

УДК 5.53:538.956

РЕЛАКСАЦИОННО-РЕЗОНАНСНЫЕ СВОЙСТВА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ОТКЛИКА ВОДЫ

© 2020 г. А. А. Волков¹, А. А. Васин^{1, *}, А. А. Волков мл.²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей физики имени А.М. Прохорова Российской академии наук, Москва, Россия
²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова”, Москва, Россия

*E-mail: alexcandreones@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.04.2020 г.

После доработки 29.04.2020 г.

Принята к публикации 27.05.2020 г.

Широкополосные терагерцовые-инфракрасные спектры поглощения жидкой воды описаны в рамках нестандартной для воды газо-твердотельной модели Френкеля, дополненной взаимопревращением молекул и ионов, предполагающей в жидкостях смешанное трансляционно-колебательное движение молекул. Рассчитаны времена удержания молекул воды гидратной и ионной оболочками.

DOI: 10.31857/S0367676520090392

ВВЕДЕНИЕ

В ряду специфических свойств жидкой воды центральное место занимает диэлектрический отклик – реакция среды на зондирующее электромагнитное излучение в форме частотных спектров коэффициентов поглощения и рефракции. В силу электромагнитной природы вещества этот отклик напрямую информирует о происходящих в веществе процессах. В отношении воды информация огромна, но, несмотря на десятилетия исследований, на молекулярном уровне она в полной мере не расшифрована [1].

В настоящей работе мы обращаемся к спектру поглощения воды как проблемному. На рис. 1 он представлен в диапазоне частот – 10^9 – 10^{14} Гц (от микроволнового до оптического диапазона) в форме спектра мнимой $\epsilon''(\omega)$ части диэлектрической проницаемости. В таком виде диэлектрические потери воды изучаются на протяжении десятилетий [2–12]. Результаты собирают в базы данных [13, 14].

Картину на рис. 1 формируют 4 полосы поглощения. На низких частотах доминирует полоса т.н. дебаевской релаксации, R_1 (Relaxation-1) с максимумом на частоте $\nu_D \sim 20$ ГГц при комнатной температуре. С этим поглощением связан нагрев воды под действием СВЧ-излучения (MW heating [15]). Эффект широко известен и используется для нагрева водосодержащих сред в бытовых и промышленных СВЧ печах [16].

Дебаевская релаксация дает большой вклад в статическую диэлектрическую проницаемость, ~90%. Высокое значение диэлектрической проницаемости ($\epsilon' \sim 80$ при комнатной температуре) считается ответственным за высокую растворяющую способность воды. Предполагается, что большое ϵ' эффективно понижает энергию ион-ионного взаимодействия.

цаемости ($\epsilon' \sim 80$ при комнатной температуре) считается ответственным за высокую растворяющую способность воды. Предполагается, что большое ϵ' эффективно понижает энергию ион-ионного взаимодействия.

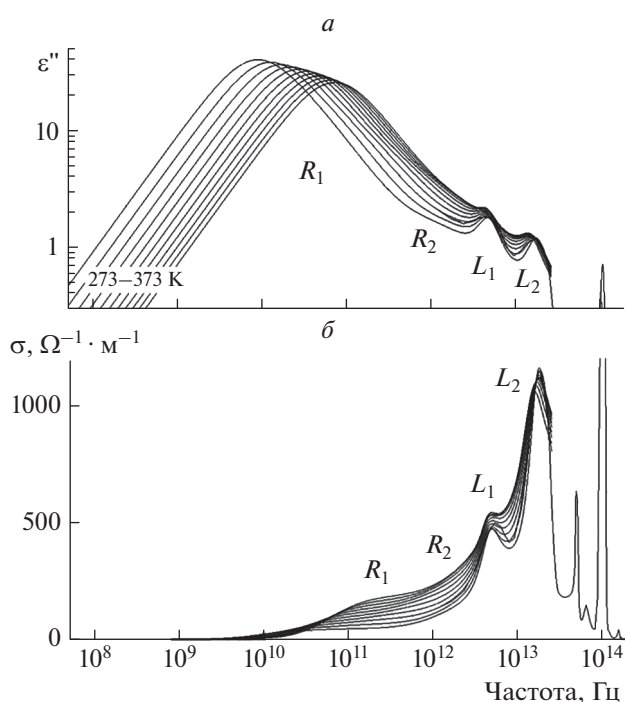


Рис. 1. Частотные спектры диэлектрических потерь жидкой воды (через 10 К, из базы данных [13, 14]) (а) – в традиционном представлении $\epsilon''(\omega)$ и (б) – в форме динамической проводимости $\sigma(\omega)$.

Со стороны высоких частот (в районе $\nu_2 \sim 0.6$ ТГц) к дебаевской релаксации прилегает слабая полоса поглощения R_2 (Relaxation-2). На рис. 1 она сливается с R_1 и практически не видна. Полоса R_2 пользуется вниманием исследователей как неотъемлемая деталь релаксации-1 [9, 10].

Релаксационные полосы R_1 и R_2 продолжают в высокочастотную область двумя пиками поглощения на частотах 5 и 18 ТГц. Оба пика – резонансные, L_1 и L_2 (Lorentzian-1 и Lorentzian-2), с одинаково сильным затуханием (с полушириной порядка собственной частоты пика). В спектрах они сильно перекрыты и, хотя составляют слитную пару, радикально различаются при протон-дейтронном замещении. Пик на частоте 5 ТГц к замещению не чувствителен. Пик на 18 ТГц вместе с высокочастотными ИК резонансами (на рис. 1 выше 18 ТГц они не видны) смещается вниз по частоте как корень из отношения масс протона и дейтрона (точнее, в 1.34 раза [18]).

Принято считать, что 5 ТГц пик как-то связан с трансляционными перемещениями молекул H_2O , а 18 ТГц пик – их либрациями (качаниями) [19]. Высокочастотные ИК резонансы интерпретируются как деформационные колебания индивидуальных молекул H_2O . В приведенной раскладке 5 ТГц пик разделяет в спектре поглощения внутримолекулярный и межмолекулярный отклики воды. Второй отклик малопонятен: в корне не ясно, каким образом молекулы воды, опутанные сеткой водородных связей, совершают трансляции. Считается, что для придания молекулам подвижности водородные связи с пикосекундными временами рвутся и восстанавливаются, что “молекулы непрерывно меняют своих соседей” [20]. В какой-то момент количество удерживающих связей уменьшается, и это делает молекулу способной к перемещению. Количество связей при таком подходе является важным объектом поиска. Сообщается как о достижении “мы получили среднее значение $1.74 \pm 2.1\%$ донорных и акцепторных связей на молекулу” [21]. Есть предложение рассматривать дебаевскую релаксацию как переход молекулы воды из угла в угол тетраэдра (H_2O)₅ (“a translation of a water molecule from an occupied to an unoccupied corner of the cube bounding the (H_2O)₅ tetrahedron” [22]). Еще рассматривается механизм, при котором диэлектрическая релаксация в воде осуществляется миграцией дефектов (локальных отклонений структуры от считающегося базовым тетраэдрического вида) сквозь сетку водородных связей. В этом случае реориентация молекулы происходит, “когда она наталкивается на подходящий дефект сетки” [9]. В конечном счете, основу всех моделей составляет взаимодействие неделимых молекул H_2O с сеткой водородных связей [17].

В [23, 24] мы развили подход, в котором понятие водородной связи не используется. Он основан на идее Френкеля о газо-твёрдотельном устройстве жидкостей, предполагающем комбинированное диффузно-колебательное перемещение молекул [25]. Воду мы представили как плотный газ, состоящий из атомов кислорода с закрепленными на них одним, двумя или тремя протонами. Другими словами, модельную среду мы наполнили частицами трех сортов H_2O , H_3O^+ и OH^- , а не одного, как принято, только молекулами H_2O . Молекулы и ионы в нашей модели совершают тепловое столкновительное движение, в результате которого обмениваются протонами и взаимопревращаются. За времена в масштабе 1–100 пикосекунд каждая молекула становится ионом, а ион – нейтральной молекулой.

Мгновенно среда представляет собой ансамбль дипольных (нейтральных H_2O) и заряженных (H_3O^+ и OH^-) частиц. В результате соударений и протонного обмена положительный и отрицательный заряды хаотически (диффузно) перемещаются в объеме с собственной степенью свободы, то есть перемещаются надмолекулярно. Считаем, что биполярная диффузия зарядов осуществляется в режиме, описанном в [26], и проявляется в диэлектрических спектрах в форме дебаевской релаксации.

Диффузия зарядов происходит в условиях экранировки оболочкой из поляризованных молекул H_2O и облаком ближайших ионов противоположного знака. Предположительно, дисперсионные области R_1 , R_2 и L_1 в диэлектрических спектрах воды отражают процессы формирования гидратных оболочек и ионных облаков. Ниже мы проверим эту гипотезу путем модельной обработки диэлектрических спектров воды с применением модели, разработанной нами ранее для описания диэлектрического отклика суперионных проводников [27].

МОДЕЛЬ

Для воды как классического диэлектрика описание электродинамики традиционно проводится на языке диэлектрической проницаемости. В представлении диэлектрических потерь через $\epsilon''(\omega)$ дебаевская релаксация R_1 выражена столь ярко, что другие особенности отклика кажутся несущественными. С первых шагов ее изучения, век назад, ее связали с вращением молекулярных диполей. С годами вращательная модель усложнилась, но удовлетворительного понимания динамики воды так и не дала: “the molecular interpretation of the Debye relaxation still remains vague” [22]. Проблема дебаевской релаксации в жидкой воде и в наши дни остается открытой, “puzzling” [28].

Давно известно, что за дебаевской релаксацией, могут скрываться механизмы, отличные от ориентационного [29]. В [23] релаксационный отклик воды мы интерпретировали как диффузное перемещение заряженной частицы в параболическом потенциале. В данном случае заряженной частицей создается ток, и его описание более удобно в терминах проводимости $\sigma(\omega)$. Язык проводимости не принят для описания свойств воды, но, на самом деле, ϵ - и σ -представления эквивалентны [30]. Спектр $\sigma(\omega)$ получается умножением $\epsilon''(\omega)$ на частоту: $\sigma(\omega) = \omega \epsilon_0 \epsilon''(\omega)$, где ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума. Умножение сильно упрощает работу с широкодиапазонными по частоте спектрами. Оно увеличивает вес высокочастотной, резонансной, части спектра и делает ее наблюдаемой наравне с более низкочастотной, релаксационной.

На рис. 1б диэлектрические спектры воды представлены проводимостью $\sigma(\omega)$. Считая, что спектры $\sigma(\omega)$ отражают трансляционную диффузию заряженных частиц, в [24] мы поставили полосам поглощения R_1 , R_2 и L_1 в соответствие частотный каскад диффузий D_0 , D_1 , D_2 с длинами диффузии L , l , λ и характерными временами t_0 , t_1 и t_2 . Физический смысл каскада определили как последовательное по мере увеличения времени наблюдения за диффузией (по мере понижения частоты) обрастание диффундирующей частицы экранирующими оболочками – гидратной оболочкой и ионными окружением. В таких условиях трансляционное перемещение частиц тормозится задержками в квазилокализованных состояниях. Движение носит диффузно-колебательный характер, о котором писал Френкель [25].

Динамика этого типа смоделирована нами в приложении к суперионным проводникам в [27]. Следуя Такаги [32], мы распространили метод Онзагера [33] на случай проводящих материалов, включив в число равновесных состояний, помимо $x = \text{const}$, состояние свободно движущейся частицы $\dot{x} = \text{const}$. Для проводимости такая модель дает

$$\sigma(\omega) = \omega_p^2 \gamma / \epsilon_0 (\omega^2 \tau_R a + b) / (\omega^2 a^2 + b^2), \quad (1)$$

где $a = \gamma(1 + \gamma \tau_R)$, $b = \gamma \tau_R (\omega_0^2 - \omega^2) + \gamma^2 - \omega_0^2$, $\omega_p = \sqrt{N_i q^2 / (\epsilon_0 m)}$ – плазменная частота, N_i – концентрация заряженных частиц, q – заряд и m – масса частицы, ω_0 – круговая частота колебаний частицы в локализованном состоянии, τ_R – время локализации, γ – частота столкновений, $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-1}$ – диэлектрическая проницаемость вакуума. При $\tau_R = 0$ формула (1) описывают отклик Друде свободно проводящих частиц, а в пределе $\tau_R \rightarrow \infty$ – отклик гармонического осциллятора с затуханием. Изменение временного

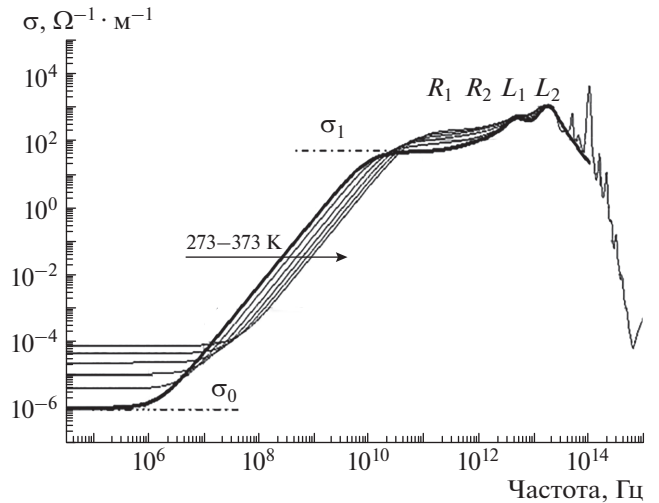


Рис. 2. Динамическая проводимость воды $\sigma(\omega)$ в двойном логарифмическом масштабе (те же графики, что на рис. 1б (через 20 К), дополненные на низких частотах данными работы [34]). Толстая линия – расчет по формуле (1) для температуры 273 К.

параметра τ_R позволяет непрерывно следить за сменой режима движения частицы с колебательного на диффузионный.

Мы применили модель суперионной проводимости к описанию спектра поглощения воды. Формула (1) подбором параметров подгонялась к панорамному спектру проводимости, представленному на рис. 2. Подгонка проводилась в два этапа для двух полюсов проводимости σ_0 и σ_1 (отмечены штрихпунктиром).

Ранее, в [24] полки σ_0 и σ_1 были связаны нами с молекулярной динамикой воды, зондируемой в двух режимах трансляционного перемещения иона – находящегося в гидратной оболочке (с откликом в форме σ_1) и в двойной ион-гидратной оболочке (с откликом в форме σ_0). При таком подходе динамику среды составляют два диффузионных процесса, в каждом из которых трансляционное перемещение иона сопровождается его задержками в локализованных состояниях – колебаниями внутри гидратной оболочки (с временем локализации τ_1) и колебаниями его же гидратированного внутри ионной оболочки (с временем локализации τ_0). Времена локализации τ_1 и τ_0 различаются на несколько порядков. Сильно различаются и определяемые ими проводимости σ_1 и σ_0 , наблюдаемые на, соответственно, высоких ($>10^{10}$ Гц) и низких частотах ($<10^7$ Гц): $\sigma_1 \approx 80 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ и $\sigma_0 \approx 5 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ [23, 24].

За отклики частиц, находящихся в локализованных состояниях с временами жизни τ_1 и τ_0 , мы приняли полосы поглощения L_1 и R_1 на частотах, соот-

Таблица 1. Параметры динамики ионов, окруженных гидратной и гидратной + ионной оболочками, согласно модели (1). Время $\tau_D = \gamma/\omega_0^2$ – характерное время переторможенного осциллятора, близкое по смыслу времени дебаевской релаксации при общепринятом описании [2–12]

Гидратная оболочка	$T, \text{ К}$	273	373	Гидратная + ионная оболочка	$T, \text{ К}$	273	373
	$\omega_0, \text{ ТГц}$	33	35		$\omega_0, \text{ ТГц}$	1.3	2.0
	$\gamma, \text{ ТГц}$	31	55		$\gamma, \text{ ТГц}$	30	31
	$\tau_R, \text{ пс}$	0.29	0.06		$\tau_R, \text{ пс}$	$6.4 \cdot 10^8$	$6.2 \cdot 10^6$
	$\sigma_1, \Omega^{-1} \cdot \text{ м}^{-1}$	44	200		$\tau_D, \text{ пс}$	17.5	8.0

ветственно 5 и 0.2 ТГц. Полоса L_1 выглядит как пик, переходящий на низких частотах ($<10^{11}$ Гц) в полку проводимости σ_1 . Полоса R_1 – дебаевская релаксация в форме переторможенного осциллятора с плоским максимумом σ_1 (традиционно передаваемая дебаевским релаксатором с временем релаксации при комнатной температуре $\tau_D = 8.3$ пс [22]). Контур R_1 переходит на низких частотах ($<10^7$ Гц) в полку проводимости σ_0 . Полный спектр складывается из двух слагаемых вида (1) (индексы 1 и 2 для простоты не используются) передающих колебательно-диффузионные переходы $L_1 \rightarrow \sigma_1$ и $R_1 \rightarrow \sigma_0$. На этот спектр накладываются полосы поглощения R_2 и L_2 , вторичные по важности, обусловленные перестройкой протонной подсистемы. Для учета полос R_2 и L_2 мы добавили в спектр два слабо зависящих от температуры лоренциана вида

$$\sigma = \varepsilon_0 \Delta \varepsilon(0) \omega_0^2 \omega^2 \gamma / \left[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma^2 \right] \quad (2)$$

с одинаковыми диэлектрическими вкладами $\Delta \varepsilon(0)_{R_2, L_2} = 1 \pm 0.3$, частотами $\nu_{R_2} = 2.5 \pm 0.5$ и $\nu_{L_2} = 18 \pm 1$ ТГц и затуханиями $\gamma_{R_2} = 7 \pm 1$ и $\gamma_{L_2} = 15 \pm 1$ ТГц (частоты и затухания в формуле (2) умножаются на 2π).

Расчетный график для температуры 273 К (толстая линия на рис. 2) с графической точностью передает экспериментальный спектр. Подгоночные параметры модели для крайних температур 273 и 373 К приведены в табл. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ

1. Первостепенно важным считаем сам факт воспроизведения моделью сложной дисперсионной картины. Количественное согласие расчетных кривых с экспериментальными спектрами из базы данных подтверждает предположение о совершенном молекулами воды одновременно колебательного и трансляционного движения. По причине смешанного характера движения временные параметры модели ω_0 , τ_R и γ трудно сопоставимы с аналогичными по написанию литературными параметрами, полученными исключительно в рамках

аддитивных моделей (с использованием аддитивного описания полос поглощения R_1 , R_2 , L_1 и L_2 с независимыми параметрами [2–12]).

Обычно спектральный анализ полос R_1 и R_2 проводится в представлении их куполообразным спектром $\varepsilon''(\omega)$ с единственным временным параметром – временем релаксации τ (рис. 1а). Частоте $\omega \sim 1/\tau$ соответствует максимум ε'' . Выше максимума по частоте представление диэлектрических спектров функцией $\varepsilon''(\omega)$ в дебаевской форме, когда $\varepsilon''(\omega) \sim 1/\omega$, не корректно: интеграл проводимости $\sigma(\omega) = \omega \varepsilon_0 \varepsilon''(\omega) = \text{const}$ по частоте расходится, что не отвечает соотношениям Крамерса–Кронига [30]. В нашей модели этот недостаток исключен заменой релаксационной формы описания полос R_1 , R_2 на осцилляторную. Полосы R_1 , R_2 передаются переторможенными лоренцианами с временными параметрами ω_0 и γ , тесно связанными с новой для воды временной характеристикой τ_R .

2. Переход к проводимости подразумевает трансляционное перемещение зарядов. Появляются фундаментально новые для воды вопросы относительно происхождения зарядов, их концентрации, подвижности и времени жизни.

Из сравнения графиков на рис. 1а, 1б видно, как радикально изменяется форма спектра при переходе к новому представлению. Мощная релаксационная полоса на рис. 1а, накрывающая два слабых пика, на рис. 1б становится постаментом этих пиков, многократно увеличенных по интенсивности. Перекрытие контуров свидетельствует о сильном взаимодействии механизмов дебаевской релаксации и пиков ИК поглощения. Первая отражает трансляционное перемещение частиц, а вторые – локализованные осцилляции. Задачей моделирования – разделение контуров и нахождение времен пребывания молекул в трансляционном диффузном и локализованном колебательном состояниях.

3. При сильном затухании $\gamma > 2\omega_0$ выражение (1) сводится к разности двух древеских релаксаторов. Принципиальное значение имеет сама возможность аналитически выразить проводимость $\sigma(\omega)$ (а не $\varepsilon''(\omega)$, как принято, в релаксационной

форме. Это свидетельствует о присутствии в динамике проводящей системы эффектов экранирования. На микроскопическом уровне экранирование соответствует тому, что в системе подвижных кулоновски взаимодействующих частиц перемещение выделенной частицы с необходимостью сопровождается обратным по направлению током других частиц того же знака, стремящихся восстановить нарушенную зарядовую плотность. Динамические свойства такой системы определяются не только зарядом и инерцией одной частицы, как в друдевском случае, но и свойствами экранирующего облака.

4. В литературе уже отмечалась особая раздельная роль частоты $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$ ($3 \cdot 10^{13} \text{ Гц}$) [35]. Из рис. 2 видно, что, действительно, моды R_1 , R_2 , L_1 и L_2 , лежащие ниже $3 \cdot 10^{13} \text{ Гц}$, всецело определяют контур спектра поглощения воды. Узкие ИК резонансы, расположенные на спадающем правом краю спектра поглощения, лишь придают контуру изрезанность. С позиций газотвердотельной модели интенсивный полярный ИК спектр воды представляет собой фоновый спектр протон-кислородной решетки. ИК спектры воды и льда практически одинаковы [36] и подобны спектрам ионного кристалла [37].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность полноценного описания диэлектрического отклика воды с позиций газотвердотельной модели Френкеля в противовес принятой модели переориентации диполей в сетке водородных связей. Методом подгонки параметров модели под эксперимент найдены времена локализации молекул воды в гидратной и ионной оболочках. Полученные параметры могут составить базу для дальнейших теоретических работ.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (проект № 19-02-00446-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Guillot B., Guissani Y. // J. Chem. Phys. 2001. V. 114. № 15. P. 6720.
2. Hasted J.B. // In Water: a comprehensive treatise. V. 1. Ed. Franks F. N.Y.: Plenum Press, 1972. P. 255.
3. von Hippel A. // IEEE Trans. Electr. Insul. 1988. V. 23. P. 801.
4. Kaatz U. // J. Chem. Eng. Data. 1989. V. 34. P. 371.
5. Fukasawa T., Sato T., Watanabe J. et al. // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 95. Art. № 197802.
6. Yada H., Nagai M., Tanaka K. // Chem. Phys. Lett. 2009. V. 473. P. 279.
7. Møller U., Cooke D.G., Tanaka K. et al. // J. Opt. Soc. Am. B. 2009. V. 26. № 9. P. A113.
8. Sega M., Schroder C. // J. Phys. Chem. A. 2015. V. 119. P. 1539.
9. Popov I., Ben Ishai P., Khamzin A. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. V. 18. № 20. Art. № 13941.
10. Hansen J.S., Kisliuk A., Sokolov A.P., Gainaru C. // Phys. Rev. Lett. 2016. V. 116. Art. № 237601.
11. Arbe A., de Molina P.M., Alvarez F. et al. // Phys. Rev. Lett. 2016. V. 117. Art. № 185501.
12. Lunkenheimer P., Emmert S., Gulich R. et al. // Phys. Rev. E. 2017. V. 96. Art. № 062607.
13. Ellison W.J. // J. Phys. Chem. 2007. V. 36. P. 1.
14. Querry M.R., Wieliczka D.M., Segelstein D.J. // Handbook of optical constants of solids. Ed. Palik E.D. N.Y.: Acad. Press, 1991. P. 1059.
15. Huang W., Richert R. // J. Phys. Chem. B. 2008. V. 112. Art. № 9909.
16. Gabriel C., Gabriel S., Grant E.H. et al. // Chem. Soc. Rev. 1998. V. 27. P. 213.
17. Brini E., Fennell C.J., Fernandez-Serra M. et al. // Chem. Rev. 2017. V. 117. Art. № 12385.
18. Max J.-J., Chapados C. // J. Chem. Phys. 2011. V. 134. Art. № 164502.
19. Sharma M., Resta R., Car R. // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 95. Art. № 187401.
20. Маленков Г.Г. // ЖСХ. 2006. Т. 47. С. S5.
21. Niskanen J., Fondella M., Sahlec C.J. // PNAS. 2019. V. 116. № 10. P. 4058.
22. Agmon N. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 1072.
23. Volkov A.A., Artemov V.G., Pronin A.V. // Eur. Phys. Lett. 2014. V. 106. Art. № 46004.
24. Volkov A.A., Artemov V.G., Volkov A.A. Jr., Sysoev N.N. // J. Mol. Liq. 2017. V. 248. P. 564.
25. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука. 1975. 592 с.
26. Stepisnik J., Mohoric A., Sersa I. // arXiv: 1010.1175v1. 2010.
27. Волков А.А., Козлов Г.В., Лебедев С.П., Ракитин А.С. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 2. С. 329.
28. Hansen J.S., Kisliuk A., Sokolov A.P., Gainaru C. // Phys. Rev. Lett. 2016. V. 116. Art. № 237601.
29. Поул Р., Эйринг Г. // УФН. 1945. Т. 27. № 2. С. 265.
30. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 8. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1992. 661 с.
31. Саламон М.Б. Физика суперионных проводников. Рига: Зинатне, 1982. 315 с.
32. Takagi Y. // J. Phys. Soc. Jap. 1979. V. 47. № 2. P. 567.
33. Onsager L. // Phys. Rev. 1931. V. 37. № 4. P. 405.
34. Light T.S., Licht S., Bevilacqua A.C., Morash K.R. // Electrochem. Solid-State Lett. 2005. V. 8. P. E16.
35. Heyden M., Sun J., Funkner S., Mathias G. et al. // PNAS 2010. V. 107. № 27. Art. № 12068.
36. Marechal Y. // J. Mol. Struct. 2011. V. 1004. P. 146.
37. Peng Z., Yang L., Hui Y. et al. // Chin. Phys. B. 2014. V. 23. № 2. Art. № 026103.