

## СПЕКТРАЛЬНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ДЛИТЕЛЬНОСТИ ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЯ ПАРОВ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ

Л. Г. Пикулик, В. А. Толкачев и В. А. Яковенко

Флуорометрическим методом исследована длительность возбужденного состояния в газовой фазе по спектру испускания  $\tau = f(\nu_{\text{фл.}})$  для некоторых производных фталимида в зависимости от температуры, частоты возбуждающего излучения и давления посторонних газов. Для частот испускания, принадлежащих краям спектра флуоресценции, обнаружено падение длительности свечения, длительность средней части спектра постоянна. В результате процесса стабилизации при введении посторонних газов или увеличении собственной упругости паров происходит выравнивание зависимости  $\tau = f(\nu_{\text{фл.}})$ . Показано, что наблюдаемые эффекты обусловлены различной степенью зависимости вероятностей излучательных переходов соответствующих частот от энергии уровня. Обсуждаются детали этого явления. Полученный экспериментальный материал по  $\tau = f(\nu_{\text{фл.}})$  сопоставляется с литературными данными по спектральной зависимости эффективной энергии возбуждения молекул  $E_{\text{A, эфф.}}^*(\nu_{\text{фл.}})$ .

В работе [1] впервые получены результаты по спектральной зависимости длительности возбужденного состояния сложных молекул в газовой фазе. Для двух производных фталимида было обнаружено падение длительности свечения на коротковолновом краю полосы флуоресценции; в остальной, доступной для измерения области спектра, значение  $\tau$  оставалось практически постоянным.

Настоящая работа посвящена дальнейшему систематическому изучению зависимости длительности свечения по спектру флуоресценции и влиянию на эту зависимость различных факторов. Ввиду относительно слабой интенсивности флуоресценции в газовой фазе предпринимались специальные меры для повышения чувствительности установки, интенсивности возбуждающего излучения, исключения влияния рассеянного света. Для регистрации  $\tau$  по спектру флуоресценции использовался фотумножитель ФЭУ-79, для улучшения монохроматичности возбуждающего излучения — двойной призмный монохроматор ДМР-4. В качестве источника света применялись дуговые лампы ДКСШ-1000-2 и ДРШ-1000. Предпринятые меры дали возможность расширить область измерений  $\tau$  по спектру флуоресценции и получить новые, более надежные результаты.

Измерения длительности возбужденного состояния по спектру флуоресценции  $\tau = f(\nu_{\text{фл.}})$  производились для четырех производных фталимида в широком диапазоне температур, упругостей паров и давлений посторонних газов при различных длинах волн возбуждающего света.

Прежде чем приступить к изложению экспериментального материала, остановимся на методической стороне флуорометрии. При измерениях на фазовых флуорометрах длительность свечения определяется по сдвигу фазы между возбуждающим светом и светом люминесценции. В случае экспоненциального характера затухания сдвиг фазы определяет длительность возбужденного состояния. Измерения дополнительной характеристики свечения, так называемой относительной глубины модуляции, позволяют выяснить отступления от экспоненциальности затухания свече-

ния [2, 3]. Этот вопрос обычно решается по оценке значения величины  $M/\cos \varphi$ . Если  $M/\cos \varphi=1$ , затухание свечения флуоресценции экспоненциально ( $M$  — относительная глубина модуляции,  $\varphi$  — флуорометрическая фаза).

Для разреженных паров, как известно, закон затухания неэкспоненциален из-за наложения (суммирования) экспонент различного характера, соответствующих различным запасам энергии молекул [4, 5]. Однако при флуорометрическом, фазовом измерении средней длительности послесвечения в этом случае из флуорометрической фазы получается среднее время жизни в возбужденном состоянии испускающих молекул [5]. Поскольку, как показала оценка закона затухания по глубине модуляции, даже в случае разреженных паров отклонения от экспоненциальности невелики, нами допускается применимость фазового метода и в случае

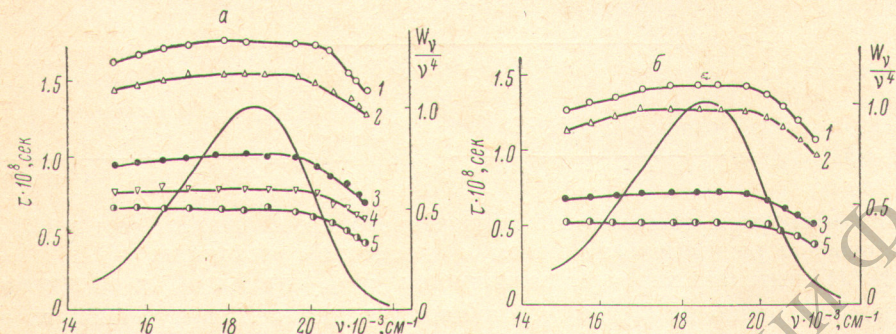


Рис. 1. Зависимость длительности возбужденного состояния по спектру флуоресценции у 3,6-тетраметилдиаминофталимида.

Температура паров в °К: 1 — 433, 2 — 463, 3 — 530, 4 — 558, 5 — 583. Спектры флуоресценции при  $T=558^\circ\text{K}$ , а —  $\lambda_{\text{в}}=460\text{ нм}$ , б —  $\lambda_{\text{в}}=436\text{ нм}$ .

частично разреженных паров в области перехода от плотных к разреженным.

Таким образом, в исследованных случаях на основании измерения флуорометрической фазы для различных частот спектра испускания определяется среднее время жизни в возбужденном состоянии молекул, испускающих флуоресценцию частоты  $\nu_{\text{ф.л.}}$ .

Рассмотрим экспериментальный материал зависимости  $\tau$  по спектру флуоресценции. На рис. 1, а, б изображена зависимость длительности возбужденного состояния  $\tau=f(\nu_{\text{ф.л.}})$  у 3,6-тетраметилдиаминофталимида при разных температурах для двух длин волн возбуждающего света ( $\lambda_{\text{в}}=460$  и  $436\text{ нм}$ ). Как видно из рис. 1 в средней части полосы флуоресценции длительность возбужденного состояния сохраняет постоянное значение. На коротковолновом участке спектра испускания начиная с  $\nu_{\text{ф.л.}}=20\ 000\text{ см}^{-1}$  наблюдается весьма заметное уменьшение  $\tau$ . При продвижении от  $\nu_{\text{ф.л.}}=17\ 500\text{ см}^{-1}$  по спектру в сторону меньших частот также обнаруживается падение длительности возбужденного состояния, однако наблюдаемое здесь уменьшение  $\tau$  менее значительно, чем в коротковолновой области. Зависимость  $\tau$  по спектру флуоресценции при разных температурах позволяет проследить кинетику процесса при изменении температуры. Если относительная зависимость  $\tau=f(\nu_{\text{ф.л.}})$  коротковолновой части спектра в пределах ошибки измерений с повышением температуры остается постоянной, то на длинноволновом участке наблюдается уменьшение этой зависимости. Начиная с температуры  $583^\circ\text{K}$  зависимость  $\tau=f(\nu_{\text{ф.л.}})$  длинноволнового края полосы флуоресценции исчезает полностью. Для обеих частот возбуждающего излучения, расположенных достаточно близко друг относительно друга, в рассматриваемом случае ощутимых различий в характере зависимости  $\tau=f(\nu_{\text{ф.л.}})$  не обнаруживается.

Аналогичные зависимости длительности возбужденного состояния по спектру флуоресценции наблюдаются также для 3-диметиламино-6-амино-

фталимида, 3,6-ди(монометиламино)-N-метилфталимида и 3,6-диаминофталимида (рис. 2, а, б, в).

Перейдем к обсуждению полученного экспериментального материала. В случае разреженных паров внешние воздействия на возбужденные молекулы сведены до минимума, в результате чего определяемая на опыте величина длительности возбужденного состояния задается энергией отдельных молекул.

Известно, что для разреженных паров  $\tau(\nu_{\text{фл.}})$  выражается через вероятности переходов  $A(E+h\nu)$  и  $d(E+h\nu)$ , коэффициент Эйнштейна переходов с поглощением  $B(E, \nu)$ , вероятность перехода  $A(E+h\nu, \nu_{\text{фл.}})$  с уровня  $E+h\nu$  с испусканием кванта  $h\nu_{\text{фл.}}$ .

$$\tau(\nu_{\text{фл.}}) = \frac{\int_E \rho(E) B(E, \nu) \gamma(E+h\nu, \nu_{\text{фл.}}) \tau(E+h\nu) dE}{\int_E \rho(E) B(E, \nu) \gamma(E+h\nu, \nu_{\text{фл.}}) dE}, \quad (1)$$

где

$$\gamma(E+h\nu, \nu_{\text{фл.}}) = \frac{A(E+h\nu, \nu_{\text{фл.}})}{A(E+h\nu) + d(E+h\nu)}; \quad \tau(E+h\nu) = \frac{1}{A(E+h\nu) + d(E+h\nu)},$$

$E+h\nu$  — энергия состояния, возбужденного из  $E$  квантом  $h\nu$ ;  $\rho(E)$  — равновесное распределение молекул в основном состоянии.

Из (1) вытекает характер зависимости  $\tau(\nu_{\text{фл.}})$  от  $\nu$  и  $\nu_{\text{фл.}}$  и от температуры. Как видно из (1),  $\tau(\nu_{\text{фл.}})$  является величиной, полученной из отдельных  $\tau(E+h\nu)$  каждого уровня усреднением по распределению испускающих молекул [5, 6].

Если  $\tau(E+h\nu)$  сильно зависит от энергии соответствующего уровня  $E+h\nu$ , то любое изменение распределения испускающих молекул по энергиям вызовет изменение  $\tau(\nu_{\text{фл.}})$ . Изменение же этого распределения вызывается а) изменением температуры, влиянием ее на  $\rho(E)$ , и таким образом, на все распределение; б) изменением частоты возбуждающего света  $\nu$ , изменяющим фактически все величины, определяющие распределение; в) изменением частоты флуоресценции, в которой измеряется  $\tau$  через посредство  $A(E+h\nu, \nu_{\text{фл.}})$ .

Средняя энергия флуоресцирующих молекул, как показано в [7], определяется выражением

$$\overline{E_A^*(\nu_{\text{фл.}})} = \frac{\int_E E \rho(E) B(E, \nu) \gamma(E+h\nu, \nu_{\text{фл.}}) dE}{\int_E \rho(E) B(E, \nu) \gamma(E+h\nu, \nu_{\text{фл.}}) dE} + h\nu. \quad (2)$$

При изучении зависимости спектров испускания от температуры [6-8] установлено, что  $\overline{E_A^*(\nu_{\text{фл.}})}$  минимальна в центре спектра флуоресценции и растет на краях, особенно резкое возрастание наблюдается на коротковолновом участке спектра.

Сравнивая (1) и (2), приходим к выводу, что в обоих случаях усреднение производится по одному распределению испускающих молекул.

Рост  $\overline{E_A^*(\nu_{\text{фл.}})}$  на крыльях спектра флуоресценции объясняется, согласно (2), сдвигом этого распределения в сторону больших энергий.

Поэтому полученный эффект падения  $\tau(\nu_{\text{фл.}})$  на крыльях спектра флуоресценции получает объяснение в предположении падения  $\tau(E+h\nu)$  с ростом энергии  $E+h\nu$ . Это предположение опирается на известный факт роста вероятностей безызлучательных переходов по мере увеличения энергии молекулы [6, 9-11].

Рост безызлучательной конверсии с ростом энергии имеет место у трех первых изученных соединений во всей области спектра возбуждения, а у 3,6-диаминофталимида лишь начиная с определенных энергий [12-15]. Соответственно этому зависимость  $\tau(\nu_{\text{фл.}})$  от температуры и частоты воз-

буждающего излучения имеет у последнего вещества свои особенности, как видно из рис. 2, в.

Изменение характера зависимости  $\tau(\nu_{\text{фл.}})$  при изменении частоты возбуждающего излучения и температуры является интересным фактом, позволяющим оценить характер изменения распределения испускающих молекул по спектру и роль различных параметров в этом процессе. Как следует из выражения (1), единственным параметром, который может вызвать смещение распределения испускающих в частоте  $\nu_{\text{фл.}}$  молекул, является вероятность перехода с уровня  $E+h\nu$  с испусканием кванта  $h\nu_{\text{фл.}}$ .

$A(E+h\nu, \nu_{\text{фл.}})$ . Поэтому падение  $\tau(\nu_{\text{фл.}})$  на крыльях полосы флуоресценции обусловлено возрастанием вероятностей  $A(E+h\nu, \nu_{\text{фл.}})$  с ростом высоты уровня, что и вызывает смещение распределения испускающих молекул к более высоким энергиям. Ослабление изменения  $\tau(\nu_{\text{фл.}})$  по спектру со сдвигом распределения молекул по энергиям в более высокоэнергети-



Рис. 2. То же, что на рис. 1.

а — 3-диметиламино-6-аминофталимид. Температура паров в ° К: 1 — 433, 2 — 518, 3 — 588;  $\lambda_{\text{в}}=436$  нм; Спектр флуоресценции при  $T=518^\circ$  К. б — 3,6-ди-(монометиламино)-N-метилфталимид. Температура паров в ° К: 1 — 493, 2 — 570;  $\lambda_{\text{в}}=436$  нм; спектр флуоресценции при  $T=518^\circ$  К. в — 3,6-диаминофталимид. Температура паров  $493^\circ$  К;  $\lambda_{\text{в}}$  в нм: 1 — 405, 2 — 436; спектр флуоресценции при  $T=493^\circ$  К.

ческую сторону можно объяснить, по нашему мнению, двумя различными причинами или их комбинированным эффектом: ослаблением зависимости  $A(E+h\nu, \nu_{\text{фл.}})$  от  $\nu_{\text{фл.}}$  или ослаблением зависимости  $\tau(E+h\nu)$  от запаса энергии.

Поскольку [1, 15] для усредненных, наблюдаемых на опыте величин  $\tau$  ослабления их зависимости с увеличением запаса колебательной энергии оптическим и термическим путем не обнаружено, нам кажется более естественным обусловить обнаруженный эффект зависимостью вероятностей  $A(E+h\nu, \nu_{\text{фл.}})$  от  $\nu_{\text{фл.}}$ . Значит, на высоких колебательных уровнях эта вероятность начинает расти слабее с энергией уровня, чем на низких. Это предположение хорошо согласуется с данными о спектральной зависимости средней энергии испускающих молекул [7], где наблюдалось ослабление роста  $\overline{E_A^*}(\nu_{\text{фл.}})$  на краях полосы с ростом частоты возбуждающего света.

Таким образом, из приведенного выше рассмотрения следует, что вероятности испускания частот, принадлежащих краям спектра флуоресценции, растут с высотой колебательного уровня, причем их рост замедляется с увеличением высоты уровня.

Зависимости микроскопических величин  $\tau(E+h\nu)$  и  $E+h\nu$  будут наиболее соответствовать зависимостям макровеличин  $\tau(\nu_{\text{фл.}})$  и  $\overline{E_A^*}(\nu_{\text{фл.}})$ ,

так как они получаются усреднением по одному распределению приведенных микровеличин.

Поэтому микрозависимости  $\tau(E + h\nu)$  наиболее близко будут соответствовать макрозависимостям  $\tau(\nu_{\text{фл.}})$ ,  $\overline{E_A^*}(\nu_{\text{фл.}})$ . Изменение  $\tau(\nu_{\text{фл.}})$  с  $\overline{E_A^*}(\nu_{\text{фл.}})$  по аналогии с зависимостью от  $\nu$  и  $T$  должно быть достаточно монотонно, т. е. для фиксированных частот возбуждения и температуры

$$\frac{\partial(\tau(\nu_{\text{фл.}}))}{\partial(\overline{E_A^*}(\nu_{\text{фл.}}))} = -\text{const.} \quad (3)$$

Но (3) можно записать как

$$\frac{\partial(\tau(\nu_{\text{фл.}}))}{\partial(\overline{E_A^*}(\nu_{\text{фл.}}))} = \frac{\partial(\tau(\nu_{\text{фл.}}))}{\partial\nu_{\text{фл.}}} \frac{1}{\frac{\partial(\overline{E_A^*}(\nu_{\text{фл.}}))}{\partial\nu_{\text{фл.}}}} = -\text{const}, \quad (3a)$$

и, следовательно,

$$\frac{\partial(\tau(\nu_{\text{фл.}}))}{\partial\nu_{\text{фл.}}} = -\text{const} \frac{\partial(\overline{E_A^*}(\nu_{\text{фл.}}))}{\partial\nu_{\text{фл.}}}. \quad (4)$$

Поскольку

$$\overline{E_A^*}(\nu_{\text{фл.}}) - \bar{E} = E_{A, \text{эфф.}}^*(\nu_{\text{фл.}}), \quad (5)$$

где  $E_{A, \text{эфф.}}^*(\nu_{\text{фл.}})$  — эффективная энергия возбуждения молекул, испускающих флуоресценцию частоты  $\nu_{\text{фл.}}$ , то из выражения (4) получаем

$$\frac{\partial(\tau(\nu_{\text{фл.}}))}{\partial\nu_{\text{фл.}}} = -\text{const} \frac{\partial(E_{A, \text{эфф.}}^*(\nu_{\text{фл.}}))}{\partial\nu_{\text{фл.}}}. \quad (4a)$$

Равенства (4) и (4a) указывают, что спектры  $\tau(\nu_{\text{фл.}})$  и  $\overline{E_A^*}(\nu_{\text{фл.}})$  или  $E_{A, \text{эфф.}}^*(\nu_{\text{фл.}})$  должны быть зеркально симметричны по приращениям с некоторой константой пропорциональности.

На рис. 3 приведена связь спектральных зависимостей этих величин для 3,6-тетраметилдиаминофталимида. Зеркальность, как видно из рис. 3, имеет место, хотя и с некоторыми отклонениями, обусловленными трудностью измерений на крыльях полосы.

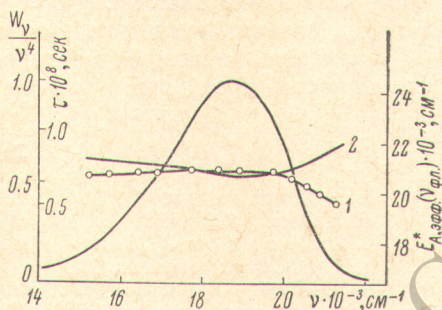
Специфичный характер зависимости  $\tau(\nu_{\text{фл.}})$  для 3,6-диаминофталимида (рис. 2, в) обусловлен тем, что для низких колебательных уровней вероятность безызлучательной конверсии не зависит от энергии [12-15]. Это подтверждается и тем, что зависимость  $\overline{E_A^*}(\nu_{\text{фл.}})$  от  $\nu_{\text{фл.}}$  имеет такой же характер, как и у других соединений.

Полученные зависимости  $\tau=f(\nu_{\text{фл.}})$  проявляются при флуоресценции разреженных паров, когда внешние воздействия на молекулы почти полностью отсутствуют. В случае растворов при комнатной температуре после акта поглощения света происходит относительно быстрое перераспределение энергии и установление до испускания равновесного состояния флуоресцирующей молекулы со средой. При этом наблюдается постоянство длительности свечения по спектру флуоресценции [2-4, 16]. Представляет интерес изучение зависимости  $\tau=f(\nu_{\text{фл.}})$  при увеличении степени внешнего воздействия на возбужденные молекулы разреженных паров путем изменения собственной их упругости и добавления посторонних газов. При увеличении собственной упругости паров 3,6-тетраметилдиаминофталимида от 14.7 до  $1.4 \cdot 10^3$  н/м<sup>2</sup> происходит полное выравнивание зависимости  $\tau=f(\nu_{\text{фл.}})$  длинноволнового участка спектра, на коротковолновом участке наблюдается лишь небольшое возрастание  $\tau$ . Большая чувствительность длинноволновой области к внешним воздействиям проявляется и при добавлении в разреженные пары посторонних газов (рис. 4, а, б). В качестве постороннего газа использовался пентан. При добавлении пентана  $P=4.7 \cdot 10^4$  н/м<sup>2</sup> в случае 3,6-тетраметилдиаминофталимида

( $T=463^\circ\text{K}$ ) и  $P=3.8 \cdot 10^4$  н/м<sup>2</sup> в пары 3,6-диаминофталимида ( $T=483^\circ\text{K}$ ) происходит выравнивание зависимости  $\tau=f(\nu_{\text{пл.}})$  длинноволнового края полосы флуоресценции, коротковолновый же край изменяется не сильно. При дальнейшем увеличении давления для первого соединения до  $8.3 \cdot 10^4$  н/м<sup>2</sup> и для второго до  $8.9 \cdot 10^4$  н/м<sup>2</sup> наблюдается выравнивание  $\tau$  и на коротковолновом участке полосы. У 3,6-тетраметилдиаминофталимида в этих условиях наблюдается постоянство  $\tau$  по всему спектру флуоресценции, у 3,6-диаминофталимида полного постоянства  $\tau$  по спектру достичь не удалось.

При изучении влияния посторонних газов на квантовый выход флуо-

Рис. 3. Сопоставление зависимости длительности свечения  $\tau$  по спектру флуоресценции (1) со спектральной зависимостью эффективной энергии возбуждения молекул, испускающих флуоресценцию (кривая 2 из работы [7]) у 3,6-тетраметилдиаминофталимида;  $\lambda_{\text{в}}=436$  нм,  $T=530^\circ\text{K}$ .



ресценции было установлено [9, 10, 13], что в результате столкновения возбужденной молекулы, обладающей избытком колебательной энергии по сравнению с ее равновесным значением, с молекулой постороннего газа происходит передача части избытка колебательной энергии от возбужденной молекулы к молекуле постороннего газа. В результате этого процесса первоначально приобретенный запас колебательной энергии уменьшается и квантовый выход флуоресценции возрастает (осуществляется процесс стабилизации возбужденных молекул). Этими же причинами обусловлено

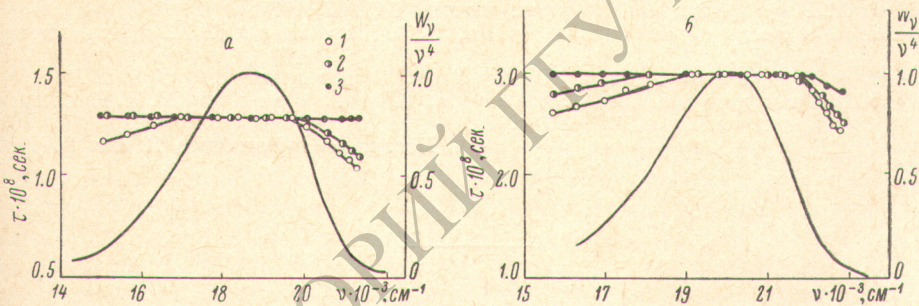


Рис. 4. Зависимость длительности возбужденного состояния по спектру флуоресценции при разных давлениях пентана.

*a* — 3,6-тетраметилдиаминофталиимид. Температура паров  $463^\circ\text{K}$ ,  $\lambda_{\text{в}}=436$  нм; давление пентана в н/м<sup>2</sup>: 1 — 0, 2 —  $4.7 \cdot 10^4$ , 3 —  $8.3 \cdot 10^4$ . *б* — 3,6-диаминофталиимид. Температура паров  $483^\circ\text{K}$ ;  $\lambda_{\text{в}}=405$  нм; давление пентана в н/м<sup>2</sup>: 1 — 0, 2 —  $3.8 \cdot 10^4$ , 3 —  $9 \cdot 10^4$ .

явление возрастания  $\tau$  в результате стабилизации возбужденных молекул молекулами посторонних газов или же в результате самостабилизации [17, 18].

Одновременно с этим процессом происходит процесс энергетического перемешивания возбужденных молекул, в результате которого теряется энергетическая индивидуальность в затухании и соответственно зависимость времени жизни испускающих молекул по спектру становится постоянной. В разреженных парах каждое энергетическое состояние дает свой специфический характер затухания в различных частотах спектра, так как это состояние живет изоэнергетически до испускания. При добавлении посторонних газов или в результате избыточного собственного давления изоэнергетичность нарушается. Молекула при этом за время жизни в возбужденном состоянии успевает в таких условиях многократно изменить свою энергию и, независимо от уровня, с которого в конце концов происходит испускание, энергия молекулы в среднем за время жизни ее

в возбужденном состоянии будет равна средней энергии молекулы в равновесном состоянии. Разумеется, и длительность возбужденного состояния испускающих молекул (у всех молекул) соответствует средней длительности флуоресценции для любых частот спектра испускания.

При малых давлениях постороннего газа (рис. 4, а, б) наиболее «горячие» молекулы могут не успеть в процессе испускания стабилизировать энергию до равновесной. В этом случае обнаруживается остаточное падение  $\tau$  на краях полосы. Такое падение является четким признаком неполноты стабилизации энергии возбужденных молекул к равновесной.

В заключение авторы благодарят М. Я. Костко за предоставленную возможность проведения измерений на флуорометре.

#### Литература

- [1] Л. Г. Пикулик, В. А. Яковенко, М. Я. Костко. Изв. АН СССР, сер. физ., 32, 1496, 1968.
- [2] Т. В. Веселова, Л. А. Лимарева, А. С. Черкасов, В. И. Широков. Опт. и спектр., 19, 78, 1965.
- [3] Л. Г. Пикулик, М. Я. Костко, В. А. Яковенко. Изв. АН БССР, сер. физ.-мат. наук, 2, 89, 1969.
- [4] Б. И. Степанов. Люминесценция сложных молекул. Минск, 1956.
- [5] В. А. Толкачев. Опт. и спектр., 19, 692, 1965.
- [6] Н. А. Борисевич. Возбужденные состояния сложных молекул в газовой фазе. Изд. «Наука и техника», Минск, 1967.
- [7] В. А. Толкачев, Н. А. Борисевич. Опт. и спектр., 15, 306, 1963.
- [8] В. А. Толкачев. Автореф. канд. дисс., Минск, 1963.
- [9] Б. С. Непорент. ЖФХ, 13, 983, 1939.
- [10] Б. С. Непорент. ЖФХ, 21, 1111, 1947.
- [11] Н. А. Борисевич, В. А. Толкачев. Опт. и спектр., 21, 36, 1966.
- [12] Б. С. Непорент, Н. А. Борисевич. ДАН СССР, 94, 447, 1954.
- [13] Н. А. Борисевич. Автореф. канд. дисс., Л., 1954.
- [14] В. А. Толкачев, Н. А. Борисевич. Опт. и спектр., Сб. 1, 22, 1963.
- [15] В. А. Яковенко. Ж. прикл. спектр., 14, 697, 1971.
- [16] М. Я. Костко, Л. Г. Пикулик, В. А. Яковенко. Ж. прикл. спектр., 6, 746, 1967.
- [17] В. А. Яковенко, Л. Г. Пикулик. Опт. и спектр., 29, 482, 1970.
- [18] Л. Г. Пикулик, А. Н. Севченко, В. А. Яковенко, М. Я. Костко. Ж. прикл. спектр., 12, 682, 1970.

Поступило в Редакцию 12 мая 1971 г.