

05;11;12

Магнитные свойства наночастиц 3d-металлов

© Г.И. Фролов, О.И. Бачина, М.М. Завьялова, С.И. Равочкин

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
660036 Красноярск, Россия
e-mail: zhigalov@iph.krasn.ru

(Поступило в Редакцию 16 июля 2007 г. В окончательной редакции 20 декабря 2007 г.)

Рассмотрено влияние размерных эффектов на коэрцитивную силу, намагниченность и температуру Кюри в наночастицах 3d-металлов. Показано, что экспериментальные результаты, полученные за последние 20 лет, дают новую информацию об особенностях магнитных свойств этих частиц.

PACS: 61.46.Df, 74.25.Na

Введение

Вторая половина прошлого столетия ознаменовалась появлением новых областей науки, сыгравших существенную роль в модернизации образовательного, научного и индустриального уровней общества. Появление микроэлектроники, информатики и информационных технологий стало возможным благодаря выдающимся достижениям в разработке новых твердотельных материалов с необычными физическими свойствами.

В 60-х гг. на стыке физики металлов и коллоидной химии возникло новое направление в исследовании — физика ультрадисперсных сред, которое связано с изучением особого класса материалов, представляющих собой макроскопические ансамбли малых частиц, размеры которых лежат в области от 1 до 100 nm [1]. Особенности их свойств определяются индивидуальными параметрами частиц и эффектами взаимодействия между ними. Особенности структуры и свойства малых частиц представляют значительный научный и прикладной интерес, поскольку являются промежуточными между строением и свойствами атомов и твердых тел. Чем меньше размер частиц, тем больше специфических свойств они проявляют. И в начале 1990-х гг. к малым частицам уже относятся структурные образования размером ≤ 10 nm [2]. Эти частицы называют нанокристаллитами, а ансамбли таких частиц — нанокристаллическими материалами.

Уникальные физические свойства наночастиц, возникающие за счет поверхностных или квантово-размерных эффектов, являются объектом интенсивных исследований. Особое внимание здесь занимают магнитные характеристики наночастиц. В этой области за последние годы произошли изменения, которые связаны с разработкой методов получения и стабилизации магнитных частиц нанометровых размеров и параллельным развитием физических методов паспортизации и исследования таких частиц.

Когда из таких наноблоков получают конденсированные среды, на свойства этих материалов кроме индивидуальных особенностей наночастиц влияют эффекты взаимодействия между ними, что приводит к значитель-

ной модификации и даже принципиальному изменению свойств известных материалов. Специалисты видят широкое практическое применение этих наноконструктивов в различных областях современной техники [3,4].

Коэрцитивная сила

Интерес к изучению влияния размерных эффектов на коэрцитивную силу наночастиц 3d-металлов связан прежде всего с тем фактом, что величина H_C является физическим пределом, который определяет дальнейшее расширение возможностей практического использования магнитных нанокристаллических материалов.

Переход в однодоменное состояние

Массивные ферромагнетики в равновесном (размагниченом) состоянии содержат однородно намагниченные участки — домены, разделенные областями с неоднородным распределением намагниченности — доменными стенками. Если уменьшить размеры образца, то наступит момент, когда его объем может стать соизмеримым с равновесными размерами доменов. Основной причиной появления однодоменных частиц является тот факт, что при уменьшении размера частицы удельный вес поверхностной энергии граничных слоев между доменами возрастает, и она становится сравнимой, или даже большей, чем объемная энергия образца. В этом случае энергетически более выгодным становится однодоменное состояние.

Строгое решение этой проблемы дано в работе [5]. Условие однородности намагниченности в частице сводится к требованию, чтобы приращение свободной энергии ΔF при любом нарушении однородности оказывалось положительным

$$\Delta F = \Delta F_{\text{ex}} + \Delta F_a + \Delta F_d + \Delta F_H > 0,$$

где ΔF_{ex} , ΔF_a , ΔF_d , ΔF_H — соответственно приращение обменной энергии, энергии магнитной анизотропии, энергии магнитного поля частицы и зеемановской энер-

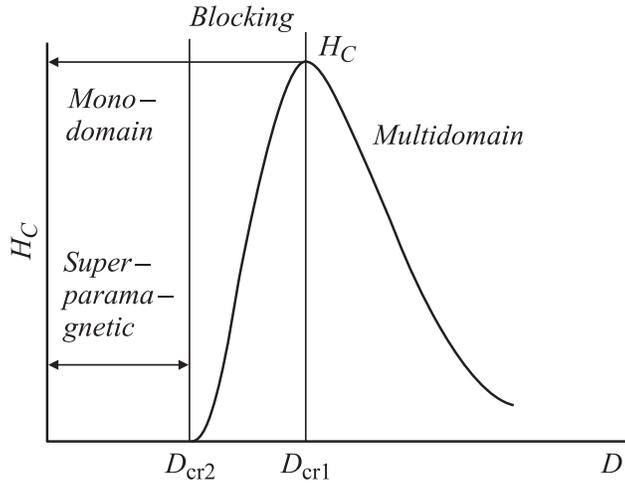


Рис. 1. Зависимость коэрцитивной силы от размера частиц.

гии. В этом случае критический размер частицы, при котором реализуется однодоменное состояние, определяется уравнением [5]:

$$N_B I_S^2 R_C^2 / 6A = \ln \left(\frac{4R_C}{a} \right) - 1, \quad (1)$$

где I_S — намагниченность насыщения, R_C — критический радиус, a — постоянная решетки, N_B — размагничивающий фактор, A — постоянная обмена.

Для случая слабой анизотропии $K/I_S^2 < 1$ (K — константа анизотропии) получаем

$$R_C = S_C \frac{A^{0.5}}{I_S}, \quad (2)$$

где S_C — константа, которая изменяется в интервале $1.04 \leq S_C \leq 1.44$. Наибольшее значение S_C соответствует частицам в форме сферы, а наименьшее — для цилиндра. Используем выражение (2) для определения R_C сферической частицы Fe ($A = 10^{-6}$ erg/cm, $I_S = 1700$ emu/cm³, $K = 5 \cdot 10^5$ erg/cm³, т.е. $K < I_S^2$) и получим $R_C \approx 84$ Å, т.е. частицы Fe с диаметром $D \leq 170$ Å переходят в однодоменное состояние, что должно приводить к увеличению порогового поля их перемагничивания. Качественный вид изменения коэрцитивной силы магнитных частиц показан на рис. 1 (D_{cr1} — критический размер, при котором частица переходит в однодоменное состояние).

Увеличение H_C при переходе к D_{cr1} связано с изменением механизма перемагничивания — переходом от смещения доменных границ к когерентному вращению магнитного момента, и при D_{cr1} величина порогового поля перемагничивания частицы определяется выражением

$$H_C = \frac{2K}{M_S}.$$

Переход в суперпарамагнитное состояние

При дальнейшем уменьшении размера частиц ($D < D_{cr1}$), которые находятся в однодоменном состоянии, казалось бы, коэрцитивная сила не должна изменяться. Однако наблюдается обратная картина — значение H_C уменьшается и при определенном размере (D_{cr2}) обращается в нуль (рис. 1). Для объяснения этого явления обратимся к результатам работы [6], в которой исследовались эффекты тепловой релаксации намагниченности в ансамбле невзаимодействующих однодоменных частиц, обладающих одноосной анизотропией.

Если такую систему намагнитить в поле H , а затем поле выключить, то остаточная намагниченность будет изменяться по закону

$$M_r = M_S \exp(-t/\tau), \quad (3)$$

где t — время после выключения поля, τ — время релаксации системы в состоянии термодинамического равновесия. Время релаксации описывается выражением

$$\tau = f_0 \exp(-KV/k_B T), \quad (4)$$

где K — константа одноосной анизотропии, V — объем частицы, f_0 — частотный фактор, который в первом приближении равен частоте прецессии магнитного момента частицы ($f_0 = 10^9$ s⁻¹), k_B — постоянная Больцмана, T — температура. Источник этой экспоненциальной зависимости следует из того факта, что энергия одноосной анизотропии частицы зависит от угла между направлением намагниченности и легкой осью. При $\tau/t \leq 1$ система переходит в суперпарамагнитное состояние ($M_r = 0$, $H_C = 0$). В суперпарамагнитном состоянии ансамбль однодоменных наночастиц ведет себя при воздействии температуры, подобно парамагнитному газу молекул с той разницей, что при этом наночастицы остаются неподвижными, лишь спонтанно меняется ориентация их магнитного момента и при $H_C = 0$ остаточная намагниченность системы $M_r = 0$.

Из уравнения (4) может быть определен критический объем частицы (V_{cr}), при котором она переходит в суперпарамагнитное состояние при $T = \text{const}$, или температура перехода частицы в суперпарамагнитное состояние (T_B) при $V = \text{const}$.

Полагая $\tau = 100$ s (время релаксации, характерное для индукционных методов измерения M_r), находим

$$V_{cr} = \frac{25k_B T}{K}, \quad (5)$$

$$T_B = \frac{KV}{25k_B}. \quad (6)$$

Для $H = 0$ порог перехода системы в суперпарамагнитное состояние равен $\Delta E = KV$. При $H \neq 0$ порог понижается и определяется выражением

$$\Delta E(H) = KV \left[1 - \frac{HM_S}{2K} \right]^2. \quad (7)$$

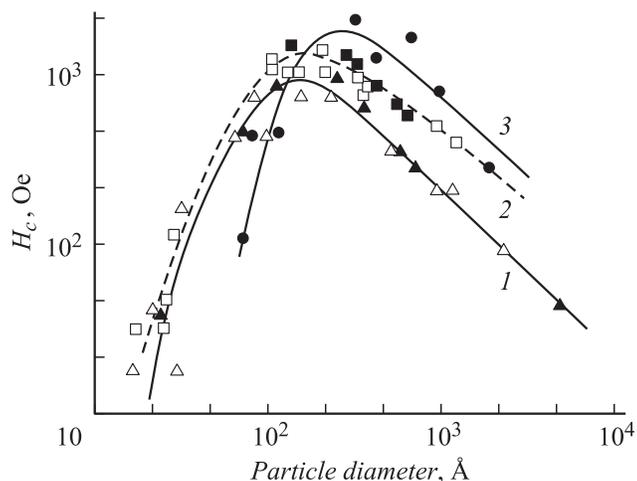


Рис. 2. Зависимость коэрцитивной силы H_C от средних размеров частиц для порошков Fe (1), Co (2) (при 76 К) и некоторых ферритов: 3 — $60 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_5$ [7].

Коэрцитивная сила частицы при $T \neq 0$ равна полю, при котором порог перемагничивания $\Delta E(H)$ понижается до значения, когда перемагничивание происходит за счет тепловых эффектов в течение времени проведения эксперимента (t).

Из уравнений (5)–(7) получим

$$H_C = H_{C_0} \left[1 - \left(\frac{V_{cr}}{V} \right)^{1/2} \right] = H_{C_0} \left[1 - \left(\frac{D_{cr}}{D} \right)^{3/2} \right], \quad (8)$$

$$H_C = H_{C_0} \left[1 - \left(\frac{T}{T_B} \right)^{1/2} \right], \quad (9)$$

где H_{C_0} — коэрцитивная сила частицы при $T = 0$.

Как показывает уравнение (8), при приближении размера наночастиц к D_{cr} наблюдается значительное снижение значения H_C . Эту зависимость можно использовать для получения нанокристаллических материалов с низкой коэрцитивной силой. При этом возникает задача определения D_{cr} для наночастиц 3d-металлов. Используя параметры объемных материалов, авторы работы [6] получили для частиц α -Fe величину $D_{cr2} \approx 200 \text{ \AA}$ при $T = 300 \text{ К}$.

На рис. 2 приведены экспериментальные данные [7] зависимости коэрцитивной силы от размера частиц для порошков Fe, Co и некоторых ферритов.

Сначала с уменьшением размера частиц H_C начинает возрастать, достигает максимума при $D \approx 200 \text{ \AA}$, а затем падает. Так как для 3d-металлов переход в однодоменное и суперпарамагнитное состояния при $T = 300 \text{ К}$ происходит практически при одних размерах частиц (для Fe $D_{cr1} \approx 170 \text{ \AA}$, а $D_{cr2} \approx 200 \text{ \AA}$), для разделения этих процессов измерения на порошках Fe и Co проведены при $T = 76 \text{ К}$. При этой температуре для частиц Fe $D_{cr2} \approx 50 \text{ \AA}$.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что в области размеров наночастиц $D_{cr2} < D < D_{cr1}$ (блокированное состояние, см. рис. 1) зависимость $H_C = f(D)$ определяется влиянием тепловых флуктуаций на величину магнитной анизотропии, и при $D = D_{cr2}$ коэрцитивная сила равна нулю.

Нарушение однородности структуры

Представленные выше данные по влиянию размера магнитных частиц на их коэрцитивную силу были получены в 1950–1960 гг. Новый импульс исследований в этой области физики магнитных явлений дали успехи, достигнутые в разработке новых методов получения и изучения свойств наночастиц 3d-металлов с $D < 100 \text{ \AA}$ с четким контролем их структуры и дисперсии по размерам [8,9].

Многочисленные эксперименты показали, что при уменьшении размера частиц изменяется их структура, которая приводит к формированию системы „ядро–оболочка“. В качестве центральной части такой оболоченной частицы выступит 3d-металл, а „оболочку“ создают его оксиды, карбиды и т.д.

Естественно, чем меньше размер частицы, тем больший вклад в объем наночастицы дает ее „оболочка“. В результате значительно изменяются магнитные свойства наночастиц, в частности, величина магнитной анизотропии.

В таблице приведены данные, демонстрирующие зависимость K от размера „ядра“ наночастиц Fe, полученных методом вакуумного осаждения в атмосфере аргона [8]. Значение K определено из закона приближения к насыщению. Толщина „оболочки“ для этих частиц меняется в диапазоне от 12 до 22 \AA .

Как видно из таблицы, эффективная анизотропия в наночастицах почти на порядок больше K объемного α -Fe, и ее значение возрастает с уменьшением диаметра частиц. Естественно, что изменение анизотропии в наночастицах должно влиять на зависимость $H_C = f(D)$. На рис. 3 представлена зависимость коэрцитивной силы от диаметра „ядра“ наночастицы Fe [8].

Полный диаметр наночастицы, включающий также „оболочку“, изменяется от 60 до 180 \AA . Как видно из рис. 3, при $T = 300 \text{ К}$ коэрцитивность падает до нуля у частиц с $D \sim 50\text{--}60 \text{ \AA}$, т.е. эта величина значительно меньше $D_{cr2} = 200 \text{ \AA}$, полученной в работе [6]. Отличие

Данные зависимости K от размера „ядра“ наночастиц Fe, полученных методом вакуумного осаждения в атмосфере аргона

D ядра, \AA	K , erg/cm^3
33	$4.9 \cdot 10^6$
44	$3.7 \cdot 10^6$
84	$2.5 \cdot 10^6$
121	$2.1 \cdot 10^6$

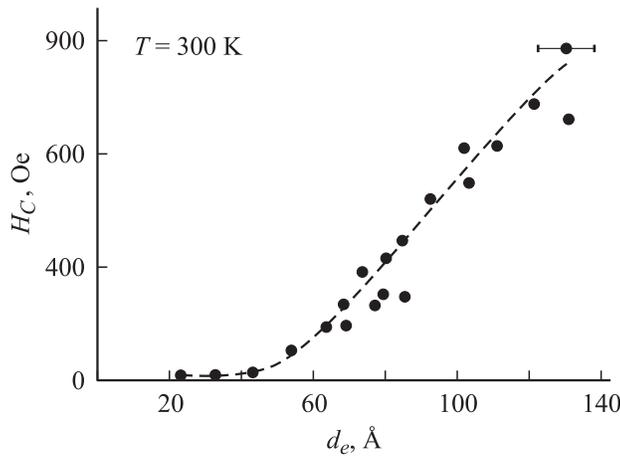


Рис. 3. Зависимость коэрцитивной силы от диаметра ядра оболоченной наночастицы α -Fe [8].

связано с тем, что в [6] для расчета D_{cr2} использовались параметры объемного α -Fe.

Таким образом, анализ влияния размерных эффектов на величину коэрцитивной силы наночастиц $3d$ -металлов показывает, что получить нанокристаллические материалы с большим значением H_C можно не только за счет перехода из многодоменного в однодоменное состояние, но также и за счет эффектов перестройки структуры наночастиц. В результате для наночастиц Fe диаметром 180 \AA получено $H_C \sim 1000 \text{ Oe}$ при $T = 300 \text{ K}$ [10]. Этот подход представляет несомненный практический интерес для создания магнито жестких материалов, но в связи с этим актуальным становится вопрос о природе увеличения эффективной магнитной анизотропии в наночастицах: это увеличение связано с эффектами взаимодействия „ядра“ и „оболочки“ или с перестройкой структуры поверхностных слоев наночастиц без изменения химического состава [9,10].

Температура Кюри и намагниченность

До 1980-х гг. в исследованиях по влиянию размера частиц на их физические свойства использовался в основном один подход: переход от объемного тела к атому. Было показано, что в частицах со спонтанной намагниченностью наблюдается изменение магнитного момента по сравнению с объемными аналогами [11]. Этот эффект был объяснен тем фактом, что в частицах определенного размера магнитное состояние не может быть однородным, и в них реализуется скручивание магнитного момента [12].

В работе [7] была проведена оценка минимального размера частиц, при котором исчезает ферромагнетизм. Исходя из соотношения неопределенности Гейзенберга $\Delta p \approx \hbar/D_0$ (Δp — неопределенность импульса электрона, который свободно распространяется в объеме частицы с линейным размером D_0 , \hbar — постоянная Планка)

энергия $\Delta \epsilon_0$ электрона, обусловленная ограниченными размерами частицы, равна

$$\Delta \epsilon_0 \approx \frac{(\Delta p)^2}{2m_e} \approx \frac{\hbar^2}{3m_e D_0^2},$$

где m_e — масса электрона. Приравняв $\Delta \epsilon_0$ энергии обмена $A \approx k_B T_C$, где T_C — температура Кюри, можно определить критический размер ферромагнитной частицы, при котором магнитное упорядочение исчезает даже при $T = 0$. Для $3d$ -металлов с $T_C = 500\text{--}1000 \text{ K}$ этот размер $D_0 \leq 10 \text{ \AA}$.

Таким образом, в данном подходе основные выводы о влиянии размера наночастиц на их магнитные свойства сводятся к следующему: уменьшение размера частиц приводит к снижению эффективного магнитного момента и ферромагнетизм исчезает в частицах $3d$ -металлов с $D \leq 10 \text{ \AA}$.

В начале 1980-х гг. был предложен другой подход к изучению этой проблемы: переход от атома к массивному образцу. Объектом исследований стали частицы, размер которых определялся количеством заключенных в них атомов. Было обнаружено, что частицы, содержащие десятки или сотни атомов, образуют новую фазу вещества, отличную от твердых тел, жидкостей и газов. Они получили название „кластеров“ или „микрочластеров“ [13].

Многие свойства кластеров определяются тем, что они состоят главным образом из поверхностных атомов. У плотно упакованного кластера из 20 атомов только один находится внутри объема, у кластера из 100 атомов — не более 20. При этом наиболее стабильны, а значит и равновесны, кластеры, состоящие из определенного числа атомов, называемых магическими. Степень дефектности поверхности кластеров с магическими числами атомов минимальна, в то время как у остальных она может быть весьма значительной [2]. Чтобы адекватно интерпретировать свойства кластеров, следует учитывать, что с уменьшением размеров они теряют свои металлические свойства, т.е. характер химической связи в кластере зависит от его размера.

Остановимся на магнитных свойствах кластеров $3d$ -металлов (намагниченность насыщения и температура Кюри). В [14] были исследованы магнитные моменты кластеров Fe, содержащих 24–700 атомов (N). Кластеры с $25 < N < 130$ обладали магнитным моментом $3\mu_B$ при $T = 300 \text{ K}$, у кластеров с $N = 500$ атомов магнитный момент примерно равен намагниченности объемного α -Fe. Исследования, проведенные на кластерах Co ($N = 20\text{--}200$ атомов), показали, что эти частицы обладают магнитным моментом, который превышает магнитный момент объемного Co даже при $T = 300 \text{ K}$ [15].

Эти результаты противоречат данным, полученным при первом подходе. Попытка устранить эти противоречия была предпринята в работе [16]. Автор данной работы рассмотрел магнитный момент однодоменной частицы Fe или кластера, содержащего N атомов, в магнетонах Бора на атом при усреднении по всему объему

частицы. Он исходил из предположения, что магнитный момент кластера, который сравним с магнитным моментом объемного тела, находится в термодинамическом равновесном состоянии, которое бесконечно во времени и не зависит от поля. Когда размеры частицы понижаются до уровня нескольких атомов, все спины в частице находятся в основном, высокоспиновом, состоянии. Высокоспиновое состояние молекулы и ферромагнитное состояние частицы эквивалентны за исключением того, что в молекуле существует энергетическая щель между основным и возбужденным состояниями. Это различие проявляется в температурной зависимости магнитных свойств.

Полученные в [16] результаты приведены на рис. 4, где представлена фазовая диаграмма для кластеров Fe. Ордината ($0-M$) показывает магнитный момент в магнетонах Бора. Точка L соответствует намагниченности α -Fe при $T = 0$. Абсциссы ($0-T$) и ($0-N$) отражают температуру и размер частиц (N — количество атомов). Кривая $L-M$ показывает изменение магнитного момента при переходе от объемного образца (точка B) к атому (точка M) при $T = 0$, т.е. наблюдается увеличение магнитного момента при уменьшении N . Этот результат, как и данные работ [15,16], противоречит выводам [7]. Данное противоречие связано с тем, что в [7] не учтено изменение электронной структуры наночастиц, что приводит к увеличению параметра обменного взаимодействия. Интересная особенность на зависимости $M(N)$ наблюдается при температурах порядка нескольких сот кельвинов (кривая $L'-M'$). Минимум на данной кривой связан с уменьшением роли магнитодипольного взаимодействия. Согласно [12], существует критический радиус, при небольших превышениях которого в частицах

должно установиться скручивание магнитного момента: на однородную намагниченность накладывается небольшая составляющая, закрученная вдоль поверхности, а при радиусах, меньших критического, намагниченность должна быть однородной.

Эта диаграмма отражает еще одну особенность магнитных свойств наночастиц. Хотя их магнитный момент при $T = 0$ больше, чем у объемного Fe, при $T > 0$ он может стать меньше M_S α -Fe (кривая $Y-X$), т.е. намагниченность наночастиц проявляет более сильную температурную зависимость. Для кластеров, содержащих от нескольких десятков до нескольких сотен атомов, M_S может быть даже равен нулю при $T = 500-600$ К. Однако кривые $P-X$ и $W-X$ не есть истинная граница перехода из ферромагнитного в парамагнитное состояние. Скорее всего, это плавный переход от высокоспинового (ферромагнитного) к низкоспиновому (антиферромагнитному) состоянию. Истинное парамагнитное состояние для таких кластеров может быть достигнуто при более высоких температурах.

В то же время магнитный момент кластеров с $N \leq 10$ практически не меняется в диапазоне температур от 0 до T_C (кривые $Y'-X'$). Все эти данные показывают, что пока трудно провести четкую границу раздела между свойствами кластеров и твердым телом.

Заключение

Изучение физических свойств наночастиц стало междисциплинарной проблемой, лежащей на стыке многих наук. В связи с этим возникают некоторые противоречия в используемой терминологии. Так, в работе [2] дано такое определение наночастицы: „Под малыми частицами принято понимать частицы с размером $< 100 \text{ \AA}$, в которых число поверхностных атомов отличается от числа объемных атомов на порядок или даже еще меньше“, а в работе [17] — „Металлическая наночастица — это находящийся в среде легких атомов объект сферической формы, состоящий из $10-10^3$ атомов, имеющий диаметр $1-10 \text{ nm}$ и соотношение между количествами поверхностных атомов и атомов в объеме, равное и большее 1 ($N_S/N_V \geq 1$)“. Первое определение принадлежит ученому-физику, а второе — химику. Принципиальное отличие в этих определениях понятия „наночастицы“ заключается в том, что во втором случае на первое место ставится среда, т.е. химик считает, что размерные свойства наночастиц не являются самостоятельным параметром исследуемого объекта, а определяются эффектами его взаимодействия с окружающей средой.

Действительно, в связи с наличием большого числа поверхностных атомов наночастицы проявляют высокую химическую активность, что усложняет изучение их свойств. Однако для детального описания свойств нанокристаллических материалов, представляющих собой ансамбль наночастиц, внедренных в какую-то дискретную среду, необходимо четкое разделение особенностей

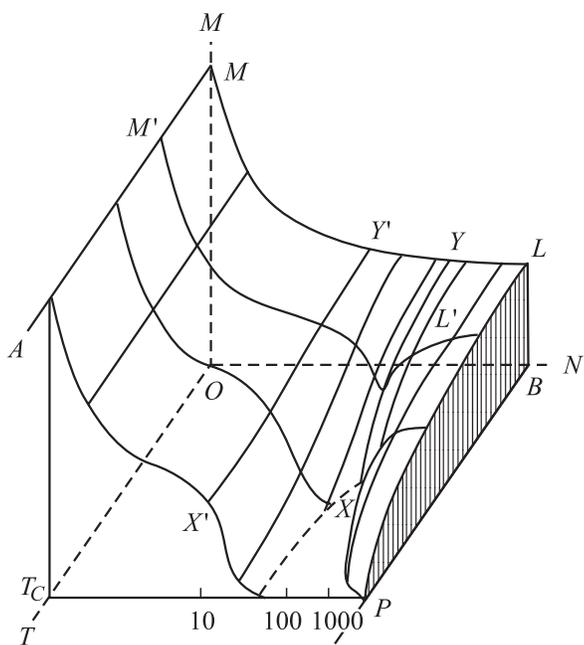


Рис. 4. Фазовая диаграмма для кластеров Fe [16].

свойств наночастиц и эффектов их взаимодействия со средой. И в настоящее время разработаны методики, позволяющие решить эту задачу [14,15].

В то же время междисциплинарность решаемой проблемы заставляет специалистов одной области знаний заниматься вопросами смежных наук. Лауреат Нобелевской премии Р.Ф. Фейнман писал в 1959 г.: „Как только физики создадут устройства, способные оперировать с отдельными атомами, многие методы традиционного химического синтеза могут быть заменены приемами „атомной сборки“. Мне представляется особенно интересным то, что физики, в принципе, действительно могут научиться синтезировать любое вещество исходя из записанной формулы“ [18].

Так что физиков в проблеме изучения размерных эффектов в наночастицах и кластерах ждут новые открытия и возможности дальнейшего развития нанотехнологий.

Работа поддержана грантом целевой программы „Развитие научного потенциала высшей школы РНП.2.1.1.7376“.

Список литературы

- [1] Морохов И.Д., Петин В.И., Трусов Л.И., Петрунин В.Ф. // УФН. 1981. Т. 133. Вып. 4. С. 653–688.
- [2] Нагаев Э.Л. // УФН. 1992. Т. 162. № 9. С. 49–124.
- [3] McHenry M.E., Laughlin D.E. // Acta Mater. 2000. N 1. P. 223–238.
- [4] Фролов Г.И., Жигалов В.С. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2006. 188 с.
- [5] Frei E.H., Shtrikman S., Treves D. // Phys. Rev. 1956. Vol. 106. P. 446–455.
- [6] Bean C.P., Livingston J.D. // J. Appl. Phys. 1959. Vol. 30. N 4. P. 120s–129s.
- [7] Вонсовский С.В. Магнетизм. М.: Наука, 1971. 805 с.
- [8] Gandoradhyay S., Hadjipanayis G.C., Dale B. et al. // Phys. Rev. B 1992. Vol. 45. N 17. P. 9778–9787.
- [9] Perez J.P., Dupuis V., Tuaille J. et al. // J. of Magn. Magn. Mater. 1995. Vol. 145. P. 74–80.
- [10] Hsu C.M., Lin H.M., Tsia K.R. // J. Appl. Phys. 1997. Vol. 76. N 8. P. 4793–4799.
- [11] Brown Yz.W. // J. Appl. Phys. 1968. Vol. 39. P. 993–994.
- [12] Афанасьев А.М., Манькин Э.А., Онищенко Э.В. // ФТТ. 1972. Вып. 17. С. 2505–2512.
- [13] Cohen M., Knight W. // Phys. Today. 1990. Vol. 12. N 12. P. 42–50.
- [14] Becker I.A., Chatelain A., Heer W.A. // Phys. Rev. Lett. 1993. Vol. 71. P. 4067–4070.
- [15] Bucher I., Douglass D., Bloomfield L. // Phys. Rev. Lett. 1991. Vol. 66. P. 3052–3055.
- [16] Kimura K. // Phys. Lett. A. 1991. Vol. 158. P. 85–88.
- [17] Губин С.И. // Рос. хим. журн. 2000. Т. XLIV. С. 23–31.
- [18] Фейнман Р.Ф. // Рос. хим. журн. 2000. Т. XLIV. С. 4–6.