Письма в ЖЭТФ, том 110, вып. 5, с. 307 – 313

Экспериментальная проверка принципа микроскопической обратимости в кинетике затухания фотолюминесценции[1)]

В. Ф. Разумов[+*× 2)], *С. А. Товстун*[+*], *В. А. Кузьмин*[○]

[+]*Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, Россия*

[*]*Московский физико-технический институт, 141701 Долгопрудный, Россия*

[×]*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия*

[○]*Институт биохимической физики РАН, 117997 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 31 июля 2019 г.
После переработки 7 августа 2019 г.
Принята к публикации 8 августа 2019 г.

Экспериментально показано подобие кинетик затухания фотолюминесценции при инверсии длин волн возбуждения и наблюдения фотолюминесценции, при этом если прямой процесс является стоксовой фотолюминесценцией, то обратный неизбежно попадает в антистоксову область спектра. Эксперименты проведены с коллоидными растворами нанокластеров квантовых точек InP/ZnS, для которых не выполняется закон Вавилова о независимости люминесцентных характеристик люминофора от длины волны возбуждающего света.

DOI: 10.1134/S0370274X19170041

В работе [1] было показано, что для любого люминесцирующего тела, находящегося в состоянии термодинамического равновесия, выполняется следующее соотношение:

$$[1 + n(\lambda_1, T)]P(\lambda_1, T)F(\lambda_1, \lambda_2, t) = \\ = [1 + n(\lambda_2, T)]P(\lambda_2, T)F(\lambda_2, \lambda_1, t), \qquad (1)$$

где

$$P(\lambda, T) = \frac{8\pi}{\lambda^4}\left[\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_{\mathrm{B}} T}\right) - 1\right]^{-1} = \frac{8\pi}{\lambda^4} n(\lambda, T)$$

есть функция Планка, определяющая спектральную плотность излучения абсолютно черного тела (число фотонов на единичный интервал длин волн в единичном объеме); $n(\lambda, T)$ – среднее число фотонов с длиной волны λ в расчете на одну моду; $F(\lambda_1, \lambda_2, t)$ – характеристическая функция люминофора (“*time-resolved excitation-emission matrix*”), т.е. плотность вероятности излучения кванта света люминесценции с длиной волны λ_2 в момент времени t в результате поглощения люминофором кванта света с длиной волны λ_1 в начальный момент времени; h – постоянная Планка; k_{B} – постоянная Больцмана; c – скорость света.

Впервые идея о существовании подобного соотношения для стационарной характеристической функции люминофора $F(\lambda_1, \lambda_2)$ была высказана Э. Кеннардом в статьях [2, 3], но в свое время на это не было обращено должного внимания и эти работы были надолго забыты. В работе [1] был дан строгий вывод уравнения (1) и проведена экспериментальная проверка его выполнения на примере стационарных спектров люминесценции и возбуждения люминесценции нового активно изучаемого сейчас класса люминофоров – коллоидных квантовых точек [4].

Уравнение (1) по сути дела является следствием принципа детального равновесия, примененного к произвольному люминофору, находящемуся в равновесии с излучением. В стационарном случае, т.е. для стационарной характеристической функции люминофора $F(\lambda_1, \lambda_2)$, физический смысл уравнения (1) заключается в том, что каждому процессу поглощения кванта света с длиной волны λ_1, который приводит к излучению кванта света с длиной волны λ_2 (левая часть этого уравнения), соответствует обратный процесс поглощения кванта света с длиной волны λ_2, приводящий к излучению кванта света с длиной волны λ_1 (правая часть этого уравнения), при этом скорости этих процессов в состоянии термодинамического равновесия должны быть равны друг другу. Естественно, что равенство прямого и обратного процессов следует рассматривать статистически, то есть в

[1)]См. дополнительные материалы к данной статье на сайте нашего журнала www.jetpletters.ac.ru

[2)]e-mail: razumovvf@list.ru

результате усреднения по статистическому ансамблю термодинамической системы.

Равенство левой и правой частей уравнения (1) при заданном значении времени t есть следствие равенства временных корреляционных функций прямого и обратного процессов, или, другими словами, это означает, что при обращении хода времени статистические свойства эволюции системы не должны измениться. Более подробно это изложено в работе [1] при выводе уравнения (1).

При фиксированном значении первого аргумента λ_1 характеристическая функция люминофора представляет собой спектр люминесценции $\mathrm{PL}(\lambda;\lambda_0,t)$ в момент времени t после действия на люминофор δ-импульса света длиной волны λ_0: $\mathrm{PL}(\lambda;\lambda_0,t) = F(\lambda_0,\lambda,t)$.

При фиксированном значении второго аргумента λ_2 характеристическая функция люминофора представляет собой спектр возбуждения люминесценции $\mathrm{PLE}(\lambda;\lambda_0,t)$ при регистрации интенсивности люминесценции на длине волны λ_0 в момент времени t после действия на люминофор δ-импульса света длиной волны λ: $\mathrm{PLE}(\lambda;\lambda_0,t) = F(\lambda,\lambda_0,t)$.

В области длин волн видимого и ближнего инфракрасного света при комнатной температуре функция Планка достаточно хорошо аппроксимируется функцией Вина:

$$P(\lambda,T) \approx \frac{8\pi}{\lambda^4}\exp\left(-\frac{hc}{\lambda k_{\mathrm{B}}T}\right).$$

При этих же условиях можно считать, что $n(\lambda,T) \ll 1$ и уравнение (1) представляется в виде:

$$\frac{\mathrm{PL}(\lambda;\lambda_0,t)}{\mathrm{PLE}(\lambda;\lambda_0,t)} = \frac{P(\lambda,T)}{P(\lambda_0,T)}. \tag{2}$$

Формула (2) представляет собой новый универсальный закон фотолюминесценции, состоящий в том, что для любого люминофора в состоянии термодинамического равновесия отношение спектра фотолюминесценции $\mathrm{PL}(\lambda;\lambda_0,t)$, измеряемого в момент времени t после действия δ-импульса возбуждающего света с заданной длиной волны λ_0, к спектру возбуждения люминесценции $\mathrm{PLE}(\lambda;\lambda_0,t)$ при регистрации интенсивности люминесценции на той же длине волны λ_0 и в такой же момент времени t после действия δ-импульса возбуждающего света с длиной волны λ, равно отношению спектра излучения абсолютно черного тела $P(\lambda,T)$ к значению интенсивности его излучения на длине волны λ_0.

Для люминофоров, удовлетворяющих закону Вавилова, спектр люминесценции $\mathrm{PL}(\lambda)$ не зависит от длины волны возбуждающего света, а спектр возбуждения люминесценции совпадает с точностью до произвольной константы со спектром поглощения люминофора $A(\lambda)$. В этом случае формула (2) приводит к соотношению Кеннарда–Степанова [5]

$$\frac{\mathrm{PL}(\lambda)}{A(\lambda)} \propto \frac{1}{\lambda^4}\exp\left(-\frac{hc}{\lambda k_{\mathrm{B}}T}\right).$$

Принимая во внимание условие $n(\lambda,T) \ll 1$, перепишем уравнение (1) в следующем виде:

$$\frac{F(\lambda_1,\lambda_2,t)}{F(\lambda_2,\lambda_1,t)} = \frac{P(\lambda_2,T)}{P(\lambda_1,T)}. \tag{3}$$

Зависящая от времени характеристическая функция люминофора $F(\lambda_1,\lambda_2,t)$ при фиксированных значениях аргументов λ_1 и λ_2 представляет собой кинетическую функцию затухания люминесценции на длине волны λ_2 при возбуждении дельта-импульсом света с длиной волны λ_1, а, соответственно, $F(\lambda_2,\lambda_1,t)$ – кинетическую функцию затухания люминесценции на длине волны λ_1 при возбуждении дельта-импульсом света с длиной волны λ_2. Так как правая часть уравнения (3) не зависит от времени, то и левая часть этого уравнения тоже не должна зависеть от времени. Это означает, что кинетические кривые затухания люминесценции при перестановке длин волн возбуждения и наблюдения кинетики должны совпадать с точностью до независимого от времени постоянного множителя.

Цель данной работы состояла в экспериментальной проверке выполнения соотношения (3) путем измерения кинетики затухания фотолюминесценции при инверсии длин волн возбуждения и наблюдения фотолюминесценции. При этом если $\lambda_1 < \lambda_2$, то прямой процесс является стоксовой фотолюминесценцией, а обратный неизбежно попадает в антистоксову область спектра. Постановка такой работы не только связана с определенными техническими трудностями, но и имеет принципиальное значение: любое универсальное соотношение, выведенное теоретически, всегда требует экспериментальной проверки с целью выявления области его применения. Техническая трудность постановки этой задачи достаточно очевидна и связана с экспоненциальным падением интенсивности люминесценции в антистоксовой области спектра. Тем не менее нам удалось с высокой точностью зарегистрировать кинетику затухания люминесценции в антистоксовой области спектра при разности длин волн возбуждения и наблюдения 50 нм.

Эксперименты проведены с нанокластерами коллоидных квантовых точек $\mathrm{InP/ZnS}$, состоящими из

10^2-10^4 отдельных частиц, которые проявляют значительную дисперсию люминесцентных характеристик. Известно, для коллоидных растворов квантовых точек и их нанокластеров не выполняется закон Вавилова о независимости спектров фотолюминесценции от длины волны возбуждающего света. В нанокластерах квантовых точек после акта поглощения кванта света определенной квантовой точкой происходит эффективная миграция электронного возбуждения и квант света люминесценции излучает уже обычно другая квантовая точка.

Мы выбрали нанокластеры коллоидных квантовых точек для проверки соотношения (3) из тех соображений, что этот объект слишком сложен для того, чтобы количественно рассчитать его люминесцентные свойства теоретически. Если бы мы выбрали объект, люминесцентные свойства которого можно количественно рассчитать теоретически, то в экспериментальной проверке уже не было бы особой необходимости, поскольку правильный теоретический расчет неизбежно бы привел к выводу о выполнимости соотношения (3). Два модельных примера таких расчетов мы дали в дополнительных материалах к данной статье. В первом примере рассмотрен раствор смеси различных невзаимодействующих люминофоров, удовлетворяющих закону Вавилова и соотношению Кеннарда–Степанова. Во втором примере рассмотрен нанокластер различных люминофоров, удовлетворяющих закону Вавилова и соотношению Кеннарда–Степанова, между которыми возможен перенос энергии электронного возбуждения в соответствии с формулой Ферстера. Для обоих случаев было выведено соотношение (3) в приближении Вина. Заметим, что приведенный в дополнительных материалах теоретический расчет для нанокластеров нельзя считать количественно верным для реальных нанокластеров, поскольку в реальных нанокластерах частицы упакованы настолько плотно, что возникают сомнения в количественной применимости формулы Ферстера, выведенной в дипольном приближении.

Наночастицы фосфида индия с оболочкой сульфида цинка (InP/ZnS) были синтезированы М. Г. Спириным по методике, описанной в работе [6], с использованием следующих реагентов: хлорид индия (III), хлорид цинка (II), трис(диметил)аминофосфин, додекантиол, гексадециламин. Все последующие измерения с ними проводили при комнатной температуре в стандартных кварцевых кюветах с длиной оптического пути 1 см. Средний размер синтезируемых коллоидных квантовых точек обычно определяют по положению максимума экситонного пика на длинноволновом краю спектра поглощения с помощью известной размерной кривой. Однако в нашем случае частицы обладают большой полидисперсностью и, соответственно, неоднородным уширением. Поэтому экситонный пик в спектре поглощения выражен слабо (рис. 1) и точное положение его максимума

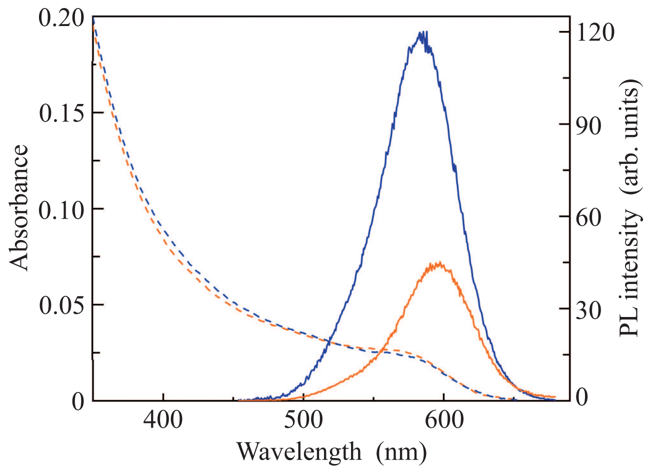

Рис. 1. (Цветной онлайн) Спектры поглощения (штриховые кривые) и люминесценции (сплошные кривые) коллоидных растворов наночастиц InP/ZnS в хлороформе (синие кривые) и нанокластеров этих же наночастиц InP/ZnS в смеси хлороформ + ацетонитрил (оранжевые кривые). Спектры поглощения сняты на спектрофотометре "Shimadzu UV 3101PC". Спектры люминесценции сняты при возбуждении на длине волны 350 нм на спектрофлуориметре "PerkinElmer LS-55" с номинальными полосами пропускания монохроматоров возбуждения и наблюдения по 2.5 нм (фактическое спектральное разрешение при измерении спектров было примерно 3.5 нм)

указать затруднительно. Поэтому вместо положения вершины экситонного пика в спектре поглощения для определения среднего размера мы использовали значение координаты "длина волны возбуждения", которая соответствует вершине экситонного пика в матрице "возбуждение–люминесценция" (рис. 2). В данном случае это значение равно 562 нм. При отсутствии корреляции квантового выхода частиц с их размером, в пренебрежении размерной зависимостью коэффициента экстинкции в коротковолновой области спектра и в предположении гауссовой формы экситонного пика и неоднородного уширения это значение должно совпадать с положением вершины экситонного пика в спектре поглощения [7]. В качестве размерной кривой для наших частиц мы взяли уравнение $\lambda_{\max}/\lambda = 1 + d_0/d$, где λ – положение вершины экситонного пика в спектре поглощения,

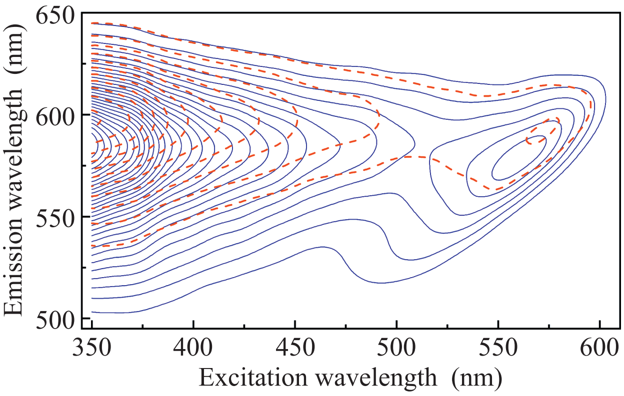

Рис. 2. (Цветной онлайн) Линии постоянного уровня матриц "возбуждение–люминесценция" растворов наночастиц InP/ZnS в хлороформе (сплошные синие кривые) и в смеси хлороформ + ацетонитрил (оранжевые штриховые кривые). Матрицы сняты на спекрофлуориметре "PerkinElmer LS-55" с номинальными полосами пропускания монохроматоров на возбуждении и наблюдении по 2.5 нм. Для построения рисунка было проведено сглаживание данных и удаление пика от рассеяния света при совпадении длин волн возбуждения и наблюдения

d – диаметр частиц, $\lambda_{\max} = 1035$ нм, $d_0 = 2.414$ нм. Это уравнение получено путем фитинга данных для фосфида индия из работы [8]. Подставляя в данную размерную кривую значение 562 нм, получаем, что средний диаметр InP-ядра полученных наночастиц равен 3 нм.

Анализируя матрицу "возбуждение–люминесценция" синтезированных частиц (рис. 2) в рамках формализма, развитого в работе [7], можно разложить полную наблюдаемую ширину линии (25 нм) на однородную ширину (12 нм) и неоднородное уширение (22 нм). Приведенные значения являются стандартными отклонениями соответствующих гауссовых функций и могут быть сконвертированы в ширину на полувысоте домножением на фактор, примерно равный 2.35. Зная неоднородное уширение, с помощью приведенной выше размерной кривой можно вычислить дисперсию функции распределения по размерам InP-ядер, которая в данном случае оказалась равной 9 %. В нашей работе [9] для похожих наночастиц несколько другим способом были получены близкие значения дисперсии.

Для проведения измерений было приготовлено два коллоидных раствора с оптической плотностью 0.2 на длине волны 350 нм: в хлороформе и в смеси хлороформ + ацетонитрил в объемной пропорции 1 : 1.2. В хлороформе квантовые точки находятся в неагрегированном состоянии. В смеси хлороформ+ацетонитрил они агрегируются, образуя нанокластеры с характерным размером в несколько десятков нанометров (согласно данным динамического светорассеяния). Эти нанокластеры обладают достаточной коллоидной стабильностью для изучения их оптических свойств. Спектры поглощения наночастиц в хлороформе и в смеси хлороформ+ацетонитрил показаны на рис. 1. Видно, что они практически идентичны. На рисунке 1 также приведены спектры люминесценции при возбуждении на длине волны 350 нм, т.е. в коротковолновой области спектра, где несущественен квантово-размерный эффект и, следовательно, все частицы в пределах распределения по размерам возбуждаются примерно в одинаковой степени. Видно, что в смеси хлороформ + ацетонитрил, когда наночастицы агрегированы в нанокластеры, интенсивность люминесценции примерно в 2.7 раза ниже, чем в хлороформе, а спектр люминесценции сдвинут в длинноволновую область на 12 нм. Эти спектральные изменения при агрегации обусловлены ферстеровским безызлучательным переносом энергии (*Förster (or Fluorescence) Resonance Energy Transfer* – FRET) между частицами в агрегатах [10, 11]. Перенос энергии происходит быстрее от меньших частиц к большим, чем наоборот, что в конечном итоге и приводит к сдвигу спектра в длинноволновую область. Падение интенсивности люминесценции обусловлено эффектом мерцающей люминесценции (или блинкинга): квантовый выход люминесценции индивидуальных частиц сильно и скачкообразно флуктуирует во времени. Перенос энергии от частиц с высоким квантовым выходом на частицы с низким квантовым выходом приводит к общему падению интенсивности люминесценции. Спектральные изменения при агрегации также видны на матрице возбуждения–люминесценции (рис. 2).

Безызлучательный перенос энергии между коллоидными квантовыми точками в нанокластере ярко проявляется в кинетике изменения спектра люминесценции после импульсного возбуждения (рис. 3). Показанные на рис. 3 данные были получены с помощью времяразрешенного спектрометра FluoTime 200, оснащенного счетчиком импульсов PicoHarp 300 (PicoQuant GmbH). Возбуждение осуществлялось полупроводниковым лазером с длиной волны 467 нм. Ширина приборной функции на полувысоте (*Impulse (or Instrument) Response Function* – IRF) была равна 164 пс. Период следования импульсов был равен 400 нс. Время накопления каждой кривой спада люминесценции составляло 164 с для наночастиц в хлороформе и 327 с для наночастиц в смеси хлороформ

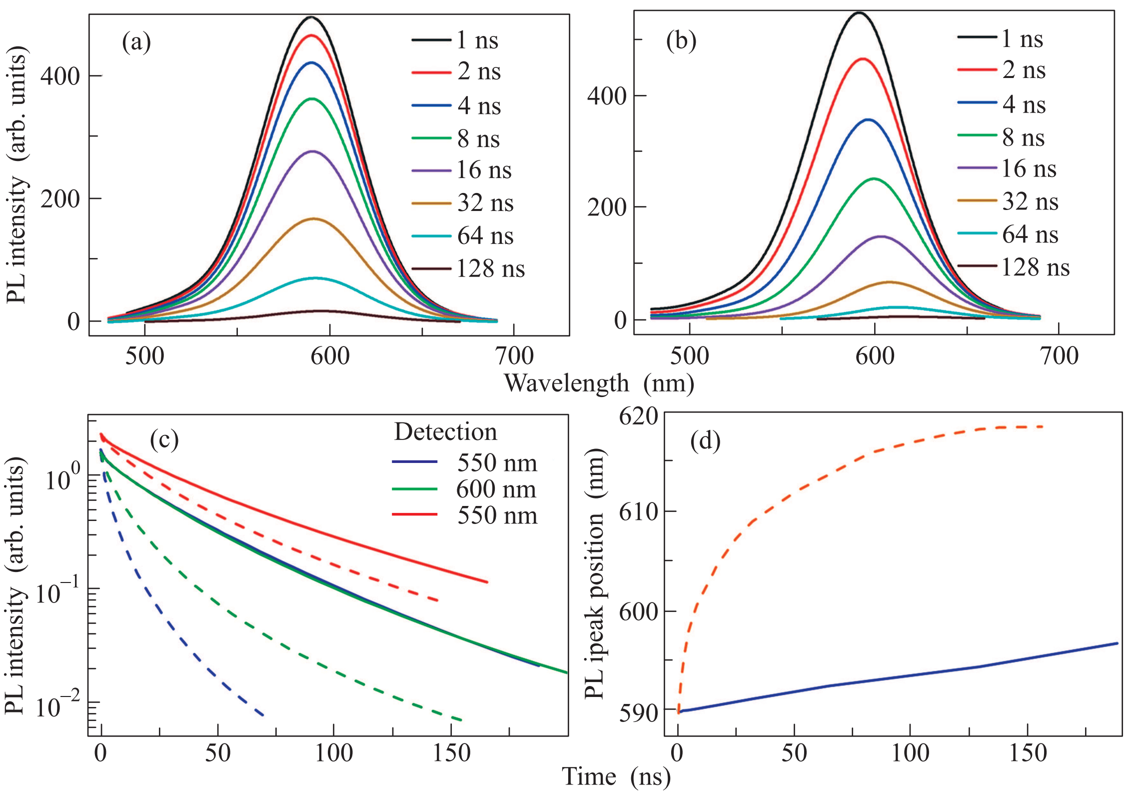

Рис. 3. (Цветной онлайн) Спектрально-кинетические характеристики коллоидных растворов квантовых точек InP/ZnS в хлороформе и их кластеров в смеси хлороформ + ацетонитрил после импульсного возбуждения с длиной волны 467 нм: эволюция спектров люминесценции в хлороформе (a) и в смеси хлороформ + ацетонитрил (b), произвольно нормированные кинетики спада люминесценции (c) в хлороформе (сплошные линии) и в смеси хлороформ + ацетонитрил (штриховые линии) для нескольких длин волн наблюдения, зависимости положения пика спектра люминесценции от времени (d) в хлороформе (сплошная синяя линия) и в смеси хлороформ + ацетонитрил (штриховая оранжевая линия)

+ ацетонитрил. Частота отсчетов фотоумножителя (ФЭУ) не превышала 0.0054 от частоты импульсов возбуждающего света. На рисунке 3 вместо исходных экспериментальных кривых, искаженных фоном ФЭУ, приборной функцией (IRF) и шумом приводятся гипотетические истинные кривые, получаемые из экспериментальных кривых в рамках методики, описанной в [12]. Путем измерения кинетик спада люминесценции на разных длинах волн от 480 до 700 нм с шагом 10 нм были получены времяразрешенные спектры люминесценции после импульсного возбуждения: как для наночастиц в хлороформе (рис. 3a), так и для кластеров этих наночастиц в смеси хлороформ + ацетонитрил (рис. 3b). Эти спектры не были скорректированы на чувствительность ФЭУ и пропускание монохроматора, из-за чего должны рассматриваться как приближенные. Видно, что с течением времени после импульсного возбуждения интенсивность люминесценции постепенно спадает. При этом для наночастиц в хлороформе положение пика меняется довольно слабо, а для кластеров этих наночастиц в смеси хлороформ+ацетонитрил смещается в длинноволновую область на 30 нм за время около 100 нс (рис. 3d). Небольшой сдвиг в первом случае означает наличие положительной корреляции между размером частиц и их средним временем жизни люминесценции. Большой сдвиг в случае нанокластеров обусловлен ферстеровским безызлучательным переносом энергии между частицами. На рисунке 3c показаны кинетики спада люминесценции для неагрегированных и для агрегированных наночастиц на трех длинах волн в пределах полосы люминесценции: на коротковолновом краю (550 нм), близко к пику (600 нм) и на длинноволновом краю (650 нм). Видно, что при агрегации кинетика спада люминесценции становится круче на коротковолновом краю и в центре спектра и более пологой – на длинноволновом краю, что также, естественно, есть следствие безызлучательного переноса энергии. Отметим, что для неагрегированных частиц кинетики спада люминесценции являются существенно немоноэкспоненциальными. Вычисление из этих кинетик функций распределений времен жизни показывает наличие широкого большого пика при ~ 30 нс и небольшого широкого пика при ~ 4 нс. В целом распределения времен жизни близки к опубликованным в работе [9].

Таким образом, мы видим, что спектрально-кинетические свойства нанокластеров коллоидных квантовых точек InP/ZnS формируются довольно сложным образом: сильное влияние оказывают, по меньшей мере, неоднородное уширение, безызлучательный перенос энергии, распределение времен жизни люминесценции и квантовых выходов. Поэтому интересно проверить, действительно ли для такой сложной люминесцентной системы выполняется теоретическое предсказание об инвариантности кинетики спада при перестановке длин волн возбуждения и наблюдения. Для такой проверки был использован времяразрешенный спектрофлуориметр FluoTime 300 "EasyTau" компании Picoquant GmbH, оснащенный счетчиком импульсов PicoHarp 300 и драйвером лазерных импульсов PDL 820. В качестве источника возбуждающего света нами использовался лазер с перестраиваемой длиной волны "Solea Supercontinuum Laser". Результаты проверки представлены на рис. 4. Исходные экспериментальные данные, на основе которых вычислены кинетические кривые, представленные на этом рисунке, приведены в дополнительных материалах. Из рисунка 4 видно, что кинетика спада люминесценции при возбуждении на длине волны 550 нм и наблюдении на длине волны 600 нм, как и ожидалось, почти идентична кинетике при возбуждении на 600 нм и наблюдении на 550 нм, т.е. далеко в антистоксовой области. Для того чтобы показать, что это совпадение не обусловлено просто тем, что выбранные длины волн довольно близки, мы также сняли две кинетики спада люминесценции с совпадающими длинами волн возбуждения и наблюдения: одну для 550 нм, другую – для 600 нм. В данном случае несмотря на близость длин волн 550 и 600 нм, кинетики спада отчетливо различаются. Хотя отличие и невелико, оно статистически совершенно достоверно и гораздо больше отличия между кинетиками при инверсии длин волн возбуждения и наблюдения.

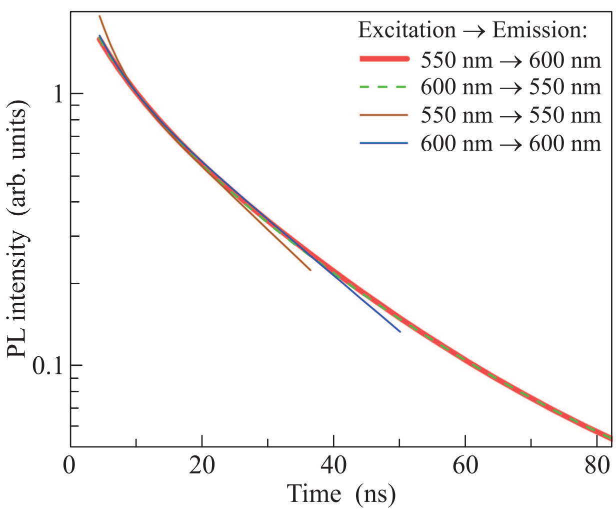

Рис. 4. (Цветной онлайн) Кинетики спада люминесценции раствора наночастиц InP/ZnS в смеси хлороформ + ацетонитрил после импульсного возбуждения для четырех комбинаций длин волн возбуждения и наблюдения. Кинетики нормированы путем совмещения их значений при $t = 10$ нс

Таким образом, учитывая сложность изученной системы, мы можем заключить, что в данной работе с высокой степенью достоверности получено экспериментальное подтверждение выполнимости теоретического соотношения (3), а именно, инвариантности кинетических кривых спада люминесценции при перестановке длин волн возбуждения и наблюдения для любого люминофора в состоянии термодинамического равновесия. Еще раз подчеркнем, что соотношение (3) является следствием уравнения (1), выведенного в работе [1], исходя из принципа микроскопической обратимости, примененного к произвольному люминофору, находящемуся в равновесии с излучением.

Работа выполнена по теме государственного задания (номер Минобрнауки 0089-2019-0003, номер государственной регистрации АААА-А19-119070790003-7), а также при поддержке правительства Российской федерации (номер соглашения 074-02-2018-286).

Прецизионные измерения кинетических кривых спада люминесценции при инверсии длин волн возбуждения и наблюдения проведены на базе ЦКП "Новые материалы и технологии" ИБХФ РАН.

1. S. A. Tovstun, V. F. Razumov, M. G. Spirin, E. G. Martyanova, and S. B. Brichkin, J. Lumin. **190**, 436 (2017).
2. E. H. Kennard, Phys. Rev. **11**, 29 (1918).
3. E. H. Kennard, Phys. Rev. **28**, 672 (1926).
4. В. Ф. Разумов, *Фотоника коллоидных квантовых точек*, Ивановский государственный университет, Иваново (2017), 272 с.
5. B. I. Stepanov, Soviet Physics Doklady **2**, 81 (1957).
6. M. G. Spirin, V. V. Trepalin, S. B. Brichkin, and V. F. Razumov, High Energy Chem. **52**, 81 (2018).

7. S. A. Tovstun and V. F. Razumov, High Energy Chem. **50**, 281 (2016).
8. O. I. Mićić, S. P. Ahrenkiel, and A. J. Nozik, Appl. Phys. Lett. **78**, 4022 (2001).
9. S. B. Brichkin, M. G. Spirin, S. A. Tovstun, V. Yu. Gak, E. G. Mart'yanova, and V. F. Razumov, High Energy Chem. **50**, 395 (2016).
10. S. A. Tovstun and V. F. Razumov, High Energy Chem. **49**, 352 (2015).
11. S. A. Tovstun, S. B. Brichkin, M. G. Spirin, V. Yu. Gak, and V. F. Razumov, High Energy Chem. **51**, 449 (2017).
12. S. A. Tovstun, High Energy Chem. **50**, 327 (2016).