

ЧАСТОТА ЧИСТО ЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕХОДА ИЗ МАГНИТОИНДУЦИРОВАННЫХ ДИФFUЗНЫХ ВИБРОННЫХ СПЕКТРОВ

В. А. Толкачёв

УДК 535.37

Институт физики НАН Беларуси,
220072, Минск, Беларусь; e-mail: tolkachev@ifanbel.bas-net.by

(Поступила 22 февраля 2021)

Показано, что из диффузных электронно-колебательных (вибронных) спектров поглощения и испускания магнитоиндуцированной оптической активности (МОА) при тепловом равновесии исходных в переходе состояний определяется среднее расстояние между комбинирующими электронными состояниями, в том числе при магнитоиндуцированной циркулярной люминесценции. Оно существенно отличается от среднего расстояния между комбинирующими в переходах вибронными состояниями. Различие механизмов перехода отражается в различии не только спектров, но и чисто электронных переходов МОА. Неоднородность ансамблей молекулярных хромофоров МОА качественно проявляется в спектрах МОА размытием индикации чисто электронного перехода.

Ключевые слова: магнитоиндуцированная оптическая активность, магнитоиндуцированная флуоресценция, чисто электронный переход, диффузный вибронный спектр, неоднородность хромофоров оптической активности.

It is shown that the average distance between the combining electronic states, including ones under magnetically induced circular luminescence, is determined from the diffuse electron-vibrational (vibronic) absorption and emission spectra of the magnetically induced optical activity (MOA) at the thermal equilibrium of the initial states in the transition. It differs significantly from the average distance between the vibronic states combining in the transitions. The difference in the transition mechanisms is reflected in the difference not only in the spectra, but also in the purely electronic transitions of the MOA. The heterogeneity of the ensembles of MOA molecular chromophores is qualitatively manifested in the MOA spectra by the blurring of the indication of a purely electronic transition.

Keywords: magnetically induced optical activity, magnetically induced fluorescence, pure electronic transition, diffuse vibronic spectrum, inhomogeneity of chromophores of optical activity.

Введение. Возможность определения частоты чисто электронного перехода ν_0 из диффузных вибронных спектров и ее отличие от частоты максимума спектра давно известны и теоретически обоснованы для случая зеркальной симметрии спектров сечений поглощения и испускания, где ν_0 соответствует оси этой симметрии. Поскольку зеркальная симметрия имеет лишь качественный характер, сделано предположение о выполнении известного механизма зеркальности сечения переходов, но лишь в узкой окрестности частоты чисто электронного перехода [1, 2], из которого получены закономерности ее проявления. Тестирование экспериментальными данными метода определения частоты чисто электронного перехода из диффузных спектров подтверждает это предположение. Положительные результаты применения метода к сложным молекулам, молекулярным и надмолекулярным образованиям, молекулярным и примесным кристаллам стимулировали поиск более глубоких базовых принципов, среди которых принцип микроскопической обратимости — равенства вероятностей прямого и обратного переходов между элементарными квантовыми состояниями под влиянием

THE PURELY ELECTRONIC TRANSITION FREQUENCY FROM MAGNETICALLY INDUCED DIFFUSE VIBRONIC SPECTRA

V. A. Tolkachev (B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, 220072, Belarus; e-mail: tolkachev@ifanbel.bas-net.by)

внешнего возмущения [2, 3]. Гамильтониан такого возмущения должен быть эрмитовым и вещественным при вещественности собственных состояний. Такая обратимость достаточно хорошо изучена [4—6], однако доказанность микрообратимости электронно-колебательных переходов в приложении к механизму формирования диффузных спектров сложных многоатомных молекул под влиянием внешних световых возмущений, тем более в условиях внешнего стационарного магнитного поля, нам неизвестна. Предполагается, что в сложной многоатомной молекуле, по крайней мере при умеренных и высоких температурах, из-за широкого спектра возмущений внутримолекулярными взаимодействиями отсутствует вырождение состояний, комбинирующих в области частот чисто электронного перехода. Это может быть поддержано лишь экспериментом и, как показало тестирование на известных измеренных спектрах, работает даже в приложении к спектрам поглощения и испускания естественной и магнитоиндуцированной оптической активности (МОА) [7—10].

Индукирование оптической активности магнитным полем наблюдается у всех сложных молекул и молекулярных структур и является одним из методов спектроскопии в анализе их строения, взаимодействий и трансформаций. В настоящей работе рассматриваются особенности проявления частот чисто электронного перехода на примере оцифрованных опубликованных экспериментальных спектров МОА — магнитного кругового дихроизма (МКД) и циркулярно поляризованной люминесценции (ЦПЛ) — и сравнение их с полученными данными из спектров в отсутствие магнитного поля.

Теория. Из принципа зеркальности сечения оптических переходов с поглощением и испусканием в окрестности частоты чисто электронного перехода сложной молекулы, как и в предположении микроскопической обратимости на элементарном уровне вероятности оптического перехода, в условиях равновесного распределения исходных состояний, следует [1, 3], что в области частоты чисто электронного перехода ν_0 для сечения перехода $\sigma(\nu)$ (спектры поглощения $\varepsilon(\nu) = \sigma(\nu)/\nu$ или испускания $I(\nu) = \sigma(\nu)/\nu^4$) имеет место закономерность:

$$\sigma(\nu) \exp(\mp h\nu / 2kT) = \varphi(|\nu - \nu_0|). \quad (1)$$

Здесь “–” для поглощения, “+” для испускания; φ — функция частоты с экстремумом на частоте чисто электронного перехода. Если спектр неоднороден и является суммой спектров различных (i) ансамблей хромофоров, то вместо соотношения (1) имеем

$$\exp(\mp h\nu / 2kT) \sum_i \sigma_i(\nu) = \sum_i \varphi_i(|\nu - \nu_{0i}|). \quad (2)$$

Из (2) следует, что области экстремумов парциальных ансамблей с $\nu = \nu_{0i}$ могут перекрываться со смещением, причем их вклад в сумму φ_i пропорционален вкладу сечения их парциального спектра. Перекрывание экстремумов φ_i затрудняет определение отдельных $\nu = \nu_{0i}$ [3, 9]. Иногда это можно преодолеть дополнительными мерами, например поляризационным выделением в анизотропных средах или использованием температурной зависимости спектров [11].

В качестве спектров МОА обычно приводится разность спектров лево- и правоциркулярно поляризованного света (МКД или ЦПЛ), которые представляют собой различающиеся структурой ансамбли хромофоров. Если в измерениях в исходных состояниях обоих циркулярных переходов имеет место тепловое равновесие, то из (1) и (2) следует:

$$\exp(\mp h\nu / 2kT) \sum_i (\sigma_{i+}(\nu) - \sigma_{i-}(\nu)) = \sum_i (\varphi_{i+}(|\nu - \nu_{0i+}|) - \varphi_{i-}(|\nu - \nu_{0i-}|)). \quad (3)$$

В (3) разность функций, индицирующих экстремум, пропорциональна разности вкладов интенсивностей спектров их сечений, что дополнительно осложняет проблему. Как и для условия (2), лучшего проявления отдельных экстремумов в такой смеси можно ожидать, если их области выделены и существенно преобладают по интенсивности. В случае перекрывающихся диффузных спектров различных электронных переходов выделение спектров отдельных переходов в таком сплошном спектре является сложной задачей (например, использование поляризационного выделения в анизотропной среде). Наиболее благоприятным для корректного определения средней частоты 0-0-перехода из спектра МОА рассматриваемым методом представляется использование длинноволнового крыла спектра поглощения или коротковолнового для спектра испускания. Поскольку в магнитном поле происходит трансформация электронных состояний, указанный подход дает в поглощении самый длинноволновый 0-0-переход, в испускании — самый коротковолновый.

Частота чисто электронного перехода разделяет спектр на интенсивную стоксову и менее интенсивную антистоксову части. В формировании стоксовых частей отсутствуют ограничения на энергию

исходных состояний, в антистоксовых участвуют лишь “горячие” состояния, способные компенсировать недостаток энергии фотона перехода. Поэтому антистоксовы области (крылья) спектров низкоинтенсивны и чувствительны к изменениям температуры (и погрешностям измерения). Выделение 0-0-переходов в системе перекрывающихся спектров по чувствительности антистоксовой области к изменению температуры проводилось, например, в [11].

В спектроскопии достаточно часто вместо неизвестной частоты чисто электронного перехода для диффузных спектров используется положение их максимумов, более близкое к средней частоте вибронного перехода, чем чисто электронного. Имеем в виду, что частота чисто электронного перехода для обычных температур соответствует среднему расстоянию между идентичными подуровнями основного и возбужденного комбинирующих в данном переходе электронных состояний, как правило, не совпадающему с предельным (для нулевой температуры) 0-0-переходом. Различие механизмов оптической селекции хромофоров в линейных, циркулярных и магнитоиндуцированных циркулярных переходах проявляется не только спектрами, но и ожидаемо частотами чисто электронных переходов.

Для рассматриваемого метода более корректно использование спектров одной циркулярности в соответствии с физическим механизмом оптической селекции структур ансамбля хромофоров и более простыми условиями (1) и (2). Спектры векторных характеристик магнитоиндуцированной оптической анизотропии полнее отражают структуру соответствующих хромофоров, однако это недостаточно используется.

Определение 0-0-перехода из спектров магнитоиндуцированной анизотропии. Примеры приложения тестируемого метода к молекулярным спектрам МКД рассматривались в [7—9]. Использовались длинноволновые спектры линейного интегрального поглощения и длинноволновые полосы МКД. В [7] показано, что диффузный вибронный спектр МКД 9-метиладенина дает положение частоты длинноволнового 0-0-перехода, совпадающее с частотой из спектра линейного интегрального поглощения. Это подтверждается спектрами линейного дихроизма. Получено совпадение частот 0-0-перехода из спектров (линейного) поглощения и МКД раствора 2,5-диметилфурана в *n*-гексане [7]. Для производного уридина совпадают частоты 0-0-перехода из спектра МКД и естественного кругового дихроизма [8], однако для интегрального (линейного) спектра поглощения 0-0-переход смещен на $\sim 500 \text{ см}^{-1}$ в длинноволновую сторону. При рассмотрении влияния pH водных растворов моногидрата гидрохлорида L-лейцил-L-тирозиламида на положения 0-0-переходов, полученные из линейных спектров поглощения и спектров МКД, совпадение экстремумов 0-0-переходов по линейному поглощению и МКД наблюдается при pH 1 и 12, несмотря на их смещение при изменении pH. Для водных растворов 2',3'-изопропилиден-3,5'-циклогуанозина при pH 2 и 7 рассмотрена зависимость корреляции 0-0-переходов от pH для линейного, интегрального и МКД спектров [7]. Положения чисто электронного перехода из спектров (линейного) поглощения и МКД при pH 2 полностью совпадают, чего не наблюдается при pH 7. Однако для всех pH 0-0-переходы хорошо проявляются, что указывает на хромофорную однородность. В [9] определены 0-0-переходы из спектров поглощения и МКД водных растворов антибиотиков дистамицина-A, дистамицина-D и нетропсина [12]. Спектры МКД дают четкие положения 0-0-переходов, спектры линейного интегрального поглощения тех же растворов не дают 0-0-экстремумов. Это интерпретировано как полиморфизм хромофоров в растворе. В магнитном поле проявляются мономорфные хромофоры с хиральностью, выделяемые оптически.

Использование МКД в спектроскопии достаточно эффективно, и его теория, как и магнитоиндуцированной циркулярно поляризованной люминесценции (МЦПЛ), разработана достаточно глубоко. Однако МЦПЛ не столь универсальный метод спектроскопии, как МКД. Ахиральные, не обладающие естественной оптической активностью люминофоры в магнитном поле приобретают хиральность и способны к МЦПЛ. В работе [13] получена МЦПЛ растворов пиренов — ахиральных молекул, спектры люминесценции которых приведены с точностью, доступной оцифровке для тестирования рассматриваемого метода.

На рис. 1, а приведены спектры [13] обычной люминесценции раствора пирена в хлороформе, МЦПЛ и $\ln\phi(\nu)$ ¹. Видно полное совпадение их экстремумов и 0-0-переходов ($27100 \pm 100 \text{ см}^{-1}$). Изменение направления магнитного поля меняет знак вращения МЦПЛ, но не частоту 0-0-перехода, что

¹ Грубый спектр $\ln\phi(\nu)$, нормируемый на интервал [0,1], используется для расширения обзора по спектру при тестировании. Точное определение 0-0-частоты дает спектр $\phi(\nu)$ по соотношению (1).

указывает на идентичность соответствующих ансамблей молекул. В [13] также получены спектры обычной люминесценции и МЦПЛ пирена, растворенного в полиметилметакрилате (ПММА) (рис. 1, б). В ПММА частоты чисто электронного перехода для обычной люминесценции и МЦПЛ для противоположных направлений магнитного поля также в пределах погрешностей совпадают между собой и с полученными в хлороформе ($27100 \pm 100 \text{ см}^{-1}$).

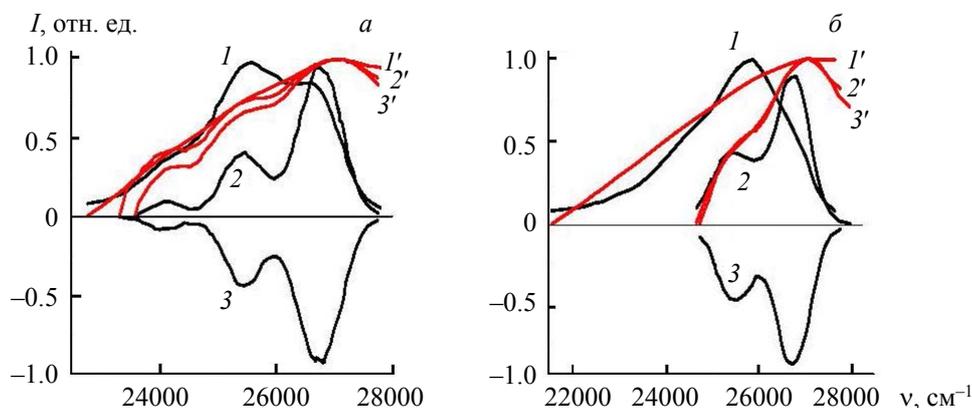
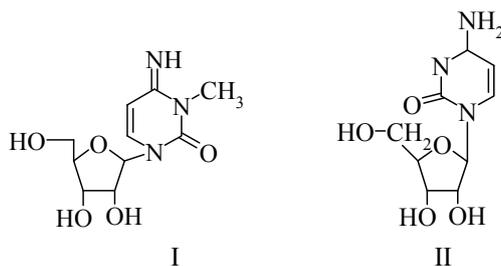


Рис. 1. Спектры люминесценции пирена в хлороформе (а) и полиметилметакрилате (б): 1 — линейной люминесценции, 2 — МЦПЛ с направлением магнитного поля S→N, 3 — МЦПЛ с N→S [13]; 1'—3' — соответствующие зависимости $\ln\phi(\nu)$

Для пирена магнитное поле, если и вызывает смещение 0-0-перехода, то в пределах погрешностей, не более 100 см^{-1} . Различие физических механизмов вибронных переходов для линейных, кругового дихроизма и МКД и соответствующих им ансамблей хромофоров приводит к различию не только спектров, но и, как отмечено выше, частот их чисто электронных переходов. Это различие для диффузных спектров всегда существенно ниже различия их с частотой максимумов спектра. Автором проанализированы десятки доступных оцифровке опубликованных спектров МКД и для сравнения обычного поглощения или кругового дихроизма. Частота 0-0-перехода, полученная из спектров МКД, чаще оказывается выше, чем из спектров поглощения в отсутствие магнитного поля.

На рис. 2 приведены спектры поглощения, кругового дихроизма и МКД производных 3-метилцитидина (I) [14] и цитидина (II) [15]



и области индикации их 0-0-переходов. Частоты 0-0-переходов, определенные из спектров поглощения естественной и магнитоиндуцированной оптических активностей, различаются на $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$. Спектр линейного поглощения I не дает экстремума 0-0-перехода, что указывает на спектральную неоднородность всего комплекса хромофоров, но 0-0-переходы кругового дихроизма и МКД однородны при различии на $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$. Приведенные в [8] спектры кругового дихроизма и МКД замещенного уридина со структурой, подобной I и II, не дают такого различия 0-0-переходов.

Обширный набор измеренных МКД спектров получен в работе [16], где приведены десятки спектров МКД молекул различных структурных классов, удобных для тестирования рассматриваемого метода. Обращают на себя внимание насыщенные карбонилы, в которых карбонильная —CO-группа несет основную хромофорную нагрузку. Спектры МКД измерялись в специфически нейтральной среде — растворах в циклогексане при комнатной температуре. Поскольку в [16] приведены и спектры поглощения в отсутствие магнитного поля, можно наблюдать влияние магнитного поля на чисто

электронный переход в достаточно широком наборе структур насыщенных карбонилв. Результат обработки спектров тестируемым методом приведен в табл. 1.

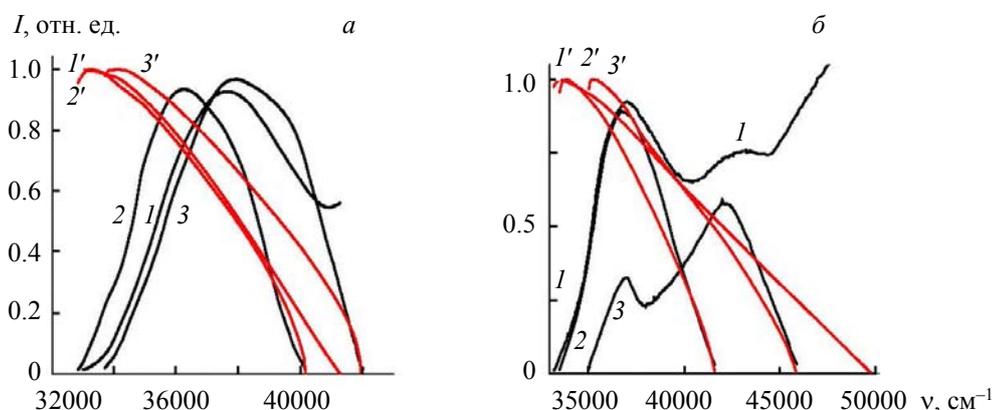


Рис. 2. Спектры поглощения (I), кругового дихроизма (2) и МКД (3) в водных растворах 3-метилцитидина (I) при pH 11 [14] (а), цитидина (II) при pH 7 [15] (б); I'—3' — соответствующие зависимости $\ln \varphi$

В табл. 1 представлены оцифрованные спектры из [16], данные округлены до сотен см^{-1} . Как видно, частоты чисто электронного перехода, определенные из спектров МКД и обычного поглощения, различаются в среднем на $\sim 100 \text{ см}^{-1}$, что указывает на преимущественное смещение частоты 0-0-переходов комбинирующих в магнитном поле состояний в коротковолновую сторону, как на рис. 1. Обратное наблюдается лишь для бутанона, 3-метил-2-бутанона, циклобутанона и циклогептанона. Кроме того, частоты чисто электронного перехода, найденные из МКД, смещены в среднем на 3000 см^{-1} , а из линейного поглощения — на 4000 см^{-1} в длинноволновую сторону от максимумов соответствующих спектров.

Т а б л и ц а 1. Частоты длинноволнового чисто электронного перехода ν_0 из МКД и спектров поглощения растворов насыщенных карбонилв в циклогексане, максимумов полос соответствующих спектров ν^M и их разность $\Delta\nu = \nu^M - \nu_0$ по спектрам из [16]

| Вещество | МКД | | | Линейное поглощение | | |
|---------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------------|
| | $\nu_0, \text{см}^{-1}$ | $\nu^M, \text{см}^{-1}$ | $\Delta\nu, \text{см}^{-1}$ | $\nu_0, \text{см}^{-1}$ | $\nu^M, \text{см}^{-1}$ | $\Delta\nu, \text{см}^{-1}$ |
| Адамантанон | 30100 | 34000 | 3900 | — | — | — |
| Ацетон | 31900 | 36500 | 4600 | — | — | — |
| Бутанон | 29700 | 36400 | 6700 | 30600 | 35900 | 5300 |
| 3-Трет-бутилциклогексанон | 31400 | 33000 | 1600 | 30400 | 35300 | 4900 |
| 4-Трет-бутилциклогексанон | 30000 | 32800 | 2800 | 30200 | 34300 | 4100 |
| 2,2-Диметилбутанал | 30200 | 33100 | 2900 | — | — | — |
| 3-Метил-2-бутанон | 29800 | 33200 | 3400 | 30300 | 35200 | 4900 |
| 3-Метил-2-гексанон | 33300 | 36300 | 3000 | 30300 | 35100 | 4800 |
| 2-Метилциклогексанон | 29900 | 31600 | 1700 | — | — | — |
| Циклобутанон | 30400 | 34600 | 4200 | 30800 | 34600 | 3800 |
| Циклогексанон | 30200 | 32100 | 1900 | — | — | — |
| Циклогептанон | 29700 | 32400 | 2700 | 30600 | 34300 | 3700 |
| Циклодеканон | 29900 | 31800 | 1900 | — | — | — |
| Циклододеканон | 31000 | 33000 | 2000 | 30800 | 35100 | 4300 |
| Циклононанон | 31600 | 36200 | 4600 | 30200 | 34700 | 4500 |
| Циклооктанон | 30700 | 32500 | 1800 | 30600 | 34800 | 4200 |
| Циклопентанон | 30900 | 34500 | 3600 | 30700 | 32100 | 1400 |
| 4-Этилциклогексанон | 30600 | 32100 | 1500 | 29800 | 34800 | 5000 |
| Среднее | 30630 | 33670 | 3040 | 30440 | 34680 | 4240 |

Влияние растворителей на частоту чисто электронного перехода в МКД рассмотрено с использованием данных [17], где получены спектры МКД адамантантиона в наборе растворителей и спектры линейного поглощения. Низкоинтенсивная область спектра поглощения обусловлена оптическим возбуждением локализованных на $-SO$ -группе n -электронов и перекрывается более интенсивным коротковолновым спектром, поэтому в спектре линейного поглощения эта полоса с максимумом, вероятно, при 550 нм заметна лишь условно, однако обеспечивает получение достаточно локализованной частоты чисто электронного перехода (рис. 3, *a*). В [17] приведены спектры растворов в бензоле, 1-бромоктане, метаноле, четыреххлористом углеороде, циклогексане и ЭПА (эфир:пентан:этанол = 5:5:2). Из спектров МКД получено достаточно локализованная частота 0-0-перехода $17800 \pm 100 \text{ см}^{-1}$, из спектров поглощения — $18100 \pm 300 \text{ см}^{-1}$. Для раствора в bromoформе — 17700 и 18800 см^{-1} , тогда как в других растворителях различие почти в четыре раза меньше, что можно связать со специфическим взаимодействием с растворителем. Длинноволновые ветви спектров ϕ -функций указывают, по-видимому, на структурный полиморфизм хромофоров.

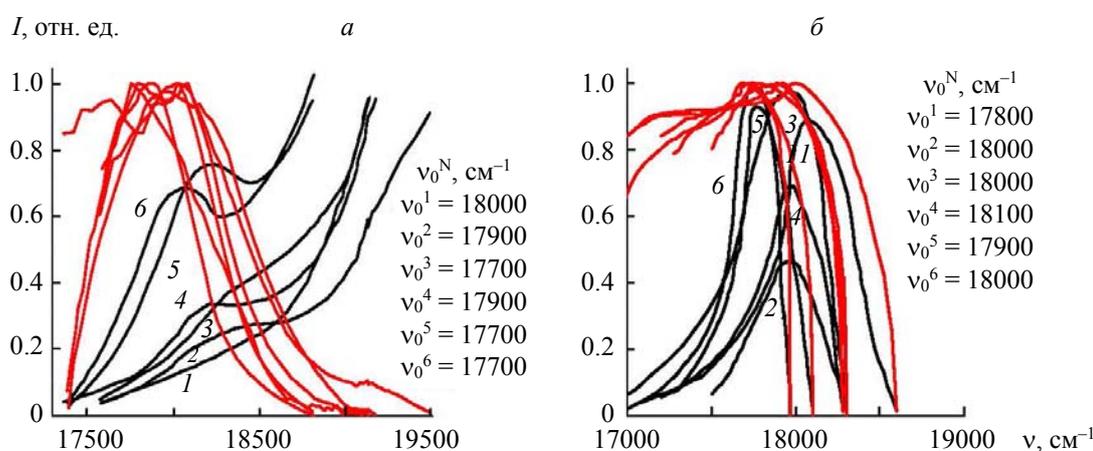


Рис. 3. Спектры поглощения (*a*) и МКД (*б*) адамантантиона в CCl_4 (1), CH_3OH (2), C_6H_6 (3), $1\text{-BrC}_8\text{H}_{17}$ (4), циклогексане (5) и ЭПА (5:5:2) (6) [17] и соответствующие спектры ϕ , рассчитанные по (1)

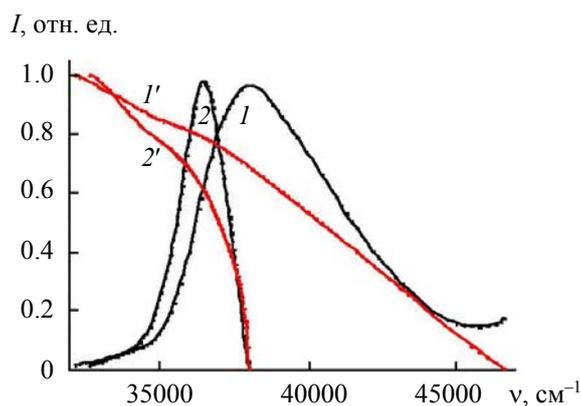


Рис. 4. Спектры поглощения (1) и МКД (2) 9-метил-8-азапурина в водном растворе при pH 7 [19]; 1' и 2' — соответствующие зависимости $\ln\phi(\nu)$

Как отмечено выше, отсутствие экстремума ϕ -функции указывает на множественность чисто электронных переходов, неоднородность, полиморфизм хромофоров. Примеры такой индикации полиморфизма по спектрам линейного поглощения рассматривались ранее [9, 18]. Оптическая активность дает спектр оптически активных хромофоров, и по характеру проявления области 0-0-перехода можно качественно индифицировать неоднородность оптически активных хромофоров, что также пред-

ставляет практический интерес. Неоднородность оптически активных хромофоров с превалированием основной формы индицируется спектрами МКД на рис. 3, б, где наибольшей неоднородностью отличаются растворы в CCl_4 и ЭПА. Из спектров линейного поглощения неоднородностью выделяется спектр раствора в 1-бромоктане. Корреляция индикаций неоднородности хромофоров показана на примере спектров водного раствора 9-метил-8-азапурина [19] (рис. 4). Полиморфизм следует из отсутствия экстремума у φ -функций длинноволновых частей спектров линейного поглощения и МКД.

Заключение. Тестируемый метод определения расстояния между комбинирующими электронными состояниями рассмотрен для диффузных вибронных спектров магнитоиндуцированной циркулярно поляризованной люминесценции на примере ахирального пирена. Показано, что из магнитоиндуцированных диффузных вибронных спектров с помощью этого метода можно определять частоту чисто электронного перехода как в поглощении, так и в испускании. Различие механизмов перехода может проявляться в различии не только спектров, но и частот чисто электронных переходов, и отражать особенности механизмов оптической селекции структур хромофоров. Как и спектры линейного поглощения, спектры магнитоиндуцированной оптической активности с использованием данного метода по проявлению области чисто электронного перехода позволяют качественно оценить неоднородности ансамблей хиральных хромофоров.

Автор выражает признательность Белорусскому фонду фундаментальных исследований за поддержку работы.

- [1] **В. А. Толкачев.** Журн. прикл. спектр., **84** (2017) 673—679 [**V. A. Tolkachev.** J. Appl. Spectr., **84** (2017) 668—673]
- [2] **В. А. Толкачев.** Докл. АН Беларуси, **61**, № 5 (2017) 50—55
- [3] **V. A. Tolkachev, A. P. Blokhin.** Sci. J. Anal. Chem., **7** (2019) 76—82
- [4] **T. Jacobs, Ch. Maes.** Phys. Mag., **27** (2005) 119—130
- [5] **T. Monnai.** J. Phys. A: Math. Theor., **45** (2012) 125001
- [6] **Y. Aharonov, E. Cohen, T. Landsberger.** Entropy, **19** (2017) 111
- [7] **V. A. Tolkachev.** SCIREA J. Phys., **5**, N 4 (2020) 69—79
- [8] **В. А. Толкачев.** Журн. прикл. спектр., **87**, № 3 (2020) 499—504 [**V. A. Tolkachev.** J. Appl. Spectr., **87** (2020) 525—530]
- [9] **V. A. Tolkachev.** Am. J. Appl. Chem., **8**, N 5 (2020) 121—125
- [10] **V. A. Tolkachev.** IJISSET, **6**, N 5 (2020) 6—9
- [11] **В. А. Толкачев.** Журн. прикл. спектр., **85**, № 5 (2018) 740—744 [**V. A. Tolkachev.** J. Appl. Spectr., **85** (2018) 845—849]
- [12] **C. Zimmer, C. Marck, C. Schneider, D. Thiele, G. Luck, W. Guschlbauer.** Biochim. Biophys. Acta, **607** (1980) 232—246
- [13] **D. Kaji, H. Okada, N. Hara, Y. Kondo, S. Suzuki, M. Miyasaka, M. Fujiki, Y. Imai.** Chem. Lett., **49** (2020) 674—676
- [14] **A. Kaito, M. Hatano, T. Ueda, S. Shibuya.** Jpn. Bull. Chem. Soc., **53** (1980) 3073—3078
- [15] **M. Voelter, R. Records, E. Bunnenberg, C. Djerassi.** J. Am. Chem. Soc., **90**, N 22 (1968) 6163—6170
- [16] **C. Djerassi, E. Bunnenberg, D. L. Edler.** Pure Appl. Chem., **25** (1971) 57—90
- [17] **J. P. Engelbrecht, G. D. Anderson, R. E. Linder, G. Barth, E. Bunnenberg, C. Djerassi.** Spectrochim. Acta, **31A** (1975) 507—513
- [18] **В. А. Толкачев.** Журн. прикл. спектр., **85**, № 2 (2018) 199—204 [**V. A. Tolkachev.** J. Appl. Spectr., **85** (2018) 220—224]
- [19] **H. Weiler-Feilchenfeld, R. E. Linder, G. Barth, E. Bunnenberg, C. Djerassi.** Theor. Chim. Acta (Berl.), **46** (1977) 79—88