

УДК 544.022.243 + 544.175

ФОТОИНДУЦИРОВАННАЯ ОРИЕНТАЦИОННАЯ УПОРЯДОЧЕННОСТЬ АНИОН-РАДИКАЛОВ ДИХЛОРИДА

© 2011 г. Т. С. Янкова, Н. А. Чумакова, А. Х. Воробьев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет
E-mail: ya.tatiana@gmail.com

Поступила в редакцию 31.03.2010 г.

Рассмотрена фотоориентация анион-радикалов дихлорида (Cl_2^-) в стеклообразном растворе 5 М LiCl. Количественные характеристики ориентированности парамагнитных молекул определены по анизотропии оптического поглощения и угловой зависимости спектра ЭПР. Ориентационная функция распределения ориентированных анион-радикалов определена путем совместного компьютерного моделирования спектров ЭПР, зарегистрированных при различных направлениях оси симметрии образца относительно магнитного поля спектрометра. Установлено, что рассчитанная из ориентационной функции распределения величина параметра порядка (-0.10 ± 0.01) в пределах ошибки определения совпадает с величиной, полученной с помощью измерений линейного дихроизма (-0.12 ± 0.01).

Ключевые слова: спектры ЭПР, фотоориентация, анион-радикал дихлорида, парамагнитные молекулы.

Фотоориентация заключается в индуцированной светом ориентационной упорядоченности молекул [1–4]. Это явление наблюдается при выполнении двух условий: 1) вероятность поглощения света молекулой зависит от ее ориентации относительно вектора электрической компоненты световой волны; 2) поглотившая фотон молекула изменяет свою ориентацию в пространстве. При выполнении этих условий в ходе облучения исходно изотропной среды поглощающие свет молекулы накапливаются в той ориентации, в которой вероятность поглощения ими света минимальна.

В настоящее время явление фотоориентации интенсивно изучается на примере азобензольных и других красителей и полимеров на их основе [5–11], в связи с перспективами создания устройств для записи и хранения информации [12–14], а также практического применения в области поляризационной голографии [15].

Основной характеристикой материалов с частичной упорядоченностью молекул является фактор ориентации или параметр порядка. Наиболее часто эта характеристика определяется по спектрам линейного дихроизма анизотропного образца [3, 16–21]. Ранее [22] нами был разработан другой метод определения характеристик ориентационной упорядоченности, применимый только к парамагнитным молекулам и основанный на компьютерном моделировании угловой зависимости спектров ЭПР. Получаемая при этом ориентационная функция распределения является наиболее полным и информативным описанием ориентационной упорядоченности частиц. Из

ориентационной функции распределения можно вычислить, в частности, фактор ориентации изучаемых молекул.

Важнейшей стадией тестирования и развития нового метода является сравнение результатов, полученных с его помощью, с результатами стандартной оптической методики исследования молекулярной упорядоченности. Этой задаче посвящена настоящая работа.

В качестве объекта изучения выбраны анион-радикалы дихлорида (Cl_2^-) в стеклообразной матрице 5 М раствора LiCl, поскольку известно, что в этой системе наблюдается явление фотоориентации [22–24], анион-радикалы Cl_2^- имеют удобную для измерения полосу оптического поглощения [23] и описанный в литературе спектр ЭПР [25, 26]. Немаловажно также, что простота геометрии молекулы Cl_2^- позволяет однозначно определить направления дипольного момента оптического перехода и главных осей g- и СТВ-тензоров относительно молекулярной системы координат.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Водный раствор LiCl (5 М), содержащий растворенный молекулярный хлор получали путем внесения нужного количества газообразного хлора с помощью газового шприца. Раствор помещали в кварцевую ампулу для ЭПР-спектроскопии. Стеклообразный образец получали быстрым охлаждением ампулы до температуры 77 К. Радикалы

Cl_2^- зарождали действием на образец света с длиной волны 254 нм. Для этого использовали безэлектродную ртутную лампу низкого давления БУФ-4 с высокочастотным возбуждением. В ходе облучения ампулу вращали со скоростью 2–3 об./с вокруг своей оси. Образец облучали до тех пор, пока величина оптического поглощения радикалов Cl_2^- не достигала величины $D = 2$ в максимуме полосы поглощения (345 нм).

Ориентационная упорядоченность радикалов Cl_2^- создавалась действием на изотропный образец параллельного луча линейно-поляризованного света с длиной волны 365 нм. Для этого использовали ртутную лампу высокого давления (500 Вт), снабженную системой кварцевых линз, стандартным набором стеклянных светофильтров и поляризационной призмой Глана.

Спектры оптического поглощения регистрировали в поляризованном свете на спектрофотометре SPECORD M40, спектры ЭПР регистрировали на ЭПР-спектрометре Varian E3. Регистрацию спектров осуществляли при 77 К в кварцевых сосудах Дьюара. Угловые зависимости спектров ЭПР регистрировали, поворачивая образец в резонаторе спектрометра с шагом 20 град с помощью гониометра; точность установки угла составляла ± 2 град.

Методика численного моделирования спектров ЭПР

Моделирование спектров ЭПР проводили в приближении слабого внешнего поля с точностью до членов второго порядка, с учетом энергии ядерного зеемановского взаимодействия и вкладов запрещенных переходов. Программа для расчета спектров позволяет использовать наиболее общий вид формы индивидуальной линии — конволюцию гауссовой и лоренцевой функций. В ходе моделирования, однако, выяснилось, что форма индивидуальной линии анион-радикалов Cl_2^- описывается гауссовой функцией. Моделирование показало также, что ширина индивидуальной линии в изучаемых спектрах зависит от проекции магнитного момента ядер m_I и от ориентации радикала относительно магнитного поля.

Известно [27], что в зарегистрированных в твердой фазе спектрах парамагнитных частиц зависимость ширины линии спектра от проекции магнитного момента ядра может иметь вид:

$$\sigma_k = a_k + b_k m_I + c_k m_I^2,$$

где $k = x, y, z$. В связи с этим ширина гауссовой линии двухъядерных частиц Cl_2^- описывается в настоящей работе тензором второго ранга, главные

значения которого вычислялись следующим образом:

$$\begin{aligned} \sigma_x = \sigma_y = \sigma_{\perp} &= \left((a_{\perp} + b_{\perp} m_1 + c_{\perp} m_1^2)^2 + \right. \\ & \left. + (a_{\perp} + b_{\perp} m_2 + c_{\perp} m_2^2)^2 \right)^{1/2}, \\ \sigma_z = \sigma_{\parallel} &= \left((a_{\parallel} + b_{\parallel} m_1 + c_{\parallel} m_1^2)^2 + \right. \\ & \left. + (a_{\parallel} + b_{\parallel} m_2 + c_{\parallel} m_2^2)^2 \right)^{1/2}, \end{aligned}$$

где m_1 и m_2 — проекции ядерных спинов двух ядер анион-радикала Cl_2^- .

Для учета природного изотопного состава ядер атомов хлора спектр ЭПР анион-радикалов Cl_2^- рассчитывался как сумма спектров трех частиц: $^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$, $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ и $^{37}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$. Природное содержание атомов ^{35}Cl и ^{37}Cl составляет соответственно 75.78 и 24.22%, поэтому соотношение коэффициентов суммирования трех спектров составляло 9.75 : 6.32 : 1. Константы сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с ядрами ^{35}Cl и ^{37}Cl пропорциональны магнитным моментам ядер, которые равны, соответственно 0.8219 и 0.6841 единиц ядерного магнетона [28]. В соответствии с геометрией дихлорид анион-радикала все анизотропные характеристики — g-тензор, тензор сверхтонкого взаимодействия и характеристики полуширины линии описывались аксиальными тензорами.

Для определения магнитнорезонансных параметров радикалов Cl_2^- проведено численное моделирование экспериментальных спектров ЭПР изотропного образца. В ходе моделирования производилось варьирование определяемых параметров (характеристик ширины индивидуальной линии, компонент g-тензора и тензора сверхтонкого взаимодействия) в поисках минимума суммы квадратов отклонений рассчитанного спектра от экспериментального. Минимизация осуществлялась с помощью нелинейного метода наименьших квадратов [29, 30]. На рис. 1 представлены экспериментальный и расчетный спектры анион-радикалов Cl_2^- в изотропном образце. Полученные в результате моделирования магнитнорезонансные параметры представлены в таблице. Там же приведены главные значения g- и СТВ-тензоров, определенные авторами [25]. Видно, что величины, полученные в результате моделирования спектров, находятся в разумном согласии с литературными данными.

Моделирование угловой зависимости спектра ЭПР

Методика моделирования угловой зависимости спектров ЭПР изложена в [22]. Для нахождения ориентационной функции распределения па-

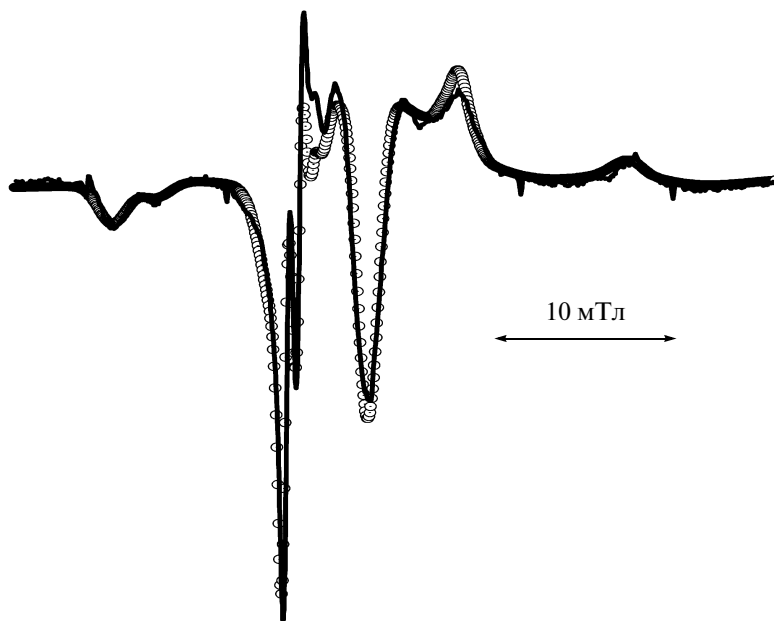


Рис. 1. Спектр ЭПР статистически ориентированных анион-радикалов Cl_2^- в 5 М LiCl при 77 К (линия) и результат его численного моделирования (круги).

рамагнитных частиц шесть спектров анизотропного образца, зарегистрированных при различных углах между осью анизотропии образца и направлением магнитного поля спектрометра, моделировали совместно при сохранении неизменными магнитнорезонансных параметров и варьировании коэффициентов A_k разложения ориентационной функции распределения в ряд по полиномам Лежандра:

$$\rho(\beta) = \sum_{k=0}^{\infty} A_k P_k(\cos\beta), \quad (1)$$

где β – угол между осью симметрии образца и направлением связи Cl–Cl парамагнитной молекулы (направлением оси z g-тензора).

В ходе моделирования выяснилось, что использование коэффициентов четвертого и более

высоких порядков разложения не приводит к улучшению качества описания спектров ЭПР. В связи с этим, моделирование проводилось с использованием коэффициентов второго порядка.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Фотоориентация. Величина оптического дихроизма образца

Явление фотоориентации радикалов Cl_2^- в стеклообразных средах достаточно подробно изучено [22, 24, 31]. Фотоориентация обусловлена тем, что вероятность поглощения света молекулой пропорциональна квадрату косинуса угла между вектором дипольного момента молекулы и электрической компонентой света. Анион-радикал

Магнитнорезонансные параметры и полуширины спектра анион-радикалов Cl_2^- в 5 М LiCl

Направление относительно связи Cl–Cl	$a \times 10^4$	$-b \times 10^4$	$c \times 10^4$	g	$A_{\text{сгв}}(^{35}\text{Cl}) \times 10^4, \text{ Тл}$	$A_{\text{сгв}}(^{37}\text{Cl}) \times 10^4, \text{ Тл}$
Перпендикулярно	13.30 ± 0.26	2.83 ± 0.56	3.64 ± 0.33	2.03865 ± 0.00006	14.00 ± 0.29	11.77 ± 0.24
				2.050 [25]	(8.5 ± 1.5) [25]	
Параллельно	3.98 ± 0.36	10.03 ± 0.79	14.00 ± 0.30	2.00791 ± 0.00015	100.9 ± 0.24	84.06 ± 0.20
				2.004 [25]	(103 ± 1) [25]	

Обозначения: $A_{\text{сгв}}$ – константа сверхтонкого взаимодействия; a, b, c , – компоненты гауссовой ширины индивидуальной линии, Тл.

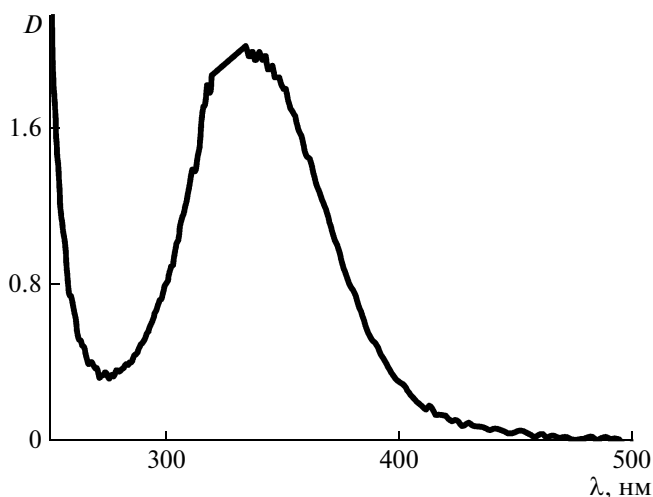


Рис. 2. Спектр оптического поглощения анион-радикалов $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ в 5 М LiCl, 77 К.

$\text{Cl}_2^{\cdot-}$, благоприятно ориентированный для поглощения света, вступает в реакцию с соседним хлорид-анионом матрицы ($\text{Cl}_2^{\cdot-} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{Cl}_2^{\cdot-}$), в результате чего образуется аналогичный анион-радикал с другой пространственной ориентацией. В результате многократного повторения этого процесса, образец обедняется радикалами, способными поглощать свет. Возникает анизотропия образца, которая проявляется как в оптических спектрах, так и в спектрах ЭПР.

На рис. 2 показан спектр оптического поглощения анион-радикалов $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ в 5 М LiCl при 77 К. Максимум полосы поглощения соответствует длине волны 345 нм. Для того чтобы свести к минимуму ошибки измерения при расчете величины оптического дихроизма, была выбрана область спектра, в которой оптическая плотность не превышает $D = 2$. На рис. 3 показаны используемые в расчете участки спектров поглощения образца после фотоориентации. Видно, что интенсивность спектра, зарегистрированного при перпендикулярной поляризации ориентирующего и зондирующего лучей, больше, чем при параллельной поляризации. То есть, молекулы $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ ориентируются таким образом, что их векторы дипольного момента перехода направлены преимущественно перпендикулярно направлению поляризации света. При этом образец приобретает ось анизотропии, сонаправленную с электрической компонентой света. Очевидно, что вектор дипольного момента рассматриваемого оптического $\sigma \rightarrow \sigma^*$ перехода направлен вдоль связи Cl—Cl. Таким образом, в ходе фотоориентации радикалы $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ преимущественно ориентируются своей связью Cl—Cl перпендикулярно электрической компоненте облучающего света.

Ориентационная упорядоченность векторов дипольного момента перехода молекул характе-

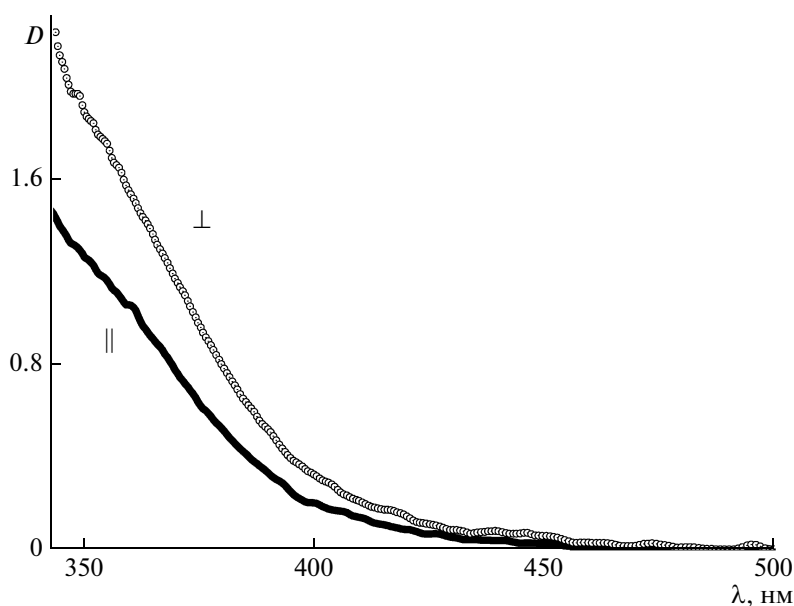


Рис. 3. Спектры оптического поглощения анион-радикалов $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ в 5 М LiCl (77 К) после облучения линейно-поляризованным светом с длиной волны 365 нм при параллельной (линия) и перпендикулярной (круги) взаимной поляризации зондирующего и облучающего лучей.

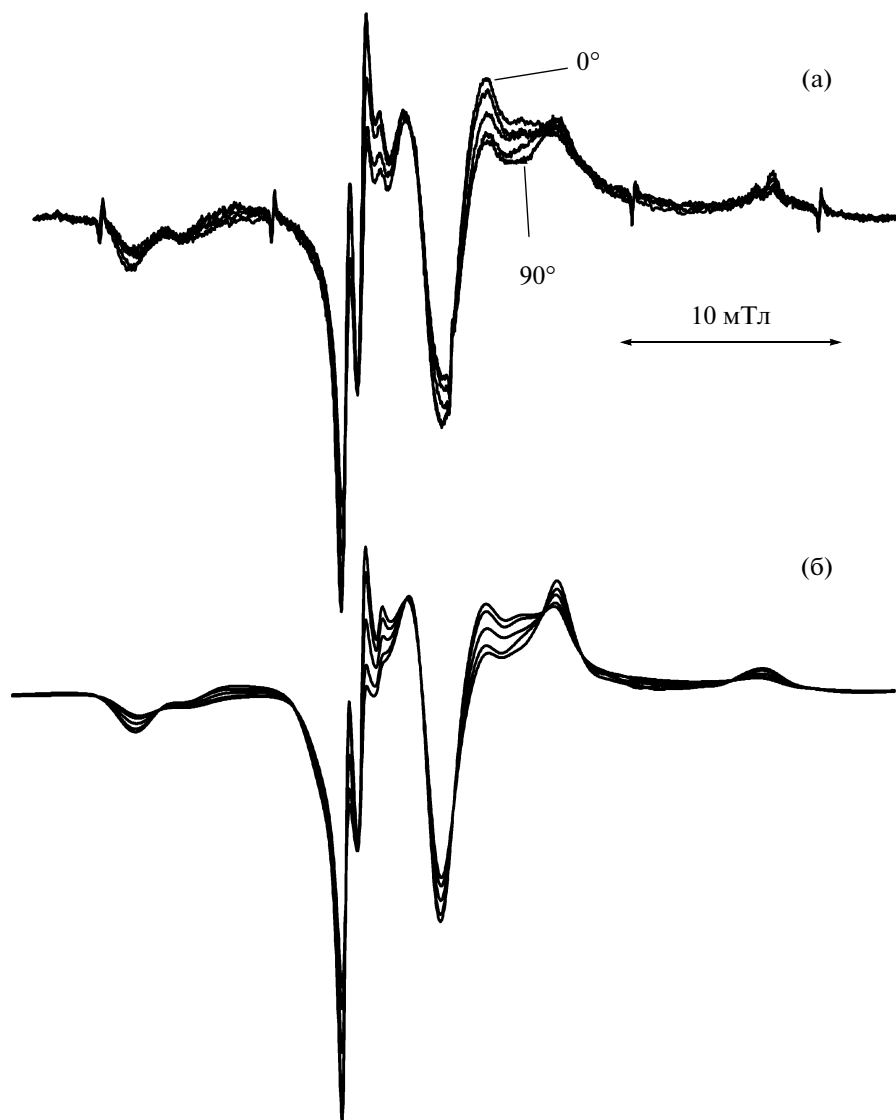


Рис. 4. Угловая зависимость спектра ЭПР анион-радикалов $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ (а) и результат ее численного моделирования (б).

ризуется величиной оптического дихроизма образца:

$$d = \frac{D_{\parallel} - D_{\perp}}{D_{\parallel} + 2D_{\perp}}, \quad (2)$$

где D_{\parallel} и D_{\perp} – величины оптического поглощения в спектрах с взаимно параллельной и перпендикулярной поляризациями ориентирующего и зондирующего лучей.

Дихроизм образца, содержащего упорядоченные радикалы $\text{Cl}_2^{\cdot-}$, был усреднен на интервале длин волн от 349 нм до 390 нм. Полученное значение составило $d = -0.12 \pm 0.01$.

Ориентационная функция распределения дихлорид анион-радикалов

На рис. 4 представлена экспериментальная угловая зависимость спектров ЭПР образца, содержащего ориентированные радикалы $\text{Cl}_2^{\cdot-}$, и результат ее численного моделирования. Видно, что величина угловой зависимости (максимальная разница между спектрами, зарегистрированными при разных углах поворота образца) в расчете воспроизводится хорошо, несмотря на то, что соотношение некоторых компонент спектра воспроизводится не точно.

Как отмечено выше, для описания ориентационной функции распределения дихлорид анион-радикалов оказалось достаточно второго порядка

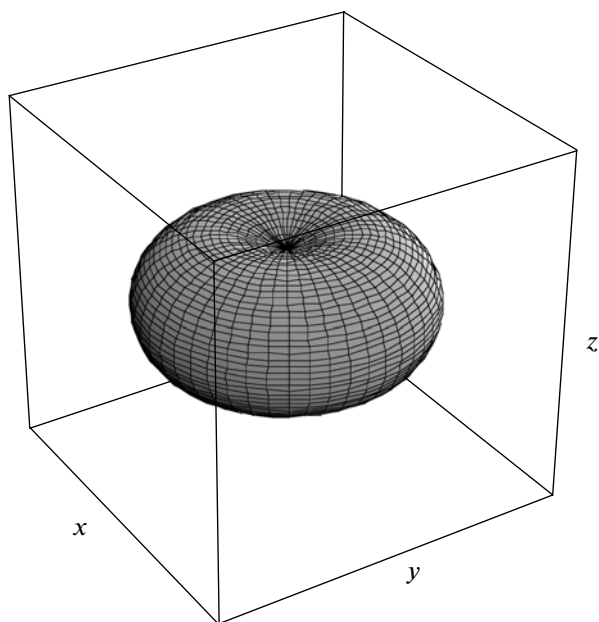


Рис. 5. Ориентационная функция распределения анион-радикалов Cl_2^- .

разложения функции по полиномам Лежандра, т.е. всего двух коэффициентов разложения (1). Коэффициент A_0 характеризует число частиц в образце, величина A_2 описывает их ориентационную упорядоченность. Было найдено, что $A_2 = -0.25 \pm 0.02$ (при $A_0 = 1$).

Полученная в ходе моделирования ориентационная функция распределения показана на рис. 5. Функция представлена в системе координат образца. Ось z соответствует направлению электрической компоненты ориентирующего света (оси анизотропии образца). Представленная на рис. 5 объемная фигура является огибающей векторов, выходящих из начала координат в различных направлениях; длина каждого вектора соответствует числу частиц, ориентированных по направлению этого вектора. Сплюснутая форма функции распределения подтверждает тот факт, что в результате облучения поляризованным светом дихлорид анион-радикалы ориентируются преимущественно перпендикулярно направлению поляризации света.

Обычно ориентационная упорядоченность частиц характеризуется усредненной величиной, называемой фактором ориентации (параметром порядка) $f = (3\langle \cos^2\beta \rangle - 1)/2$, где угловые скобки означают усреднение по всем частицам образца. Легко показать, что в том случае, когда ориентационная функция распределения молекул выражается рядом (1), фактор ориентации определяется как $f = (2/5)A_2$. Таким образом, фактор ориентации радикалов Cl_2^- , полученный с помощью

метода ЭПР, составляет $f_{\text{ЭПР}} = -0.10 \pm 0.01$. Отрицательная величина фактора ориентации означает, что частицы ориентированы преимущественно перпендикулярно оси симметрии образца.

Сравнение величины оптического дихроизма и фактора ориентации анион-радикалов Cl_2^- , полученного из ориентационной функции распределения

Совпадение направления вектора дипольного момента оптического перехода с направлением связи Cl–Cl анион-радикала Cl_2^- позволяет без дополнительных затруднений сравнить величину оптического дихроизма и фактор ориентации радикалов, полученный из ориентационной функции распределения.

Величина оптического поглощения может быть рассчитана из ориентационной функции распределения следующим образом:

$$D = Nl \int_0^\pi \varepsilon(\beta) \rho(\beta) \sin\beta d\beta, \quad (3)$$

где N – концентрация поглощающего свет вещества, l – длина оптического пути, β – угол между направлением электрического вектора световой волны и направлением дипольного момента перехода в молекуле, $\varepsilon(\beta)$ – коэффициент оптического поглощения молекулы. Тогда, для аксиального тензора коэффициента поглощения ($\varepsilon_x = \varepsilon_y \neq \varepsilon_z$), можно получить выражения для главных значений величины оптического поглощения дихроичного образца [4]:

$$D_{\parallel} = Nl \int_0^\pi \left[\bar{\varepsilon} + 2P_2(\cos\beta) \frac{\varepsilon_z - \varepsilon_x}{3} \right] \frac{\sin\beta}{2} \times \\ \times \sum_{k=0}^{\infty} A_{2k} P_{2k}(\cos\beta) d\beta, \\ D_{\perp} = Nl \int_0^\pi \left[\bar{\varepsilon} - P_2(\cos\beta) \frac{\varepsilon_z - \varepsilon_x}{3} \right] \frac{\sin\beta}{2} \times \\ \times \sum_{k=0}^{\infty} A_{2k} P_{2k}(\cos\beta) d\beta, \quad (4)$$

где $\bar{\varepsilon}$ – средний коэффициент оптического поглощения молекулы, $P_{2k}(\cos\beta)$ – полиномы Лежандра.

Из (4) следует, что величина оптического дихроизма связана со вторым коэффициентом разложения ориентационной функции распределения следующим образом:

$$d = \frac{D_{\parallel} - D_{\perp}}{D_{\parallel} + 2D_{\perp}} = \frac{(\varepsilon_z - \varepsilon_x)}{15\bar{\varepsilon}} A_2.$$

В приближении идеального одноосного поглощения ($\varepsilon_x = \varepsilon_y = 0$, $\varepsilon_z \neq 0$) получаем $d = (2/5)A_2$, что аналогично выражению, полученному для $f_{\text{ЭПР}}$.

Оптический дихроизм образца, определенный согласно формуле (2), является фактором ориентации векторов дипольного момента перехода молекул и, как было найдено, имеет значение $f_{\text{опт}} = -0.12 \pm 0.01$.

Таким образом, фактор ориентации, определенный методом ЭПР ($f_{\text{ЭПР}} = -0.10 \pm 0.01$) совпадает в пределах погрешности эксперимента с фактором ориентации, определенным с помощью оптической спектроскопии ($f_{\text{опт}} = -0.12 \pm 0.01$).

Таким образом, с помощью методов оптической и ЭПР-спектроскопии исследована фотоиндуцированная ориентационная упорядоченность дихлорид анион-радикалов, обусловленная явлением фотоориентации. Рассчитана величина линейного дихроизма оптического поглощения анизотропного образца. С помощью анализа угловой зависимости спектра ЭПР этого же образца определена ориентационная функция распределения $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ радикалов. Из ориентационной функции распределения получено значение фактора ориентации (параметра порядка) оси z g -тензора радикала, которая лежит вдоль связи Cl—Cl и совпадает по направлению с вектором дипольного момента наблюдаемого оптического перехода. Установлено, что величины параметра порядка, полученные из спектров ЭПР и из оптических измерений, количественно совпадают. Это подтверждает надежность разработанной ранее методики исследования ориентационной упорядоченности с помощью спектроскопии ЭПР.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 09-03-00900).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Albrecht A.C.* // J. Chem. Phys. 1957. Т. 27. С. 1413.
2. *Albrecht A.C.* // Prog. in React. Kinetic. 1970. Т. 5. С. 301.
3. *Michl J., Thulstrup E.W.* Spectroscopy with polarized light: Solute Alignment by Photoselection, in Liquid Crystals, Polymers and Membranes. VCH Publishers, 1986. 573 с.
4. Экспериментальные методы химии высоких энергий: Учебное пособие / Под ред. М.Я. Мельникова. М.: Изд-во МГУ, 2009. 824 с.
5. *Zebger I., Rutloh M., Hoffmann U. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2002. Т. 106. С. 3454.
6. *Bobrovsky A., Shibaev V., Boiko N.* // Progr. Polym. Sci. 2003. Т. 23. С. 729.
7. *Cojocariu C., Rochon P.* // Pure Appl. Chem. 2004. Т. 76. С. 1479.
8. *Rais D., Nešpurek S., Zakrevskyy Y. et al.* // J. Optoelectr. Adv. Mater. 2005. Т. 7. С. 1371.
9. *Jung C.C., Rutloh M., Stumpe J.* // J. Phys. Chem. B. 2005. Т. 109. С. 7865.
10. *Bobrovsky A., Shibaev V.* // Polymer. 2006. Т. 47. С. 4310.
11. *Bobrovsky A., Ryabchun A., Medvedev A. et al.* // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2009. Т. 206. С. 46.
12. *Kawata S., Kawata Y.* // Chem. Rev. 2000. Т. 100. С. 1777.
13. *Corredor C.C., Huang Z.L., Belfield K.D.* // Chem. Mater. 2007. Т. 19. С. 5165.
14. *Bobrovsky A., Shibaev V., Elyashevich G. et al.* // Polym. Adv. Technol. 2010. Т. 21. С. 100.
15. *Nikolova L., Ramanujam P.S.* Polarization Holography. Cambridge University Press, 2009. 266 с. С. 88.
16. *Thulstrup E.W., Michl J.* // J. Am. Chem. Soc. 1982. Т. 104. С. 5594.
17. *Schellman J., Jensen H.P.* // Chem. Rev. 1987. Т. 87. С. 1359.
18. *Dolan P.M., Miller D., Cogdell R.J. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2001. Т. 105. С. 12134.
19. *Rodger A., Rajendra J., Marrington R. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. Т. 4. С. 4051.
20. *Castanho M.A.R.B., Lopes S., Fernandes M.* // Spectroscopy. 2003. Т. 17. С. 377.
21. *Bobrovsky A., Shibaev V., Hamplova V. et al.* // Monatsh. Chem. 2009. Т. 140. С. 789.
22. *Vorobiev A.Kh., Chumakova N.A.* // J. Magn. Res. 2005. Т. 175. С. 146.
23. *Воробьев А.Х., Гурман В.С.* // Хим. физ. 1987. Т. 6. С. 1220.
24. *Vorobiev A.Kh., Gurman V.S.* // Chem. Phys. 1992. Т. 167. С. 341.
25. *Zvi E.B., Beaudet R.A., Wilmarth W.K.* // J. Chem. Phys. 1969. Т. 51. С. 4166.
26. *Bennet J.E., Mile B., Ward B.* // J. Chem. Phys. 1968. Т. 49. С. 5556.
27. *Ракитин Ю.В., Ларин Г.М., Минин В.В.* Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений. М.: Наука, 1993. 399 с.
28. *Paghavan P.* // Atomic Data and Nuclear Data Tables. 1989. Т. 42. С. 189.
29. *Dennis J.E., Gay D.M., Welsch R.E.* // Trans. Math. Software. 1981. Т. 7. С. 348.
30. *Dennis J.E., Gay D.M., Welsch R.E.* // Trans. Math. Software. 1981. Т. 7. С. 369.
31. *Воробьев А.Х., Поленок А.В., Гурман В.С.* // Хим. физ. 1990. Т. 9. С. 840.