

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА НА ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННУЮ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ ПОЛИ(ДИФЕНИЛЕН)ФТАЛИДА

© М. Ю. Овчинников*, В. А. Антипин, С. Л. Хурсан

Уфимский институт химии УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450054 г. Уфа, пр. Октября, 71.

Тел.: +7 (347) 235 61 11.

*Email: myuovchinnikov@anrb.ru

Оценено влияние молекулярного кислорода на рекомбинационные процессы ион-радикальных состояний в пленке поли(дифенилен)фталида методами математического моделирования кинетики термостимулированной люминесценции. В рамках предложенной ранее четырехцентровой трехстадийной модели этого явления установлено, что высокое содержание молекулярного кислорода в полимере существенно повышает эффективную концентрацию метастабильных ион-радикальных пар, не оказывая значимого влияния на активационные параметры механической релаксации кинетически значимых структур полимерной цепи. Наблюдаемые закономерности могут указывать на транспортную функцию кислорода в процессах переноса электрона между ион-радикалами, находящимися на значительном удалении друг от друга.

Ключевые слова: термостимулированная люминесценция, поли(дифениленфталид), кинетическое моделирование, молекулярная релаксация, рекомбинация, ион-радикалы.

Введение

Ароматические высокомолекулярные соединения класса несопряженных карбоновых полимеров, поли(ариленифталиды) (ПАФ) [1] по комплексу физико-химических характеристик могут быть рассмотрены в качестве одних из наиболее перспективных в приложении к молекулярной электронике и фотонике [2–4]. На примере поли(дифенилен)фталида, одного из базовых представителей ПАФ, нашему исследовательскому коллективу удалось установить ряд спектрально-люминесцентных свойств [5–10] и кинетических закономерностей [11–12], расширяющих современные представления о природе возбужденных состояний в полимерах, а также механизмах их генерации.

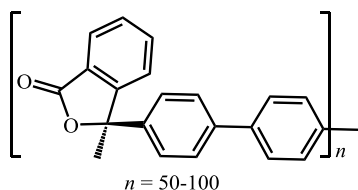
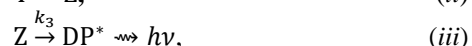


Рис. 1. Поли(дифенилен)фталид (ПДФ).

Ранее было показано, что фотовозбуждение поли(дифенилен)фталида (ПДФ, рис. 1) приводит к образованию системы разделенных ион-радикальных состояний и, как следствие, к активации отдельных фрагментов полимера. Термостимулированная люминесценция (ТСЛ) «активированных» пленок ПДФ характеризуется эмиссией квантов света в видимом спектральном диапазоне с максимумом длины волны 500 нм, что соответствует дифениленовому фрагменту в триплетно-возбужденном состоянии [10]. Зарегистрировав ТСЛ ПДФ в условиях нестационарного температурного режима, и применив математическое моделирование к

полученным кинетическим люминесцентным кривым, нам удалось построить четырехцентровую трехстадийную модель генерации эмиттера:



где **X** и **Y** – содержание метастабильных и лабильных ион-радикальных структур в ПДФ, соответственно; **Z** – интермедиатная ион-радикальная пара; **DP*** – дифениленовый фрагмент полимерной цепи в триплетно-возбужденном состоянии; k_1 , k_2 , k_3 – кинетические константы скорости отдельных стадий, описываемые в условиях переменной температуры с помощью уравнения Аррениуса. Таким образом, согласно предложенной схеме существует два независимых канала, приводящих к генерации возбужденных состояний. Первый канал – высокотемпературная составляющая (>370 К), характеризующаяся превращениями метастабильных ионных пар (**X**). Второй канал – последовательное превращение лабильных ион-радикальных фрагментов полимера (**Y**), происходящее в течение короткого периода времени. Мы полагаем, что этими фрагментами полимерной цепи являются производные триарилметильного анион-радикала (ТАМ). При этом преобразование ТАМ может сопровождаться переносом электрона на фталидный фрагмент (ii), затем на дифениленовый катион-радикал (iii) и генерацией электронно-возбужденного состояния за счет энергии рекомбинации ион-радикалов. Выдвинутое предположение согласуется в рамках концепции механической релаксации с подвижностью боковых элементов ($E_a \approx 25$ кДж·моль⁻¹) и вращением фениленовых сегментов ($E_a \approx 45$ кДж·моль⁻¹) полимерной цепи, соответственно.

Также было установлено на примере ПДФ с концевыми звеньями различного строения [11], что за процессы разделения и переноса зарядов, а также излучательную дезактивацию электронно-возбужденных состояний ответственны преимущественно срединные звенья изучаемого полимера.

Тем не менее, остается открытым вопрос о постоянстве рассчитанных активационных параметров при варьировании внешних факторов и, как следствие, однозначности интерпретации полученных результатов согласно теории релаксационных процессов в полимере. В частности, известны исследования, в которых зарегистрировано влияние атмосферы на электропроводящие свойства пленок ПДФ [13], а также получено идентичное распределение ловушек электрона по энергиям для полимеров различного строения, обладающих полупроводниковыми свойствами [14], что, по мнению авторов работы, может указывать на ведущую роль в процессах миграции заряда гидратированных кислородных комплексов.

Для прояснения сложившейся картины в продолжение исследований люминесцентных свойств ПДФ мы попытались оценить влияние кислорода на кинетику ТСЛ полимерных пленок, а также процессы, лежащие в ее основе.

Экспериментальная часть

ПДФ синтезирован по методике [1; 15]. Физические и спектрально-люминесцентные свойства ПДФ приведены в работах [5–10; 16–17]. Исползованный образец пленки был изготовлен методом полива из 5% раствора хлороформа [18]. Толщина полученных образцов составила 120 мкм. Перед регистрацией кинетики ТСЛ образец ПДФ отжигали, затем облучали нефльтрованным УФ светом осветителя ОИ-18 (ртутная дуговая лампа СВД-120, 120 Вт, $\lambda = 250 \div 600$ нм) при комнатной температуре в течение 10 мин. Облученный образец пленок ПДФ подвергали программированному линейному нагреву, термостагированию, либо охлаждению в диапазоне температур от комнатной до 434 К с точностью ± 0.1 градуса. При этом регистрировали световой поток в видимой области спектра с помощью ФЭУ (ФЭУ-130, $\lambda = 200 \div 650$ нм) в токовом режиме. Кинетику термостимулированной люминесценции записывали в режиме реального времени с использованием многоканальной установки, обеспечивающей регистрацию светового потока и управление температурным режимом образца [19]. Для оценки влияния газовой среды на ТСЛ пленки ПДФ использовали закрытую измерительную ячейку, сопряженную с насосом ЗНВР-1Д для создания и поддержания вакуума. Давление газа в измерительной ячейке контролировали манометром типа ВТП-160.

Методика моделирования кинетических кривых подробно изложена в работах [11–12]. Кинетическую схему излучательной дезактивации элек-

тронно-возбужденных фрагментов ПДФ (*i-iii*), описывали системой однородных нелинейных дифференциальных уравнений (СОНДУ):

$$\frac{d[X]}{d\tau} = -k_1[X], \quad (1)$$

$$\frac{d[Y]}{d\tau} = -k_2[Y], \quad (2)$$

$$\frac{d[Z]}{d\tau} = k_2[Y] - k_3[Z], \quad (3)$$

$$\frac{d[DP^*]}{d\tau} = k_1[X] + k_3[Z]. \quad (4)$$

Приведенную СОНДУ, решали с использованием метода Розенброка 4-го порядка точности [20]. Пары значений предэкспоненциальных факторов и энергий активации кинетических констант скорости A_i/E_{ai} , а также начальные количества активных звеньев $[X]_0$ и $[Y]_0$ формируют пространство переменных (V). Значения переменных, адекватно описывающих наблюдаемые экспериментально закономерности, были локализованы путем минимизации функционалов σ_{CAO} и σ_{COO} :

$$\sigma_{CAO}(V) = \frac{\sum_{i=1}^N |S_{i,эксп} - S_{i,теор}|}{N}, \quad (5)$$

$$\sigma_{COO}(V) = \frac{\sum_{i=1}^N \left| 1 - \frac{S_{i,теор}}{S_{i,эксп}} \right|}{N}, \quad (6)$$

$$S(\tau) = \int_0^\tau I_{ТСЛ}(\tau) d\tau = \alpha \int_0^\tau w_{лим}(\tau) d\tau, \quad (7)$$

$$w_{лим}(\tau) = \frac{d[DP^*]}{\alpha d\tau} \quad (8)$$

где CAO и COO – среднее абсолютное и относительное отклонения, соответственно; $S_{i,эксп}$ и $S_{i,теор}$ (отн. ед.) – экспериментальная и расчетная светосуммы за время процесса τ , величина $I_{ТСЛ}$ (отн. ед./сек) пропорциональна лимитирующей скорости реакции ($w_{лим}$) химического/фотохимического превращения (в работе использовано $\alpha = I_{ТСЛ}/w_{лим} = 1$); N – количество экспериментальных точек. Функционал σ_{CAO} использовали на начальных стадиях оптимизационного процесса, тогда как функционал σ_{COO} сходится эффективнее в области, близкой к минимуму. Минимизацию функционалов осуществляли с использованием алгоритма Нелдера–Мида [21]. Управляющую кусочную функцию $T(\tau)$ использовали в виде массива данных, при необходимости рассчитывали интерполяционные значения.

Результаты и их обсуждение

Молекулярный кислород, локализованный в полостях полимера, может оказывать различное влияние на механизм регистрируемой люминесценции ПДФ, участвуя в тушении эмиттера, находящегося в триплетно-возбужденном состоянии, и/или вместе с другими соединениями, входящими в состав газовой фазы, ограничивая подвижность различных структурных фрагментов при термической активации и повышая, таким образом, регистрируемые активационные барьеры. Оба указанных выше фактора, очевидно, способствуют уменьшению интенсивности ТСЛ при прочих равных условиях. Следует также отметить, что кислород, обладая небольшим сродством к электрону (0.46 эВ) [22], может выступать в качестве его потенциального акцептора,

участвуя в схеме переноса заряда и генерации эмиттера. Мы попытались выявить влияние кислорода на изучаемую систему, проведя кинетические измерения ТСЛ одного образца ПДФ, варьируя только состав газовой фазы в измерительной ячейке с полимерной пленкой. Кинетика ТСЛ образца пленки ПДФ, наблюдаемая в условиях чистого кислорода, воздуха и вакуума, представлена на рис. 2. Из рис. 2 видно, что каждую из кривых ТСЛ можно условно разделить на два участка по циклам нагре-

вания-охлаждения. Как было показано ранее в работах [11–12], сложная зависимость интенсивности ТСЛ от времени, наблюдаемая для первого цикла, обусловлена одновременной реализацией двух независимых каналов, приводящих к генерации эмиттера, в частности, низкотемпературной трансформацией лабильных структур **Y**, сопровождающейся образованием промежуточного компонента **Z**, максимальная концентрация которого примерно совпадает с максимумом изменения интенсивности свечения.

Таблица

Активационные параметры (A_i , с^{-1} ; E_{ai} , $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) констант скорости $k_1 - k_3$ и начальное содержание активных частиц **X** и **Y** (отн. ед.), найденные решением обратной кинетической задачи для схемы процесса ТСЛ пленки ПДФ, описываемой системой дифференциальных уравнений (1–4)

Атмосфера ячейки	A_i			E_{ai}			$[X]_0 \cdot 10^{-2}$	$[Y]_0 \cdot 10^{-2}$	β^a	$\sigma_{\text{соо}}$
	1	2	3	1	2	3				
O ₂	$7.1 \cdot 10^4$	2.2	$1.9 \cdot 10^4$	71.2	24.2	45.8	32.6	5.2	24	0.06
Воздух	$7.1 \cdot 10^4$	2.2	$2.0 \cdot 10^4$	71.2	23.9	45.9	23.4	4.9	26	0.05
Вакуум	$8.5 \cdot 10^4$	2.8	$2.5 \cdot 10^4$	73	23.3	47	7.3	6.3	18	0.04

^a Конверсия (в %) активных центров **X**, $\beta = (1 - [X]_{\infty}/[X]_0) \times 100\%$, $[X]_{\infty}$ – содержание активных центров **X** в конечный момент времени.

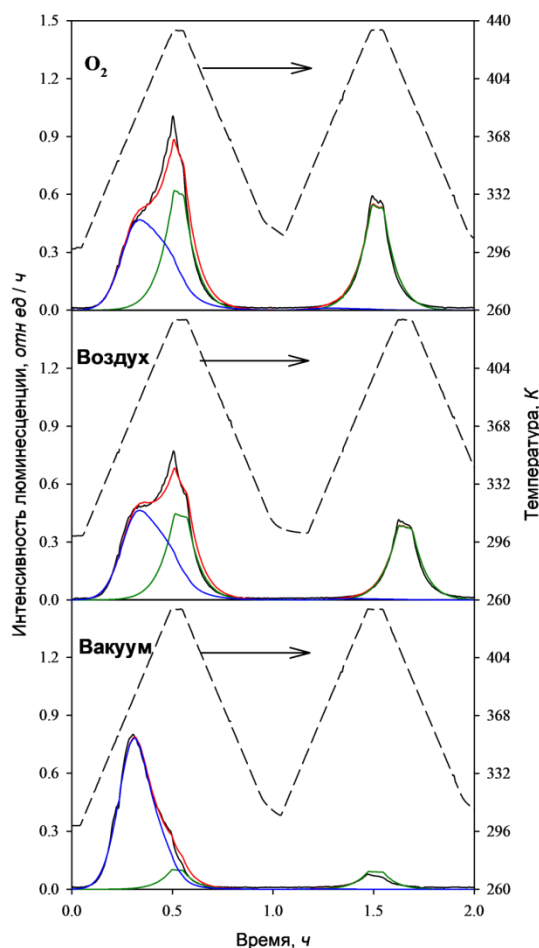


Рис. 2. Кинетика ТСЛ ПДФ (черная сплошная кривая), записанная в нестационарных температурных условиях (пунктирная кривая). Результаты математического моделирования представлены изменением суммарной люминесценции (красная кривая), а также отдельными ее вкладками, обусловленными превращениями метастабильных (**X**, зеленая кривая) и лабильных (**Y**, синяя кривая) ион-радикальных структур полимера.

Для второго цикла термической активации линейная скорость нагрева ведет к монотонному росту интенсивности ввиду рекомбинации метастабильных ион-радикальных состояний **X**, подчиняющейся кинетическому закону первого порядка. Результаты обработки люминесцентных кривых сведены в *табл.*. Конверсия лабильных структур **Y** для всех опытов составила более 99 %, тогда как метастабильные ион-радикальные пары **X** были исчерпаны при записи ТСЛ кривой на 18–25 % (*табл.*).

В ходе анализа кинетических кривых ТСЛ ПДФ было выявлено, что с уменьшением содержания молекулярного кислорода в ячейке с образцом происходит уменьшение интенсивности ТСЛ на втором цикле отжига и небольшое смещение максимума интенсивности в сторону начала временной шкалы на первом. Наблюдаемую картину в рамках предложенной ранее модели можно объяснить уменьшением начальной эффективной концентрации метастабильного компонента **X** (*рис. 2*, *зел. кривая*), обнаруженным при математическом моделировании. Следует отметить, что зафиксированный тренд в изменении характера ТСЛ носит преимущественно качественный характер, поскольку активационные параметры не претерпевают значимых изменений (*табл.*), что указывает на независимость активируемых температурой релаксационных процессов от окружающей его атмосферы. Небольшой рост светосуммы (*рис. 2*, *вакуум, син. кривая*) лабильного компонента, вероятнее всего, обусловлен уменьшением темновой дезактивации эмиттера, связанной с тушением триплетных состояний молекулярным кислородом.

Роль молекулярного кислорода в излучательной дезактивации. К ключевой особенности рекомбинации ион-радикальных пар следует отнести природу лежащих в их основе релаксационных процессов. Так, в соответствии с оцененным для стадии *i* барьером (трансформация компонента **X**, $E_a \approx 70$ кДж·моль⁻¹) механическая релаксация может быть интерпретирована как квазинезависимое движение участков полимерной цепи, включающей в себя до 10 звеньев [23]. Напротив, лабильный компонент **Y** ТСЛ процесса связан с сегментарной подвижностью ($E_a \approx 25$ кДж·моль⁻¹), а также колебаниями боковых элементов ($E_a \approx 45$ кДж·моль⁻¹) цепи. Таким образом, основным отличием двух каналов, ведущих к образованию эмиттера, является среднее расстояние, которое необходимо преодолеть электрону для реализации рекомбинационного процесса. Для превращений компонента **X** это расстояние оказывается, по-видимому, достаточно большим, чтобы молекулярный кислород был вовлечен в процесс переноса заряда в качестве транспортного элемента, акцептируя электрон с анион-радикала и перенося его на катион-радикал посредством диффузии в порах полимера. К сожалению, по-прежнему, остается актуальным вопрос, является

ли выделенный процесс общим для ароматических кардовых полимеров. Целью дальнейших наших исследований является экспериментальная проверка предполагаемых транспортных функций молекулярного кислорода на структурных аналогах ПДФ.

Выводы

Методами математического моделирования процесса термостимулированной люминесценции поли(дифенилен)фталида, проведенного в условиях атмосферы переменного состава, показано, что молекулярный кислород оказывает существенное влияние на рекомбинацию метастабильных ион-радикальных состояний, обеспечивая, по-видимому, перенос отрицательного заряда между ион-радикальными парами, локализованными на больших расстояниях в полимере, и, таким образом, повышая их регистрируемое содержание.

Работа выполнена в рамках Государственного задания по теме НИР УФИХ УФИЦ РАН «Экспериментальное изучение и теоретическое моделирование закономерностей образования, трансформации и проявления биологической активности N, O гетероциклических интермедиатов в фото- и биохимических процессах» АААА-А20-120012090030-6 (серийный номер 0246-2019-0020).

ЛИТЕРАТУРА

1. Салазкин С. Н., Шапошникова В. В., Мачуленко Л. Н., Гилева Н. Г., Крайкин В. А., Лачинов А. Н. // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. 2008. Т. 50. С. 399–417.
2. Ваников А. В. // Российский химический журнал. 2001. Т. XLV. С. 41–50.
3. Лачинов А. Н., Воробьева Н. В. // Успехи физических наук. 2006. Т. 176. С. 1249–1266.
4. Разумов В. Ф., Алфимов М. В. // Труды МФТИ. 2011. Т. 3. С. 22–32.
5. Антипин В. А., Хурсан С. Л. // Вестник БашГУ. 2014. Т. 19. С. 403–410.
6. Антипин В. А., Хурсан С. Л. // Вестник БашГУ. 2014. Т. 19. С. 808–811.
7. Антипин В. А., Хурсан С. Л. // Вестник БашГУ. 2014. Т. 19. С. 812–816.
8. Антипин В. А., Хурсан С. Л., Кинзябулатов Р. Р., Лебедев Ю. А. // Вестник БашГУ. 2014. Т. 19. С. 1156–1163.
9. Антипин В. А., Шишлов Н. М., Хурсан С. Л. // Вестник БашГУ. 2014. Т. 19. С. 1147–1155.
10. Антипин В. А., Хурсан С. Л. // Вестник БашГУ. 2014. Т. 19. С. 417–422.
11. Овчинников М. Ю., Антипин В. А., Хурсан С. Л. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. С. 547–554.
12. Ovchinnikov M. Yu., Antipin V. A., Khursan S. L. // Journal of Luminescence. 2020. V. 218. P. 116869.
13. Юсупов А. Р., Лачинов А. Н., Калимуллина Л. Р., Гадиев Р. М., Никитина Д. В. // Физика твердого тела. 2019. Т. 61. С. 581–586.
14. Nicolai H. T., Kuik M., Wetzelaer G. A. H., de Boer B., Campbell C., Risko C., Brédas J. L., Blom P. W. M. // Nature Materials. 2012. V. 11. P. 882–887.
15. Салазкин С. Н. // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. 2004. Т. 46. С. 1244–1269.
16. Крайкин В. А., Ковардаков В. А., Салазкин С. Н. // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. 2001. Т. 43. С. 1399–1406.
17. Хурсан С. Л., Антипин В. А., Шишлов Н. М. // Вестник БашГУ. 2015. Т. 20. С. 30–42.

18. Ляшевич В. В., Коршак В. В., Родэ В. В., Тимофеева Г. И. // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. 1976. Т. 18. С. 1150–1159.
19. Антипин В. А., Антипин А. В. // Журнал физической химии. 2018. Т. 92. С. 343–345.
20. Rosenbrock H. H. // The Computer Journal. 1963. V. 5. P. 329–330.
21. Nelder J. A., Mead R. // The Computer Journal, 1965. V. 7. P. 308–313.
22. Šulka M., Pitoňák M., Neogrady P., Urban M. // International Journal of Quantum Chemistry. 2008. V. 108. P. 2159–2171.
23. Бартнев Г. М., Бартенева А. Г. Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992. 384 с.

Поступила в редакцию – 29.11.2020 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2020.4.9

THE EFFECT OF MOLECULAR OXYGEN ON THE THERMOSTIMULATED LUMINESCENCE OF POLY(DIPHENYLENE)PHTHALIDE

© M. Yu. Ovchinnikov*, V. A. Antipin, S. L. Khursan

*Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center of RAS
71 Oktyabrya Avenue, 450054 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

Phone: +7 (347) 235 61 11.

**Email: myuovchinnikov@anrb.ru*

The effect of molecular oxygen on the recombination processes of ion-radical states in a poly(diphenylene)phthalide (PDPH) film was studied. The irradiated sample of the PDPH film was subjected to two successive cycles of thermal activation (heating – thermostating – cooling) under various composition of the gas phase. In accordance with the previously proposed four-center three-step mechanism of emitter generation (triplet-excited diphenylene fragment, $\lambda_{em} = 500$ nm), the emission (thermostimulated luminescence, TSL) recorded upon the first cycle is caused by recombination of the labile component of ion-radicals formed after initial PDPH irradiation, while TSL recorded upon the second cycle is due to the slower recombination of the metastable ion-radical fraction. It was found that the lowering in the content of molecular oxygen in the atmosphere of the experimental cell leads to the decrease in the luminescence intensity on the second cycle and the shifting of the intensity maximum towards the beginning of the time scale on the first step of PDPH thermostimulation. The system of differential equations describing TSL kinetics in terms of the above-mentioned mechanism was solved using the Rosenbrock technique of the 4th order and the Nelder-Mead method. It was shown that the observed molecular oxygen effect arises from a decrease in the effective content of the metastable component. At the same time, there is no sufficient effect of oxygen on the activation parameters of the rate constants which reflect mechanical relaxation of kinetically important fragments of the polymer chain. To explain the mechanism of oxygen action, the authors supposed that molecular oxygen diffusing in the pores of the polymer may be immediately involved in the processes of electron transfer between ion-radicals located at a considerable distance from each other.

Keywords: thermostimulated luminescence, poly(diphenylene)phthalide, kinetic modelling, molecular relaxation, recombination, ion-radicals.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Salazkin S. N., Shaposhnikova V. V., Machulenko L. N., Gileva N. G., Kraikin V. A., Lachinov A. N. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Ser. A.* 2008. Vol. 50. Pp. 399–417.
2. Vannikov A. V. *Rossiiskii khimicheskii zhurnal.* 2001. T. XLV. Pp. 41–50.
3. Lachinov A. N., Vorob'eva N. V. *Uspekhi fizicheskikh nauk.* 2006. Vol. 176. Pp. 1249–1266.
4. Razumov V. F., Alfimov M. V. *Trudy MFTI.* 2011. Vol. 3. Pp. 22–32.
5. Antipin V. A., Khursan S. L. *Vestnik BashGU.* 2014. Vol. 19. Pp. 403–410.
6. Antipin V. A., Khursan S. L. *Vestnik BashGU.* 2014. Vol. 19. Pp. 808–811.
7. Antipin V. A., Khursan S. L. *Vestnik BashGU.* 2014. Vol. 19. Pp. 812–816.
8. Antipin V. A., Khursan S. L., Kinzyabulov R. R., Lebedev Yu. A. *Vestnik BashGU.* 2014. Vol. 19. Pp. 1156–1163.
9. Antipin V. A., Shishlov N. M., Khursan S. L. *Vestnik BashGU.* 2014. Vol. 19. Pp. 1147–1155.
10. Antipin V. A., Khursan S. L. *Vestnik BashGU.* 2014. Vol. 19. Pp. 417–422.
11. Ovchinnikov M. Yu., Antipin V. A., Khursan S. L. *Kinetika i kataliz.* 2019. Vol. 60. Pp. 547–554.
12. Ovchinnikov M. Yu., Antipin V. A., Khursan S. L. *Journal of Luminescence.* 2020. Vol. 218. Pp. 116869.
13. Yusupov A. R., Lachinov A. N., Kalimullina L. R., Gadiev R. M., Nikitina D. V. *Fizika tverdogo tela.* 2019. Vol. 61. Pp. 581–586.
14. Nicolai H. T., Kuik M., Wetzelaer G. A. H., de Boer B., Campbell C., Risko C., Brédas J. L., Blom P. W. M. *Nature Materials.* 2012. Vol. 11. Pp. 882–887.
15. Salazkin S. N. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Ser. B.* 2004. Vol. 46. Pp. 1244–1269.

16. Kraikin V. A., Kovardakov V. A., Salazkin S. N. *Vysokomoleklyarnye soedineniya. Ser. A.* 2001. Vol. 43. Pp. 1399–1406.
17. Khursan S. L., Antipin V. A., Shishlov N. M. *Vestnik BashGU.* 2015. Vol. 20. Pp. 30–42.
18. Lyashevich V. V., Korshak V. V., Rode V. V., Timofeeva G. I. *Vysokomoleklyarnye soedineniya. Ser. A.* 1976. Vol. 18. Pp. 1150–1159.
19. Antipin V. A., Antipin A. V. *Zhurnal fizicheskoi khimii.* 2018. Vol. 92. Pp. 343–345.
20. Rosenbrock H. H. *The Computer Journal.* 1963. Vol. 5. Pp. 329–330.
21. Nelder J. A., Mead R. *The Computer Journal,* 1965. Vol. 7. Pp. 308–313.
22. Šulka M., Pitoňák M., Neogrady P., Urban M. *International Journal of Quantum Chemistry.* 2008. Vol. 108. Pp. 2159–2171.
23. Bartenev G. M., Barteneva A. G. *Relaksatsionnye svoistva polimerov [Relaxation properties of polymers].* Moscow: Khimiya, 1992.

Received 29.11.2020.