

УДК 539.213

## НЕУПРУГОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА НА ФРАКТАЛЬНЫХ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ МОДАХ В ПОЛИМЕРАХ

В. А. Багрянский, В. К. Малиновский, В. Н. Новиков, Л. М. Пуцаева,  
А. П. Соколов

Методом низкочастотного неупругого рассеяния света исследована фрактальная структура полимеров полиметилметакрилата и полистирола, а также олигомера метилметакрилата. В рамках фрактонного описания локализованных колебаний в этих материалах определена фрактонная или спектральная размерность  $d$ . Найдена характерная частота колебаний, при которой происходит переход от фрактонного к фононному режиму, и сделана оценка размера фрактальных областей.

Проведенные в последние годы исследования показали, что низкочастотное неупругое рассеяние света в аморфных и стеклообразных материалах несет информацию об особенностях их строения на масштабах в несколько межатомных расстояний. Было обнаружено, что в неупорядоченных твердых телах спектр рассеянного света в области частот  $\omega \sim 10 \div 100 \text{ см}^{-1}$  имеет универсальную особенность — так называемый низкочастотный или бозонный пик [1]. Его положение в спектре определяется радиусом корреляции структуры [2-4], а форма — универсальная во всех низкомолекулярных стеклообразных материалах [3-5].

Ситуация оказалась иной в аморфных полимерах. Низкочастотный спектр рассеянного света в этих материалах представляет собой широкое бесструктурное «плато» [6]. Мы покажем, что эта особенность спектра связана с фрактальностью структуры полимера на малых масштабах, и по спектральной форме «плато» определим ряд фрактальных параметров в полистироле (ПС), полиметилметакрилате (ПММА), а также олигомере метилметакрилата (олиго-ММА).

Фрактальные системы вызывают в последнее время повышенный интерес к физике неупорядоченных систем, так как они возникают в большинстве моделей случайного роста [7, 8]. Наряду с полимерами [9] к ним принадлежат перколяционные кластеры [10], коллоидные агрегаты [11-13], пористые материалы [14-17] и т. д. Основными свойствами фрактального объекта являются масштабное подобие и пониженная размерность, так что его масса растет с радиусом как

$$M \propto R^D, \quad (1)$$

где  $D$  — фрактальная размерность.

Колебательные возбуждения на фрактале называются фрактонами [18]. Фрактонные колебательные возбуждения локализованы из-за фрактальной геометрии среды. Их надо отличать от локальных фононов, которые локализованы в андерсоновском смысле из-за рассеяния колебаний на статических несовершенствах решетки. Для достаточно больших длин волн колебательные возбуждения в любой среде должны вести себя как обычные фононы. Локализация колебаний и фрактальность геометрии проявляются только на малых масштабах. Для разделения этих двух

режимов вводится характерная длина  $L$ : колебательные возбуждения с длинами волн  $\lambda \geq L$  — это обычные фононы, а с  $\lambda \leq L$  фрактоны или локальные фононы в зависимости от того, является ли геометрия фрактальной или евклидовой. Последняя — частный случай первой, так что фрактонное описание на малых масштабах является более общим. Частоту колебаний, соответствующую длине волны  $\lambda \sim L$ , обозначим  $\omega_0$ . Это характерная частота перехода от фрактонного к фононному режиму.

Важной характеристикой фрактального объекта является спектральная или фрактонная размерность  $d$ . Она определяет плотность колебательных состояний  $g(\omega)$  [18]

$$g(\omega) \propto \omega^{d-1} \quad (2)$$

и их длину локализации  $l_\omega$  [18]

$$l_\omega \propto \omega^{-d/D}. \quad (3)$$

Скейлинговая форма соотношений (2), (3) является следствием масштабной инвариантности фрактальных объектов. Кроме того, с  $d$  связана скорость классической диффузии [19] и диффузионно-контролируемых химических реакций на фрактале [20]. Теоретический расчет  $d$  имеется лишь для небольшого числа модельных систем. Так, для идеальных линейных полимеров с невзаимодействующими цепями  $d=1$  [18]. Для перколяционных систем  $d$  имеет универсальное значение  $4/3$  [21, 22].

Экспериментальное определение  $d$  проводилось различными методами. В [23] для этого использовалась кинетика спин-решеточной релаксации ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в макромолекулах (белках). Авторы [23], однако, не приняли во внимание масштабную зависимость силовых констант взаимодействия между составляющими макромолекул, которая определяется спектральной размерностью, и использовали вместо нее фрактальную размерность. Таким образом, там, где в [23] речь идет о плотности колебательных состояний, нужно  $D$  заменить на  $d$ ; в результате для исследованного в [23] белка  $d=1.65$ . Недавно было показано, что спектральная зависимость интенсивности низкочастотного комбинационного рассеяния света (КРС) на фрактонных колебаниях также определяется спектральной размерностью  $d$  [24, 25]. В [24] по спектрам КРС в диапазоне  $10\text{--}30\text{ см}^{-1}$  была найдена  $d$  в силикагеле. В зависимости от недостаточно определенного значения фрактальной размерности  $d$  заключена в интервале  $1.11\text{--}1.43$ . В [25] изучено КРС на фрактальных колебательных модах, локализованных на поверхностях коллоидного металлического  $\text{Na}$  в  $\text{NaCl}$ . Здесь  $d=1.21\text{--}1.45$ . В этих работах, а также в [26], где изучалось суперионное стекло, определена частота  $\omega_0$ , на которой происходит переход от фрактонного к фононному режимам, и сделана оценка размера фрактала.

В настоящей работе с помощью метода низкочастотного КРС определена спектральная размерность в высокомолекулярных стеклах: ПС, ПММА, олиго-ММА. Исследована зависимость  $d$  от растяжения образца. По излому на частотной зависимости интенсивности КРС определена характерная частота колебаний  $\omega_0$ , на которой происходит переход от фрактонного к фононному режиму, и сделана оценка размера фрактальных областей в ПС, ПММА и олиго-ММА.

Структура работы следующая. В разделе 1 приведены основные формулы, связывающие частотную зависимость интенсивности рассеянного света со спектральной и фрактальной размерностями. В разделе 2 описаны методика эксперимента и результаты измерений. В разделе 3 проводится обсуждение полученных результатов и формулируются основные результаты и выводы.

# 1. Теория неупругого рассеяния света на фракталах

Согласно Шукеру и Гамону [27], интенсивность рассеяния света в неупорядоченной среде описывается формулой

$$I_{ij}(\omega) \propto \frac{1}{\omega} C_{ij}(\omega) g(\omega) (n(\omega) + 1). \quad (4)$$

Здесь  $g(\omega)$  — плотность колебательных состояний;  $n(\omega) + 1$  — бозевский фактор для стоксовой компоненты тензора рассеяния света;  $C_{ij}(\omega)$  — квадрат матричного элемента взаимодействия света с упругими колебаниями. Это взаимодействие описывается, как известно, вариациями тензора диэлектрической проницаемости

$$\delta\chi_i(\omega, \mathbf{r}) = P_{ij} e_j(\omega, \mathbf{r}), \quad (5)$$

где  $P_{ij} = \text{const}$  — упругооптические константы;  $e_j(\omega, \mathbf{r})$  — тензор упругих напряжений. В [24] для расчета частотной зависимости  $C_{ij}(\omega)$  использовалась релаксационная теория Александера и др. [23], в которой предполагается экспоненциальная локализация фрактонных мод

$$\psi(l) = l_{\omega}^{-D/2} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{l}{l_{\omega}}\right)^{\delta}\right), \quad (6)$$

где  $\psi$  — нормированная волновая функция фрактонной моды;  $l$  — расстояние от точки  $\mathbf{r}$  до фрактона;  $l_{\omega}$  — длина локализации (3);  $\delta$  — геометрический фактор. Он учитывает, что экспоненциальное спадание на фрактале несколько искажается в реальном пространстве. Вообще говоря,  $1 \leq \delta \leq d_{\Phi}$ , где  $d_{\Phi}$  определяется равенством  $l_0 \propto R^{d_{\Phi}}$ ,  $l_0$  — кратчайший путь на фрактале между двумя точками, разделенными евклидовским расстоянием  $R$ . Параметр  $\delta$  точно неизвестен. Как и в [24], в численных оценках мы положим его равным евклидовскому значению,  $\delta = 1$ . Поскольку тензор упругих напряжений  $e_j$  пропорционален градиенту смещений, имеем

$$C_{ij}(\omega) \propto l_{\omega}^{-2\delta}. \quad (7)$$

Подставляя в (4)  $l_{\omega}$  и  $g(\omega)$  из (2), (3), находим частотную зависимость интенсивности рассеяния света на фракталах, впервые полученную в этой модели в [24]

$$I_{ij}(\omega) \propto \omega^{\mu} (n(\omega) + 1), \quad (8)$$

$$\mu = d(1 + 2\delta/D) - 2. \quad (9)$$

В случае, когда колебательными возбуждениями являются фононы ( $d=D=3$ ),  $\mu=3$ . Это совпадает с результатом модели Мартина и Бренига [29], где  $C_{ij}(\omega) \propto \omega^2$  и  $g(\omega) \propto \omega^2$ . Формулы (8) и (9) мы будем использовать в дальнейшем для интерпретации экспериментальных результатов по низкочастотному КРС и определения спектральной размерности  $d$ .

## 2. Методика и результаты измерений

Измерение спектров КРС проводилось в геометрии 90°-ного рассеяния на двойном монохроматоре ДФС-24 при спектральной ширине щелей  $1.5 \text{ см}^{-1}$  и длине волны возбуждающего света 676 нм. Исследовалось рассеяние с поляризациями ( $\perp\perp$ ) и ( $\parallel\perp$ ), когда вектор поля возбуждающей волны перпендикулярен либо параллелен, а рассеянной — перпендикулярен плоскости рассеяния. Измеренный в эксперименте спектр нормировался с учетом спектральной функции прибора, частотного фактора рассеяния и температурного фактора  $n(\omega) + 1$ . Управление экспериментом, сбор и последующая обработка результатов проводились с исполь-

зованием системы автоматизации типа микроКАМАКлаб [30]. Образцы из промышленных ПММА и ПС были приготовлены в виде параллелепипедов с полированными гранями и помещались в криостат. Олиго-ММА получали полимеризацией в растворе в присутствии каталитического передатчика цепи на мономер — кобальтового комплекса гематопорфирина [31]. Контроль методом ЯМР [32] показал, что в результате такого

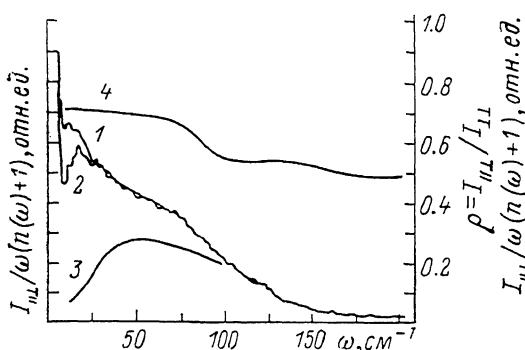


Рис. 1. Низкочастотные спектры комбинационного рассеяния света в ПММА при  $T=300$  (1),  $100$  К (2), спектр стеклообразного глицерина при  $T=130$  К (3) и спектральная зависимость степени депolarизации (4).

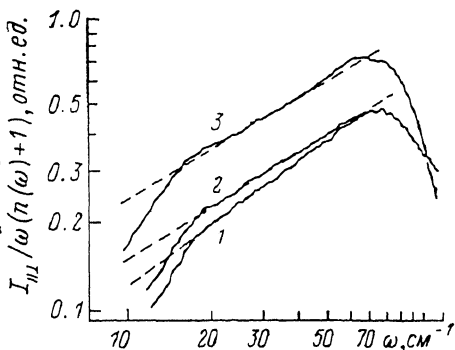


Рис. 2. Низкочастотные спектры рассеяния света при  $T=100$  К.

1 — контрольный ПММА, 2 — растянутый ПММА, 3 — ПС.

синтеза нами была получена смесь цепей с молекулярными массами в интервале  $200-700$ . Спектр КРС олиго-ММА измерялся при  $T=100$  К, для этого образец был помещен в отпаянную кварцевую ампулу. Спектры ПММА и ПС измерялись при  $T=300$  и  $100$  К. Температуру образцов определяли по соотношению стоксовой и антистоксовой компонент спектра и контролировали термпарой. Вытягивание образцов ПММА проводилось при температуре  $100^\circ\text{C}$ . Относительное удлинение равнялось  $4.8$ .

На рис. 1 приведен типичный низкочастотный спектр КРС ПММА. Изменение температуры образца приводит к изменению спектра в области  $\omega \leq 20$   $\text{cm}^{-1}$ . Оно возникает благодаря аномальной температурной зависимости квазиупругого рассеяния света, обнаруженного в спектрах всех аморфных материалов [1]. Остальная часть спектра (при  $T=100$  К — это область  $\omega \geq 15$   $\text{cm}^{-1}$ ) связана с рассеянием света первого порядка. В отличие от характерного для спектров КРС низкомолекулярных аморфных материалов бозонного пика в спектрах изучаемых здесь аморфных полимеров обнаруживается широкое  $\sim 100$   $\text{cm}^{-1}$  плато. Его степень депolarизации слабо зависит от частоты и равна  $\rho = I_{||}/I_{\perp} \approx 0.7$  (рис. 1).

На рис. 2 низкочастотный спектр образцов ПММА и ПС приведен в координатах  $\ln/\ln$ . Видно, что в широкой области частот ( $15$   $\text{cm}^{-1} \leq \omega \leq 80$   $\text{cm}^{-1}$ )  $I/\omega(n(\omega)+1) \propto \omega^\mu$  в согласии с (8). При этом значение  $\mu$  оказывается зависящим от предыстории образца. В частности, упомянутое выше вытягивание образца приводит к изменению наклона от  $\mu=0.78 \pm 0.04$  до  $\mu=0.68 \pm 0.04$  (рис. 2). В спектре ПС наклон еще меньше:  $\mu=0.65 \pm 0.03$  (рис. 3). В олиго-ММА  $\mu=0.68 \pm 0.15$ , что в пределах ошибки (ее большая величина обусловлена наличием в спектре значительного вклада фотолюминесценции) совпадает со значением  $\mu$  в образцах со значительно большей длиной молекулярной цепи. При частотах  $\omega \leq 15$   $\text{cm}^{-1}$  в при-

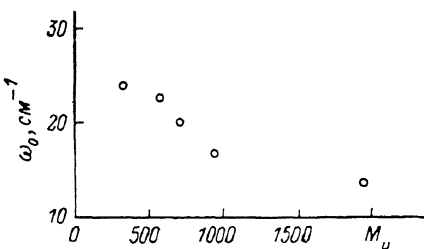


Рис. 3. Зависимость  $\mu$  от молекулярного веса ПС (данные из [6]).

веденных спектрах (рис. 2) наклон возрастает и достигает  $\mu \approx 1.5 \div 2.0$ . Значительное отличие в положении точки перегиба наблюдается лишь для олигомера, здесь наклон начинает возрастать уже при  $\omega \approx 23 \text{ см}^{-1}$ .

### 3. Обсуждение

Полученные нами результаты показывают, что низкочастотные спектры КРС в ПММА, олиго-ММА и ПС хорошо аппроксимируются степенной зависимостью при изменении частоты от 15 до 80  $\text{см}^{-1}$ , т. е. примерно в 5 раз (рис. 2, 3). Таким образом, в этом достаточно широком частотном интервале  $I(\omega)$  хорошо описывается формулой (8) для рассеяния света на фрактонах,  $I(\omega) \propto \omega^\mu$ . В тривиальном случае трехмерной сетки  $D=d=3$ ; при этом, согласно (9),  $\mu=3$ , что согласуется с низкочастотными спектрами низкомолекулярных аморфных материалов [1-4].

Известно [18, 33], что для идеального разупорядоченного линейного полимера  $D=2$  и  $d=1$ . Ряд экспериментальных методик позволил оценить фрактальную размерность в полимерах:  $D \approx 2.0 \div 2.2$  [33-35].

Подставляя это значение  $D$  в уравнение (9) и учитывая полученные методом КР результаты, можно определить спектральную размерность в исследованных образцах. Из уравнения (9) очевидно, что  $\mu$  в основном определяется  $d$  и слабо зависит от  $D$ . В данном случае отличие спектральной размерности от единицы характеризует отличие исследуемого полимера от идеального линейного, т. е. взаимодействие между цепями макромолекул полимера. Из полученных образцов максимальной спектральной размерностью  $d=1.4$  обладают образцы ПММА и олиго-ММА. При вытягивании ПММА спектральная размерность понижается до  $d \approx 1.35$ . Это можно интерпретировать как уменьшение взаимодействия между растянутыми витками спирали макромолекулы и между отдельными макромолекулами ПММА. Тот факт, что в олиго-ММА не происходит существенного изменения наклона  $\mu$ , свидетельствует о сохранении на прежнем уровне межмолекулярного взаимодействия при значительном сокращении длины молекулярной цепи.

Понижение спектральной размерности до  $d=1.31$  при переходе к ПС указывает на более слабую межмолекулярную связь в этом полимере. Действительно, наличие в ПММА полярных эфирных групп приводит к более сильному межцепному взаимодействию по сравнению с ПС, в котором боковыми группами являются неполярные бензолные кольца.

Высокое значение степени деполяризации  $\rho=0.7$  указывает на то, что поперечные колебательные моды дают значительно больший вклад в низкочастотную область спектра, чем продольные [1].

Изменение наклона частотной зависимости в области  $\omega < 15 \text{ см}^{-1}$  соответствует переходу от фрактонного режима колебаний к фононному. В диапазоне  $\omega=10 \div 15 \text{ см}^{-1}$   $\mu=2$ , что близко к значению  $\mu=3$ , характерному для обычных фононов (рис. 2, 3). Точка перегиба спектральной зависимости  $\omega_0$  позволяет оценить размер фрактальной области в полимере:  $L \approx v_t / \omega_0$ , где  $v_t$  — скорость звука для поперечных колебательных мод, дающих, как отмечалось выше, наибольший вклад в низкочастотный спектр. Для ПММА ( $v_t=1.22 \cdot 10^5 \text{ см/с}$ ) [36]  $L \approx 30 \text{ \AA}$  и не зависит от обработки образца. В ПС ( $v_t=1.12 \cdot 10^5 \text{ см/с}$  [37]) этот размер примерно такой же,  $L \approx 30 \text{ \AA}$ . В олиго-ММА  $L \approx 20 \text{ \AA}$ , т. е. при уменьшении молекулярной массы макромолекул до 200—700 (молекулярная масса ПММА  $(6.6 \pm 0.2) \cdot 10^4$ ) этот размер заметно уменьшился. Отметим, что в работе [6] приведена зависимость  $\omega_0$  от молекулярного веса в полистироле (рис. 3) —  $\omega_0$  значительно меняется при изменении  $M_w$  в диапазоне от 2000 до 500. Совокупность этих результатов хорошо объясняется в рамках предложенного описания низкочастотного спектра: уменьшение молекулярного веса и соответственно длины полимерной цепи должно приводить к уменьшению размера  $\mu$  фрактальной области.

Изменение частотной зависимости спектра при  $\omega > 80 \text{ см}^{-1}$ , по-видимому, обусловлено границей колебательного спектра (аналог дебаевской

границы в обычном фоновом спектре). Оценка показывает, что эта область частот соответствует колебаниям с  $\lambda \approx 5 \div 8 \text{ \AA}$ . Примерно таков размер звена полимерной цепи. Следовательно, нижней границей фрактальной структуры является звено молекулы.

Проведенный анализ экспериментальных результатов показывает, что низкочастотный спектр КРС в высокомолекулярных стеклах (ПММА, ПС и олиго-ММА) хорошо описывается в рамках представлений о фрактальных колебаниях. Полученные результаты позволили выявить отличие рассматриваемых полимеров от идеального линейного, выделить влияние одноосного удлинения и химического состава (ПММА—ПС) на структуру полимера. Тот факт, что отношение спектральной и фрактальной размерностей  $d/D < 1$ , должен приводить к отличию диффузионных процессов (например, переноса энергии) от обычного закона:  $\langle R^2 \rangle \propto t^{1/2}$ . В результате должны наблюдаться изменения кинетики передачи энергии возбуждения и химических реакций на масштабах и временах, сравнимых с размером фрактала  $L$  или со временем переноса возбуждения на расстояния  $\leq L$ .

Как показали работы последних лет, метод низкочастотного КРС весьма эффективен для исследования структуры стекол, аморфных твердых тел и других неупорядоченных материалов на расстояниях, меньших нескольких сотен ангстрем. В неорганических стеклах с его помощью получена информация о радиусе и функции корреляции структуры  $[^{1-5}]$ , плотности фоновых состояний  $[^{38}]$ , размере микрокристаллов в матрице стекла  $[^{39, 40}]$ . В спектрах изученных нами полимеров низкочастотный пик отсутствует в столь явном виде, как в неорганических стеклах. Это связано с фрактальностью структуры полимеров и низким значением спектральной размерности. Данные низкочастотного КРС, полученные в настоящей работе, позволили нам вычислить (в рамках релаксационной теории Александра и др.  $[^{28}]$ ) спектральную размерность  $d$  в ПС, ПММА и олиго-ММА. По характерному излому в спектре КРС найдена также частота колебаний  $\omega_0$ , при которой происходит переход от фрактонного к фоновому режиму. Эта граничная частота связана с размером фрактальных областей  $L$ , что позволило нам получить оценку  $L$ .

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Jäckle J. In: Amorphous solids: low-temperature properties. N. Y.: Springer, 1981, p. 136—168.
- [2] Nemanich R. J. Phys. Rev. B, 1977, vol. 16, N 4, p. 1655—1665.
- [3] Malinovsky V. K., Sokolov A. P. Sol. St. Commun., 1986, vol. 57, N 9, p. 757—761.
- [4] Malinovsky V. K., Novikov V. N., Sokolov A. P. J. Non-Cryst. Sol., 1987, vol. 90, N 1—3, p. 485—488.
- [5] Malinovsky V. K., Novikov V. N., Sokolov A. P. Phys. Lett. A, 1987, vol. 123, N 1, p. 19—22.
- [6] Spells R. J., Shepherd I. W. J. Chem. Phys., 1977, vol. 66, N 3, p. 1427—1437.
- [7] Mandelbrot B. B. The fractal geometry of nature. San-Francisco: Freeman, 1982, 468с.
- [8] Смирнов Б. М. УФН, 1986, т. 149, № 2, с. 177—219.
- [9] Schaefer D. W., Keefer K. D. Phys. Rev. Lett., 1984, vol. 53, N 10, p. 1383—1386.
- [10] Orbach R. J. Stat. Phys., 1984, vol. 36, N 5/6, p. 735—748.
- [11] Schaefer D. W., Martin J. E., Wiltzius P., Carnell D. S. Phys. Rev. Lett., 1984, vol. 52, N 20, p. 2371—2374.
- [12] Dimon P. et al. Phys. Rev. Lett., 1986, vol. 57, N 4, p. 595—598.
- [13] Kjems J. K., Freltoft T., Richter D., Sinha S. K. Physica, 1986, vol. 136B, N 1, p. 285—295.
- [14] Date H. D., Schmidt P. W. Phys. Rev. Lett., 1986, vol. 53, N 4, p. 596—599.
- [15] Schaefer H. D., Keefer K. D. Phys. Rev. Lett., 1986, vol. 56, N 21, p. 2199—2202.
- [16] Wong P. Z., Howard J., Lin I. S. Phys. Rev. Lett., 1986, vol. 57, N 5, p. 637—640.
- [17] Milder D. F. R., Hall P. L. J. Phys. D., 1987, vol. 19, N 8, p. 1535—1545.
- [18] Alexander S., Orbach R. J. de Phys. Lett., 1982, vol. 43, N 3, p. L625—L629.
- [19] Alexander S., Entin-Wohlman O., Orbach R. Phys. Rev. B, 1986, vol. 33, N 10, p. 3935—3947.
- [20] Kumko P. W., Kopelman R. J. Phys. Chem., 1983, vol. 87, N 11, p. 4565—4575.
- [21] Krumhansl J. A. Phys. Rev. Lett., 1986, vol. 56, N 25, p. 2696—2699.
- [22] Rammal R., Toulouse G. J. de Phys. Lett., 1983, vol. 44, N 1, p. L13—L18.
- [23] Stapleton R. et al. Phys. Rev. Lett., 1980, vol. 45, N 14, p. 1456—1459.

- [24] *Boukenter A., Champagnon B., Duval E.* et al. Phys. Rev. Lett., 1986, vol. 57, N 23, p. 2391—2394.
- [25] *Duval E., Mariotto G., Montagna M.* et al. Europhys. Lett., 1987, vol. 3, N 3, p. 333—338.
- [26] *Courstens E., Pelous J., Phallippou J.* et al. Phys. Rev. Lett., 1987, vol. 58, N 1, p. 128—131.
- [27] *Shuker R., Gammon R. W.* Phys. Rev. Lett., 1970, vol. 25, N 2, p. 222—225.
- [28] *Alexander S., Entin-Wohlman O., Orbach R.* Phys. Rev. B, 1985, vol. 32, N 9, p. 6447—6457.
- [29] *Martin A. J., Brenig W.* Phys. St. Sol. (b), 1974, vol. 64, N 1, p. 163—172.
- [30] *Аникин А. А., Песляк П. М., Соколов А. П., Соколов А. А.* Автометрия, 1984, № 5, с. 22—27.
- [31] *Смирнов Б. Р., Морозова И. С., Марченко А. П.* и др. ДАН СССР, 1980, т. 253, № 4, с. 891—895.
- [32] *Смирнов Б. Р., Морозова И. С., Пущаева Л. М.* и др. ДАН СССР, 1980, т. 255, № 3, с. 608—612.
- [33] *Wiltzius P.* Phys. Rev. Lett., 1987, vol. 58, N 6, p. 710—713.
- [34] *Kirste R. G., Kruse W. A.* Polimer, 1975, vol. 16, N 1, p. 120—129.
- [35] *Lin Y., Nelson M. C., Hanson D. M.* J. Chem. Phys., 1987, vol. 86, N 4, p. 1586—1592.
- [36] *Stephens R. B.* Phys. Rev. B, 1976, vol. 13, N 2, p. 852—868.
- [37] *Dignesne J.-Y., Bellessa G. J.* de Phys. Lett., 1979, vol. 40, N 2, p. L193—L198.
- [38] *Ahmad V., Hutt K. W., Phillips W. A.* J. Phys. C, 1986, vol. 19, N 11, p. 3765—3770.
- [39] *Duval E., Boukenter A., Champagnon B.* Phys. Rev. Lett., 1986, vol. 56, N 20, p. 2052—2055.
- [40] *Малиновский В. К., Новиков В. Н., Соколов А. П.* ФТТ, 1987, т. 29, № 11, с. 3470—3471.

Институт автоматизи-  
и электрометрии СО АН СССР  
Новосибирск

Поступило в Редакцию  
26 февраля 1988 г.