

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧАСТОТ 0–0-ПЕРЕХОДОВ В ДИФFUЗНЫХ ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРАХ

В. А. Толкачёв

УДК 535.34;535.37

Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси,
220072, Минск, просп. Независимости, 68, Беларусь; e-mail: tolkachev@imaph.bas-net.by

(Поступила 21 апреля 2017)

Равенство вероятностей прямых и обратных электронно-колебательных переходов между исходным и конечным элементарными квантовыми франк-кондоновскими состояниями в адиабатическом приближении принимается как равенство вероятностей одного электронного перехода, в котором меняются местами лишь исходный и конечный элементарные колебательные ансамбли. Частоты этих переходов будут зеркальными относительно частоты 0–0-перехода ν_0 . Учет этого и селекции “горячих” молекул в антистоксовых областях в условиях термического равновесия в исходном состоянии приводит к “реставрации” известного соотношения для сечений перехода $\sigma(\nu)$ в виде: $(\sigma(\nu)/\nu)\exp(\pm h\nu/2kT) = \varphi((\nu - \nu_0)^2)$, где “+” — испускание, “–” — поглощение. Приведены примеры определения с его помощью ν_0 из спектров поглощения, флуоресценции и фосфоресценции, проведено сравнение с ν_0 , полученным при струйном охлаждении.

Ключевые слова: молекулярные диффузные спектры, сечения переходов, определение электронного 0–0-перехода.

The equality of the probabilities of direct and inverse electron-vibrational transitions between the initial and final elementary quantum Franck-Condon states in the adiabatic approximation is taken as the equality of the probabilities of one electronic transition, in which only the initial and final elementary vibrational ensembles exchange places. Frequencies of the transitions will have mirror symmetry with respect to 0–0-transition frequency ν_0 . Accounting for this and the selection of “hot” molecules in the anti-Stokes regions under thermal equilibrium in the initial state leads to a “restoration” of the known relation for the cross sections of the transition $\sigma(\nu)$ the form: $(\sigma(\nu)/\nu)\exp(\pm h\nu/2kT) = \varphi((\nu - \nu_0)^2)$, where “+” is for emission, “–” is for absorption. Examples of the relation use for the determination of ν_0 from the absorption, fluorescence and phosphorescence spectra are given and a comparison is made with ν_0 obtained by jet-cooling.

Keywords: molecular diffuse spectra, transition cross-section, determination of electronic 0–0-transition.

Введение. Притягательность проблемы определения чисто электронного перехода (ν_0) из диффузных спектров высока. Для большинства сложных многоатомных молекул интенсивность флуоресценции ничтожна, а их спектры поглощения, напротив, легко доступны, а в фосфоресценции — наоборот. Комплекс внутри- и межмолекулярных возмущений приводит к тому, что чаще всего спектры диффузные, не несут и следов колебательной структуры. Поэтому обычно используемым характеристическим параметром диффузных спектров при оценке соответствующего электронного уровня энергии является частота максимума ν^m , как правило, не совпадающая с истинной фундаментальной частотой ν_0 . Точные методы струйной диагностики ν_0 применимы к ограниченному числу стабильных в газовой фазе молекул и дороги. Многие молекулярные структуры, например биологические или в технологических процессах, существуют лишь в узких диапазонах условий специфической окру-

DETERMINATION OF 0–0 TRANSITIONS FREQUENCY FROM DIFFUSE ELECTRON-VIBRATIONAL SPECTRA

V. A. Tolkachev (B. I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus, 68 Nezavisimosti Prosp., Minsk, 220072, Belarus; e-mail: tolkachev@imaph.bas-net.by)

жающей среды, но проявляются спектрально. Точность современных методов расчета уровней энергии молекул близка к величине различия ν_0 и максимума спектра ν^m . Все это актуализирует проблему.

Теория. Соотношение Кеннарда—Степанова, связывающее спектры поглощения и испускания молекул с термализованной системой колебательных уровней получили Кеннард и Меррит [1—3] еще в 20-е гг. XX в., но оно было забыто и возрождено лишь в 50-е годы Степановым [4, 5], обстоятельно изучалось и достаточно полно освещалось даже в монографической литературе. В представлении сечения переходов с поглощением $\sigma_a(\nu)$ и интенсивности испускания $I(\nu)$ на частоте ν оно имеет вид:

$$\sigma_a(\nu) / I(\nu) = C\nu^3 \exp(-h\nu / kT), \quad (1)$$

где C — не зависящая от частоты постоянная. С помощью соотношения (1) диагностировались гомогенность молекулярных ансамблей [6, 7], релаксация молекул в конденсированных средах [7—9] и даже нарушения закона Вавилова в антистоксовой области [6, 10]. Также найдено [4, 11], что в сочетании с предположением зеркальности коэффициентов Эйнштейна для спектров поглощения и флуоресценции на частотах, смещенных одинаково на $\Delta\nu = |\nu - \nu_0|$ относительно частоты чисто электронного перехода ν_0 , соотношение разделяется на абсорбционное:

$$\ln \frac{\sigma_a(\nu_0 + \Delta\nu)}{\nu_0 + \Delta\nu} = \ln \frac{\sigma_a(\nu_0 - \Delta\nu)}{\nu_0 - \Delta\nu} + \frac{h\Delta\nu}{kT}, \quad (2)$$

и флуоресцентное:

$$\ln \frac{I(\nu_0 + \Delta\nu)}{(\nu_0 + \Delta\nu)^4} = \ln \frac{I(\nu_0 - \Delta\nu)}{(\nu_0 - \Delta\nu)^4} - \frac{h\Delta\nu}{kT}, \quad (3)$$

которые в “зеркальной” записи выглядят как

$$\ln \frac{\sigma_a(\nu_0 + \Delta\nu)}{\nu_0 + \Delta\nu} - \frac{h\Delta\nu}{2kT} = \ln \frac{\sigma_a(\nu_0 - \Delta\nu)}{\nu_0 - \Delta\nu} + \frac{h\Delta\nu}{2kT} = \varphi_a(\Delta\nu^2), \quad (4)$$

$$\ln \frac{I(\nu_0 + \Delta\nu)}{(\nu_0 + \Delta\nu)^4} + \frac{h\Delta\nu}{2kT} = \ln \frac{I(\nu_0 - \Delta\nu)}{(\nu_0 - \Delta\nu)^4} - \frac{h\Delta\nu}{2kT} = \varphi_a(\Delta\nu^2). \quad (5)$$

Соответственно, для зеркально симметричных спектров предложено даже находить ν_0 только по спектру поглощения или флуоресценции [4, 11—13]. Предложение оказалось, по-видимому, неубедительным и не получило распространения, поскольку положенная в их основу зеркальная симметрия имеет качественный или полуколичественный характер, а, как показано ниже, соотношения (2)—(5) не совсем корректные.

Причина зеркальности спектров поглощения и испускания проанализирована еще в начале прошлого века Блохинцевым [14]. В ее основе лежит положение о равенстве коэффициентов Эйнштейна вероятностей прямых и обратных (вертикальных) оптических переходов между парой элементарных квантовых состояний молекулы. Для многоатомных сложных молекул с многообразными механизмами релаксации, начинающимися сразу после электронного перехода, такое равенство, строго говоря, невозможно. Его можно представить лишь как равенство вероятностей элементарных вертикальных переходов между франк-кондоновскими исходным и гипотетическим дорелаксационным мгновенным конечным состояниями молекулы как при поглощении, так и при испускании света, когда перестановка индексов состояний не меняет вероятность перехода и в адиабатическом приближении

$$|\langle \Psi_1 | \mu | \Psi_2 \rangle|^2 = |\langle \Psi_2 | \mu | \Psi_1 \rangle|^2, \quad (6)$$

где Ψ_1 и Ψ_2 — функции исходного и конечного элементарных состояний колебательных ансамблей молекулы, связанных электронно-колебательным переходом; μ — дипольный момент электронного перехода. Для таких переходов вероятности равны, но частоты переходов зеркально симметричны относительно частоты 0–0-перехода (ν_0):

$$|\langle \Psi_1 | \mu | \Psi_1 \rangle|^2 = |\langle \Psi_2 | \mu | \Psi_2 \rangle|^2.$$

Наблюдаемая интенсивность на заданной частоте перехода пропорциональна усредненной величине элементарных вероятностей (6). Главным фактором усреднения является, как правило, тепловое распределение. Роль равновесного теплового распределения в основном состоянии в статистическом формировании наблюдаемых характеристик испускания и поглощения света молекулами в парах иллюстрируется соотношением для сечения поглощения $\sigma_a(\nu)$:

$$-\partial \ln \sigma_a(\nu) / \partial (1/kT) = \bar{E}^*(\nu) - \bar{E} - h\nu = \Delta E_a, \quad (7)$$

где $\bar{E}^*(\nu)$ — средняя энергия возбужденных фотонами $h\nu$ молекул; $\bar{E}$ — средняя энергия молекул в основном состоянии [15]. Подобная зависимость для перехода с испусканием:

$$-\partial \ln I(\nu) / \partial (1/kT) = \bar{E}^*(\nu) - \bar{E} - h\nu = \Delta E_e, \quad (8)$$

где $\bar{E}^*(\nu)$ — средняя энергия испускающих молекул [16].

На рис. 1 приведен пример экспериментально найденной по изменению сечения поглощения с температурой зависимости селективной энергии ΔE от частоты перехода — усредненной добавки энергии молекулы к кванту оптического перехода. Она обусловлена зависимостью вероятности элементарных переходов от энергии комбинирующих состояний и заселенности исходного состояния. Видно, что при переходе в антистоксовы области ($\nu < \nu_0$ в поглощении и $\nu > \nu_0$ в испускании) возрастает вклад энергии исходного состояния, обусловленный исключением из процесса перехода уровней с энергией ниже $h\Delta\nu$, возникающим из-за недостатка энергии для фотона перехода и необходимости компенсации ее за счет более горячих исходных молекул. Из-за исключаемой низкоэнергетической области нарушается парность в зеркальных частотах. Поэтому корректным из (4) является лишь соотношение для $\nu > \nu_0$, где вплоть до $\nu = \nu_0$ отсутствуют такие нарушения:

$$\ln \frac{\sigma_a(\nu)}{\nu} - \frac{h\nu}{2kT} = \varphi_a(\Delta\nu^2), \quad (9)$$

а из (5), когда $\nu < \nu_0$ и до $\nu = \nu_0$ также нет нарушений зеркальности

$$\ln \frac{I(\nu)}{\nu^4} + \frac{h\nu}{2kT} = \varphi_e(\Delta\nu^2). \quad (10)$$

Другие фрагменты соотношений (4) и (5) некорректны и опускаются.

На рис. 1 кривые 2 рассчитаны по соотношениям (9) и (10). Проявление антистоксовой селекции молекул по энергиям в интенсивности и полуширине максимумов этих кривых зависит от вклада отсекаемой части теплового распределения с энергией, меньшей $h\Delta\nu$, в общую интенсивность на данной частоте. При низкой температуре вклад теплового распределения локализован сильнее на низкоэнергетических уровнях исходного состояния и отклонения от соотношений (9) и (10) из-за более сильной заселенности будут большими, т. е. этот максимум более узкий. При высоких температурах тепловое распределение уходит к более высокоэнергетическим состояниям и дефицит состояний с энергией $< h\Delta\nu$ сказывается слабее, лишь при больших $\Delta\nu$, что проявляется в уширении области экстремума $\varphi(\Delta\nu^2)$. Видно, что соотношения (9), (10) действительно дают частоту чисто электронного перехода, находящуюся в области экстремума, где $\partial(\varphi)/\partial\nu = 0$, положение которого можно определять по зависимости $\varphi_a(\nu)$ для спектра поглощения и $\varphi_e(\nu)$ — испускания. Для достаточно малых $\Delta\nu$, когда еще мало влияние антистоксовой отсечки на интенсивность, можно ожидать остаточную симметрию $\varphi(\nu)$, которая и наблюдается.

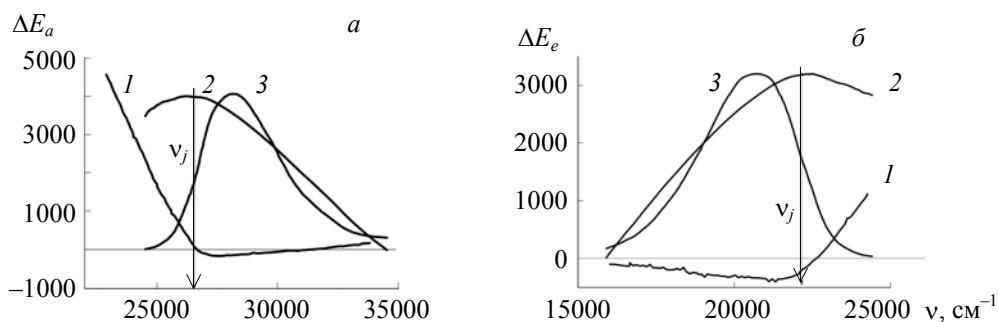


Рис. 1. Зависимости селективной энергии $\Delta E(\nu)$ (1) и $\varphi(\Delta\nu^2)$ (2) от частоты возбуждающего излучения для 3-аминофталимида, 538 К (а) и 3,6-диаминофталимида, 518 К (б): а — расчет $\varphi_a(\Delta\nu^2)$ по (9), 3 — спектр флуоресценции $I(\nu)$; б — расчет $\varphi_e(\Delta\nu^2)$ по (10), 3 — спектр флуоресценции $I(\nu)$; стрелки указывают частоту 0–0-перехода, определенную при струйном охлаждении, из [17] (а) и [18] (б)

Таким образом, с использованием только спектра поглощения или спектра испускания можно получить частоту чисто электронного (вертикального) перехода из диффузных спектров расчетом по

выражениям (9) и (10). Рассмотрен пример паров. Этот же механизм антистоксовой селекции переходов работает и в конденсированных средах, однако соотношения (6) и (7) будут выполняться в эксперименте не строго из-за дополнительного вклада температурной зависимости межмолекулярных взаимодействий.

Результаты и их обсуждение. Поскольку наиболее точным современным методом определения частоты чисто электронного вертикального перехода является метод струйного охлаждения, точность оценки положения 0–0-перехода этим и тестируемым методами и соотнесение их положения с максимумами спектров поглощения (паров) иллюстрирует табл. 1.

Т а б л и ц а 1. Частоты 0–0-переходов и максимумы диффузных спектров поглощения паров

Вещество	T, K	$\nu_j, \text{см}^{-1}$	$\nu_0, \text{см}^{-1}$	$ \nu_j - \nu_0 , \text{см}^{-1}$	$\nu_a^m, \text{см}^{-1}$	$ \nu_j - \nu_a^m , \text{см}^{-1}$
3-Аминофталимид [17]	538	26563	26670	110	28500	1833
1-Аминоантрахинон *	493	21233	21330	100	23500	2170
3,6-Диаминфталимид [18]	578	22148	22200	50	24400	2200
1,4-Диоксиантрахинон	473	19912	19500	410	21700	2198
2,5-Дифенилоксазол [19]	453	31376	31240	140	34380	3980
2,5-Дифенилоксадиазол* [19]	441	33711	33420	290	37520	3800
2,5-Дифенилфуран* [19]	551	30622	30200	420	33030	2830
2,5-Дифенилфуран* [19]	446	30622	30300	320	32980	2680
2-Нафтиламин*	388	28977	28930	40	30200	1265
пара-Терфенил [20]	441	32460	32870	410	38570	5700

П р и м е ч а н и е. ν_j — частота 0–0-перехода струйно охлажденных молекул, ν_0 — частота экстремума ϕ -функции (9), ν_a^m — частота максимума спектра поглощения, T — температура паров при измерении спектра.
* ν_j из [21].

Видно, что частота, определяемая соотношением (9), близка к получаемой струйным методом, их разность существенно меньше, чем различие частот максимума спектра и 0–0-перехода. Различие же ν_0 может быть вызвано существенной разностью температур.

Как указано выше, при более низкой температуре область экстремума из-за более узкого теплового распределения выражена резче и точность его определения выше. Это относится к растворам, где растворенные молекулы преимущественно гомоморфны, однородно сольватированы и их спектры уширены более однородно. Понятно, что неоднородность уширения проявляется в соответствующем уширении и, возможно, искажении области экстремумов $\phi(\nu)$. Поскольку области экстремумов соответствуют спадающим ветвям спектров, погрешность измерения которых выше, то вероятность вызванной этим погрешности определения экстремума выше, как это видно из приведенных примеров. Роль чистоты препаратов непредсказуема.

На рис. 2 для примера приведены спектры и соответствующие им зависимости $\phi(\nu)$ для паров и растворов двух флуорофоров: диметил-РОРОП (парафенил-ди(2-(4'-метил-5'-фенил)оксазола) и α -НРО (2-(1'-нафтил)-5-фенилоксазола) [22]. Для первого соединения, несмотря на пятизвенную цепочку структуры, чисто электронные переходы с поглощением и испусканием хорошо совпадают для паров и раствора, что характеризует неожиданно жесткую структуру. Как отмечено выше, симметричный фрагмент $\phi(\nu)$ в растворе комнатной температуры заметно уже, чем для паров. Напротив, α -НРО существенно отличается от диметил-РОРОП различием 0–0-переходов с поглощением и испусканием и даже спектрами. Спектры флуоресценции паров, как и максимумы $\phi(\nu)$, сильно смещаются с температурой, что указывает на лабильность структуры молекулы. Для поглощения в парах максимум выражен слабее, но достаточно четко. Это, возможно, вызвано высокой неоднородностью уширения спектра, одновременным присутствием форм молекулы с различными углами между плоскостями нафтила и оксазолила, существенно влияющими на π -сопряжение между ними и тем самым на частоту 0–0-перехода. В растворе спектры флуоресценции и поглощения перекрываются также неестественно, что свидетельствует о различии структур молекул в исходных состояниях. Это же подтверждают и смещения частот чисто электронных переходов, на которые указывают максимумы $\phi(\nu)$.

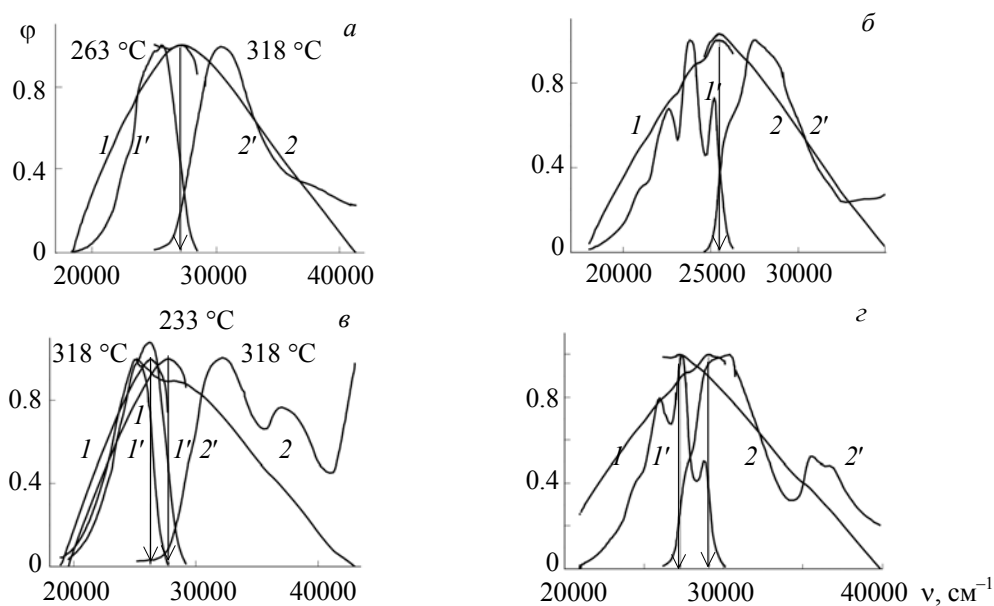


Рис. 2. Кривые по флуоресценции (I) и поглощению (2) для спектров флуоресценции (I') и поглощения ($2'$), взятых из [22], паров ($a, в$) и растворов в циклогексане ($б, г$) диметил-РОРОР ($a, б$) и α -NPO ($в, г$); указаны температуры измерения спектров паров (кривых $\varphi(\nu)$), стрелками — частоты экстремумов $\varphi(\nu)$

Особый интерес представляет применение предлагаемого метода к определению частоты чисто электронных $n \leftrightarrow \pi^*$ -переходов. Взяты спектры DBO (2,3-диазабицикло[2.2.2]окт-2-ена), в которых, как показано в [23], проявляются необычные спектрально-флуоресцентные свойства, обусловленные специфической электронной квантовой нестационарностью нижнего возбужденного (n, π^*)-состояния, локализованного на диазогруппе. На рис. 3, $a, б$ приведены примеры спектров поглощения, флуоресценции и функции $\varphi(\nu)$ паров и растворов DBO. Приведенные спектры по характеру подобны спектрам рис. 2. Однако обращает на себя внимание наличие в испускании только одного, единого исходного электронного состояния. Отсутствует даже намек на проявление 0–0-перехода длинноволновой флуоресценции с “фантомного” подуровня, смещенного в длинноволновую сторону, как отмечено в [23], на $\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$, характеризуемого ортогональной коротковолновому поляризацией длинноволнового крыла флуоресценции, хотя спектр флуоресценции чрезвычайно уширен, как это и присуще симметричным *цис*-азоалканам. Это дополнительно подтверждает неклассическую, чисто квантово-механическую природу оптического проявления механизма испускания с модулированного туннельным эффектом (n, π^*)-состояния, рассмотренного в [23–25]. Растворы DBO в бензоле показывают различие чисто электронных переходов во флуоресценции и поглощении, что отсутствует в водном растворе.

Частоты же 0–0—(n, π^*)-переходов в парах антрахинона, полученные по спектрам поглощения и флуоресценции, совпадают, что представляет особый интерес, поскольку теоретические расчеты дают для данного перехода силу осциллятора ниже 0.0001, а изучение энергетики процессов возбуждения этой молекулы показывает, что исходными в возбуждении являются горячие молекулы [26]. Это означает, что колебательно трансформированные формы молекул имеют более высокую силу осциллятора перехода.

Вышеприведенное рассмотрение актуально и для извлечения информации о чисто электронном (вертикальном) синглет-триплетном переходе из спектров фосфоресценции, но требует дополнительной аргументации. Предварительные результаты оптимистичны. На рис. 4 приведены примеры функций $\varphi(\nu)$, полученных по спектрам фосфоресценции растворов производных порфина в толуоле и хризена в этаноле (77 K). Во всех случаях экстремум симметричен и выражен достаточно четко. Как и для флуоресценции, подобные зависимости наблюдаются и при 77 K. Поскольку наблюдение спектров поглощения в этом случае затруднено, предлагаемый подход может давать информацию о положении триплетного уровня.

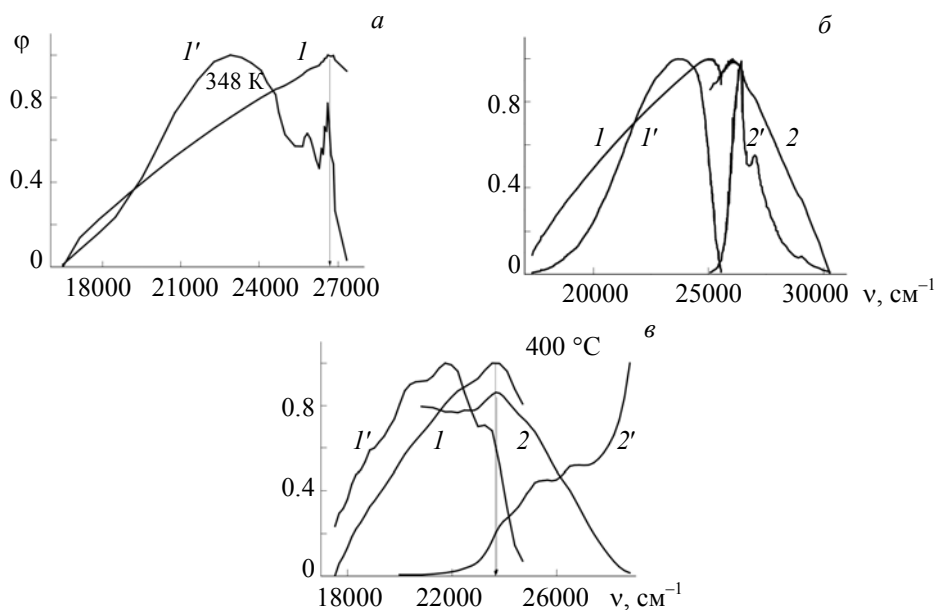


Рис. 3. DBO (2,3-диазабицикло[2.2.2]окт-2-ен) (а, б), антрахинон (в); функции $\Phi(\nu)$ по испусканию (I) и поглощению (2) и соответствующие им спектры (I') и ($2'$) паров (а, в) и раствора в бензоле (б); спектры (а) из [27], (б) — из [28]

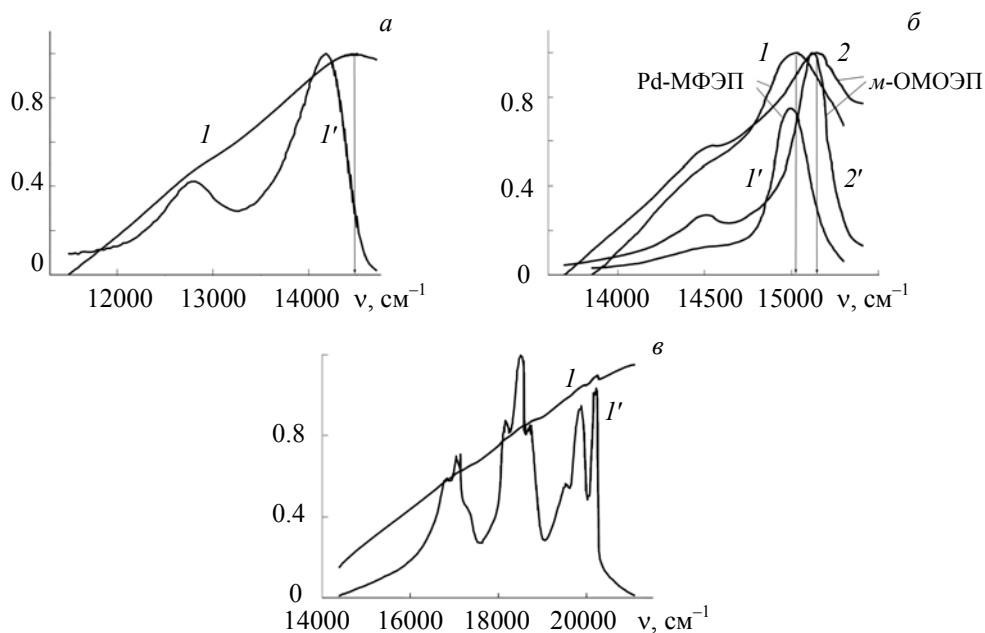


Рис. 4. Кривые $\Phi(\nu)$ (I , 2) и спектры флуоресценции (I' , $2'$) Pd-октаэтилтетрафенилпорфина (77 K) (а), растворов Pd-комплексов монофенилэтиопорфина (Pd-МФЭП) и мезо-оксиметил-октаэтилпорфина (м-ОМОЭП) в толуоле (б) и хризена в этаноле (77 K) (в)

Заключение. Предварительные результаты тестирования предлагаемого метода, хотя и достаточно оптимистичны, требуют осторожности, в частности, в оценке степени термализации. Поскольку вывод аналитического соотношения для $\Phi(\Delta\nu^2)$ базируется на соотношении Кеннарда—Степанова, достаточно хорошо изученные условия его выполнения являются необходимыми базовыми условиями предложенного метода. Неоднородное уширение спектров проявляется в уширении или искаже-

нии искоемых экстремумов вплоть до их полного размытия. Поскольку область экстремума $\phi(\Delta\nu^2)$ в растворах уже спектров, ее уширение может быть качественной характеристикой степени неоднородности уширения, полиморфизма растворенных молекул, как это видно на примере α -NPO.

Автор признателен Белорусскому республиканскому фонду фундаментальных исследований за поддержку работы (проекты № Ф16К-051 и № Ф16-103).

- [1] **Е. Н. Kennard.** Phys. Rev., **11** (1918) 29
- [2] **Е. Н. Kennard.** Phys. Rev., **28** (1926) 672
- [3] **Е. Merritt.** Phys. Rev., **28** (1926) 684
- [4] **Л. П. Казаченко, Б. И. Степанов.** Опт. и спектр., **2** (1957) 339
- [5] **Б. И. Степанов.** ДАН СССР, **112** (1957) 839
- [6] **М. Н. Аленцев, Н. А. Пахомычева.** Опт. и спектр., **12** (1962) 563
- [7] **R. L. Van Metter, R. S. Knox.** Chem. Phys., **12** (1976) 333—340
- [8] **Л. Ф. Гладченко, Л. Г. Пикулик.** Журн. прикл. спектр., **12** (1970) 471
- [9] **А. Н. Рубинов, В. И. Томин.** Опт. и спектр., **25** (1970) 1082
- [10] **Н. А. Борисевич, В. В. Грузинский, В. А. Толкачев.** Опт. и спектр., **16** (1964) 171—174
- [11] **Б. И. Степанов, Л. П. Казаченко.** ДАН СССР, **112** (1957) 1027
- [12] **И. Домби, И. Кечкемети, Л. Козма.** Опт. и спектр., **18** (1965) 710
- [13] **В. А. Толкачев.** Опт. и спектр., **20** (1966) 982—988
- [14] **Д. И. Блохинцев.** ЖЭТФ, **9** (1939) 459 [J. Phys. USSR, **1** (1939) 117]
- [15] **В. А. Толкачев, Н. А. Борисевич.** В сб. “Оптика и спектроскопия. Люминесценция”, **1** (1963) 22—28
- [16] **Н. А. Борисевич, В. А. Толкачев.** Докл. АН БССР, **7** (1963) 87—89
- [17] **М. Asimov, N. P. Ernsting.** J. Lumin., **28**, N 1 (1983) 119—121
- [18] **Н. А. Борисевич, В. В. Гаврилюк, В. А. Поводайло, В. А. Толкачев.** Докл. АН СССР, **305**, № 6 1354—1358
- [19] **G. A. Abakumov, Yu. M. Anisimov, B. I. Polyakov, A. P. Simonov.** Appl. Phys., **23** (1980) 83—87
- [20] **Jun-ichi Murakami, K. Okuyama, M. Ito.** Bull. Chem. Soc. Jpn., **55**, N 11 (1982) 3422—3423
- [21] **T. Imasaka, D. S. Moore, T. Vo-Dinh.** Pure Appl. Chem., **75**, N 7 (2003) 975—998
- [22] **B. Steyer, F. P. Schäfer.** Appl. Phys., **7** (1975) 113—122
- [23] **В. А. Толкачев.** Журн. прикл. спектр., **81** (2014) 632—634 [V. A. Tolkachev. J. Appl. Spectr., **81** (2014) 688—690]
- [24] **А. П. Луговский, В. А. Поводайло, Д. Л. Яковлев.** Журн. прикл. спектр., **81**, № 3 (2014) 356—360 [A. P. Lugovskii, V. A. Povedailo, D. L. Yakovlev. J. Appl. Spectr., **81** (2014) 377—380]
- [25] **В. А. Толкачев, А. П. Блохин.** Докл. АН Беларуси, **60**, № 5 (2016) 66—70
- [26] **В. А. Толкачев, Н. А. Борисевич.** Опт. и спектр., **18**, № 3 (1965) 388—395
- [27] **B. S. Solomon, T. F. Thomas, C. Steel.** J. Am. Chem. Soc., **90** (1968) 2249—2258
- [28] **R. S. Engel, Ch. J. Nalepa.** Pure Appl. Chem., **52** (1980) 2621—2632