
**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ**

УДК 544.543

**ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ ЭНАНТИОМЕРОВ ЛИМОНЕНА
НА ПОВЕРХНОСТИ ХИРАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ
ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА**

© 2024 г. А. С. Швыркова^а, Р. У. Садыков^а, В. Ю. Гуськов^{а,*}

^аФедеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

Уфимский университет науки и технологий

ул. Заки-Валиди, 32, г. Уфа, 450076 Россия

* e-mail: guscov@mail.ru

Поступила в редакцию 09.03.2023 г.

После доработки 07.01.2024 г.

Принята к публикации 20.11.2024 г.

Изучена адсорбция энантиомеров лимонена на хиральных кристаллах сегнетоэлектрика триглицинсульфата. Гомохиральные кристаллы были получены в условиях созревания Вьедмы. Получены изотермы адсорбции при температуре ниже точки Кюри (при 45°C), выше точки Кюри (100°C), а также ниже точки Кюри после прогрева при 100°C. Построены кривые ван-Деемтера для энантиомеров лимонена на изучаемом образце. Различия в величинах равновесной адсорбции проходили валидацию с помощью t-критерия. Было установлено, что ниже точки Кюри наблюдается различие изотерм адсорбции лимоненов в области нелинейной изотермы адсорбции. При 100°C различий в изотермах не наблюдается. Далее температура колонки опускалась снова до 45°C. Различий также не было. Можно сделать вывод, что кристаллы триглицинсульфата не обладают хиральной памятью, и переход в парафазу приводит к необратимой потере гомохиральности.

Ключевые слова: изотермы адсорбции, ТГС, газовая хроматография, созревание Вьедмы, хиральное распознавание

DOI: 10.31857/S0044185624050051, EDN: MTXJAI

ВВЕДЕНИЕ

Объект или серия объектов в n-мерном пространстве называются хиральными, если они не могут быть совмещены с их зеркальным отражением любыми движениями в этом пространстве [1]. Проявления хиральности встречаются в любых естественных науках, от ленты Мебиуса и поляризованного света до спиралей ДНК, растений и даже галактик [2]. Наибольший интерес представляет супрамолекулярная хиральность, как источник возникновения жизни на Земле [3–8]. Одним из проявлений супрамолекулярной хиральности являются хиральные (или энантиоморфные) кристаллы. Такие кристаллы

обычно образуются при кристаллизации хиральных молекул. Однако в некоторых случаях и для ахиральных молекул возможна кристаллизация с хиральной пространственной группой симметрии.

Одним из подобных кристаллов является триглицинсульфат (ТГС). Данное вещество является сегнетоэлектриком — диэлектриком, обладающим спонтанной поляризацией в определенном интервале температур без воздействия внешнего электрического поля. Как сегнетоэлектрик, ТГС используется в пьезоэлектрических детекторах инфракрасного излучения, в запоминающих устройствах ЭВМ, в температурных стабилизаторах, а также является перспективным

материалом для твердотельной электроники [9, 10]. Их специфические свойства связаны с наличием доменной структуры. Сегнетоэлектрики характеризуются критической температурой (точка Кюри, для ТГС 49°C), выше которой происходит разрушение доменов и переход кристаллов в параэлектрическое состояние. При этом хиральная пространственная группа симметрии $P2_1$ переходит в ахиральную $P2_1/m$ и сегнетоэлектрические свойства теряются [11]. При этом использование эффекта поляризации сегнетоэлектриков под действием внешнего электрического поля может привести к созданию хиральных адсорбентов с регулируемой хиральностью, которую можно будет “переключать” по необходимости. Для этого необходимо предварительно изучить особенности хирального распознавания поверхностью сегнетоэлектрика, а также выяснить, имеет ли место “хиральная память” кристалла при нагреве выше точки Кюри.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования были выбраны кристаллы ТГС, полученные из глицина ($\geq 99\%$, Sigma Aldrich, США, CAS № 56–40–6) и серной кислоты ($\geq 99\%$, АО “Экос – 1”, Россия, CAS № 7664-93-9). Для синтеза ТГС к 50 мл деионизированной воды (полученной на деионизаторе ДВ-10UV (ЦветХром, Дзержинск, Россия)) прибавляли 4,25 мл концентрированной серной кислоты. В полученный раствор при размешивании небольшими порциями добавляли глицин массой 12,15 г. Образовавшийся раствор испарялся при комнатной температуре в чашке Петри. Далее, кристаллы ТГС выращивались при естественном испарении в течение трех недель. Полученные кристаллы сушили до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 100°C.

Кристаллы, получаемые данным способом, не являлись гомохиральными. При кристаллизации ахиральных веществ, даже при образовании кристаллов с хиральной пространственной группой симметрии и кристаллизации в виде хиральных конгломератов, по законам симметрии количество образующихся лево- и правовращающих кристаллов одинаково [12]. Для получения кристаллов только одного вида в работе был применен эффект созревания Виедмы. Данный эффект заключается в полном смещении хирального равновесия в сторону образования кристаллов только одной хиральности, вероятно правой или левой [13, 14]. Для этого

используется интенсивное размешивание. Мешалка мешалки разбивает достигший критического размера кристалл, в результате чего количество центров кристаллизации Р- и М-кристаллов становится различным. Дальнейший автокаталитический процесс приводит к кристаллизации только одного вида хиральных кристаллов.

В работе использовался подход, предложенный изначально самим Кристобалем Виедмой в его ключевой работе 2005 года [13]. Для этого при комнатной температуре готовили насыщенный раствор, состоящий из 20 мл воды, 16,8 мл серной кислоты и 23,17 г. глицина. Далее в раствор добавляли 8,1 г. измельченного до состояния пудры ТГС. Затем включали размешивание со скоростью 800 об./мин. Перемешивание осуществляли в течение трех дней при комнатной температуре, после чего размешивание выключали, и суспензия далее выдерживалась в течение 3 сут. Далее осадок отфильтровали, и полученные кристаллы сушили в токе азота в течение 48 часов до постоянной массы. Выбор массового соотношения компонентов суспензии был обусловлен необходимостью сделать невозможным растворение кристаллов ТГС. Элементный состав полученных кристаллов определялся на элементном анализаторе ЕМА502, газ-носитель – гелий. Полученные данные: 12,9% азота, 5,4 % углерода, 22,3% водорода, 49,6% кислорода и 9,8% серы – соответствуют триглицинсульфату.

Полученным образцом кристаллов фракции 0,1–0,12 мм заполнялась стальная колонка длиной 50 см. Анализ проводили на газовом хроматографе “Хромос ГХ – 1000” с пламенно – ионизационным детектором. Скорость газа – носителя азота составляла 4–5 мл/мин. Температура испарителя и детектора составляла 200°C. В качестве адсорбатов применяли (R)-(+)-лимонен (97%, Sigma-Aldrich, США, CAS № 5969-27-5) и (S)-(-)-лимонен (96%, Sigma-Aldrich, США, CAS № 5989-54-8). Энантиомеры лимонена были выбраны для определения энантиоселективной способности адсорбентов вследствие их соответствия следующим критериям:

а) отсутствие функциональных групп, способных обеспечить специфические взаимодействия с поверхностью неподвижной фазы;

б) коммерческая доступность энантиомеров с высокой оптической чистотой;

в) сравнительно низкая температура кипения лимоненов (175°–176°C), а также их нахождение в жидком агрегатном состоянии при комнатной температуре.

Объем анализируемого вещества варьировался от 0,5 мкл до 1 мкл. Введение в колонку проб большого объема сопровождалось сильным размытием пика, в связи с чем адекватная интерпретация хроматограмм становилась невозможной. О достижении квазиравновесного состояния судили по наложению более размытой ветви пиков разной высоты друг на друга.

Удельные удерживаемые объемы энантиомеров рассчитывались по формуле, приведенной в работе [15]. Расчет величины равновесной адсорбции (a , мкмоль/г) и давления адсорбата в газовой фазе (p , Па) проводился по следующим уравнениям [16]:

$$a = \frac{m_a S_{adc}}{m S_{ника}}, \quad (1)$$

$$p = \frac{m_a h}{S_{ника} \omega} RT, \quad (2)$$

где m_a — количество вводимого адсорбата, мкмоль; m — масса сорбента в колонке, г; S_{adc} — площадь адсорбции компонента, мм²; $S_{ника}$ — площадь пика адсорбата, мм²; h — высота пика, мм; ω — скорость газа-носителя, мл/с, пересчитанная с учетом различий в температурах

термостата и расходомера. Расчет площади адсорбции выполнялся в зависимости от формы пика согласно [16]. Построенные изотермы адсорбции анализировались на предмет соответствия какому-либо типу по классификации БЭТ, и далее аппроксимировались соответствующим уравнением.

Для установления кинетических особенностей адсорбции энантиомеров на кристаллах ТГС строилась зависимость высоты, эквивалентной теоретической тарелке (H , мм) от линейной скорости подвижной фазы (кривая ван-Деемтера).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены изотермы адсорбции лимоненов ниже точки Кюри (при 45°C). Изотермы могут быть отнесены к III типу по классификации БЭТ, и аппроксимированы уравнением Фрейндлиха. Как видно из рисунка, изотермы адсорбции визуально различаются. Это подтверждается и разницей в значениях констант Фрейндлиха. Так, для R-(+)-лимонена константа Фрейндлиха составляет 3.1 ± 0.3 , в то время как для S-(-)-лимонена она равна 4.0 ± 0.4 . Удельные удерживаемые объемы также различаются:

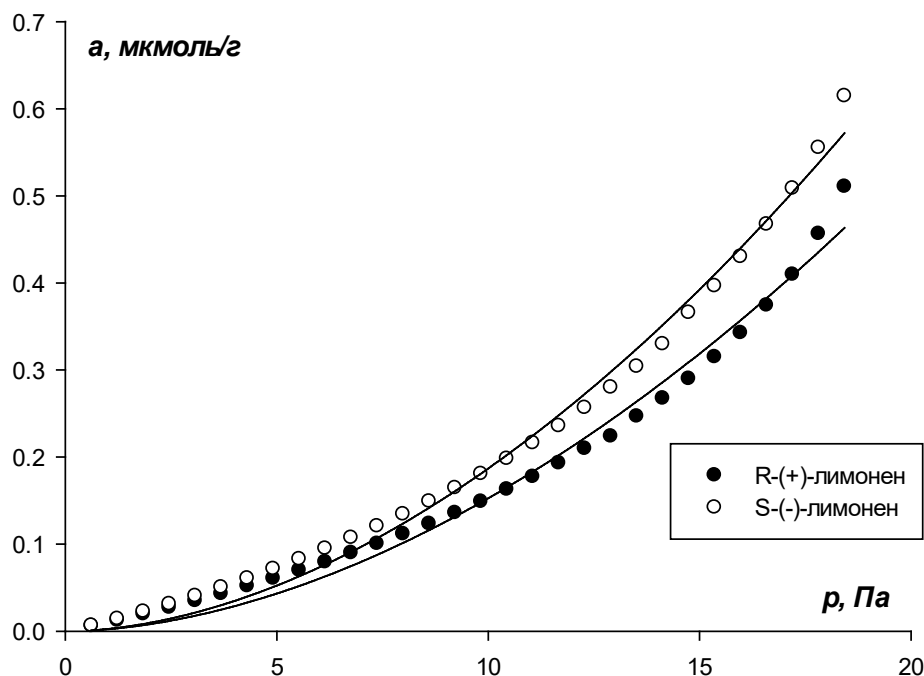


Рис. 1. Изотермы адсорбции лимоненов на поверхности кристаллов ТГС ниже точки Кюри ($T = 45^\circ\text{C}$).

11.37 мл/г для R-(+)-лимонена и 11.74 мл/г для S-(-)-лимонена. Коэффициент энантиоселективности, рассчитанный как отношение удельных удерживаемых объемов, составил 1.03; максимальный коэффициент энантиоселективности, рассчитанный как отношение значений равновесной адсорбции энантиомеров, был равен 1.33.

Для того чтобы установить, различаются ли экспериментальные данные за пределами статистической ошибки, применялся t-критерий Стьюдента. Суть использования t-критерия в случае сравнения данных по адсорбции или удерживаемым объемам энантиомеров заключается в выдвижении нулевой гипотезы о равенстве значений адсорбции энантиомеров при одинаковом давлении паров и предварительном выполнении критерия Фишера/Бартлетта. Если экспериментальное значение t-критерия не превышает критический уровень с заданной доверительной вероятности, то нулевая гипотеза выполняется. В этом случае если значения адсорбции равны, и хирального распознавания не наблюдается. В случае превышения критического значения (или, при расчете в программе Excel, если степень значимости ниже критической) различия в величинах адсорбции выходят за пределы статистической погрешности. Это говорит о наличии хирального распознавания. Данный подход был успешно апробирован нами ранее при изучении энантиоселективности кристаллов цитозина [17], а также флороглюцина и гиппуровой кислоты [18].

Результаты обработки экспериментальных значений удельных удерживаемых объемов показали значение $p = 0.00015$ при критической степени значимости $\alpha = 0.05$. Это свидетельствует о том, что параметры удерживания различаются

значимо. Данные по обработке t-критерием значений равновесной адсорбции из приведенной на рис. 1 изотермы (табл. 1) позволили определить область изотермы, в которой адсорбция энантиомеров различается значимо. Из таблицы значений доверительной вероятности следует, что для кристаллов ТГС изотермы различаются при большинстве парциальных давлений. Это свидетельствует о том, что кристаллы исследуемого сегнетоэлектрика способны к хиральному распознаванию в широком диапазоне концентраций. Критический уровень значимости не достигался только в случае давлений 3.1 Па и ниже (первые 5 точек). В этом случае любые различия в адсорбции лежат в пределах погрешности. Данные точки приблизительно соответствуют области Генри – линейной начальной области изотермы, в которой наблюдаются только взаимодействия адсорбат-адсорбент.

Таким образом, в случае ТГС, аналогично ранее изученным образцам, хиральное распознавание наблюдается только за пределами линейной изотермы адсорбции. Механизм супрамолекулярного хирального распознавания требует соответствия в размерах и уровне иерархии между супрамолекулярным хиральным селектором и распознаваемым объектом. В случае адсорбируемых молекул в качестве последнего выступает адсорбционный слой. Его формирование происходит за счет латеральных взаимодействий между адсорбированными молекулами на поверхности кристалла. По этой причине на кристаллах с супрамолекулярной хиральностью распознавание начинается по достижении концентрации адсорбата на поверхности, достаточной для возникновения латеральных взаимодействий [19, 20]. Такая концентрация обычно

Таблица 1. Значения доверительной вероятности p , рассчитанной для пары изотерм лимоненов при 45°C, для различных парциальных давлений (критическая степень значимости $\alpha = 0.05$), а также значение F-критерия ($F_{\text{теор}} = 6.39$)

P, Па	p	F	P, Па	p	F	P, Па	P	F	P, Па	p	F
0.6	0.08	3.05	6.1	0.03	4.92	10.4	0.02	5.24	14.7	0.003	4.48
1.2	0.08	4.90	6.8	0.03	4.77	11.1	0.02	5.41	15.4	0.003	4.57
2.5	0.06	4.22	7.4	0.03	6.05	11.7	0.02	5.09	16.0	0.003	2.71
3.7	0.04	3.89	8.0	0.02	4.41	12.3	0.02	5.12	17.0	0.003	2.81
4.3	0.04	3.47	8.6	0.02	5.24	12.9	0.01	4.93	17.2	0.004	3.15
4.9	0.04	5.44	9.2	0.02	4.95	13.5	0.01	4.66	17.8	0.001	3.28
5.5	0.03	3.79	9.8	0.02	5.44	14.1	0.01	0.82	18.4	0.003	4.31

достигается при переходе от начального линейного участка изотермы адсорбции к нелинейному участку.

Далее колонка была прогрета при температуре 100°C в течение 8 часов. Температура была выбрана заметно выше точки Кюри (49°C), чтобы гарантировать переход кристаллов в парафазу. Затем при этой же температуре была получена изотерма адсорбции лимоненов (рис. 2). Как видно из изотермы, различий в адсорбции энантиомеров не наблюдается. Обработка экспериментальных значений равновесной адсорбции показывает отсутствие различий при всех давлениях адсорбата (табл. 2). Константы Фрейндлиха равны и составляют 1.8 ± 0.3 . Таким образом, при переходе в парафазу хиральность поверхности кристаллов исчезает. Это закономерно и предсказуемо, так как имеются литературные данные о ахиральной пространственной группе симметрии ТГС выше точки Кюри [21].

Однако невозможно предсказать, будет ли способность к хиральному распознаванию восстанавливаться после возвращения кристаллов в сегнетофазу. Это зависит от того, сохраняется ли у кристаллов ТГС “хиральная память”. Для этого после работы при 100°C колонка охлаждалась до 45°C, и были заново получены изотермы

адсорбции. Они приведены на рис. 3. Как следует из изотерм, какие-либо различия в адсорбции исчезли. При этом обе изотермы оказались ближе к точкам S-(-)-лимонена на изотерме до прогрева. Константы Фрейндлиха составили 5.7 ± 0.6 и 5.8 ± 0.7 для R-(+)- и S-(-)-лимонена соответственно. Значения доверительной вероятности t-критерия приведены в табл. 3. Критическая степень значимости не достигается ни при одном значении доверительной вероятности p. На основании полученных данных можно сделать вывод, что при нагреве кристаллов выше точки Кюри способность поверхности кристаллов ТГС к хиральному распознаванию теряется необратимо. Таким образом, кристаллы данного сегнетоэлектрика в реализованных в статье экспериментах не показали способность к хиральной памяти. При переходе из парафазы в сегнетофазу образуется рацемическая смесь кристаллов, не способная проявлять энантиоселективность.

Рост адсорбции для R-(+)-лимонена в результате потери кристаллами гомохиральности свидетельствует о том, что способная распознавать энантиомеры супрамолекулярно хиральная поверхность не увеличивает адсорбцию S-(-)-лимонена, но ухудшает адсорбцию R-(+)-лимонена. Можно предположить, что механизм

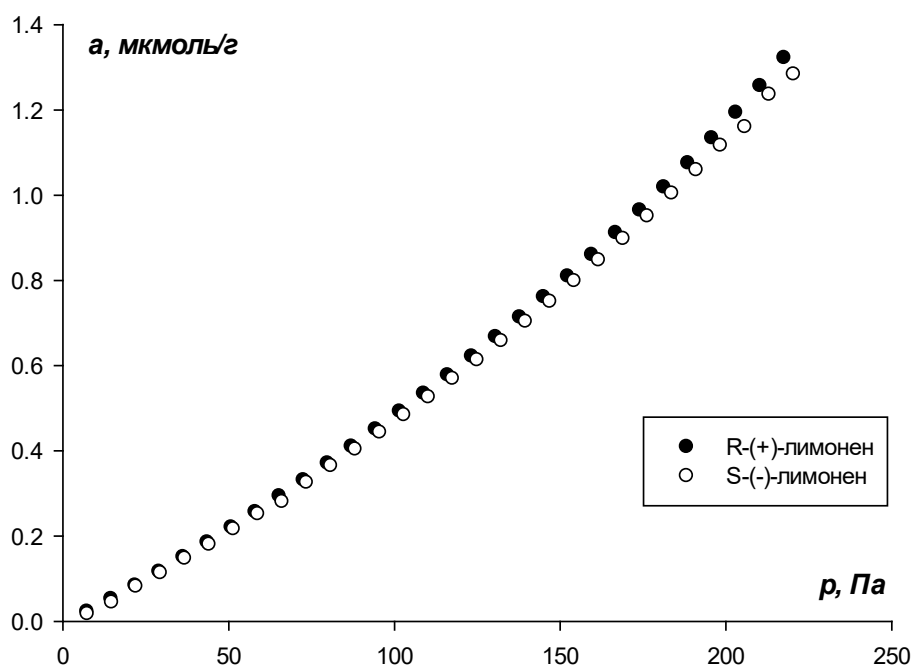


Рис. 2. Изотермы адсорбции энантиомеров лимонена на кристаллах ТГС при температуре 100°C.

Таблица 2. Значения доверительной вероятности p , рассчитанной для пары изотерм лимоненов при 100°C, для различных парциальных давлений (критическая степень значимости $\alpha = 0.05$), а также значение F-критерия. ($F_{\text{теор}} = 6.39$)

P, Па	P	F	P, Па	p	F	P, Па	P	F	P, Па	p	F
7.3	0.362	0.53	72.5	0.460	3.26	123.3	0.489	3.09	174.0	0.424	3.12
21.8	0.443	0.78	79.8	0.490	3.33	130.5	0.467	4.21	181.3	0.373	2.78
36.3	0.428	0.97	87.1	0.442	3.09	137.8	0.458	3.40	188.5	0.392	2.73
43.5	0.334	2.64	94.3	0.449	4.39	145.0	0.458	3.40	195.8	0.370	1.45
50.8	0.489	3.70	101.5	0.445	3.68	152.3	0.463	3.54	203.0	0.352	5.78
58.0	0.485	4.41	108.8	0.472	4.16	159.5	0.407	3.46	210.3	0.674	6.04
62.3	0.498	3.45	116.0	0.491	3.78	166.8	0.396	3.60	217.5	0.321	5.23

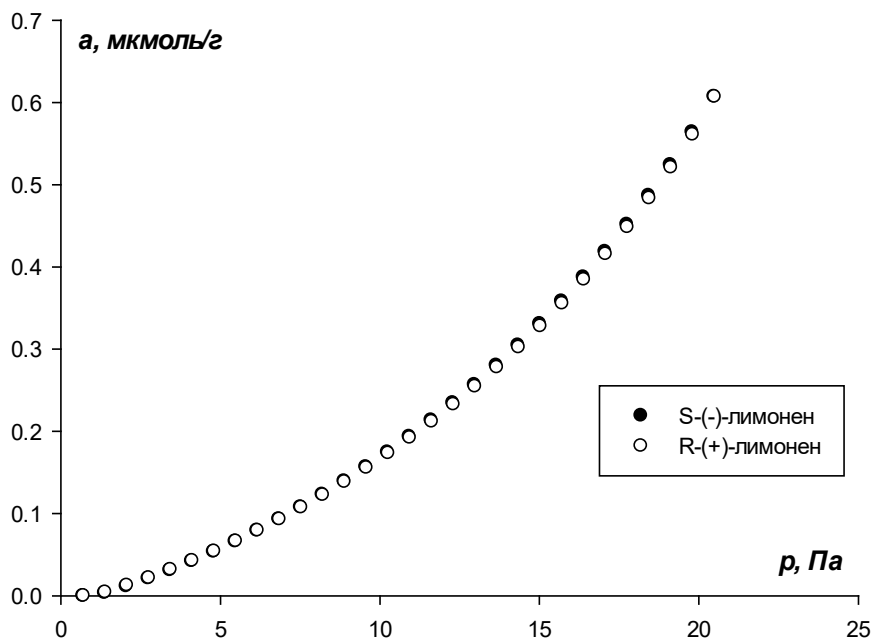


Рис. 3. Изотермы адсорбции энантимеров лимонена на кристаллах ТГС при температуре 45°C после перехода через точку Кюри.

супрамолекулярного хирального распознавания связан с затруднением формирования слоя R-(+)-лимонена на поверхности хиральных кристаллов. При анализе кривых ван-Деемтера (рис. 4, измерения проводились при 45°C, до перевода кристаллов в парафазу) видно, что на кривых наблюдается только правая ветка. Левой ветки кривой, где основной вклад в размывание вносит продольная диффузия, не наблюдается. Это обусловлено низкой температурой измерений – при понижении

температуры минимум кривой ван-Деемтера смещается в область меньших линейных скоростей. Заметно, что кривые энантимеров не совпадают. Кривая R-(+)-лимонена лежит выше S-(-)-лимонена. Следовательно, сопротивление массопереносу при адсорбции R-(+)-лимонена выше: так, для R-(+)-лимонена $C = 13.2 \pm 0.3$, а для S-(-)-лимонена $C = 11.1 \pm 0.5$. Поскольку газ-носитель ахирален, то сопротивление массопереносу в газовой фазе для энантимеров

Таблица 3. Значения доверительной вероятности p , рассчитанной для пары изотерм лимоненов при 45°C, полученных после прогрева колонки при 100°C, для различных парциальных давлений (критическая степень значимости $\alpha = 0.05$), а также значение F-критерия. ($F_{\text{теор}} = 6.39$)

P, Па	P	F	P, Па	p	F	P, Па	P	F	P, Па	p	F
0.7	0.538	0.93	6.8	0.768	4.19	11.6	0.330	4.88	16.4	0.266	4.24
1.4	0.258	0.22	7.5	0.648	5.44	12.3	0.311	5.60	17.1	0.277	4.11
2.7	0.347	0.41	8.2	0.525	5.19	13.0	0.295	5.19	17.8	0.281	4.15
4.1	0.570	0.66	8.9	0.454	5.43	13.7	0.279	4.64	18.4	0.301	4.49
4.8	0.726	1.11	9.6	0.409	4.33	14.3	0.278	4.27	19.1	0.327	4.76
5.5	0.912	1.89	10.3	0.371	4.84	15.0	0.269	4.28	19.8	0.269	4.83
6.2	0.935	3.06	10.9	0.348	4.65	15.7	0.271	4.20	20.5	0.305	5.27

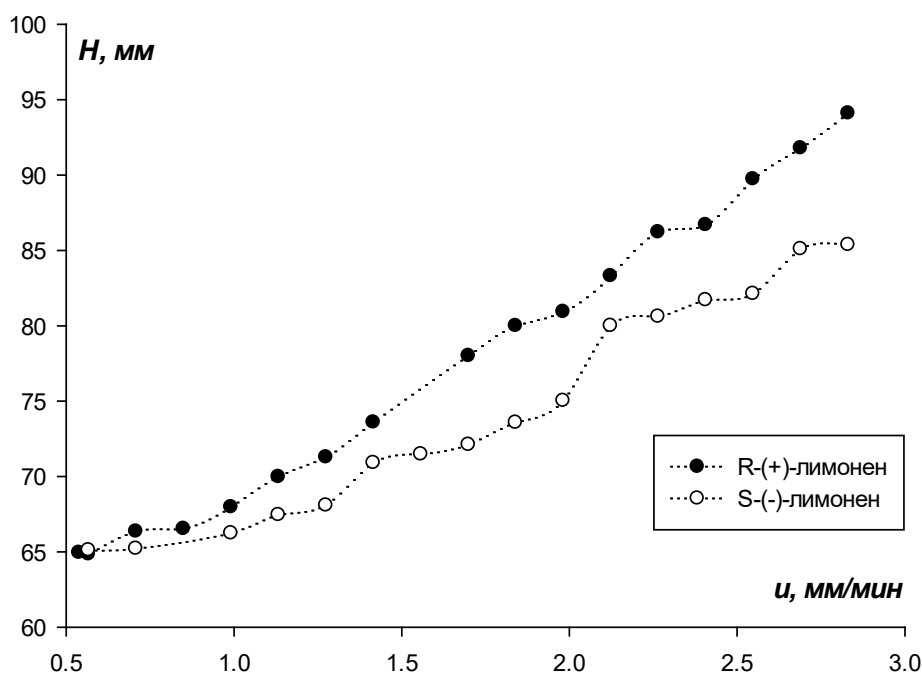


Рис. 4. Кривые ван-Деемтера для энантиомеров лимонена при 45°C.

должно быть одинаковым. Поэтому различие наблюдается в сопротивлении массопереносу при адсорбции на поверхности ТГС. Это коррелирует с ранее выдвинутым предположением, что поверхность ТГС препятствует формированию слоя R-(+)-лимонена. Таким образом, данный эффект проявляется как термодинамически (меньшее количество адсорбированных молекул), так и кинетически (выше сопротивление массопереносу при адсорбции).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, изучение особенностей адсорбции энантиомеров лимонена на хиральных кристаллах ТГС позволило установить, что ниже точки Кюри R-(+)-лимонен адсорбируется слабее и медленнее S-(-)-лимонена. Супрамолекулярно хиральная поверхность изучаемых кристаллов препятствует формированию слоя R-(+)-лимонена. Обнаружено, что кристаллы

ТГС не обладают хиральной памятью — после перехода в парафазу и последующего возвращения в сегнетофазу способность распознавать энантиомеры не восстанавливается.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-10079).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Viedma C., Coquerel G., Cintas P.* Crystallization of Chiral Molecules // Handbook of Crystal Growth. Elsevier. 2015. С. 952–1002.
2. *Dutta S., Gellman A.J.* // Chem.Soc. Rev. 2017. V. 46. P. 7787–7839.
3. *Blackmond D.G.* // Cold Spring Harb Perspect Biol. 2019. V. 11. P. a032540.
4. *Yang Y., Zhang Y., Wei Z.* // Adv. Mat. 2013. V. 25. P. 6039–6049.
5. *Percec V., Leowanawat P.* // Isr. J. Chem. 2011. V. 51. № 1107–1117. P. 1107.
6. *Davankov V.A.* // Symmetry. 2018. V. 10. P. 749–761.
7. *Davankov V.A.* // Symmetry. 2021. V. 13. P. 1918–1934.
8. *Gus'kov V.Y., Gainullina Y.Y., Suhareva D.A., Sidel'nikov A.V. Kudasheva F.K.* // Int. J. Appl. Chem. 2016. V. 12. № 3. P. 359–373.
9. *Chang J.-M., Batra A.K., Lal R.B.* // J. Cryst. Growth. 1996. V. 158. P. 284–288.
10. *Lal R.B., Batra A.K.* // Ferroelectrics. 1993. V. 142. P. 51–82.
11. Сегнетоэлектрические кристаллы. / Иона Ф. Москва: Мир, 1965. 555 с.
12. *Matsumoto A., Kaimori Y., Kawasaki T., Soai K.* Asymmetric autocatalysis initiated by crystal chirality of achiral compounds // Advances in Asymmetric Autocatalysis and Related Topics / Pályi G. Zucchi C. Elsevier, 2017. С. 337–355.
13. *Viedma C.* // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 94. P. 065504.
14. *Sogutoglu L.-C., Steendam R. R. E., Meekes H., Vlieg E., Rutjes F. P. J. T.* // Chem. Soc. Rev. 2015. V. 44. P. 6723–6732.
15. *Гуськов В.Ю., Гуськова М.В., Зарипова А.И., Рамазанова Г.А.* // Журн. физ. химии. 2020. V. 94. № 6. P. 903–909.
16. Газо-адсорбционная хроматография / Киселев А.В., Яшин Я.И. М.: Химия, 1967. 256 с.
17. *Gus'kov Yu.V., Shayakhmetova R.K., Allayarova D. A., Sharafutdinova Y. F., Gilfanova E.L., Pavlova N.I., Garipova G.Z.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2021. V. 23. P. 11968–11979.
18. *Gus'kov V.Y., Gallyamova G.A., Sairanova N.A., Sharafutdinova Y.F., Khalilov L.M., Mukhametzyanov T. A., Zinoviev I.M., Gainullina Y.Y.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2022. V.24. P. 26785–26794.
19. *Gus'kov V.Y., Allayarova D.A., Garipova G.Z., Pavlova I.N.* // New J. Chem. 2020. V.44. P. 17769–17779.
20. *Gus'kov V.Y., Ramazanov G.A., Allayarova D.A., Arslanova A.Z., Yakshibaeva G.R., Khamzina G.K., Dolbincheva E.A.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2020. V. 94. № 11. P. 2331–2336.
21. *Keve E.T., Bye K.L., Whipps P.W., Annis A.D.* // Ferroelectrics. 1971. V. 3. P. 39–48.