

М. А. Засовская (к.х.н., доц.), Л. В. Яшин (студ.), М. В. Галдина (студ.)

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ С ПАРАМИ ВОДЫ НА НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ

Ухтинский государственный технический университет, кафедра химии и физики
169300, г. Ухта, ул. Первомайская, 13; e-mail: aspect51@yandex.ru

M. A. Zasovskaya, L. V. Yashin, M. V. Galdina

THERMODYNAMIC PARAMETERS OF THE PROCESSES OF INTERACTION OF GAS EMISSIONS WITH WATER VAPOR IN OIL FIELDS

Ukhta State Technical University

13, Pervomayskaya Str., 169300 Ukhta, Russia; e-mail: aspect51@yandex.ru

Представлены результаты процесса моделирования взаимодействия химических оксидов азота (NO , NO_2 , N_2O_2 , N_2O_4), оксида серы (SO_2) и формальдегида (CH_2O) с комплексами и кластерами воды в атмосфере. Путем обработки результатов термодинамических параметров дана оценка вероятности реакций при попадании этих газов в атмосферу. Возможность протекания вышеописанных процессов рассмотрена в условиях, приближенных к условиям нефтяных месторождений. Термодинамические параметры получены с помощью квантово-химического метода DFT, B3LYP/6-311++G(2d, 2p). Найденны структуры всех комплексов продуктов реакции при сжигании и утечке перечисленных выше компонентов с водой и ее кластерами. Было установлено что реакции, проходящие с образованием кластеров $\text{NO}_2(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{NO}(\text{H}_2\text{O})_n$, являются термодинамически выгодными и с очень большой вероятностью механизмы реакций горения будут протекать через образование этих веществ. Термодинамическая вероятность образования комплексов и кластеров не зависит от рассматриваемых температур.

Ключевые слова: кластеры воды; оксиды азота; формальдегид; DFT.

The results of the process of modeling the interaction of chemical nitrogen oxides (NO , NO_2 , N_2O_2 , N_2O_4), sulfur oxide (SO_2) and formaldehyde (CH_2O) with complexes and clusters of water in the atmosphere are presented. By processing the results of thermodynamic parameters, an assessment of the probability of reactions when these gases enter the atmosphere is given. The possibility of the above-described processes is considered in conditions close to those of oil fields. Thermodynamic parameters were obtained using the DFT quantum chemical method, B3LYP/6-311++G(2d, 2p). The structures of all complexes of reaction products during combustion and leakage of the above components with water and its clusters have been found. It was found that the reactions that take place with the formation of clusters $\text{NO}_2(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{NO}(\text{H}_2\text{O})_n$ are thermodynamically favorable and with a very high probability the mechanisms of combustion reactions will proceed through the formation of these substances. The thermodynamic probability of the formation of complexes and clusters does not depend on the temperatures under consideration.

Key words: water clusters; nitrogen oxides; formaldehyde; DFT.

В настоящее время одним из источников выбросов оксидов азота, углерода, серы, углекислого газа и различных углеводородных газов являются производства по подготовке и переработке продукции добывающих скважин. Эти вещества оказывают значительный вред как на воздух (образование нежелательных соединений), почву (выгорание органического

вещества в радиусе 20–200 м и накопление токсичных веществ в почвах) и воду («закупоривание» воды, изменение состава воды и донных отложений).

В данной работе рассмотрены оксиды азота (NO , NO_2), оксид серы (SO_2) и формальдегид (CH_2O), так как эти вещества имеют максимальные концентрации в воздухе на месторождениях Новосибирской области ¹, Пермского края ² и Лунском месторождении ³.

Дата поступления 18.06.21

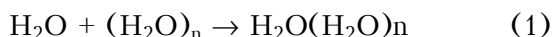
На всем протяжении строительства скважин происходит загрязнение атмосферы. На Лунском нефтегазоконденсатном месторождении оксиды азота, диоксид серы, формальдегид в атмосферу поступают при работе двигателей судов снабжения, при работе двигателей вертолета при взлетно-посадочных операциях.

В представленной статье ставятся два предположения. Первое — выбрасываемые в атмосферу газы будут вступать в реакции с газообразной водой. И второе — реакции могут протекать при взаимодействии с n -ым количеством молекул воды в виде кластеров и комплексов $(\text{H}_2\text{O})_n$ ^{4–9}.

Исходя из вышеизложенного, целью настоящей работы является исследование возможности протекания реакций выбрасываемых загрязняющих веществ с парами воды в атмосфере с образованием комплексов и кластеров, определение термодинамических параметров этих реакций и оптимизация структуры полученных соединений.

Обсуждение результатов

Кластеры воды образуются по схемам:

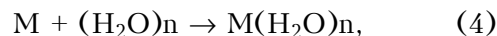


Термодинамические параметры образования продуктов реакций 1 и 2 были рассчитаны в работах^{10–13}. Расчет проводился с помощью методов B3LYP/6-311++G(2d,2p), MP2/aug-ss-pVTZ и G4¹⁴. Результаты этой работы показывают, что все реакции образования комплексов и кластеров характеризуются положительными значениями энергий Гиббса и отрицательными значениями образования из мономеров. Также было отмечено, что вторая схема реакций отличается меньшими значениями термодинамического потенциала, чем первая реакция, что говорит о большей вероятности образования кластеров по второй схеме.

Для оптимизации молекулярной геометрии всех продуктов реакций, описанных выше, применялся метод функционала плотности (B3LYP/6-311++G(2d,2p)), а расчеты проводились в программе Gaussian03¹⁵.

Термодинамические данные и другие результаты, полученные после расчета, анализировались с помощью программы Moltran¹⁶.

Эти процессы можно описать следующими схемами:



где $\text{M} = \text{N}_2\text{O}_2, \text{N}_2\text{O}_4, \text{NO}, \text{NO}_2, \text{SO}_2$ и CH_2O ; $n = 1–3$

Оксиды азота (NO, NO_2) имеют неспаренный электрон, поэтому в свободном состоянии они находятся в виде димеров. Нами были рассмотрены реакции как в виде димеров, так и в виде устойчивого свободного радикала. К молекуле NO происходит присоединение по неспаренному электрону, не к NO , а к димеру ONNO , поэтому уменьшается скорость присоединения с повышением температуры — димер разваливается на половинки. И теперь уже у кислорода появился неспаренный электрон — молекула оксида азота (IV) тоже свободный радикал¹⁷.

Реакции взаимодействий оксидов азота с водой, а также с ее комплексами и кластерами представлены в табл. 1.

Таблица 1

Изменение энергии образования $\Delta_f E$, энергий Гиббса $\Delta_f G$, энтропии $\Delta_f S$ и энтальпии $\Delta_f H$ (кДж/моль) реакций с $\text{N}_2\text{O}_2, \text{N}_2\text{O}_4, \text{NO}, \text{NO}_2$, рассчитанных методами B3LYP/6-311++G(2d,2p)

Реакция	B3LYP/6-311++G(2d,2p)			
	$\Delta_f E$	$\Delta_f H$	$\Delta_f G$	$\Delta_f S$
$\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-83.4	-83.5	-51.8	-0.10
$\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	-568.5	-571.3	-503.4	-0.21
$\text{NO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$	-620.6	-625.0	-521.3	-0.32
$\text{NO}_2 + (\text{H}_2\text{O})_2 \rightarrow \text{NO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	-556.8	-557.5	-504.9	-0.17
$\text{NO}_2 + (\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{NO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$	-579.8	-576.4	-542.5	-0.11
$\text{NO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO} \cdot \text{H}_2\text{O}$	-89.4	-94.0	-51.5	-0.13
$\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	-162.2	-170.5	-91.8	-0.25
$\text{NO} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO} \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$	-216.6	-228.1	-104.3	-0.39
$\text{NO} + (\text{H}_2\text{O})_2 \rightarrow \text{NO} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	-150.5	-156.7	-103.8	-0.17
$\text{NO} + (\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{NO} \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$	-175.8	-179.4	-125.5	-0.17
$\text{N}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	269.2	268.5	296.1	-0.08
$\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	160.8	157.5	211.6	-0.16
$\text{N}_2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$	130.2	123.3	216.9	-0.29
$\text{N}_2\text{O}_2 + (\text{H}_2\text{O})_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	172.5	171.3	199.5	-0.09
$\text{N}_2\text{O}_2 + (\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$	170.9	171.9	195.8	-0.07
$\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-10.3	-9.0	23.8	-0.10
$\text{N}_2\text{O}_4 + (\text{H}_2\text{O})_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	-17.0	-30.7	42.3	-0.23
$\text{N}_2\text{O}_4 + (\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$	-28.7	-16.9	30.2	-0.15
$\text{N}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$	-55.0	-59.9	52.7	-0.35
$\text{N}_2\text{O}_4 + (\text{H}_2\text{O})_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	-14.2	-11.2	31.6	-0.14

Образование кластеров $\text{NO}_2(\text{H}_2\text{O})_n, \text{N}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ характеризуется отрицательными значениями энергии Гиббса, т.е. являются весьма выгодными процессами с точки зрения термодинамики. Значения энергий достигают очень высоких отрицательных значений — до минус 542.47 кДж/моль для кластеров $\text{NO}_2(\text{H}_2\text{O})_n$. Также можно отметить, что с увеличением количества молекул воды в кластере, тем меньшие значения принимают термодина-

мические параметры: энергия образования молекул, энергия Гиббса, энтропия и энтальпия. Тенденция уменьшения энергии с увеличением размера кластера для них также сохраняется. Уменьшение данных энергетических показателей реакций говорит об увеличении вероятности их протекания и увеличении влияния температурного фактора на энергию Гиббса.

Для всех реакций, кроме взаимодействия оксида азота (N_2O_2) с водой и ее кластерами, наблюдаются отрицательные значения энергии образования молекул, что говорит о том, что реакции эндотермические.

Энтропия всех процессов отрицательна. Также отрицательный знак имеют некоторые значения энтальпии, кроме описанных выше реакций с оксидом азота (N_2O_2) и (N_2O_4).

Энергии Гиббса для реакций с оксидом азота (II) и оксидом азота (IV) имеют отрицательные значения, что говорит о том, что реакции протекают в нормальных условиях, чего нельзя сказать о прочих, где термодинамический потенциал положителен.

Изменение термодинамических параметров для реакций с формальдегидом и оксидом серы представлены в табл. 2. Параметры также рассчитаны при нормальных условиях.

Таблица 2

Изменение энергии образования $\Delta_f E$, энергий Гиббса $\Delta_f G$, энтропии $\Delta_f S$ и энтальпии $\Delta_f H$ (кДж/моль) реакций с CH_2O и SO_2 с H_2O , рассчитанных методами B3LYP/6-311++G(2d,2p)

Реакция	B3LYP/6-311++G(2d,2p)			
	$\Delta_f E$	$\Delta_f H$	$\Delta_f G$	$\Delta_f S$
$HCON+H_2O \rightarrow HCON \cdot H_2O$	-11.4	-12.3	14.8	-0.08
$HCON+2H_2O \rightarrow HCON \cdot (H_2O)_2$	-34.8	-39.3	31.2	-0.66
$HCON+(H_2O)_2 \rightarrow HCON \cdot (H_2O)_2$	-23.1	-25.5	19.1	-0.58
$HCON+3H_2O \rightarrow HCON \cdot (H_2O)_3$	-61.7	-68.5	40.8	-0.34
$HCON+(H_2O)_3 \rightarrow HCON \cdot (H_2O)_3$	-20.9	-19.9	19.6	-0.12
$SO_2+H_2O \rightarrow SO_2 \cdot H_2O$	418.1	417.2	453.5	-0.11
$SO_2+2H_2O \rightarrow SO_2 \cdot (H_2O)_2$	394.9	390.2	465.3	-0.24
$SO_2+(H_2O)_2 \rightarrow SO_2 \cdot (H_2O)_2$	406.6	403.9	453.3	-0.16
$SO_2+3H_2O \rightarrow SO_2 \cdot (H_2O)_3$	364.6	356.9	471.7	-0.36
$SO_2+(H_2O)_3 \rightarrow SO_2 \cdot (H_2O)_3$	405.4	405.6	450.5	-0.14

Для определения вероятности протекания реакций в условиях, наблюдаемых на месторождениях, были рассчитаны энергии Гиббса в трех температурных точках: $T = -30^\circ C$, $0^\circ C$ и $30^\circ C$ (табл. 3). Для всех реакций увеличение энергии Гиббса с повышением температуры, как и в случае реакций с попутными нефтяными газами¹⁸, не наблюдается. Значения энергии Гиббса при различных температурах существенно не изменяются.

Таблица 3

Значения энергий Гиббса для реакций образования нейтральных кластеров воды $NO_2(H_2O)_n$, $NO(H_2O)_n$, $N_2O_2(H_2O)_n$, $N_2O_4(H_2O)_n$, $HCON(H_2O)_n$, $SO_2(H_2O)_n$

Реакция	-30 °C	0 °C	+30 °C
$NO_2+H_2O \rightarrow NO_2 \cdot H_2O$	-57.2	-54.2	-51.3
$NO_2+2H_2O \rightarrow NO_2 \cdot (H_2O)_2$	-514.9	-508.6	-502.3
$NO_2+(H_2O)_2 \rightarrow NO_2 \cdot (H_2O)_2$	-514.2	-509.2	-504.1
$NO_2+3H_2O \rightarrow NO_2 \cdot (H_2O)_3$	-539.1	-529.4	-519.7
$NO_2+(H_2O)_3 \rightarrow NO_2 \cdot (H_2O)_3$	-548.3	-545.1	-541.9
$NO+H_2O \rightarrow NO \cdot H_2O$	-58.9	-54.9	-50.9
$NO+2H_2O \rightarrow NO \cdot (H_2O)_2$	-105.4	-97.9	-90.6
$NO+(H_2O)_2 \rightarrow NO \cdot (H_2O)_2$	-113.1	-108.1	-102.9
$NO+3H_2O \rightarrow NO \cdot (H_2O)_3$	-125.8	-114.1	-102.4
$NO+(H_2O)_3 \rightarrow NO \cdot (H_2O)_3$	-134.9	-129.8	-124.6
$N_2O_2+H_2O \rightarrow N_2O_2 \cdot H_2O$	291.4	293.9	296.5
$N_2O_2+2H_2O \rightarrow N_2O_2 \cdot (H_2O)_2$	202.5	207.4	212.4
$N_2O_2+(H_2O)_2 \rightarrow N_2O_2 \cdot (H_2O)_2$	194.8	197.4	199.9
$N_2O_2+3H_2O \rightarrow N_2O_2 \cdot (H_2O)_3$	201.0	209.7	218.4
$N_2O_2+(H_2O)_3 \rightarrow N_2O_2 \cdot (H_2O)_3$	191.8	193.9	196.1
$N_2O_4+H_2O \rightarrow N_2O_4 \cdot H_2O$	18.2	21.3	24.3
$N_2O_4+2H_2O \rightarrow N_2O_4 \cdot (H_2O)_2$	29.7	36.6	43.4
$N_2O_4+(H_2O)_2 \rightarrow N_2O_4 \cdot (H_2O)_2$	21.9	26.5	30.9
$N_2O_4+3H_2O \rightarrow N_2O_4 \cdot (H_2O)_3$	33.3	43.9	54.5
$N_2O_4+(H_2O)_3 \rightarrow N_2O_4 \cdot (H_2O)_3$	24.2	28.2	32.3
$HCON+H_2O \rightarrow HCON \cdot H_2O$	10.3	12.7	15.2
$HCON+2H_2O \rightarrow HCON \cdot (H_2O)_2$	-4.9	14.7	34.5
$HCON+(H_2O)_2 \rightarrow HCON \cdot (H_2O)_2$	-12.7	4.7	22.0
$HCON+3H_2O \rightarrow HCON \cdot (H_2O)_3$	21.9	32.2	42.5
$HCON+(H_2O)_3 \rightarrow HCON \cdot (H_2O)_3$	12.8	16.5	20.2
$SO_2+H_2O \rightarrow SO_2 \cdot H_2O$	447.2	450.6	454.0
$SO_2+2H_2O \rightarrow SO_2 \cdot (H_2O)_2$	452.4	459.4	466.5
$SO_2+(H_2O)_2 \rightarrow SO_2 \cdot (H_2O)_2$	444.7	449.4	454.1
$SO_2+3H_2O \rightarrow SO_2 \cdot (H_2O)_3$	451.9	462.7	473.5
$SO_2+(H_2O)_3 \rightarrow SO_2 \cdot (H_2O)_3$	442.7	446.9	451.2

Структуры комплексов $CH_2O(H_2O)_3$, $SO_2(H_2O)_3$, $NO_2(H_2O)_3$ и $NO(H_2O)_3$, оптимизированных на уровне B3LYP/6-311++G(2d,2p), представлены на рис. 1.

Из рис.1 видно, что молекулы CH_2O , SO_2 и NO с кластерами воды образуют циклические структуры, что находится в соответствии со многими кластерами воды и различными исследуемыми веществами^{11,12}. Комплекс $NO_2(H_2O)_3$, имеющий разветвленную структуру, схож с комплексами воды, имеющими ациклическую структуру^{11,12}, т.е. можно утверждать, что комплексы и кластеры воды с разнообразными веществами принимают структуры чистых комплексов воды как циклического, так и разветвленного строения.

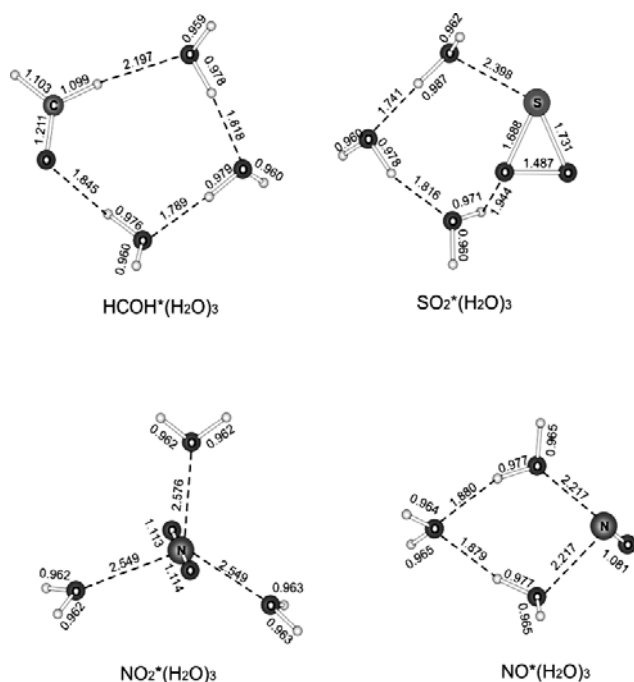


Рис. 1 Структуры комплексов $\text{CH}_2\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3$, $\text{SO}_2(\text{H}_2\text{O})_3$, $\text{NO}_2(\text{H}_2\text{O})_3$ и $\text{NO}(\text{H}_2\text{O})_3$, оптимизированных на уровне B3LYP/6-311++G(2d,2p)

Таким образом, реакции образования кластеров $\text{NO}_2(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{NO}(\text{H}_2\text{O})_n$ характеризуются отрицательными значениями энергий Гиббса, что говорит о большой вероятности образования этих кластеров и о том, что в дальнейшем реакции газофазного гидролиза пойдут через образование димеров и тримеров. Образование кластеров $\text{NO}_2(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{NO}(\text{H}_2\text{O})_n$ является термодинамически выгодным процессом и происходит при нормальных условиях. При различных температурах вероятность образования рассмотренных выше комплексов термодинамически значительно не меняется, кроме комплекса HCON с двумя молекулами воды.

Литература

1. Геологическое строение и полезные ископаемые Западной Сибири. Т.2. Полезные ископаемые / Ред. А.В. Росляков, В.Г. Свиридов и др. — Новосибирск: НИИ ОИГТМ, 1998. — 254 с.
2. Бузмаков С.А., Костарев С.М. Техногенные изменения компонентов природной среды в нефтедобывающих районах Пермской области. — Пермь: Изд-во Перм. ун-та, 2003. — 171 с.
3. Оруджева Д.С., Халимов Э.М. Перспективы поисков новых залежей нефти и газа в окраинных морях // Геология нефти и газа. — 1994. — №7. — С.9-15.
4. Dunn M. E., Pokon E.K., Shields G. C. Thermodynamics of Forming Water Clusters at Various Temperatures and Pressures by Gaussian-2, Gaussian-3, Complete Basis Set-QB3, and Complete Basis Set-APNO Model Chemistries; Implications for Atmospheric Chemistry // J. Am. Chem. Soc. — 2004. — V.126. — Pp.2647-2653.
5. Kathmann Sh.M., Schenter G.K., Garrett B.C. Understanding the sensitivity of nucleation kinetics: A case study on water // J. Chem. Phys. — 2002. — №116. — Pp.5046-5057.
6. Dominguez A., Niehaus T.A., Frauenheim T. Accurate Hydrogen Bond Energies within the Density Functional Tight Binding Method // J. Phys. Chem. A. — 2015. — №119. — Pp.3535-3544.
7. Yoskioki S.J. Application of the independent molecule model to the calculation of free energy and rigid-body motions of water hexamers // Journal of Molecular Graphics and Modelling. — 2003. — №21. — Pp.487-498.
8. Saykally R. J., Wales D.J. Pinning Down the Water Hexamer // Science. — 2012. — №336. — Pp.814-815.

References

1. *Geologicheskoe stroenie i poleznye iskopaemye Zapadnoy Sibiri. T.2. Poleznye iskopaemye* [Geological structure and mineral resources of Western Siberia. Vol. 2. Mineral resources]. Red. A.V. Roslyakov, V.G. Sviridov i dr. [Ed. A.V. Roslyakov, V. G. Sviridov, et al.]. Novosibirsk, Research Institute of OIGM Publ., 1998, 254 p.
2. Buzmakov S.A., Kostarev S. M. *Tekhnogennyye izmeneniya komponentov prirodnoy sredy v nefteobyyayushchikh raionakh Permskoy oblasti* [Technogenic changes in the components of the natural environment in the oil-producing regions of the Perm region]. Perm, Perm University Publ., 2003, 171 p.
3. Orudzheva D.S., Khalimov E.M. *Perspektivy poiskov novykh zalezhey nefi i gaza v okrainnykh moryakh* [Prospects for the search for new oil and gas deposits in the marginal seas]. *Geologiya nefi i gaza* [Geology of oil and gas], 1994, no.7, pp.9-15.
4. Dunn M.E., Pokon E.K., Shields G.C. [Thermodynamics of Forming Water Clusters at Various Temperatures and Pressures by Gaussian-2, Gaussian-3, Complete Basis Set-QB3, and Complete Basis Set-APNO Model Chemistries; Implications for Atmospheric Chemistry]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, no.126, pp.2647-2653.
5. Kathmann Sh.M., Schenter G.K., Garrett B. C. [Understanding the sensitivity of nucleation kinetics: A case study on water]. *J. Chem. Phys.*, 2002, no.116, pp.5046-5057.
6. Dominguez A., Niehaus T.A., Frauenheim T. [Accurate Hydrogen Bond Energies within the Density Functional Tight Binding Method]. *J. Phys. Chem. A*, 2015, no.119, pp.3535-3544.

9. Bartolotti L.J., Rai D., Kulkarni A. D. Water clusters $(\text{H}_2\text{O})_n$ [$n = 9-20$] in external electric fields: Exotic O–H stretching frequencies near breakdown // *Computational and Theoretical Chemistry*.— 2014.— №1044.— Pp.66-73.
10. Zasovskaya M.A., Ignatov S.K. Molecular pathways of SOCl_2 hydrolysis within mono- and diaqua complexes. A quantum chemical study // *Computational and Theoretical Chemistry*.— 2015.— V.1069.— Pp.56-65.
11. Засовская М.А., Игнатов С.К. Комплексы и кластеры воды, тионилхлорида и продуктов его гидролиза в газовой фазе. Термодинамические характеристики // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*.— 2017.— Т.7, №1(20).— С.39-48.
12. Засовская М.А. Концентрация нейтральных и заряженных комплексов и кластеров воды, тионилхлорида и продуктов его гидролиза в газовой фазе // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*.— 2019.— Т.9, №2(29).— С.170-175.
13. Засовская М.А. Методы компьютерного моделирования в квантово-химическом исследовании гидролиза тионилхлорида в составе моно- и дигидратных комплексов // *Ресурсы европейского севера. Технологии и экономика освоения*.— 2016.— №2(4).— С.71-78.
14. Curtiss L. A., Redfern P.C., Raghavachari K. Gaussian-4 theory // *J. Chem. Phys.*— 2007.— №126.— Pp.84-108.
15. Frisch M. J., Schlegel H. B. Gaussian 03.—2003.
16. Ignatov S.K. Moltran v.2.5 — Program for molecular visualization and thermodynamic calculations.— 2004. <http://www.unn.ru/chem/moltran>: University of Nizhny Novgorod.
17. Валединская О. Р. Оксиды и гидроксиды азота. Тайна степеней окисления // *Химия*.— 2003.— №5(604).
18. Засовская М. А., Яшин Л. В. Квантово-химическое моделирование процессов, имеющих место при утечке и сжигании попутного нефтяного газа на нефтяных месторождениях // *Баш. хим. ж.*— 2020.— Т.27, №4.— С.26-30.
7. Yoskioki S.J. [Application of the independent molecule model to the calculation of free energy and rigid-body motions of water hexamers]. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 2003, no.21, pp.487-498.
8. Saykally R. J., Wales D.J. [Pinning Down the Water Hexamer]. *Science*, 2012. no.336, pp.814-815.
9. Bartolotti L.J., Rai D., Kulkarni A. D. [Water clusters $(\text{H}_2\text{O})_n$ [$n = 9-20$] in external electric fields: Exotic O–H stretching frequencies near breakdown]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2014. no.1044, pp.66-73.
10. Zasovskaya M.A., Ignatov S.K. [Molecular pathways of SOCl_2 hydrolysis within mono- and diaqua complexes. A quantum chemical study]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2015, vol.1069, pp.56-65.
11. Zasovskaya M. A., Ignatov S. K. *Kompleksy i klasteryy vody, tionilkhlorida i produktov ego gidroliza v gazovoy faze. Termodinamicheskie kharakteristiki* [Complexes and clusters of water, thionyl chloride and its hydrolysis products in the gas phase. Thermodynamic characteristics]. *Izvestiya vuzov. Prikladnaya khimiya i biotekhnologiya* [Proceedings of Universities. Applied chemistry and biotechnology.], 2017, vol.7, no.1(20), pp.39-48.
12. Zasovskaya M. A. *Kontsentratsiya neytral'nykh i zaryazhennykh kompleksov i klasterov vody, tionilkhlorida i produktov ego gidroliza v gazovoy faze* [Concentrations of water and thionyl chloride complexes and clusters: hydrolysis products in the gas phase]. *Izvestiya vuzov. Prikladnaya khimiya i biotekhnologiya* [Proceedings of Universities. Applied chemistry and biotechnology], 2019, vol.9, no.2(29), pp.170-175.
13. Zasovskaya M. A. *Metody komp'yuternogo modelirovaniya v kvantovo-khimicheskom issledovanii gidroliza tionilkhlorida v sostave mono- i digidratnykh kompleksov* [Methods of computer modeling in the quantum-chemical study of thionyl chloride hydrolysis in mono- and dihydrate complexes]. *Resursy evropeyskogo severa. Tekhnologii i ekonomika osvoeniya* [Resources of the European North. Technologies and economy of development], 2016, no.2(4), pp.71-78.
14. Curtiss L. A., Redfern P.C., Raghavachari K. [Gaussian-4 theory]. *J. Chem. Phys.*, 2007. no.126, pp.84-108.
15. Frisch M. J., Schlegel H. B. [Gaussian 03]. 2003.
16. Ignatov S.K. [Moltran v.2.5 — Program for molecular visualization and thermodynamic calculations, 2004]. <http://www.unn.ru/chem/moltran>: University of Nizhny Novgorod.
17. Valedinskaya O. R. *Oksidy i gidroksidy azota. Tayna stepeney okisleniya* [Oxides and hydroxides of nitrogen. The mystery of the degrees of oxidation]. *Khimiya* [Chemistry], 2003, no.5(604).
18. Zasovskaya M. A., Yashin L. V. *Kvantovo-khimicheskoe modelirovanie protsessov, imeyushchikh mesto pri utechke i szhiganii poputnogo neftyanogo gaza na neftyanykh mestorozhdeniyakh* [Quantum-chemical modeling of processes occurring during the leakage and combustion of associated petroleum gas in oil fields]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2020, vol.27, no.4, pp.26-30.