

УДК 533.9.082.5

## ВОЗМОЖНОСТЬ ЛАЗЕРНОГО АСИММЕТРИЧНОГО СИНТЕЗА ЭНАНТИОМЕРОВ МОЛЕКУЛ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА ИЗ РАЦЕМИЧЕСКОЙ СМЕСИ БЕЗ ИХ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОРИЕНТАЦИИ

Ю. В. Владимирова, Б. А. Гришанин, Д. В. Жданов, В. Н. Задков, Х. Такахаша<sup>\*)</sup>

(кафедра общей физики и волновых процессов)

E-mail: grishan@comsim1.phys.msu.ru

**На примере перекиси водорода были исследованы специфические особенности лазерного управления хиральным состоянием первоначально рацемической смеси предварительно не ориентированных молекул. Выявлена определяющая роль вращений молекул и температуры молекулярного ансамбля, предложены перспективные схемы лазерного асимметричного синтеза энантиомеров из рацемической смеси.**

### Введение

Хиральностью называется свойство объекта не совпадать со своим зеркальным отображением. Примерами простейших хиральных объектов являются левая и правая рука человека, ключи, винты и т. п. Соответственно понятие молекулярной хиральности связано с существованием различных конфигураций одной и той же молекулы, являющихся зеркальным отображением друг друга. Молекулы, образующие такую пару, являются хиральными, и соответствующие молекулярные конфигурации называются «правым» (*D*) и «левым» (*L*) энантиомерами.

На сегодняшний день два аспекта, связанные с хиральными молекулами, вызывают особый интерес. Один из них — феномен нарушения зеркальной симметрии в биоорганическом мире, загадка которого до сих пор полностью не разрешена. Второй аспект обусловлен проблемами асимметричного синтеза и эффективного разделения рацемических смесей и связан с поиском методов управления хиральными состояниями молекул.

Традиционно основными методами управления хиральными состояниями молекул являются химические и биохимические. Существуют примеры успешного использования этих методов для химического асимметричного синтеза соединений, разработаны эффективные способы разделения рацемических смесей. Однако общим недостатком таких методов является то, что рассмотрение каждого конкретного случая связано с изобретательным решением трудоемкой задачи.

Из арсенала физических методов, как показывают исследования, только оптические методы позволяют достоверно определять и различать энантиомеры хиральных молекул. Поэтому оптические методы, в частности методы лазерной физики, могут эффективно использоваться не только для диагностики хиральных молекулярных состояний, но и для управления ими [1–7].

В настоящей работе рассмотрены физические механизмы управления хиральными состояниями молекул перекиси водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) в изначально рацемической смеси в рамках развитой нами ранее концепции управления хиральными состояниями молекул с помощью некомпланарных конфигураций лазерного поля [8]. Предложена новая схема лазерного асимметричного синтеза энантиомеров молекул перекиси водорода из рацемической смеси без их предварительной ориентации.

### Перекись водорода — простейшая хиральная молекула

Молекула  $\text{H}_2\text{O}_2$  (рис. 1) является простейшей хиральной молекулой, геометрия которой инвариантна относительно преобразования  $(x', y', z') \rightarrow (x', -y', z')$  любой декартовой системы координат. После данного преобразования исходное положение атомов молекулы не может быть восстановлено преобразованием поворота. Выберем систему координат  $\{x', y', z'\}$  привязанной к молекуле так, чтобы ось  $z'$  проходила через атомы кислорода, плоскость  $x'z'$  — через биссектрису угла  $\theta = \angle \text{HOON}$  (рис. 1). Выбор направления оси  $z'$  позволяет приписать торсионному углу  $\theta$  определенный знак так, чтобы левому энантиомеру соответствовало  $\theta > 0$ , а правому  $\theta < 0$ .

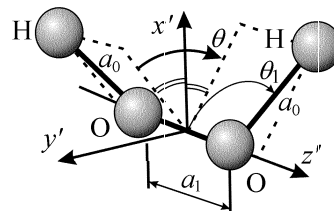


Рис. 1. Геометрия молекулы перекиси водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) и жестко связанная с ней система координат  $x', y', z'$ . Торсионный угол  $\theta$  — двугранный угол, образованный двумя плоскостями OOH. Основному состоянию соответствуют  $\theta = 112.5^\circ$ ,  $\theta_1 = 99^\circ$ ,  $a_1 = 1.451 \text{ \AA}$ ,  $a_0 = 0.962 \text{ \AA}$  [13]

<sup>\*)</sup> Химический факультет, Университет Васеда, Токио 169-8555, Япония.

Согласно теоретическим расчетам и экспериментальным данным [9–12], зависимость потенциальной энергии основного состояния молекулы от торсионной (или так называемой реакционной) координаты  $\theta$  имеет вид симметричного двухъямного потенциала с высотой cis- и trans-барьеров 2460 и 386 см<sup>-1</sup> соответственно и точками минимумов  $\theta \sim 110 \div 120^\circ$ . Собственные энергетические состояния молекулы распадаются на дублеты, состоящие из симметричного и антисимметричного по  $\theta$  состояний  $|S_i\rangle$  и  $|A_i\rangle$ .

Для небольших неорганических молекул типа Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> время туннелирования через потенциальный trans-барьер  $\tau_{\text{tun}}$ , как правило, мало, поэтому расщепление в дублетах  $\Delta\omega_{AS} = 2\pi/\tau_{\text{tun}}$  достаточно велико и как следствие D- и L-энантиомеры таких молекул не являются стабильными, все время преобразуясь друг в друга. Молекулярная хиральность в молекулах такого типа называется динамической (или осциллирующей).

В перекиси водорода энергетическое расщепление между состояниями нижнего дублета  $|S_0\rangle$  и  $|A_0\rangle$  составляет  $\Delta\omega_{AS}^{(0)} = 11.4$  см<sup>-1</sup>, что соответствует времени туннелирования  $\tau_{\text{tun}}^{(0)} = 2.9$  пс. Это время быстро растет с переходом молекулы в более высокие торсионные состояния и существенно меняется при возбуждении других колебательных мод молекулы. К последним относятся деформационные моды  $\nu_1$  и  $\nu_5$ , соответствующие колебаниям длин связей ОН, и валентная мода  $\nu_2$ , связанная с изменением углов  $\angle$ ООН. Низшим возбуждениям этих мод отвечают состояния с расщеплениями торсионных дублетов  $\Delta\omega_{AS}^{(\nu_1)} = 8.2$  см<sup>-1</sup>,  $\Delta\omega_{AS}^{(\nu_5)} = 8.1$  см<sup>-1</sup>,  $\Delta\omega_{AS}^{(\nu_2)} = 2.4$  см<sup>-1</sup>. Некоторые характеристики соответствующих колебательных переходов, рассчитанные в [13], приведены в таблице. Тепловым заселением этих возбужденных уровней при нормальных условиях ( $T \approx 200$  см<sup>-1</sup>) можно пренебречь. Отметим, что резонансное дипольное возбуждение торсионных мод возможно лишь при использовании импульсов с частотами, лежащими в дальнем ИК-диапазоне, и поэтому затруднительно.

В связи с большой разницей в массах атомов О и Н с хорошей точностью можно считать, что главные оси инерции в молекуле Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> совпадают с осями  $x'$ ,  $y'$ ,  $z'$  на рис. 1, причем главные моменты инерции удовлетворяют соотношениям:  $I_{x'}, I_{y'} \gg I_{z'}$ ,  $I_{x'} \simeq I_{y'}$ . Поэтому можно использовать упрощенные

способы учета вращательного движения для состояний с малыми значениями момента импульса  $J$ , перечисленные ниже.

1. Аппроксимация симметричным волчком, заключающаяся в том, что мы приближенно полагаем  $I_{x'} = I_{y'} = I$ . Соответствующие оценки показали, что вносимые при этом ошибки для нижних вращательных подуровней с  $J < 4$  не превышают нескольких десятых процента, следовательно, такая аппроксимация является достаточно точной.

2. Одномерное редуцирование вращений. Пренебрежем вращением атомов кислорода, т. е. будем считать направление оси  $z'$  заданным фиксированными углами  $\varphi$  и  $\gamma$  относительно неподвижной системы координат  $x, y, z$ . При этом задача о вращении молекулы сводится к одномерной с углом  $\tilde{\theta}$  между осью  $x'$  и плоскостью  $xz'$  в качестве вращательной координаты. Выражения для вращательных собственных состояний приобретают вид

$$|J_A\rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin(J\tilde{\theta}),$$

$$|J_S\rangle = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} & \text{при } J = 0, \\ \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos(J\tilde{\theta}) & \text{при } J > 0. \end{cases} \quad (1)$$

Заметим, что для всех рассматриваемых возбужденных колебательных и вращательных степеней свободы молекулы можно считать независимыми.

### Сценарий лазерного асимметричного синтеза энантиомеров молекулы Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> из рацемической смеси

Рассмотрим возможность управления хиральными состояниями молекулы Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> с помощью нескольких пикосекундных линейно поляризованных импульсов  $\mathbf{E}_k = \epsilon_k A_k(t) \cos(\omega_k t + \varphi_k)$  с частотами  $\omega_k$  в ближнем ИК-диапазоне, которые резонансно возбуждают последовательность колебательно-вращательных дипольных переходов молекулы. Состояния, соответствующие левой и правой конфигурациям молекулы, имеют вид

$$|L_i\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|S_i\rangle + |A_i\rangle), \quad |D_i\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|S_i\rangle - |A_i\rangle). \quad (2)$$

В работах [8, 14] было доказано, что необходимым условием лазерного асимметричного синтеза энан-

Основные характеристики рассматриваемых переходов

Колебательный переход ( $X, Y = S, A; X \neq Y$ )	Частота перехода (см <sup>-1</sup> ) в системе $\{x', y', z'\}$	Направления дипольных моментов
$ X_{\nu_0}\rangle \Leftrightarrow  Y_{\nu_1}\rangle$	3610	{1, 0, 0}
$ X_{\nu_0}\rangle \Leftrightarrow  X_{\nu_5}\rangle$	3611	{0, 1, 0}
$ X_{\nu_0}\rangle \Leftrightarrow  X_{\nu_5}\rangle$	3611	{0, 0, 1}
$ X_{\nu_1}\rangle \Leftrightarrow  Y_{\nu_2}\rangle$	2213	{1, 0, 0}
$ X_{\nu_0}\rangle \Leftrightarrow  Y_{\nu_2}\rangle$	1396	{1, 0, 0}

тиомеров в случае произвольно ориентированной молекулы является использование полей с некопланарными поляризациями, причем при инверсии поля должны возбуждаться хиральные состояния противоположного знака, что и определяет в сценарии (схеме) лазерной дистилляции минимальное число полей, равное трем. Для индуцирования хиральных молекулярных состояний необходимо, чтобы торсионные дублеты были когерентно связанными посредством последовательности переходов через промежуточные состояния. Простой анализ показывает, что в случае неориентированных молекул число таких переходов обязательно должно быть нечетным. Кроме того, если  $n_\alpha$  — число резонансных полей в этой последовательности, направления поляризации которых лежат в некоторой плоскости  $\alpha$ , а поляризации остальных  $n_\perp$  полей последовательности ортогональны к ней, то  $n_\perp$  должно быть нечетным.

Простейший сценарий лазерного асимметричного синтеза энантиомеров из рацемической смеси, реализуемый при помощи последовательности трех лазерных импульсов, приведен на рис. 2. Использование в этой схеме вращательных подуровней основного состояния в качестве различных промежуточных уровней в последовательности переходов позволило сделать число воздействующих импульсов минимально возможным, равным трем.

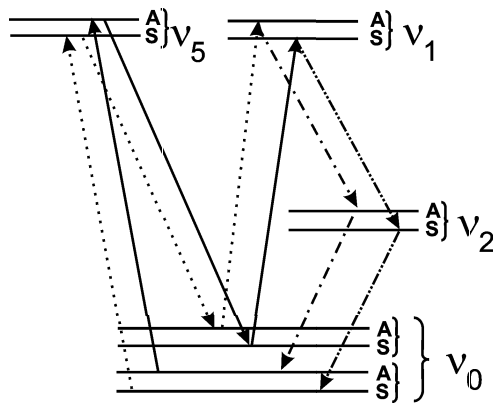


Рис. 2. Схема индуцированных лазерных переходов в сценарии лазерного асимметричного синтеза энантиомеров молекулы  $\text{H}_2\text{O}_2$  из рацемической смеси. Стрелками показаны переходы, возбуждаемые различными импульсами

Продemonстрируем работоспособность данной схемы для модели ансамбля случайно ориентированных молекул  $\text{H}_2\text{O}_2$  в приближении одномерного редуцирования вращений. Для упрощения расчетов в качестве начального состояния молекул возьмем стационарное при нулевой вращательной температуре состояние ( $J = 0$ ), в котором из всех колебательных подуровней заселен лишь нижний торсионный дублет, описываемый матрицей плотности

$$\hat{\rho}_0 = (1/\sqrt{2}) (|S_0\rangle \langle S_0| + |A_0\rangle \langle A_0|). \quad (3)$$

Далее, предположим, что лазерные импульсы в схеме возбуждения являются неперекрывающимися и не будем учитывать процессы релаксации

и нерезонансные переходы. Резонансными считаются те переходы, для которых отстройка от частоты поля не превышает  $30 \text{ см}^{-1}$  (чтобы это было справедливо, импульсы не должны быть короче пикосекундных). Тогда можно считать вовлеченными во взаимодействие лишь уровни с  $J < 2$ . Поэтому описание динамики можно проводить в приближении вращающихся волн (ПВВ) в 24-уровневом базисе  $\{|S_{\nu_i}\rangle |0_S\rangle, |A_{\nu_i}\rangle |0_S\rangle, |S_{\nu_i}\rangle |1_S\rangle, |A_{\nu_i}\rangle |1_S\rangle, |S_{\nu_i}\rangle |1_A\rangle, |A_{\nu_i}\rangle |1_A\rangle\}$ , где  $i$  последовательно принимает значения 0, 2, 5 и 1.

Расчет показал, что в результате такого воздействия в изначально рацемической смеси хиральных молекул индуцируется степень хиральности  $\chi_{\nu_0}$  или  $\chi_{\nu_2}$  для молекул, находящихся в основном  $\nu_0$  или возбужденном  $\nu_2$  колебательных состояниях соответственно. Поскольку  $\Delta\omega_{AS}^{(\nu_0)} \neq \Delta\omega_{AS}^{(\nu_2)}$ , то и степень хиральности  $\chi$  среды в целом также становится отличной от нуля. Если ввести обозначения

$$\begin{aligned} \Upsilon_{1,1}(\varphi, \gamma) &= \frac{1}{\hbar\sqrt{2}} \langle X_{\nu_0} | \epsilon_1, \hat{\mathbf{d}} | X_{\nu_1} \rangle, \\ \Upsilon_{1,2}(\varphi, \gamma) &= \frac{1}{\hbar\sqrt{2}} \langle X_{\nu_0} | \epsilon_1, \hat{\mathbf{d}} | Y_{\nu_5} \rangle, \\ \Upsilon_{1,3}(\varphi, \gamma) &= \langle X_{\nu_0} | \epsilon_1, \hat{\mathbf{d}} | X_{\nu_5} \rangle, \\ \Upsilon_2(\varphi, \gamma) &= \frac{1}{\hbar\sqrt{2}} \langle X_{\nu_1} | \epsilon_2, \hat{\mathbf{d}} | X_{\nu_2} \rangle, \\ \Upsilon_3(\varphi, \gamma) &= \frac{1}{\hbar\sqrt{2}} \langle X_{\nu_0} | \epsilon_3, \hat{\mathbf{d}} | X_{\nu_2} \rangle, \\ \Psi_1(\varphi, \gamma) &= \sqrt{\Upsilon_{1,1}^4 + 16\Upsilon_{1,2}^2\Upsilon_{1,3}^2}, \\ \Psi_2(\varphi, \gamma) &= \Upsilon_{1,1}^2 + 2\Upsilon_{1,2}^2 + 2\Upsilon_{1,3}^2, \\ S_j &= \int \frac{A_j(t)}{2} dt, \end{aligned} \quad (4)$$

где  $X, Y = S, A$ ;  $X \neq Y$ , то с учетом (1), (2) и (3) выражения для степени хиральности представляют в виде

$$\begin{aligned} \chi_{\nu_0}(\varphi, \gamma) &= \frac{\chi_0}{2} \cos(2\pi\Delta\omega_{AS}^{\nu_0}t + \varphi_0), \\ \chi_{\nu_2}(\varphi, \gamma) &= -\frac{\chi_0}{2} \cos(2\pi\Delta\omega_{AS}^{\nu_2}t + \varphi_0), \\ \chi(\varphi, \gamma) &= -\chi_0 \sin(\pi(\Delta\omega_{AS}^{\nu_0} + \Delta\omega_{AS}^{\nu_2})t) \times \\ &\quad \times \sin(\pi(\Delta\omega_{AS}^{\nu_0} - \Delta\omega_{AS}^{\nu_2})t), \end{aligned} \quad (5)$$

где

$$\begin{aligned} \chi_0(\varphi, \gamma) &= 4 \Upsilon_{1,1} \Upsilon_{1,2} \Upsilon_{1,3} \times \\ &\times \left[ \sin \frac{S_1 \sqrt{\Psi_2 - \Psi_1}}{\sqrt{2}} \sqrt{\Psi_1 + \Psi_2} (\Psi_1 - \Upsilon_{1,1}^2) + \right. \\ &\left. + \sin \frac{S_1 \sqrt{\Psi_1 + \Psi_2}}{\sqrt{2}} \sqrt{\Psi_2 - \Psi_1} (\Upsilon_{1,1}^2 + \Psi_1) \right] \times \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} & \times \left[ \sqrt{2} \Psi_1^2 \sqrt{\Psi_2^2 - \Psi_1^2} \right]^{-1} \sin(S_2 \Upsilon_2) \sin(2S_3 \Upsilon_3) \times \\ & \times \left( \cos \frac{S_1 \sqrt{\Psi_2 - \Psi_1}}{\sqrt{2}} - \cos \frac{S_1 \sqrt{\Psi_1 + \Psi_2}}{\sqrt{2}} \right) \times \\ & \times \sin(\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3) \end{aligned}$$

— амплитуда (в общем случае произвольного знака) осциллирующей степени хиральности. Степень хиральности достигает максимального значения  $\chi_0 = 0.85$  при ориентации оси  $z'$ , соответствующей  $\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 = \pi/2$ ,  $S_2 \Upsilon_2 = \pi/2$ ,  $S_3 \Upsilon_3 = \pi/4$ ,  $S_1 \Upsilon_{1,1} = 1.22$ ,  $S_1 \Upsilon_{1,2} = 1.19$ ,  $S_1 \Upsilon_{1,3} = 1.19$ .

Эти оценки говорят о том, что предложенная схема для частично ориентированных молекул по своей эффективности практически не уступает схемам, предложенным в [1–7] для предварительно ориентированных молекул. Отличие данной схемы состоит в том, что  $\langle \chi_0 \rangle \neq 0$  при усреднении по всевозможным ориентациям оси  $z'$ . Среднее значение амплитуды  $\langle \chi_0 \rangle = 0.23$  соответствует взаимно ортогональным поляризациям импульсов накачки (т. е. их максимальной некопланарности) с параметрами  $S_1 = 6.02 \times 10^{-4}$  В·с·м<sup>-1</sup>,  $S_2 = 1.39 \times 10^{-2}$  В·с·м<sup>-1</sup>,  $S_3 = 4.49 \times 10^{-4}$  В·с·м<sup>-1</sup>,  $\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 = \pi/2$ .

Результаты расчета амплитуды осциллирующей степени хиральности, приведенные на рис. 3, показывают, что для использованных значений параметров при любых ориентациях молекулы знак амплитуды индуцируемой степени хиральности  $\chi_0$  всегда положителен. Отметим, что результаты проведенных нами более точных расчетов с использованием модели симметричного волчка совпадают с приведенными по порядку величины.

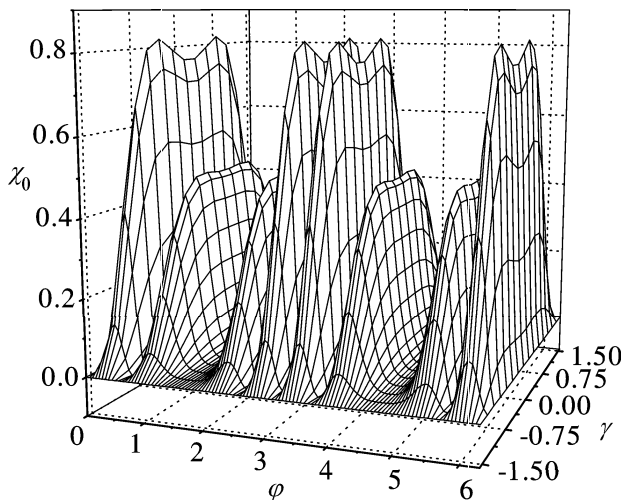


Рис. 3. Зависимость амплитуды  $\chi_0$  индуцированной хиральности от углов  $\varphi, \gamma$ , задающих пространственную ориентацию молекулы в модели с одномерной аппроксимацией вращений

Приведенный расчет наглядно показывает, что предложенный сценарий асимметричного синтеза энантиомеров из рацемической смеси работает в том числе и для неориентированных молекул, по крайней мере для начальных условий (3), т. е. при нулевой

вращательной температуре молекул в смеси. Экспериментально такая ситуация может быть реализована в молекулярной сверхзвуковой струе, возникающей при истечении молекул газа из емкости в вакуумный резервуар. В такой струе вследствие процессов адиабатического расширения вращательные степени свободы молекул сильно «вымораживаются» с понижением вращательной температуры  $T_{\text{rot}}$  до нескольких кельвин [15, 16].

Повышение вращательной температуры молекул приводит к существенному возрастанию роли вращательно-торсионных отстроек от резонанса и к возбуждению большого числа вращательных состояний, с которыми импульсы практически не взаимодействуют. Это, естественно, уменьшает эффект разделения рацемической смеси. Поэтому при рассмотрении сценария асимметричного лазерного синтеза для начальных условий с высоким значением  $T_{\text{rot}}$ , соответствующих, например, насыщенным парам  $\text{H}_2\text{O}_2$  при нормальных условиях, необходим более точный учет вращений. Расчеты проводились с рассмотрением вращений на основе модели симметричного волчка. При использовании импульсов с длительностями  $\sim 1$  пс можно подобрать частоты импульсов так, что в динамику будут вовлечены преимущественно уровни с  $J < 3$ . Соответствующий этому случаю расчет дает для усредненной по ориентациям локальной амплитуды индуцируемой степени хиральности оценку  $\sim 10^{-3}$  при взаимно ортогональных поляризациях импульсов с интенсивностями  $\sim 10^{12}$  Вт/см<sup>2</sup>. Важно отметить, что, несмотря на сильное негативное влияние вращений на эффективность схемы, именно наличие вращательного расщепления сделало возможным использование вращательных подуровней основного состояния в качестве различных промежуточных уровней в последовательности переходов.

Таким образом, при нормальных начальных условиях предложенный сценарий также представляется достаточно эффективным и возможна его экспериментальная реализация в насыщенных парах  $\text{H}_2\text{O}_2$ . При этом под воздействием трех лазерных импульсов в области с характерным размером  $\sim 1$  мм<sup>3</sup> индуцируется пространственное распределение степени хиральности в виде объемной наведенной решетки. В результате линейного квадрупольного взаимодействия нерацемической среды с хвостом последнего из импульсов схемы возникает импульс отклика с определенной поляризацией и направлением распространения, отличным от направления распространения последнего из импульсов схемы. Для интенсивности отклика соответствующая оценка в этом случае составляет  $10^{-8}$  Вт/см<sup>2</sup>.

## Выводы

Таким образом, на примере энантиомеров молекулы  $\text{H}_2\text{O}_2$  продемонстрирована возможность управления хиральными состояниями молекул и пред-

ложен сценарий лазерного асимметричного синтеза энантиомеров из рацемической смеси без их предварительной ориентации. Оценки величины регистрируемого сигнала позволяют надеяться на детектирование результатов лазерного асимметричного синтеза, особенно в экспериментах с вымороженными вращательными степенями свободы молекул, например в молекулярной сверхзвуковой струе. Возможность целенаправленного использования вращательных степеней свободы молекул позволяет сократить число необходимых в схеме лазерного синтеза импульсов и частично компенсировать негативный вклад вращательной дефазировки. Это позволяет надеяться, что и в экспериментах с насыщенными парами  $\text{H}_2\text{O}_2$  при нормальных условиях также можно обеспечить возможность регистрации эффекта с использованием линейного отклика среды.

Работа частично поддержана грантами РФФИ (02-03-32200), INTAS (INFO 00-479) и программой Waseda University International Exchange Fund (under Exchange Program with Moscow State University).

#### Литература

1. *González L., Hoki K., Kröner D.* et al. // J. Chem. Phys. 2000. **113**, N 24, P. 11134.
2. *Leal A.S., Kröner D., González L.* // Eur. Phys. J. D. 2001. **14**. P. 185.
3. *Shapiro M., Frishman E., Brumer P.* // Phys. Rev. Lett. 2000. **84**. N 8. P. 1669.
4. *Brumer P., Frishman E., Shapiro M.* // Phys. Rev. A. 2001. **65**. P. 015401.
5. *González L., Kröner D., Sola I.R.* // J. Chem. Phys. 2001. **115**, N 6. P. 2519.
6. *Hoki K., González L., Fujimura Y.* // J. Chem. Phys. 2002. **116**, N 20. P. 8799.
7. *Ohta Y., Hoki K., Fujimura Y.* // J. Chem. Phys. 2002. **116**, N 27. P. 7509.
8. *Бычков С.С., Гришанин Б.А., Задков В.Н.* // ЖЭТФ. 2001. **116**, №7. С. 31.
9. *Amako Y., Gogùère P.A.* // Can. J. Chem. 1962. **40**. P. 765.
10. *Redington R.L., Olson W.B., Gross P.C.* // J. Chem. Phys. 1962. **36**. P. 1311.
11. *Busing W.R., Levy H.A.* // J. Chem. Phys. 1965. **42**. P. 3054.
12. *Тюлин В.И., Бачи-Том П.А.Л., Мамвеев В.К.* // Вестн. Моск. ун-та. Химия. 1998. **39**, №2. С. 75.
13. *Koput J., Carter S., Handy N.C.* // J. Chem. Phys. 2001. **115**, N 18. P. 8345.
14. *Frishman E., Shapiro M., Gerbasi D.* et al. // J. Chem. Phys. 2003. **119**, N 14. P. 7238.
15. *Campargue R.*, Atomic and Molecular Beams: The State of the Art 2000. Berlin, 2001.
16. Low Temperature Molecular Spectroscopy Proceedings of the NATO Advanced Study Institute. Nato Science Series C. Vol. 483 / Ed. R. Fausto. Kluwer Academic Publishers, 1996.

Поступила в редакцию  
10.11.04