

УДК 541:541.66:541.67

**ЭКСТРЕМАЛЬНАЯ ИЗОТОПНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СТРУКТУРНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ВОДОРОДНО-СВЯЗАННЫХ МАТЕРИАЛАХ: ОДНА ИЗ ЗАДАЧ КВАНТОВОЙ ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА**

© 2007 А.А. Левин\*, С.П. Долин, Т.Ю. Михайлова

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва**Статья поступила 14 марта 2007 г.*

На основе предыдущих работ рассмотрено применение квантовохимических моделей и расчетных методов к микроскопической теории структурных фазовых переходов порядок—беспорядок в H-связанных твердых телах. Общий подход обсужден на примере анализа проблемы экстремально выраженной зависимости таких переходов от типа изотопа водорода, характерной для ряда материалов.

**Ключевые слова:** квантовая химия, водородно-связанные кристаллы, структурные фазовые переходы, H/D-изотопная зависимость.

**ВВЕДЕНИЕ**

Предметом квантовой химии твердых тел обычно считают расчеты их электронной структуры. Однако к нему также нужно причислить применение квантовохимических моделей и расчетных методов при изучении кооперативных эффектов в кристаллах [1], в том числе и структурных фазовых переходов (СФП) в сегнетоэлектриках (СЭ) и антисегнетоэлектриках (АСЭ) с внутри- и межмолекулярными водородными связями. При понижении температуры эти материалы могут претерпевать СФП из неупорядоченной, параэлектрической фазы ("парафаза") в упорядоченную СЭ или АСЭ фазу независимо от типа изотопа водорода [2]. Тип изотопа сказывается лишь на величине критической температуры  $T_c$  перехода, которая при полном дейтерировании H-связей иногда возрастает на десятки градусов.

Наряду с этим, однако, известны соединения, в которых СФП возникает в случае дейтериевых (D) связей между структурными единицами материала, но отсутствует при замене D-связей H-связями [3]. Такая экстремальная зависимость СФП от изотопа водорода характерна для материалов, принадлежащих трем семействам. К ним относятся:

(I) кислые сульфаты и селенаты щелочных металлов общего состава  $M_3(H/D)(AO_4)_2$  с  $M=K$  или  $Rb$  и  $A=S$  или  $Se$  [3, 4], за возможным исключением  $K_3H(SeO_4)_2$ , в котором, согласно [4], наблюдается незначительное упорядочение ниже 20 К;

(II) 5Br- и, вероятно, 5I-производные 9-(гидрокси/дейтерокси)феналенона [3, 5—7], а также

(III)  $\alpha$ -модификация кристаллических хромистых кислот  $(H/D)CrO_2$  [3, 8—10], хотя в случае III природа H/D-изотопной зависимости СФП в упорядоченную фазу, по-видимому, отличается от таковой для I или II.

Обычно полагают [3], что неупорядоченность протонной подсистемы, сохраняющаяся до гелиевых температур (некоторые измерения выполнены вплоть до 2 К [9]), является типичным квантовым эффектом наподобие широко известного "незамерзания" жидкого гелия. Тогда говорят о "квантовом параэлектрическом поведении" материалов I—III, при котором квантовое

---

\* E-mail: levin@igic.ras.ru

движение протонов Н-связей подавляет СФП в протонно-упорядоченную фазу, чего не происходит в случае дейтеронной подсистемы. Возникающая таким образом проблема теоретического объяснения экстремально выраженной Н/D-изотопной зависимости СФП порядок—беспорядок в материалах I—III будет рассмотрена ниже в рамках динамической модели Изинга, которую обычно применяют при изучении Н/D-связанных СЭ и сходных материалов.

#### ДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ИЗИНГА

Динамическая модель Изинга представляет собой обобщение хорошо известной одноименной статической модели, основанной на использовании гамильтониана

$$H = - (1/2) \sum_{ij} J_{ij} \sigma_i \sigma_j. \quad (1)$$

Применительно к Н/D-связанным материалам каждая двузначная переменная  $\sigma_i = (+1, -1)$  отвечает двум возможным положениям протона или дейтерона на произвольной  $i$ -й Н/D-связи О—Н/D...О либо О...Н/D—О, а параметры Изинга  $J_{ij}$  описывают эффективное парное взаимодействие двух протонов/дейтеронов на  $i$ -й и  $j$ -й Н/D-связях.

В динамической модели Изинга основной гамильтониан приобретает вид [ 2 ]

$$H = -\Omega \sum_i \sigma_i^x - (1/2) \sum_{ij} J_{ij} \sigma_i^z \sigma_j^z. \quad (2)$$

Здесь вместо классических переменных  $\sigma_i$  фигурируют матрицы Паули  $\sigma_i^x$  и  $\sigma_i^z$ , действующие на локализованные волновые функции протона/дейтерона  $i$ -й Н/D-связи;  $\Omega$  — параметр (или "интеграл") туннелирования, описывающий квантовое движение протона или дейтерона вдоль Н- либо D-связи и равный примерно половине энергетической щели между основным и первым возбужденным колебательными состояниями соответствующего ядра в двухъямном потенциале (рассматриваются симметричные сильные короткие Н/D-связи с двумя возможными позициями протона/дейтерона).

Из различных методов, как говорят, "решения" динамической модели Изинга ниже понадобится лишь приближение молекулярного поля (ПМП), в рамках которого — с использованием статистической физики — можно получить простое выражение для критической температуры СФП Н/D-связанного материала из парафазы в упорядоченную СЭ- или АСЭ-фазу [ 2 ]:

$$T_c = (2J_0/k_B)(\Omega/J_0)[\ln(1 + (\Omega/J_0)) - \ln(1 - (\Omega/J_0))]^{-1}, \quad (3)$$

где  $k_B$  — постоянная Больцмана;  $J_0 = \sum_r J_{ij}$  — параметр молекулярного поля. Очевидно, что из выражения (3) непосредственно вытекает следующий критерий возникновения СФП в Н/D-связанном материале:

СФП происходит при выполнении неравенства

$$\Omega/J_0 < 1; \quad (4)$$

СФП отсутствует в противоположном случае

$$\Omega/J_0 \geq 1, \quad (5)$$

когда второе логарифмическое слагаемое в квадратной скобке — а с ним и вся правая часть равенства (3) — выходят из области вещественных чисел. Таким образом, модельный гамильтониан (2) при определенных значениях параметров  $\Omega$  и  $J_{ij}$ , в принципе, способен описать как СФП порядок—беспорядок, так и подавление этого СФП квантовым движением протонов/дейтеронов. Поэтому возможно более надежное определение параметров этого гамильто-

ниана играет существенную роль в теоретическом изучении Н-связанных материалов и их дейтероаналогов, включая, в частности, анализ интересующей нас здесь проблемы.

### РАСЧЕТЫ ПАРАМЕТРОВ МОДЕЛИ

Хотя параметры гамильтониана (2) традиционно находили путем подгонки (фиттинга) под экспериментальные (термодинамические и/или диэлектрические) характеристики каждого отдельного материала (см., например, [ 11, 12 ]), мы в соответствии с принятым нами подходом используем для этой цели расчетные схемы квантовой химии. Конкретно, для нахождения параметров туннелирования протонов и дейтронов  $\Omega(\text{H})$ ,  $\Omega(\text{D})$  на Н/D-связях в материалах I—III служили потенциальные профили, аппроксимированные биквадратичной функцией

$$U(x) = (U_0/b^4)(x^2 - b^2)^2, \quad (6)$$

и метод [ 13 ] численного решения одномерного уравнения Шредингера с заданным потенциалом. Через  $U_0$  и  $b$  в (6) обозначены высота и половина ширины барьера переноса протона/дейтерона.

Для расчета параметров Изинга  $J_{ij}$  применяли метод псевдоспиновых кластеров [ 14 ], использование которого для кристаллических материалов представляется довольно естественным ввиду неупорядоченного и нарушающего периодичность решетки распределения водорода или дейтерия при температурах выше  $T_c$ . В этом методе энергии выбранного фрагмента (или нескольких фрагментов) решетки при всех возможных распределениях протонов /дейтронов по их равновесным позициям выражаются через параметры Изинга гамильтониана (1). Одновременно те же энергии вычисляются в приближении супермолекулы путем применения стандартных неэмпирических методов квантовой химии, после чего приравнивание обеих энергий приводит к системе уравнений, из которой можно найти искомые значения  $J_{ij}$ .

Расчеты профилей и параметров Изинга предпочтительно производили на основе имеющихся дифракционных данных по пространственной структуре изучаемых материалов, последние при необходимости дополняли расчетными. Конечно, как и в других кластерных методах, выбор псевдоспинового кластера при неизбежно ограниченных вычислительных средствах часто приводит к идеализации структуры материала, в частности, к отклонению выбранных фрагментов кристалла от стехиометрии материала (примеры см. ниже).

На практике при вычислении потенциальных кривых и параметров  $J_{ij}$  для материалов I—III применяли несколько расчетных схем. Так, для материалов I [ 15 ] и II [ 16 ] в основном использовали ограниченный метод Хартри—Фока (RHF) в базисах типа 6-311G, псевдопотенциальную схему (PP-SBK), теорию возмущений MP2 и DFT /B3LYP. В работе [ 17 ], посвященной материалам III, использовали эти же методы, кроме PP-SBK, а также вычислительные процедуры более высокого уровня: MP3, MP4 и методы связанных кластеров CCSD, CCSD(T) в базисах 6-311G\*\*, 6-311++G\*\*, c-pvtz.

Во всех случаях для более легкого вычисления значений параметров, близких к результатам этих расчетов, использовали то обстоятельство, что SCF-расчеты, как правило, переоценивают высоту и ширину барьеров переноса протонов, в то время как простейшие схемы с учетом электронной корреляции (B3LYP и MP2) их недооценивают [ 18 ]. То же, по всей видимости, можно сказать и о параметрах Изинга [ 17 ], в результате чего довольно надежные оценки барьеров и параметров  $J_{ij}$  могут быть получены — и, фактически, получали — путем интерполяции между данными расчетов SCF и B3LYP/MP2, результаты которой неплохо аппроксимируют данные расчетов высокого уровня. Исключение составляют лишь расчеты параметров Изинга для материалов I, поскольку примененная в этом случае процедура PP/SBK сама по себе приводит к результатам, близким к данным такой интерполяции.

В заключение раздела несколько слов о применяемой нами процедуре уточнения интегралов туннелирования  $\Omega(\text{H})$ ,  $\Omega(\text{D})$  в гамильтониане (2). С этой целью использовали коррекцию ширины  $2b$  барьеров переноса протона/дейтерона [ 15, 19 ], частично учитывающую необходимость отклонения наблюдаемых позиций этих легких ядер от минимумов сильно ангармонического двухъямного потенциального профиля. После подобной коррекции параметры  $\Omega$  находи-

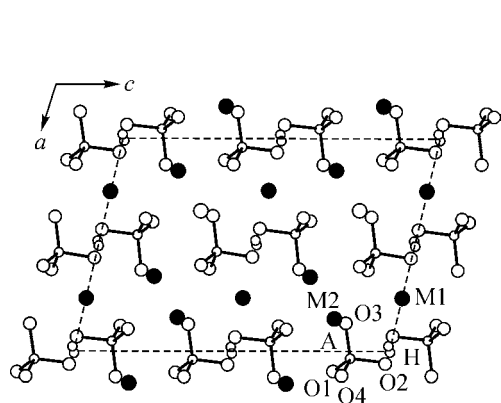


Рис. 1. Кристаллическая структура материалов  $M_3H(AO_4)_2$  в проекции на плоскость  $ac$  [ 4 ]

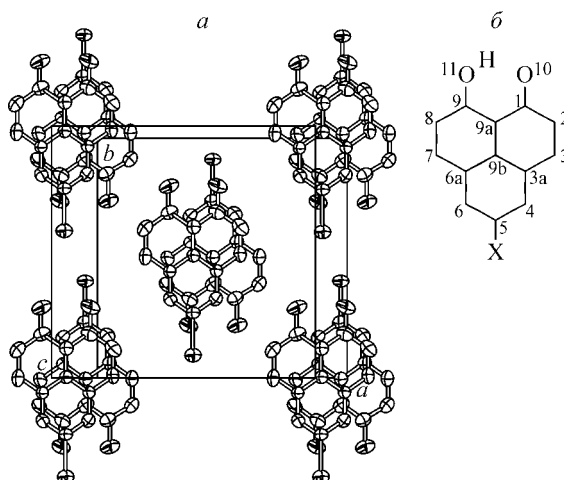


Рис. 2. Структура кристаллов 5X-9HPO, рассматриваемая вдоль оси  $c$  [ 6 ] (атомы водорода не показаны) —  $a$ ; строение молекулы 5X-9HPO —  $b$

ли как  $\Omega = (1/2)(\epsilon_1 - \epsilon_0)$ , где  $\epsilon_0$  и  $\epsilon_1$  — энергии основного и первого возбужденного колебательного уровня протона/дейтерона соответственно в скорректированном двухъямном потенциале (6). Были рассмотрены два варианта упомянутой процедуры, из которых лучшие результаты дает "коррекция 2", так что фигурирующие ниже значения параметров  $\Omega$  для материалов I и III скорректированы этим способом. В случае материалов II параметры  $\Omega$  не корректировались [ 16 ] в основном по причине своей малости.

**ПАРАМЕТРЫ  $\Omega$  и  $J_0$  ДЛЯ МАТЕРИАЛОВ I—III**

Принятые в итоге параметры туннелирования вместе с параметрами молекулярного поля для недеютерированных и полностью дейтерированных материалов I—II (рис. 1—3) представлены в таблице. В ней интервалы значений параметров  $J_0$  и  $\Omega$  для материалов I, т.е. семейства  $M_3(H/D)(AO_4)_2$ , включают их индивидуальные значения для разных веществ, сами эти значения можно найти в работе [ 15 ]. При этом потенциальные профили протона/дейтерона, служившие для определения интегралов туннелирования  $\Omega$ , рассчитывали для основных структурных единиц материалов в виде отдельных димеров  $(O_3AO-H/D...OAO_3)^{3-}$ , а при вычислении параметров Изинга в каждом случае использовали четырехспиновый кластер. Последний включал 2 соседних димера  $(H/D)(AO_4)_2^{3-}$ , центры которых лежат на оси  $a$  элементарной ячейки (см. рис. 1), плюс еще 2 таких же димера, связанных с первыми трансляцией на период  $b$  решетки. Ионы щелочного металла в [ 15 ] не учитывали, однако в [ 20 ] было найдено, что их модельный учет лишь несущественно влияет на параметры Изинга  $J_{ij}$  и параметр молекулярного поля  $J_0$ .

В случае материалов II, т.е. кристаллических 5X-производных 9-гидроксифеналена (сокращенно 9-HPO) и его дейтероаналога 9-DPO (см. рис. 2,  $a$ ), в таблице приведены только параметры для планарной геометрии молекул [ 16 ] (см. рис. 2,  $b$ ). Здесь потенциальный профиль протона на нелинейной внутримо-

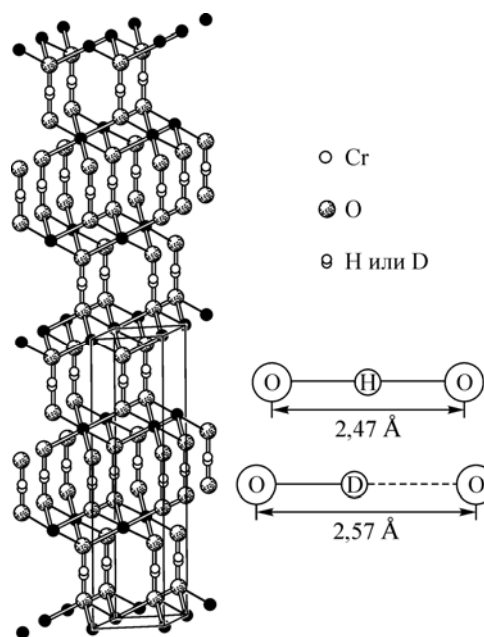


Рис. 3. Кристаллическая структура  $\alpha$ -HCrO<sub>2</sub> и  $\alpha$ -DCrO<sub>2</sub> [ 10 ]

## Некоторые экспериментальные и теоретические характеристики материалов I—III

Материал	$\Delta R_{O...O}$ эксп., Å	$T_c$ эксп., К	Литература	$J_0, J_0^*$ , К	$\Omega, \Omega^*$ , К	Литература
I(H)		–	[4]	172—212	392—506	[15]
I(D)	0,04	70—100	[4]	304—346	80—117	[15]
I*(D)				170—210	170—190	Данная работа
II(H)		–	[3,5—7]	29	75	[16]
II(D)	~0	20—25	[3,5—7]	29	12	[16]
III(H)		–	[3, 9, 10]	<230	>350	[17]
III(D)	0,10	320	[3, 9, 10]	>675	<200	[17]
III*(D)	0			<230	331	[17]

Примечание. Значения  $\Delta R_{O...O}$  для I(D) заимствованы из нейтронографических данных для  $K_3H(SeO_4)_2$  и  $K_3D(SeO_4)_2$ . Значение  $\Omega^*$  для III\* отвечает наиболее реалистичному потенциальному профилю протона и скорректировано с применением коррекции 2.

лекулярной H-связи рассчитывали для незамещенного 9-NPO при X=H. Отдельное рассмотрение профиля дейтерона в данном случае было излишним ввиду практического отсутствия [5, 21] эффекта Уббелодде (другое название — геометрический изотопный эффект), т.е. увеличения длины H-связи  $R_{O...O}$  при замене водорода дейтерием. При нахождении пяти различных параметров Изинга применяли 5 разных двухспиновых кластеров, включающих каждый по две молекулы 9-NPO как из одной, так и из разных (соседних) молекулярных стопок (см. рис. 2, а), а параметр  $J_0$  находили как среднее арифметическое его значения в расчетах RHF и V3LYP.

Наконец, в случае хромистой кислоты и ее D-аналога (материалы III) неполнота дифракционных данных для  $\alpha$ -DCrO<sub>2</sub> (отсутствуют координаты атомов и ряд межатомных расстояний), упрощенный характер моделирования сложной структуры кристаллов (см. рис. 3) одним слоем H/D-связей без учета атомов хрома [17] и неизбежный разброс результатов в расчетах разными методами затрудняют однозначный отбор адекватных параметров  $\Omega$  и  $J_0$  из общего числа рассчитанных нами. Соответственно, для  $\alpha$ -HCrO<sub>2</sub> и  $\alpha$ -DCrO<sub>2</sub> в таблице указаны только границы значений этих параметров, следующие из результатов работы [17] и достаточные для применения критериев (4) и (5).

## СТРУКТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Вернемся теперь к критериям (4) и (5) наличия или отсутствия в материале СФП, связанного с упорядочением системы протонов/дейтеронов H/D связей. Используя данные таблицы, нетрудно видеть, что неравенство (4) выполняется для материалов I(D) и III(D), а неравенство (5) — для материалов I(H), III(H), что и объясняет для них (в рамках ПМП) наблюдаемую H/D-изотопную зависимость рассматриваемого СФП. При этом  $\alpha$ -DCrO<sub>2</sub> заведомо удовлетворяет критерию (4) для любых комбинаций параметров  $\Omega(D) < 200$  К и  $J_0(D) > 675$  К, указанных в таблице, так же как  $\alpha$ -HCrO<sub>2</sub> всегда удовлетворяет критерию (5) для произвольных комбинаций параметров  $\Omega(H) > 350$  К и  $J_0(H) < 230$  К.

В случае материалов II приближение МП, строго говоря, неприменимо из-за наличия у 5Br-NPO и, возможно, у 5I-NPO узкой (около 10 К) области несоразмерных фаз между параэлектрической и соразмерных упорядоченной фазой. Тем не менее, с физической точки зрения достаточно очевидно, что фазовое состояние рассматриваемых материалов (равно как материалов I, III) определяется конкуренцией упорядочивающего влияния кооперативной связи протонов/дейтеронов (оно описывается параметром  $J_0$ ), и разупорядочивающего воздействия их квантового движения, которое описывается параметром  $\Omega$ . Поэтому для дейтерированных материалов II малая величина отношения  $\Omega(D)/J_0(D)$  — согласно таблице около 0,4 — свидетельствует в пользу наличия СФП. В то же время большая величина отношения  $\Omega(H)/J_0(H)$  (примерно 2,6 для недейтерированных материалов) говорит о подавлении такого СФП квантовым

движением протонов на Н-связях, что в действительности и наблюдается. Последний вывод остается в силе и при коррекции параметра  $\Omega(\text{H})$ , при этом величина отношения параметров туннелирования и молекулярного поля уменьшается раза в полтора.

### ТИП УПОРЯДОЧЕННОЙ ФАЗЫ

Можно рассмотреть также характер СФП для полностью дейтерированных материалов I—III, т.е. тип низкотемпературного упорядочения дейтериев, когда они локализируются в определенных ямах своих двухъямных потенциальных кривых. С этой целью воспользуемся соотношением (1), минимизируя изинговскую энергию дейтеронной подсистемы (посредством перебора разных вариантов расположения дейтериев в решетке). Таким путем было найдено [15—17], что для всех рассмотренных соединений СФП в дейтеронно-упорядоченное состояние имеет антисегнетоэлектрический тип и потому не сопровождается макроскопической поляризацией кристалла, что согласуется с экспериментальными данными для материалов I и для 5Br-9-НРО, а в остальных случаях имеет характер предсказания. Последнее справедливо и для полученного конкретного вида структуры упорядоченной дейтеронной подрешетки, которая, по-видимому, для большинства рассмотренных материалов пока не определена из дифракционных исследований.

### СТРУКТУРНЫЕ ПРИЧИНЫ ИЗОТОПНОЙ ЗАВИСИМОСТИ СФП

В заключение обсудим с позиций структурной химии вопрос о зависимости появления СФП в рассматриваемых материалах от изотопа водорода, выделив три существенных фактора: геометрию Н/D-связей, размерность сетки этих связей и величину эффекта Уббелоде.

Нетрудно видеть, что в материалах I (см. рис. 1) главную роль играет "нульмерный" тип сетки хорошо изолированных друг от друга линейных Н/D-связей при сравнительно больших расстояниях между ними (больше 5 Å). Это приводит к относительно небольшим значениям параметров молекулярного поля  $J_0(\text{H})$ , которые становятся меньше, чем интегралы туннелирования водорода, хотя параметры  $J_0(\text{D})$  оказываются больше этих интегралов для дейтерия. Параметры молекулярного поля сильно уменьшаются в случае (также нульмерных) материалов II (см. рис. 2, а), в которых Н/D-связи находятся на расстоянии, большем 6,5 Å. Однако соотношение между интегралами туннелирования  $\Omega$  и параметрами молекулярного поля  $J_0$  в материалах I и II остается примерно одинаковым из-за резкого уменьшения  $\Omega$  для нелинейных внутримолекулярных Н/D-связей в молекулах 9-НРО, что ведет к сходной изотопной зависимости наблюдаемых СФП.

При этом эффект Уббелоде очевидным образом не играет роли в появлении этого СФП у материалов II, поскольку практически для них он отсутствует [21], хотя и наблюдается у материалов I, достигая для них величины 0,04 Å. С целью оценки реальной роли геометрического изотопного эффекта полезно, наряду с параметром  $\Omega(\text{D})$ , ввести дополнительный параметр  $\Omega^*(\text{D})$ , отвечающий гипотетическому значению  $\Omega(\text{D})$  при отсутствии эффекта Уббелоде, т.е. при совпадении потенциальных профилей дейтерона и протона. В таком случае  $\Omega^*(\text{D})$  не совпадает с  $\Omega(\text{H})$  из-за различия масс двух изотопов водорода, однако значения соответствующих параметров  $J_0^*(\text{D})$  и  $J_0(\text{H})$  должны совпадать. Рассчитанные для материалов I значения параметра  $\Omega^*(\text{D})$  также приведены в таблице. Использование критериев (4) и (5) тогда показывает, что без учета эффекта Уббелоде трудно судить о возможности СФП в дейтеропроизводных соединений I, так что, согласно ПМП, наблюдаемое наличие этого перехода, скорее всего, частично связано с геометрическим изотопным эффектом.

Более определенная ситуация складывается в случае соединений III. Как видно из таблицы и критерия (5), при данных численных значениях  $\Omega^*(\text{D})$  и  $J_0^*(\text{D}) = J_0(\text{H})$ , дейтеронно-индуцированный СФП не мог бы возникнуть в отсутствие эффекта Уббелоде и реализуется в III только из-за наличия такого эффекта. Используя [17], нетрудно видеть, что этот вывод останется в основном справедливым и для других скорректированных значений параметра  $\Omega^*(\text{D})$ , полученных из реалистических барьеров переноса протона в  $\alpha\text{-HCrO}_2$ .

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, проект 05-03-32648, и ОХНМ РАН, программа 1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берсукер И.Б. Эффект Яна—Теллера и вибронные взаимодействия в современной химии. – М.: Наука, 1987.
2. Блишц П., Жеки Б. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. – М.: Мир, 1975.
3. Matsuo T. // Pure Appl. Chem. – 2003. – **75**. – P. 913 – 936.
4. Onoda-Yamamuro N., Yamamuro O., Matsuo T. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2000. – **12**. – P. 8559 – 8565.
5. Tamura T., Noda Y., Kuroiwa Y. et al. // Ibid. – 2000. – P. 8345 – 8356.
6. Mochida T., Suzuki S., Takasu I., Sugawara T. // J. Phys. Chem. Solids. – 2003. – **64**. – P. 1257 – 1260.
7. Matsuo T., Baluja S., Koike Y. et al. // Chem. Phys. Lett. – 2001. – **342**. – P. 22 – 26.
8. Ichikawa M., Gustavsson T., Olovsson I., Tsuchida T. // J. Phys. Chem. Solids. – 1999. – **60**. – P. 1875 – 1880.
9. Matsuo T., Inaba A., Yamamuro O., Onoda-Yamamuro N. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2000. – **12**. – P. 8595 – 8606.
10. Matsuo T., Maekawa T., Inaba A. et al. // J. Mol. Struct. – 2006. – **790**. – P. 129 – 134.
11. Вакс В.Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. – М.: Наука, 1973.
12. Moritomo Y., Tokura Y., Nagaosa N. et al. // Phys. Rev. Lett. – 1993. – **71**. – P. 2833 – 2836.
13. Михайлова Т.Ю., Пуньшев В.И. // Оптика и спектроскоп. – 1999. – **87**. – С. 35 – 40.
14. Dolin S.P., Levin A.A., Mikhailova T.Yu. et al. // Int. J. Quant. Chem. – 2002. – **88**. – P. 463 – 471.
15. Dolin S.P., Levin A.A., Mikhailova T.Yu. et al. // Ibid. – 2004. – **96**. – P. 247 – 254.
16. Dolin S.P., Khrulev A.A., Polyakov E.V. et al. // Ibid. – 2006. – **106**. – P. 2297 – 2304.
17. Dolin S.P., Flyagina I.S., Tremasova M.V. et al. // Ibid. – 2007. – **107**. – P. 2409 – 2416.
18. Scheiner S. // J. Phys. Chem. A. – 2000. – **104**. – P. 5898 – 5909.
19. Dolin S.P., Levin A.A., Mikhailova T.Yu. et al. // J. Mol. Struct. – 2004. – **700**. – P. 199 – 205.
20. Dolin S.P., Levin A.A., Mikhailova T.Yu. et al. // Int. J. Quant. Chem. – 2005. – **104**. – P. 197 – 202.
21. Mochida T., Izuoka A., Sugawara T. et al. // J. Chem. Phys. – 1994. – **101**. – P. 7971 – 7974.