-233	4.73	4.99
155	033-333	4.84	5.14	156	111-111	3.01	3.05

№	Ключ	[4]	[6]	№	Ключ	[4]	[6]
157	111-112	3.10	3.14	158	111-113	3.18	3.26
159	111-122	3.19	3.24	160	111-123	3.28	3.35
161	111-133	3.35	3.45	162	111-222	3.29	3.33
163	111-223	3.38	3.44	164	111-233	3.45	3.55
165	111-333	3.52	3.64	166	112-112	3.20	3.24
167	112-113	3.28	3.35	168	112-122	3.29	3.33
169	112-123	3.38	3.45	170	112-133	3.46	3.56
171	112-222	3.40	3.43	172	112-223	3.48	3.55
173	112-233	3.56	3.66	174	112-333	3.64	3.75
175	113-113	3.37	3.48	176	113-122	3.38	3.46
177	113-123	3.47	3.58	178	113-133	3.55	3.69
179	113-222	3.49	3.56	180	113-223	3.58	3.69
181	113-233	3.66	3.80	182	113-333	3.74	3.90
183	122-122	3.40	3.43	184	122-123	3.49	3.56
185	122-133	3.57	3.67	186	122-222	3.51	3.54
187	122-223	3.60	3.66	188	122-233	3.68	3.78
189	122-333	3.76	3.88	190	123-123	3.58	3.69
191	123-133	3.67	3.80	192	123-222	3.60	3.67
193	123-223	3.69	3.80	194	123-233	3.78	3.92
195	123-333	3.86	4.02	196	133-133	3.75	3.93
197	133-222	3.69	3.78	198	133-223	3.78	3.92
199	133-233	3.87	4.04	200	133-333	3.95	4.15
201	222-222	3.62	3.65	202	222-223	3.71	3.78
203	222-233	3.80	3.90	204	222-333	3.88	4.00
205	223-223	3.81	3.92	206	223-233	3.90	4.04
207	223-333	3.99	4.15	208	233-233	4.00	4.17
209	233-333	4.08	4.28	210	333-333	4.17	4.40

Таблица П-4

Прогнозируемые значения V_c для всех 210 этановых фреонов, $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$

№	Ключ	[4]	[6]	№	Ключ	[4]	[6]
1	000-000	151.92	152.19	2	000-001	165.45	165.46
3	000-002	193.18	193.62	4	000-003	198.94	199.42
5	000-011	180.05	179.79	6	000-012	208.71	208.86
7	000-013	212.84	213.04	8	000-022	239.16	239.76
9	000-023	243.50	244.15	10	000-033	252.90	253.57
11	000-111	196.04	195.47	12	000-112	225.72	225.55
13	000-113	227.48	227.40	14	000-122	257.26	257.51
15	000-123	259.06	257.42	16	000-133	267.83	268.13
17	000-222	290.77	291.49	18	000-223	292.61	293.44
19	000-233	301.90	302.68	20	000-333	313.89	314.77
21	001-001	177.65	177.48	22	001-002	206.10	206.35
23	001-003	216.84	216.88	24	001-011	190.79	190.43
25	001-012	220.07	220.13	26	001-013	229.46	229.27
27	001-022	251.18	251.68	28	001-023	261.11	261.35
29	001-033	275.85	275.85	30	001-111	205.18	204.61
31	001-112	235.38	235.22	32	001-113	242.63	242.23
33	001-122	267.47	267.74	34	001-123	275.10	275.13
35	001-133	289.58	289.25	36	001-222	301.56	302.30
37	001-223	309.60	310.09	38	001-233	324.96	325.07
39	001-333	342.55	342.51	40	002-002	236.32	237.02
41	002-003	247.85	248.32	42	002-011	220.01	220.07
43	002-012	251.11	251.61	44	002-013	261.21	261.45
45	002-022	284.15	285.14	46	002-023	294.84	295.54
47	002-033	310.64	311.07	48	002-111	235.24	235.08
49	002-112	267.32	267.59	50	002-113	275.16	275.18
51	002-122	301.40	302.14	52	002-123	309.66	310.14
53	002-133	325.17	325.27	54	002-222	337.60	338.86
55	002-223	346.31	347.28	56	002-233	362.77	363.34
57	002-333	381.60	382.00	58	003-003	246.23	247.00
59	003-011	236.24	235.77	60	003-012	268.49	268.43
61	003-013	264.53	265.03	62	003-022	302.76	303.14
63	003-023	298.49	299.47	64	003-033	300.49	301.95
65	003-111	257.49	256.44	66	003-112	291.10	290.43
67	003-113	283.98	283.99	68	003-122	326.81	326.55
69	003-123	319.17	319.63	70	003-133	319.83	320.75
71	003-222	364.77	364.94	72	003-223	356.56	357.51
73	003-233	357.23	358.66	74	003-333	361.80	363.78
75	011-011	202.31	201.86	76	011-012	232.25	232.22

№	Ключ	[4]	[6]	№	Ключ	[4]	[6]
77	011-013	247.43	246.80	78	011-022	264.07	264.48
79	011-023	280.15	279.93	80	011-033	300.78	300.01
81	011-111	214.92	214.38	82	011-112	245.68	245.55
83	011-113	258.97	258.23	84	011-122	278.35	278.66
85	011-123	292.41	292.08	86	011-133	313.17	312.13
87	011-222	313.05	313.85	88	011-223	327.93	328.04
89	011-233	348.97	349.33	90	011-333	373.73	372.64
91	012-012	264.07	264.48	92	012-013	280.33	280.11
93	012-022	297.86	298.75	94	012-023	315.09	315.32
95	012-033	337.15	336.78	96	012-111	245.60	245.47
97	012-112	278.26	278.58	98	012-113	292.54	292.20
99	012-122	317.96	313.78	100	012-123	328.06	328.17
101	012-133	350.27	349.61	102	012-222	349.83	351.14
103	012-223	365.80	366.39	104	012-233	389.38	389.16
105	012-333	414.77	414.06	106	013-013	281.57	281.65
107	013-022	315.28	315.50	108	013-023	316.55	317.09
109	013-033	323.86	324.63	110	013-111	267.11	265.99
111	013-112	301.27	300.53	112	013-113	299.58	299.23
113	013-122	337.56	337.23	114	013-123	335.70	335.78
115	013-133	342.02	342.29	116	013-222	376.13	376.24
117	013-223	374.07	374.62	118	013-233	380.76	381.51
119	013-333	390.89	391.96	120	022-022	333.75	335.17
121	022-023	352.22	352.92	122	022-033	375.81	375.86
123	022-111	278.19	278.51	124	022-112	312.88	313.68
125	022-113	328.20	328.30	126	022-122	349.73	351.05
127	022-123	363.94	366.52	128	022-133	389.69	389.46
129	022-222	388.88	390.76	130	022-223	406.03	407.13
131	022-233	431.25	431.49	132	022-333	458.38	458.09
133	023-023	353.71	354.74	134	023-033	361.61	362.89
135	023-111	301.00	300.27	136	023-112	337.28	336.96
137	023-113	335.64	335.72	138	023-122	375.82	375.95
139	023-123	374.00	374.55	140	023-133	380.86	381.61
141	023-222	416.79	417.39	142	023-223	414.76	415.82
143	023-233	422.02	423.29	144	023-333	432.93	434.53
145	033-033	355.08	357.35	146	033-111	328.08	326.42
147	033-112	366.19	364.89	148	033-113	348.85	348.88
149	033-122	406.71	405.78	150	033-123	388.19	388.67
151	033-133	379.50	381.02	152	033-222	449.77	449.24
153	033-223	429.99	430.97	154	033-233	420.71	422.79
155	033-333	416.73	419.85	156	111-111	225.59	225.09

№	Ключ	[4]	[6]	№	Ключ	[4]	[6]
157	111-112	256.95	256.87	158	111-113	276.87	275.74
159	111-122	290.26	290.64	160	111-123	311.37	310.63
161	111-133	339.00	337.15	162	111-222	325.65	326.51
163	111-223	348.00	347.70	164	111-233	377.36	375.86
165	111-333	407.88	405.57	166	112-112	290.26	290.64
167	112-113	311.58	310.84	168	112-122	325.64	326.51
169	112-123	348.23	347.91	170	112-133	377.76	376.24
171	112-222	363.22	364.62	172	112-223	387.16	387.30
173	112-233	418.52	417.39	174	112-333	451.09	449.10
175	113-113	315.97	315.26	176	113-122	348.46	348.13
177	113-123	353.05	352.76	178	113-133	365.68	365.24
179	113-222	387.65	387.77	180	113-223	392.44	392.61
181	113-233	405.83	405.85	182	113-333	422.16	422.21
183	122-122	363.22	364.62	184	122-123	387.40	387.53
185	122-133	418.94	417.79	186	122-222	403.14	405.11
187	122-223	428.76	429.39	188	122-233	462.26	461.53
189	122-333	497.03	495.39	190	123-123	392.44	392.60
191	123-133	406.01	406.02	192	123-222	429.02	429.64
193	123-223	434.29	434.94	194	123-233	448.68	449.17
195	123-333	466.18	466.71	196	133-133	402.83	403.64
197	133-222	462.71	461.96	198	133-223	448.88	449.36
199	133-233	445.45	446.78	200	133-333	446.90	449.07
201	222-222	445.53	448.12	202	222-223	472.96	474.11
203	222-233	508.74	508.45	204	222-333	545.86	544.60
205	223-223	478.75	479.93	206	223-233	494.21	495.22
207	223-333	512.97	514.01	208	233-233	490.73	492.63
209	233-333	490.41	495.20	210	333-333	478.75	483.09

Литература

1. Б. В. Гидаспов, Б. Н. Максимов. Проблемы применения фреонов в холодильной технике, *Холод. техн.*, № 3, 2 – 4 (1989).
2. А. В. Быков, И. М. Калнинь, В. И. Сапронов. Альтернативные озонобезопасные хладагенты, *Холод. техн.*, № 3, 5 – 7 (1989).
3. И. М. Гиндлин. О влиянии фреонов на слой озона, *Холод. техн.*, № 3, 7 – 9 (1989).
4. Ю. А. Кругляк, И. В. Передунова. Новые инварианты взвешенных графов и их использование для расчета критических свойств фреонов, *Деп. УкрНИИИТИ*, Одесса, 5.07.88, № 1767 – Ук88.
5. И. В. Передунова, Ю. А. Кругляк. Пакет программ для установления связи «структура – свойство» гетероатомных молекул с использованием инвариантов взвешенных графов, *Ж. структ. химии*, т. 29: 1, 174 – 175 (1988).
6. И. В. Передунова. *Инварианты взвешенных графов в расчетах критических свойств алканов, фреонов и их Si-аналогов*. Канд. дисс. Новосибирск: НИОХ АН СССР, 1990: www.tekhnosfera.com/invarianty-vzveshennyh-grafov-v-raschetah-kriticheskikh-svoystv-alkanov-freonov-i-ih-st-analogov.
7. Ю. А. Кругляк, И. В. Передунова. Прогнозирование критических свойств фреонов с использованием новых инвариантов взвешенных графов, *ScienceRise*, т. 3: 2(3), 73 – 88 (2014).
8. Ю. А. Кругляк, И. В. Передунова. Новые инварианты взвешенных графов для расчета критических свойств фреонов, *Ж. физич. хим.*, т. 89: 12, 1825 – 1840 (2015).
9. Yu. A. Kruglyak, I. V. Peredunova. New invariants of weighted graphs for calculating the critical properties of freons, *Russian J. Phys. Chem.*, v. 89: 12, 2159 – 2173 (2015).
10. И. И. Перельштейн, Е. Б. Парушин. *Термодинамические и теплофизические свойства рабочих веществ холодильных машин и тепловых насосов*. Москва: Легкая промышленность, 1984.
11. М. М. Викторов. *Методы вычисления физико-химических величин и прикладные расчеты*. Ленинград: Химия, 1977.
12. Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд. *Свойства газов и жидкостей*. Ленинград: Химия, 1982.
13. Л. П. Филиппов, Е. В. Воробьева, А. Д. Охоцимский, Д. А. Толстунов. В сб. М. И. Шапаронов, Л. П. Филиппов (ред.), *Исследование строения, теплового движения и свойств жидкостей*, Москва: Изд-во МГУ, 1986.
14. А. Г. Морачевский, И. Б. Сладков. *Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений*, Ленинград: Химия, 1987.
15. В. П. Железный, А. К. Пугач. Определение критической температуры веществ из данных по капиллярной постоянной. *Ж. физич. хим.*, т. LIX: 3, 739 – 740 (1985).
16. Л. П. Филиппов. Определение критического объема на основе данных о скорости звука, *Ж. физич. хим.*, т. LVIII: 7, 1780 – 1782 (1984).
17. И. Б. Сладков. Расчет критических параметров соединений по их термодинамическим характеристикам в точке кипения, *Ж. физич. хим.*, т. LI: 1, 260 – 262 (1977).
18. Р. Кинг (ред.). *Химические приложения топологии и теории графов*. Москва: Мир, 1987.

19. H. Wiener. Structural determination of paraffin boiling points, *J. Amer. Chem. Soc.*, v. 69: 1, 17 – 20 (1947).
20. A. T. Balaban. Applications of Graph Theory in Chemistry, *J. Chem. Inf. Comp. Sci.*, v. 25, 334 – 343 (1985).
21. С. Гала. Технология углеводородных молекул, *Сб. Пражского хим.-техн. ин-та*, № 46, 229 – 254 (1982).
22. R. S. Lall. Topology and physical properties of *n*-Alkanes, *Current Sci.*, v. 50: 15, 668 – 670 (1981).
23. R. S. Lall. Topology and physical properties of alicyclic compounds, *Current Sci.*, v. 50: 10, 846 – 849 (1981).
24. O. Mekenyan, D. Bonchev, N. Trinajstić. Structural complexity and molecular properties of cyclic systems with acyclic branches, *Croat. chem. Acta*, v. 56: 2, 237 – 261 (1983).
25. H. Hosoya. Topological Index. A newly proposed quantity characterizing the topological nature of structural isomers of saturated hydrocarbons, *Bull. Chem. Soc. Japan*. v. 44: 9, 2332 – 2339 (1971).
26. Ф. Харари. *Теория графов*. Москва: Мир, 1973.
27. H. Hosoya, K. Hosoi, I. Gutman. A topological index for the total π -electron energy. Proof of a generalized Huckel rule for an arbitrary network. *Theor. chim. Acta*, v. 38: 1, 37 – 47 (1975).
28. C. D. Godsil, I. Gutman, Some Remarks on the Matching Polynomial and Its Zeros. *Croat. chem. Acta.*, v. 54: 1, 53 – 59 (1981).
29. C. D. Godsil, Matchings and Walks in Graphs, *J. Graph Theory*, v. 5, 285 – 297 (1981).
30. H. Hosoya, N. Ohkami, Operator Technique for Obtaining the Recursion Formulae of Characteristic and Matching Polynomials as Applied to Polyhex Graphs, *J. Comp. Chem.*, v. 4: 4, 585 – 593 (1983).
31. I. Gutman, A. Shalabi, Topological Properties of Benzoid Systems. XXIX. On Hosoya's Topological Index, *Z. Naturforsch.*, v. 39a, 797 – 799 (1984).
32. O. Ivanciuc. Chemical graph polynomials. The polynomial description of generalized chemical graphs, *Rev. Roum. Chim.*, v. 33: 7, 709 – 717 (1988).
33. I. Gutman, Sh. El-Basil. Topological properties of benzenoid systems. XXIV. Computing the sextet polynomials, *Z. Naturforsch.*, v. 39a, 276 – 281 (1984).
34. M. Randić. Characterization of molecular branching, *J. Amer. Chem. Soc.*, v. 97, 6609 (1975).
35. Т. Н. Нестерова, И. А. Нестеров. *Критические температуры и давления органических соединений. Анализ состояния базы данных и развитие методов прогнозирования*, Самара: Самарский ИЦ РАН, 2009.
36. L. B. Kier, W. T. Murray, M. Randić, L. H. Hall. Molecular Connectivity. V. Connectivity series concept applies to density, *J. Pharmaceut. Sci.*, v. 65: 8, 1226 – 1230 (1976).
37. A. T. Balaban, A. Chiriac, I. Motoc, Z. Simon. Steric pit in QSAR, *Lecture Notes in Chemistry*, N 15, 22 – 52. Berlin: Springer, 1980.
38. D.V.S. Jain, S. Singh, V. Gombar. Correlation between topological features and physicochemical properties of molecules, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*. v. 93: 6, 927 – 945 (1984).
39. L. B. Kier, L. H. Hall. *Molecular connectivity in chemistry and drug research*. London: Academic Press, 1976.

40. L. Ekiert, J. Bojarski, J. L. Mokrosz. Molecular connectivity indices as a new topological description of the molecules for correlation analysis, *Wiad. Chem.*, v. 40: 1-2, 65 – 83 (1986).
41. L. B. Kier, L. H. Hall. *Molecular connectivity in structure – activity analysis*. New York: John Wiley, 1986.
42. M. Randic, A. Sabljic, N. Trinajstic, Z. Tericevic. On the molecular connectivity and π -electronic energy in polycyclic hydrocarbons, *Acta phys. Pol.*, v. 74: 2, 317 – 330 (1988).
43. A. T. Balaban. Topological indices on topological distances in molecular graphs, *Pure Appl. Chem.*, v. 55: 2, 199 – 206 (1983).
44. D. Bonchev, N. Trinajstic. Chemical information theory: Structural aspects, *Intern. J. Quantum Chem.*, v. 16S, 463 – 480 (1982).
45. M. Barysz, J. V. Кноп, S. Pejakovic, N. Trinajstic. Characterization of Branching, *Polish J. Chem.*, v. 59: 4, 405 – 432 (1985).
46. D. Bonchev, N. Trinajstic. Information theory, distance matrix and molecular branching, *J. Chem. Phys.*, v. 67: 10, 4517 – 4533 (1977).
47. N. Trinajstic. *Book on the Zagreb Indices* (under preparation).
48. Ю. А. Кругляк. *Квантовая химия. Киев: 1963 – 1991*, Одесса: ТЭС, 2016.
49. Дж. Сигал (ред.). *Полуэмпирические методы расчета электронной структуры, т. 1*. Москва: Мир, 1980.
50. Д. Цветкович, М. Дуб, Х. Захс. *Спектры графов. Теория и применение*. Киев: Наукова думка, 1984.
51. J. V. Кноп, N. Trinajstic. Chemical graph theory. II. On the graph theoretical polynomials of conjugated structures, *Intern. J. Quantum Chem.*, v. 14S, 503 – 520 (1980).
52. R. B. Mallion, A. J. Schwenk, N. Trinajstic. A graphical study of heteroconjugated molecules, *Croat. Chem. Acta*, v. 46: 3, 171 – 182 (1974).
53. A. Graovac, O. K. Polansky, N. Trinajstic, N. Tyutyulkov. Graph theory in chemistry. II. Graph-theoretical description of heteroconjugated molecules, *Z. Naturforsch.*, v. 30a, 1696 – 1699 (1975).
54. I. Gutman, M. Milun, N. Trinajstic. Graph theory and molecular orbitals. 19. Nonparametric resonance energies of arbitrary conjugated systems, *J. Amer. Chem. Soc.*, v. 99: 6, 1692 – 1703 (1977).
55. I. Gutman. Topological properties of benzenoid systems. LI. Hosoya index of molecules containing a polyacene fragment, *Z. Naturforsch.*, v. 43a, 939 – 942 (1988).
56. M. Randic, S. Nolic, N. Trinajstic. Enumeration of Kekule's structures for helicenic systems, *Croat. Chem. Acta*, v. 61: 4, 321 – 331 (1988).
57. R. K. Mishra, B. K. Mishra, S. Singh. Calculation of quantum chemical parameters of S–N ring systems by graph theoretical techniques, *Indian J. Chem.* v. 27a: 5, 377 – 379 (1988).
58. Z. Zhou. Graph theory of molecular orbitals beyond tight-binding approximation, *Intern. J. Quantum Chem.*, v. 34: 4, 325 – 332 (1988).
59. N. Trinajstic. О природи kemijske structure, *Kem. Ind.*, v. 33: 6, 311 – 320 (1984).
60. И. И. Баскин, Е. В. Гордеева, Р. О. Девдариани и др. Методология решения обратной задачи в проблеме связи «структура – свойство» для случая топологических индексов, *ДАН СССР*, т. 307: 3, 613 – 617 (1989).
61. Ch. Wilkins, M. Randic, A graph theoretical approach to Structure – Activity Correlations, *Theor. chim. Acta*, v. 58, 45 – 68 (1980).

62. I. Gutman, O. E. Polansky. *Mathematical concept in organic chemistry*. Berlin: Academic Verlag, 1987.
63. E. Hladka, L. Matyska. Topologicke indexy, *Chem. Listy*, v. 82: 10, 1009 – 1029 (1988).
64. М. И. Станкевич, М. В. Станкевич, Н. С. Зефиоров. Топологические индексы в органической химии, *Усп. химии*, т. LVII: 3, 337 – 366 (1988).
65. Л. С. Гитлина, В. Е. Голендер, В. В. Дрбоглав и др. Методы представления и обработки структурной информации для анализа связи «структура – активность», *Препринт ИОС АН Латв. ССР*, Рига, 1981.
66. В. В. Дрбоглав, В. Е. Голендер. Топологические индексы, основанные на методе потенциалов, *Тезисы VII Всесоюзной конф. «Использование вычислительных машин в химических исследованиях и спектроскопии молекул»*. Рига, 1986.
67. H. Narumi, M. Katayama. Simple topological index. A newly devised index characterizing the topological nature of structural isomers of saturated hydrocarbons, *Met. Fac. Engin. Hokkaido Univ.*, v. 16: 3, 209 – 214 (1984).
68. Е. А. Смоленский. Применение теории графов к расчетам структурно-аддитивных свойств углеводородов, *Ж. физ. химии*, т. 38: 5, 1288 – 1291 (1964).
69. A. P. Kudchadker, G. H. Alani, B. J. Zwolinski. The critical constants of organic substances, *Chem. Rev.*, v. 68: 6, 659 – 735 (1968).
70. В. Ф. Томашевская, Б. Е. Колотова. *Фреоны. Свойства и применение*. Ленинград: Химия, 1970.
71. В. В. Федоров (ред.). *Методы расчета теплофизических свойств газов и жидкостей*. Москва: Химия, 1974.
72. Л. П. Филиппов. *Подобие свойств веществ*. Москва: Изд-во МГУ, 1978.
73. А. А. Равдель, А. М. Пономарева (ред.). *Краткий справочник физико-химических величин*. Ленинград: Химия, 1983.
74. С. Н. Богданов, О. П. Иванов, Ф. В. Куприянова. *Холодильная техника. Свойства веществ*. Москва: Агропромиздат, 1985.
75. В. В. Алтунин, В. З. Геллер, Е. К. Петров и др. *Теплофизические свойства фреонов. Том 1. Фреоны метанового ряда. Справочные данные*. Москва: Изд-во стандартов, 1980.
76. В. В. Алтунин, В. З. Геллер, Е. А. Кременевская и др. *Теплофизические свойства фреонов. Том 2. Фреоны метанового ряда. Справочные данные*. Москва: Изд-во стандартов, 1985.
77. List of refrigerants: www.en.wikipedia.org/wiki/List_of_refrigerants.
78. И. Ю. Евсева, В. С. Комаров. О множественной интер- и экстраполяции параметров изоструктурных изовалентно-замещенных молекул, *Ж. физ. химии*, т. 59: 5, 1246 – 1247 (1985).
79. Г. И. Ивченко, Ю. И. Медведев. *Математическая статистика*. Москва: Высшая школа, 1984.
80. Ю. А. Кругляк, И. В. Передунова. Установление связи «структура – свойство» для гетеросопряженных молекул с использованием инвариантов взвешенных графов и их информационных аналогов, *Тезисы VII Всесоюзной конф. «Использование вычислительных машин в химических исследованиях и спектроскопии молекул»*. Рига, 1986.

81. E. J. Farrel. An introduction to matching polynomials, *J. Combinatorial Theory*, v. B27, 75 (1979).
82. Ю. А. Кругляк, И. В. Передунова. Новые топологические инварианты для систематизации и прогнозирования свойств гетероатомных молекул, *Тезисы IX Всесоюзного совещ. «Физические и математические методы в координационной химии»*, Новосибирск, 1987.
83. И. В. Передунова, В. Е. Кузьмин, Ю. П. Коновороцкий. Комплекс программ для расчета топологических характеристик молекул. *Ж. структ. хим.*, т. 24: 4, 145 – 147 (1983).
84. Г. Алефельд, Ю. Херцбергер. *Введение в интервальные вычисления*. Москва: Мир, 1987.
85. В. В. Цибанов. Определение границ доверительной области при нелинейном оценивании параметров физико-химических моделей, *Ж. физ. химии*, т. LXIII: 3, 758 – 763 (1989).
86. Е. Н. Львовский. Статистические методы построения эмпирических формул. Москва: Высшая школа, 1988.
87. Wiswesser line notation: www.en.wikipedia.org/wiki/Wiswesser_line_notation.
88. Thomas E. Daubert. Vapor–Liquid Critical Properties of Elements and Compounds. 5. Branched Alkanes and Cycloalkanes, *J. Chem. Eng. Data*, v. 41: 3, 365 – 372 (1996).
89. David W. Fahey, Michaela I. Hegglin (eds). *Twenty questions and answers about the ozone layer: 2010 Update*. World Meteorological Organization Global Ozone Research and Monitoring Project Report No. 52: www.esrl.noaa.gov/csd/assessments/ozone/2010/twentyquestions.
90. *Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2010 (Full Report)*. World Meteorological Organization Global Ozone Research and Monitoring Project: www.esrl.noaa.gov/csd/assessments/ozone/2010/report.html.
91. Greenhouse gas/*Atmospheric lifetime*: en.wikipedia.org/wiki/Greenhouse_gas#Atmospheric_lifetime.
92. Greenhouse gas/*Global warming potential*: en.wikipedia.org/wiki/Global_warming_potential.
93. *Ozone depletion potential*: www.en.wikipedia.org/wiki/Ozone_depletion_potential.
94. R. J. Yokelson, J. B. Burkholder, R. W. Fox, A. R. Ravishankara. Photodissociation of ClONO₂: Time-resolved absorption studies of product quantum yields, *J. Phys. Chem. A*, v. 101, 6667 – 6678 (1997).
95. M. H. Harwood, J. B. Burkholder, A. R. Ravishankara. Photodissociation of BrONO₂ and N₂O₅, *J. Phys. Chem. A*, v. 102: 8, 1309 – 1317 (1998).
96. *Applications and replacements for CFCs*: www.theozonehole.com, www.en.wikipedia.org/wiki/Chlorofluorocarbon.
97. P. J. Crutzen. The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content. *Quart. J. Royal Meteorol. Soc.*, v. 96, 320 – 325 (1970).
98. P. J. Crutzen. Ozone production rates in an Oxygen – Hydrogen – Nitrogen Oxide atmosphere, *J. Geophys. Res.*, v. 76, 7311 – 7327 (1971).
99. H. Johnston. Reduction of stratospheric ozone by nitrogen oxide catalysts from supersonic transport exhaust, *Science*. v. 173, 517 – 522 (1971).
100. M. J. Molina, F. S. Rowland. Stratospheric sink for Chlorofluoromethanes – Chlorine atom-catalyzed destruction of ozone, *Nature*, v. 249: 5460, 810 – 812 (1974).

101. R. S. Stolarksi, R. J. Cicerone. Stratospheric chlorine: a possible sink for ozone, *Can. J. Chem.*, v. 52, 1610 – 1615 (1974).
102. The Nobel Prize in Chemistry 1995 Press Release: www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1995/press.html.
103. R. S. Stolarksi. History of the study of atmospheric ozone: www.acd-ext.gsfc.nasa.gov/People/Stolarski/history.html.
104. S. Chapman. A theory of upper atmospheric ozone. *Mem. Roy. Meteor. Soc.*, v. 3, 103 – 125 (1930).
105. WMO/UNEP *Scientific Assessments of Ozone Depletion*: www.esrl.noaa.gov/csd/assessments/ozone/.
106. Scientific Assessment of Ozone Depletion. World Meteorological Organization Global Ozone Research and Monitoring Project – Report No. 37, 1994: www.esrl.noaa.gov/csd/assessments/ozone/1994/authors.html; Chapter 12: R. A. Cox (ed.). *Atmospheric degradation of Halocarbon substitutes*: www.esrl.noaa.gov/csd/assessments/ozone/1994/chapters/chapter12.pdf.
107. *Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies*, NASA Jet Propulsion Laboratory Publication Number 15-10: www.jpldataeval.jpl.nasa.gov.
108. W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople. *Ab initio Molecular orbital Theory*. New York: Wiley, 1986.
109. R. Atkinson. Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, n. 1, 1 (1989).
110. R. Atkinson. Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: A review, *Atmos. Environ.*, v. 24A, 1 – 41 (1990).
111. G. P. Brasseur, J. J. Orlando. *Atmospheric chemistry and global change*. New York: Oxford University Press, 1999.
112. H. J. Singh, B. K. Mishra, N. K. Gour. Thermal decomposition of CF₃CFCIO radical – A computational study, *Indian J. Chem.*, v. 48A, 1096 – 1101 (2009).
113. C. Moller, M. S. Plesset. Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems, *Phys. Rev.*, v. 46, 618 (1934).
114. P. C. Hariharan, J. A. Pople. The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies, *Theor. chim. Acta*, v. 28, 213 – 222 (1973).
115. J. A. Pople, M. Head-Gordan, K. Raghavachari. Quadratic Configuration Interaction. A General Technique for Determining Electron Correlation Energies, *J. Chem. Phys.*, v. 87: 10, 5968 – 5975 (1987).
116. R. J. Bartlett, J. F. Stanton. Applications of Post-Hartree – Fock Methods: A Tutorial, *Rev. Comput. Chem.*, v. 5, 65 (1994).
117. M. S. Gordon, J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Pietro, W. J. Hehre. Self-consistent molecular-orbital methods. 22. Small split-valence basis sets for second-row elements, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 104: 10, 2797 – 2803 (1982).
118. C. Gonzalez, H. B. Schlegel. Reaction path following in mass-weighted internal coordinates, *J. Chem. Phys.*, v. 94: 14, 5523 – 5527 (1990).
119. D. G. Truhlar, W. L. Hase, J. T. Hynes. The Current Status of Transition State Theory, *J. Phys. Chem.*, v. 87, 2664 – 2682 (1983).
120. K. J. Laidler. *Chemical Kinetics*. New York: Harper & Row, 1987.

121. Abbas A-Ali Drea, Roaa A-Hussien. Simulation study of ozone depletion through photolysis mechanism of HCFC-124, *J. Multifunc. Mater. PhotoSci.*, v. 7: 2, 99 – 110 (2016).
122. Abbas A-Ali Drea. Transition state study of Ozone depletion by 1,2-Dibromo-1,2-Dichloro Ethane theoretically, *Int. J. Chem. Sci.*, v. 14: 1, 1 – 15 (2016).
123. Abbas A-Ali Drea, Roaa A-Hussien. Theoretical study of ozone depletion by Halon-1211, *Research J. Pharma. Bio. Chem. Sci.*, v. 7: 6, 1358 – 1367 (2016).
124. Aqeel A-Hussein, Abbas A-Ali Drea. Theoretical investigation study of Bromine radical reaction with Ozone in stratospheric layer, *J. App. Chem.*, v. 1:3, 453 – 459 (2012).
125. Aqeel A-Hussein, Abbas A-Ali Drea. Theoretical investigations of photolysis for Halon-2402 in stratospheric layer, *Basrah J. Sci. (C)*, v. 30: 1, 132 – 146 (2012).
126. Abbas A-Ali Drea, Roaa A-Hussien. Estimation of photolysis mechanism for 1, 3-Dibromopropane: www.researchgate.net/project/Estimation-of-photolysis-mechanism-for-1-3-dibromopropane.
127. T. Gierczak, R. Talukdar, G. L. Vaghjiani, E.R. Lpvejjoy, A.R. Ravishankara. Atmospheric Fate of Hydrofluoroethanes and Hydrofluorochloroethanes: 1. Rate Coefficients for Reactions with OH, *J. Geophys. Rev.*, v. 96, 5001 – 5011 (1991).
128. H. J. Singh, B. K. Mishra, N. K. Gour. *Ab initio* study on the thermal decomposition of $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{O}$ radical, *Bull. Korean Chem. Soc.*, v. 30: 12, 2973 – 2978 (2009).
129. T. J. Wallington, M. D. Hurley, J. M. Francheboud, J. J. Orlando, G. S. Tyndall. Role of excited CF_3CFHO radicals in the atmospheric chemistry of HFC-134a. *J. Phys. Chem.*, v. 100: 46, 18116 – 18122 (1996).
130. F. Taketani, T. Nakayama, K. Takahashi, Yu. Matsumi, M. D. Hurley, T. J. Wallington, A. Toft, M. P. Andersen. Atmospheric Chemistry of CH_3CHF_2 (HFC-152a): Kinetics, Mechanisms, and Products of Cl Atom- and OH Radical-Initiated Oxidation in the Presence and Absence of NO_x , *J. Phys. Chem. A*, v. 109: 40, 9061 – 9069 (2005).
131. A. D. Becke. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.*, v. 98, 5648 (1993).
132. C. Lee, W. Yang, R. G. Parr. Development of the Colle – Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B*, v. 37, 785 – 789 (1988).
133. J. D. Watts, J. Gauss, R. J. Bartlett. Open-shell analytical energy gradients for triple excitation many-body, coupled-cluster methods: MBPT(4), CCSD+T(CCSD), CCSD(T), and QCISD(T), *Chem. Phys. Lett.*, v. 200: 1–2, 1 – 7 (1992).
134. D. G. Truhlar, B. C. Garrett, S. J. Klippenstein. Current Status of Transition-State Theory, *J. Phys. Chem.*, v. 100: 31, 12771 – 12800 (1996).
135. E. P. Wigner. Uber das Uberschreiten von Potentialschwellen bei chemischen Reaktionen, *Z. phys. Chem.*, v. B19, 203 – 216 (1932).
136. H. Somnitz, R. Zellner. Theoretical studies of the thermal and chemically activated decomposition of $\text{CF}_3\text{CY}_2\text{O}$ (Y = F, H) radicals, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 3: 12, 2352 – 2364 (2001).
137. H. J. Singh, B. K. Mishra. Theoretical studies of decomposition kinetics of $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{O}$ radical, *Indian J. Chem.*, v. 49A, 1167 – 1173 (2010).
138. W. U. Fuxiang, R. W. Carr. *Ab initio* Molecular Orbital and RRKM Calculations of the Thermal Unimolecular Dissociation of the CH_2ClO Radical, *J. Phys. Chem. A*, v. 106: 24, 5832 – 5840 (2002).

139. W. U. Fuxiang, R. W. Carr. Reactivity of the CF_3CFHO Radical: Thermal Decomposition and Reaction with O_2 , *J. Phys. Chem. A*, v. 107: 49, 10733 – 10742 (2003).
140. J. E. Stevens, R. A. Jabo Khayat, O. Radkevich *et al.* CF_3CFHO versus $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$: An *ab initio* Molecular Orbital Study of Mechanisms of Decomposition and Reaction with O_2 , *J. Phys. Chem. A*, v. 108: 51, 11354 – 11361 (2004).
141. H. J. Singh, B. K. Mishra, N. K. Gour. Theoretical studies of decomposition kinetics of $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{O}$ radical, *Theor. Chem., Acc.*, v. 125, 57 – 64 (2010).
142. F. Wu, R. W. Carr. Observation of the $\text{CFCl}_2\text{CH}_2\text{O}$ Radical in the Flash Photolysis of CFCl_2CH_3 in the Presence of O_2 . Kinetics of the Reactions of Cl and ClO with $\text{CFCl}_2\text{CH}_2\text{O}_2$ and $\text{CH}_2\text{CFCIO}_2$, *J. Phys. Chem.*, v. 99: 10, 3128 – 3136 (1995).
143. H. J. Singh, B. K. Mishra. Computational Study on Decomposition Kinetics of CH_3CFCIO Radical, *J. Chem. Sci. (Indian AS)*, v. 123: 5, 733 – 741 (2011).
144. W. T. Tsai. Environmental risk assessment of hydrofluoroethers (HFEs), *J. Hazard Mater.*, v. 119: 1–3, 69 – 78 (2005).
145. A. Sekiya, S. Misaki. The potential of hydrofluoroethers to replace CFCs, HCFCs, and PFCs, *J. Fluorine Chem.*, v. 101, 215 – 221 (2000).
146. D. B. Bivens, B. H. Minor. Fluoroethers and other next generation fluids, *Intern. J. Refrig.*, v. 21: 7, 567 – 576 (1998).
147. H. J. Singh, B. K. Mishra, P. K. Rao. Hydrogen-Atom Abstraction Reaction of $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}_3$ by Hydroxyl Radical, *Bull. Korean Chem. Soc.*, v. 31:12, 3718 – 3722 (2010).
148. H. J. Singh, B. K. Mishra, P. K. Rao. Computational study on the thermal decomposition and isomerization of the $\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{O}$ radical, *Can. J. Chem.*, v. 90, 403 – 409 (2012).
149. H. J. Singh, B. K. Mishra. A computational perspective of the competitive decomposition and isomerization of CH_3OCHFO radical, *J. At. Mol. Sci.*, v. 4:3, 210 – 224 (2013).
150. N. K. Gour, R. C. Deka, H. J. Singh, B. K. Mishra. Theoretical study on the gas-phase reactions of ethyl butyrate with OH radicals at 298 K, *Monatsh Chem.*, v. 145:11 (2014); DOI: 10.1007/s00706-014-1255-0.
151. P. K. F. Grieder. Cosmic Rays at Earth. Researcher's Reference Manual and Data Book, Amsterdam: Elsevier, 2001; https://en.wikipedia.org/wiki/Cosmic_ray.
152. Electron-Impact Cross Section NIST Data Database; www.physics.nist.gov/PhysRefData/Ionization/molTable.html.
153. R. W. Urich, P. H. Wittenberg, D. L. Bowerman, J. A. Levisky, J. L. Pflug. Electron impact mass spectrometric detection of Freon in biological specimens, *J. Forensic. Sci.*, v. 22: 1, 34 (1977).
154. E. Illenberger, H.-U. Scheunemann, H. Baumgärtel. Fragmentation of Halomethanes under Impact with Low-Energy (0 – 10 eV) Monochromatic Electrons, *Ber. Bunsen Phys. Chem.*, v. 82:11, 1154 – 1158 (1978).
155. E. Illenberger, H.-U. Scheunemann, H. Baumgärtel. Negative ion formation in CF_2Cl_2 , CF_3Cl and CFCl_3 following low energy (0 – 10 eV) impact with near monoenergetic electrons, *Chem. Phys.*, v. 37:1, 21 – 31 (1979).
156. Y. S. Kim, K. K. Irikura. Electron-impact ionization cross sections for polyatomic molecules, radicals, and ions, *AIP Conf. Proc.*, v. 543, 220 (2000).
157. K. K. Irikura, M. A. Ali, Y. S. Kim. Electron-Impact Total Ionization Cross-Sections of the Chlorofluoromethanes, *Intern. J. Mass Spectr.*, v. 222: 1–3 (2003).

- 158.T. Fiegele, G. Hanel, I. Torres, M. Lezius, T. D. Märk. Threshold electron impact ionization of carbon tetrafluoride, trifluoromethane, methane and propane, *J. Phys. B*, v. 33: 20, 4263 (2003).
- 159.B. Sierra, R. Martínez, F. Castaño. The electron-impact dissociative ionization of CCl_2F_2 , *J. Phys. B*, v. 37: 1, 295 (2004).
- 160.A. N. Zaviropulo, A. S. Agafonova, A. V. Snegurskii. Electron impact-induced ionization and dissociation of the freon-12 molecule, *Tech. Phys.*, v. 55: 12, 1735 – 1740 (2010).
- 161.D. Gupta, B. Antony. Total ionization cross sections for chlorofluoromethanes and CCl_x radicals by electron impact, *Molec. Phys.*, v. 112: 13, 1816 – 1823 (2014).
- 162.N. Ferreira, L. Sigaud, E. C. Montenegro. Molecular fragmentation by electron impact investigated using a time delayed spectroscopic technique, *J. Phys. Conf. Ser.*, v. 488, 012042 (2014).
- 163.S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker. Potential Curves for Dissociative Electron-Attachment of CFCl_3 , *Chem. Phys. Lett.*, v. 65: 3, 434 – 439 (1979).
- 164.M. Lewerenz, B. Nestmann, P. J. Bruna, S. D. Peyerimhoff. The Electronic-Spectrum, Photodecomposition and Dissociative Electron-Attachment of CF_2Cl_2 – an *Ab initio* Configuration-Interaction Study, *Theochem. – J. Mol. Struct.*, v. 24: 3–4, 329 – 342 (1985).
- 165.Q.-B. Lu, T. E. Madey. Giant enhancement of electron-induced dissociation of chlorofluorocarbons coadsorbed with water or ammonia ices: Implications for atmospheric ozone depletion, *J. Chem. Phys.*, v. 111: 7, 2861 – 2864 (1999).
- 166.Q.-B. Lu, T. E. Madey. Negative-ion enhancements in electron-stimulated desorption of CF_2Cl_2 coadsorbed with nonpolar and polar gases on Ru, *Phys. Rev. Lett.*, v. 82: 20, 4122 – 4125 (1999).
- 167.Q.-B. Lu, L. Sanche. Effects of cosmic rays on atmospheric chlorofluorocarbon dissociation and ozone depletion, *Phys. Rev. Lett.*, v. 87: 7, 078501 (2001).
- 168.Q.-B. Lu. Correlation between Cosmic Rays and Ozone Depletion, *Phys. Rev. Lett.*, v. 102: 11, 118501 (2009).
- 169.Q.-B. Lu. Cosmic-ray-driven electron-induced reactions of halogenated molecules adsorbed on ice surfaces: Implications for atmospheric ozone depletion and global climate change, *Phys. Rep.*, v. 487: 5, 141 – 167 (2010).
- 170.Q.-B. Lu. On Cosmic-Ray-Driven Electron Reaction Mechanism for Ozone Hole and Chlorofluorocarbon Mechanism for Global Climate Change, <https://arxiv.org/pdf/1210.1498>.
- 171.Q.-B. Lu. Cosmic-ray-driven reaction and greenhouse effect of halogenated molecules: Culprits for atmospheric ozone depletion and global climate change, *Intern. J. Modern Phys.*, v. 27B, 1350073 (2013).
- 172.J.-U. Grooß, R. Muller. Do cosmic-ray-driven electron-induced reactions impact stratospheric ozone depletion and global climate change?, *Atmospheric Environ.*, v. 45, 3508 – 3514 (2011).
- 173.R. Muller, J.-U. Grooß. Comment on “Cosmic-ray-driven reaction and greenhouse effect of halogenated molecules: Culprits for atmospheric ozone depletion and global climate change”, *Intern. J. Modern Phys.*, v. 28B: 13, 1482001 (2014).
- 174.D. Nuccitelli, K. Cowtan, P. Jacobs, M. Richardson, R. G. Way, A.-M. Blackburn, M. B. Stolpe, J. Cook, Comment on “Cosmic-ray-driven reaction and greenhouse effect of

- halogenated molecules: Culprits for atmospheric ozone depletion and global climate change”, *Intern. J. Modern Phys.*, v. 28B, 1482003 (2014).
175. V. V. Afrosimov, A. A. Basalaev, B. Fastrup, E. Horsdal-Pedersen, M. N. Panov, A. V. Tulub, D. S. Yakovlev. Ionization and fragmentation of freon-12 molecules in collisions with protons, *J. Phys. B: Atom. Molec. Opt. Phys.*, v. 36: 10, 1991 – 2000 (2003).
176. K. F. Alcantara, W. Wolff, A. H. A. Gomes, L. Sigaud, S. Soriano, V. Oliveira, A. B. Rocha, A. C. F. Santos. Fragmentation of the CH_2Cl_2 molecule by proton impact and VUV photons, *J. Phys. B: Atom. Molec. Opt. Phys.*, v. 44, 165205 (2011).
177. А. В. Тулуб, К. В. Симон. Фрагментация молекул при столкновении с протонами на примере молекул фреонов и пропана, *Ж. структ. хим.*, т. 48, S86 – S100 (2007).

Підписано до друку 09.08.2018 р. Формат 60x84/16
Папір офсетний. Ум. друк. арк. 10,0
Наклад 100 прим. Замовлення 825
Видавництво та друкарня "ТЕС"
(Свідоцтво ДК № 771) Одеса, Канатна 81/2.
Тел.:(0482)42-90-98, (0482)42-89-72



Юрий Алексеевич Кругляк
 Профессор, д. ф.-м. н., д. хим. н.,
 Действительный член Академии наук
 высшей школы Украины по
 Отделению физики и астрономии

Ю. А. Кругляк
 КВАНТОВАЯ ХИМИЯ
 Киев: 1963 – 1991



Одесса
 ФХС
 2016

Ю. А. Кругляк
 НАНОЭЛЕКТРОНИКА
 «СВИЗУ - ВВЕРХ»

$$I = \frac{2q}{h} \int T(E) M(E) (f_1(E; E_{F1}, T_1) - f_2(E; E_{F2}, T_2)) dE$$

$$f_1(E) = \frac{1}{e^{(E-E_{F1})/kT_1} + 1} \quad f_2(E) = \frac{1}{e^{(E-E_{F2})/kT_2} + 1}$$

$$T(E) = \frac{\lambda(E)}{\lambda(E) + L} \rightarrow \begin{cases} L \gg \lambda & ; T \ll 1 \\ L \approx \lambda & ; T < 1 \\ L \ll \lambda & ; T \rightarrow 1 \end{cases}$$

$$M(E) = \begin{cases} M_{1D}(E) = \frac{\hbar}{4} \langle v_x^2(E) \rangle D_{1D}(E) \\ WM_{2D}(E) = W \frac{\hbar}{4} \langle v_x^2(E) \rangle D_{2D}(E) \\ AM_{3D}(E) = A \frac{\hbar}{4} \langle v_x^2(E) \rangle D_{3D}(E) \end{cases}$$

$$G = \frac{I}{V} = \int dE \left[-\frac{\partial f}{\partial E} \right] G(E) \quad R = \rho(L + \lambda) \left[1, \frac{1}{W}, \frac{1}{A} \right]$$

$$D(E) v(E) p(E) = N(E) \cdot d$$

Одесса
 ФХС
 2016

Научные интересы лежат в области:

Квантовой химии и физики молекул, Нанозлектроники и физики нанотранзисторов

Основные результаты получены в области:

Методов самосогласованного поля, Учета корреляции электронов,

Расчета молекулярных систем *ab initio*, Ион-молекулярных взаимодействий, Молекулярной и нанозлектроники,

Прогнозирования свойств молекулярных веществ, в частности, фреонов



9 786177 7111031