

УДК 535.376 + 544.522.123

О СПЕЦИФИЧЕСКОМ ТУШЕНИИ РАДИОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИОНОВ Tb^{3+} В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ АТОМОМ ВОДОРОДА

© 2024 г. Г. Л. Шарипов, А. М. Абдрахманов*, Б. М. Гареев, Л. Р. Якшембетова

*Институт нефтехимии и катализа Уфимского федерального исследовательского центра
Российской академии наук, Уфа, Россия***E-mail: abdr-73@ya.ru*

Поступила в редакцию 20.10.2023 г.

После доработки 20.11.2023 г.

Принята к публикации 21.11.2023 г.

Рассмотрено влияние акцепторов первичных продуктов радиолиза воды e_{aq}^- и атома Н на спектры и интенсивность радиolumинесценции и фотolumинесценции иона Tb^{3+} в водных растворах $TbCl_3$ и $Tb(NO_3)_3$. Выявлен эффект активирования радиolumинесценции Tb^{3+} в присутствии акцепторов Н, свидетельствующий о наличии реакции специфического тушения $(Tb^{3+})^*$ этим продуктом радиолиза, ингибируемой его акцепторами. Найдено усиление активирования при совместном присутствии в растворе акцепторов Н и e_{aq}^- , для акцепторов которого ранее установлен аналогичный эффект активирования радиolumинесценции Tb^{3+} .

Ключевые слова: ионы тербия(III), радиolumинесценция, атом водорода, гидратированный электрон, тушение и активация люминесценции

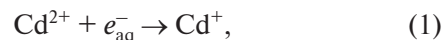
DOI: 10.31857/S0023119324030049 EDN: UUQAWT

ВВЕДЕНИЕ

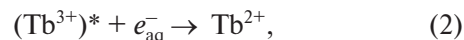
Радиolumинесценция (РЛ) ионов лантанидов Ln^{3+} ($Ln = Ce, \dots, La$) возникает в растворах соединений этих ионов под действием ионизирующих излучений [1, 2]. Полосы этой РЛ, обусловленные радиационно-инициируемыми разрешенными (время жизни $\tau \sim 10^{-8}$ с) электронными переходами $5d \rightarrow 4f$ для Ce^{3+} и Pr^{3+} и запрещенными ($\tau \sim 10^{-4}$ с) переходами $4f \rightarrow 4f$ для других Ln^{3+} , расположены от УФ до ближней ИК области спектра [3]. Кроме теоретической важности для выяснения механизмов преобразования энергии ионизирующего излучения в световое, исследования РЛ лантанидов имеют и прикладное значение. Данную РЛ применяют в устройствах для детектирования ионизирующих излучений и мониторинга состояния окружающей среды [4], сцинтилляторах, используемых в медицинской диагностике и терапии [5], а также для разработки лазеров на накачке ионизирующими излучениями [2, 6].

Важное значение для этих применений имеют выходы РЛ (количество фотонов, излучаемых на 100 эВ поглощаемой в среде энергии ионизирующего излучения). Эти выходы могут снижаться вследствие так называемого специфического тушения РЛ, отсутствующего при фотolumинесценции (ФЛ) [7]. В случае водных растворов оно обусловлено совместным образованием в треках ионизирующих частиц наряду с возбужденными частицами также

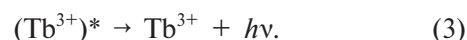
и первичных радикальных продуктов сонолиза воды: Н, ОН, e_{aq}^- , которые могут тушить возбужденные частицы [8]. В области РЛ водных растворов ионов лантанидов наличие подобного тушения впервые было показано на примере тушения РЛ Tb^{3+} гидратированным электроном (e_{aq}^-) [9]. В данной работе это тушение было обосновано наличием эффекта активирования (увеличения выхода) РЛ иона тербия в присутствии акцепторов e_{aq}^- . Такие акцепторы, например Cd^{2+} , захватывают гидратированный электрон:



и ингибируют реакцию специфического тушения:



тем самым увеличивая выход РЛ по реакции излучательной дезактивации возбужденных ионов:

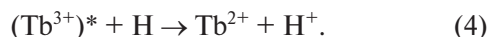


Таким образом, добавляя в раствор акцепторы e_{aq}^- , можно добиться двухкратного увеличения выхода РЛ Tb^{3+} [1]. Недавно существование специфического тушения и возможности повышения выхода РЛ добавлением акцепторов гидратированных электронов было показано также и для водных растворов Gd^{3+} и Dy^{3+} [10].

Следует отметить, что наличие специфического тушения РЛ по реакции (2) обусловлено двумя фак-

торами. Во-первых, e_{aq}^- — сильнейший восстановитель. Его стандартный потенциал $E_{ок}$ один из самых высоких и равен 2.9 В [11]. Однако даже его недостаточно для восстановления Tb^{3+} . Стандартный потенциал $E_{вос}$ для пары Tb^{3+}/Tb^{2+} равен 3.7 В [11], а значение свободной энергии для реакции восстановления Tb^{3+} по формуле $\Delta G = E_{ок} - E_{вос} - e^2/\epsilon r$ [12], без учета малого [13] последнего члена¹, равно 0.8 эВ и является положительным. Таким образом, данная реакция эндотермическая и восстановление Tb^{3+} фактически невозможно. Однако восстанавливаемый реагент является возбужденным и здесь играет роль второй фактор, а именно: потенциал $E_{вос}$ для него повышается на величину энергии его возбужденного состояния $E_{воз}$ [13]. Поэтому для расчета свободной энергии реакции (2) используют модифицированную формулу $\Delta G = E_{ок} - E_{вос} - e^2/\epsilon r - E_{воз}$. В итоге, с учетом энергии $E_{воз} = 2.54$ эВ [3] для Tb^{3+} имеем $\Delta G = -2.9 + 3.7 - 2.54 = -1.74$ эВ и действие двух факторов — экзотермических членов $E_{ок}$ и $E_{воз}$, обеспечивает высокую экзотермичность реакции восстановления — специфического тушения РЛ иона тербия. Эта экзотермичность предопределяет большую и, вероятно, даже приближающуюся к диффузионному пределу ($\sim 10^{10}$ л моль⁻¹с⁻¹) величину константы скорости данной реакции, которая необходима для эффективного специфического тушения, имеющего место в ограниченных областях пространства — треках ионизирующих частиц, диффузионно расползающихся с быстрым (в наносекундном интервале времени [7, 8]) уменьшением концентрации тушителя и действия тушения.

Анализируя причины и возможные источники специфического тушения РЛ, мы обратили внимание на возможность тушения еще одним первичным восстановительным продуктом радиолиза воды — атомом Н. Стандартный потенциал $E_{ок}$ для пары H^+/H меньше, чем у e_{aq}^- , и равен 2.3 В [11]. Тем не менее это позволяет достичь значения $\Delta G = -1.14$ эВ, что, по нашему мнению, должно быть достаточным для наличия заметного тушения возбужденного иона тербия по реакции:



Настоящая работа посвящена доказательству существования данного канала специфического тушения РЛ иона тербия в водных растворах методом активирования РЛ акцепторами радикалов.

¹ Кулоновский член, учитывающий энергию реорганизации среды, где e — заряд электрона, ϵ — диэлектрическая постоянная растворителя, r — расстояние между донором и акцептором электрона в ионной паре [13].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления растворов использовали без дальнейшей очистки бидистиллированную воду и соли $TbCl_3 \cdot 6H_2O$, $Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (99.9%, Lanhit LTD), $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$, $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, $AgNO_3$ марки “хч”. Радиолюминесценцию возбуждали в заполненной исследуемым раствором тонкостенной полиэтиленовой кювете объемом 2 мл с помощью коллимированного пучка излучения от микрофокусной рентгеновской трубки БСМ-1 с медным зеркалом анода под напряжением 45 кВ. Свет РЛ для регистрации его спектра поступал на входную щель сканирующего монохроматора МДР-23, детектором свечения служил счетчик фотонов РСУ-100. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) растворов для сравнения со спектрами РЛ регистрировали также с помощью монохроматора МДР-23 и детектора РСУ-100, источником возбуждающего света служила лампа ДДС-30 в комбинации с монохроматором МУМ-1 ($\lambda^* = 219$ нм). Среднее время жизни τ возбужденных ионов при ФЛ и спектры ФЛ для оценки влияния добавок акцепторов на фотолюминесценцию растворов регистрировались на спектрофлуориметре Fluorolog-3 ($\lambda^* = 369$ нм), спектры поглощения — на спектрофотометре Shimadzu 1800.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе рассмотрено влияние примененных в ней акцепторов e_{aq}^- и Н на спектры и интенсивность РЛ и ФЛ иона Tb^{3+} в водных растворах $TbCl_3$ и $Tb(NO_3)_3$. Ион Tb^{3+} существует в этих растворах в форме акваиона $[Tb(H_2O)_x]^{3+}$, где x — число молекул воды в первой координационной сфере центрального иона металла. Полагают, что $x = 8$ или 9 [14]. Установлено, что все использованные акцепторы: Cd^{2+} , Ag^+ , $S_2O_3^{2-}$, NO_3^- , а также Na^+ и Cl^- , не являющиеся акцепторами e_{aq}^- и Н, не оказывают существенного влияния на форму спектров и интегральную интенсивность ФЛ, а также среднее время жизни τ возбужденных ионов тербия при импульсном возбуждении ФЛ при использованных в работе концентрациях добавок.

Для всех растворов $TbCl_3$ и $Tb(NO_3)_3$ с добавками акцепторов и без них τ составило 420 ± 20 мкс. На рис. 1 приведены спектры РЛ 0.005 моль/л водных растворов хлорида и нитрата тербия, а также нормированный по максимальной интенсивности РЛ спектр ФЛ раствора $TbCl_3$. Все эти спектры зарегистрированы в одинаковых условиях с помощью монохроматора МДР-23 и, как видно из рисунка, совпадают по спектральному распределению. Спектры ФЛ растворов $TbCl_3$ и $Tb(NO_3)_3$ с исследуемыми

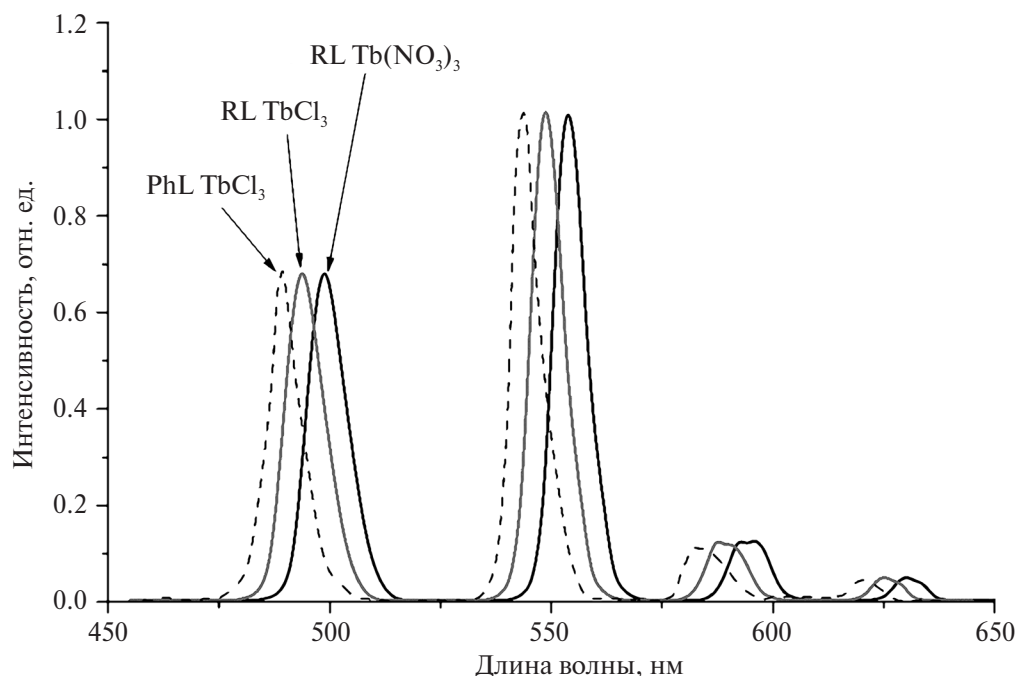


Рис. 1. Спектр ФЛ раствора хлорида тербия в H_2O ($\lambda^* = 365$ нм, пунктирная линия, спектр нормирован по максимальной интенсивности спектров РЛ) и спектры РЛ хлорида и нитрата тербия в H_2O ($C = 0.005$ моль/л) без добавок. Для наглядности сравнения спектры РЛ сдвинуты на 5 и 10 нм соответственно относительно спектра ФЛ. Все спектры зарегистрированы в одинаковых условиях (МДР-23).

добавками регистрировались также на спектрофлуориметре Fluorolog-3, и было установлено, что эти спектры практически не изменяются ни по интенсивности, ни по спектральному распределению в присутствии исследованных добавок. Очевидно, что все добавки не входят в первую координационную сферу акваиона тербия и не влияют на вероятности излучательных и безизлучательных переходов из возбужденного $^5\text{D}_4$ состояния на подуровни основного состояния $^7\text{F}_j$ ($j = 0-6$, на рис. 1 видны максимумы полос для переходов в видимой области спектра при $j = 6-4$, остальные максимумы, расположенные в ближней ИК области, не регистрируются в связи с их небольшой интенсивностью относительно других максимумов, малой чувствительностью системы регистрации в ИК области и низкой общей интенсивностью свечения вследствие использования малой концентрации TbCl_3 и $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$. Использование такой концентрации (не более 0.005 моль/л по тербию) было продиктовано необходимостью минимизировать возможное влияние на выход РЛ иона NO_3^- , вносимого в раствор вместе с Tb^{3+} в составе соли $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$.

Отсутствие влияния акцепторов на выход ФЛ позволяет полагать, что их активирующее действие на выход РЛ (увеличение интенсивности в максимумах полос и интегральной интенсивности свечения в присутствии акцепторов, см. рис. 2, 3) связано

с подавлением акцепторами радикальных продуктов радиолиза воды реакций специфического тушения, возбужденного акваиона тербия. Как видно из рисунков, такое действие характерно для всех изученных акцепторов.

В соответствии с гипотезой о подавлении реакций тушения в треках ионизирующих частиц, зависимости величины эффекта активирования от концентрации акцепторов представляют собой характерные кривые с достижением насыщения при больших концентрациях (более 0.3 моль/л) эффективных акцепторов, что подтверждается известным из радиационной химии эффектом практически полного захвата доступных радикалов акцепторами при таких концентрациях [11]. Активирование имеет равную эффективность для растворов TbCl_3 и $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$, в то же время эффект активирования более выражен для сильных акцепторов, имеющих большую величину константы скорости их реакции с радикалами (см. табл. 1), так как чем выше скорость реакции акцептирования, тем больше количество доступных для акцептора радикалов при наличии других, кроме акцептирования, реакций их гибели.

В данной таблице приведены константы скорости реакций с e_{aq}^- и H для использованных в работе акцепторов. Эти константы варьируются в широком интервале значений от 10^5 до 10^{10} л · моль $^{-1}$ · с $^{-1}$. Необходимо отметить, что для эффективного

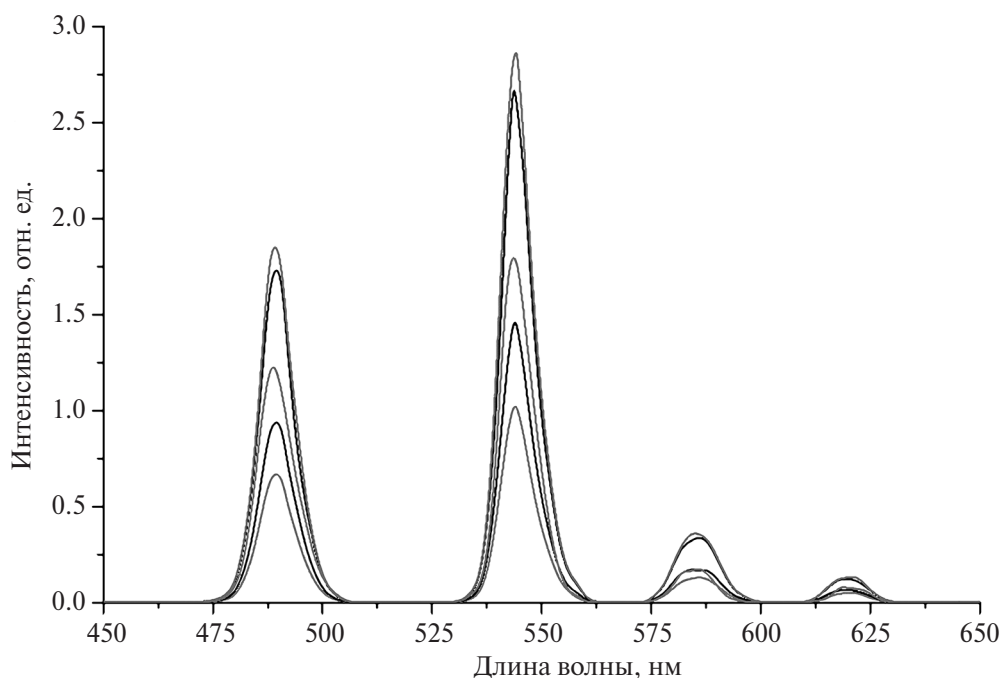


Рис. 2. Спектры РЛ нитрата тербия в H_2O ($C = 0.005$ моль/л) снизу вверх: без добавок, в присутствии добавок ($C = 0.25$ моль/л) NaNO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, совместно NaNO_3 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в равных концентрациях, CdCl_2 и AgNO_3 .

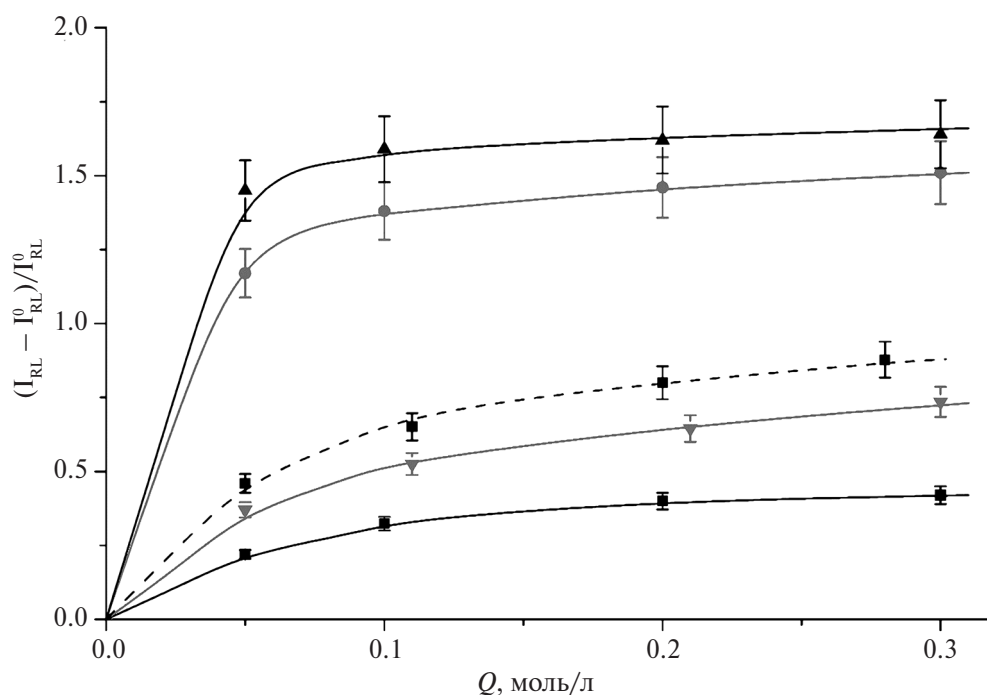


Рис. 3. Влияние акцепторов Q на интенсивность РЛ нитрата тербия ($C = 0.005$ моль/л). Снизу вверх: $Q \equiv \text{NO}_3^-$ (NaNO_3), $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), совместно NO_3^- (NaNO_3) и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) в равных концентрациях, Cd^{2+} (CdCl_2) и Ag^+ (AgNO_3).

акцептирования радикальных продуктов и способности влиять на выходы РЛ в результате подавления реакций специфического тушения значения констант должны быть не менее $10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. В противном случае скорости реакций акцептирования не смогут оказать значительную конкуренцию ско-

ростям снижения концентраций тушащих РЛ радикалов, погибающих в реакциях между собой (константы скорости для этих реакций порядка $2 \cdot 10^{10} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [11, 15]), а также в результате диффузионного расползания трековых зон тушения. В указанном смысле эффективности подавления

Таблица 1. Константы скорости ($л \cdot моль^{-1} \cdot с^{-1}$) реагирования акцепторов с e_{aq}^- и Н в водных растворах [15]

Акцептор	e_{aq}^-	Н
Cd^{2+}	5.8×10^{10}	$<3 \times 10^5$
Ag^+	$(3.7-4.5) \times 10^{10}$	$(1.2-2.8) \times 10^{10}$
NO_3^-	9.6×10^9	6.0×10^6
$S_2O_3^{2-}$	$(7.6-15.0) \times 10^7$	2.0×10^{10}

специфического тушения РЛ, из указанных в табл. 1 акцепторов, Cd^{2+} и NO_3^- являются акцепторами e_{aq}^- , $S_2O_3^{2-}$ — это акцептор Н, а Ag^+ является акцептором как e_{aq}^- , так и Н. Из полученных данных, приведенных на рис. 1 и 2, следует, что эффект активирования РЛ имеет место как в случае Cd^{2+} , NO_3^- (акцепторов e_{aq}^-) и $S_2O_3^{2-}$ (акцептора Н), так и в случае Ag^+ (акцептора e_{aq}^- и Н). Причем в последнем случае достигнуто наибольшее значение для предельного уровня эффекта активирования, превышающего уровень для эффекта в случае Cd^{2+} , наиболее “сильного” акцептора e_{aq}^- . Это можно связать с действием ингибирования ионом серебра двух реакций специфического тушения — атомом Н и e_{aq}^- — на эффект активирования РЛ. Подобное действие имеет место и при совместном применении NO_3^- и $S_2O_3^{2-}$, селективных акцепторов e_{aq}^- и Н (рис. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выявлен эффект активирования (увеличения интенсивности) радиолюминесценции иона тербия(III) в водных растворах в присутствии акцепторов атома водорода, свидетельствующий о наличии реакции специфического тушения возбужденного иона Tb^{3+} этим первичным продуктом радиолиза воды, ингибируемой акцепторами Н. Найдено усиление эффекта активирования при совместном присутствии в растворе акцепторов Н и гидратированного электрона, для акцепторов которого ранее установлен аналогичный эффект активирования радиолюминесценции. Установлено, что для получения максимальной величины светового выхода радиолюминесценции иона тербия желательна совместная присутствия в растворе акцепторов гидратированного электрона и атома Н в высокой концентрации (до 0.3 моль/л) с наиболее высокими значениями константы скорости реакции акцепторов с радикалами, а именно: Cd^{2+} или Ag^+ и $S_2O_3^{2-}$ в виде растворимых солей $CdCl_2$, $AgNO_3$, $Na_2S_2O_3$.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда № 23-23-00112, <https://rscf.ru/project/23-23-00112/>, на уникальном оборудовании в Центре коллективного пользования “Агидель” УФИЦ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Казаков В.П., Шарипов Г.Л. Радиолюминесценция водных растворов. М.: Наука, 1986. 136 с.
2. Серёгина Е.А., Серёгин А.А., Тихонов Г.В. // Химия высоких энергий. 2014. Т. 48. № 6. С. 440; <https://doi.org/10.7868/S0023119714060118>
3. Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Ефреюшина Н.П., Бельтюкова С.В. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантанидов. Киев: Наукова Думка, 1989. 256 с.
4. Kukinov A.A., Balashova T.V., Ilichev V.A., et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. V. 21. 16288; <https://doi.org/10.1039/C9CP03041G>
5. Cooper D.R., Capobianco J.A., Seuntjens J. // Nanoscale. 2018. V. 10. P. 7821; <https://doi.org/10.1039/C8NR01262H>
6. Seregina E.A., Dyachenko P.P., Tikhonov G.V. // Proc. of 14 Int. Conf. on Ion Beam Analysis / VI Europ. Conf. On Accelerators in Applied Research and Technology. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research (NIM) B. 2000. V. 161–163. P. 1022.
7. Килин С.Ф., Розман И.М. // Оптика и спектроскопия. 1963. Т. 15. № 4. С. 494.
8. Stein G., Tomkiewicz M. // Trans. Faraday Soc. 1971. V. 67. № 582. P. 1678; <https://doi.org/10.1039/TF9716701678>
9. Шарипов Г.Л., Казаков В.П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. № 1. С. 254; <https://doi.org/10.1007/BF00925442>
10. Шарипов Г.Л., Гареев Б.М., Абдрахманов А.М., Якшембетова Л.Р. // Известия Уфимского научного центра РАН. 2021. № 4. С. 22; <https://doi.org/10.31040/2222-8349-2021-0-4-22-29>
11. Пикаев А.К., Шилов В.П., Спицын В.И. Радиолиз водных растворов лантанидов и актинидов. М.: Наука, 1983. 240 с.
12. Weller A., Zachariasse K. // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. P. 4984; <https://doi.org/10.1063/1.1840667>
13. Kavarnos G.J., Turro N.J. // Chem. Rev. 1986. V. 86. № 2. P. 401; <https://doi.org/10.1021/cr00072a005>
14. Shiery R.C., Fulton J.L., Balasubramanian M., et al. // Inorganic Chemistry. 2021. V. 60. № 5. P. 3117; <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03438>
15. Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. V. 17. № 2. P. 513; <https://doi.org/10.1063/1.555805>

ON SPECIFIC QUENCHING OF Tb³⁺ IONS RADIOLUMINESCENCE IN AQUEOUS SOLUTIONS BY HYDROGEN ATOM

G. L. Sharipov, A. M. Abdrakhmanov*, B. M. Gareev, L. R. Yakshembetova

Institute of Petrochemistry and Catalysis, Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences, Ufa, Russia

**E-mail: abdr-73@ya.ru*

The influence of acceptors of the water radiolysis primary products of the H atom and e_{aq}^- on the spectra and intensity of the Tb³⁺ ion radioluminescence and photoluminescence in aqueous solutions of TbCl₃ and Tb(NO₃)₃ is considered. The activation effect of Tb³⁺ radioluminescence in the presence of H acceptors was revealed, indicating the presence of a specific quenching reaction (Tb³⁺)* by this radiolysis product, inhibited by its acceptors. An increase in activation was found in the joint presence of H and hydrated electron acceptors in the solution; for acceptors of the latter, a similar activation effect of Tb³⁺ radioluminescence was established earlier.

Keywords: terbium(III) ions, radioluminescence, hydrogen atom, hydrated electron, quenching and activation of luminescence.

REFERENCES

1. Kazakov V.P., Sharipov G.L. Radioluminescence of aqueous solutions. M.: Nauka, 1986. 136 p.
2. Seregina E.A., Seregin A.A., Tikhonov G.V. // High Energy Chem. 2014. V. 48. P. 440; <https://doi.org/10.7868/S0023119714060118>
3. Poluektov N.S., Kononenko L.I., Efrushina N.P., Beltyukova S.V. Spectrophotometric and luminescent methods for the determination of lanthanides. Kiev: Naukova Dumka, 1989. 256 p. (in Russian).
4. Kukinov A.A., Balashova T.V., Ilichev V.A. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. V. 21. P. 16288; <https://doi.org/10.1039/C9CP03041G>
5. Cooper D.R., Capobianco J.A., Seuntjens J. // Nanoscale. 2018. V. 10. P. 7821; <https://doi.org/10.1039/C8NR01262H>
6. Seregina E.A., Dyachenko P.P., Tikhonov G.V. // Proc. of 14 Int. Conf. on Ion Beam Analysis / VI Europ. Conf. On Accelerators in Applied Research and Technology. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research (NIM) B. 2000. P. 161–163.
7. Kilin S.F., Rozman I.M. // Optika i spektroskopiya. 1963. V. 15. № 4. P. 494 (in Russian).
8. Stein G., Tomkiewicz M. // Trans. Faraday Soc. 1971. V. 67. P. 1678; <https://doi.org/10.1039/TF9716701678>
9. Sharipov G.L., Kazakov V.P. // Russ. Chem. Bull. 1979. V. 28. P. 239; <https://doi.org/10.1007/BF00925442>
10. Sharipov G.L., Gareev B.M., Abdrakhmanov A.M., Yakshembetova L.R. // Izvestia Ufimskogo Nauchnogo Tsentra RAN. 2021. № 4. P. 22 (in Russian); <https://doi.org/10.31040/2222-8349-2021-0-4-22-29>
11. Pikayev A.K., Shilov V.P., Spitsyn V.I. Radiolysis of aqueous solutions of lanthanides and actinides. M.: Nauka, 1983. 240 p. (in Russian).
12. Weller A., Zachariasse K. // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. P. 4984; <https://doi.org/10.1063/1.1840667>
13. Kavarnos G.J., Turro N.J. // Chem. Rev. 1986. V. 86. P. 401; <https://doi.org/10.1021/cr00072a005>
14. Shiery R.C., Fulton J.L., Balasubramanian M. et al. // Inorganic Chem. 2021. V. 60. P. 3117; <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03438>
15. Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. V. 17. P. 513; <https://doi.org/10.1063/1.555805>