

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 539.194.535.375

ДИНАМИКА МОЛЕКУЛ АЦЕТОНИТРИЛА В ЕГО ЭЛЕКТРОЛИТНЫХ
РАСТВОРАХ ПО ДАННЫМ КР-СПЕКТРОСКОПИИ

© 1996 г. О. Н. Калугин*, Д. А. Нерух*, С. А. Еременко*, А. В. Ванькевич*, А. Г. Нерух**

*Харьковский государственный университет

**Харьковский государственный технический университет радиоэлектроники

Поступила в редакцию 15.05.95 г.

Исследованы изотропные и анизотропные КР-спектры ацетонитрила и одномолярные растворы NaI , NaBPh_4 , Bu_4NI в нем при температуре $\sim 22^\circ\text{C}$ в области валентных колебаний $v_2(a_1)$ ($\text{C}\equiv\text{N}$) и $v_4(a_1)$ ($\text{C}-\text{C}$). Проведено разделение спектров на составляющие в предположении, что форма индивидуальной полосы описывается интегральной сверткой функций Лоренца и Гаусса. Установлено, что в растворах, содержащих ион Na^+ , появляется новая полоса в областях колебаний v_2 и v_4 , которая соответствует молекулам растворителя, входящим в первичную сольватную оболочку Na^+ . С использованием предложенной авторами методики рассчитаны времена колебательной и вращательной релаксации молекул ацетонитрила. Обнаружено, что молекулярная релаксация замедляется при переходе от чистого растворителя к электролитным растворам и в последних с увеличением электростатического влияния ионов. Автокорреляционные функции соответствующих релаксационных процессов в чистом ацетонитриле, и особенно в электролитных растворах, существенно отличаются от чисто экспоненциальной формы.

Благодаря основополагающим работам Гордона [1] и Шимуци [2] анализ формы спектральных полос инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния света все более широко применяется для исследования динамики молекул в конденсированной фазе. В отличие от ИК-спектроскопии использованная в данной работе в качестве метода исследования КР-спектроскопия различной поляризации для полос, соответствующих симметричным колебаниям молекулы, позволяет однозначно определить количественные характеристики как вращательного (ориентационного), так и колебательного релаксационных процессов [3].

Несмотря на большое количество работ, посвященных ИК- и КР-исследованию динамики молекул в чистых полярных жидкостях, в том числе ацетонитриле [4 - 11], и изучению колебательной релаксации многоатомных ионов по спектрам изотропного комбинационного рассеяния [12 - 14], в литературе практически отсутствуют экспериментальные работы, рассматривающие временное поведение молекул растворителя в электролитных растворах.

Информация подобного рода помимо самостоятельного интереса представляет особую ценность для дальнейшего развития теории динамики ионной сольватации [15 - 20], являющейся современным базисом для микроскопической интерпретации свойств растворов электролитов.

Ацетонитрил (АН) как растворитель, использованный в данной работе, удобен тем, что, во-первых, его молекула имеет простое и высоко-

симметричное (C_{3v}) строение. Во-вторых, чистый АН довольно широко исследован как экспериментальными методами [21 - 23], так и методами компьютерного моделирования [16, 21, 24], что дает возможность проверки и сопоставления получаемых результатов. В-третьих, обладая сравнительно большим дипольным моментом (3.97 Д) и, следовательно, значительной диэлектрической проницаемостью (35.96), АН является хорошим растворителем не только для органических, но и для многих неорганических электролитов.

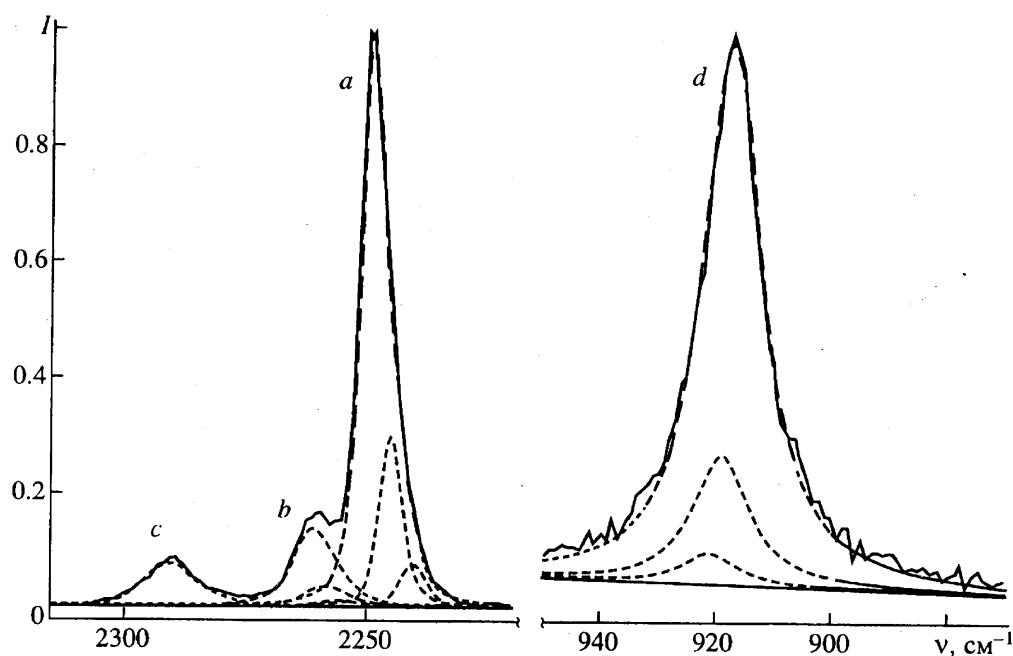
Исследованные в работе электролиты NaI , NaBPh_4 и Bu_4NI подобраны таким образом, чтобы при достаточной растворимости проследить влияние природы и размеров ионов на колебательную и вращательную релаксацию молекул ацетонитрила в электролитном растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследованы КР-спектры ацетонитрила и растворы NaI , NaBPh_4 и Bu_4NI в нем с концентрацией 1 моль/дм³ при температуре $\sim 22^\circ\text{C}$.

Ацетонитрил квалификации "х. ч." подвергали фракционной перегонке четыре раза: дважды с P_2O_5 , затем с K_2CO_3 и окончательно без осушки.

NaI квалификации "ос. ч." сушили в вакуум-эксикаторе при температуре 40 - 50°C над P_2O_5 . NaBPh_4 квалификации "х. ч." перекристаллизовывали несколько раз из ацетона, Bu_4NI квалификации "х. ч." – из смеси бензол-гексан. Обе соли сушили аналогично NaI .



Спектры изотропного комбинационного рассеяния света системы АН + NaI в области колебаний ν_2 (слева) и анизотропного рассеяния чистого ацетонитрила в области колебаний ν_4 (справа) и их разложения на составляющие полосы. Интенсивность нормирована на максимальное значение. Сплошная линия – эксперимент; штриховая линия – $\nu_3 + \nu_4$ (c) и $\nu_i^f + \nu_i^h + \nu_i^{2h}$ ($i = 2$ (a), 2'(b), 4(d)); пунктируя линия – ν_i^h , ν_i^{2h} .

Спектры КР регистрировали с использованием перпендикулярной геометрии измерения на приборе ДФС-24, оснащенном системой счета фотонов. Измерения проводили с шагом 1 см^{-1} и разрешением 2.5 см^{-1} . Возбуждающим излучением служила линия 488 нм аргонового лазера ЛГН-503 мощностью 150 мВт.

Исследованы полосы валентных колебаний $\nu_2(a_1)$ (C≡N) в интервале $2360 - 2140\text{ см}^{-1}$ и $\nu_4(a_1)$ (C–C) в интервале $1100 - 825\text{ см}^{-1}$, контуры которых имеют сложную структуру. На рисунке показаны экспериментальные полосы этих колебаний в чистом АН и в его растворе с NaI.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ СПЕКТРОВ

Из спектров КР различной поляризации можно получить спектры изотропного и анизотропного рассеяния [3]

$$I^{\text{iso}} = I_{\parallel} - \frac{4}{3}I_{\perp}; \quad I^{\text{aniso}} = I_{\perp}. \quad (1)$$

Хорошо известно, что Фурье-преобразование изотропного и анизотропного спектров полос, соответствующих полносимметричным нормальным колебаниям молекулы симметрии C_{3v} , дает соответственно колебательную автокорреляционную функцию и произведение вращательной и

колебательной автокорреляционных функций [3] (в приближении независимости соответствующих динамических процессов)

$$f_{\text{vib}}(t) = \frac{\langle Q_i(0)Q_i(t) \rangle}{\langle Q_i^2(0) \rangle} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} I^{\text{iso}}(\omega) e^{i\omega t} d\omega, \quad (2)$$

$$\begin{aligned} f_{\text{vib}}(t)f_{\text{rot}}(t) &= f_{\text{vib}}(t) \langle P_2[u(0)u(t)] \rangle = \\ &= \frac{1}{2\pi} \int I^{\text{aniso}}(\omega) e^{i\omega t} d\omega, \end{aligned} \quad (3)$$

где f_{vib} , f_{rot} – нормированные колебательная и вращательная автокорреляционные функции (АКФ), I^{iso} , I^{aniso} – нормированные (на интегральную интенсивность) спектры изотропного и анизотропного рассеяния, ω – круговая частота, Q_i – нормальная координата i -го колебания, u – единичный вектор, направленный вдоль оси z молекулы, $P_2(x) = 1/2(3x^2 - 1)$ – полином Лежандра 2-й степени.

Для АН момент перехода колебаний ν_2 и ν_4 параллелен оси z и совпадает с направлением вектора дипольного момента μ , следовательно, АКФ $f_{\text{rot}}(t)$, фигурирующая в уравнении (3), описывает один и тот же процесс вращательной релаксации диполей исследуемой жидкости.

Уравнения (2, 3) позволяют рассчитать временнюю зависимость f_{vib} и f_{rot} непосредственно из

экспериментальных спектров лишь в том случае, если они относятся к индивидуальной полосе. Для исследуемых полос АН (см. рисунок) это условие не выполняется. Стандартное решение проблемы заключается в задании определенной модели спектра, предусматривающей конечный набор индивидуальных полос наперед заданной формы с последующей подгонкой параметров этих полос к экспериментальному спектру с помощью МНК. В этом случае в качестве количественной интегральной характеристики процесса используют времена релаксации τ_{vib} и τ_{rot} , определяемые как [25]

$$\tau_i = \int_0^\infty f_i(t) dt, \quad \text{где } i = vib, rot. \quad (4)$$

Таким образом, для расчета τ_{vib} и τ_{rot} из экспериментальных контуров полос необходимо провести отнесение индивидуальных полос и выбрать их форму, т.е. зависимость интенсивности от частоты.

Отнесение полос. Как видно из рисунка, полосы полносимметричных валентных колебаний v_2 (полоса *a*) и v_4 (полоса *d*) заметно асимметричны, а полоса v_2 , кроме того, перекрывается с составной полосой $v_3 + v_4$ (полоса *c*). В научной литературе существуют две противоположные точки зрения на первопричину сложной структуры этих полос. Согласно первой [7, 26], экспериментально наблюдавшиеся в ИК- и КР-спектрах полосы v_2 , v_4 представляют как сумму индивидуальных полос, относящихся к различного рода ассоциатам ацетонитрила. Наиболее подробное и, пожалуй, единственное среди работ за последние три года изложение такого подхода можно найти в работе И.С. Перельгина с соавторами [7]. По аналогии с результатами КР-исследования жидкого диметилсульфоксида (ДМСО) [5, 6] и пропиленкарбоната (ПК) [4] в контуре полосы колебания группы $C\equiv N$, на которой "сосредоточен" дипольный момент молекулы (для ДМСО это $-S=O$, для ПК $-C=O$), выделяются четыре симметричные полосы, относящиеся к мономерным молекулам, циклическим ассоциатам с синфазными и антифазными колебаниями $v_2(C\equiv N)$ и цепочечным димерам соответственно [7].

В соответствии с другой точкой зрения [8, 9, 27, 28], основанной на исследованиях АН в газовой фазе [29, 30], контур полосы v_2 является огибающей трех полос: полосы фундаментального колебания $v_2(C\equiv N)$ и двух горячих полос $v_2^h = v_2 + v_8 - v_8$ и $v_2^{2h} = v_2 + 2v_8 - 2v_8$ с колебательной константой $x_{28}^0 = -4.944 \text{ см}^{-1}$ [29, 30]. Аналогично, как сумма трех симметричных полос представляется экспериментальная полоса v_4 : фундаментальной

$v_4(C-C)$ и двух горячих $v_4^h = v_4 + v_8 - v_8$ и $v_4^{2h} = v_4 + 2v_8 - 2v_8$, смещенных в отличие от v_2^h и v_2^{2h} в высокочастотную область ($x_{48}^0 = 4.5 \text{ см}^{-1}$ [29, 30]).

Описанная модель полос v_2 и v_4 является общеизвестной в литературе, так как она в отличие от модели ассоциатов не противоречит всей совокупности результатов исследований спектров АН при различных температурах и в инертных растворителях [27]. Действительно, в отличие от карбонильных жидкостей (ПК и др.) и ДМСО форма полос v_2 и v_4 АН мало меняется с разбавлением в инертном растворителе вплоть до разбавления 1 : 100 и больше. Это, кстати, хорошо видно на рис. 1 работы [7]. В то же время для ДМСО и ПК [4 - 6] с разбавлением в инертных растворителях в результате разрушения ассоциатов пик интенсивности смещается с области низких частот (ассоциаты) в область высоких частот (мономеры) относительно условного центра полосы валентных колебаний $C=O$ или $S=O$. Вторым важнейшим аргументом в пользу модели горячих полос является анализ полосы v_2 чистого АН с увеличением температуры [27]. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что относительная интенсивность низкочастотного "плеча" полосы v_2 с ростом температуры увеличивается [27], что противоречит отнесению этой полосы к ассоциатам — относительное количество ассоциатов АН уменьшается с ростом температуры, что должно приводить к уменьшению относительной интенсивности низкочастотного "плеча". В модели же горячих полос увеличение отношения $S_0(v_2^h)/S_0(v_2^f)$ (S_0 — интегральная интенсивность полосы) с ростом температуры является следствием роста больцмановского фактора в соответствии с формулой [31]

$$S_0(v_2^h) : S_0(v_2^f) : S_0(v_2^f) = \\ = 3\exp(-hc2v_8/kT) : 2\exp(-hc v_8/kT) : 1. \quad (5)$$

В пользу модели горячих полос для v_2 и v_4 жидкого АН говорит также тот факт, что полуширины указанных полос [8, 28] в несколько раз меньше соответствующих величин на ассоциированных ДМСО и ПК [4 - 6].

Следует, однако, подчеркнуть, что модель горячих полос не противоречит результатам эксперимента и компьютерных расчетов, свидетельствующих о наличии преимущественной ориентации молекул в жидком ацетонитриле, т. е. образованию дипольных ассоциатов с преимущественно антипараллельной ориентацией [10, 11, 22]. Речь идет лишь о том, что благодаря малым моментам инерции и, следовательно, относительно высокой подвижности молекул АН характеристическое время методов ИК- и КР-спектроскопии

($\sim 10^{-12}$ с [32]) оказывается больше, чем время жизни дипольных ассоциатов АН.

Исходя из вышеизложенного, в данной работе спектр чистого ацетонитрила в области частот 2360 - 2140 см⁻¹ был представлен как сумма четырех индивидуальных полос: составной $v_3 + v_4$ (~ 2290 см⁻¹), фундаментальной v_2' (~ 2250 см⁻¹) и двух горячих $v_2^h = v_2 + v_8 - v_8$ и $v_2^{2h} = v_2 + 2v_8 - 2v_8$ со смещением Δv_2 и $2\Delta v_2$ в область низких частот соответственно. Для составной полосы $v_3 + v_4$, как это следует из газофазных исследований, также наблюдается полоса горячего перехода $v_3 + v_4 + v_8 - v_8$, однако благодаря малой колебательной константе $x_{(3+4),8}^0 = -0.213$ см⁻¹ [30] экспериментальную полосу можно воспроизвести как индивидуальную [8]. В области частот 1100 - 825 см⁻¹ экспериментальный спектр воспроизводили тремя полосами: фундаментальной v_4' (~ 916 см⁻¹) и двумя горячими полосами $v_4' = v_4 + v_8 - v_8$ и $v_4^{2h} = v_4 + 2v_8 - 2v_8$ со смещением Δv_4 и $2\Delta v_4$ в область высоких частот соответственно.

Форма линии. Вопрос о форме линии непосредственно связан с выбором модели релаксационных процессов колебания и вращения.

Часто используемая модель дебаевской чисто диффузионной релаксации [33]

$$f(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (6)$$

и соответствующая ей лоренцева форма спектральной линии

$$L(v, \sigma_L, v_{\max}) = \frac{1}{\pi} \frac{\sigma/2}{(v - v_{\max})^2 + (\sigma/2)^2} \quad (7)$$

(v_{\max} – частота максимума полосы) несмотря на то, что позволяет легко рассчитать соответствующие времена релаксации по полуширине полосы $\sigma_L/2$ на полувысоте

$$\tau = 1/\sigma_L \pi c, \quad (8)$$

неудовлетворительно описывает наблюдаемые спектральные контуры, особенно изотропные спектры систем с электролитом. Не лучше дело обстоит и с функцией Гаусса

$$G(v, \sigma_G, v_{\max}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_G} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{v - v_{\max}}{\sigma_G}\right)^2\right] \quad (9)$$

(полуширина на полувысоте равна $\sigma_G \sqrt{2 \ln 2}$), которая хорошо воспроизводит, например, полосу колебания водородно связанный OH-группы спиртов [37]. Как часто встречающийся случай в колебательной спектроскопии, мы имеем дело с неко-

торой “промежуточной” формой спектральной линии.

Среди множества известных в литературе комбинированных моделей (Лоренциан + Гауссиан) [34 - 36] мы остановились на свертке

$$I(v) = \int_{-\infty}^{\infty} L(v - \mu, \sigma_L, v_{\max}) G(\mu, \sigma_G, v_{\max}) d\mu, \quad (10)$$

где функции L и G определяются уравнениями (7) и (9).

Наш выбор определялся тремя критериями: физичностью модели релаксации, максимальным соответствием теоретического спектра экспериментальному и простотой расчетов.

На многочисленных примерах и с теоретической точки зрения показано, что на малых временах АКФ имеет форму, близкую к $\exp(-t^2)$. В случае колебательной релаксации это соответствует негомогенному уширению [13], вращательной – свободному вращению [25]. На больших временах процесс приобретает диффузионный характер (гомогенное уширение в колебательном случае): $\exp(-t)$. В области же средних времен, соответствующих основному спаду АКФ и обеспечивающих наибольший вклад в форму спектра, имеет место постепенный переход от $\exp(-t^2)$ к $\exp(-t)$.

Таким свойством обладает, например, в случае колебательной релаксации широко используемая функция Кубо [13, 38]

$$f_{\text{vib}}(t) = \exp\left(-M_2 \tau^2 \left[\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) - 1 + \frac{t}{\tau}\right]\right), \quad (11)$$

где M_2 – второй колебательный момент, τ – характеристическое время процесса модуляции частоты.

Для вращательной релаксации в качестве примера можно привести модель диффузии с учетом инерционных эффектов (модель диска в пространстве) [25]

$$\langle u(0)u(t) \rangle = \exp\left(-\frac{kTI}{\xi^2} \left[\frac{\xi}{I}t - 1 + \exp\left(-\frac{\xi}{I}t\right)\right]\right), \quad (12)$$

где I – момент инерции молекулы, ξ – молекулярный коэффициент трения.

Легко показать, что подэкспоненциальные выражения в (11) и (12) при временах порядка τ и I/ξ соответственно сравнимы по порядку с подэкспоненциальным выражением Фурье-образа свертки (10) при t порядка $2/\sigma_i$

$$f(t) = \exp\left(-\frac{\sigma_L}{2}t - \frac{\sigma_G^2}{2}t^2\right). \quad (13)$$

Величины σ_L и σ_G в уравнении (13) отличаются от соответствующих величин в уравнениях (7, 9) на

множитель $2\pi c$ (c – скорость света в вакууме). Следовательно, на средних временах вид функции, подобной (11) и (12), близок по форме функции (13). Именно этот факт и обеспечивает хорошее соответствие функции (10) экспериментальным спектрам.

Немаловажное значение имели чисто технические причины вычисления функции (10). В то время как Фурье-образ функций (11) и (12) можно получить только численно, интеграл (10) можно выразить через интеграл вероятности $Erf(x)$, для которого существуют асимптотические разложения в ряды.

Обработка экспериментальных спектров. Учитывая вышесказанное, процесс обработки экспериментальных спектров заключался в следующем.

Вычисленные по формулам (1) спектры изотропного и анизотропного рассеяния аппроксимировались теоретической функцией

$$I^{\text{theor}}(v) = B(v) + \sum_j I_j^{\text{band}}(v), \quad (14)$$

где $B(v) = a + bv$ – базовая линия, $I_j^{\text{band}}(v) = S_0 I_j(v)$ – интенсивность отдельной полосы, S_0 – интегральная интенсивность полосы (вклад полосы в общий спектр) и $I_j(v)$ определяется формулами (7, 9, 10).

В области частот 2360 - 2140 cm^{-1} экспериментальный спектр на основании приведенных выше рассуждений представляли как сумму четырех полос: v_2^f , v_2^h , v_2^{2h} и $v_3 + v_4$; в области 1100 - 825 cm^{-1} : v_4^f , v_4^h и v_4^{2h} .

Так как в растворах, содержащих ионы Na^+ , наблюдалось появление новой полосы (рисунок, полоса b), в этих системах вводили дополнительно три полосы v_i^f , v_i^h , v_i^{2h} , сдвинутые в более высокочастотную область.

Для удобства расчета и уменьшения числа исключаемых параметров полос, рассчитываляемых путем минимизации суммы квадратов отклонений

$$Q = \sum_{\text{spectrum}} [I^{\text{exp}}(v) - I^{\text{theor}}(v)]^2 \quad (15)$$

по методу деформируемого многогранника [39], использовали следующие допущения и соотношения.

1. Вводили зависимость между полуширинами гауссовой и лоренцевой частей свертки для данной полосы: $\sigma_G = \beta \sigma_L$ и параметр β считали одинаковым для всех полос оптимизируемого спектра.

2. Частоты максимумов горячих полос определяли через один параметр для обеих полос: $v_{\max, i}^h = v_{\max, i}^f + \Delta v_i$; $v_{\max, i}^{2h} = v_{\max, i}^f + 2\Delta v_i$.

3. Полуширины горячих полос приравнивали полуширинам фундаментальных полос.

4. Интегральные интенсивности горячих полос выражали через интегральные интенсивности фундаментальных по соотношению Больцмана (5)

$$S_0(v_2^{2h}) : S_0(v_2^h) : S_0(v_2^f) = 0.078 : 0.322 : 1.$$

На рисунке приведены результаты разложений анизотропного спектра чистого АН (полоса v_4) и изотропного спектра раствора АН–NaI (полоса v_2). Полный набор рассчитанных параметров вместе с их стандартными отклонениями для всех исследованных систем приведен в табл. 1 и 2.

Вычисление времен релаксации. Несмотря на хорошее соответствие эксперименту, поведение АКФ (13) на больших временах оказывается нефизичным. При $t \rightarrow \infty$ преобладает квадратичный член в показателе экспоненты, что противоречит общепринятым представлениям о чисто диффузионном характере релаксационных процессов на больших временах [25]. Это противоречие особенно сильно проявляется в случае вращательной релаксации и приводит к невозможности вычисления τ_{rot} . Так, в рамках принятой модели спектра

$$f_{\text{rot}}(t) = \frac{f^{\text{aniso}}(t)}{f^{\text{iso}}(t)} = \exp \left(-\frac{\sigma_{aL} - \sigma_{iL}}{2} t - \frac{\sigma_{aG}^2 - \sigma_{iG}^2}{2} t^2 \right), \quad (16)$$

где символы a и i при σ обозначают соответственно анизотропный и изотропный спектры. Ясно, что интеграл

$$\tau_{\text{rot}} = \int_0^\infty \exp \left(-\frac{\sigma_{aL} - \sigma_{iL}}{2} t - \frac{\sigma_{aG}^2 - \sigma_{iG}^2}{2} t^2 \right) dt \quad (17)$$

существует, только если выполняются условия

$$(\sigma_{aL} - \sigma_{iL}) > 0 \text{ и } (\sigma_{aG} - \sigma_{iG}) > 0. \quad (18a, 18b)$$

Однако, как показывают результаты расчетов, условие (18б) не выполняется, так как анизотропные спектры имеют практически лоренцев вид ($\beta \rightarrow 0$, $\sigma_{aG} \rightarrow 0$), в то время как изотропные – существенно не лоренцевы ($\beta \neq 0$) (табл. 2).

Устранить указанное противоречие можно, использовав асимптотическое поведение АКФ на бесконечности. Абсолютное значение $f_i(t)$ на больших временах невелико и, следовательно, имеет небольшое влияние на форму спектра. Оно (влияние) тем меньше, чем больше время.

Таблица 1. Частоты максимумов полос (ν_{\max} , см^{-1}) по результатам разложений экспериментальных КР-спектров исследуемых систем (стандартные отклонения менее 0.01 см^{-1} не приведены)

Объект	Тип полосы	ν_x^f	$\Delta\nu_x$	ν_x^f	$\Delta\nu_x^f$	$\nu_3 + \nu_4$
Полоса $2140 - 2360 \text{ см}^{-1}, x = 2$						
AH (газ) [29, 30]	iso	2267.7	-4.944			2304.71
		2250.88	-5.24			2290.88
AH	aniso	2251.78	-2.23			2290.67
	iso	2249.16	-4.04			2291.91
AH + Bu ₄ NI	aniso	2249.57	-2.66			2288.58
	iso	2250.63	-3.38	2263.80	-5.27	2290.61
AH + NaBPh ₄	aniso	2250.45	-4.74	2261 ± 12	-2.3 ± 0.1	2293.60
	iso	2249.7 ± 2.3	-4.38	2262.03	-3.26	2290.99
AH + NaI	aniso	2250.14	-4.85	2261.90	-4.82	2291.00
	iso	2249.77	-3.48	2262.33	-2.57	2291.40
AH + NaI Лоренц	aniso	2250.21	-4.58	2261.94	-6.04	2291.08
Полоса $825 - 1100 \text{ см}^{-1}, x = 4$						
AH (газ) [29]	iso	920.28	4.5			
		917.1 ± 0.6	3.74			
AH	aniso	916.48	2.29			
AH + NaI	iso	916.34	4.12	921.29	3.75	
	aniso	915.01	3.52	921.51	3.81	

Таблица 2. Характеристики полос и дисперсии аппроксимации разложений КР-спектров исследуемых систем (стандартные отклонения менее 0.01 не приведены)

Объект	Тип полосы	$\sigma_L, \text{см}^{-1}$			S_0^{**}			β	ΔM_{HK}^{**}
		ν_x^f	ν_x^f	$\nu_3 + \nu_4$	ν_x^f	ν_x^f	$\nu_3 + \nu_4$		
Полоса $2140 - 2360 \text{ см}^{-1}, x = 2$									
AH	iso	4.02		4.86	62.1		16.1	0.71 ± 0.03	0.012
	aniso	14.68		19.23	102.3		31.5	0.03 ± 0.01	0.013
AH + Bu ₄ NI	iso	2.42 ± 0.01		5.87	41.4		4.8	0.77 ± 0.03	0.016
	aniso	10.37		20.84	71.1		23.0	-0.08 ± 0.02	0.022
AH + NaBPh ₄	iso	2.28 ± 0.04	2.1 (3.0; 2.1)*	6.09	32.9	9.5	6.80	0.88 ± 0.06 (0.82; 0.88)*	0.034
	aniso	8.89	14.00	11.75	51.0	38.4	30.3	0.16 ± 0.5	0.045
AH + NaI	iso	1.83	3.1 (3.4; 2.7)*	4.07	40.7	7.7	7.4	1.09 ± 0.01	0.006
	aniso	8.33	10.6	19.42	64.4	30.3	33.6	$(1.09; 1.10)^*$	0.009
AH + NaI Лоренц	iso	5.14	6.18	7.65	7.5	0.8	1.0	0.12 ± 0.02	0.011
	aniso	9.075 ± ± 0.001	10.85	19.24	10.5	4.6	5.2		0.008
Полоса $825 - 1100 \text{ см}^{-1}, x = 4$									
AH	iso	2.31		30.50				0.41 ± 0.01	0.011
	aniso	11.70		81.14				-0.04 ± 0.01	0.018
AH + NaI	iso	1.42	1.58	32.31	11.2			1.207	0.005
	aniso	9.53	10.09	65.61	20.8			-0.09 ± 0.02	0.018

* В скобках приведены значения, полученные в результате оптимизации с другими начальными значениями параметров.

** Все спектры нормированы на максимальное значение интенсивности.

Поэтому мы можем без заметного изменения формы спектральной полосы заменить функцию (13) на чисто экспоненциальную (6) после некоторого переходного момента времени T . В результате для автокорреляционной функции можно записать

$$f'(t) = \begin{cases} \exp\left(-\frac{\sigma_L}{2}t - \frac{\sigma_G^2}{2}t^2\right), & 0 \leq t \leq T, \\ \exp\left(-\frac{\sigma_L}{2}t - \frac{\sigma_G^2}{2}T^2\right), & T < t < \infty. \end{cases} \quad (19)$$

“Переходные” времена T находили из равенства дисперсии аппроксимации ($\Delta_{\text{МНК}}$) (табл. 2), нормированной на интегральную интенсивность анализируемой полосы S_{0i} ,

$$\Delta_{\text{МНК}} = (Q / [\text{число точек в спектре} - \text{число параметров}])^{1/2} \quad (20)$$

и погрешности, порождаемой описанной модификацией АКФ (19)

$$\Delta_{\text{АКФ}} = \sqrt{\int_{-\infty}^{\infty} (F[f'(t)] - F[f(t)])^2 dt}, \quad (21)$$

где $F[\cdot]$ обозначает преобразование Фурье. Полученные таким образом значения T_i и T_a приведены в табл. 3.

В конечном итоге вычисление времен релаксации проводили по формулам

$$\tau_{\text{vib}} = \int_0^{T_i} \exp\left(-\frac{\sigma_{iL}}{2}t - \frac{\sigma_{iG}^2}{2}t^2\right) dt + \frac{2}{\sigma_{iL}} \exp\left(-\frac{\sigma_{iL}}{2}T_i - \frac{\sigma_{iG}^2}{2}T_i^2\right); \quad (22)$$

$$\begin{aligned} \tau_{\text{rot}} = & \int_0^{T_a} \exp\left(-\frac{\sigma_{aL} - \sigma_{iL}}{2}t - \frac{\sigma_{aG}^2 - \sigma_{iG}^2}{2}t^2\right) dt + \\ & + \int_{T_a}^{T_i} \exp\left(-\frac{\sigma_{aL} - \sigma_{iL}}{2}t - \frac{\sigma_{aG}^2}{2}T_a^2 + \frac{\sigma_{iG}^2}{2}t^2\right) dt + \\ & + \frac{2}{\sigma_{aL} - \sigma_{iL}} \exp\left(-\frac{\sigma_{aL} - \sigma_{iL}}{2}T_i - \frac{\sigma_{aG}^2}{2}T_a^2 + \frac{\sigma_{iG}^2}{2}T_i^2\right) \end{aligned} \quad (23)$$

при $T_i > T_a$.

Времена T и результирующие времена релаксаций приведены в табл. 3.

Оценка отклонения автокорреляционной функции от чисто экспоненциальной. Мерой отклонения экспериментальной АКФ от чисто экспоненциальной формы (5) может служить вели-

чина параметра β . Действительно, анизотропные спектры всех исследованных объектов близки к чисто лоренцевой форме ($\beta \rightarrow 0$). Это хорошо видно на примере NaI в АН (табл. 2): параметры полос, рассчитанные по уравнению свертки и по чисто лоренцевой форме, близки между собой. Однако в случае вращательной АКФ мы имеем два параметра β , относящихся к изотропному и анизотропному спектрам (табл. 2). Поэтому для оценки отклонения АКФ от экспоненциальной формы нами были рассчитаны величины Δs

$$\Delta_s = \left| \int_0^{\infty} f_x'(t) - \exp\left(-\frac{\sigma_k}{2}t\right) dt \right|, \quad (24)$$

где $x = \text{rot, vib}$, $\sigma_k = \sigma_{iL}$ для колебательной АКФ и $\sigma_k = \sigma_{aL} - \sigma_{iL}$ для вращательной АКФ. Полученные величины Δs приведены в табл. 3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Положение полос. Как видно из рисунка, на спектре полосы v_2 изотропного рассеяния раствора NaI в АН появляется дополнительная полоса, смещенная относительно v_2^f ($\sim 2250 \text{ см}^{-1}$) в высокочастотную область примерно на 12 см^{-1} . Аналогичная полоса наблюдается для этого же раствора в анизотропном спектре, а также на соответствующих спектрах для раствора NaBPh₄ (табл. 1). В спектре колебания v_4 для растворов NaI также наблюдается возникновение новой полосы, однако менее интенсивной и с меньшим смещением в высокочастотную область ($\sim 5 \text{ см}^{-1}$) относительно v_4^f ($\sim 916 \text{ см}^{-1}$). Возникновение новых полос в спектре раствора Bu₄NI по сравнению с чистым ацетонитрилом нами не обнаружено.

Наличие новой полосы в растворах, содержащих ионы Li⁺ и Na⁺ в аprotонных растворителях, отмечалось в литературе [40, 41]. При этом возникающая полоса приписывалась молекулам растворителя, входящим в первую координационную сферу катиона и имеющим существенно отличное от молекул растворителя в объеме распределение электронной плотности, особенно на электронодонорном атоме. Обращает на себя внимание тот факт, что новая полоса “связанных” ионом Na⁺ молекул АН сдвигается в высокочастотную область, тогда как обычно усиление межчастичных взаимодействий приводит к смещению полосы колебания полярных групп в область низких частот [40 - 42] (при переходе от газа к жидкости величина v_{max} полосы v_2^f ацетонитрила (табл. 1) смещается в низкочастотную область на $\sim 17 \text{ см}^{-1}$). Такое “нестандартное” поведение АН, как показывают квантово-химические расчеты

Таблица 3. “Переходные” времена (T , пс), времена релаксации (τ , пс) и отклонения автокорреляционной функции от чисто экспоненциальной ($\Delta\tau$, пс) исследуемых систем. I – “объемные” (АН) и “остальные” (растворы) молекулы, II – “связанные” молекулы ацетонитрила

Объект	Параметр	iso (T), vib ($\tau, \Delta\tau$)				aniso (T), rot ($\tau, \Delta\tau$)			
		I		II*		I		II*	
		v_2	v_4	v_2	v_4	v_2	v_4	v_2	v_4
АН	T	5.5	13.6			–	–		
	τ	1.5	3.3			2.0	1.2		
	$\Delta\tau$	1.2	1.3			1.0	0.1		
	τ , Лоренц	0.7				0.8			
	[43]	4.3	6.5			2.0			
	[45]					1.2	1.4		
АН + Bu ₄ NI	[46]					1.4			
	T	8.0				–			
	τ	2.3				2.1			
	$\Delta\tau$	2.1				0.8			
АН + NaBPh ₄	τ , Лоренц	1.1				0.8			
	T	6.9		6.5		4.4		2.6	
	τ	2.3		(2.6)		2.5		(0.9)	
	$\Delta\tau$	2.4		2.6		0.8		0.0	
АН + NaI	τ , Лоренц	1.0		0.7		1.3		0.7	
	T	8.7	10.3	4.4	8.4	6.6	–	4.6	–
	τ	2.4	2.9	(1.4)	(2.6)	3.6	2.0	(4.7)	(2.6)
	$\Delta\tau$	3.4	4.6	2.0	4.1	2.0	0.7	3.3	0.7
	τ , Лоренц	1.0		0.9		1.4		1.2	

* Оценочные величины.

катион-молекулярных комплексов [41], объясняется спецификой взаимодействия катиона с π -электронами C≡N-связи.

Следует отметить, что величина v_{\max} “основной” полосы фундаментального колебания v_2^f с точностью до десятых долей см⁻¹ одинакова для изотропного и анизотропного спектров всех без исключения систем: как чистого АН, так и растворов электролитов в нем (табл. 1). Подобное постоянство, хотя и с чуть большей погрешностью, выполняется также для полос $v_3 + v_4$ и v_4^f , а также для “дополнительных” полос v_2^f и v_4^f в растворах с ионом Na⁺. Эти факты наряду с хорошим согласием между величинами Δv_2 и Δv_4 и их газофазными аналогами x_{28}^0 и x_{48}^0 (табл. 1) подтверждают, во-первых, адекватность использованной в работе модели спектров, во-вторых, корректность математической процедуры их обработки.

Далее условимся называть молекулы, входящие в сольватную оболочку иона Na⁺, “связанны-

ми”, все остальные молекулы ацетонитрила в растворе – “остальными” и молекулы чистого ацетонитрила – “объемными”.

Времена релаксации. Переходя к обсуждению времен релаксации, необходимо сделать следующие замечания, касающиеся спектральных характеристик “связанных” молекул АН (в растворах с NaI и NaBPh₄). Во-первых, интенсивность полосы “связанных” молекул АН (v_2^f и v_4^f) в несколько раз меньше интенсивности полосы основного колебания (v_2^f и v_4^f) (рисунок, полосы *b* и *a*). Во-вторых, среди использованных параметров полос ($v_{\max}, S_0, \sigma_L, \beta$) величина σ_L определяется с наибольшей погрешностью. Действительно, оптимизация параметров полос по МНК из разных начальных приближений приводит к тому, что при постоянстве остальных параметров величина σ_L для полосы “связанных” молекул варьируется в широких пределах (табл. 2). По этой причине времена релаксации этих молекул могут рассматриваться лишь как оценочные величины и приведены в табл. 3 в скобках.

Колебательная релаксация. В табл. 3 приведены времена колебательной релаксации двух типов молекул ацетонитрила. Время релаксации молекул чистого АН не согласуется с литературными данными [43]. По меньшей мере, две причины могут приводить к расхождению: а) различное определение (с точностью до множителя) преобразования Фурье (2); б) использование не одинакового представления формы спектральной полосы. Чаще всего принимается лоренцева форма линии. Для иллюстрации важности учета "не лоренцевости" в табл. 3 приведены значения времен релаксации рассчитанных на основании предположения о чисто лоренцевой форме линии. В таком предположении τ_{vib} хорошо совпадает с литературными значениями [43].

Заметная разница во временах τ_{vib} для колебаний v_2 и v_4 может быть объяснена различными механизмами колебательной релаксации этих мод. На примере хлороформа Ротшилдом [44] показано существенное различие характера колебательной релаксации трех нормальных колебаний, обусловленных различными механизмами колебательной релаксации.

Изменение времен релаксации под действием электролита имеет различный характер для колебаний v_2 и v_4 . Так как колебание v_2 относится к полярной, наиболее сильно взаимодействующей с ионами $C\equiv N$ группе, естественно, что его релаксация испытывает большее влияние электролита, чем колебание $v_4(C-C)$. Это и отражается на τ_{vib} : для v_2 наблюдается увеличение τ_{vib} для "остальных" молекул на 0.7 - 0.8 пс, для v_4 - уменьшение на 0.4 пс.

Заслуживает внимания закономерное увеличение параметра Δs - отличия релаксации от чисто гомогенного уширения. При переходе от чистого АН к растворам и далее в ряду $Bu_4NI-NaBPh_4-NaI$, т.е. с увеличением электростатического влияния ионов электролита, он увеличивается с 1.2 до 3.4 пс.

Вращательная релаксация. Многочисленные спектроскопические исследования времен вращательной релаксации, несмотря на различие используемых допущений, приводят к сопоставимым величинам τ_{rot} . Полученное в нашей работе время релаксации "объемных" молекул хорошо согласуется с литературными данными [43, 45, 46] как для v_2 , так и для v_4 .

Так как для колебаний v_2 и v_4 вектор момента перехода совпадает с осью z молекулы, в выражение (3) для Фурье-образа анизотропных полос входит одна и та же вращательная АКФ, и, следовательно, времена вращательной релаксации, рассчитываемые из полуширин полос v_2 и v_4 , должны совпадать друг с другом. Хотя эти величины (например, для АН и АН + NaI - табл. 3)

не равны, они одинаково изменяются при переходе от чистого растворителя к раствору с NaI: $\tau_{rot}(v_2, AH + NaI)/\tau_{rot}(v_2, AH) \approx \tau_{rot}(v_4, AH + NaI)/\tau_{rot}(v_4, AH) \approx 1.8$.

Как для v_2 , так и для v_4 наблюдается рост времен вращательной релаксации с уменьшением суммы радиусов ионов (при переходе от чистого АН к растворам и далее в ряду $Bu_4NI-NaBPh_4-NaI$), т.е. с увеличением напряженности электростатического поля, создаваемого ионами в растворе. Увеличение времени вращательной релаксации молекул АН в электролитных растворах подтверждается также дизелькометрическими измерениями [23].

Параметр Δs для вращательной релаксации в растворах Bu_4NI и $NaBPh_4$ практически не отличается от чистого растворителя (1.0 - 0.8 пс), но в 2 раза больше в растворах NaI. Таким образом, возрастание напряженности электростатического поля в растворе, создаваемого ионами, приводит к увеличению отклонения АКФ от чисто экспоненциальной формы не только для колебательной, но и для вращательной релаксации.

Объяснение характера изменения времен релаксации под влиянием электролита требует знания механизмов релаксации, однако все же можно сделать некоторые заключения на основании общих закономерностей процессов релаксации.

Релаксация как колебания, так и вращения молекулы обусловлена внешним электрическим полем, создаваемым всеми окружающими частицами. Как показано в работе [47], колебательная релаксация даже в случае бинарного взаимодействия обусловлена поступательным, колебательным и вращательным движением окружающих молекул. Не вызывает сомнения, что те же соображения применимы и к вращательной релаксации. Появление в окружении молекул ионов (причем значительное замещение ионами молекул растворителя) приводит, по всей видимости, к такому изменению внешнего потенциала, что флюктуации электрического поля, создаваемого окружающими частицами, приобретают более упорядоченный, менее случайный характер, что и выражается в увеличении времен релаксации (как колебательной, так и вращательной), т.е. наблюдается своего рода "замораживающий" эффект поля.

Проявлению подобного эффекта способствует значительная концентрация электролита в растворе. Элементарный расчет показывает, что число молекул растворителя, приходящихся на одну ионную пару (катион + анион), составляет 18, 14 и 13 для растворов NaI , $NaBPh_4$ и Bu_4NI соответственно, т.е. на каждый ион приходится в среднем 7 - 9 молекул растворителя. Небольшое число молекул АН по сравнению с числом ионов позволяет сделать вывод о том, что практически

все молекулы растворителя находятся в пределах первичной и вторичной сольватных оболочек.

Молекулы, находящиеся в непосредственной близости к иону, как отмечал еще Дебай [33], находятся под действием сильного электростатического поля. В этом случае уже нельзя использовать приближения, положенные в основу дебаевской теории диффузионной релаксации. С точки зрения подобного рассуждения становится понятным увеличение отклонения АКФ от чисто диффузионной релаксации (экспоненциальной формы) в электролитных растворах. Чем меньше сумма радиусов ионов, тем больше напряженность поля ионов, действующего на молекулу, и больше отклонение от дебаевской релаксации (табл. 3).

Таким образом, установлено, что в растворах АН, содержащих ион Na^+ , появляется новая полоса как в области колебания v_2 , так и v_4 , которая отнесена к колебаниям молекул, входящих в первичную сольватную оболочку Na^+ .

Анализ времен колебательной релаксации показывает, что колебание v_2 в растворах электролитов молекул, не входящих в сольватную оболочку Na^+ , релаксирует медленнее, чем в чистом АН. Время релаксации колебания v_4 существенно не изменяется. Вращательная релаксация молекул АН в растворах замедляется. Увеличение времен релаксации тем больше, чем меньше сумма радиусов ионов. Такая же закономерность прослеживается в отклонении механизма релаксации от чисто диффузионной – в ряду АН– Bu_4NI – NaBPh_4 – NaI это отклонение увеличивается.

Очевидно, что используемая в работе модель спектральных полос, а, следовательно, и релаксационных процессов имеет ограниченное применение. Представляет несомненный интерес приложить к исследуемым объектам модели, использующие современные теоретические представления о механизме динамики ионной сольватации.

С точки зрения выявления механизмов колебательной и ориентационной релаксации большое продвижение в сторону понимания происходящих процессов может принести исследование спектров при разных температурах и концентрациях электролита, что и предполагается осуществить авторами в ближайшее время.

Авторы благодарны С.Н. Ярмоленко и А.О. Дорошенко за помощь в проведении эксперимента и полезные замечания.

Настоящая работа финансировалась Фондом фундаментальных исследований Украины (проект № 3.3/63 "Мікро РІМС") и Международным научным фондом Дж. Сороса (грант № UAC000).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gordon R.G. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. P. 1307.
2. Shimizu H. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. P. 2453.
3. Nafie L.A., Petricolas W.L. // J. Chem. Phys. 1972. V. 57. № 8. P. 3145.
4. Перельгин И.С., Иткулов И.Г., Краузе А.С. // Хим. физ. 1993. Т. 12. № 3. С. 409.
5. Sastry M.X.S., Singh S. // J. Raman. Spectrosc. 1984. V. 15. № 2. P. 80.
6. Перельгин И.С., Иткулов И.Г., Краузе А.С. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 2. С. 410.
7. Перельгин И.С., Краузе А.С., Иткулов И.Г. // Хим. физ. 1993. Т. 12. № 3. С. 404.
8. Hashimoto S., Ohba T., Ikawa S. // Chem. Phys. 1989. V. 138. № 1. P. 63.
9. Breuillar-Alliot C., Soussen-Jacob J. // Mol. Phys. 1974. V. 28. № 28. P. 905.
10. Arnold K.E., Yarwood J., Price A.H. // Mol. Phys. 1983. V. 48. № 3. P. 451.
11. Evans G. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1983. V. 79. № 4. P. 547.
12. Feng Q., Wilde R.I. // Chem. Phys. Lett. 1988. V. 150. № 5. P. 424.
13. Rothschild W.G., Perrot P. // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. № 10. P. 6454.
14. Kato T. // Mol. Phys. 1987. V. 60. № 5. P. 1079.
15. Bagchi B., Chandra A. // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. № 12. P. 7338.
16. Chandra A., Patey G.N. // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. № 2. P. 1552.
17. Jimenes R., Fleming G.R., Kumar P.V., Maroncelli M. // Nature. 1994. V. 369. № 6480. P. 471.
18. Roy S., Komath S., Bagchi B. // J. Chem. Phys. 1993. V. 99. № 4. P. 3139.
19. Rainieri F.O., Resat H., Perng B., Hirata F., Friedman H.L. // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. № 2. P. 1477.
20. Guillot B., Marteau P., Obrio J. // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. № 9. P. 6148.
21. Kovacs H., Laaksonen A. // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. № 15. P. 5596.
22. Radnai T., Itoh S., Ohtaki H. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1988. V. 61. № 11. P. 3845.
23. Barthel J., Buchner R. // Pure & Appl. Chem. 1986. V. 58. № 8. P. 1077.
24. Maroncelli M. // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. № 3. P. 2084.
25. Evans M., Evans G.J., Coffey W.T., Grigolini P. Molecular Dynamics and Theory of Broad Band Spectroscopy. John Wiley & Sons, 1982. 865 p.
26. Loewenschuss A., Yellin N. // Spectrochim. Acta. 1975. V. 31A. № 3. P. 207.
27. Fini G., Mirone P. // Spectrochim. Acta. 1976. V. 32A. № 2. P. 439.
28. Jamroz D., Stangret J., Lindgren J. // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. № 14. P. 6165.
29. Parker F.W., Nielsen A.H., Fletcher W.H. // J. Mol. Spectrosc. 1957. V. 1. № 2. P. 107.
30. Suzuki I., Nakagawa J., Fujiyama T. // Spectrochim. Acta. 1977. V. 33A. № 6/7. P. 689.

31. Герберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М.: Изд-во иностр. литер., 1949. 648 с.
32. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии. М.: Высш. шк., 1987. 367 с.
33. Дебай П. Полярные молекулы. М., Л.: ГНТИ, 1931. 248 с.
34. Pitha J., Jones R.N. // Can. J. Chem. 1966. V. 44. № 24. P. 3031.
35. Pitha J., Jones R.N. // Can. J. Chem. 1967. V. 45. № 20. P. 2347.
36. Fraser R.D.B., Suzuki E. // Anal. Chem. 1966. V. 38. № 12. P. 1770.
37. Kalugin O.N., Nerukh D.A., Viyunik I.N. et al. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1994. V. 90. № 2. P. 297.
38. Kirillov S.A. // Chem. Phys. Lett. 1993. V. 202. № 6. P. 459.
39. Химмельбау Д. Прикладное нелинейное программирование. М.: Мир, 1975. 534 с.
40. Крестов Г.А., Новоселов Н.П., Перельгин И.С. и др. Ионная сольватация. М.: Наука, 1987. 320 с.
41. Burger K. Solvation, Ionic and Complex Formation Reactions in Non-Aqueous Solvents. Akademiai Kiado. Budapest. 1983. 268 p.
42. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул. М.: Изд-во иностр. литер., 1957. 444 с.
43. Jones D.R., Andersen H.C., Pecora R. // Chem. Phys. 1975. V. 9. № 3. P. 339.
44. Rothschild W.G., Rosasco G.E., Livingston R.C. // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. № 4. P. 1253.
45. Amorim da Costa A.M., Norman M.A., Clarke J.H.R. // Mol. Phys. 1975. V. 29. № 1. P. 191.
46. Bartoli F.J., Litovitz T.A. // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. № 1. P. 413.
47. Gbursky Z., Zerda T. // Acta. Phys. Pol. 1980. V. A57. № 3. P. 447.