

## Колебательный спектр кристаллов $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$

© А.В. Вдовин, В.Н. Моисеенко, В.С. Горелик, Я.В. Бурак

Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,  
117924 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 8 февраля 2001 г.)

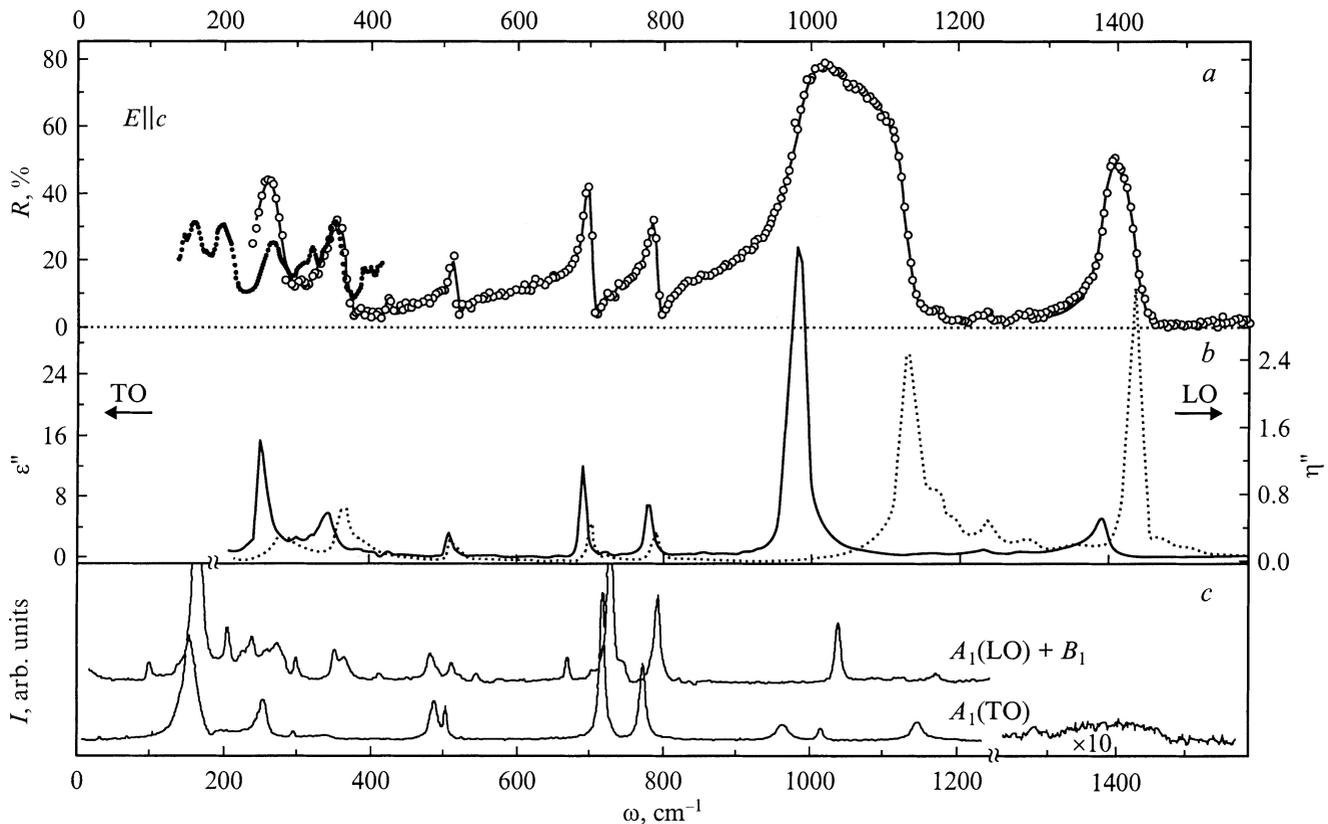
Исследованы спектры поляризованного инфракрасного отражения кристаллов  $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$  в спектральном диапазоне  $80\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$  и проведен их сравнительный анализ со спектрами комбинационного рассеяния света. По результатам дисперсионного анализа спектров определены частоты, затухания и диэлектрические силы осцилляторов всех наблюдаемых колебаний. На основании полученных данных проведен расчет величин эффективных зарядов и анализ типов химической связи структурных групп кристаллов  $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ .

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 99-02-17264).

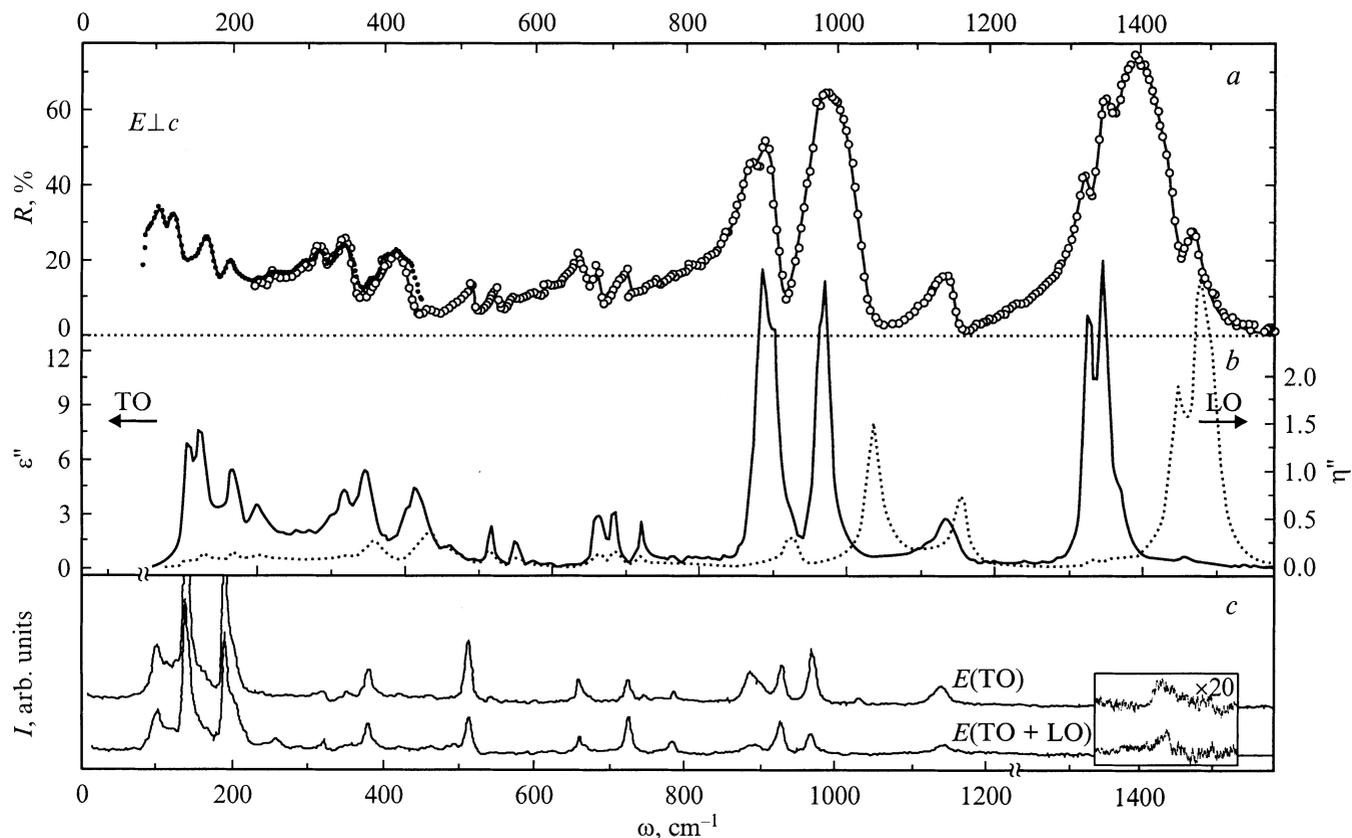
Кристалл тетрабората лития (ТБЛ)  $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$  является весьма перспективным материалом для нелинейной оптики в связи с его высокой лучевой прочностью, прозрачностью в широкой области спектра, включая ультрафиолетовый диапазон, высокими нелинейно-оптическими коэффициентами для преобразования частоты лазерного излучения, а также высокой интенсивностью комбинационного рассеяния света (КР).

Колебательный спектр этого кристалла ранее изучался в ряде работ [1–3] методами спектроскопии КР. Ин-

фракрасные спектры ТБЛ исследовались лишь в единичных работах [4,5]. В частности, в [4] были получены частоты продольных и поперечных фононов для двух поляризаций света, исходя из экстремумов рассчитанных оптических функций  $\varepsilon''(\omega) = \text{Im}[\tilde{\varepsilon}(\omega)]$  и  $\eta''(\omega) = \text{Im}[-1/\tilde{\varepsilon}(\omega)]$ . Однако полученные значения частот колебаний для поляризации  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$  (вектор  $\mathbf{c}$  направлен вдоль оптической оси кристалла) существенно отличались от частот колебаний симметрии  $A_1$ , наблюдаемых в спектрах КР [1–3]. При этом сум-



**Рис. 1.** ИК- и КР-спектры полярных колебаний симметрии  $A_1$  кристаллов  $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$  совместно с результатами ДА- и Крамерса–Кронига-анализа. *a* — спектры ИК отражения (точки — эксперимент, кривая — результаты фиттинга по методу ДА), *b* — спектры функций  $\varepsilon''(\omega)$  (сплошная кривая) и  $\eta''(\omega)$  (пунктир), *c* — спектры комбинационного рассеяния света.



**Рис. 2.** ИК- и КР-спектры полярных колебаний симметрии  $E$  кристаллов  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  совместно с результатами ДА- и Крамерса–Кронига-анализа.  $a$  — спектры ИК отражения (точки — эксперимент, кривая — результаты фиттинга по методу ДА),  $b$  — спектры функций  $\varepsilon''(\omega)$  (сплошная кривая) и  $\eta''(\omega)$  (пунктир),  $c$  — спектры комбинационного рассеяния света.

марное число колебаний (в диапазоне  $215\text{--}1010\text{ cm}^{-1}$ ) превышало значение, предсказанное теоретико-групповым анализом [1].

Настоящая работа посвящена исследованию спектров инфракрасного (ИК) отражения кристаллов  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  и их сравнительному анализу со спектрами КР с целью получения более точной и дополнительной информации о колебательном спектре этого кристалла.

В кристаллах ТБЛ (пространственная группа  $C_{4v}^{12}$ ) полярные колебания характеризуются симметрией  $A_1$  и  $E$  и проявляются при поляризации возбуждающего излучения  $E \parallel c$  и  $E \perp c$  соответственно. Спектры отражения в диапазоне  $200\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$  были получены на спектрофотометре Specord M80 с разрешающей способностью не хуже  $0.8\text{ cm}^{-1}$ . В диапазоне  $80\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  измерения проводились на лабораторном автоматизированном Фурье-спектрометре ЛАФС-1000 со спектральным разрешением  $0.1\text{ cm}^{-1}$  в неполяризованном свете, что позволило получить спектры отражения от плоскости ( $xy$ ), где проявляются колебания симметрии  $E$ , и спектры отражения от плоскости ( $xz$ ), где проявляются колебания симметрии  $A_1$  и  $E$ .

Предварительное определение частот и затуханий продольных (LO) и поперечных (TO) колебаний проводилось по методу дисперсионного анализа (ДА) [6].

Полученные в результате оптимизации спектры  $R(\omega)_{\text{calc}}$  совместно с  $R(\omega)_{\text{exp}}$  приведены на рис. 1, и 2,  $a$ . Как видно из рисунков, кристаллы ТБЛ обладают сложной структурой колебательного спектра в области частот  $100\text{--}200$  и  $850\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ , где расстояние между осцилляторами по шкале частот становится сопоставимым с величиной их затухания. При этом применение модели слабозадействующих осцилляторов становится некорректным, а значения параметров, полученных по методу ДА, могут существенно отличаться от истинных. Поэтому наряду с методом ДА применялся метод дисперсионных соотношений Крамерса–Кронига [6]. Полученные спектры функций  $\varepsilon''(\omega)$  и  $\eta''(\omega)$  приведены на рис. 1 и 2,  $b$  совместно со спектрами КР колебаний соответствующей симметрии (рис. 1, и 2,  $c$ ) [2,3]. Значения частот ( $\omega$ ), затуханий ( $\gamma$ ) и диэлектрических сил осцилляторов ( $\Delta\varepsilon$ ), полученные по методу ДА и по данным спектров  $\varepsilon''(\omega)$  и  $\eta''(\omega)$ , приведены в табл. 1. Для сравнительного анализа частот дипольных колебаний, наблюдаемых в спектрах КР и ИК, соответствующие данные приведены в табл. 2.

Установлено, что верхняя граница колебательного спектра кристаллов ТБЛ составляет  $1500\text{ cm}^{-1}$ . При более высоких частотах полосы отражения не наблюдались. Всего по результатам ДА в представлении  $A_1$  иденти-

Таблица 1. Частоты, затухания и диэлектрические силы осцилляторов дипольных колебаний в кристаллах  $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ 

$A_1^*$										
Метод ДА					Метод Крамерса–Кронига					
$\omega_{\text{TO}}, \text{cm}^{-1}$	$\gamma_{\text{TO}}, \text{cm}^{-1}$	$\omega_{\text{LO}}, \text{cm}^{-1}$	$\gamma_{\text{LO}}, \text{cm}^{-1}$	$\Delta\varepsilon$	$\omega_{\text{TO}}, \text{cm}^{-1}$	$\gamma_{\text{TO}}, \text{cm}^{-1}$	$\omega_{\text{LO}}, \text{cm}^{-1}$	$\gamma_{\text{LO}}, \text{cm}^{-1}$	$\Delta\varepsilon$	
157		164		0.747	157		165		0.792	
194		205		0.679	194		206		0.690	
255	19	278	28	0.819	256	17	280	21	0.844	
303	12	304	12	0.021	303	24	304	23	0.042	
347	29	367	13	0.412	342	26	367	31	0.375	
382	23	388.5	28	0.052	393	25	395	22	0.023	
426	6	427	6	0.011	427	9	429	14	0.008	
489.5	10	489.5	9	0						
509.5	7	513.5	7	0.053	509	8	513	9	0.049	
689	8	698.5	7	0.128	688	8	699	9	0.145	
719	10	719.5	10	0.005	719	8	719	8	0.004	
779.5	11	788.5	9	0.103	778	11	788	10	0.106	
980.5	20	1128	23	0.907	979	21	1127	24	0.895	
1038.5	21	1038	19	0.005	1039	54			0.028	
1154.5	40	1170.5	48	0.015	1160	42	1165	34	0.010	
1222.5	38	1234.5	47	0.020	1227	27	1235	25	0.013	
1276	37	1280	54	0.008	1287	45	1288	57	0.016	
1390.5	20	1436	21	0.088	1389	18	1436	19	0.064	
$E$										
Метод ДА					Метод Крамерса–Кронига					
$\omega_{\text{TO}}, \text{cm}^{-1}$	$\gamma_{\text{TO}}, \text{cm}^{-1}$	$\omega_{\text{LO}}, \text{cm}^{-1}$	$\gamma_{\text{LO}}, \text{cm}^{-1}$	$\Delta\varepsilon$	$\omega_{\text{TO}}, \text{cm}^{-1}$	$\gamma_{\text{TO}}, \text{cm}^{-1}$	$\omega_{\text{LO}}, \text{cm}^{-1}$	$\gamma_{\text{LO}}, \text{cm}^{-1}$	$\Delta\varepsilon$	
107	13	109.5	11	0.695	106	4	108	18	0.241	
120	21	133.5	28	1.493	124	23	134	33	1.305	
166	27	181	22	0.847	167	25	176	20	0.665	
191.5	24	196.5	57	0.131	207	27	210	46	0.282	
255	21	255.5	24	0.018	258	39	266	38	0.04	
314.5	22	319	24	0.162	314	33	321	26	0.357	
348	21	358.5	20	0.252	345	21	360	27	0.261	
418.5	30	434	25	0.271	413	35	434	34	0.358	
461	25	464	23	0.032	465	16	467	23	0.027	
519.5	5	521	3	0.021	517	8	519	9	0.030	
553	11	555	9	0.026	533	11	553	11	0.016	
660.5	11	663.5	12	0.048	663	12	666	18	0.064	
685.5	13	689.5	10	0.051	682	4	687	9	0.019	
729.5	15	724.5	17	0.046	721	19	725	28	0.032	
883.5	24	924.5	17	0.360	883	15	925	19	0.336	
898	19	892.5	18	0.157	898	21	893	14	0.147	
964.5	20	1034.5	29	0.289	967	21	1036	28	0.356	
1134	49	1152	8	0.065	1131	42	1152	28	0.096	
1325.5	14	1334	21	0.128	1325	11	1333	10	0.101	
1347	11	1483.5	33	0.139	1344	16	1484	35	0.185	
1370	26	1363.5	30	0.066	1368	25	1365	10	0.044	
1461.5	22	1450.5	26	0.006	1461	42	1448	22	0.013	

\* — данные о частотах продольных и поперечных колебаний симметрии  $A_1$  в диапазоне  $0-255 \text{ cm}^{-1}$  получены из спектров КР.

фицировано 16 осцилляторов с частотами  $> 220 \text{ cm}^{-1}$ , в представлении  $E$  — 22 осциллятора с частотами  $> 100 \text{ cm}^{-1}$ .

Полученные спектры ИК колебаний симметрии  $A_1$  существенно отличаются от данных предыдущих работ [4,5]. При этом значения частот колебаний хорошо

согласуются с данными спектроскопии КР (табл. 2). Для улучшения согласия между  $R(\omega)_{\text{calc}}$  и  $R(\omega)_{\text{exp}}$  в расчетный спектр ИК колебаний с симметрией  $A_1$  были введены дополнительные осцилляторы с частотами 382, 689 и  $1222 \text{ cm}^{-1}$ , не наблюдаемые в спектре КР. Отсутствие указанных линий в спектрах КР может быть объяснено

**Таблица 2.** Сравнение частот полярных колебаний, наблюдаемых в спектрах ИК и КР кристаллов  $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ 

$A_1(\text{TO})$		$A_1(\text{LO})$		$E(\text{TO})$		$E(\text{LO})$	
КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК
				101	107	100	109.5
				114	120	114	
				139		139	133.5
157		164		158	166	152	181
194		205		191	191.5	191	
				200		202	196.5
255	255	271	278		255	256	255.5
295	303	296	304		255	289	
				317	314.5	318	319
338	347	362	367	350	348	351	358.5
				379		379	
				419	418.5	419	434
491	489.5	479	489.5	459	461	462	464
507	509.5	508	513.5	512	519.5	512	521
				541	553		555
				658	660.5	658	
				667		665	663.5
688	689	694	698.5		685.5		689.5
722	719	723	719.5	723	720.5	723	724.5
778	779.5	788	788.5	782		781	
				884	883.5	887	892.5
				899	898	919	924.5
				926		926	
974	980.5		1128	976	964.5	965	
1027	1038.5	1031	1038	1029			1034.5
1159	1154.5	1164	1170.5	1136	1134	1139	1152
							1334
							1483.5
1296	1276		1280		1347		1363.5
					1370		
1400	1390		1436	1428	1461.5	1430	1450.5

малыми значениями сечений рассеяния для соответствующих колебаний; линия с частотой  $689 \text{ cm}^{-1}$ , возможно, маскирована более сильным колебанием  $719 \text{ cm}^{-1}$  в спектре ТО, увеличение частоты которого в спектре ЛО приводит к проявлению линии  $694 \text{ cm}^{-1}$ , ошибочно отнесенной в [1] к колебанию симметрии  $B_1$ .

Интенсивная полоса отражения в области частот  $900\text{--}1150 \text{ cm}^{-1}$  в спектре  $A_1$  с небольшим "провалом" вблизи  $1038 \text{ cm}^{-1}$  была рассчитана с использованием двух осцилляторов: сильного, с частотой  $\omega_{i1} = 977 \text{ cm}^{-1}$ , и слабого, с частотой  $\omega_{i2} = 1038 \text{ cm}^{-1}$ . В рассматриваемом случае частоты ЛО-колебаний определяются диэлектрическими силами осцилляторов  $\Delta\varepsilon_i$ . Рассчитанная по формуле [7]

$$\left(\frac{\omega_{\text{LO}j}}{\omega_{\text{TO}j}}\right)^2 = \frac{\varepsilon_\infty + \sum_{i=1}^{i=j} \Delta\varepsilon_i}{\varepsilon_\infty + \sum_{i=1}^{i=j-1} \Delta\varepsilon_i} \quad (1)$$

частота ЛО-колебания для сильного осциллятора близка к значению  $\omega_{i1} = 1128 \text{ cm}^{-1}$ , полученному по резуль-

татам ДА- и Крамерса–Кронига-анализа. В соответствии с этим слабая полоса вблизи  $1130 \text{ cm}^{-1}$  в спектре КР также может быть отнесена к  $\omega_{i1}$ . Случай перекрытия областей продольно-поперечных расщеплений колебаний одинаковой симметрии известны в литературе и ранее наблюдались в кристаллах  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ ,  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$  и др. [7,8]. Подобные явления могут наблюдаться при прямом взаимодействии колебаний одинаковой симметрии с близкими значениями частот и волновых векторов, но значительно различающихся силами осцилляторов [8].

Полосе отражения вблизи  $1400 \text{ cm}^{-1}$  в спектре  $A_1$  соответствует широкая диффузная полоса в спектрах КР. Линии в спектрах  $\varepsilon''(\omega)$  и  $\eta''(\omega)$  в этой области сильно асимметричны, что свидетельствует о неадекватности применения модели слабозаимодействующих осцилляторов с частотно-независимым затуханием и о проявлении эффектов ангармонизма. Вследствие этого представляется возможным отнесение указанной полосы к двухфононным процессам (наиболее вероятны комбинации фононов с частотами  $689$  и  $719 \text{ cm}^{-1}$ ).

Корректный анализ частот, наблюдаемых в спектрах колебаний симметрии  $E$ , осложнен наличием большого числа близко расположенных по частоте осцилляторов, что может приводить к взаимодействию колебаний. Кроме того, для спектров КР симметрии  $E$  ввиду малой эффективности рассеяния существен учет нарушений поляризационной геометрии рассеяния [1]. Указанные явления могут являться причиной сравнительного расхождения частот ЛО–ТО колебаний, наблюдаемых в спектрах ИК и КР, в частности в области частот  $100\text{--}200 \text{ cm}^{-1}$ .

Интенсивная структурированная полоса отражения в области  $1250\text{--}1500 \text{ cm}^{-1}$  спектра  $E$  рассчитана с использованием четырех осцилляторов. Спектры КР в этом диапазоне содержат лишь одну слабую линию с частотой  $1430 \text{ cm}^{-1}$ . За сложную структуру спектра в этом диапазоне могут быть ответственны эффекты смещения частот колебаний изотопически замещенных бор-кислородных колец с замещением атомов  $^{11}\text{B}$  изотопом  $^{10}\text{B}$  в различных положениях, а также двухфононные процессы.

Полученные данные по частотам и силам осцилляторов позволяют рассчитать значения статической диэлектрической проницаемости кристалла с использованием соотношения Лидданса–Сакса–Теллера

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_\infty \prod_j \left(\frac{\omega_{\text{LO}j}}{\omega_{\text{TO}j}}\right)^2. \quad (2)$$

Полученные значения составили  $\varepsilon_0^{11} = 8.3$  и  $\varepsilon_0^{33} = 6.6$  (экспериментальные значения —  $\varepsilon_0^{11} = 8.9$  и  $\varepsilon_0^{33} = 8.07$  [9]). Хорошее согласие рассчитанного значения  $\varepsilon_0^{11}$  с экспериментальным указывает на адекватное описание дисперсии диэлектрической проницаемости совокупностью осцилляторов, наблюдаемых в спектре  $E$ .

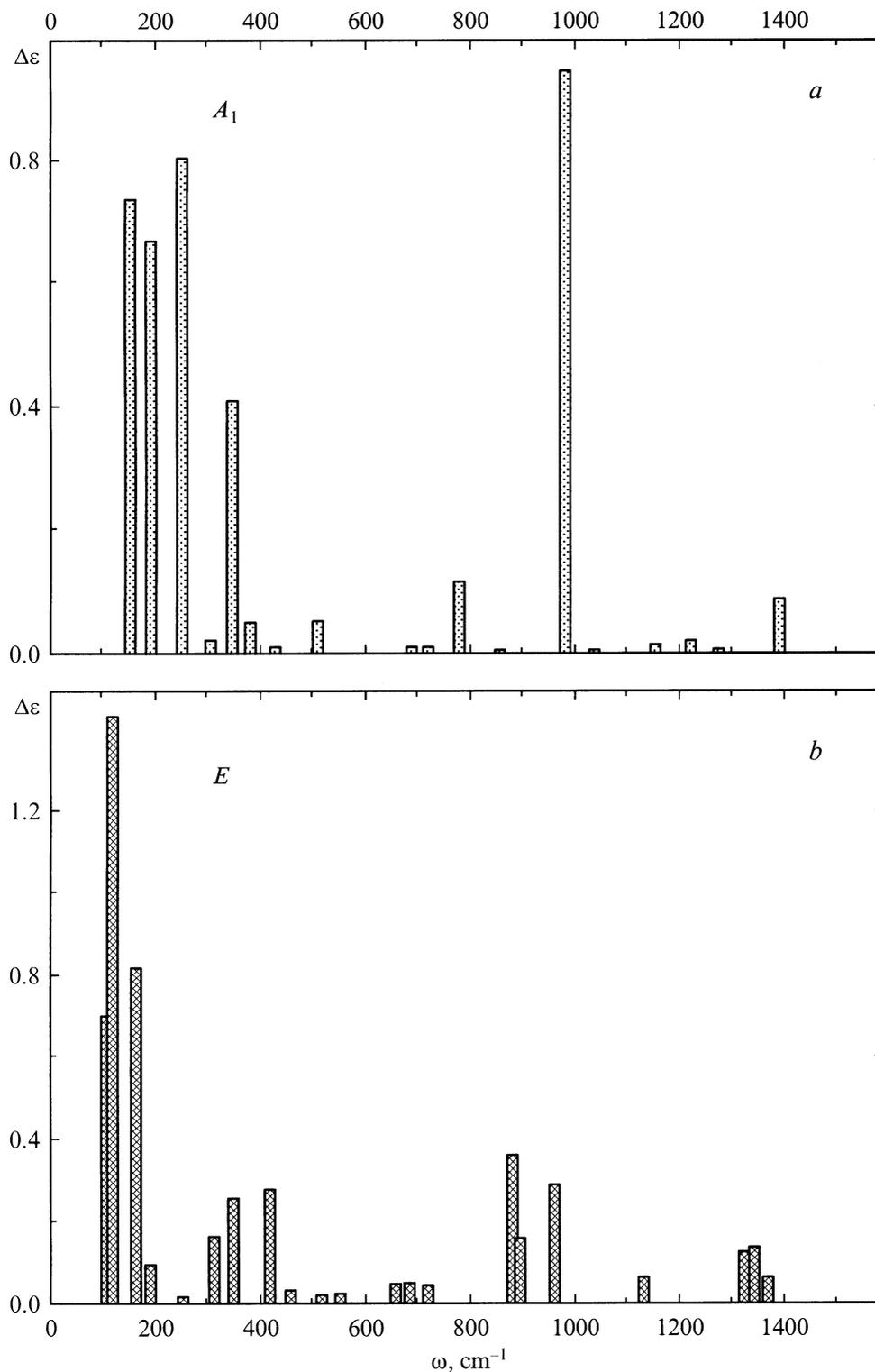


Рис. 3. Рассчитанные значения диэлектрических сил осцилляторов для колебаний симметрии  $A_1$  (a) и  $E$  (b).

Различие рассчитанного и экспериментального значения для  $\epsilon_0^{33}$  может быть вызвано отсутствием точных спектральных данных для частот, меньших  $220 \text{ cm}^{-1}$ , в ИК-спектре и несоответствием  $R(\omega)_{\text{calc.}}$  и  $R(\omega)_{\text{exp.}}$  вблизи  $1400 \text{ cm}^{-1}$ . Другой причиной указанного раз-

личия может являться наличие нефоновых вкладов в величину  $\epsilon_0^{33}$ . Наблюдаемые в кристаллах ТБЛ процессы низкочастотной диэлектрической релаксации, связанные, согласно [10], с тепловыми перебросами ионов лития, подтверждают данное предположение.

Таблица 3. Эффективные заряды в кристалле  $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ 

Ион	Эффективный заряд, $ Z e$
Li	$(0.8 \pm 0.1)e$
V	$(1.23 \pm 0.05)e$
O	$(0.93 \pm 0.01)e$

Значения LO–TO расщеплений в кристаллах  $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$  в среднем составляют величину от 2 до  $23 \text{ cm}^{-1}$ . Несколько большие значения расщеплений наблюдаются в диапазоне частот  $900\text{--}1000 \text{ cm}^{-1}$ , где проявляются валентные колебания  $\nu_3[\text{VO}_4]$  и  $\nu_1[\text{VO}_3]$ , и на частотах, больших  $1300 \text{ cm}^{-1}$ , соответствующих валентному колебанию  $\nu_3[\text{VO}_3]$  [1]. Высокие значения LO–TO расщеплений в указанной области частот наблюдались также в кристаллах  $\text{LiV}_3\text{O}_5$  [11], структура которых также содержит атомы бора в тетраэдрическом и тригональном окружении атомов кислорода. Таким образом, значительные силы осцилляторов, наблюдаемые в этой области частот, характерны для структур, содержащих бор-кислородные комплексы со смешанной координацией атомов бора.

Данные по величинам LO–TO расщеплений дипольных колебаний представлены на рис. 3. Наибольшим дипольным моментом обладают низкочастотные колебания, что указывает на смешанный характер химических связей структурных групп кристалла и свидетельствует о возможности выделения области внутренних и внешних колебаний в колебательном спектре кристаллов ТБЛ.

Полученные данные о продольно-поперечных расщеплениях позволяют также вычислить средние величины эффективных зарядов структурных групп кристалла [12]. Значения эффективных зарядов для бора и кислорода могут быть вычислены с большой точностью, учитывая преимущественно ионный характер связей Li–O. Результаты расчета величин эффективных зарядов  $Z_e$  ( $e$  — заряд электрона) приведены в табл. 3.

Значения эффективных зарядов позволяют приближенно оценить степень ионности связей В–O. Используя данные работы [12], было получено значение  $f_i(\text{B–O}) = 0.62$ . Сравнение  $f_i(\text{B–O})$  со степенью ионности связей Al–O в ионно-ковалентном кристалле корунда  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $f_i = 0.80$ ) и ковалентными связями Ga–O в кристалле  $\text{LiGaO}_2$  ( $f_i = 0.65$ ) [13] свидетельствует о существенно ковалентном характере связи В–O в кристаллах  $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ .

Таким образом, в настоящей работе получены спектры поляризованного ИК-отражения кристаллов  $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$  в области  $80\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$  и определены параметры всех наблюдаемых колебаний. Полученные данные удовлетворительно согласуются с результатами исследований методом спектроскопии КР. Анализ характеристик наблюдаемых колебаний позволили выполнить оценки величин эффективных зарядов структурных групп кристалла и установить тип связи бор–кислород.

В отличие от сегнетоэлектрических кристаллов ниобата и танталата лития кристаллы тетрабората лития

не претерпевают сегнетоэлектрического фазового перехода и во всем температурном интервале остаются в пирозлектрической фазе. Это обусловлено сравнительно большими значениями частот  $A_1(\text{TO}) = 157 \text{ cm}^{-1}$  и  $E(\text{TO}) = 107 \text{ cm}^{-1}$  полярных решеточных колебаний и их высокой добротностью (табл. 1). Как известно, такие колебания в сегнетоэлектрических кристаллах являются ответственными за нестабильность кристаллической решетки и диэлектрические аномалии вблизи точки Кюри.

Стабильность полярной фазы кристалла тетрабората лития в широком температурном интервале и его высокие нелинейно-оптические характеристики предопределяют его применение в качестве преобразователя частоты в процессах генерации гармоник и вынужденного комбинационного рассеяния света.

## Список литературы

- [1] G.L. Paul, W. Taylor. J. Phys. C: Solid State Phys. **15**, 1753 (1982).
- [2] В.Н. Моисеенко, А.В. Вдовин, Я.В. Бурак. Оптика и спектроскопия **81**, 4, 620 (1996).
- [3] В.Н. Моисеенко, А.В. Вдовин, В.С. Горелик, Я.В. Бурак. Краткие сообщения по физике ФИАН 2, 3 (2000).
- [4] Я.В. Бурак, Я.О. Довгий, И.В. Китык. Журнал прикладной спектроскопии **52**, 1, 126 (1990).
- [5] В.Т. Адамів, Т.Й. Берко, І.В. Кітик, Я.В. Бурак, В.І. Джала, Я.О. Довгий, І.С. Мороз. Укр. фіз. журн. **37**, 3, 368 (1992).
- [6] Г.Н. Жижин, Б.Н. Маврин, В.Ф. Шабанов. Оптические колебательные спектры кристаллов. Наука, М. (1984). 232 с.
- [7] Е.А. Виноградов, Г.Н. Жижин, И.И. Хаммадов, А.Н. Пенин, И.В. Митюшева. ФТТ **24**, 1, 103 (1982).
- [8] F. Gervais. Optics Commun. **22**, 1, 116 (1977).
- [9] T. Shiosaki, M. Adachi, A. Kawabata. ISAF86 Proc. 6th IEEE Int. Symp. on Application of Ferroelectrics (1986). P. 455.
- [10] А.Э. Алиев, Я.В. Бурак, И.Т. Лысейко. Изв. АН СССР. Неорганические материалы **26**, 1991 (1990).
- [11] Y. Wang, Y.J. Jiang, L.Z. Zeng. Proc. XIVth Int. Conf. on Raman Spectroscopy. Hong Kong (1994). P. 265.
- [12] F. Gervais. Solid State Commun. **18**, 2, 191 (1976).
- [13] B.F. Levine, J. Chem. Phys. **59**, 3, 1463 (1973).