

УДК 537.311.31

© 1990

**СПЕКТРЫ ОТРАЖЕНИЯ ПРОВОДЯЩИХ
И СВЕРХПРОВОДЯЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ:
 α -, β -(BEDT—TTF)₂I₃, k -(BEDT—TTF)₂Cu(SCN)₂
В ОБЛАСТИ ЭЛЕКТРОННЫХ
ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПЕРЕХОДОВ**

*Р. М. Власова, С. Я. Приев, В. Н. Сёмкин, Э. Б. Нгубский,
Л. С. Агроскин, В. К. Петров*

Изучены поляризованные спектры отражения проводящих и сверхпроводящих органических кристаллов α -, β -(BEDT—TTF)₂I₃, k -(BEDT—TTF)₂Cu(SCN)₂ в интервале 1.1—3.5 эВ (8800—28 300 см⁻¹) при температурах 100—295 К для различных граней кристаллов. Путем сопоставления полученных спектров со структурой кристаллов и ориентацией анион- и катион-радикалов в кристаллической решетке определены направления дипольных моментов переходов для основных спектральных полос исследованного диапазона и сделано их отнесение. Идентифицированы полосы, связанные с электронными внутримолекулярными переходами в ET⁺ (~1.1—1.2 эВ) и I₃⁻ (2.5—2.85 эВ). Для α -(BEDT—TTF)₂I₃, содержащего две структурные единицы в элементарной ячейке, показано, что внутримолекулярному переходу в I₃⁻ соответствуют в кристалле две полосы с ортогональной поляризацией и большим поляризационным отношением, которые отнесены к соответствующим компонентам «давидовского» расщепления. Обнаружены сильный высокочастотный сдвиг полосы перехода в I₃⁻ при понижении температуры и разрешение ее дублетной структуры в кристалле α -фазы. Для β -фазы обнаружена зависимость положения максимума полосы перехода в I₃ от направления волнового вектора световой волны.

Как показали оптические исследования, в спектрах квазиодномерных органических проводников и полупроводников (ион-радикальных молекулярных кристаллов) можно выделить два типа электронных возбуждений: возбуждения, обусловленные переносом заряда по кристаллу вдоль проводящих стопок молекул, и возбуждения, генетически связанные с электронными внутримолекулярными переходами (см. например, [1-8]). Явления, связанные с первым типом возбуждений, наблюдаются в ИК области спектра на частотах $\omega \leq \omega_p$, где ω_p — плазменная частота системы неспаренных (радикальных) электронов, лежащая в пределах 0.7—0.9 эВ, $\omega_p = (4\pi n e^2 / m \epsilon_\infty)^{1/2}$. Они наиболее изучены в настоящее время и свидетельствуют о важной роли электронно-колебательных и электрон-электронных взаимодействий в молекулярных проводящих кристаллах. Второй тип возбуждений наблюдается на частотах $\omega > \omega_p$ в видимой и УФ областях спектра. Как известно [9, 10], внутримолекулярным возбуждениям в молекулярных кристаллах соответствуют коллективные возбуждения — молекулярные экситоны, которые хорошо изучены только для кристаллов полиароматических соединений (нафталин, антрацен и др. диэлектрические кристаллы). В [11] нами показано, что особенности, характерные для молекулярных экситонов, проявляются и в спектрах ряда ион-радикальных солей TCNQ, обладающих электропроводностью как полупроводникового, так и металлического характера, а именно: сходство соответствующей полосы спектра кристалла с полосой, наблюдаемой в спектре отдельного ион-радикала (или димера) в растворе; расщепление невырожденного возбужденного состояния отдельной молекулы в кри-

статле в соответствии с числом молекулы в элементарной ячейке (давыдовское расщепление).

Представляются интересными идентификация и изучение полос, соответствующих электронным внутримолекулярным переходам, в спектрах кристаллов проводников и сверхпроводников на основе молекулы BEDT—TTF¹ с целью получения дополнительной информации об электронной энергетической структуре, взаимодействии электронной и дырочной подсистем кристалла, а также информации об особенностях внутримолекулярных возбуждений в молекулах, находящихся в проводящей слоистой матрице (для $\omega > \omega_p$).

С этой целью в данной работе изучены поляризованные спектры отражения монокристаллов органических сверхпроводников β -ET₂I₃ и k -ET₂Cu(SCN)₂ ($T_c = 1.5$ и 10.5 К соответственно) [12–15] и органического проводника α -ET₂I₃, имеющего переход в диэлектрическое состояние при 135 К [16, 17], в спектральной области 1.1 – 3.5 эВ (8870 – $28\,230$ см⁻¹), в которой можно ожидать появление полос, соответствующих электронным переходам в ион-радикалах I₃⁻ и ET⁺.² Так, в [17] широкие полосы в спектрах отражения кристаллов α - и β -ET₂I₃ при $20\,000$ и $23\,000$ см⁻¹ соответственно, поляризованные вдоль стопок ET, были отнесены к переходам в молекулах I₃⁻, так как они наблюдаются в спектрах других соединений этого аниона [18]. В отличие от этого в [19] полоса при $20\,000$ см⁻¹ в спектрах поглощения α -ET₂I₃ отнесена авторами к переходу в молекуле ET.

1. Параметры образцов и методика эксперимента

Монокристаллы β -ET₂I₃ представляют собой черные блестящие пластинки или брусочки с размерами $\sim 1 \times 1 \times 0.03$ и $\sim 2 \times 0.5 \times 0.1$ мм соответственно, α -ET₂I₃ — пластинки таких же размеров, k -ET₂Cu(SCN)₂ — тонкие брусочки $\sim 1.5 \times 0.5 \times 0.03$ мм. В табл. 1 приведены их основные кристаллографические параметры по данным работ [13–16]. Форма и огранка исследованных кристаллов приведены на соответствующих рисунках.

Структура кристаллов имеет слоистый (квазидвумерный) характер: катион-радикалы ET⁺ образуют проводящие монослои, разделенные монослоями анион-радикалов I₃⁻ (в ET₂I₃) и Cu(SCN)₂⁺ (в ET₂Cu(SCN)₂). В α - и β -ET₂I₃ слой состоит из стопок ET⁺, а в k -ET₂Cu(SCN)₂ из димеров ET₂⁺.

Таблица 1
Параметры элементарной ячейки кристаллов

Кристалл	Пр. гр.	Z	a, Å	b, Å	c, Å	α°	β°	γ°
β -ET ₂ I ₃	$P\bar{1}$	1	6.609	9.083	15.267	85.63	95.62	70.22
α -ET ₂ I ₃	$P\bar{1}$	2	10.785	9.172	17.39	82.08	96.92	89.13
ET ₂ Cu(SCN) ₂ (k -фаза)	$P2_1$	2	16.247	8.441	13.137	90	110.30	90

В табл. 2 приведены рассчитанные кристаллографические параметры β -ET₂I₃, необходимые для идентификации спектральных полос: углы θ между длинными осями L ионов I₃⁻ и ET⁺ и нормальными к граням кристалла, углы φ между проекциями L на грани кристалла и одной из кристаллографических осей, указанных в таблице.

Спектры отражения $R(\omega)$ снимались от естественно выросших зеркальных граней кристаллов с различными индексами. Измерение выполнялось

¹ BEDT—TTF — бис(этилендитиоло)тетратиофульвален, в дальнейшем мы будем использовать принятое сокращение ET.

² Формально каждая молекула ET несет на себе заряд $+0.5e$.

Дополнительные кристаллографические параметры β - ET_2I_3 , необходимые для идентификации спектральных полос (рассчитаны по данным [13]), и коэффициент отражения от указанных граней в максимуме соответствующих полос

Грань кристалла	$I_{\bar{5}}$			BEDT-TTF ⁺		
	θ°	φ°	R	θ°	φ°	R
(001)	78	45 [100]	0.23	—	62 [001]	0.10
(010)	47	—	0.18	—	83 [100]	0.18
(100)	31	—	0.13	—	64 [010]	0.19

на двухлучевом микроспектрорефлектометре [20] со специально разработанным юстировочным столиком, охлаждаемым жидким азотом. Диаметр светового зонда прибора составлял 20 мкм, что позволяло проводить измерение от узких боковых граней; спектральная ширина щели $\Delta\lambda=2$ нм, эффективный угол падения, рассчитанный с учетом действующей апертуры фотометрического пучка, составлял 7° . Контроль качества поверхности в положении кристалла относительно оси микроскопа осуществлялся путем наблюдения картины в выходном зрачке прибора. При измерении коэффициента отражения R от каждой грани кристалла выбирался наилучший отражающий участок поверхности. Для определения абсолютного значения R использовался эталон SiC. Исследованный температурный интервал составлял 100—295 К, при измерении кристалл свободно лежал на охлаждаемой поверхности и находился в парах азота.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

В кристаллах триклинной сингонии направления главных осей тензора диэлектрической проницаемости не совпадают с кристаллографическими осями и зависят от частоты. Спектры отражения, измеренные от основных граней, определяются 6 компонентами тензора ϵ . При измерениях спектры снимались в ортогональных поляризациях, при которых направления электрического вектора E соответствовали максимальному R_{max} и минимальному R_{min} значению R в области наиболее интенсивной полосы спектра. По направлению E (R_{max}) определялось направление проекций дипольного момента, соответствующего данной полосе перехода и одной из главных диэлектрических осей на данную грань. Для более точного определения направления E (R_{max}) для каждой грани снимались угловые поляризационные зависимости $R(\varphi)$, где φ — угол между E и одной из кристаллографических осей.

β - ET_2I_3 . На рис. 1, а приведены спектры $R(\omega)$ монокристалла β - ET_2I_3 , снятые от наиболее развитой (001) и узких боковых (010) и (100) граней в ортогональных поляризациях, при которых направление E соответствует максимальному и минимальному значениям R для $\omega=2.87$ эВ ($23\ 150\ \text{см}^{-1}$). Рис. 1, б представляет температурную зависимость $R(\omega)$ для грани (001). Из рис. 1, а, б видно, что в исследуемой области наиболее отчетливо выражены две сильно поляризованные широкие полосы с максимумами при 2.85—3.01 и 1.18 эВ соответственно. Первая полоса наблюдается для всех граней кристалла (кривые 1, 2 на рис. 1, а) и наиболее интенсивна для грани (001) (кривая 1). Вторая полоса наблюдается только для граней (010) и (100) (кривые 2', 3', 3 соответственно). Для грани (001) в спектре заметно только слабое плечо при 1.27—1.4 эВ.

Первая полоса ($\omega=2.85\div 3.01$ эВ) отнесена в [17] к электронному внутримолекулярному переходу в анионах I_3^- , а в [19] аналогичная полоса в спектре α - ET_2I_3 отнесена к внутримолекулярному переходу в катионе

ET⁺. Для разрешения этого противоречия нами были определены направление поляризации этой полосы и направление соответствующего ей дипольного момента перехода. Для этой цели была измерена для грани (001)

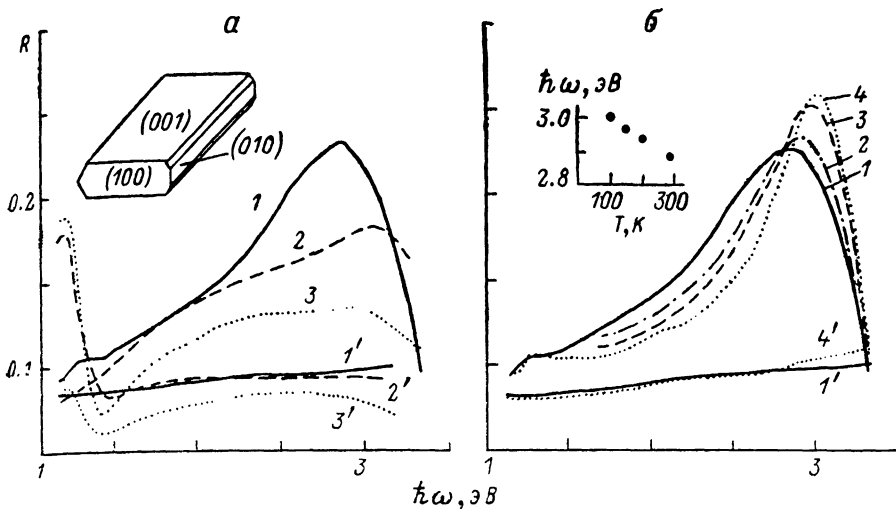


Рис. 1. Спектры отражения кристалла $\beta\text{-ET}_2\text{I}_3$.

a — для граней (001) (1, 1'), (010) (2, 2'), (100) (3, 3') в ортогональных поляризациях, соответствующих максимальному (1—3) и минимальному (1'—3') значениям R для $\omega = 2.87$ эВ при $T = 295$ К. На вставке — форма и огранка кристалла; *b* — для грани (001) в тех же поляризациях при $T = 295$ (1, 1'), 205 (2), 150 (3), 107 К (4, 4'). На вставке — положение максимума полосы при указанных температурах.

зависимость R от угла φ между E и осью a при $\omega = 2.85$ эВ (рис. 2, *a*). Для иллюстрации на этом рисунке приведена также проекция структуры слоя аннонов I_3^- на плоскость (001). Видно, что $R(\varphi)$ достигает макси-

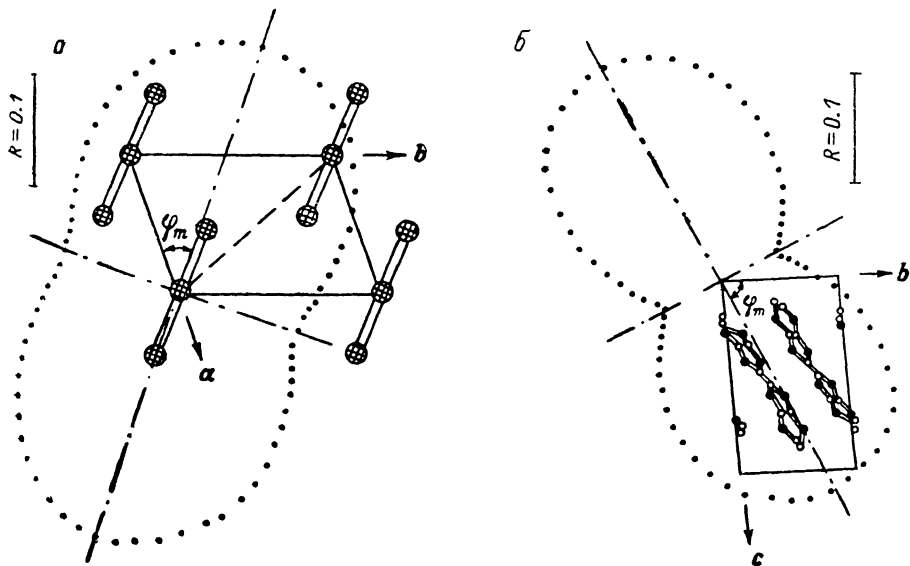


Рис. 2. Угловые поляризационные зависимости коэффициента отражения $R(\varphi)$ кристалла $\beta\text{-ET}_2\text{I}_3$.

a — для грани (001), $\omega = 2.87$ эВ; φ — угол между E и осью a , проекция структуры слоя I_3^- на плоскость (001); *b* — для грани (100), $\omega = 1.18$ эВ; φ — угол между E и осью b , проекция структуры слоя ET^+ на плоскость (100).

мального значения, когда E направлен практически вдоль проекции оси I_3^- на плоскость (001). Соответствующий $R_{\text{макс}}$ угол между E и осью a ($\varphi_{\text{макс}} = 40^\circ$) совпадает с углом между проекцией I_3^- на плоскость

(001) и а (табл. 2). Эти данные позволяют заключить, что направление дипольного момента перехода для полосы при 2.85 эВ ($23\,000\text{ см}^{-1}$) совпадает с направлением оси I_3^- и, следовательно, полоса обусловлена электронным переходом в анионах I_3^- . С этим выводом согласуется и тот факт, что интенсивность полосы в спектрах для граней (001), (010) и (100) (кривые 1, 2, 3 на рис. 1, а соответственно) последовательно убывает, так как в этом ряду убывает и проекция оси I_3^- на соответствующие грани (табл. 2; уменьшение угла θ для I_3^-).

Вторая полоса ($\omega=1.18\text{ эВ}$) может быть обусловлена либо электронным внутримолекулярным переходом в катионах ET^+ (аналогично полосе для I_3^-), либо переходом с переносом заряда между I_3^- и ET^+ , так как полоса наблюдается только при измерениях R от боковых граней, когда E имеет большую проекцию, перпендикулярную слоям ET^+ и I_3^- . Ранее эта полоса не была идентифицирована в спектрах этого и родственных соединений, так как измерений R от боковых граней кристаллов не проводилось. Для

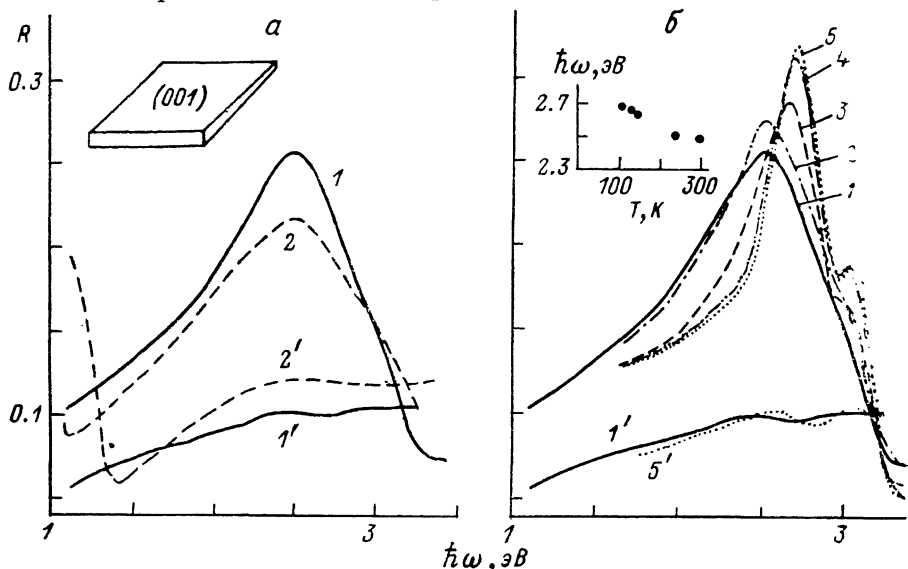


Рис. 3. Спектры отражения кристалла $\alpha\text{-ET}_2\text{I}_3$.

а — для граней (001) (1, 1'), (110) (2, 2') в ортогональных поляризациях, соответствующих максимальному (1, 2) и минимальному (1', 2') значениям R при $\omega=2.5\text{ эВ}$ для $T=295\text{ К}$. На вставке — форма и огранка кристалла; б — для грани (001) в тех же поляризациях при $T=295$ (1, 1'), 245 (2, 150 (3), 128 (4), 110 К (5, 5'). На вставке — положение ниаочастотного максимума дублета при различных T .

выяснения этого вопроса была измерена для грани (100) поляризационная зависимость R от угла φ между E и b для $\omega=1.18\text{ эВ}$ (рис. 2, б). Для иллюстрации на этом же рисунке приведена проекция структуры слоя ET^+ на плоскость (100). Соответствующий $R_{\text{макс}}$ угол между E и b ($\varphi_{\text{макс}}=64^\circ$) численно совпадает с углом между проекцией длинной оси молекулы ET (L) на плоскость (100) и осью b (табл. 2). Это совпадение позволяет заключить, что данная полоса обусловлена электронным внутримолекулярным переходом в молекуле ET . Для случая полосы с переносом заряда следовало бы ожидать, учитывая делокализацию дырок в слое ET^+ , что $R_{\text{макс}}$ должен достигаться при $\varphi=90^\circ$ ($E \perp b$).

Рис. 1 позволяет отметить следующие характерные особенности полосы перехода в I_3^- . Во-первых, видно, что при понижении температуры полоса испытывает сильный сдвиг в сторону высоких частот: в интервале 295—107 К ее максимум сдвигается на 0.14 эВ (вставка на рис. 1, а). Это указывает, по-видимому, на сильную зависимость энергетических уровней I_3^- от кристаллического поля и может быть поэтому следствием линейного уменьшения параметров элементарной ячейки при понижении температуры [21]. Второй особенностью полосы I_3^- , как это видно из рис. 1, а, является различное положение ее максимума в спектрах для разных гра

ней: для грани (001) максимум находится при $\omega = 2.86$ эВ (кривая 1), а для грани (010) при $\omega = 3.01$ эВ (кривая 2). Поскольку анионы I_3^- образуют различные углы θ с нормалью к граням кристалла (табл. 2), то указанная особенность может быть следствием зависимости частоты перехода от угла между волновым вектором \mathbf{k} и дипольным моментом перехода, характерной для сильного экситон-фотонного взаимодействия (см., например, [22]). С этой точки зрения для грани (100) максимум должен быть расположен на частоте $\omega > 3.01$ эВ, так как угол θ последовательно уменьшается для для граней (001), (010), (100) (табл. 2), однако максимум на кривой 3 расположен на частоте, меньшей 3.01 эВ (2.94 эВ). Характер спектра для грани (100) указывает на наличие в спектре еще одной очень широкой полосы в области 2.4—2.6 эВ, которая накладывается на полосу I_3^- и тем самым смещает ее максимум в сторону более низких частот. Изучение поляризационной зависимости при 2.5 эВ показывает, что упомянутая полоса поляризована преимущественно вдоль длинной оси ET^+ . Поэтому поляризация максимума при 2.94 эВ отличается от поляризации полосы, обусловленной только переходом в анионе I_3^- .

α - ET_2I_3 . На рис. 3, а приведены спектры отражения монокристалла α - ET_2I_3 , снятые от наиболее развитой (001) и одной из боковых граней

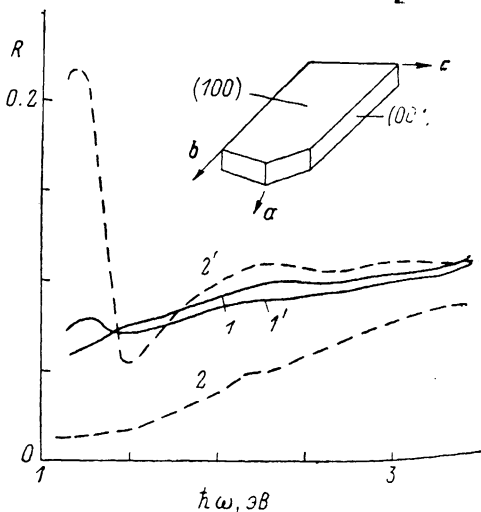


Рис. 4. Спектры отражения кристалла k - $ET_2Cu(SCN)_2$ для граней (100) (1, 1') и (001) (2, 2') в поляризациях $E \parallel b$ (1, 2), $E \parallel c$ (1', 2') при $T = 295$ К.

На вставке — форма и огранка кристалла.

в ортогональных поляризациях, соответствующих максимальному и минимальному значениям R при $\omega = 2.5$ эВ. Для грани (001) измерения выполнены в интервале температур 295—110 К (рис. 3, б). Видно, что в спектрах наблюдаются две широкие полосы при 2.48 и ~ 1.1 эВ, которые по аналогии с соответствующими полосами для β - ET_2I_3 следует отнести к внутримолекулярным переходам в ион-радикалах I_3^- и ET^+ соответственно. Угловые поляризационные зависимости $R(\varphi)$, аналогичные приведенным на рис. 2 для β -фазы, показывают, что полоса при 1.1 эВ поляризована вдоль длинной оси катионов ET^+ . В отличие от β -фазы α -фаза содержит две структурные единицы ET_2I_3 в элементарной ячейке (табл. 2), которые расположены так, что два аниона I_3^- образуют между собой острый угол ($\sim 35^\circ$), а длинные оси четырех катионов ET^+ ориентированы одинаково. Поэтому для внутримолекулярного перехода в I_3^- в спектрах кристалла следует ожидать проявления не одного, а двух ортогональных дипольных моментов, сильно отличающихся по величине, и связанное с этим проявление двух давидовских компонент с ортогональной поляризацией и большим поляризационным отношением. Действительно, из рис. 3, а видно, что для перехода в I_3^- наряду с интенсивной широкой полосой при 2.48 эВ (кривая 1) заметна очень слабая полоса при 2.4 эВ с ортогональной поляризацией (кривая 1'). Слабая полоса становится несколько более заметной (и сдвигается) при низкой температуре (кривая 5' на рис. 3, б). Переход же в ET^+ при ~ 1.1 эВ наблюдается только в одной поляризации (кривые 2, 2' на рис. 3, а).

При понижении температуры (рис. 3, б) наблюдаются следующие изменения в спектрах: обе компоненты, соответствующие переходу в I_3^- , испытывают сильный сдвиг в сторону высоких энергий, происходит сужение

и постепенное разращение дублетной структуры интенсивной компоненты: для $T=110$ К максимумы дублета расположены при 2.68 и 3.01 эВ (кривая 5). Из кривых 1' и 5' видно, что дублет наблюдается и для слабой давидовской компоненты. Наличие дублета у полосы I_3^- обусловлено, по-видимому, существованием двух близких полос в спектре изолированного анион-радикала I_3^- в растворе [18]. Поскольку у кристаллов β -фазы дублет в исследованной области спектра не разрешается, то можно предположить, что вторая полоса для β -фазы лежит при более высокой частоте (за пределами исследованного спектрального интервала).

Следует отметить, что полученные результаты по поляризации спектральных полос в кристаллах ET_2I_3 являются иллюстрацией дисперсии главных осей тензора ϵ в триклинных кристаллах: в области 1.1—1.2 эВ одна из главных диэлектрических осей направлена вдоль длинной оси катионов ET^+ , а в области 2.8—3 эВ (для β - ET_2I_3) — вдоль оси анионов I_3^- .

k - $ET_2Cu(SCN)_2$. На рис. 4 приведены спектры отражения кристалла k - $ET_2Cu(SCN)_2$ для граней: (100), наиболее развитой, параллельной проводящим слоям ET , и (001), узкой боковой, в поляризациях $E \parallel b$ (1, 2), $E \parallel c$ (1') и $E \parallel a$ (2'). Видно, в спектрах наблюдается полоса с максимумом при 1.2 эВ, которую по ее положению в спектре и поляризации ($E \parallel a$) можно отнести к электронному внутримолекулярному переходу в ET^+ аналогично соответствующей полосе в спектрах ET_2I_3 . Катионы ET упакованы в кристаллической структуре так, что их длинные оси ориентированы в направлении, близком к оси a . В кристаллах данный переход поляризован в соответствии с симметрией кристалла $P2_1$ перпендикулярно оси второго порядка b (т. е. $\parallel a$).

В спектрах имеется также широкая полоса с максимумом в области 2.3—2.4 эВ с той же поляризацией. Аналогичная полоса, как было указано выше, присутствует и в спектрах β - ET_2I_3 (рис. 1, a , кривая 3), только там она перекрывается с полосой I_3^- . Эта полоса обусловлена, по-видимому, вторым электронным внутримолекулярным переходом, поляризованным вдоль длинной оси молекулы ET^+ . В отличие от кристаллов ET_2I_3 в k - $ET_2Cu(SCN)_2$ в исследованном интервале частот полоса аниона $(Cu(SCN)_2^-)$ не наблюдается.

Таким образом, в спектрах отражения кристаллов α -, β - ET_2I_3 и k - $ET_2Cu(SCN)_2$ идентифицированы полосы, обусловленные электронными внутримолекулярными переходами в катионах ET^+ и анионах I_3^- (в ET_2I_3). Наблюдаемые особенности спектров — давидовское расщепление, поляризация полос и возможное экситон-фотонное взаимодействие — указывают на коллективный характер этих возбуждений.

Авторы благодарят Е. Э. Лаухину за синтез кристаллов $(ET)_2I_3$, Н. Д. Куц за синтез кристаллов k - $(ET)_2Cu(SCN)_2$, Р. П. Шибаеву за предоставление необходимых рентгеноструктурных данных и полезные обсуждения результатов работы, А. И. Гутмана за совместную разработку низкотемпературной приставки к юстировочному столику и обсуждение результатов.

Список литературы

- [1] Iida I. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1969. V. 42. N 1. P. 71—74; N 3. P. 637—643.
- [2] Vlasova R. M., Gutman A. I., Rosentein L. D., Kartenko N. F. // Phys. St. Sol. (b). 1971. V. 47. N 2. P. 435—441.
- [3] Власова Р. М., Гутман А. И., Картенко Н. Ф., Розенштейн Л. Д., Агроскин Л. С., Папаян Г. В., Раутиан Л. П., Шерле А. И. // ФТТ. 1975. Т. 17. № 12. С. 3529—3532.
- [4] Torrance J. B., Scott B. A., Kaufman F. B. // Sol. St. Comm. 1975. V. 17. N 11. P. 1369—1373.
- [5] Tanner D. B., Jacobsen C. S., Garito A. F., Heeger A. J. // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. N 8. P. 3381—3404.
- [6] Власова Р. М., Гутман А. И., Картенко Н. Ф., Раутиан Л. П., Розенштейн Л. Д., Сёмкин В. Н., Хурсандова С. М. // ФТТ. 1977. Т. 19. № 1. С. 305—307.
- [7] Tanaka J., Tanaka M., Ohno T., Takabe T., Annai H. // Annals of the N. Y. Academy of Science. 1978. V. 313. P. 256.

- [8] Jacobsen C. S., Tanner D. B., Bechgaard K. // *Phys. Rev. B.* 1983. V. 28. N 12. P. 7019—7032.
- [9] Давыдов А. С. // *УФН.* 1964. Т. 82. № 3. С. 393—448.
- [10] Броуде В. Л., Рамба Э. И., Шека Е. Ф. *Спектроскопия молекулярных кристаллов.* М., 1981. 248 с.
- [11] Vlasova R. M., Kapustin V. A., Semkin V. N., Sekretarczyc G., Agroskin L. S., Parayan G. V., Rautian L. P. // *Phys. St. Sol. (b).* 1984. V. 122. N 2. P. 549—557.
- [12] Ягубский Э. Б., Щеголев И. Ф., Лаухин В. Н., Кононович П. А., Кварцовник М. В., Зварыкина А. В., Буравов Л. И. // *Письма в ЖЭТФ.* 1984. Т. 33. № 1. С. 12—15.
- [13] Шибаева Р. П., Каминский В. Ф., Бельский В. К. // *Кристаллография.* 1984. Т. 29. № 6. С. 1089—1093.
- [14] Urayama H., Yamochi H., Saito G., Nozawa K., Sugano T., Kinoshina M., Sato S., Oshima K., Kawamoto A., Tanaka J. // *Chem. Lett.* 1988. P. 55—58.
- [15] Kinoshita N., Takahashi K., Murata K., Tokomoto M., Anzai H. // *Sol. St. Comm.* 1988. V. 65. N 5. P. 465—470.
- [16] Shibaeva R. P., Kaminskii V. F., Jagubskii E. B. // *Mol. Cryst. Lig. Cryst.* 1985. V. 119. N 1—4. P. 361—373.
- [17] Kaplunov M. G., Jagubskii E. B., Rosenberg L. P., Borod'ko Yu. G. // *Phys. St. Sol. (a).* 1985. V. 89. N 2. P. 509—516.
- [18] Gabes W., Stufkens D. J. // *Spectrochim Acta.* 1974. V. A30. P. 1835—1841.
- [19] Helberg H. W. // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1987. V. 91. P. 899—901.
- [20] Агроскин Л. С., Папаян Г. В. *Цитофотометрия.* Л., 1977. 295 с.
- [21] Kistenmacher T. J. // *Sol. St. Comm.* 1987. V. 63. N 11. P. 977—981.
- [22] Hayne Th., Weiser G. // *Phys. St. Sol. (b).* 1984. V. 123. N 1. P. 271—280.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
31 июля 1989 г.