

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
АЗОПРОИЗВОДНЫХ В НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРАХ

© 2004 г. Ю. П. Пирятинский*, О. В. Ярощук*, Л. А. Долгов*, Т. В. Бидна*, Дирк Энке**

*Институт физики НАН Украины, 03028 Киев, Украина

**Институт технической и макромолекулярной химии, Университет М. Лютера, 06108 Галле, Германия

Поступила в редакцию 15.01.2004 г.

Исследована флуоресценция нематического жидкого кристалла *n*-бутил-*n*'-метоксиазоксибензола (БМАОБ) в слое и в пористых стеклах с различным диаметром пор. Спектры флуоресценции БМАОБ в слое и в порах малого диаметра существенно различаются между собой. В стационарном спектре слоя наблюдается полоса с максимумом при 475 нм, в то время как в порах с диаметром меньше 4 нм появляется полоса с максимумом при 550 нм. При уменьшении диаметра пор до 1 нм полоса 475 нм практически полностью подавляется и проявляется только полоса 550 нм. Предполагается, что полоса 550 нм связана с эксимерным свечением азомолекул. Спектры флуоресценции слоя БМАОБ свидетельствуют об эффективном протекании *транс-цис*-изомеризации при УФ возбуждении. В то же время в пористых матрицах превалирует другой механизм фотопревращений, наиболее вероятно фотодеструкция при взаимодействии молекул БМАОБ с кислородом и водой, связанными в порах. Обнаружено также свечение пористых стекол. Полоса такого свечения сдвигается в коротковолновую область при уменьшении диаметра пор. Свечение пористых стекол в заполненном состоянии не регистрируется, по-видимому, за счет безызлучательной передачи энергии молекулам БМАОБ.

Свойства органических веществ в наноразмерных объемах вызывают пристальный научный и прикладной интерес. Такой интерес особенно возрос в последние годы, отличающиеся стремительным развитием нанотехнологий, поставляющих нанообъекты с уникальными физическими свойствами. Спектр изучаемых органических нанокомпозиций чрезвычайно широк. Он включает органические среды, наполненные наночастицами [1], пористые среды, содержащие органический материал в высокодисперсном состоянии [2], слоистые наносистемы [3] и многие другие.

В настоящей работе исследована фотолюминесценция (ФЛ) системы жидкий кристалл–пористое стекло. Выбор объекта и метода исследований обусловлен несколькими причинами. Известно, что жидкие кристаллы (ЖК) представляют уникальный класс веществ. Они имеют фазы (мезофазы) в промежутке температур между твердым и жидким состоянием, сочетают свойственную твердым кристаллам анизотропию и текучесть жидкости. Такие вещества проявляют ЖК-свойства как в макроскопических, так и в микроскопических объемах. Вместе с тем, согласно [4, 5], существует размерный предел, при переходе через который фазовый переход в ЖК-состояние размывается, а некоторые ЖК-фазы вообще подавляются. Исследование такого размерного эффекта представляется весьма интересным. Вторая причина связана с фотохимической активностью ЖК. Выбранный ЖК представляет собой

производную азоксибензола, для молекул которого характерна *транс-цис*-изомеризация при фотовозбуждении. Мы задались целью сравнить характер фотоизомеризации ЖК-молекул в макрообъеме и в нанодисперсном состоянии. Поскольку интенсивность таких преобразований для азопроизводных определяется свободным объемом матрицы [6–8], можно ожидать изменения характера реакции при понижении размера диспергированных частей ЖК. В качестве главного инструмента исследований был избран метод фотолюминесцентной спектроскопии. Показано, что, несмотря на слабый квантовый выход ФЛ производных ЖК азобензола, метод может быть успешно применен для исследования поставленных задач. Кроме того, метод ФЛ позволил обнаружить свечение пористого стекла и исследовать зависимость спектра этого свечения от размера пор. Обсуждается влияние фазового взаимодействия на характеристики ФЛ системы жидкий кристалл–пористое стекло.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследований

В качестве пористых матриц были использованы пористые стекла с различным размером пор, приготовленные в Институте технической химии Университета им. М. Лютера (Галле, Германия). Пористое стекло получали из исходных натриевоборосиликатных стекол по методике [9].

Некоторые характеристики пористых стекол, использованных в данной работе

Параметр	Номер образца			
	1	2	3	4
Удельная поверхность, м ² /г	349	184	83	24
Удельный объем пор, см ³ /г	0.124	0.189	0.288	0.253
Пористость, %	21	27	39	36
Средний диаметр пор, нм	1	4	14	44

После выщелачивания натрийборосиликатная фаза удаляется. Каркас матрицы со сквозными порами состоит в основном из SiO₂. С помощью изменения условий выщелачивания можно было задавать средний диаметр пор, который в нашем случае составлял 1, 4, 14 и 44 нм (соответственно образцы 1, 2, 3 и 4). Из обработанного образца стекла нарезались пластины толщиной 0.5 мм, которые впоследствии подвергались шлифованию. Характеризация матриц осуществлялась по методу азотного поглощения [9]. Полученные таким образом параметры пористых стекол приведены в таблице. Рисунок 1 представляет распределение диаметров пор в образце № 1. Распределение диаметров является весьма узким, что свидетельствует о достаточно высокой моносферности пор. Перед заполнением ЖК пористые пластины обрабатывались толуолом и отжигались при 400°C на протяжении 2 ч.

В качестве ЖК мы использовали *n*-бутил-*n*'-метоксиазоксибензол (БМАОБ), являющий собой производную азоксибензола с нематической ЖК-фазой в области температур 21–73°C. Данный материал, также известный как ЖК434, произведен фирмой НИОПИК (Россия). Оптические, диэлектрические и вязкостно-упругие свойства ЖК БМАОБ исследованы в работе [10]. Заполнение пористых матриц жидким кристаллом производилось путем погружения пористых пластин в расплав ЖК ($T = 80^\circ\text{C}$) и выдерживанием в нем на протяжении 3 ч. После извлечения из расплава ЖК поверхность пористых пластин тщательно вытиралась для устранения остатков ЖК.

Экспериментальные методы

Главным методом исследований являлась фотолюминесцентная спектроскопия. Стационарные и разрешенные во времени спектры ФЛ регистрировались с помощью монохроматора МДР-12 с фотоэлектрической приставкой и записью на компьютер. Спектральная ширина щели при измерении спектров ФЛ составляла 0.2–0.4 нм. Возбуждение ФЛ велось импульсным азотным лазером на длине волны 337.1 нм. Длительность лазерного импульса составляла 9 нс, частота

повторения импульсов 100 Гц, мощность излучения в импульсе 5 кВт. Для регистрации кинетики и разрешенных во времени спектров ФЛ использовалась стробоскопическая система с “временным окном”, равным 0.1 нс [11, 12]. Она позволяла записывать спектры ФЛ с различной временной задержкой относительно лазерного импульса. Временное разрешение установки при записи спектров ФЛ было не больше 0.7 нс. Оно определялось крутизной переднего фронта лазерного импульса, а при записи кинетики ФЛ – шириной строка осциллографа, равной 0.1 нс.

Исследования спектров ФЛ проведены при температурах 300 и 77 К. Для избежания фотохимического воздействия лазерного импульса на ЖК при измерении ФЛ лазерный пучок в области образца расфокусировался до диаметра 8 мм. Кроме того, образцы не подвергались долгой экспозиции.

УФ спектры поглощения необлученных и облученных слоев ЖК регистрировались с помощью спектрометра фирмы “Ocean Optics” (США). Облучение образцов проводилось УФ излучением (365 нм) ртутной лампы ДРШ 500.

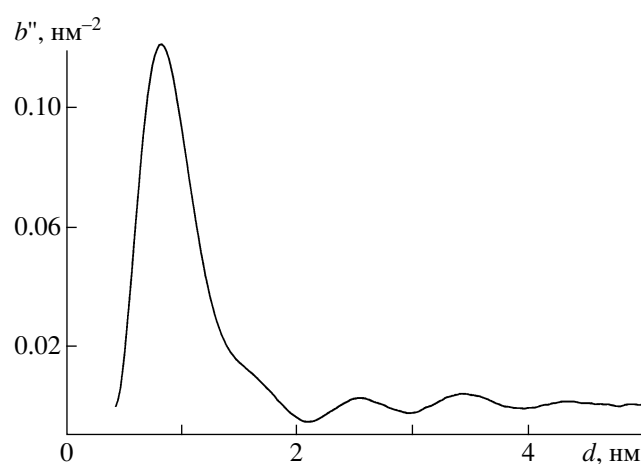


Рис. 1. Распределение диаметров пор в образце № 1.

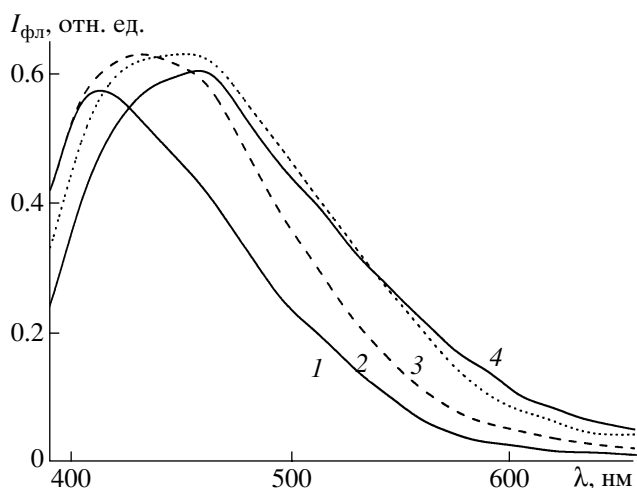


Рис. 2. Разрешенные во времени (1) и стационарные (2–4) спектры флуоресценции пористых стекол с различными диаметрами пор (d) при $T = 300$ К. $d = 1, 4, 14$ нм, $t_3 = 1$ нс (1), $d = 1$ (2), 4 (3), 14 нм (4).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры ФЛ пористого стекла

Перед рассмотрением ФЛ системы ЖК–пористое стекло приведем характеристики свечения компонентов этой системы – пористых стекол и слоя ЖК. Было обнаружено, что пористые стекла флуоресцируют, причем интенсивность их ФЛ вполне достаточна для проведения измерений. Соответствующие спектры ФЛ приведены на рис. 2. С уменьшением диаметра пор полоса излучения сдвигается в коротковолновую область. Такое смещение для образца с $d = 1$ нм по сравнению с образцом $d = 14$ нм достигает $\Delta\lambda \approx 20$ нм. Поскольку эффект наблюдается для размеров, близких к 1 нм, он может иметь квантово-механическую природу, как и в случае пористого кремния [13]. К сожалению, на данном этапе мы не располагаем более полным набором пористых матриц, чтобы более четко исследовать зависимость смещения спектра ФЛ от диаметра пор.

Разрешенные во времени спектры ФЛ пористых матриц, измеренные с малой временной задержкой $t_3 = 1$ нс, практически не зависели от размера пор (рис. 2, кривая 1). В спектре можно выделить полосу с максимумом при 410 нм. Время жизни ФЛ в максимуме этой полосы составляло 2.5 нс. Это время несколько возрастало для больших длин волн ФЛ, вследствие чего стационарные спектры ФЛ (рис. 2, кривые 2–4) смещены в длинноволновую сторону.

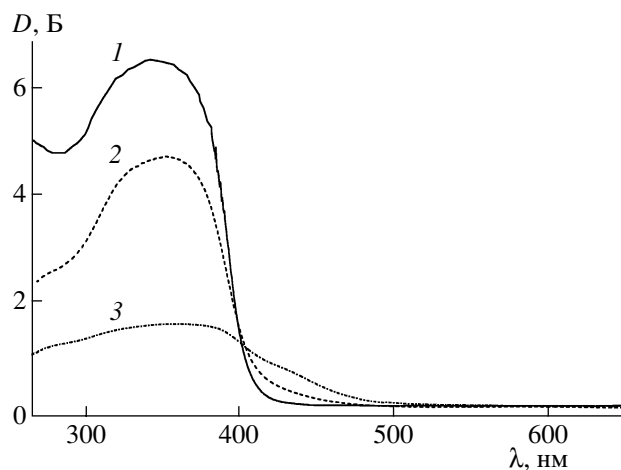


Рис. 3. УФ спектры поглощения слоя ЖК БМАОБ до (1) и после (2, 3) облучения УФ светом с $\lambda = 365$ нм. 2 – 10 мВ/см², 10 мин; 3 – 50 мВ/см², 25 мин.

Спектры поглощения и ФЛ слоя БМАОБ

На рис. 3 (кривая 1) представлен спектр поглощения слоя ЖК БМАОБ толщиной 1 мкм, находящегося в оптической кварцевой кювете. В спектре поглощения можно выделить интенсивную полосу с максимумом при 345 нм. При УФ облучении ($\lambda = 365$ нм) наблюдается уменьшение интенсивности полосы 345 нм и одновременно проявление полосы с максимумом при 275 нм, а также увеличение поглощения в области длинноволнового крыла спектра поглощения (рис. 3, кривые 2 и 3). Такие изменения хорошо соответствуют механизму *транс-цис*-изомеризации, который является главным фотохимическим механизмом для производных азоксибензола [14, 15]. Как и в случае других веществ этого класса, полосу 345 нм можно соотнести с $\pi\pi^*$ -поглощением преобладающих при комнатной температуре *транс*-изомеров БМАОБ. В то же время полоса 275 нм соответствует $\pi\pi^*$ -поглощению *цис*-изомеров. Возрастание поглощения на крыле спектра связано с ростом $\pi\pi^*$ -полосы поглощения *цис*-изомеров, характеризующихся более сильным поглощением в этой области спектра по сравнению с *транс*-изомерами. Отсутствие структурирования поглощения в длинноволновой области спектра связано с сильным перекрыванием $\pi\pi^*$ -полос *транс*- и *цис*-изомеров.

Из-за высокой эффективности *транс-цис*-фотоизомеризации квантовый выход ФЛ азопроизводных весьма низок. Однако в нашем случае он оказался достаточным для проведения измерений. По-видимому, в процессе безызлучательной релаксации возбужденная молекула БМАОБ переходит в нижайшее $^1(n,\pi^*)$ -состояние, из которого с определенной степенью вероятности и происходит

излучение. Регистрация спектров ФЛ в стационарном режиме с наносекундным временным разрешением, а также кинетики ФЛ показали, что излучательные процессы в исследуемых образцах происходят в нано- и субнаносекундном временных интервалах.

Спектры ФЛ БМАОБ в оптической кювете толщиной 6 мкм приведены на рис. 4. Спектры 1–3, 5 соответствуют ЖК-состоянию при 300 К, а спектр 4 – твердокристаллическому (ТК) состоянию при 77 К. В стационарном спектре ФЛ (кривая 1), который охватывает весь временной интервал излучения, наблюдается широкая полоса с максимумом при 475 нм и слабым плечом при 500 нм. Время жизни ФЛ при измерении в максимуме полосы 475 нм составляет 1.1 нс. При регистрации спектров с различным временным разрешением положение максимума полос ФЛ изменяется. При увеличении t_z от 0.7 (кривая 2) до 4 нс (кривая 3) наблюдается уширение спектра в длинноволновую сторону. Если при $t_z = 0.7$ нс максимум ФЛ находится при 460 нм, то в стационарном спектре он смещается к 475 нм. В стационарном спектре (кривая 4), а также в измеренных с наносекундным временным разрешением спектрах ФЛ молекул БМАОБ в ТК состоянии появляется новая полоса 503 нм, которой не видно в ЖК-фазе. Ее можно отнести к свечению *транс*-изомеров, поскольку в ТК состоянии при низких температурах *транс*-*цис*-переходы пространственно затруднены и концентрация *цис*-изомеров пренебрежимо мала. Как видно из рис. 4, интенсивность ФЛ в ТК выше, чем в ЖК-фазе. Можно предположить, что *транс*-изомеры БМАОБ при 77 К имеют уплотненную форму, как и молекулы азобензола [15]. Из-за пространственных затруднений в ТК фазе, форма молекул должна слабо меняться при возбуждении. Поэтому наиболее вероятно, что полоса 503 нм связана со свечением уплотненных *транс*-изомеров из нижайшего $^1(n, \pi^*)$ -состояния. Полоса при 475 нм, проявляющаяся как слабое плечо при 77 К и являющаяся главной полосой излучения в ЖК-фазе, по-видимому, связана с промежуточной конформацией возбужденных *транс*-изомеров. Для определения спектра ФЛ *цис*-изомеров БМАОБ ЖК-слой в течение получаса подвергался УФ облучению от ртутной лампы ДРШ-500 через фильтр на длине волны $\lambda = 365$ нм. В спектре ФЛ облученного ЖК-слоя наблюдалась только полоса 440 нм (рис. 4, кривая 5). Поскольку, согласно рис. 3, длительное облучение с $\lambda = 365$ нм приводит к переходу подавляющего количества молекул БМАОБ из *транс*- в *цис*-форму, то полюсу ФЛ 400 нм логично связать с излучением *цис*-изомеров из $^1(n, \pi^*)$ -состояния. Время жизни ФЛ в полосе 440 нм после облучения меньше 0.1 нс. Таким образом, время жизни возбужденного состояния *цис*-изомеров на порядок меньше, чем *транс*-изомеров (1.1 нс).

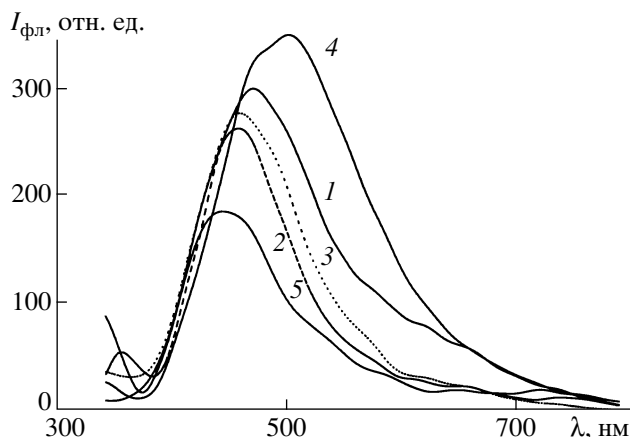


Рис. 4. Спектры ФЛ слоя БМАОБ: 1 – стационарный спектр при $T = 300$ К, 2 – временно разрешенный ($t_z = 0.7$ нс) спектр при $T = 300$ К, 3 – временно разрешенный ($t_z = 4$ нс) спектр при $T = 300$ К, 4 – стационарный спектр при $T = 77$ К, 5 – стационарный спектр после УФ облучения ($\lambda = 365$ нм, $I = 8$ мВт/см²).

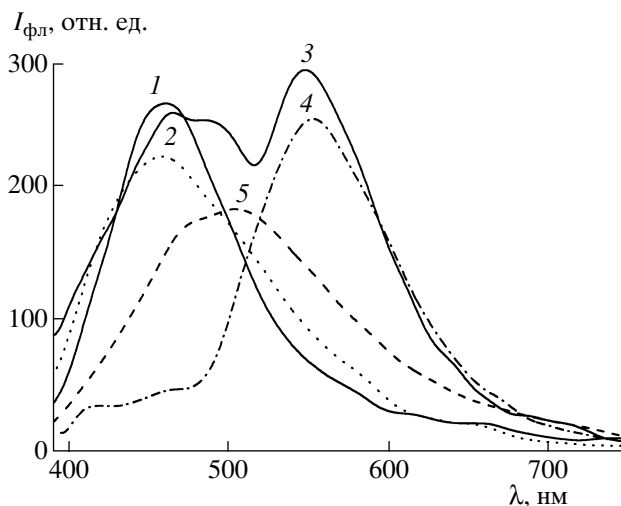


Рис. 5. Стационарные спектры ФЛ БМАОБ в пористых стеклах с разными диаметрами пор. $T = 300$ К, $d = 44$ (1), 14 (2), 4 (3), 1 нм; $T = 77$ К, $d = 4$ нм (5).

Спектры ФЛ БМАОБ в пористых стеклах

Спектры ФЛ БМАОБ в пористых стеклах представлены на рис. 5. Спектр БМАОБ в пористом стекле с диаметром пор 44 нм (кривая 1) практически совпадает со спектром этого вещества в слое (рис. 4, кривая 1). Для БМАОБ в пористых стеклах с диаметром пор 14 нм (кривая 2) наблюдается такая же тенденция. Время жизни ФЛ в наиболее интенсивной полосе 475 нм составляло 1.9 нс, что сравнимо с соответствующей величиной для слоя БМАОБ. Такой результат свидетельствует о сохранении объемных свойств вещества в

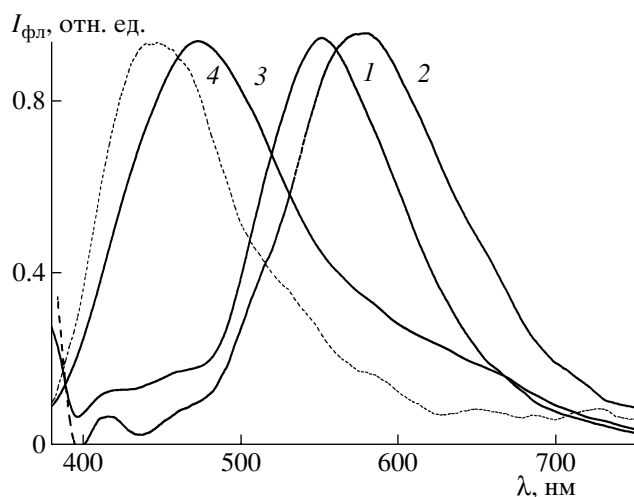


Рис. 6. Стационарные спектры флуоресценции ЖК БМАОБ в пористом стекле с $d = 1$ нм (1, 2) и в слое (3, 4) до (1, 3) и после (2, 4) УФ облучения ($\lambda = 365$ нм, 8 мВт/см²).

порах – диаметром больше 10 нм. В отличие от этих результатов в спектре ФЛ образцов с диаметром пор 1 нм практически подавляется полоса 475 нм и появляется новая интенсивная полоса при 550 нм (кривая 4). Спектр образцов с диаметром пор 4 нм соответствует переходу от макроскопического к наноразмерному поведению: в спектре ФЛ присутствует как полоса 475 нм, так и полоса 550 нм (кривая 3). Резкое отличие спектра ФЛ ЖК БМАОБ в порах малого диаметра ($d \leq 4$ нм) от спектра ЖК в макроскопическом объеме может быть связано с подавлением ЖК-фазы. Это может произойти за счет возросшей доли ЖК-молекул, находящихся в контакте со стенками пор. Эффективное взаимодействие с матрицей, например за счет образования водородных связей [16], может привести к “замораживанию” молекулярных движений и переходу ЖК в качественно иное термодинамическое состояние. Калориметрическое исследование, проведенное для других ЖК в этом диапазоне размеров пор, показывает, что переход первого рода нематик–изотропная жидкость подавляется, а взамен наблюдается размытый переход, похожий на переход стеклования, отражающий эволюцию локального ориентационного порядка [4, 5].

Сильное батохромное смещение полосы ФЛ можно объяснить несколькими причинами. Во-первых, это может быть связано с образованием комплексов с переносом заряда между молекулами БМАОБ и молекулами, адсорбированными стенками пор. Однако это должно было бы также проявиться в заметном батохромном смещении спектра поглощения БМАОБ в порах, что не подтверждается экспериментально. Во-вторых, по-

явление полосы в длинноволновой области спектра может быть связано с эксимерным свечением [17]. Действительно, плотная упаковка молекул БМАОБ в порах с частичным перекрыванием бензольных колец может привести к появлению преддимерных состояний, при возбуждении которых наблюдается эксимерная ФЛ. Подавление полосы 475 нм может быть связано с наличием потенциального барьера между мономерным и эксимерным состояниями, вследствие чего происходит излучение преимущественно из эксимерного состояния.

На рис. 5 (кривая 5) приведен также спектр ФЛ БМАОБ в порах с диаметром 4 нм при $T = 77$ К. Он практически совпадает со спектром БМАОБ в слое при этой же температуре (рис. 4, кривая 5). Это свидетельствует о том, что заключение в поры не препятствует кристаллизации исследуемого вещества, сопровождаемой переходами молекул БМАОБ в более уплоченную конформацию.

В заключение заметим, что полоса свечения пористого стекла (рис. 2) в образцах, заполненных БМАОБ, практически не наблюдается. Тушение ФЛ пористой матрицы может происходить из-за эффективного переноса энергии от матрицы к молекулам БМАОБ.

Спектры ФЛ БМАОБ в пористых стеклах после УФ облучения

На рис. 6 представлены спектры БМАОБ в пористом стекле ($d = 1$ нм) до (кривая 1) и после (кривая 2) УФ облучения. Облучения ртутной лампой (365 нм) и азотным лазером (337.1 нм) приводили к одинаковым спектральным изменениям. Для сравнения на рис. 6 также приведен спектр ФЛ слоя БМАОБ до (кривая 3) и после (кривая 4) облучения. Результаты показывают различный характер спектральных изменений в макро- и нанобъемах БМАОБ. В макрообъеме наблюдается гипсохромный сдвиг, который, как обсуждалось выше, можно объяснить *транс-цис*-изомеризацией молекул. В то же время в нанобъеме наблюдается батохромный сдвиг полосы ФЛ. Он сопровождается выраженным фотохромным эффектом, позволяющим реализовать нелинейно-оптическую запись в таких средах [18, 19]. Результаты измерения ФЛ БМАОБ в пористом стекле могут свидетельствовать о слабой эффективности *транс-цис*-изомеризации в порах малого диаметра в связи с уменьшением свободного объема [7, 8]. Эффективность *транс-цис*-фотоизомеризации в порах может быть также ослаблена наличием других фотохимических реакций. Весьма вероятной представляется фотодеструкция за счет взаимодействия молекул БМАОБ с кислородом и водой, связанными в порах [20].

ВЫВОДЫ

Полученные результаты демонстрируют эффективность метода ФЛ для сравнительного анализа свойств жидких кристаллов в макро- и наномасштабах. Полученные с помощью этого метода результаты хорошо согласуются с результатами калориметрических [4, 5, 21], ЯМР [5], диэлектрических [22] и других измерений, указывающих на качественные изменения свойств ЖК при переходе к объемам, меньшим 10 нм. В спектрах ФЛ такой переход, а также переходная область проявляются в возникновении новой, более длинноволновой, полосы ФЛ. Она может быть связана с эксимерным свечением, возникающим вследствие “замораживания” молекулярных движений и формирования преддимерных состояний. Результаты измерения ФЛ подтверждают сделанный ранее [18, 19] вывод о том, что главный механизм фотопревращений в порах отличен от *транс-цис*-изомеризации, доминирующей в макрообъеме. Наиболее вероятно, что это механизм фотодеструкции.

Подобно пористому кремнию [13] обнаружено собственное свечение пористых стекол. Оно по интенсивности гораздо слабее интенсивности свечения пористого кремния, но сравнимо с интенсивностью свечения молекул БМАОБ. Обнаружен наноразмерный эффект, состоящий в гипсохромном смещении полосы ФЛ пористого стекла с уменьшением диаметра пор.

Исследования поведены в рамках целевого проекта ВЦ/89/440 НАН Украины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Акимов И.А., Денисюк И.Ю., Мешков А.М. // Опт. и спектр. 1992. Т. 72. В. 4. С. 1026.
2. Aliev F. Dynamics of LC Confined in Random Porous Matrices // Access in Nanoporous Materials / Ed. by Pinnaia T., Thorpe M. N.Y.: Plenum Press, 1995.
3. Герасимов Н.Н. // Рос. хим. журн. 2002. Т. 7. XLVI. № 5. С. 30.
4. Iannacchione G.S., Qian S.H., Crawford G.P., Keast S.S., Neubert M.E., Doane J.W., Finotello D. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1995. V. 262. P. 13.
5. Iannacchione G.S., Crawford G.P., Zimmer S., Doane J.W., Finotello D. // Phys. Rev. Lett. 1993. V. 71. № 16. P. 2595.
6. Eisenbach C. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1980. Bd. 84. S. 680.
7. Yabe A., Kawabata Y., Niino H., Matsumoto M., Ouchi A. // Thin Sol. Films. 1988. V. 160. P. 33.
8. Photochemistry in Organized and Constrained media / Ed. by Ramamurthy V. N.Y.: VCH Publishers, 1991. P. 467.
9. Жданов С.П. Физика и химия кремнезёмов / Под ред. Шульца М.М., Гребенщикова Р.Г. М.: Наука, 1987. С. 175.
10. Барник М.И., Беляев С.В., Гребенкин М.Ф., Румянцев В.Г., Селивестров В.А., Цветков В.А., Штыков Н.М. // Кристаллография. 1978. Т. 23. № 4. С. 805.
11. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии: Пер. с англ. М.: Мир, 1986. 496 с.
12. Пирятинский Ю.П., Ярошук О.В. // Опт. и спектр. 2000. Т. 89. № 6. С. 937.
13. Bisi O., Ossicini Stefano, Pavesi L. // Surface Science Reports. 2000. V. 38. P. 1.
14. Rau H., Kortüm G. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. Bd. 71. S. 644.
15. Органические фотохромы / Под ред. Ельцова А.В. Л.: Химия, 1982. С. 128.
16. Gnatyk I., Puchkovska G., Yaroshchuk O., Otto K., Pelzl G., Morawska-Kowal T. // J. Mol. Struct. 2000. V. 555. P. 235.
17. Поуп М., Свенберг Ч. Электронные процессы в органических кристаллах: Пер. с англ. М.: Мир, 1985. Т. 1. 543 с.
18. Резников Ю.А., Ярошук О.В. // Укр. физ. журн. 1991. Т. 36. № 7. С. 1062.
19. Yaroshchuk O., Otto K., Pelzl G., Janovski F., Ramaniyam P.S. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2001. V. 359. P. 315.
20. Земский В.И., Мешковский И.К. // Письма в ЖТФ. 1983. Т. 9. № 17. С. 1029.
21. Алиев Ф.М., Мешковский И.К., Кузнецов В.И. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 279. № 4. С. 848.
22. Алиев Ф.М., Бреганов М.Н. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 47. № 2. С. 97.