

УДК 544.774.4:535.341

## ВЫЧИСЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ЭКСТИНКЦИИ НАНОЧАСТИЦ InP, ZnS И InP/ZnS ИЗ КОМПЛЕКСНЫХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРОНИЦАЕМОСТЕЙ СООТВЕТСТВУЮЩИХ ОБЪЕМНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

© 2023 г. С. А. Товстун<sup>a, b, \*</sup>

<sup>a</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, проспект академика Семенова, д. 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

<sup>b</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)”, Институтский пер., д. 9, Долгопрудный, Московская обл., 141701 Россия

\*E-mail: tovstun@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 29.10.2022 г.

После доработки 06.11.2022 г.

Принята к публикации 10.11.2022 г.

Рассчитаны коэффициенты экстинкции сферических наночастиц InP, ZnS и InP(ядро)/ZnS(оболочка) из комплексных диэлектрических проницаемостей соответствующих массивных полупроводников. Результаты справедливы в коротковолновой области спектра поглощения, где несущественен квантово-размерный эффект. Для мнимой части поляризуемости наночастиц типа ядро/оболочка получена формула, удобная для вычислений в действительных числах.

**Ключевые слова:** наночастицы, коэффициент экстинкции, сечение поглощения, комплексная диэлектрическая проницаемость, фосфид индия

**DOI:** 10.31857/S0023119323020158, **EDN:** NHRIUB

### ВВЕДЕНИЕ

Разрешенные уровни энергии электронов в массивном полупроводнике образуют квазинепрерывные интервалы: валентную зону и зону проводимости. Количество этих уровней огромно – порядка числа атомов. При переходе к наноразмерным частицам полупроводника падает количество атомов и соответственно количество разрешенных уровней энергии. Другими словами, с уменьшением размера частицы полупроводника происходит прореживание энергетического спектра электронов, возникающее из-за пространственного ограничения их волновых функций. Такое прореживание приводит к изменению набора возможных переходов между уровнями и соответственно к изменению спектра поглощения. Наиболее ярко это изменение проявляется в длинноволновой области: с уменьшением размера частицы происходит сдвиг края спектра поглощения в область больших энергий, а на самом этом краю возникает выраженный пик, обычно называемый экситонным. Это обусловлено тем, что вблизи краев запрещенной зоны плотность электронных уровней невелика, из-за чего их прореживание при умень-

шении размера частицы ведет к тому, что остается лишь небольшое их количество. Коротковолновая же область спектра поглощения формируется за счет переходов электронов между теми областями валентной зоны и зоны проводимости, где плотность уровней большая. Поэтому прореживание уровней при уменьшении размера частиц не приводит к качественным изменениям спектра поглощения, а лишь масштабирует его пропорционально количеству разрешенных переходов. Этот факт имеет важное практическое значение: оптическую плотность раствора наночастиц в коротковолновой области можно использовать для оценки их концентрации без учета квантово-размерного эффекта. Необходимый для этого коэффициент экстинкции частиц можно вычислять на основе комплексной диэлектрической проницаемости массивного полупроводника, которая обычно бывает известна с хорошей точностью. Такой подход ранее применялся к обычным коллоидным квантовым точкам (ZnS [1], CdS [1], CdSe [2, 3], PbS [4, 5], PbSe [5–7], CdTe [5, 8]), а также к коллоидным квантовым точкам типа ядро/оболочка (PbSe/CdSe [5, 7], PbS/CdS [9], InP/ZnSe [10]).

В данной статье изложены основы обсуждаемого подхода к вычислению коэффициента экстинкции сферических наночастиц, продемонстрировано его применение для InP, ZnS и InP/ZnS, а также предложена формула для мнимой части поляризуемости частиц типа ядро/оболочка, удобная для вычислений в действительных числах.

*Поглощение в среде с комплексной проницаемостью*

Из уравнений Максвелла следует, что напряженность электрического поля в однородной изотропной линейной среде удовлетворяет волновому уравнению  $\Delta \mathbf{E} = \mu\mu_0\epsilon\epsilon_0\partial^2\mathbf{E}/\partial t^2$ , где  $\Delta$  – оператор Лапласа по пространственным переменным,  $\mu_0$  – магнитная постоянная,  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная,  $\mu$  – относительная магнитная восприимчивость (для оптических частот близкая к единице),  $\epsilon$  – относительная проницаемость среды,  $t$  – время. Решение этого уравнения в виде волны, распространяющейся вдоль оси  $x$  и имеющей при  $x = 0$  вектор амплитуды  $\mathbf{E}_0$ , можно записать так:

$$\mathbf{E}(x, t) = \mathbf{E}_0 \exp(ik_x x - i\omega t), \quad (1)$$

где  $k_x$  – проекция волнового вектора на ось  $x$ ,  $\omega$  – круговая частота,  $i$  – мнимая единица. Подстановка (1) в волновое уравнение дает:

$$k_x^2 = \mu\epsilon(\omega/c_0)^2, \quad (2)$$

где  $c_0 = (\mu_0\epsilon_0)^{-1/2}$  – скорость света в вакууме.

Будем рассматривать поглощение световой волны в среде с комплексным показателем преломления  $N$  и комплексной диэлектрической проницаемостью  $\epsilon = N^2$ . Пусть  $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$  и  $N = n + ik$ , где  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ ,  $n$  и  $k$  – действительные числа, связанные соотношениями  $\epsilon' = n^2 - k^2$  и  $\epsilon'' = 2nk$ . Если поглощение в среде невелико, то есть если величина  $\epsilon''$  мала, то квадратный корень из  $\epsilon'$  примерно равен  $n$ , то есть действительной части показателя преломления.

Интенсивность  $I(x)$  световой волны в точке  $x$  пропорциональна квадрату модуля амплитуды напряженности электрического поля в этой точке. Отсюда из (1) получаем

$$I(x) \propto \exp(-2x \operatorname{Im} k_x). \quad (3)$$

Будем считать, что затухание волны происходит на гораздо большем масштабе расстояний, чем длина волны, то есть, что  $|\operatorname{Im} k_x| \ll |\operatorname{Re} k_x|$ . Тогда из (2) с учетом того, что круговая частота  $\omega$  связана с длиной волны в вакууме,  $\lambda = 2\pi c_0/\omega$ , после простых вычислений получаем, что  $\operatorname{Re} k_x = 2\pi n/\lambda$  и  $\operatorname{Im} k_x = \pi\epsilon''/(\lambda n)$ . Подставляя последнее равенство в (3), находим, что

$$I(x) \propto e^{-ax}, \quad (4)$$

где величина  $a$  есть так называемый натуральный показатель поглощения:

$$a = \frac{2\pi\epsilon''}{\lambda n}. \quad (5)$$

*Диэлектрическая проницаемость раствора наночастиц с известной поляризуемостью*

Из уравнения (5) видно, что мнимая часть относительной проницаемости среды определяют ее поглощательную способность. Перейдем к вычислению относительной проницаемости среды, представляющий собой раствор наночастиц в некотором растворителе. При этом вычисления будем проводить для стационарных полей в действительных числах. Полученные результаты будут полностью применимы при рассмотрении монохроматических волн электромагнитного поля с помощью формализма комплексных чисел (см. §51 в [11]).

Вектор электрической индукции  $\mathbf{D}$  определяется равенством

$$\mathbf{D} = \epsilon_0\mathbf{E} + \mathbf{P}, \quad (6)$$

где  $\mathbf{E}$  – вектор напряженности электрического поля,  $\mathbf{P}$  – объемная плотность вектора электрического дипольного момента. Связь вектора электрической индукции с напряженностью электрического поля в линейных изотропных диэлектриках дается уравнением:

$$\mathbf{D} = \epsilon\epsilon_0\mathbf{E}. \quad (7)$$

При помещении в однородную изотропную среду с напряженностью электрического поля  $\mathbf{E}$  некоторого тела с нулевым зарядом и электрическим дипольным моментом, но отличающейся диэлектрической проницаемостью, происходит изменение электрического поля вокруг области помещения этого тела. На достаточном удалении от тела это изменение электрического поля выглядит как поле точечного диполя с некоторым дипольным моментом  $\mathbf{d}$ . При не слишком сильных полях связь между  $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{d}$  является линейной и имеет вид

$$\mathbf{d} = \alpha\mathbf{E}, \quad (8)$$

где  $\alpha$  – поляризуемость тела, которая в случае сферически симметричного тела является скаляром.

Рассмотрим в однородной изотропной среде с относительной диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_e$  некоторую макроскопическую область объемом  $V_0$ . Пусть в среде имеется однородное электрическое поле с напряженностью  $E$ . В соответствии с формулами (6) и (7) дипольный момент этой области равен  $(\epsilon_e - 1)\epsilon_0 E V_0$ . Поместим в эту область  $M$  сферически симметричных наночастиц с поляризуемостями  $\alpha$ , выбрасывая замещаемый ими исходный диэлектрик. В пределе малой объемной

доли частиц в соответствии с формулой (8) они увеличат дипольный момент рассматриваемой области на величину  $\alpha ME$ , в результате чего он станет равным  $(\epsilon_c - 1)\epsilon_0 EV_0 + \alpha ME$ . В соответствии с формулами (6) и (7) отсюда следует, что относительная проницаемость полученного композита из исходного диэлектрика с внедренными в него частицами равна

$$\epsilon_{\text{eff}} = \epsilon_c + \alpha \epsilon_0^{-1} c, \quad (9)$$

где  $c = M/V_0$  – концентрация частиц в композите (в штуках на единицу объема). Этот результат также можно получить из формул Клаузиуса–Моссотти или Лорентца–Лоренца в пределе  $c \rightarrow 0$ .

*Показатель поглощения, сечение поглощения и коэффициент экстинкции*

Если среда без частиц не поглощает, то есть если  $\text{Im } \epsilon_c = 0$  и

$$\epsilon_c = n^2, \quad (10)$$

то в соответствии с формулой (9)  $\text{Im } \epsilon_{\text{eff}} = c \text{Im } \alpha / \epsilon_0$ . Подставляя этот результат в уравнение (5), получаем, что

$$a = \frac{2\pi c \text{Im } \alpha}{\lambda n \epsilon_0}. \quad (11)$$

Соотношение, аналогичное соотношению (4), можно записать через сечение поглощения:  $I(x) \propto \alpha e^{-\alpha x}$ . Сопоставляя эти соотношения, видим, что

$$\sigma = a/c. \quad (12)$$

Из сечения поглощения  $\sigma$  можно вычислить коэффициент экстинкции на длине волны  $\lambda$ :

$$\epsilon_\lambda = \sigma N_A / \ln 10, \quad (13)$$

где  $N_A$  – число Авогадро.

*Поляризуемость сферических наночастиц*

Для вычисления комплексной проницаемости раствора наночастиц по формуле (9) необходимо знать комплексную восприимчивость частиц. Поскольку наночастицы имеют размер много меньше длины волны в среде, то формулы для их поляризуемости можно вычислять для стационарных полей, а затем использовать их как комплексные (см. §10.1 в [12]). Нас интересует два практически важных частных случая: однородные сферические частицы и сферические частицы типа ядро/оболочка. В случае однородной сферической частицы имеем

$$\alpha = 3V \epsilon_0 \epsilon_c \frac{\epsilon_i - \epsilon_c}{\epsilon_i + 2\epsilon_c}, \quad (14)$$

где  $V$  – объем частицы, а  $\epsilon_i$  и  $\epsilon_c$  – относительные проницаемости частицы и среды соответственно (см. уравнение 3.10 в [12]). Поляризуемость сферической частицы типа ядро/оболочка равна

$$\alpha = 3V \epsilon_0 \epsilon_c \frac{(\epsilon_{\text{shell}} - \epsilon_c)(\epsilon_{\text{core}} + 2\epsilon_{\text{shell}}) + \left(\frac{r_{\text{core}}}{r_{\text{total}}}\right)^3 (2\epsilon_{\text{shell}} + \epsilon_c)(\epsilon_{\text{core}} - \epsilon_{\text{shell}})}{(\epsilon_{\text{shell}} + 2\epsilon_c)(\epsilon_{\text{core}} + 2\epsilon_{\text{shell}}) + 2\left(\frac{r_{\text{core}}}{r_{\text{total}}}\right)^3 (\epsilon_{\text{shell}} - \epsilon_c)(\epsilon_{\text{core}} - \epsilon_{\text{shell}})}, \quad (15)$$

где  $\epsilon_c$ ,  $\epsilon_{\text{shell}}$ ,  $\epsilon_{\text{core}}$ , – относительные проницаемости среды, оболочки и ядра соответственно,  $r_{\text{total}}$  – полный радиус частицы,  $r_{\text{core}}$  – радиус ядра частицы,  $V$  – объем всей частицы (см. уравнение 4.33 в [12], уравнение 4 в [13] или §6.34 в [14]).

*Коэффициент экстинкции однородной сферической наночастицы*

Положив в формуле (14)  $\epsilon_i = \epsilon'_{\text{core}} + i\epsilon''_{\text{core}}$ , где  $\epsilon'_{\text{core}}$  и  $\epsilon''_{\text{core}}$  – действительные числа, получим:

$$\text{Im } \alpha = 9V \epsilon_0 \epsilon_c^2 \frac{\epsilon''_{\text{core}}}{\left(\epsilon'_{\text{core}} + 2\epsilon_c\right)^2 + \left(\epsilon''_{\text{core}}\right)^2}. \quad (16)$$

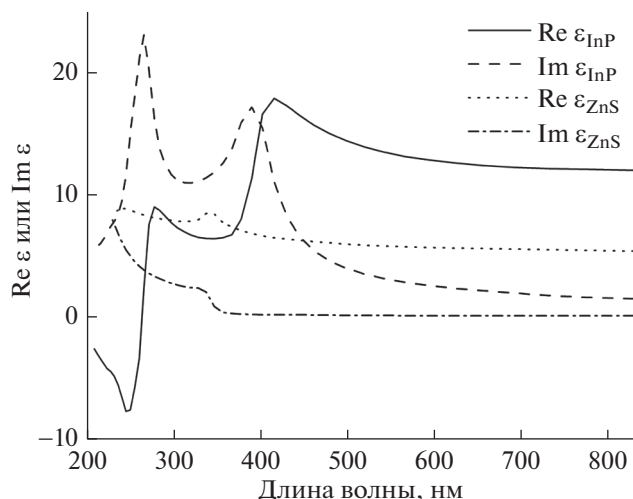
Для однородной сферической наночастицы диаметром  $d$  из уравнений (10)–(13), (16) и  $V = \pi d^3/6$  находим, что

$$\epsilon_\lambda = \frac{3\pi^2 d^3 n^3 N_A}{\lambda \ln 10} \frac{\epsilon''_{\text{core}}}{\left(\epsilon'_{\text{core}} + 2n^2\right)^2 + \left(\epsilon''_{\text{core}}\right)^2}.$$

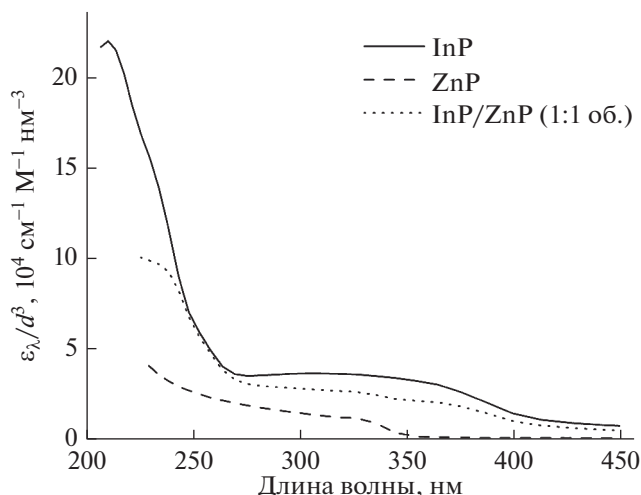
Из этого уравнения видно, что для заданной длины волны  $\lambda$  и растворителя отношение  $\epsilon_\lambda/d^3$  является константой. Значения этих констант для некоторых полупроводников можно найти в работе [5].

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ**

Перейдем к вычислению коэффициентов экстинкции однородных наночастиц InP, ZnS и наночастиц типа ядро/оболочка InP/ZnS. Для расчета



**Рис. 1.** Действительная и мнимая части комплексной диэлектрической проницаемости фосфида индия [15] и сульфида цинка [16].



**Рис. 2.** Расчетное отношение коэффициента экстинкции сферических наночастиц в хлороформе к кубу их диаметра как функция длины волны для InP, ZnS и InP/ZnS. Для наночастиц InP/ZnS объем ядра InP равен объему оболочки ZnS, а под диаметром  $d$  понимается внешний диаметр оболочки.

коэффициента экстинкции наночастиц необходимо подставить мнимую часть поляризуемости частиц в формулы (11)–(13). Для однородных сферических наночастиц мнимая часть поляризуемости дается формулой (16). Для частиц типа ядро/оболочка, положив в формуле (15)  $\epsilon_{shell} = \epsilon'_{shell} + i\epsilon''_{shell}$  и  $\epsilon_{core} = \epsilon'_{core} + i\epsilon''_{core}$ , можно получить, что

$$\text{Im } \alpha = 9V\epsilon_0\epsilon_c^2 \frac{9Bp\epsilon''_{core} + Aq\epsilon''_{shell} + 2Cpq\epsilon''_{shell}}{9BEp + ADq - 4CFpq}, \quad (17)$$

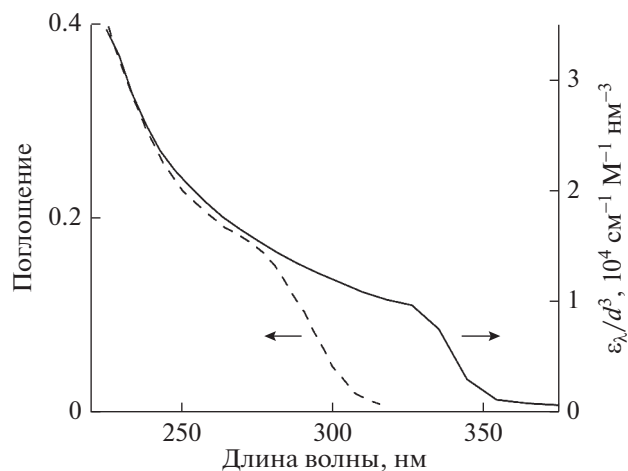
где

$$\begin{aligned} A &= \left(\epsilon'_{core} + 2\epsilon'_{shell}\right)^2 + \left(\epsilon''_{core} + 2\epsilon''_{shell}\right)^2, \\ B &= \left(\epsilon'_{shell}\right)^2 + \left(\epsilon''_{shell}\right)^2, \\ C &= \left(\epsilon''_{shell} - \epsilon''_{core}\right)^2 + \left(\epsilon'_{shell} - \epsilon'_{core}\right)^2, \\ D &= \left(\epsilon'_{shell} + 2\epsilon_c\right)^2 + \left(\epsilon''_{shell}\right)^2, \\ E &= \left(\epsilon'_{core} + 2\epsilon_c\right)^2 + \left(\epsilon''_{core}\right)^2, \\ F &= \left(\epsilon'_{shell} - \epsilon_c\right)^2 + \left(\epsilon''_{shell}\right)^2, \\ p &= r_{core}^3 / r_{total}^3, \\ q &= 1 - p. \end{aligned}$$

Необходимые для расчетов комплексные диэлектрические проницаемости фосфида индия и сульфида цинка (рис. 1) возьмем из работ [15, 16]. В

качестве растворителя выберем хлороформ при 20°C, взяв показатель преломления из работы [17]. Поскольку коэффициент экстинкции наночастицы заданного состава ( $\epsilon_\lambda$ ) пропорционален кубу ее диаметра ( $d^3$ ), то будем вычислять не сам коэффициент экстинкции, а величину  $\epsilon_\lambda/d^3$ . Результаты расчетов показаны на рис. 2. Видно, что коэффициент экстинкции для наночастиц типа ядро/оболочка является промежуточным между коэффициентами экстинкции наночастиц из одного полупроводника, а форма спектра несет информацию о соотношении между объемами ядра и оболочки.

Полученные теоретические значения отношения  $\epsilon_\lambda/d^3$  интересно сопоставить с экспериментальными данными. Из литературы [18] для наночастиц InP в гексане можно оценить, что при 350 нм эта величина равна  $3.8 \times 10^4 \text{ см}^{-1} \text{ М}^{-1} \text{ нм}^{-3}$ . Расчет же в этом случае дает  $2.9 \times 10^4 \text{ см}^{-1} \text{ М}^{-1} \text{ нм}^{-3}$  (при расчете использовались данные по показателю преломления гексана при 22°C из работы [19]). Такое расхождение вполне ожидаемо, поскольку обе величины могут быть неточными в силу ряда причин. Экспериментальное значение может быть неточным, как минимум, из-за того, что наночастицы фосфида индия склонны к окислению [20] и поэтому их состав может отличаться от предполагаемого. Расчетное значение может быть неточным из-за того, что комплексная диэлектрическая проницаемость полагалась скаляром, в то время как в действительности она является тензором. Кроме того, расхождение может возникать из-за



**Рис. 3.** Сравнение расчетного спектра поглощения наночастиц ZnS в воде (сплошная кривая) с экспериментальным спектром водного раствора наночастиц ZnS диаметром 2–3 нм (штриховая кривая) [24].

игнорирования наличия на поверхности наночастицы лигандной оболочки, которая эффективно имеет коэффициент преломления, немного отличающийся от коэффициента преломления растворителя.

Относительно проведенных вычислений необходимо сделать два замечания. Во-первых, расчетный коэффициент экстинкции немного зависит от показателя преломления среды  $n$ . Например, для InP при 350 нм с изменением  $n$  от 1.34 до 1.74 величина  $\epsilon_{\lambda}/d^3$  возрастает в 1.8 раза. Значение 1.34 примерно соответствует показателю преломления воды [21], а значение 1.74 – показателю преломления диодометана [22, 23]. Показатели преломления большинства распространенных растворителей лежат между этими значениями. Расчеты показывают, что для InP в интервале от 1.34 до 1.74 с относительной погрешностью не выше 0.7% справедлива линейная аппроксимация  $\epsilon_{\lambda}/d^3 = (5.19n - 4.35) \times 10^4 \text{ см}^{-1} \text{ М}^{-1} \text{ нм}^{-3}$ . Во-вторых, подчеркнем, что рассматриваемый метод расчета коэффициента экстинкции справедлив только для коротковолновой части спектра, где можно пренебречь квантоворазмерным эффектом. В качестве примера на рис. 3 приведено сравнение расчетного спектра поглощения наночастиц ZnS в воде с экспериментальным спектром поглощения водного раствора этих наночастиц диаметром 2–3 нм [24]: видно существенное расхождение в области края поглощения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе известных комплексных проницаемостей массивных полупроводников проведены

расчеты коэффициентов экстинкции наночастиц InP, ZnS и InP/ZnS в коротковолновой области спектра, где можно пренебречь квантово-размерным эффектом. Для фосфида индия расхождение с литературными экспериментальными данными составило ~30%. Для наночастиц InP/ZnS расчет показал зависимость формы спектра поглощения от соотношения между объемами ядра InP и оболочки ZnS, что может быть использовано для экспериментального определения толщины оболочки. Для мнимой части поляризуемости частиц типа ядро/оболочка получена формула (17), удобная для непосредственных вычислений в действительных числах.

## ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа поддержана Российским научным фондом (проект № 21-73-20245).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rossetti R., Hull R., Gibson J.M., Brus L.E. // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. P. 552.
2. Leatherdale C.A., Woo W.-K., Mikulec F.V., Bawendi M.G. // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P. 7619.
3. Čapek R.K., Moreels I., Lambert K., De Muynck D., Zhao Q., Van Tomme A., Vanhaecke F., Hens Z. // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 6371.
4. Moreels I., Lambert K., Smeets D., De Muynck D., Nollet T., Martins J.C., Vanhaecke F., Vantomme A., Delerue C., Allan G., Hens Z. // ACS Nano. 2009. V. 3. P. 3023.
5. Hens Z., Moreels I. // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. P. 10406.
6. Moreels I., Lambert K., De Muynck D., Vanhaecke F., Poelman D., Martins J.C., Allan G., Hens Z. // Chem. Mater. 2007. V. 19. P. 6101.
7. De Geyter B., Hens Z. // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 97. 161908.
8. Kamal J.S., Omari A., Van Hoecke K., Zhao Q., Vantomme A., Vanhaecke F., Čapek R.K., Hens Z. // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. P. 5049.
9. Justo Yo., Geiregat P., Hoecke K.V., Vanhaecke F., De Mello Donega C., Hens Z. // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. P. 20171.
10. Chandrasekaran V., Tessier M.D., Dupont D., Geiregat P., Hens Z., Brainis E. // Nano Lett. 2017, V. 17. P. 6104.
11. Böttcher C.J.B., Bordewijk P. Theory of electric polarization. Vol. II. Dielectrics in the time-dependent fields. 3rd impression. Elsevier, 1996.
12. Sihvola A. Electromagnetic mixing formulas and applications. London: The Institution of Engineering and Technology, 1999.
13. Neeves A.E., Birnboim M.H. // J. Opt. Soc. Am. B. 1989. V. 6. P. 787.
14. van de Hulst H.C. Light scattering by small particles. New York: Dover Publications, Inc., 1981.
15. Aspnes D.E., Studna A.A. // Phys. Rev. B. 1983. V. 27. P. 985.

16. *Ozaki S., Adachi S.* Optical Constants of Cubic ZnS // Jpn. J. Appl. Phys. 1993. V. 32. P. 5008.
17. *Samoc A.* // J. Appl. Phys. 2003. V. 94. P. 6167.
18. *Talpin D.V., Gaponik N., Borchert H., Rogach A.L., Haase M., Weller H.* // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P. 12659.
19. *Kozma I.Z., Krok P., Riedle E.* // J. Opt. Soc. Am. B. 2005. V. 22. P. 1479.
20. *Tessier M.D., Baquero E.A., Dupont D., Grigel V., Bladt E., Bals S., Coppel Y., Hens Z., Nayral C., Delpech F.* // Chem. Mater. 2018. V. 30. P. 6877.
21. *Hale G.M., Querry M.R.* // Appl. Optics. 1973. V. 12. P. 555.
22. *West C.D.* // Am. Mineral. 1936. V. 21. P. 245.
23. *Kerstein R.Th.* // Opt. Commun. 1975. V. 13. P. 327.
24. *Henglein A., Gutiérrez M.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1983. V. 87. P. 852.