

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПРОЯВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СЛУЧАЕ СИЛЬНОЙ СВЯЗИ

А. А. Иванов, А. А. Пурецкий, А. В. Лукашин,
В. И. Пермогоров и М. Д. Франк-Каменецкий

Как показано в последнее время, в большинстве случаев оптические свойства многоатомных молекул могут быть количественно интерпретированы в рамках адиабатического приближения. В то же время при снятии вырождения электронных термов могут наблюдаться дополнительные весьма специфические эффекты электронно-колебательного взаимодействия. Проведено экспериментальное исследование этих эффектов на примере внутримолекулярных димеров, для которых впервые удалось получить количественные данные об изменении распределения интенсивности в электронно-колебательной полосе при димеризации в случае сильной связи. Существующая теория предсказывает в этом случае уменьшение отношения интенсивности пика однофононного перехода к интенсивности бесфононного пика W_{01}/W_{00} ровно в два раза. Анализ показывает, однако, что в случае сильной связи необходимо учитывать члены первого порядка по $\kappa = (m/M)^{1/4}$. В соответствии с этим W_{01}/W_{00} уменьшается на опыте в два раза при димеризации только в случае минимального из исследованных значений параметра связи $|\varepsilon/y| = 1.6$. По мере роста $|\varepsilon/y|$ происходит закономерное увеличение W_{01}/W_{00} для димеров.

При переходе из основного электронного состояния в возбужденное вследствие электронно-колебательного взаимодействия происходит изменение собственных частот и системы нормальных координат молекулы. Наличие такого эффекта обуславливает появление колебательной структуры электронного спектра молекулы. Причем основным, как правило, является смещение равновесных положений ядер [1]. Распределение интенсивности в электронно-колебательном спектре описывается известными формулами [1]. В частности, для нормальных колебаний, для которых $\hbar\Omega \gg kT$ и переход происходит с совокупности нулевых колебательных квантовых уровней основного электронного состояния на совокупность ν колебательных квантовых уровней возбужденного электронного состояния, это распределение имеет следующий вид:

$$\frac{W_\nu}{W_0} = \prod_{i=1}^N \frac{y_i^{2\nu_i}}{\nu_i!}, \quad (1)$$

где N — число внутримолекулярных степеней свободы, y_i — константа внутримолекулярного электронно-колебательного взаимодействия

$$y_i = \left(\frac{M_i \Omega_i}{2\hbar} \right)^{1/2} \Delta d_i, \quad (2)$$

где M_i , Ω_i — собственная масса и частота i -того нормального колебания, Δd_i — изменение равновесного значения нормальных координат при электронном возбуждении.

Как показано в последнее время [2-6], электронно-колебательные спектры широкого класса молекул могут быть количественно описаны в рамках адиабатического приближения, в частности, с помощью формулы (1).

Адиабатическое приближение является достаточным лишь для изолированных электронных состояний, отстоящих от ближайших на энергию, значительно превышающую энергию колебательного кванта. В случае двух близко расположенных электронных термов необходимо учитывать электронно-колебательную связь этих термов (vibronic coupling).

Учету электронно-колебательной связи при снятии вырождения посвящено много работ [7-16]. Было показано, что электронно-колебательная связь в этом случае может приводить к различным спектральным эффектам. Наиболее полное исследование проведено Фултоном и Гутерманом [11]. Появление этой теории стимулировало экспериментальные исследования, однако количественные экспериментальные данные по этому вопросу до сих пор отсутствуют. Это связано с тем, что не было найдено достаточно простых и удобных объектов. В настоящей работе исследованы внутримолекулярные димеры, синтезированные Киприановым с сотрудниками [17], которые являются очень удобными моделями для исследования таких эффектов электронно-колебательного взаимодействия.

Теоретическая часть

Пусть ϵ — отношение энергии взаимодействия мономеров в димере к энергии колебательного кванта. В зависимости от соотношения между величиной ϵ и константой электронно-колебательного взаимодействия в мономере y различают три случая [11]: случай слабой связи ($|\epsilon| \ll |y|$), случай промежуточной связи ($|\epsilon| \sim |y|$) и случай сильной связи ($|\epsilon| \gg |y|$).

По своим характеристикам исследуемые в настоящей работе димеры относятся к случаю сильной связи. Поэтому остановимся подробно на этом предельном случае. В отличие от работы [11], содержащей формальную теорию, мы проведем элементарное рассмотрение вопроса. Кроме того, будет показано, что в случае сильной связи существенными оказываются дополнительные члены, не учитывавшиеся в цитированных выше работах.

Рассмотрим димер, образованный одинаковыми молекулами А и В, причем будем считать, что имеется некоторая операция симметрии, с помощью которой молекулы А и В в димере можно поменять местами. Ограничимся рассмотрением одной нормальной координаты в каждом из мономеров (Q_A и Q_B). Из соображений симметрии следует, что нормальные координаты димера будут иметь вид

$$Q_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (Q_A \pm Q_B). \quad (3)$$

До включения взаимодействия между мономерами димер будет иметь основное электронное состояние и два возбужденных с волновыми функциями: $\psi_0 = \psi_A^{(0)}\psi_B^{(0)}$; $\psi_A = \psi_A^{(1)}\psi_B^{(0)}$; $\psi_B = \psi_A^{(0)}\psi_B^{(1)}$, где $\psi_A^{(0)}(x_A, Q_A)$; $\psi_A^{(1)}(x_A, Q_A)$ — волновые функции основного и возбужденного состояний мономера А, зависящие от электронных координат мономера x_A и ядерной координаты Q_A ; аналогично для мономера В. Этим трем состояниям отвечают энергии

$$U_0 = U_A^{(0)} + U_B^{(0)}, \quad (4)$$

$$U_A = U_A^{(1)} + U_B^{(0)} + E_{10}, \quad (5)$$

$$U_B = U_A^{(0)} + U_B^{(1)} + E_{10}. \quad (6)$$

Считая потенциальные функции $U_A^{(0)}$, $U_A^{(1)}$ и т. д. параболическими

$$U_A^{(0)} = \frac{M\Omega^2}{2} Q_A^2, \quad U_A^{(1)} = \frac{M\Omega^2}{2} (Q_A - \Delta d)^2$$

аналогично для мономера В), легко выразить потенциальные функции димера через его нормальные координаты Q_+ и Q_-

$$U_0 = \frac{MQ_+^2}{2} + \frac{MQ_-^2}{2}, \quad (7)$$

$$U_A = \frac{MQ_+^2}{2} \left(Q_+ - \frac{\Delta d}{\sqrt{2}} \right)^2 + \frac{MQ_-^2}{2} \left(Q_- - \frac{\Delta d}{\sqrt{2}} \right)^2 + E_{10}, \quad (8)$$

$$U_B = \frac{MQ_+^2}{2} \left(Q_+ + \frac{\Delta d}{\sqrt{2}} \right)^2 + \frac{MQ_-^2}{2} \left(Q_- + \frac{\Delta d}{\sqrt{2}} \right)^2 + E_{10}. \quad (9)$$

Эти электронные термы изображены на рис. 1, а, б. Из формул (8), (9) видно, что при $Q_- = 0$ электронные термы оказываются вырожденными.

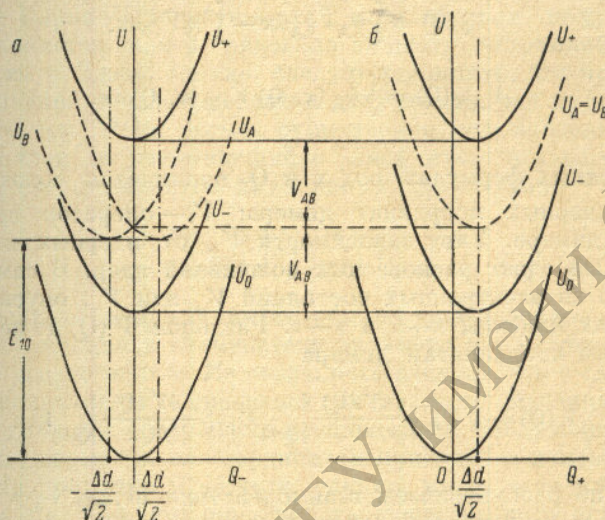


Рис. 1. Сечение потенциальных поверхностей основного и возбужденного электронных состояний димера плоскостями $Q_+ = \Delta d/\sqrt{2}$ (а) и $Q_- = 0$ (б).

Штриховые кривые — электронные термы димера в зависимости от его нормальных координат при отсутствии взаимодействия между мономерами, сплошные кривые — при учете взаимодействия между мономерами в первом порядке теории возмущений.

Поэтому при включении взаимодействия произойдет их расщепление. Вдоль координаты Q_+ произойдет просто расхождение потенциальных кривых при сохранении их формы. Из соображений симметрии очевидно (рис. 1, а), что вдоль координаты Q_- в результате расщепления, если оно достаточно сильное, образуются две, сдвинутые относительно друг друга по энергии, потенциальные кривые, каждая из которых симметрична относительно оси ординат. Это обстоятельство весьма существенно, так как из него следует, что потенциальные кривые, образовавшиеся в результате расщепления электронных термов, оказываются не смещенными вдоль координаты Q_- , относительно основного состояния (рис. 1, а). В результате, в первом порядке теории возмущений мы получаем два обобщенных $\pm$ электронных терма димера с правильными волновыми функциями нулевого приближения $\Psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_A \pm \psi_B)$, разность энергий между которыми мы обозначим через $2V_{AB}$. Если V_{AB} достаточно велико (случай сильной связи), то вопрос о колебаниях ядер в каждом из этих состояний можно рассматривать в рамках адиабатического приближения, а взаимодействие между электронными термами учитывается следующими членами теории возмущений. Приведенное качественное рассмотрение не дает возможности установить значения колебательных частот для полу-

чившихся обобщенных электронных состояний. Строгое рассмотрение, однако [11], показывает, что отличие этих частот от колебательных частот мономера зависит от величины V_{AB} и проявляется лишь во втором порядке теории возмущений.

Учитывая все сказанное, потенциальную энергию колебаний $\pm$ электронных состояний можно записать следующим образом:

$$U_{\pm}(Q) = V_{\pm}(Q) + \frac{M\Omega^2}{2}(Q_-)^2 + \frac{M\Omega^2}{2}\left(Q_+ - \frac{\Delta d}{\sqrt{2}}\right)^2, \quad (10)$$

где

$$V_{\pm}(Q) = E_{10} + V_0(Q) \pm V_{AB}(Q), \quad (11)$$

причем

$$V_0(Q) = \int \psi_A \hat{V} \psi_A dx - \int \psi_0 \hat{V} \psi_0 dx, \quad (12)$$

$$V_{AB}(Q) = \int \psi_A(x, Q) \hat{V} \psi_B(x, Q) dx. \quad (13)$$

В приведенных формулах под x и Q понимается совокупность электронных и ядерных координат димера; $\hat{V}$ — оператор взаимодействия мономеров в димере. Учет зависимости $V_{\pm}$ от ядерных координат дает дополнительный сдвиг равновесных положений ядер. В самом деле, рассмотрим одно из электронных состояний V_+ или V_- , опуская в дальнейших выкладках индексы «+» и «-». Разложим $V(Q)$ до первого порядка по нормальным координатам димера

$$V(Q) = V(0) + \frac{\partial V(Q)}{\partial Q_+} \Big|_{Q=0} Q_+ + \frac{\partial V(Q)}{\partial Q_-} \Big|_{Q=0} Q_-. \quad (14)$$

Если мы не рассматриваем взаимодействие между « $\pm$ » электронными состояниями, т. е. в первом порядке вырожденной теории возмущений то минимум функции $V(Q)$ по координате Q_- будет в точке $Q_- = 0$ (рис. 1) поэтому $\partial V / \partial Q_- \Big|_{Q=0} = 0$. Именно этим случаем мы ограничимся для простоты дальнейших рассуждений, хотя это допущение не является существенным. Выражение (10) тогда можно записать следующим образом, опуская индексы « $\pm$ » и включив постоянные слагаемые в величину $V(0)$:

$$U(Q) = V(0) + \frac{M\Omega^2}{2} Q_-^2 + \frac{M\Omega^2}{2} \left[Q_+ - \left(\frac{\Delta d}{\sqrt{2}} - \delta d \right) \right]^2, \quad (15)$$

где

$$\delta d = \frac{1}{M\Omega^2} \frac{\partial V}{\partial Q_+} \Big|_{Q=0}. \quad (16)$$

Поскольку в случае сильной связи каждое из « $\pm$ » состояний можно рассматривать в адиабатическом приближении, то распределение интенсивности для переходов в эти состояния будет определяться, согласно формуле (1), следующей формулой:

$$\frac{W_{\pm}^{\pm}}{W_0^{\pm}} = \frac{(y_{\pm})^{2v}}{v!}, \quad (17)$$

$$y_{\pm} = \frac{y}{\sqrt{2}} - \delta y_{\pm}, \quad (18)$$

где y — константа адиабатического электронно-колебательного взаимодействия мономера [см. формулу (2)],

$$\delta y_{\pm} = \left(\frac{M\Omega}{2\hbar} \right)^{1/2} \frac{1}{M\Omega^2} \frac{\partial V_{\pm}}{\partial Q_+} \Big|_{Q=0}.$$

Оценим величину δy . Поскольку $V_{\pm}(Q)$ существенно изменяется на расстояниях порядка межъядерных, т. е. $\left(\frac{\hbar^2}{mE_{10}}\right)^{1/2}$, то

$$\frac{\partial V(Q)}{\partial Q} \sim \left(\frac{mE_{10}}{\hbar^2}\right)^{1/2} V. \quad (20)$$

Поэтому δy имеет порядок величины

$$|\delta y| \sim \left(\frac{mE_{10}}{\hbar^2}\right)^{1/2} \left(\frac{MQ}{\hbar}\right)^{1/2} \frac{1}{MQ^2} |V| = \left(\frac{mE_{10}/\hbar}{MQ}\right)^{1/2} |\varepsilon|, \quad (21)$$

где $\varepsilon = \frac{V}{\hbar\Omega}$.

Т. е. величина δy в общем случае порядка $\kappa\varepsilon$, где $\kappa = (m/M)^{1/4}$ — известный параметр Борна—Оппенгеймера. Таким образом, полученная нами поправка δy является, как и следовало ожидать, величиной более высокого порядка по κ . Здесь, однако, следует вспомнить, что при рассмотрении случая сильной связи проводится разложение еще по одному малому параметру $|y/\varepsilon|$ (см. [11]). Весьма существенно, что введенный нами дополнительный член, не учитывавшийся ранее, имеет относительную величину порядка отношения этих двух малых параметров

$$\left|\frac{\delta y}{y}\right| \sim \frac{\kappa}{|y/\varepsilon|}. \quad (22)$$

Причем, если величина κ имеет обычно определенное значение порядка 10^{-1} , то стоящий в знаменателе параметр y/ε может быть, вообще говоря, сколь угодно малым. Из сказанного следует, что в случае сильной связи учет дополнительного смещения равновесного значения нормальных координат δd является совершенно необходимым. Следующий член разложения $V(Q)$ по нормальным координатам приводит к изменению частоты колебаний. Эта поправка к частоте, однако, имеет относительную величину порядка $\kappa^2\varepsilon$, т. е. трудно ожидать существенного значения этого, а также дальнейших членов разложения $V(Q)$ в реальных случаях.

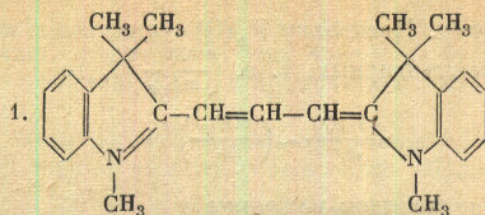
Учет взаимодействия между « $\pm$ » состояниями может также привести к изменению распределения интенсивности каждой из полос, т. е. к эффекту «электронно-колебательного заимствования» (vibronic borrowing [11]). Этот эффект, имеющий большое значение в случае промежуточной связи, уменьшается по мере увеличения $|\varepsilon/y|$ и в настоящей работе рассматриваться не будет.

Отметим, что рассматриваемая нами модель (одна внутримолекулярная нормальная координата) в ряде случаев правильно отражает реальную ситуацию в многоатомных молекулах [4], в частности для тех, которые изучаются в настоящей работе. Это связано с тем, что для многих молекул имеется лишь одно полносимметричное нормальное колебание, для которого величина y имеет заметное значение.

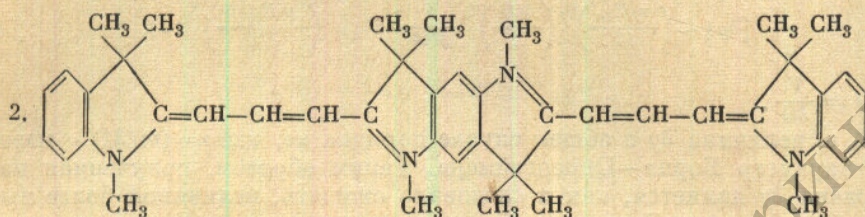
При образовании димера наряду с появлением члена δy для основного полносимметричного колебания димера должны возникать вследствие того же механизма смещения равновесных положений ядер для других полносимметричных координат димера. Эти полносимметричные колебания могут возникать, в частности, и из неполносимметричных колебаний каждого из мономеров.

Экспериментальная часть

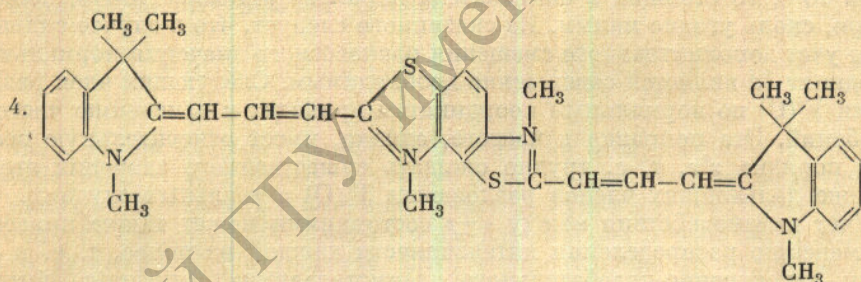
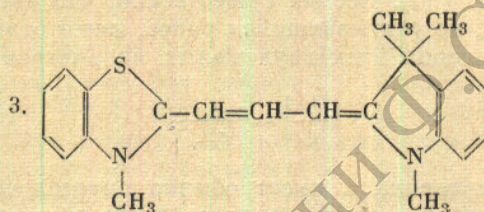
В настоящей работе исследовались длинноволновые спектры поглощения и люминесценции цианиновых красителей с одним, а также с двумя одинаковыми хромофорами. Рассматриваемые красители, имеющие две одинаковые хромофорные группы, могут служить хорошей моделью димера [18, 19]. Структурные формулы исследованных молекул имеют следующий вид.



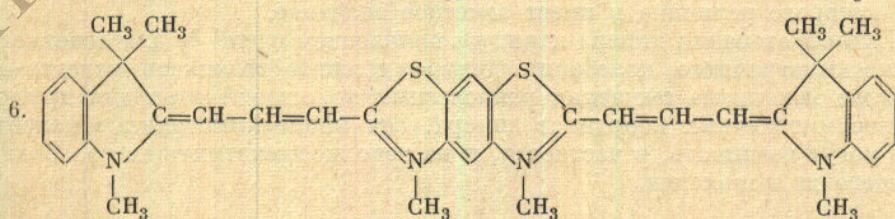
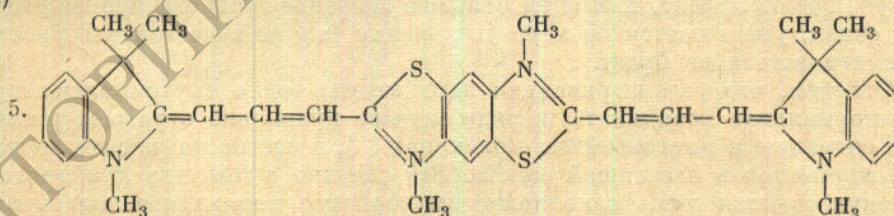
(I)



Молекула 2 является димером мономера 1.



(II)



Молекула 3 является мономером для димеров 4, 5, 6.

Методика эксперимента

Спектры поглощения и люминесценции красителей исследовались при температуре, близкой к азотной (77° K), в криостате, позволяющем проводить исследования поглощения и люминесценции одного и того же

образца. Спектры поглощения записывались на спектрофотометре CF4NI фирмы «Optika» (Милан). Люминесценция измерялась на установке, построенной по схеме с двумя монохроматорами, обеспечивающей низкий уровень рассеянного света. При этом учитывалась реабсорбция. Все измерения проводились в спиртовых растворах (этиловый спирт), причем концентрация красителей менялась в диапазоне $10^{-5} \div 10^{-6}$ М, где агрегация была пренебрежимо мала.

Результаты экспериментов

Для сравнения контуров полос поглощения и люминесценции спектр люминесценции строился в координатах $(I_{\lambda}/\nu^4, \nu)$, а спектр поглощения в координатах $(I_{\nu}/\nu, \nu)$. На рис. 2 приведены спектры поглощения и люминесценции для красителей группы I, а на рис. 3 аналогичные спектры для молекул группы II. Хорошее разрешение спектров поглощения и люминесценции при низких температурах позволяет провести анализ электронно-колебательной прогрессии, согласно формуле (1). Результаты такого анализа приведены в табл. 1. Здесь величина y в каждом случае

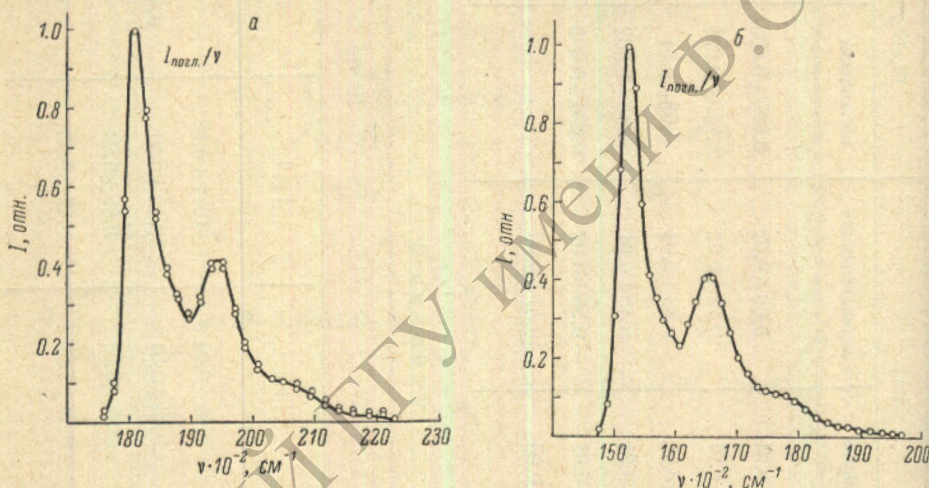


Рис. 2. Спектр поглощения красителя 1 (а) и спектр поглощения красителя 2 (б).

вычислялась из первых двух максимумов, после чего вычислялась с помощью формулы (1) интенсивность третьего максимума и сравнивалась с интенсивностью третьего максимума на эксперименте. Как видно из табл. 1, распределение интенсивности в электронно-колебательных полосах исследуемых в настоящей работе красителей согласуется с формулой (1).

В табл. 2 приведены характеристики электронно-колебательных спектров исследованных молекул. Величины y и y' относятся к спектрам поглощения и люминесценции мономеров. Индексы 1 и 2 относятся к длинноволновым и коротковолновым полосам димеров. В некоторых случаях коротковолновая полоса димера имеет очень низкую интенсивность, так что ее не удается надежно обнаружить в спектре поглощения. Для этих случаев величина ϵ оценивалась из спектров кругового дихроизма красителя, связанного с асимметричной подложкой [18, 19]. Величина y_2 для этих красителей осталась неизвестной.

Обсуждение результатов

Теория предсказывает, что при образовании димера из одинаковых мономеров должен происходить ряд спектральных эффектов. Прежде всего должно произойти расщепление полосы поглощения и образоваться

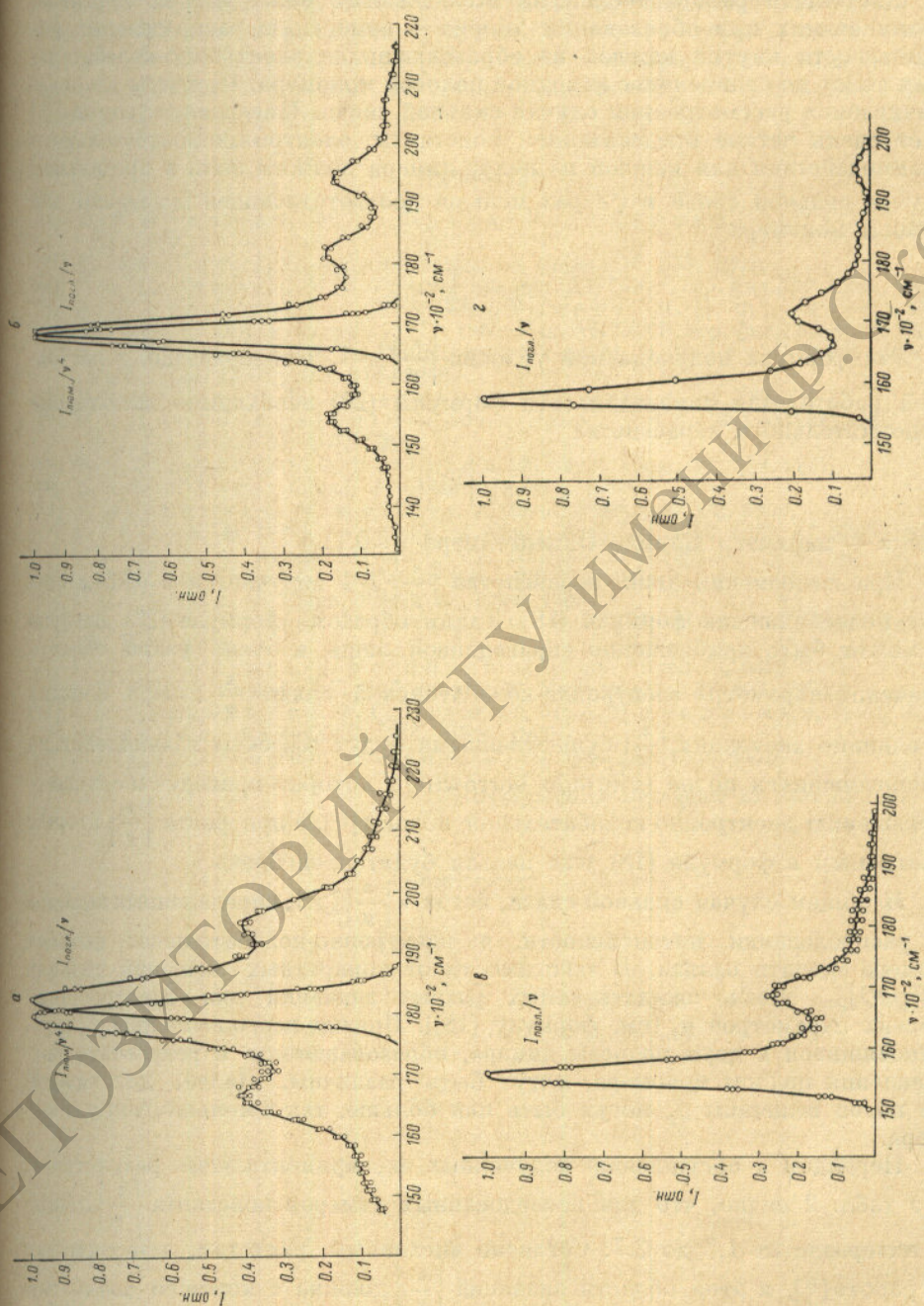


Рис. 3. Спектры поглощения и люминесценции красителя 3 (а) и красителя 4 (б); спектр поглощения красителя 5 (в) и красителя 6 (г).

две новых полосы. Эти полосы должны быть поляризованы всегда перпендикулярно друг другу, а их относительная интенсивность зависит от ориентации мономеров в димере. Указанные оптические эффекты наблюдались экспериментально. В частности, для внутримолекулярных димеров, подобных исследованным в настоящей работе, эти эффекты были подробно исследованы в работах [18, 19].

Настоящая работа посвящена исследованию более тонких эффектов, возникающих при образовании димера — изменению распределения интенсивности внутри каждой из образовавшихся электронно-колебательных полос по сравнению с исходной полосой мономера. При этом мы ограничиваемся рассмотрением случая сильной связи. Имеющаяся теория [11] дает очень четкое предсказание: константы электронно-колебательного взаимодействия для каждой из полос димера должны быть в предельном случае сильной связи в $\sqrt{2}$ раз меньше соответствующей константы для полосы мономера¹

$$y_{\pm} = \frac{y}{\sqrt{2}}. \quad (23)$$

Эта формула получена при условии $\left| \frac{\epsilon}{y} \right| \gg 1$. Как показано в настоящей работе, для справедливости формулы (23) необходимо выполнение дополнительного неравенства

$$x \left| \frac{\epsilon}{y} \right| \ll 1, \quad (24)$$

где x — параметр Борна—Оппенгеймера (~ 0.1).

При выполнении лишь неравенства $\left| \frac{\epsilon}{y} \right| \gg 1$ получается в общем случае более сложная формула (18). Таким образом, формула (23) неверна и может быть приближенно справедливой лишь в очень узкой области значений параметра электронно-колебательной связи $\left| \frac{\epsilon}{y} \right|$. При близких к единице значениях $\left| \frac{\epsilon}{y} \right|$ существенными будут эффекты взаимодействия расщепившихся полос (vibronic borrowing), которые приведут к сильному искажению электронно-колебательной полосы [11], а при росте $\left| \frac{\epsilon}{y} \right|$ вторым слагаемым в формуле (18) уже нельзя будет пренебречь.

В общем случае сильной связи, когда $x \left| \frac{\epsilon}{y} \right| \geq 1$, определенных выводов о распределении интенсивности в электронно-колебательных полосах димера сделать нельзя. В зависимости от конкретных значений величин $\partial V_{\pm} / \partial Q|_{q=0}$ можно ожидать самых разных значений для спектроскопических параметров $y_{\pm}$ [см. формулу (18)]. Прежде всего величины y_{+} и y_{-} , относящиеся к двум полосам димера, образовавшимся в результате расщепления полосы мономера, могут быть различны. Далее, для каждой из полос величины $y_{\pm}$ могут быть как больше, так и меньше, чем y мономера.

Перейдем к обсуждению полученных экспериментальных результатов. Из табл. 2 видно, что для исследованных димеров константа $\left| \frac{\epsilon}{y} \right|$ лежит в интервале от 1.6 до 2.7. Согласно численным расчетам, выполненным в работе [11], в этой области значений $\left| \frac{\epsilon}{y} \right|$ должна с хорошей точностью выполняться формула (23). На опыте она удовлетворительно выполняется лишь в одном случае — для красителя 4, для которого $\left| \frac{\epsilon}{y} \right|$ имеет минимальное значение 1.6. Этот результат является естественным, так как при этом хорошо выполняется неравенство (24). При увеличении значения

¹ То, что мы обозначаем через y , в работе [11] обозначается через λ .

параметра $\left| \frac{\varepsilon}{y} \right|$ происходит закономерное увеличение расхождения между простой формулой (23) и опытом, что соответствует увеличению второго слагаемого формулы (18). Кроме того, по-видимому, начинают сказываться другие полносимметричные колебания димера, имеющие частоту, близкую к частоте основного колебания.

Таким образом, эксперимент, во-первых, подтверждает правильность формулы (23) при выполнении условия (24) и, во-вторых, качественно согласуется с общей формулой (18). Кроме того, предварительные наблюдения показывают, что для некоторых димеров y_+ и y_- действительно отличаются друг от друга.

Литература

- [1] А. В. Лукашин, М. Д. Франк-Каменецкий. ДАН СССР, 188, 391, 1969.
- [2] E. F. McCoy, J. G. Ross. Austral. J. Chem., 15, 573, 1962.
- [3] В. П. Ключков, С. М. Коротков. Изв. АН СССР, сер. физ., 29, 1353, 1965.
- [4] В. И. Пермогоров, Л. А. Сердюкова, М. Д. Франк-Каменецкий. Опт. и спектр., 25, 77, 1968; Изв. АН СССР, сер. физ., 32, 1561, 1968.
- [5] А. В. Лукашин, В. И. Пермогоров, М. Д. Франк-Каменецкий. ДАН СССР, 183, 874, 1968.
- [6] В. П. Ключков, В. Л. Богданов. Опт. и спектр., 29, 862, 1970.
- [7] H. C. Longuet-Higgins. Advan. Spectr., 2, 429, 1961 (русс. пер. см.: Усп. физ. наук, 83, 137, 1964).
- [8] W. T. Simpson, P. L. Peterson. J. Chem. Phys., 26, 588, 1957.
- [9] D. S. McClure. Canad. J. Chem., 36, 872, 1958.
- [10] A. Witkowski, W. Moffitt. J. Chem. Phys., 33, 872, 1960.
- [11] R. Fulton, M. Gouterman. J. Chem. Phys., 35, 1059, 1961; 41, 2280, 1964.
- [12] E. G. McRae. Austral. J. Chem., 14, 329, 344, 354, 1961.
- [13] R. E. Merrifield. Radiation Res., 20, 154, 1963.
- [14] J. H. Young. J. Chem. Phys., 49, 2566, 1968.
- [15] E. A. Chandross, J. Ferguson, E. G. McRae. J. Chem. Phys., 45, 3546, 1966.
- [16] E. A. Chandross, J. Ferguson. J. Chem. Phys., 45, 3554, 1966.
- [17] А. И. Киприанов, Г. Г. Дядюша. Укр. хим. ж., 35, 608, 1969.
- [18] В. И. Пермогоров, Г. Г. Дядюша, Ф. А. Михайленко, А. И. Киприанов. ДАН СССР, 188, 1098, 1969.
- [19] В. И. Пермогоров. Изв. АН СССР, сер. физ., 34, 1335, 1970.

Поступило в Редакцию 21 января 1971 г.