

ВИБРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

Е. Ф. Шека

Определены области непрерывных спектров энергий нижайших двухчастичных электронно-колебательных (вибронных) состояний кристаллов бензола, нафталина и антрацена. Проведено сопоставление полученных спектров энергий и спектров поглощения этих кристаллов, в результате чего произведено разделение наблюдаемых полос на полосы одночастичного (связанного) и двухчастичного (диссоциированного) поглощений. Исследованные кристаллы отличаются друг от друга по типу резонансно-вибронной связи, и это обстоятельство ярко проявляется в структуре их спектров поглощения.

Введение

Каждому электронно-колебательному состоянию отдельной молекулы в молекулярном кристалле соответствует совокупность связанных и диссоциированных состояний системы квазичастиц (электронного и колебательного экситонов), взаимодействующих по определенному закону. Чем сложнее вибронное возбуждение молекулы (электронное возбуждение сопровождается несколькими квантами одинаковых или различных колебаний — составные вибронные возбуждения), тем большее число квазичастиц соответствует вибронному возбуждению молекулы и тем сложнее спектр энергий такой системы. В простейшем случае вибронных возбуждений с участием одного кванта колебания спектр энергий определяется движением двух квазичастиц и всегда содержит область непрерывного спектра, соответствующего нескоррелированному движению этих частиц, или область двухчастичных состояний в терминологии Рашба [1]. От этого спектра при определенных величинах энергии связи электронного и колебательного движений в молекуле может отщепиться узкий спектр энергий связанных, или одночастичных [1] состояний. Для составных вибронных возбуждений в спектре энергий возникают несколько различных многочастичных состояний и набор связанных состояний. Ограничимся в дальнейшем одноквантовыми вибронными возбуждениями, которые наиболее хорошо изучены экспериментально в начальных участках спектров поглощения молекулярных кристаллов и для которых развита теория, позволяющая анализировать свойства энергетического и оптического спектров [1].

Спектр поглощения кристалла, естественно, отражает сложную структуру спектра энергий, и первой задачей интерпретации этого спектра является установление типа вибронного возбуждения, которому соответствует та или иная полоса. Поскольку не существует универсального различия в форме полос одно- и двухчастичного поглощений и поскольку даже в тех случаях, когда его можно предсказать, участие фононов в реальном спектре поглощения может исказить ожидаемые формы полос, отнесение конкретных полос спектра поглощения кристалла к тому или иному типу вибронного возбуждения оказывается возможным лишь при сопоставлении его энергетического и оптического спектров. Если известны положения и размеры электронных и колебательных экситонных зон и значения частот колебаний в основном состоянии, можно построить спектр энергий двух-

частичных возбуждений [1]. Сопоставляя этот спектр со спектром поглощения и имея в виду, что связанные состояния могут существовать лишь вне области непрерывного спектра [1, 2], можно произвести разделение наблюдаемого поглощения на одно- и двухчастичное. Рассмотрим возможность такого разделения на примере анализа спектров поглощения кристаллов бензола, нафталина и антрацена.

Бензол

Электронный экситонный спектр энергии кристалла бензола представлен непрерывным интервалом энергий шириной $\mathcal{E}_{00} \sim 60 \text{ см}^{-1}$ [3, 4], красная граница которого соответствует положению максимума a_1 — полосы экситонного дублета чисто электронного перехода [5]. Спектр энергий двухчастичных возбуждений в области первого вибронного перехода кристалла бензола с участием колебания симметрии E_{2g} (рис. 1, а) представлен непрерывным спектром D_1 . Его ширина равна сумме ширины колебательной

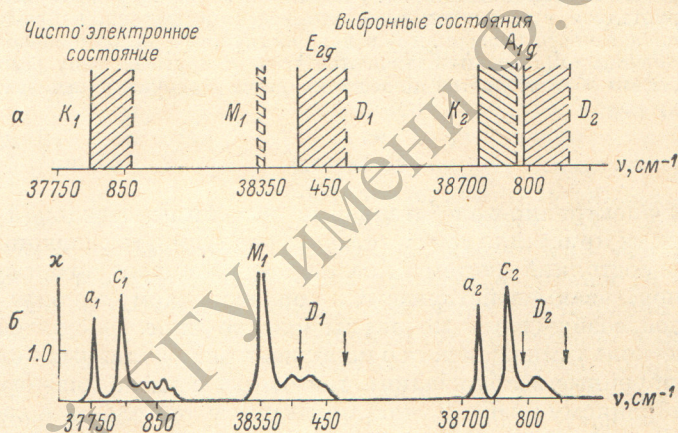


Рис. 1. Схема энергетического спектра (а) и спектр поглощения (б) кристалла бензола при падении света нормально ac -плоскости кристалла [8], $T = 20^\circ \text{ К}$.

и электронной экситонных зон,¹ а красная граница отстоит от красной границы чисто электронной зоны на величину колебания E_{2g} в основном состоянии (606 см^{-1}).² Энергия связи электронного и колебательного движений в молекуле ($E_{\text{св}}$) в этом состоянии равна изменению частоты колебания при электронном возбуждении молекулы $\Delta_\nu = -86 \text{ см}^{-1}$. В области второго вибронного состояния с участием колебания симметрии A_{1g} спектр двухчастичных возбуждений D_2 , ширина которого равна \mathcal{E}_{00} ,³ расположен на расстоянии 990 см^{-1} от чисто электронного экситонного спектра. $E_{\text{св}}$ в этом состоянии можно приближенно оценить как сумму $|\Delta_\nu| = 70 \text{ см}^{-1}$ и ширины экситонной зоны одночастичного вибронного состояния \mathcal{E}_{01} , равной $\gamma^2 \mathcal{E}_{00}$ [1]. Величина γ определяется отношением интенсивности полос вибронного и чисто электронного переходов в молекуле и для бензола равна 1.12 [9]. Таким образом, $E_{\text{св}} = |\Delta_\nu| + \gamma^2 \mathcal{E}_{00} = 145 \text{ см}^{-1}$.

Сопоставление спектров энергии и оптического поглощения (рис. 1, б) в области этих переходов показывает, что основное структурное вибронное поглощение, состоящее из M_1 -, a_2 - и c_2 -полос, находится вне области

¹ Для ширины колебательной экситонной зоны взято значение 10 см^{-1} [6].

² Такое рассмотрение вибронного состояния не учитывает расщепление молекулярного дважды вырожденного вибронного состояния E_{2g} в кристаллическом поле, максимальная величина которого оценивается в 9 см^{-1} .

³ Ширина колебательной экситонной зоны A_{1g} -колебания не превышает 1 см^{-1} [7].

спектра энергий диссоциированных состояний, и потому отвечает возбуждению одночастичных состояний. Соответствующие им экситонные зоны изображены на рис. 1, *a* с левой стороны от спектров двухчастичных состояний. Лишь в сравнительно небольшой части спектра, отмеченной на рисунке вертикальными стрелами, можно искать двухчастичное поглощение. Однако при этом следует иметь в виду, что большую долю в рассматриваемом краевом поглощении, по-видимому, составляют фоновые слутники соответствующих одночастичных полос. Это следует из активности фононов в области чисто электронного перехода и из сходства картины спектра в области чисто электронного перехода и в области вибронных переходов.

Из приведенной спектра видно, что в обоих вибронных переходах максимально возможное двухчастичное поглощение (если полагать, что поглощение внутри области, ограниченной вертикальными стрелками, является двухчастичным) составляет малую долю от интенсивности одночастичного поглощения. Этот результат является следствием преобладания величины $E_{св.}$ для обоих состояний над шириной спектра энергий двухчастичных состояний.

Нафталин

А. С в о б о д н ы й к р и с т а л л. Электронный экситонный спектр энергий кристалла нафталина непрерывен в интервале шириной 200 см^{-1} [4]. Его красная граница совпадает с положением максимума A_1 -полосы чисто электронного перехода [10]. На рис. 2, *a* D_1 и D_2 обозначают непрерывные спектры двухчастичных возбуждений первого и второго вибронных состояний. Расстояния между красными границами этих спектров и чисто электронным спектром равны частотам участвующих в них колебаний симметрии B_{1g} и A_{1g} в основном состоянии (509 и 760 см^{-1} соответственно). Протяженность обоих спектров с большой точностью определяется лишь шириной чисто электронного спектра, так как ширины колебательных экситонных зон не превышают нескольких обратных сантиметров [11].

С о с т о я н и е $00 + B_{1g}$. Взаимодействие между электронным и колебательными движениями в этом вибронном состоянии характеризуется $E_{св.} = |\Delta_v| = 89 \text{ см}^{-1}$ [13]. Смещение положения равновесия ядерной конфигурации отсутствует. Вибронное поглощение в этой области представлено M_1 - и D_1 -полосами (рис. 2, *b*). Первая из них лежит с длинноволновой стороны от области энергий двухчастичных возбуждений ($\Delta_v < 0$) и соответствует поэтому переходам в зону одночастичного вибронного состояния. Положение ее максимума определяет положение M_1 -зоны одночастичных возбуждений в энергетическом спектре. D_1 -полоса по положению и протяженности совпадает с областью спектра двухчастичных возбуждений. M_1 - и D_1 -полосы слабо поляризованы, поляризационные отношения интенсивностей в двух компонентах спектра у них одинаковы, суммарные интенсивности этих полос практически равны. Эти свойства D_1 -полосы характерны для полос двухчастичного поглощения при вибронном возбуждении с неполносимметрическим колебанием [1]. Однако следует принимать во внимание и фононы решетки, участием которых определяется подобное широкополосное поглощение, правда гораздо менее интенсивное, вблизи M_1 -полосы кристалла бензола. Существенным аргументом в пользу интерпретации D_1 -полосы как полосы двухчастичного поглощения является отсутствие подобного крыла в зеркально симметричном переходе низкотемпературной экситонной люминесценции. Если бы D_1 -полоса была обязана обычному экситон-фононному взаимодействию, в котором принимает участие одночастичный вибронный экситон с узкой зоной, то ее ширину следовало бы объяснить сильным взаимодействием с акустическими фононами. В таком случае в спектре низкотемпературной люминесценции обязательно присутствовала бы полоса, зеркально симметричная D_1 -полосе. В действительности же узость всех полос спектра

экситонной люминесценции свидетельствует о слабом экситон-фононном взаимодействии в кристалле нафталина.

Состояние $00 + A_{1g}$. $E_{\text{св}}$ для этого состояния, как и для кристалла бензола, представляет собой сумму $|\Delta_v| = 58 \text{ см}^{-1}$ и $\gamma^2 \mathcal{E}_{00}$. Значение γ неизвестно. На основе анализа молекулярного спектра можно лишь заключить, что $\gamma^2 < 1$. В спектре энергий кристалла вибронное состояние представлено в первую очередь, интервалом энергий двухчастичных возбуждений D_2 . В оптическом спектре кристалла наблюдаются две резко поляризованные области поглощения со сложной структурой. Сопоставление области поглощения с областью энергетического спектра показывает,

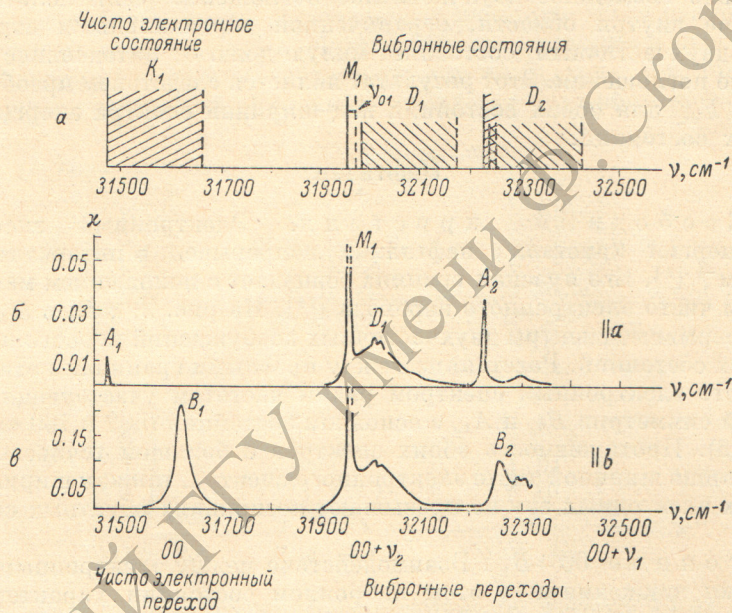


Рис. 2. Схема энергетического спектра (а) и спектр поглощения кристалла нафталина в поляризованном свете при падении света нормально ab -плоскости кристалла (б и в) [12].

$T = 20^\circ \text{ К}$. ν_{01} = центр тяжести M_1 - и D_1 -полос.

что главная часть поглощения, включающая в себя весь спектр в b -компоненте и широкую слабую полосу в a -компоненте, расположена в области частот, соответствующих возбуждению двухчастичных состояний. Таким образом, несмотря на то что структура поглощения кристалла в области K_2 -перехода похожа на структуру поглощения в области чисто электронного K_1 -перехода, природа A_2 - и B_2 -полос различна. Лишь A_2 -полоса из всего вибронного спектра в этой области соответствует возбуждению одночастичных состояний. Резкая поляризация поглощения является следствием отличия от нуля величины γ [1]. Следует обратить внимание на то, что в спектре одночастичных состояний отсутствует b -компонента. Подобная картина поглощения для вибронных возбуждений с полносимметричным колебанием была предсказана Рашба [1] и объясняется тем, что образующиеся в кристалле нафталина две зоны одночастичных вибронных состояний располагаются на разных расстояниях от границы D_2 -спектра энергий, в результате чего для одной из них не выполняется, по-видимому, условие отщепления. Столь сложная структура спектра поглощения кристалла нафталина объясняется тем, что для обоих вибронных переходов $E_{\text{св}}$ сравнима (а для второго даже меньше) с шириной спектров энергий двухчастичных состояний.

В. Кристалл нафталина, подвергнутый растяжению. Сверхтонкий кристалл нафталина ($d < 0.1$ мкм), посаженный на оптический контакт на кварцевую пластинку и охлажденный до температуры 20°K , находится в состоянии упругого растяжения, в результате чего увеличиваются межмолекулярные расстояния, в результате чего уменьшаются величины интегралов резонансного взаимодействия, что приводит к сужению экситонной зоны чисто электронного состояния [14]. При этом, как показывает ряд экспериментов, внутримолекулярные характеристики нафталина не изменяются [15, 16]. На рис. 3, а

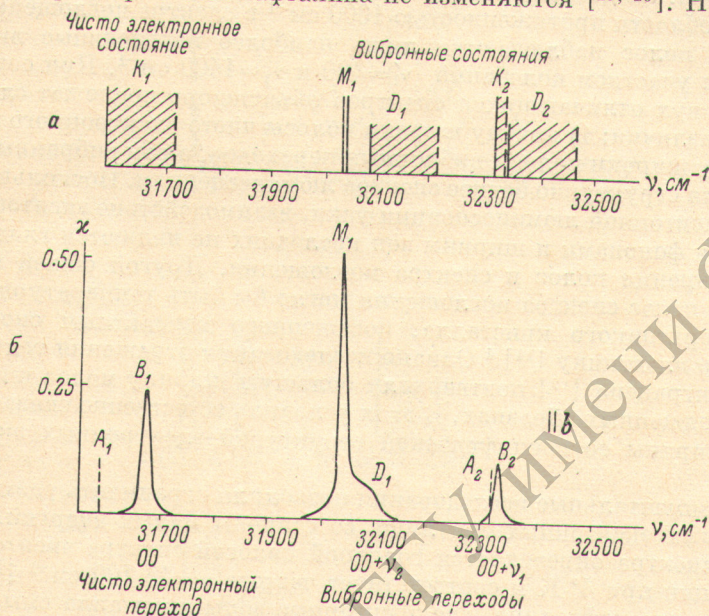


Рис. 3. Схема энергетического спектра (а) и спектр поглощения (б) деформированного кристалла нафталина при направлении поляризации падающего света вдоль b -оси кристалла [15], $T = 20^\circ \text{K}$, $d = 0.1$ мкм.

Штриховыми линиями на рис. 3, б показаны положения A_1 - и A_2 -полос спектра в a -компоненте.

непрерывный экситонный спектр энергий чисто электронного состояния построен при предположениях, что 1) ширина спектра деформированного кристалла в сравнении с шириной спектра свободного образца уменьшена в том же отношении, в котором находятся величины давидовских расщеплений полос чисто электронных переходов обоих кристаллов (90 и 150 cm^{-1} соответственно) и 2) A_1 -полоса чисто электронного перехода по-прежнему соответствует дну нижней экситонной зоны. Уменьшение ширины экситонного спектра (а в соответствии с этим и спектра энергий двухчастичных возбуждений) на 80 cm^{-1} проявляется в усилении одночастичного поглощения в вибронных переходах. На рис. 3, б приведена кривая поглощения деформированного кристалла нафталина в b -компоненте спектра. Анализ оптического спектра показывает, что основная доля поглощения в обоих вибронных переходах сосредоточена вне области энергий диссоциированных состояний. Доля двухчастичного поглощения в области первого перехода уменьшилась при этом с 47 до 8% , так что свойства вибронного поглощения стали аналогичными поглощению кристалла бензола. В области второго перехода не только A_2 -полоса, но и B_2 -полоса располагаются теперь вне области D_2 -спектра и отвечают переходам в зоны одночастичных состояний. Обращает на себя внимание резкое сужение спектра поглощения в b -компоненте, что связано с изменением природы B_2 -полосы и уменьшением интенсивности коротковолнового двухчастичного поглощения.

Антрацен

Вибронный спектр поглощения кристалла антрацена, как и спектр молекулы, построен лишь при участии полносимметричных колебаний, чем объясняется подобие структур поглощения во всех переходах (рис. 4, б). Обращает на себя внимание широкополосность и сравнительная простота спектра. Для сравнения в верхней части рис. 4 показан зеркально симметричный ему спектр экситонной люминесценции кристалла при 4° К [18]. Из десятка колебаний, проявляющихся в спектре люминесценции, в области протяженностью 1600 см⁻¹ в спектре поглощения в виде отдельных полос наблюдаются лишь наиболее интенсивные вибронные переходы с участием колебаний $\nu_1=400$ и $\nu_1=1400$ см⁻¹. При сопоставлении этих двух отличающихся спектров объяснению подлежат следующие главные различия: 1) почему широки полосы чисто электронного перехода и 2) почему широки полосы вибронных переходов, а сам вибронный спектр поглощения структурно беднее спектра люминесценции. Поскольку полосы спектра экситонной люминесценции узки, взаимодействие экситонов с акустическими фонами и ширины зон последних не являются главной причиной уширения полос и спектра поглощения. Другой общей причиной уширения полос спектра поглощения могло бы быть температурное растяжение сверхтонкого кристалла, посаженного контактным способом на кварцевую пластинку [14].⁴ Однако исследования отражения толстых кристаллов антрацена [19] подтвердили большую ширину полос поглощения и в ненапряженных образцах. В этих условиях естественно связать наблюдаемые ширины со специфической структурой электронных экситонных зон.

Экспериментальные исследования позволили ограничить размеры чисто электронных экситонных зон лишь со стороны малых энергий. Красная граница спектра определяется головной полосой спектра экситонной люминесценции при 4° К и соответствует частоте $\nu=25\ 100$ см⁻¹ [18]. Как и для кристалла нафталина, две экситонные зоны кристалла смыкаются на границе зоны Бриллюэна [21], в связи с чем обе зоны образуют непрерывный спектр. Коротковолновая граница этого спектра неизвестна. Однако величина давидовского расщепления (215 см⁻¹) в этих условиях дает минимальный размер ширины суммарного спектра. Вместе с тем есть основания предполагать, что в действительности общая ширина экситонного спектра больше этой величины, так как, согласно теоретическим расчетам [20], величина давидовского расщепления меньше суммарной ширины зон. Не будет, по-видимому, большой ошибкой принять для этой величины значение в 500 см⁻¹, как это было сделано и в работе [17]. Ширины колебательных экситонных зон полносимметричных колебаний ν_1 и ν_1 не превышают 3—5 см⁻¹ [11]. Двухчастичные спектры вибронных состояний с участием колебаний ν_1 и ν_1 (рис. 4, а) получены перенесением чисто электронного спектра на величины частот колебаний в основном состоянии. Как и спектр чисто электронного состояния, они ограничены лишь с длинноволновой стороны.

Сопоставление энергетического и оптического спектров (рис. 4) в области вибронных переходов показывает, что наблюдаемое вибронное поглощение в обоих переходах расположено внутри интервала энергий двухчастичных возбуждений. Таким образом, в кристалле антрацена мы сталкиваемся с ситуацией, когда в оптическом спектре кристалла отсутствуют полосы одночастичного вибронного поглощения, что означает отсутствие соответствующих состояний и в спектре энергий. Структура поглощения хорошо согласуется с предсказанной для этого предельного

⁴ Из-за чрезвычайно сильного поглощения кристалла антрацена исследования его поглощения проводят в очень тонких кристаллах ($d \leq 0.1$ мкм), для которых влияние растяжения может быть существенным.

случая картиной вибронного поглощения с участием полносимметричных колебаний [1]. Спектр поглощения представлен широкими D_B - и D_A -полосами двухчастичного поглощения, расстояние между центрами тяжести которых хорошо количественно совпадает с величиной давидовского расщепления, оцененной по величине расщепления чисто электронного перехода с поправкой на отношение интенсивностей этих переходов [1]. Кри-

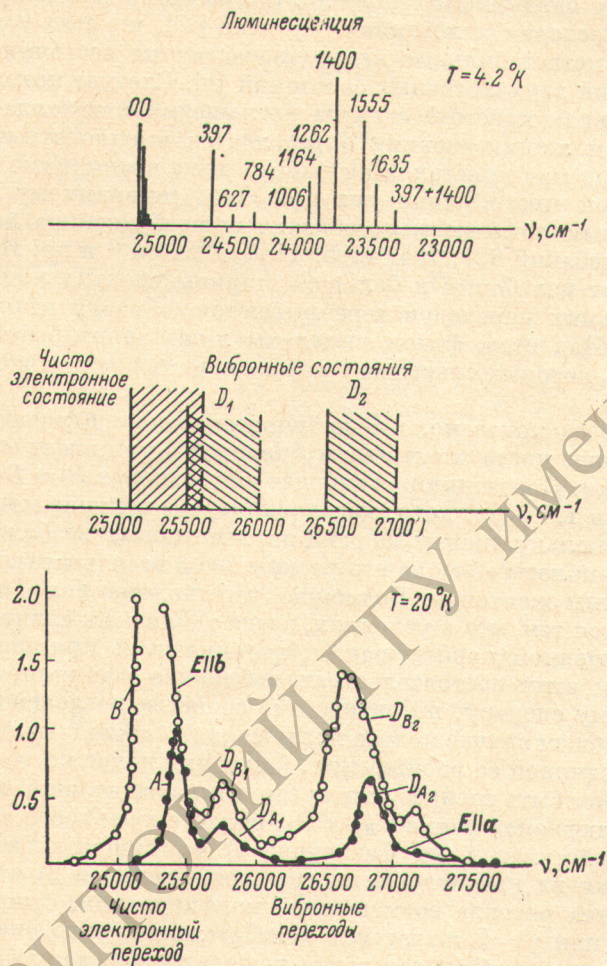


Рис. 4. Схема спектров экситонной люминесценции, энергий возбужденных состояний и спектр поглощения (χ) кристалла антрацена при падении света нормально ab -плоскости кристалла $T=20^\circ\text{K}$, $d=0.075$ мкм.

стал антрацена очень интересен в связи с этим обстоятельством, поскольку его спектр показывает, насколько трудно бывает установить по внешнему виду спектра его характер. Так, D_{B_2} - и D_{A_2} -полосы второго вибронного перехода образуют дублет резко поляризованных полос, внешне похожий на дублет полос чисто электронного перехода, так что их отнесение к полосам одночастичного поглощения ранее не вызывало сомнений.

Для вибронных состояний молекул антрацена в первом электронном возбужденном состоянии характерно отсутствие изменения частот колебаний (в пределах $3-5$ см $^{-1}$) [22]. Их появление в спектре обусловлено лишь сдвигами положений равновесия ядерной конфигурации при элек-

тронном возбуждении. В этих условиях колебательный и электронный экситоны могут быть связаны лишь кинетической энергией скоррелированного движения вибронного возбуждения, величина которой определяется как $E_{св.} = \gamma^2 \mathcal{E}_{00}$ [1]. Для всех полносимметричных колебаний антрацена, кроме колебания ν_1 , $\gamma^2 \ll 1$, в связи с чем $E_{св.}$ меньше ширины спектра энергий двухчастичных возбуждений. Из-за этого одночастичные вибронные состояния оказываются полностью диссоциированными. Лишь для вибронного перехода с колебанием ν_1 $\gamma^2 = 0.9$ [17], и в этих условиях могут существовать метастабильные квазиодночастичные состояния в пределах спектра энергий двухчастичных состояний [1]. Следует поэтому полагать, что относительная простота спектра поглощения кристалла в сравнении с его спектром люминесценции определяется именно этими обстоятельствами. Поглощение кристалла антрацена даже в минимуме между основными полосами чрезвычайно сильно. Оно, по-видимому, обусловлено широкополосным поглощением, обязанным возбуждению двухчастичных состояний колебаний 627, 784, 1006, 1164, 1262 см^{-1} и др. Из-за близости величин частот колебаний и большой ширины спектра энергий широкие полосы отдельных переходов перекрываются, образуя непрерывный фон поглощения. Над этим фоном выделены лишь те вибронные переходы, интенсивность которых сравнима с интенсивностью полос частот электронного перехода.

Теперь, когда показано, что вибронные полосы отличаются по своей природе от полос чисто электронного перехода, возникает вопрос, почему они так похожи. Полуширины наиболее интенсивных B - и D_{B_2} -полос отличаются лишь в 1.5 раза, хотя, казалось бы, это отличие могло бы быть и большим, поскольку спектр энергий двухчастичных возбуждений широк, и ширина D_{B_2} -полосы обязана его раскрытию в результате взаимодействия с колебательным экситоном. Возможно, что сходство полос в этих переходах объясняется тем, что в условиях, когда γ^2 близка к единице, затруднен распад совмещенной конфигурации, возникающей при поглощении фотона [1]. При этих обстоятельствах вибронное состояние принадлежит двухчастичному спектру, но оптические свойства поглощения квазиодночастичны. В общем случае полоса поглощения должна быть при этом резко суженной. Причиной ее расширения, как и для полос чисто электронного перехода, может быть специфическая структура экситонной зоны в области малых k . Наблюдаемая форма D_{B_2} - и D_{A_2} -полос, скорее всего, связана с одновременным действием двух факторов: 1) влиянием экситон-фононного взаимодействия на квазиодночастичное поглощение и 2) отклонением от полного запрета распада совмещенной конфигурации, строго выполняющегося лишь при $\gamma^2 = 1$, и участием колебательного экситона в раскрытии экситонного спектра. Окончательное решение этого вопроса требует еще дополнительных экспериментальных и теоретических исследований.

Заключение

Подробно исследованные и проанализированные выше спектры поглощения трех кристаллов являются прекрасной иллюстрацией зависимости формы вибронного спектра кристалла от типа резонансной связи электронно-колебательного возбуждения в кристалле. В рассмотренных первых переходах кристалл бензола является примером слабой связи, кристалл нафталина — промежуточной связи, близкой к слабой, кристалл антрацена — промежуточной связи, близкой к сильной. Характерно, что внешне наиболее проста картина вибронного спектра для кристаллов бензола и антрацена, хотя в первом случае поглощение практически нацело соответствует возбуждению лишь одночастичных состояний, а во втором — лишь двухчастичных. Более сложна картина вибронного спектра кристалла нафталина, в котором наблюдается смешанное поглощение.

На пути количественной интерпретации вибронных спектров молекулярных кристаллов делаются лишь первые шаги. Залогом ее успешного дальнейшего развития являются получение прецизионных количественных спектров поглощения в наиболее широкой области спектра, нахождение путей экспериментального исследования размеров и структуры экситонных зон, построение теории многоквантовых вибронных состояний и распространение ее на случай сильной резонансной вибронной связи.

Литература

- [1] Э. И. Рашба. ЖЭТФ, 50, 1064, 1966; ЖЭТФ, 54, 542, 1968.
- [2] И. М. Лифшиц. УФН, 83, 617, 1964.
- [3] В. Л. Броуде, Г. В. Климусева, А. Ф. Прихотько, Е. Ф. Шека, Л. Б. Яценко. Спектры поглощения молекулярных кристаллов, IV. Изд. «Наукова думка», Киев, 1970.
- [4] S. D. Colson, D. M. Hanson, R. Korreiman, G. W. Robinson. J. Chem. Phys., 48, 2215, 1968.
- [5] В. Н. Ватулев, М. Т. Шпак, Н. И. Шеремет. Матер. XV совещ. по спектр., 3, 468, 1963.
- [6] В. К. Долганов, Е. Ф. Шека. ФТТ, 11, 2427, 1969.
- [7] A. R. Gee, G. W. Robinson. J. Chem. Phys., 46, 4847, 1967.
- [8] С. М. Кочубей. Ж. прикл. спектр., 7, 74, 1967.
- [9] Е. Ф. МсСоу, I. G. Ross. Australian. J. Chem., 15, 573, 1962.
- [10] М. Т. Шпак, Е. Ф. Шека. Опт. и спектр., 8, 66, 1961.
- [11] M. Suzuki, T. Yokoуama, M. Ito. Spectr. Acta, 24A, 1091, 1968.
- [12] М. С. Соскин. Укр. физ. ж., 7, 180, 635, 1962.
- [13] Е. Ф. Шека. ФТТ, 12, 1167, 1970.
- [14] В. Л. Броуде, А. К. Томашик. Укр. физ. ж., 9, 39, 1964.
- [15] А. Ф. Прихотько, М. С. Соскин, А. К. Томашик. Опт. и спектр., 16, 615, 1964.
- [16] В. А. Лисовенко, М. Т. Шпак. ФТТ, 9, 356, 1967.
- [17] М. С. Бродин, С. В. Марисова, С. Штурхецкая. Укр. физ. ж., 13, 353, 1968; М. С. Бродин, С. В. Марисова. Опт. и спектр., 19, 235, 1965.
- [18] М. Т. Шпак, Н. И. Шеремет. Опт. и спектр., 14, 816, 1963; 17, 694, 1964.
- [19] С. В. Марисова. Опт. и спектр., 22, 566, 1967; УФЖ, 12, 521, 1967.
- [20] А. С. Давыдов, Е. Ф. Шека. Phys. stat. sol., 11, 877, 1965; А. С. Давыдов, Э. Н. Мясников. Phys. stat. sol., 20, 153, 1967.
- [21] C. Herring. Phys. Rev., 52, 361, 1937.
- [22] В. Н. Ватулев. Укр. физ. ж., 5, 20, 1960.

Поступило в Редакцию 22 ноября 1969 г.