

12
Исследование наночастиц палладия, синтезированных в порах щелочно-боросиликатного стекла, методом смещения рентгеновских линий

© А.Е. Совестнов¹, А.А. Набережнов², Ю.А. Кумзеров², А.А. Сысоева², В.А. Ганжа¹, А.И. Егоров¹, Н.М. Окунева², В.И. Федоров¹, Э.В. Фомин¹

¹ Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра „Курчатовский институт“, Гатчина, Ленинградская обл., Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: asovest@npi.spb.ru

(Поступила в Редакцию 3 сентября 2012 г.)

Металлический Pd, синтезированный в пористом стекле со средним диаметром пор 7 ± 2 nm, впервые исследован методами рентгеновской дифракции и смещения рентгеновских линий. Обнаружена нерегулярная зависимость ширины рефлексов на рентгенограммах от угла дифракции, которая может быть связана либо с ростом кристаллитов преимущественно в направлении [111], либо с тетраэдрическими искажениями ГЦК-кристаллической решетки. Впервые обнаружено смещение (отличие по энергии) $K_{\alpha 1}$ -линий ($\Delta E_{\alpha 1} = 19 \pm 2$ meV) для наноструктурированного Pd по сравнению с массивным материалом. Обнаруженный эффект рассмотрен в рамках предположения перераспределения электронов палладия между его 5s- и 4d-зонами.

Работа проводилась при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 11-02-00739 и 12-02-00230) и Минобрнауки России.

1. Введение

Электронное строение (энергии электронных уровней и зон) атомов на поверхности и внутри образца (иначе наноструктурированных и объемных образцов), строго говоря, должно различаться, причем при уменьшении линейных размеров образца это различие возрастает не только за счет увеличения доли поверхностных атомов, но и за счет того, что корреляционная длина взаимодействий становится сравнимой с характерными размерами системы атомов. Важно знать не только величину, но и размеры системы, при которых это различие становится значимым для физико-химических свойств и параметров вещества.

Особое значение имеет исследование различия электронного строения объемных и ультрадисперсных (нано) материалов, поскольку плотность электронных состояний вблизи уровня Ферми и заселенность валентных орбиталей определяют макроскопические свойства вещества и, следовательно, возможность их практического использования. Экспериментальные исследования [1–3] и теоретические расчеты [4] свойств электронной системы ультрадиспергированных металлов показали, что при уменьшении диаметров наночастиц до 1–2 nm (~ 300 – 400 атомов в частице) происходит размерно-индуцированный переход металл–диэлектрик.

Прямыми методами исследования внешних электронных состояний являются UPS(XPS) — ультрафиолетовая (рентгеновская) спектроскопия валентной зоны, сканирующая занятые состояния ниже уровня Фер-

ми, BIS — изохроматическая инверсная рентгеновская спектроскопия, сканирующая незанятые состояния выше уровня Ферми, и в ряде случаев XANES — абсорбционная спектроскопия вблизи края поглощения. Однако эти методы, предоставляющие очень наглядную и полезную качественную информацию о плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми, оказываются малопродуктивными для получения количественных данных о заселенности валентных орбиталей. Это обусловлено специфическими сложностями корректного учета фона и нормировки таких спектров (некоторые аспекты этих проблем для металлического Ni, электронного аналога Pd, рассмотрены в работе [5], см. также ссылки в ней). Более эффективными оказываются методы, позволяющие измерять энергии внутренних уровней атомов (энергии связи или энергии края поглощения в случаях XPS или XANES соответственно) или переходов между ними (в случае рентгеновской эмиссионной спектроскопии — XES). В спектрах, полученных этими методами, наблюдаются эффекты, обусловленные изменениями внутреннего экранирования и количественно связанные с изменением заселенности валентных орбиталей. Однако ситуация и в случае XANES(XAS), XPS, и в случае EELS (спектроскопия потерь энергии электронов) не проста: экспериментально измеренные эффекты (энергии краев поглощения или связи) для электронов разного типа (s , p , d , f) имеют один знак и различаются только по величине. Например, согласно XPS-исследованиям, энергии связи $3d_{5/2}$ -уровня Pd равны $E(3d_{5/2}) = 335.1$, 336.3 и 337.8 eV для металли-

ческого палладия, PdO и PdO₂ соответственно [6,7], т.е. их различие не превосходит приборной ширины линии. Кроме того, экспериментальные спектры имеют сложный характер, что существенно затрудняет изучение малых эффектов, характерных для наносистем. Еще сложнее ситуация для XANES (см., например, [8,9]), где К-края широки, имеют сложную структуру и поэтому малоинформативны.

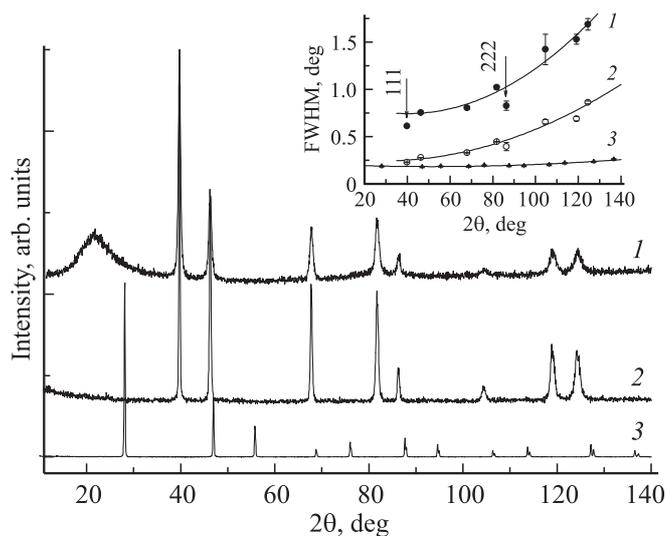
Цель настоящей работы — провести исследования не только кристаллической структуры, но и особенностей электронной структуры наночастиц палладия методом смещений рентгеновских линий. Данный метод универсален и позволяет селективно исследовать отдельные компоненты соединения, так как используемые специальные кристалл-дифракционные спектрометры имеют высокое разрешение (приборная ширина линии составляет величину порядка 1.5–2 естественной ширины).

2. Приготовление образцов и эксперимент

Пористое боросиликатное стекло со средним диаметром пор 7 ± 2 nm отжигалось на воздухе при температуре 450°C в течение 7 h, далее стекла пропитывались раствором хлористого палладия в соляной кислоте. Диаметр пор определялся по данным ртутной порометрии и сорбции-десорбции азота. После пропитывания образцы пористых стекол сушились на воздухе при комнатной температуре, чтобы избежать растрескивания. Восстановление хлористого палладия проводилось в потоке водорода при температуре 330°C в течение 5–8 h до полного испарения соляной кислоты и установления постоянной массы образца. Отсутствие соляной кислоты в выходящих газах проверялось при помощи качественной реакции с нитратом серебра. Для получения большего заполнения пор процедура повторялась 3 раза. После каждого цикла поверхность образцов механически очищалась (шлифованием) от массивного палладия. Количество палладия в пористых стеклах определялось по изменению веса образца.

Кристаллическая структура полученных таким способом наночастиц палладия и других исследованных соединений тестировалась на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 на излучении K α меди.

Особенности электронных состояний образцов изучались методом смещения рентгеновских линий (фактически, дифференциальная рентгеновская эмиссионная спектроскопия), принципиальные аспекты которого, примеры экспериментального оборудования и первичной обработки накопленной информации описаны в фундаментальном обзоре Сумбаева [10], разработавшего этот метод. Измерения проводились на двухметровом кристалл-дифракционном спектрометре по Кошуа, представляющем собой модернизированный спектрометр, описанный в [10], с увеличенной светосилой в области больших энергий и возможностью проведения измерений не только в широком интервале температур, но



Дифрактограммы металлического палладия, внедренного в пористое стекло со средним диаметром пор ~ 7 nm (1), массивного металлического палладия (опилки) (2) и кремния (порошок растертой монокристаллической пластины) (3). На вставке — полные ширины на полувысоте рефлексов этих дифрактограмм (FWHM).

и при приложении давления к образцу. Данный метод также позволяет провести более корректное вычисление сдвигов рентгеновских линий в первом приближении разложения экспериментальных профилей в ряд Фурье. Уникальной особенностью метода является способность определять тип электрона (*s*, *p*, *d*, *f*), участвующего в образовании кристаллохимической связи, поскольку эффекты от электронов разного типа различаются по величине, знаку и зависимости от типа рентгеновских линий (например, K $\alpha_{1,2}$, K $\beta_{1,3}$ и K $\alpha_{2,4}$). Как показано в [10], эти зависимости (так называемые *s*-, *p*-, *d*- и *f*-„факсимиле“) с удовлетворительной точностью могут быть определены в эксперименте и вычислены в моделях типа Дирака–Фока. С помощью этих факсимиле можно определять изменение заселенности валентных орбиталей, причем чувствительность ~ 0.01 e/atom достигается при ординарной точности измерения сдвига рентгеновской линии порядка нескольких единиц (meV).

Исследуемые образцы представляли собой прессованные двухслойные диски диаметром 20 mm, один слой которых содержал оптимальное количество порошка или опилок исследуемого вещества (300–350 mg в нашем случае), смешанное для связки со 100–150 mg тефлона, а второй — 900 mg тефлона для обеспечения механической прочности. Такое количество вещества гарантировало полубесконечный образец для рентгенодифракционных измерений на отражение и обеспечивало максимальную интенсивность рентгеновских линий при измерении их смещений (геометрия на прохождение). В нескольких случаях в рентгенодифракционных тестовых измерениях применялись фольги металлов и/или очищенные механическим способом пластины пористого стекла с внедренным в них палладием.

На рисунке приведены дифрактограммы палладия, синтезированного в пористом стекле, а также рентгенограммы объемного палладия и порошка растертой монокристаллической пластины кремния, который использовался для определения приборной ширины рефлексов. Результаты измерений смещений (сдвигов) приведены далее. Подчеркнем, что все измерения сдвигов были сделаны относительно репера — массивного металлического палладия, т.е. результат представляет собой разность энергий соответствующих рентгеновских линий: $\Delta E_{\alpha 1} = E(K_{\alpha 1})_{\text{nano}} - E(K_{\alpha 1})_{\text{bulk}}$. В измерениях одновременно использовались две пары образцов: пара исследуемых веществ и пара реперных. Такая схема обеспечивает непрерывный контроль качества измерений и обеспечивает „нулевые“ измерения, т.е. сдвиги для пары образцов одного типа (либо реперных, либо содержащих исследуемое вещество), по точности не уступающие основным.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Анализ дифрактограмм.

Как видно из рисунка, дифрактограммы наноструктурированного и объемного палладия, так же как наноструктурированного и объемного свинца, исследованного нами в [11], имеют на первый взгляд одинаковую симметрию кристаллической решетки (гранцентрированную кубическую — FCC, $Fm\bar{3}m$), причем, согласно результатам профильного анализа [12], параметры решеток практически одинаковы ($a_{\text{FCC}} = 3.888$ и 3.889 Å для наноструктурированного и массивного палладия соответственно), что согласуется и с литературными данными [9]. Никаких дополнительных отражений не наблюдается. Как видно из вставки к рисунку, упругие пики от палладия, внедренного в пористое стекло, во всем диапазоне углов дифракции существенно шире, чем для массивного металла и тем более чем для порошка монокристаллического кремния, что свидетельствует об ультрадисперсности образца¹. Если принять ширины рефлексов для кремния в качестве приборных, то из формулы Шеррера следует, что наблюдаемые ширины рефлексов для палладия, внедренного в пористое стекло, соответствуют среднему (эффективному) размеру наночастиц 11 ± 1 nm. Этот размер практически совпадает с величиной, полученной для наночастиц свинца в работе [11]. Обратим внимание на то, что ширины рефлексов [111] и [222] для наноструктурированного Pd меньше, чем ожидается для гладкой зависимости ширины рефлексов от угла дифракции. Такие же отклонения для наноструктурированного свинца в работе [11], как и ранее в работе [13], были объяснены ростом кристаллитов

¹ Из рисунка и вставки несложно видеть, что для массивного палладия (опилки и фольги) относительные интенсивности рефлексов отличаются от литературных данных [9], а их ширины почти такие же, как для порошка кремния, при малых 2θ , но гораздо быстрее растут с увеличением угла дифракции. Это свидетельствует о наличии внутренних напряжений и текстурирования в этих образцах.

в порах преимущественно в направлении [111], причем размер наночастиц в этом направлении может быть раза в полтора больше, чем в перпендикулярном. Однако возможно и альтернативное объяснение, связанное с появлением тетраэдрических искажений на поверхности нанокристаллитов, т.е. с механизмом, в некоторой степени противоположным полученному ранее для наноструктурированного индия в работах [11,14]. В этом случае из профильного анализа дифрактограмм наноструктурированного палладия в предположении реализации объемно центрированной тетрагональной (ВСТ) структуры $I4/mmm$ можно получить параметры решетки $a_{\text{ВСТ}} = 2.573$ Å и $c_{\text{ВСТ}} = 3.875$ Å, а для эквивалентной ей гранцентрированной тетрагональной (ГСТ) $a_{\text{ГСТ}} = 3.893$ Å и $c_{\text{ГСТ}} = 3.875$ Å. Несложно видеть, что для наноструктурированного палладия за счет растяжения по оси $a(b)$ и сжатия по оси c объем гранцентрированной тетрагональной элементарной ячейки практически не различается от характерного для гранцентрированной кубической ($V_{\text{FCC}} = 58.77$ Å³, $V_{\text{ГСТ}} = 58.74$ Å³).

Заметим, что тетраэдрические искажения исходной кубической решетки невелики (< 0.2 и $< 0.4\%$ по осям a и c соответственно), вследствие чего дублетные расщепления упругих пиков малы по сравнению с уширением из-за размерного эффекта и вносят пренебрежимо малый вклад в наблюдаемую экспериментальную ширину рефлексов. Поэтому в нашем случае для объяснения нерегулярности зависимости $\text{FWHM}(2\theta)$ не представляется возможным сделать выбор между преимущественным ростом кристаллитов в направлении [111] или тетраэдрическими искажениями FCC-решетки. Очевидно, для этого нужны прецизионные (синхротронные и нейтронные) структурные исследования. Подобные исследования важны, поскольку при положительном ответе на вопрос о возможности реализации ВСТ-структуры $I4/mmm$ они могут дать основание для предположения об изменении электронной (зонной) структуры вещества в наночастицах, что представляет огромный интерес как с научной, так и прикладной точки зрения.

3.2. Анализ сдвига $K_{\alpha 1}$ -линии палладия. В результате проведенных измерений было обнаружено, что рентгеновские $K_{\alpha 1}$ -линии палладия, синтезированного в пористом стекле, сдвинуты относительно аналогичных линий в массивном металле на $\Delta E_{\alpha 1} = 19 \pm 2$ meV. Экспериментально показано, что наблюдаемый эффект не является химическим сдвигом, обусловленным остатками исходного PdCl₂ или окислением палладия в процессе его восстановления в порах. Для подтверждения отсутствия таких химических эффектов были измерены смещения $\Delta E_{\alpha 1}(\text{Pd})$ для массивных образцов PdCl₂ и PdO и показано, что $\Delta E_{\alpha 1}(\text{PdCl}_2) = 10 \pm 3$ meV и $\Delta E_{\alpha 1}(\text{PdO}) = 14 \pm 2$ meV. Несложно видеть, что окисление палладия и остатки неразложившегося PdCl₂ не могут существенно исказить результаты основных измерений, поскольку даже для получения паразитного сдвига, соответствующего одной экспериментальной ошибке (2 meV), в рабочем образце должно быть около 15 wt.% весовых PdCl₂ и/или PdO, что, как указывалось выше,

не наблюдается в рентгенодифракционных измерениях. Небольшие величины $\Delta E_{\alpha 1}$ для PdCl₂ и PdO обусловлены тем, что эффекты сдвига рентгеновских линий для 4*d*-электронов от удаления (вступления в химическую связь) и 5*s*-электронов близки по абсолютной величине и противоположны по знаку [10]. Вследствие этого в двухвалентных соединениях палладия суммарный эффект от одновременного участия в химической связи 4*d*- и 5*s*-электронов мал.

Таким образом, можно утверждать, что при уменьшении размеров кристаллитов палладия до ~ 10 nm статистически достоверно наблюдаются сдвиги его $K_{\alpha 1}$ -линии, по абсолютной величине почти на порядок меньшие, чем при удалении из атома (ухода на химическую связь) одного 4*d*- или 5*s*-электрона, которые следуют из работы [10]. Поскольку в одноэлектронном приближении энергия рентгеновских линий есть разность энергий соответствующих уровней (например, $E(K_{\alpha 1}) = E(1s) - E(2p_{3/2})$), исходя из наблюдения сдвига (изменения энергии) рентгеновской линии однозначно следует ожидать изменения энергии внутренних электронных уровней. Действительно, в работе [3] показано, что по мере уменьшения размеров наночастиц энергии связи уровней остова Pd, Au, Cu и Ni увеличиваются, причем изменение достигает ~ 1 eV для частиц размером ~ 1 nm. В работе [14] показано, что разность энергий связи 3*d*_{5/2}-индия для частиц размером 8 и 30 nm составляет 0.3 eV. При сравнении обнаруженных нами величин смещений K_{α} -линий палладия со смещениями остовных уровней, обнаруженных в [3,14], необходимо иметь в виду следующее. Во-первых, согласно [3,15], энергии внутренних уровней очень сильно зависят от размера наночастиц. Из работы [3] можно получить оценку изменения энергии связи 3*d*_{5/2}-уровня палладия при уменьшении размера частиц до 11 nm (как в нашем случае), которая равна ~ 0.1 eV. Во-вторых, по абсолютной величине смещение рентгеновских линий примерно на порядок меньше, чем смещение уровней. В качестве примера можно привести литературные данные для пары In₂O₃–In: $\Delta E_{\alpha 1} = 112 \pm 8$ meV [10] и $\Delta E_{3d} = 1.3$ eV [14]. С учетом такого соотношения величин сдвигов рентгеновских линий и внутренних уровней согласие полученного нами для наноструктурированного Pd значения $\Delta E_{\alpha 1} = 19 \pm 2$ meV и экстраполированного $\Delta E_{3d} \approx 0.1$ eV [3] и $\Delta E_{3d} = 0.3$ eV для In [14] представляется достаточно хорошим.

В качестве основной причины изменения энергии связи электронных уровней атома при уменьшении размеров частиц до нескольких нанометров в литературе указывается тот факт, что в этом случае значительная часть атомов ($\sim 25\%$ для кластеров размером ~ 11 nm) находится на поверхности. В отличие от атомов в массиве образца атомы поверхности имеют иные граничные условия для волновой функции, иную координацию и, что не исключено, иные межатомные расстояния и иное взаимное расположение валентных зон. Очевидно, что энергии уровней поверхностных и объемных атомов будут несколько различаться, а вот насколько — величина

искомая. Особенно важно, что при изменении взаимного расположения зон возможно перераспределение зарядов между ними. Модификация электронной структуры наночастиц крайне интересна как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения, поэтому рассмотрим ее подробнее применительно к нашим результатам для наноструктурированного палладия.

При заполнении валентных орбиталей палладия имеется конкуренция между 4*d*- и 5*s*-зонами, которые в конечном счете в массивном металле обе оказываются незаполненными. Начиная с классических работ Мотта [16] и Юма-Розери [17], за электронную конфигурацию Pd в металле принимается [Kr]4*d*^{9.4}5*s*^{0.6}, где [Kr] — замкнутая оболочка криптона. При условиях, отличных от нормальных по давлению и температуре, или, например, в сплавах распределение электронов между 4*d*- и 5*s*-зонами может меняться. В работе [5] мы показали, что при замещении никеля (электронного аналога палладия) медью или цинком имеет место „перетекание“ ~ 0.1 4*s*-электрона Ni в 3*d*-зону. Предположим, что и наблюдаемый нами сдвиг $\Delta E_{\alpha 1} = 19 \pm 2$ meV для палладия, внедренного в нанопоры, обусловлен (полностью в предельном случае) перераспределением электронов между 4*d*- и 5*s*-зонами. Некоторым основанием для такого предположения может служить возможность тетраэдрических искажений кристаллической решетки, рассмотренная выше. Согласно [10], положительный знак смещения K_{α} -линии соответствует уменьшению заселенности *s*- или *p*-орбиталей (80 meV на один электрон) или увеличению заселенности *d*-орбитали (115 meV на один электрон). Таким образом, с учетом принципа локальной электронейтральности „перетекание“ одного электрона из 5*s*- в 4*d*-зону должно приводить к сдвигу $\Delta E_{\alpha 1}(5s \rightarrow 4d) = 195$ meV. Близкие величины для $\Delta E_{\alpha 1}(5s \rightarrow 4d)$ можно получить и в результате самосогласованных расчетов типа Дирака–Фока [18]: 173 и 242 meV в предположении о замороженных орбиталях и полной релаксации электронных оболочек соответственно. Отсюда несложно получить, что сдвиг $\Delta E_{\alpha 1} = 19 \pm 2$ meV соответствует изменению заселенности $\Delta n(5s \rightarrow 4d) \approx 0.1$ el/atom (со статистической точностью $\sin 10\%$), т. е. в наноструктурированном палладии заселенность 5*s*-зоны на 0.1 el/atom меньше, а 4*d*-зоны — больше, чем в массивном образце.

Как видно, отличие заселенностей 4*d*- и 5*s*-зон наноструктурированного палладия от характерных для металла получается небольшим. Тем не менее весь наблюдаемый нами эффект $\Delta E_{\alpha 1}$ отнести только к перераспределению электронов между зонами, по-видимому, не представляется возможным. Дело в том, что при электронном переходе 5*s* \rightarrow 4*d* энергия связи 3*d*_{5/2}-электрона палладия $E(3d_{5/2})$ увеличится за счет уменьшения заселенности 5*s*-оболочки и уменьшится за счет увеличения заселенности 4*d*-оболочки. Оценку эффектов в $E(3d_{5/2})$ при изменении заселенности 5*s*- и 4*d*-оболочек палладия можно получить исходя из данных работы [6]: $E(3d_{5/2}) = 335.1, 336.3$ и 337.9 eV

для металлического палладия, PdO и PdO₂ соответственно. Предполагая для них электронные конфигурации Pd $4d^{9.6}5s^{0.6}$, $4d^8$ и $4d^6$ (случай чисто ионной связи), несложно получить $\Delta E_{5s}(3d_{5/2}) \approx 0.1$ и $\Delta E_{4d}(3d_{5/2}) \approx 0.8$ eV при уменьшении заселенности $5s$ - и $4d$ -оболочек палладия соответственно. Учет реальной ионности палладия в окислах, очевидно, увеличит значения $\Delta E(3d_{5/2})$. Отсюда следует, что изменению заселенности валентных орбиталей палладия $\Delta n(5s \rightarrow 4d) = 0.1$ el/atom, найденному из наших измерений смещения рентгеновских $K_{\alpha 1}$ -линий ($\Delta E_{\alpha 1} = 19 \pm 2$ meV), должно соответствовать смещение его $3d_{5/2}$ -уровня $\Delta E_{3d} = \Delta n(5s \rightarrow 4d)(\Delta E_{5s}(3d_{5/2}) - \Delta E_{4d}(3d_{5/2})) \approx -70$ meV. Однако в эксперименте [3] наблюдаются только положительные смещения $3d_{5/2}$ -уровня палладия, причем зависимость ΔE_{3d} от размера частиц качественно совпадает с полученными для наночастиц Au, Cu и Ni.

4. Заключение

Таким образом, при проведении рентгенодифракционных исследований металлического палладия, внедренного в пористое стекло с размером пор ~ 7 nm, мы обнаружили негладкую зависимость ширины рефлексов от угла дифракции. Такая нерегулярность возможна при выделенном направлении роста кристаллитов ($[111]$ в нашем случае) или при тетраэдрическом искажении исходной гранцентрированной кубической кристаллической решетки. Получена оценка размеров наночастиц 11 ± 1 nm. Впервые обнаружено смещение $K_{\alpha 1}$ -линии наноструктурированного Pd относительно таковых в „нормальном“ массивном металлическом палладии, равное $\Delta E_{\alpha 1} = 19 \pm 2$ meV. Подробно рассмотрено предположение, что такое смещение $K_{\alpha 1}$ -линии Pd обусловлено перераспределением электронов между $5s$ - и $4d$ -зонами палладия. В рамках такой модели показано, что допустимо „перетекание“ только $5s$ -электронов Pd в $4d$ -зону, причем предельная (верхняя) оценка $\Delta n(5s \rightarrow 4d) = 0.1$ el/atom ($\pm 10\%$). Показано, что такая величина $\Delta n(5s \rightarrow 4d)$ противоречит XPS-измерениям [3] для наночастиц палладия со средними диаметрами от 1 до 6 nm. Отсюда можно сделать вывод, что на электронную структуру (конфигурацию) наночастиц Pd со средним размером ~ 11 nm размерный эффект, по-видимому, не оказывает существенного влияния, и она близка к таковой для массивного палладия. В настоящее время наблюдаемое смещение рентгеновских линий в рамках существующих моделей объяснить не удалось, требуются дополнительные исследования.

Список литературы

- [1] R. Busani, M. Folkers, O. Chesnovsky. Phys. Rev. Lett. **81**, 3836 (1998).
- [2] C.P. Vinod, G.U. Kulkarni, C.N.R. Rao. Chem. Phys. Lett. **289**, 329 (1998).
- [3] C.N.R. Rao, G.U. Kulkarni, A. Govindaraj, B.C. Satishkumar, P.J. Thomas. Pure Appl. Chem. **72**, 1–2, 21 (2000).
- [4] M. Rosenblit, J. Jortner. J. Phys. Chem. **98**, 9365 (1994).
- [5] А.В. Иванюта, А.Е. Совестнов, Э.В. Фомин. ФТТ **54**, 4, 647 (2012).
- [6] K.Y. Lee, H.-S. Byeon, J.-K. Yang, G.-W. Cheong, S.W. Han. Bull. Korean Chem. Soc. **28**, 5, 880 (2007).
- [7] L. Arroyo-Ramirez, R. Montano-Serrano, R.G. Raptis, C.R. Cabrera. Res. Lett. Nanotechnol. **2009**, 971 423 (2009).
- [8] J.Y. Shin, B.S. Lee, Y. Jung, S.J. Kim, S.-G. Lee. Chem. Commun. **48**, 5238 (2007).
- [9] C.-M. Lin, I. T.-L. Hung, Y.-H. Huang, K.-T. Wu, M.-T. Tang, C.-H. Lee, C.T. Chen, Y.Y. Chen. Phys. Rev. B **75**, 125 426 (2007).
- [10] O.I. Sumbaev. In: Modern physics in chemistry / Eds E. Fluck, V.I. Goldanskii. Academic Press, London–N.Y.–San Francisco (1976). 406 p.
- [11] А.А. Набережнов, А.Е. Совестнов, А.В. Фокин. ЖТФ **81**, 5, 49 (2011).
- [12] J. Rodriguez-Carvajal. Program FULLPROF. Version 2000. LIB CEA (Saclay).
- [13] I.V. Golosovsky, R.G. Delaplane, A.A. Naberezhnov, Y.A. Kumzerov. Phys. Rev. B **69**, 132 301 (2004).
- [14] B. Balamurugan, F.E. Kruijs, S.M. Shivaprasad, O. Dmitrieva, H. Zähres. Appl. Phys. Lett. **86**, 083 102 (2005).
- [15] C.Q. Sun. Phys. Rev. B **69**, 045 105 (2004).
- [16] N.F. Mott. Proc. Phys. Soc. **47**, 571 (1935).
- [17] В. Юм-Розери. Атомная теория для металлургов, ГНТИ-ЛЧЦМ, М. (1955). 332 с.
- [18] И.М. Банд, М.Б. Тржасковская, В.И. Фомичев. Комплекс программ MRAIN. Препринт ЛИЯФ № 299. Л. (1977). 46 с.