

# Рентгеноспектральное и рентгеноэлектронное исследование фторида фуллерена $C_{60}F_{24}$

© Ю.В. Лавская, А.В. Окотруб, Л.Г. Булушева,  
Е.М. Пажетнов\*, А.И. Боронин\*, Н.И. Денисенко\*\*, О.В. Болталиа\*\*\*

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук,  
630090 Новосибирск, Россия

\* Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук,  
630090 Новосибирск, Россия

\*\* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
119899 Москва, Россия

\*\*\* Department of Chemistry, Colorado State University,  
Fort Collins, 80523 USA

E-mail: spectrum@che.nsk.su

(Поступила в Редакцию 11 октября 2006 г.)

В структуре фторида фуллерена  $C_{60}F_{24}$  симметрии  $T_h$  имеется два типа химически различных атомов углерода: атомы изолированных двойных связей и атомы CF-групп. Исследование  $C_{60}F_{24}$  методами рентгеноэлектронной и рентгеновской эмиссионной спектроскопии выявило различие ширин рентгеновских полос, соответствующих этим типам атомов. Неэмпирические квантово-химические расчеты ионов  $C_{59}NF_{24}^+$ , моделирующих наличие дырки на внутренних  $1s$ -уровнях фторида фуллерена, показали, что разная ширина полос может быть связана с различием колебательных состояний системы при удалении  $1s$ -электронов химически неэквивалентных атомов.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта Президента РФ (№ НШ-4419.2006.3) и Фонда Фольксваген (N 855/177).

PACS: 78.70.En, 73.61.Wp

## 1. Введение

Исследование электронной структуры новых соединений позволяет понять их физико-химические свойства и выявить потенциальные области применения. Информация об электронном строении вещества может быть получена с использованием методов рентгеновской эмиссионной и рентгеноэлектронной спектроскопии. Рентгеновский спектр эмиссии содержит информацию о парциальной плотности электронных состояний в валентной зоне молекул и твердых тел [1], рентгеноэлектронный спектр позволяет определить элементный состав соединения и химическое состояние отдельных элементов [2]. При интерпретации рентгеновских и рентгеноэлектронных спектров необходимо рассматривать высоковозбужденные состояния соединения, однако в тех случаях, когда релаксация системы происходит медленно, спектры могут быть успешно проинтерпретированы в приближении теоремы Купманса с использованием квантово-химических расчетов основного состояния. Ранее работоспособность такого подхода была продемонстрирована для рентгеновских  $SK_{\alpha}$ -спектров фуллеренов и некоторых их производных [3]. Тем не менее нельзя исключить существования соединений фуллеренов, для которых влияние рентгеновской дырки на спектральный профиль будет заметным.

Одним из факторов, оказывающих влияние на форму и интенсивность рентгеновских и рентгеноэлектронных

спектров, является изменение колебательного состояния системы в результате ионизации [4]. При моделировании спектров индивидуальные одноэлектронные состояния с уширением из-за колебательных состояний обычно представляются в виде лоренцевых (гауссовых) функций. Ширина этих линий включает собственную ширину, определяемую временем жизни дырочного состояния, и купол колебательных прогрессий. В формировании рентгеноэлектронного спектра участвуют возбужденные  $1s^{-1}$ -колебательные состояния; линии рентгеновского эмиссионного спектра представляют собой суперпозицию колебательных прогрессий, формируемых в результате перехода дырки с остовных на валентные уровни:  $1s^{-1} \rightarrow V^{-1}$ . Интенсивность рентгеновского спектра будет зависеть от симметрии уровня и плотности парциальных состояний, участвующих в его формировании. Ширина полос главным образом определяется кривизной потенциальных поверхностей основного и возбужденных состояний и относительным положением их минимумов.

Различие в химическом состоянии атомов одного и того же элемента может привести к разным сдвигам потенциальных поверхностей дырочных состояний, связанных с ионизацией этих атомов, и как следствие к изменению ширины соответствующих рентгеновских полос. Представителями соединений фуллерена, в которых имеются химически сильно различающиеся атомы углерода, являются фториды. Разница между энергиями

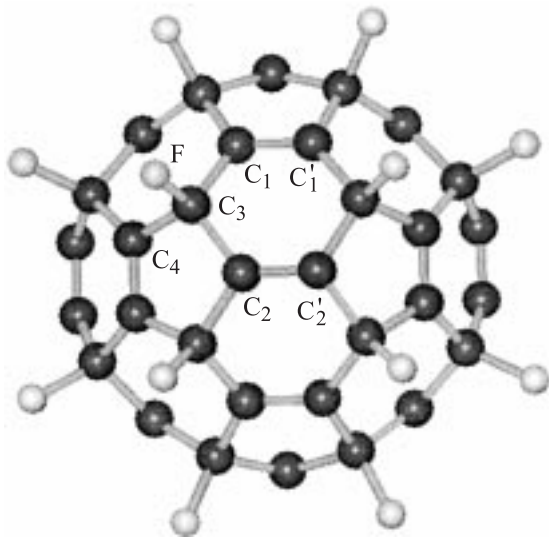
связи внутренних электронов атомов углерода CF-групп и атомов углерода, свободных от атомов фтора, достигает 2.2 eV [5].

В настоящей работе в качестве объекта исследования, для которого можно ожидать изменения ширины рентгеновских полос для атомов одного и того же элемента, выбран фторид фуллерена  $C_{60}F_{24}$ . Благодаря высокой симметрии молекулы атомы углерода либо связаны с фтором, либо образуют изолированную двойную связь. Для интерпретации рентгеновских и рентгеноэлектронных данных привлечены результаты неэмпирических квантово-химических расчетов молекул фуллерена  $C_{60}$  и фторида фуллерена  $C_{60}F_{24}$ .

## 2. Эксперимент

Фторид фуллерена  $C_{60}F_{24}$  был получен в результате фторирования бромфуллерена  $C_{60}Br_{24}$  дифторидом ксенона, растворенном в HF, при комнатной температуре [6]. ЯМР спектр  $^{19}F$  хроматографически очищенного образца состоит из одного синглета, что является свидетельством эквивалентности всех атомов фтора. Условию эквивалентности 24 атомов фтора в молекуле  $C_{60}F_{24}$  удовлетворяет изомер  $T_h$ -симметрии, в котором фтор присоединен в 1, 4-положения к углеродным атомам гексагонов каркаса  $C_{60}$  (рис. 1).

Рентгеноэлектронные спектры фторида фуллерена были получены на спектрометре VG ESCALAB (Великобритания). Возбуждение осуществлялось с помощью мягкого рентгеновского излучения  $AlK_{\alpha}$  ( $h\nu = 1486.6$  eV). Съемка спектров производилась в режиме замедляющего потенциала с постоянной энергией пропускания электронов через полусферический анализатор. Обзорный спектр, измеренный с энергией



**Рис. 1.** Структура изомера фторида фуллерена  $C_{60}F_{24}$ , имеющего  $T_h$ -точечную группу симметрии. Серые кружки указывают атомы фтора, присоединенные в 1, 4-положения к атомам углерода. Отмечены структурно-неэквивалентные атомы углерода.

Длины связей в молекуле  $C_{60}F_{24}$ , полученные в результате оптимизации геометрии изомера  $T_h$ -симметрии, в сравнении с экспериментально определенными значениями для фторидов фуллерена  $C_{60}F_x$  ( $x = 18, 36, 48$ ) [10–12]

Связь	Рассчитанное значение, Å	Интервал экспериментальных значений, Å
C1=C1'	1.342	1.301–1.447
C3=C3'	1.337	
C1–C2	1.525	1.486–1.672
C2–C3	1.529	
C2–C4	1.504	1.358–1.396
C–F	1.434	

пропускания 50 eV и шагом 1 eV, показал наличие в образце углерода, фтора и кислорода. При съемке линий с высоким разрешением энергия пропускания электронов составляла 20 eV с шагом 0.1 eV. В последнем случае ширина на полувысоте калибровочной линии  $Ag 3d_{5/2}$  составляла 1.3 eV. Калибровка спектрометра осуществлялась по линии  $Au 4f_{7/2}$  с  $E_b = 84.00$  eV и  $Cu 2p_{3/2}$  с  $E_b = 932.7$  eV. Энергетическая привязка  $C 1s$ - и  $F 1s$ -спектров проводилась по  $O 1s$ -линии ( $E_b = 532$  eV) в предположении, что кислород находится в адсорбированном состоянии.

Рентгеновские эмиссионные  $SK_{\alpha}$ -спектры  $C_{60}$  и  $C_{60}F_{24}$  были измерены на лабораторном спектрометре. В качестве кристалла-анализатора использовался монокристалл бифталата аммония ( $NH_4AP$ ); для учета зависимости эффективности отражения кристалла от длины волны рентгеновского излучения применялась математическая процедура, описанная в [3]. Образцы наносились на медную подложку и охлаждались в вакуумной камере рентгеновской трубки до температуры жидкого азота. Режим работы рентгеновской трубки был следующим:  $U = 4$  kV,  $J = 0.8$  А. Регистрация рентгеновского излучения осуществлялась газовым пропорциональным счетчиком, заполненным метаном при давлении  $\sim 0.1$  atm. Разрешающая способность спектрометра  $\sim 0.4$  eV. Энергия рентгеновских полос определена с точностью 0.3 eV.

## 3. Детали расчета

Неэмпирические расчеты электронной структуры молекул  $C_{60}$  и  $C_{60}F_{24}$  проводились в приближении теории функционала плотности с использованием трехпараметрического гибридного функционала Беке [7] и корреляционного функционала Ли, Янга, Пара [8] (метод B3LYP) в рамках пакета квантово-химических программ Jaguar [9]. Атомные орбитали описывались 6-31G базисным набором. Геометрии молекул  $C_{60}$  и  $C_{60}F_{24}$  были соответственно оптимизированы в  $I_h$ - и  $T_h$ -точечных группах симметрии аналитическим методом до величины градиента  $5 \cdot 10^{-4}$  а.е. По результатам оптимизации геометрии длины неэквивалентных связей в молекуле

фуллерена  $C_{60}$  равны 1.461 и 1.398 Å. Полученные значения хорошо согласуются с данными электронно-дифракционных измерений газообразного  $C_{60}$ , которые составляют 1.458 и 1.401 Å [10]. Оптимизированные величины длин связей в молекуле  $C_{60}F_{24}$  приведены в таблице; нумерация неэквивалентных атомов показана на рис. 1. Двойная связь между атомами  $C_1$  и  $C'_1$  разделяет пентагон и гексагон каркаса  $C_{60}$ , поэтому она несколько длиннее двойной связи  $C_2=C'_2$ , разделяющей соседние гексагоны. Изменения длин одинарных связей C–C также согласуются с их структурным окружением. Для сравнения в таблице представлены диапазоны экспериментально определенных значений, в которых изменяются длины связей C=C, C–C и C–F во фторидах фуллерена  $C_{60}F_{18}$ ,  $C_{60}F_{36}$ ,  $C_{60}F_{48}$  [11–13]. Оптимизированные длины углерод-углеродных связей находятся в хорошем согласии с усредненными экспериментальными величинами. В то же время использованный метод расчета несколько завышает длину связи C–F.

Теоретические  $SK_\alpha$ -спектры  $C_{60}$  и  $C_{60}F_{24}$  были построены по результатам квантово-химических расчетов основного состояния молекул. Энергия рентгеновского перехода определялась как разность энергий между одноэлектронными валентными ( $i$ ) и внутренними ( $j$ ) уровнями молекулы. Интенсивность линии, соответствующей рентгеновскому переходу, вычислялась по формуле

$$I_{ij} = \sum_A \sum_n \sum_m |C_{jm}^A C_{in}^A|^2,$$

где  $A$  обозначает углеродные атомы молекулы,  $C_{jm}^A$  и  $C_{in}^A$  — коэффициенты, с которыми  $1s$ -атомные орбитали (АО) и  $2p$ -АО входят в состав  $i$ -й и  $j$ -й молекулярной орбитали (МО). Полученные интенсивности были нормированы на максимальное значение и уширены функциями Лоренца с полушириной на полувысоте 0.5 eV. Данное значение определяется разрешающей способностью спектрометра ( $\sim 0.4$  eV), дополнительный вклад связан с проявлением колебательной структуры и межмолекулярных взаимодействий в веществе.

#### 4. Результаты и обсуждение

Несмотря на химическую эквивалентность атомов фтора в  $C_{60}F_{24}$ , рентгеноэлектронный F  $1s$ -спектр имеет сложную асимметричную форму. Спектр может быть разложен на две составляющие гауссовой формы  $A$  и  $B$ , имеющие одинаковую ширину (рис. 2, *a*). Мы полагаем, что такое расщепление F  $1s$ -линии обусловлено эффектами электростатической подзарядки образца, представляющего собой непроводящий порошок. Под действием рентгеновского излучения скорость накопления и стекания заряда с частиц, различающихся размером, происходит с разной скоростью. Полученные параметры — расщепление ( $\delta \approx 1.8$  eV) и отношение компонент ( $I_A/I_B = 0.25$ ) — могут служить мерой неоднородности образца.

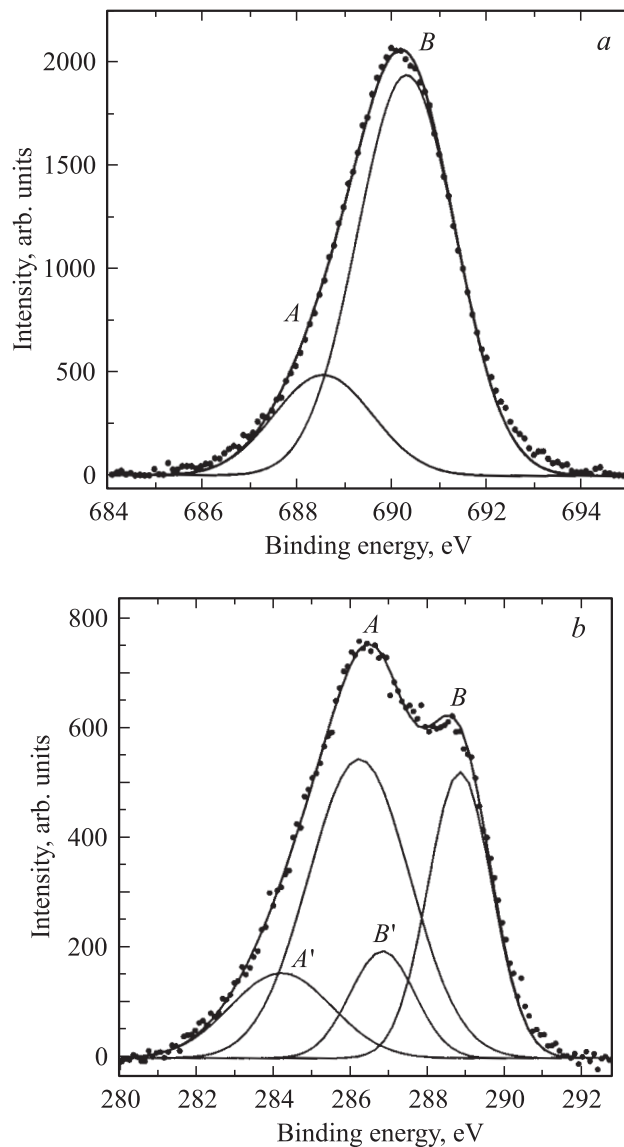
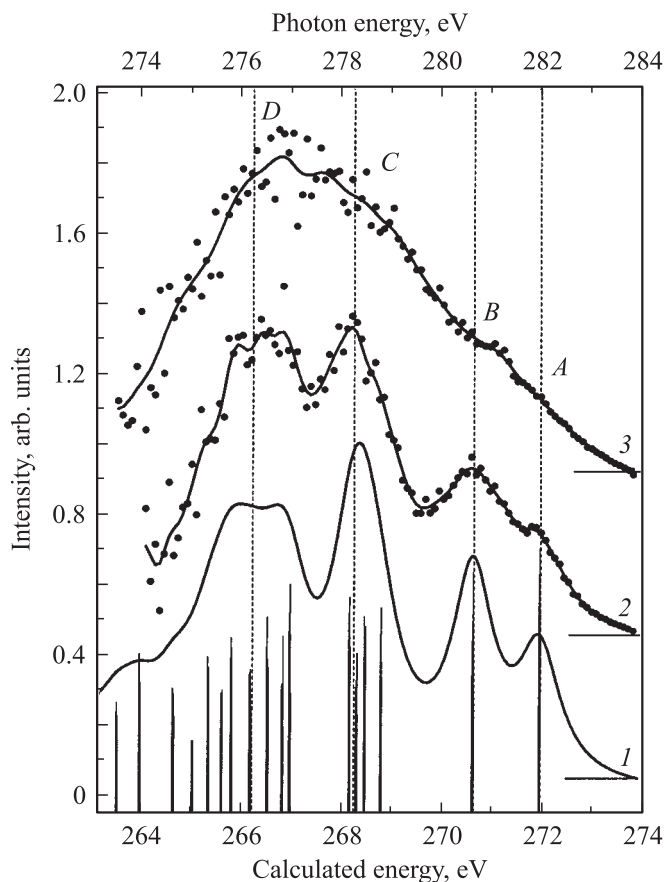


Рис. 2. Рентгеноэлектронные F  $1s$ -спектр (*a*) и C  $1s$ -спектр (*b*) фторида фуллерена  $C_{60}F_{24}$ , разложенные на линии гауссовой формы.

Рентгеноэлектронный C  $1s$ -спектр образца представлен двумя максимумами  $A$  и  $B$  с энергией 286.4 и 288.6 eV соответственно (рис. 2, *b*). Главный максимум  $A$  относится к атомам углерода, не связанным с атомами фтора, высокоэнергетический максимум  $B$  соответствует атомам углерода, образующим химическую связь с атомами фтора. C  $1s$ -спектр образца был разложен на четыре компоненты гауссовой формы. Ширины компонент  $A(A')$  и  $B(B')$  составили 2.60 и 1.65 eV соответственно. Появление дополнительных линий  $A'$  и  $B'$  является следствием эффекта неоднородной „подзарядки“ образца, которое наблюдается и в F  $1s$ -спектре. Расщепление полос  $A$  и  $B$  C  $1s$ -спектра составляет  $\delta \approx 2$  eV. Относительные интенсивности компонент  $A'$  и  $B'$  по отношению к главным линиям равны 0.30



**Рис. 3.**  $SK_{\alpha}$ -спектры, измеренные для  $C_{60}$  (2) и  $C_{60}F_{24}$  (3). Профиль 1 соответствует теоретическому спектру молекулы фуллерена  $C_{60}$ . Верхняя шкала соответствует энергии регистрируемых фотонов, нижняя шкала — рассчитанной энергии рентгеновского перехода.

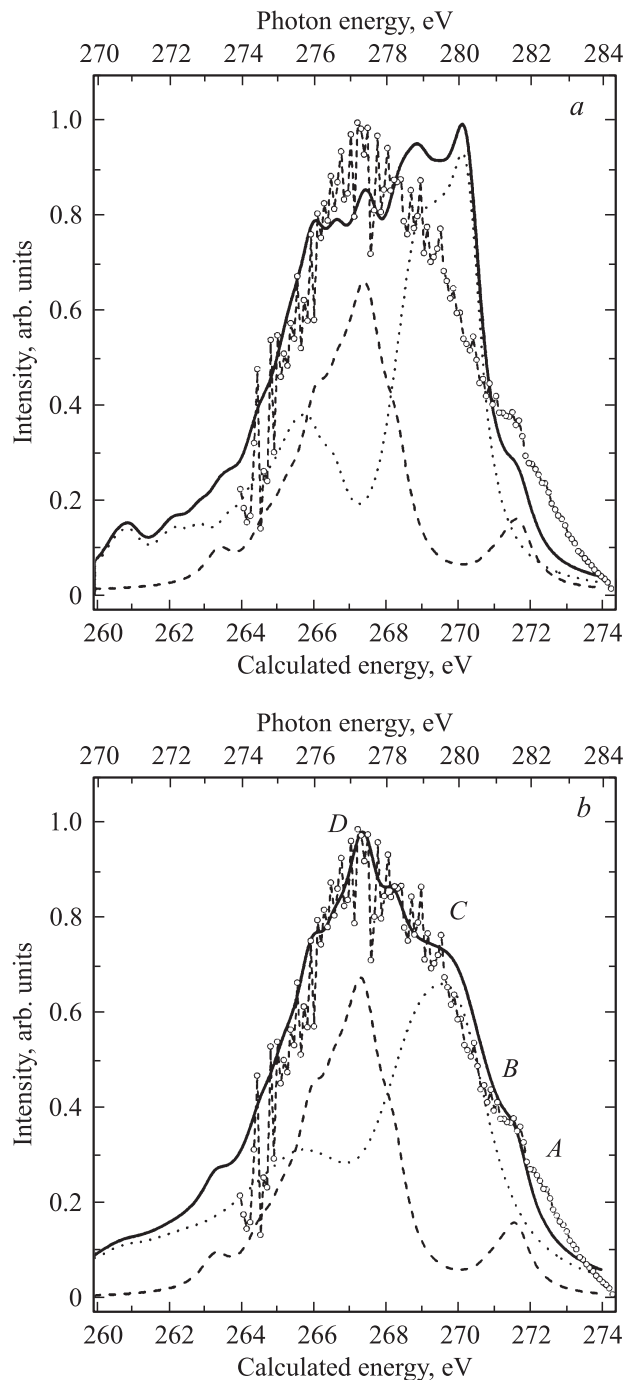
и 0.35 соответственно. Из соотношения интегральных интенсивностей основных компонент ( $I_A/I_B \sim 1.5$ ) был оценен химический состав вещества, который соответствует стехиометрии  $C_{60}F_{24 \pm 0.2}$ .

Экспериментальные рентгеновские эмиссионные  $SK_{\alpha}$ -спектры фуллерена  $C_{60}$  и фторида фуллерена  $C_{60}F_{24}$  сравниваются на рис. 3. В  $SK_{\alpha}$ -спектре  $C_{60}$  выделяются четыре максимума  $A$ ,  $B$ ,  $C$  и  $D$ . Детальная интерпретация спектра проведена в [14]. Высокоэнергетические максимумы  $A$  и  $B$  соответствуют  $\pi$ -системе молекулы фуллерена, низкоэнергетический максимум  $D$  относится к  $\sigma$ -системе каркаса. Максимум  $C$  формируется в результате рентгеновских переходов как с  $\pi$ -, так и с  $\sigma$ -МО. Теоретический  $SK_{\alpha}$ -спектр  $C_{60}$ , построенный по результатам квантово-химического расчета основного состояния молекулы, хорошо согласуется с экспериментальным спектром фуллерена по числу основных максимумов, энергетическому расстоянию между ними и отношению интенсивностей. Хорошее согласие форм измеренного и рассчитанного спектров указывает на применимость использованного квантово-химического подхода для исследования электронного строения

фуллерена и относительную слабость взаимодействий между молекулами в твердом состоянии.  $SK_{\alpha}$ -спектр фторида фуллерена  $C_{60}F_{24}$  обнаруживает интенсивный максимум с энергией  $\sim 277$  eV и широкое плечо с энергией  $\sim 281$  eV. В спектре фторида фуллерена отсутствуют энергетические щели между линиями  $A$  и  $B$ ,  $C$  и  $D$ . Причиной этого является расщепление вырожденных в  $C_{60}$  МО в результате понижения симметрии углеродного каркаса в  $C_{60}F_{24}$  и появление МО, обеспечивающих связь C—F. Присоединение атомов фтора к углеродному каркасу приводит к уменьшению числа  $\pi$ -электронов и как следствие к понижению интенсивности полос  $A$  и  $B$  в спектре  $C_{60}F_{24}$  по сравнению со спектром  $C_{60}$ .

Происхождение линий в  $SK_{\alpha}$ -спектре фторида фуллерена может быть определено из сопоставления экспериментального профиля с результатом квантово-химического расчета  $T_h$ -изомера  $C_{60}F_{24}$  (рис. 4). Теоретический  $SK_{\alpha}$ -спектр был разложен на компоненты, относящиеся к атомам углерода двойных связей (C—C) и к атомам углерода, образующим ковалентную связь с атомами фтора (C—F). На рис. 4, *a* представлен теоретический  $SK_{\alpha}$ -спектр  $C_{60}F_{24}$ , в котором обе компоненты построены с одной и той же шириной лоренцевых линий 0.5 eV. Основное различие между теорией и экспериментом заключается в завышенной интенсивности компоненты C—C в высокоэнергетической области спектра. Уменьшение относительной интенсивности этой компоненты может быть достигнуто при увеличении ширины линии. Было проведено варьирование ширин функций Лоренца, используемых для построения компонент C—C и C—F, с целью достижения наилучшего согласия между суммарным теоретическим профилем и экспериментальным спектром  $C_{60}F_{24}$ . В результате подбора ширины линий, используемых для построения компонент C—C и C—F, составили 1.1 и 0.5 eV соответственно (рис. 4, *b*). Отметим, что величина уширения компоненты C—F равна единице, используемой при построении  $SK_{\alpha}$ -спектра фуллерена  $C_{60}$ . Сопоставление теоретического и экспериментально  $SK_{\alpha}$ -спектров  $C_{60}F_{24}$  показывает, что линия  $D$  относится к электронным взаимодействиям  $\sigma$ -типа как между атомами углерода и фтора (пик компоненты C—F), так и между атомами углеродного каркаса (низкоэнергетический максимум компоненты C—C). Линия  $C$  соответствует орбиталям  $\pi$ -типа (высокоэнергетический максимум компоненты C—C), спектральная особенность  $B$  формируется с участием слабосвязанных электронов атомов углерода обоих типов. Коротковолновой слабоинтенсивный максимум  $A$ , наблюдаемый в экспериментальном  $SK_{\alpha}$ -спектре  $C_{60}F_{24}$ , не имеет аналога в теоретическом расчете. Можно предположить, что этот максимум следует отнести к спутникам кратной ионизации или наличию углеродных примесей в образце.

Различное уширение основных компонент, которое проявляется как в рентгеноэлектронном  $C 1s$ -спектре, так и в рентгеновском эмиссионном  $SK_{\alpha}$ -спектре, может быть связано с разным проявлением колебательной



**Рис. 4.** Сопоставление теоретических спектров  $T_h$ -изомера  $C_{60}F_{24}$  (сплошная линия), построенных с разными ширинами компонент C–F (штриховая линия) и C–C (пунктирная линия), с экспериментальным  $SK_{\alpha}$ -спектром  $C_{60}F_{24}$  (линия соединяющая кружки). *a* — ширина линий обоих компонент равна 0.5 eV, *b* — ширина линии компонента C–F составляет 0.5 eV, ширина линии C–C равна 1.1 eV.

структуры возбужденных  $1s$ -состояний химически различных атомов углерода [15].  $1s$ -возбужденное состояние может быть смоделировано с помощью  $Z + 1$ -приближения, в котором наличие дырки на внутреннем

уровне рассматривается как появление дополнительного протона в ядре атома. Таким образом, атом углерода должен быть замещен атомом азота, при этом компенсация увеличения числа электронов в системе достигается за счет положительного заряда. Было рассмотрено три изомера  $C_{59}NF_{24}^+$ , в которых атом азота замещал либо один из атомов углерода двойной связи, либо атом углерода CF-группы. Оптимизация геометрии изомеров показала, что искажение локального окружения различно для атомов  $C^*-F$  и  $C^*-C$  (звездочкой обозначен атом углерода, замещенный атомом азота). Для атомов углерода типа  $C^*-F$  происходит уменьшение длин связей с соседними углеродными атомами на 0.02–0.03 Å и увеличение расстояния до атома фтора на 0.07 Å по сравнению со структурой основного состояния. Для связей двух неэквивалентных атомов углерода  $C^*-C$  происходит увеличение расстояний до фторированных атомов углерода на 0.01 Å и укорочение длины связи  $C=C$  на 0.04–0.05 Å. Оптимизация геометрии иона  $C_{59}N^+$ , моделирующего  $1s$ -возбужденное состояние фуллера  $C_{60}$ , показала, что искажения каркаса в окрестности атома азота такие же, как и в окрестности  $C^*-F$  атомов  $C_{59}NF_{24}^+$ . Следует отметить, что проведенный анализ изменения равновесных расстояний основного и возбужденного состояний не в полной мере отражает форму их потенциальных поверхностей. Однако данные результаты позволяют сделать качественный вывод о возможной причине разного уширения компонент рентгеновского и рентгеноэлектронного спектров  $C_{60}F_{24}$ , соответствующих разным типам атомов углерода.

## 5. Заключение

Рентгеноэлектронные  $1s$ - и рентгеновские  $SK_{\alpha}$ -спектры фторида фуллера  $C_{60}F_{24}$  могут быть проинтерпретированы при условии различной ширины полос, относящихся к структурно-неэквивалентным атомам углерода. Ширина линий, соответствующих атомам углерода, не связанных с атомами фтора, больше, чем ширина компонент, относящимся к атомам C–F, на 0.95 eV в рентгеноэлектронных спектрах и на 0.6 eV в рентгеновских эмиссионных спектрах. Различие величин уширения объясняется разным механизмом формирования колебательной структуры рентгеноэлектронных и рентгеновских эмиссионных спектров. В случае рентгеновских спектров необходимо учитывать колебания двух возбужденных состояний системы. Такая суперпозиция колебательных прогрессий в случае  $C_{60}F_{24}$  приводит к уменьшению ширины полосы для атомов C–C. Проведенные квантово-химические расчеты в  $Z + 1$ -приближении качественно подтверждают неодинаковое смещение минимума потенциальных поверхностей  $1s^{-1}$ -состояний для неэквивалентных атомов углерода молекулы  $C_{60}F_{24}$ .

Авторы благодарят С.И. Троянова и Э. Кемница за помощь при синтезе.

## Список литературы

- [1] D.S. Urch. In: Electron spectroscopy: theory techniques and applications / Eds G.R. Brundle, A.D. Baker. Academic Press (1979). Vol. 3. P. 1–39.
- [2] К. Зигбан, К. Нордлинг, А. Фальман, Р. Нордберг, К. Хамрин, Я. Хедман, Г. Йоханссон, Т. Бергмарк, С. Карлссон, И. Линдгрэн, Б. Линдберг. Электронная спектроскопия. Мир, М. (1971). 493 с.
- [3] A.V. Okotrub, L.G. Bulusheva. Fuller. Sci. Technol. **6**, 405 (1998).
- [4] А. Майзель, Г. Леонхардт, Р. Сарган. Рентгеновские спектры и химическая связь. Наук. думка, Киев (1981). 412 с.
- [5] R. Mitsumoto, T. Araki, E. Ito, Y. Ouchi, K. Seki, K. Kikuchi, Y. Achiba, H. Kurosaki, T. Sonoda, H. Kobayashi, O.V. Boltalina, V.K. Pavlovich, L.N. Sidorov, Y. Hattori, N. Liu, S. Yajima, S. Kawasaki, F. Okino, H. Touhara. J. Phys. Chem. **102**, 552 (1998).
- [6] N.I. Denisenko, S.I. Troyanov, A.A. Popov, I.V. Kuvychko, B. Zemva, E. Kemnitz, S.H. Strauss, O.V. Boltalina. J. Am. Chem. Soc. **126**, 1618 (2004).
- [7] A.D. Becke. J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993).
- [8] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr. Phys. Rev. B **37**, 785 (1988).
- [9] Jaguar 3.5. Schrodinger, Inc., Portland, OR (1998).
- [10] B. Narymbetov, V. Agafonov, V.A. Davydov, L.S. Kashevarova, A.V. Rakhmanina, A.V. Dzyabchenko, V.I. Kulakov, R. Ceolin. Chem. Phys. Lett. **367**, 157 (2003).
- [11] I.S. Neretin, K.A. Lyssenko, M.Y. Antipin, Yu.L. Slovokhotov, O.V. Boltalina, P.A. Troshin, A.Yu. Lukonin, L.N. Sidorov, R. Taylor. Angew. Chem. Int. Ed. **39**, 3273 (2000).
- [12] P.B. Hitchcock, R. Taylor. Chem. Commun. 2078 (2002).
- [13] S.I. Troyanov, P.A. Troshin, O.V. Boltalina, I.N. Ioffe, L.N. Sidorov, E. Kemnitz. Angew. Chem. Int. Ed. **40**, 2285 (2001).
- [14] J.-H. Guo, Y. Luo, O. Vahtras, P. Skytt, N. Wassdahl, H. Agren. J. Norgren. Chem. Phys. Lett. **227**, 98 (1994).
- [15] А.В. Кондратенко, Л.Н. Мазалов, И.А. Тополь. Высоковозбужденные состояния молекулы. Новосибирск (1982).