



ОПТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОКОЛЛОИДАХ

С.Карпов, д.ф.-м.н.,
Институт физики им. Л.В.Киренского СО РАН, Красноярск, karpov@iph.krasn.ru

Коллоидные системы – яркий пример того, как фрагментирование вещества до частиц нанометровых размеров приводит к появлению у него качественно новых физических свойств. Появление интенсивной окраски зольей благородных металлов и причины ее резкой изменчивости постоянно находятся в поле зрения как коллоидной химии, так и оптики зольей. Какова природа резонансного оптического поглощения металлических наночастиц? Со времен классических трактатов Фарадея, посвященных свойствам зольей металлов, и до наших дней эти вопросы еще не получили статуса окончательно решенных.

Цвет зольей благородных металлов, с одной стороны, обуславливается истинным поглощением света частицами, с другой – на него влияет и рассеяние света. Для низкоконтрастированных зольей последний фактор играет незначительную роль, однако в них также наблюдаются все основные закономерности, связанные с резкими изменениями окраски [1-3]. Действительно, какова природа резонансного оптического поглощения металлических наночастиц? Коллоидные системы являются ярким примером того, как фрагментирование вещества до размеров нанометровых частиц приводит к появлению у него качественно новых физических свойств. Наиболее ярким примером кардинального изменения свойств вещества в условиях уменьшения размеров образцов является изменение оптических характеристик малых металлических частиц. Характеристики частиц могут очень сильно отклоняться от поведения материала, из которого они состоят. Такие частицы способны поглощать электромагнитное излучение в тех спектральных диапазонах, где микрообразцы того же самого вещества вообще не поглощают излучения. Именно эти особенности являются причиной появления уникальной цветовой гаммы у коллоидного серебра в жидкостях или диэлектрических матрицах при полном отсутствии цветовых оттенков у макрообразцов. Аналогичные свойства обнаруживаются

и у коллоидов золота, и у некоторых других благородных металлов.

Подобные эффекты с участием малых частиц являются объектом активных исследований и находят многочисленные применения как в научных, так и в практических целях. Спектры поглощения малых металлических частиц в большинстве случаев характеризуются важной отличительной особенностью – интенсивной полосой, лежащей в УФ- или видимом диапазоне спектра, отсутствующей у макрообразцов. Происхождение этой полосы связано с коллективным движением электронов частицы в поле электромагнитной волны, ограниченном поверхностью. Это выражается в появлении так называемого поверхностного плазмонного резонанса. Природа плазмонного поглощения связана с тем, что под действием электрического поля падающей электромагнитной волны электроны проводимости в малой частице смещаются относительно положительно заряженного ионного остова (рис.1). Это смещение носит коллективный характер, при котором движение электронов оказывается согласованным по фазе. Однако коллективным движение электронов становится лишь в отсутствие затухания – в том случае, если средняя длина свободного пробега электронов в металле превышает размер частицы. Поскольку в электрическом поле электроны проводимости в малой

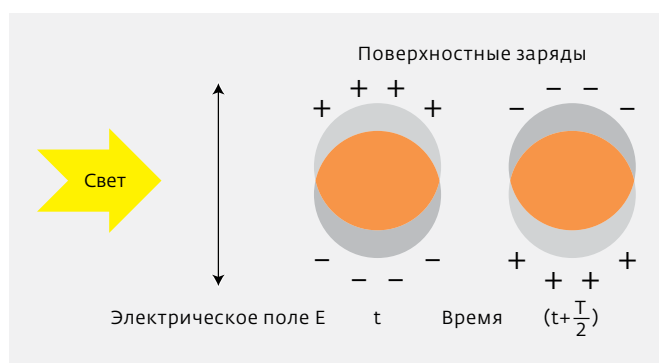


Рис. 1. Распределение зарядов на поверхности малой металлической частицы в электрическом поле световой волны в разные моменты времени (T – период колебаний)

частице стремятся сконцентрироваться вблизи ее поверхности, то такая поверхностная волна электронной плотности перераспределяется с одного полюса частицы на другой с частотой внешнего поля (см.рис.1).

Если **качественно** описывать коллективное движение электронов в частице под действием

периодической вынуждающей силы в рамках осцилляторной модели Лорентца, то мы приходим к выводу о наличии собственной, резонансной частоты таких коллективных колебаний электронов в частице. Резонансная частота $\omega_{pl} = \sqrt{K_t / m_e}$ определяется эффективной массой электронов m_e и коэффициентом упругости K_t , характеризующим связь электронов проводимости с ионным остовом.

Одиночные сферические Ag-частицы имеют резонансную полосу поглощения на длине волны возбуждения поверхностных плазмонов – $\lambda_{pl} \approx 400$ нм (при диэлектрической проницаемости окружающей среды $\epsilon_h = 1,78$ в случае воды) – см. кривые на рис.2а. Отметим важное преимущество серебра перед другими металлами – его плазмонный резонанс изолирован и лежит в стороне от полосы межзонного поглощения ($\lambda < 340$ нм). Это позволяет использовать Ag-коллоиды в качестве удобной модельной среды и выявлять с их помощью основные спектральные закономерности, сопровождающие структурообразование в коллоидных системах.

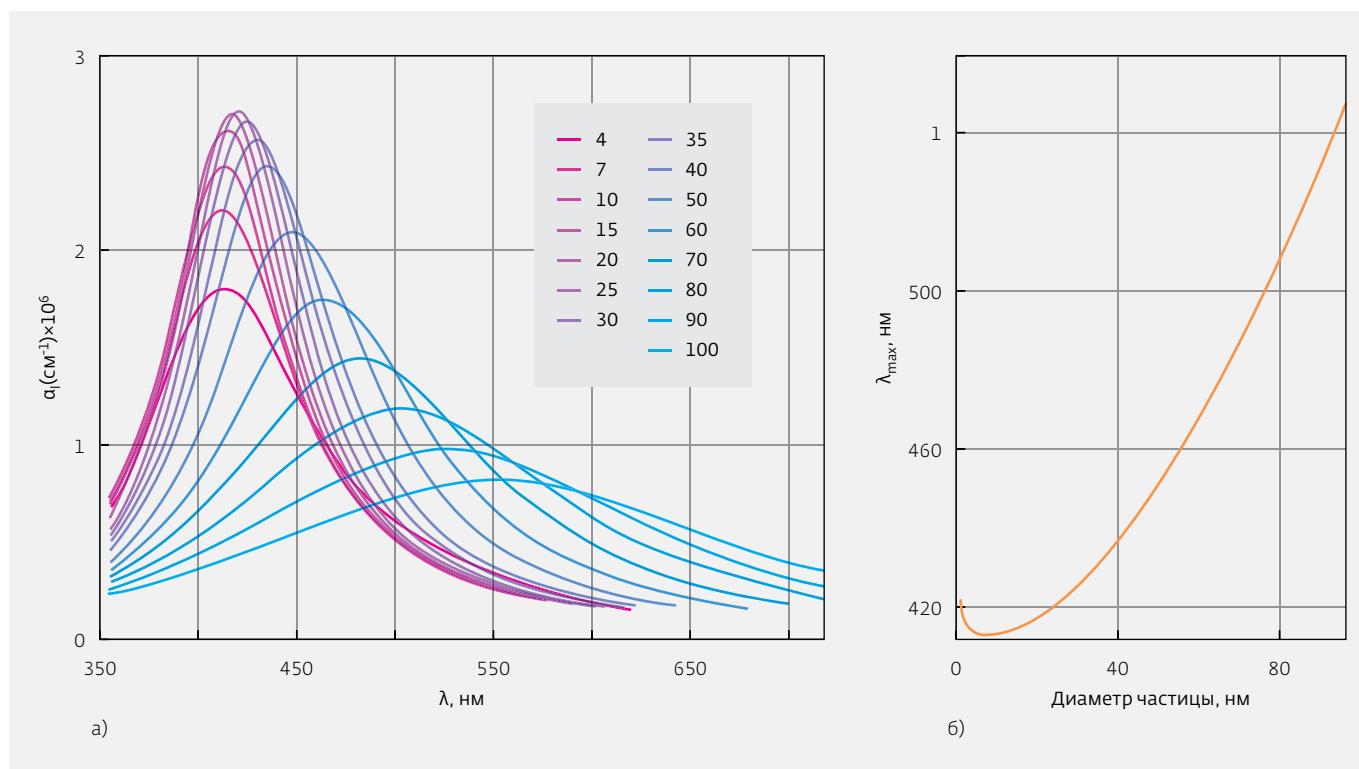


Рис.2. Зависимость положения максимума спектра экстинкции монодисперсного Ag-золя от размера частиц в нанометрах

Наиболее распространенная точка зрения на проблему цветовой изменчивости коллоидных систем с момента появления известной работы Ми [4] (см. также [2]) была основана на идее спектральной селективности рассеяния и поглощения, которая определяется размером частиц. Согласно этой идее, изменение спектров экстинкции коллоидов благородных металлов связано с зависимостью положения максимума полосы поглощения (или рассеяния) от размера частиц. Появление же в спектре поглощения длинноволнового крыла является результатом произвольного увеличения первоначальных размеров частиц, находящихся в коллоиде.

Пример расчетов с помощью теории Ми спектров экстинкции для сферических частиц серебра определенного диаметра с учетом первого порядка электрической компоненты парциальных волн, описывающих рассеянное электромагнитное поле, приведен на рис.3а (цифры над каждой кривой означают диаметр частиц в нанометрах), расчет выполнен в [5]. На рис.3б показана зависимость положения спектрального максимума полосы экстинкции от размера частиц. Как видно из рисунка, в диапазоне наиболее характерных значений

размеров (5–30 нм) эта зависимость выражена слабо.

Ограничения, накладываемые на рассмотрение эффекта эволюции спектров экстинкции коллоидов вследствие изменения размеров частиц, сводились, главным образом, к условию сохранения частицами сферической формы. Классическая теория Ми чаще всего привлекалась для интерпретации спектров экстинкции золь металлов (напр., [5, 6]), однако в этом случае основная трудность состояла в том, что достижение относительного соответствия расчетных и экспериментальных данных требовало существования в золе частиц, попадающих в слишком широкий диапазон размеров. При этом максимальный размер частиц должен существенно превышать характерные для типичных золь металлов значения (до 100 нм и более), при которых коллоидная система может потерять седиментационную устойчивость* (см. рис.2а).

* Седиментационная устойчивость – способность системы противостоять действию силы тяжести, является функцией размеров частиц дисперсной фазы, понижается с укрупнением коллоидных частиц. – Прим.ред.

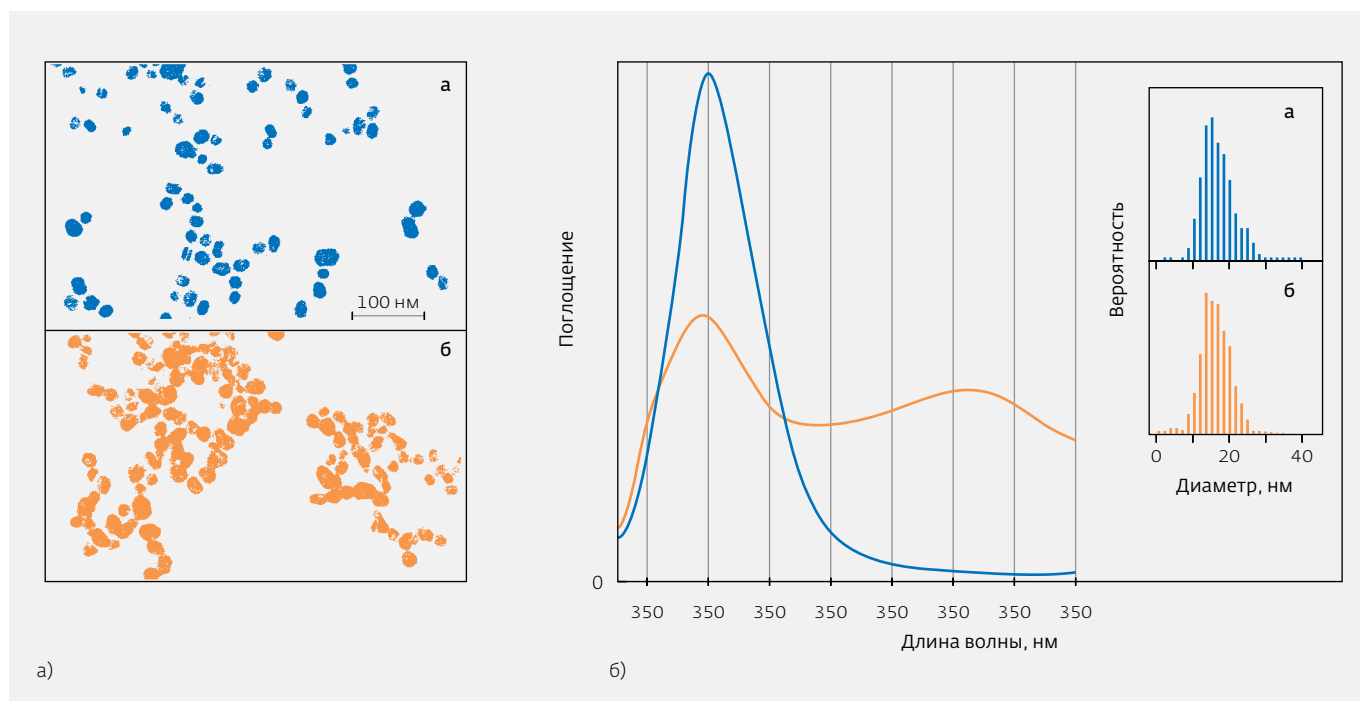


Рис.3. Взаимосвязь степени агрегации дисперсной фазы гидрозоля серебра и его спектров плазмонного поглощения: а) микро-изображения дисперсной фазы на разных этапах агрегации; б) соответствующие им спектры плазмонного поглощения. На врезке – функции распределения частиц по размерам [7]

СТЕПЕНЬ АГРЕГАЦИИ КОЛЛОИДНОЙ СИСТЕМЫ И СПЕКТРЫ ЭКСТИНКЦИИ. МОДЕЛИ И МЕТОДЫ РАСЧЕТА СПЕКТРОВ ЭКСТИНКЦИИ

Разногласия с интерпретациями спектров экстинкции гидрозолей, которые базируются на теории Ми, обнаружались, в частности, и в наших наблюдениях. Когда мы наблюдали за изменением этих спектров у нескольких типов гидрозолей серебра, содержащих сферические частицы с диаметром порядка 5–25 нм, то заметили, что в одном из них размеры частиц изменялись, в другом – сохранялись стабильными [3]. Несмотря на это, в обоих случаях спектральные изменения в гидрозолях носили сходный характер. На те же противоречия обращают внимание авторы работы [7]. Они целенаправленно контролировали с помощью электронного микроскопа статистическую функцию распределения частиц по размерам в гидрозолях золота и серебра в процессе резкого уширения спектров поглощения. Авторы показали, что в этом процессе функция распределения частиц по размерам, ограниченная диапазоном размеров 5–25 нм, практически не изменяется (см. рис.2). То есть и в данной работе роль фактора изменения размера

частиц в исследованном диапазоне признана несущественной.

Подробный обзор работ по вопросу размерной зависимости частоты резонансного поглощения металлических наночастиц можно найти, в частности, в [1, 8]. Авторы этих обзоров отмечали взаимную противоречивость многих теоретических и экспериментальных результатов. Это подтверждает отсутствие адекватных теорий.

На фоне накопившихся противоречий был предпринят новый подход к описанию оптических свойств коллоидных систем [9–12]. В этих работах изложены основы метода связанных диполей (СД) в различных его вариантах. Метод СД базируется на учете фактора электродинамического взаимодействия частиц, входящих в состав коллоидных агрегатов. В соответствии с этой теорией, основной причиной уширения спектров золей является агрегация частиц. Как уже упоминалось, к точно такому же закономерному выводу о роли агрегации уже более полувека назад приходили авторы многих работ. Эта же точка зрения разделяется и авторами вышеупомянутой работы [7], и лишь отсутствие теоретической базы не позволило им обоснованно подойти к объяснению полученных результатов.



В [11,12], в частности, подтверждено, что в спектрах любых частиц, входящих в состав коллоидных агрегатов, обнаруживаются признаки сильного влияния соседних частиц. Это приводит к существенному сдвигу частоты собственных плазмонных резонансов частиц (ω_{pl}). Причина сдвигов резонансных частот, как уже отмечалось, связана с диполь-дипольным (а в общем случае с мультипольным) взаимодействием частиц (при доминирующем влиянии ближайшей частицы). При этом оптические дипольные возбуждения в агрегатах локализуются в отдельных частицах, а разные участки агрегата (разные частицы) поглощают свет независимо. Данная особенность лежит в основе эффекта оптической памяти неупорядоченных плазмонно-резонансных коллоидных структур.

Известно, что коагуляция частиц в коллоидах сопровождается образованием неупорядоченных коллоидных структур фрактального типа, в которые объединяется в процессе эволюции золь большинство первоначально

изолированных частиц. Это происходит под действием вандерваальсова притяжения, а также противостоящих ему сил упругости деформируемых полимерных адсорбционных слоев частиц, а также электростатических сил, возникающих при перекрытии двойных электрических слоев частиц [13]. Причем эти взаимодействия проявляются в условиях действия диссипативных сил вязкого и касательного трения, а также случайной гидродинамической силы.

В упрощенном приближении метода СД (с учетом влияния лишь ближайших соседних частиц), позволяющем объяснить суть основной идеи наиболее наглядно, величина частотного сдвига собственного резонанса i -й частицы под влиянием частицы j составляет $\Delta\omega_{pl} \propto r_{ij}^{-3}$, где r_{ij} – расстояния между геометрическими центрами частиц. Именно расстояния между частицами являются одним из критически важных параметров.

Можно показать, что наблюдаемые особенности спектров экстинкции коллоидов серебра, так

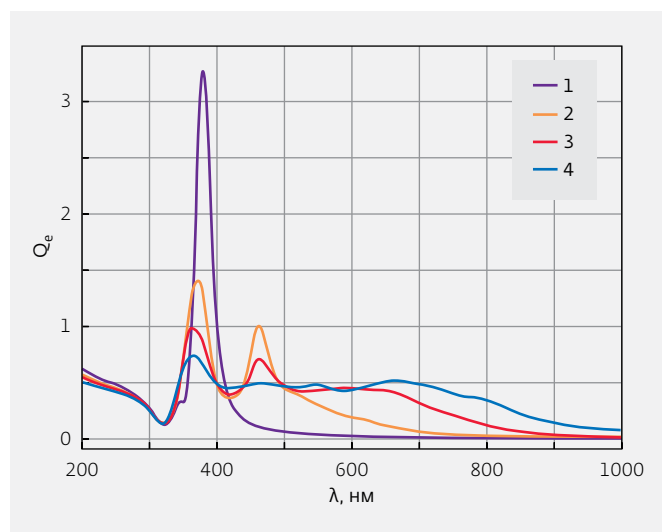


Рис.4. Спектры плазмонного поглощения ансамбля ($N=500$) коагулирующих в объеме Ag-частиц диаметром 12 нм, межчастичный зазор 0,6 нм; кривые 1–4 соответствуют эволюции спектра в процессе объединения частиц в один агрегат (этапы 1–4, рис.5)

же как и причины формирования их длинноволнового крыла, находят объяснение на основе метода СД.

ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ МЕТОДА РАСЧЕТА СПЕКТРОВ ЭКСТИНКЦИИ АГРЕГАТОВ НАНОЧАСТИЦ

К числу непрямых методов контроля процесса агрегации коллоидных систем можно отнести наблюдение эволюции их спектров экстинкции. Приведем основные уравнения метода СД, позволяющие установить взаимосвязь между спектрами экстинкции и процессом агрегации [11].

При расчетах спектров экстинкции учитывается структура агрегата, состоящего из частиц, а также взаимодействие между ними, что достаточно адекватно описывается в рамках метода СД для набора из N поляризуемых внешним полем частиц.

В данном методе рассматривается взаимодействие плоской электромагнитной волны $\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}^{(0)} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r} - i\omega t)$ с агрегатом из N сферических наночастиц, расположенных в точках $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$ и взаимодействующих друг с другом и внешним полем через поля, создаваемые дипольными моментами. Светоиндуцированные дипольные моменты, наводимые на частицах, имеют вид $\vec{d}_i = \chi_0 \vec{E}_i$, где \vec{E}_i – локальное поле, действующее на частицу

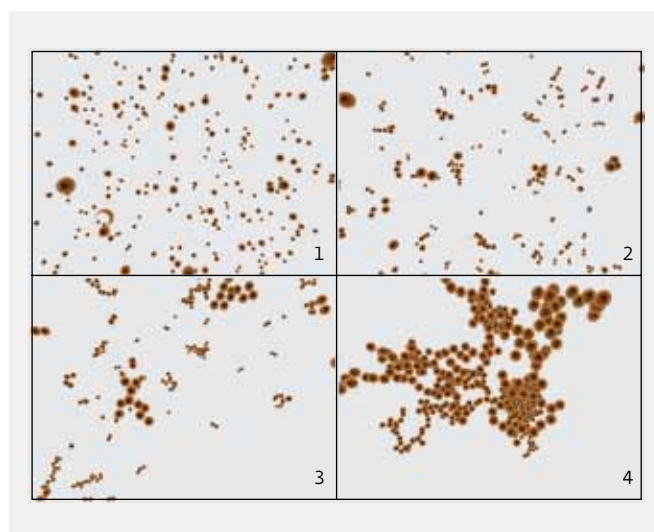


Рис.5. Этапы агрегации ансамбля частиц, рассчитанные методом молекулярной динамики

с изотропной поляризуемостью χ_0 . Размеры частиц предполагаются много меньше длины волны излучения.

Выражение для дипольной поляризуемости сферической частицы радиуса R_i с учетом самодействия осциллирующего диполя имеет вид

$$\chi_0 = R_i^3 \frac{\epsilon(R_i) - \epsilon_h}{\epsilon(R_i) + 2\epsilon_h - i(2/3)(k \cdot R_i)^3 [\epsilon(R_i) - \epsilon_h]},$$

где $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$ – диэлектрическая проницаемость материала частицы, ϵ_h – диэлектрическая проницаемость окружающей среды, k – волновое число. Зависящая от размера металлической частицы диэлектрическая проницаемость $\epsilon(R_i)$ модифицируется в соответствии с выражением

$$\epsilon(R_i) = \epsilon_{\text{tab}} + \omega_p^2 / [\omega(\omega + i\gamma_{\text{bulk}})] - \omega_p^2 / [\omega(\omega + i\gamma(R_i))],$$

где ϵ_{tab} – табулированные данные по спектральной зависимости диэлектрической проницаемости макрообразца металла, ω_p – плазменная частота металла, γ_{bulk} – константа релаксации для макрообразца, значение которой определяется рассеянием электронов на дефектах кристаллической решетки, на фононах и электронах. При значениях диаметра частиц $2R_i$ менее 10 нм однородная ширина спектра поверхностного плазмона $\gamma(R_i)$ начинает возрастать относительно γ_{bulk} вследствие релаксационных эффектов на границах частицы и появления

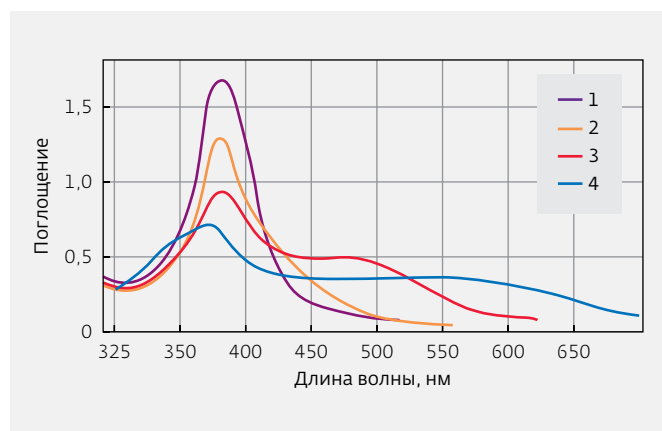


Рис.6. Изменение спектра поглощения гидрозоля серебра с увеличением степени агрегации (экспериментальные данные)

дискретного спектра электронных состояний. В простейшем случае для оценки этих эффектов можно воспользоваться следующим выражением для константы релаксации:

$$\gamma(R_i) = \gamma_{\text{bulk}} + A \frac{v_F}{R_i},$$

где v_F – скорость электронов у поверхности Ферми. Значение константы A лежит в диапазоне 0,7 – 1, и чаще всего в расчетах ее принимают равной 1.

Дипольный момент i -й частицы агрегата взаимодействует с внешним полем и с самосогласованным полем, создаваемым всеми другими (j -ми) частицами агрегата, подчиняясь уравнениям метода связанных диполей:

$$d_{i\alpha} = \chi_0 \left[E_{\alpha}^{(0)} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_i) + \sum_{j=1, j \neq i}^N G_{\alpha\beta}(\vec{r}_{ij}) d_{j\beta} \right]. \quad (1)$$

Здесь χ_0 – поляризуемость частиц, $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$, а также подразумевается суммирование по дважды повторяющимся греческим индексам.

Тензор межчастичного взаимодействия $G_{\alpha\beta}$ с учетом того, что размер агрегата наночастиц может превышать длину волны излучения, определяется выражением

$$G_{\alpha\beta}(\vec{r}) = k^3 \left(A(k\vec{r} + \delta_{\alpha\beta} + B(k\vec{r}) \frac{r_{\alpha} r_{\beta}}{r^2}) \right),$$

$$A(x) = (x^{-1} - 3ix^{-2} + 3x^{-3}) \exp(ix),$$

$$B(x) = (-x^{-1} - 3ix^{-2} + 3x^{-3}) \exp(ix),$$

где α и β означают декартовы компоненты вектора.

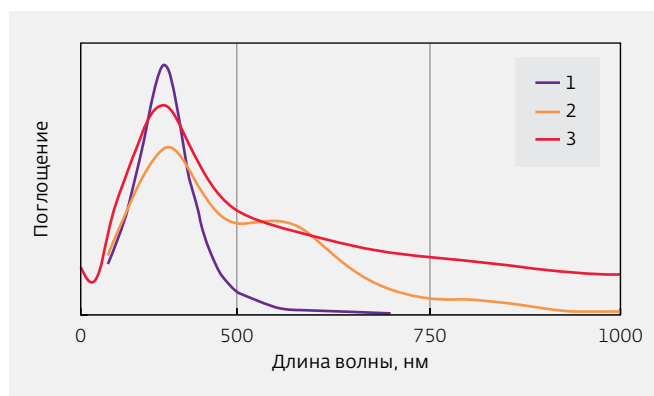


Рис.7. Спектры экстинкции гидрозолей серебра с полимерной (2) и электростатической (3) стабилизацией [3] (при начальной стадии агрегации (1) спектры совпадают)

3N-мерная система уравнений (1) представляет собой систему алгебраических уравнений относительно декартовых компонент векторов дипольных моментов. Решением этой системы является набор комплексных векторов $\vec{d}_i (1 \leq i \leq N)$, который может быть использован для расчета оптических характеристик агрегата наночастиц. Методы решения системы уравнений (1) описаны во многих работах, в частности, в [11, 12].

Для вычисления оптических сечений экстинкции, рассеяния и поглощения $\sigma_e, \sigma_s, \sigma_a$ важное значение имеет амплитуда рассеяния $f(\vec{k}')$ в направлении произвольного единичного вектора $\vec{k}' (|\vec{k}'| = |\vec{k}| = 2\pi/\lambda)$:

$$f(\vec{k}') = k^2 \sum_{i=1}^N [\vec{d}_i - (\vec{d}_i \cdot \vec{k}') \vec{k}' / k^2] \exp(-i\vec{k}' \cdot \vec{r}_i).$$

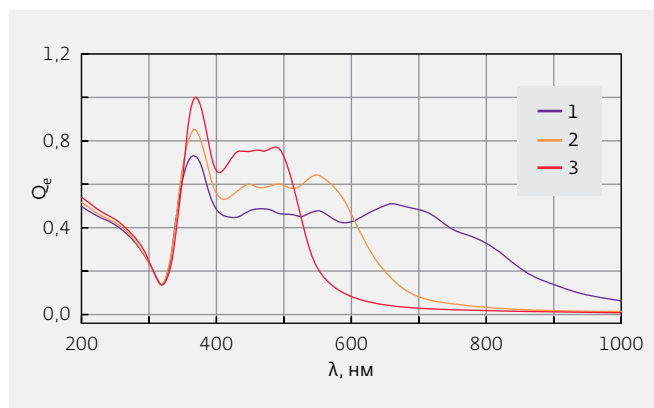


Рис.8. Зависимость спектров экстинкции одного и того же Ag-агрегата ($N=500$) от межчастичного зазора h : 1) $h=0,6$ нм; 2) $h=1,0$ нм; 3) $h=1,5$ нм



Для дифференциального сечения рассеяния имеет место соотношение

$$d\sigma_s / d\Omega = |f(\vec{k})|^2, \quad (2)$$

где $d\Omega$ – элемент телесного угла в направлении рассеяния. Полное сечение рассеяния при известной поляризуемости получается интегрированием (2):

$$\sigma_s = \int |f(\vec{k})|^2 d\Omega. \quad (3)$$

Производя интегрирование (2), получим выражения для сечений экстинкции и поглощения:

$$\sigma_e = (4\pi/k) \operatorname{Im} [f(\vec{k}) \cdot \vec{E}^{(0)*}] / |\vec{E}^{(0)}|^2 = (4\pi/k) \operatorname{Im} \sum_{i=1}^N \vec{d}_i \cdot \vec{E}^*(\vec{r}_i) / |E^{(0)}|^2, \quad (4)$$

$$\sigma_a = (4\pi/k) y_a \sum_{i=1}^N |\vec{d}_i|^2 / |\vec{E}^{(0)}|^2, \quad (5)$$

$$y_a = -\operatorname{Im} \left(\frac{1}{\chi_0} \right) - \frac{2k^3}{3} \geq 0,$$

для которых выполняется соотношение $\sigma_a = \sigma_e - \sigma_s$.

Эффективность экстинкции определяется выражением:

$$Q_e = \frac{\sigma_e}{N\pi R_i^2}.$$

Аналогичные выражения существуют для Q_a и Q_s .

Формулы (3-5) и система уравнений (1) являются основой численных расчетов спектров экстинкции агрегатов наночастиц.

Для демонстрации возможностей метода СД на рис.4 представлены расчеты спектров экстинкции коллоидной системы из плазмонно-резонансных

наночастиц серебра на различных этапах ее агрегации (рис.5), которая сопровождается уширением спектра плазмонного поглощения. На рис.6 представлены аналогичные экспериментальные спектры Ag-гидрозолей в процессе агрегации, на которых видна та же тенденция постепенного уширения спектра и качественное сходство кривых 1-4 (см.рис.4, 5). Обращает на себя внимание также и то, что величина уширения в рассчитанных зависимостях достигает экспериментальных значений лишь тогда, когда большинство частиц включены в агрегаты (см. рис.5).

На рис.7 кривые 2 и 3 описывают свойства различных типов гидрозолей – с протяженным полимерным адсорбционным слоем (2) и с тонким двойным электрическим слоем (3) при сходстве контуров поглощения в начальной стадии агрегации (кривая 1). В случае (3) спектр характеризуется монотонным затуханием с величиной межчастичных зазоров менее 0,5 нм. Цвет таких гидрозолей имеет серый оттенок. В длинноволновом крыле спектра полимерсодержащих гидрозолей появляется дополнительный максимум, положением которого определяется селективное поглощение золя и его цвет, который может приобретать все цвета радуги. Происхождение второго максимума связано с увеличением плотности плазмонных резонансов в этой области спектра, которая определяется типом локального окружения частиц и величиной межчастичных зазоров. Рис.8 иллюстрирует уширение спектров с уменьшением межчастичных зазоров из-за усиления взаимодействия соседних частиц.

Недостатком метода СД, игнорирующего взаимодействие на малых расстояниях высших мультиполей, является неадекватно малая в сравнении с экспериментальными данными (применительно к серебру) протяженность

длинноволнового крыла рассчитанного спектра плазмонного поглощения. Это, однако, компенсируется введением параметра перенормировки ($\xi = (R_i + R_j + h) / r_{ij}$, где h – межчастичный зазор), с помощью которого в расчеты на основе уравнений (1) закладываются меньшие в 1,3-1,7 раза межцентровые расстояния (r_{ij} / ξ), чем минимально допустимые, ограниченные условием геометрического касания сфер (значение коэффициента определяется по сходству результатов расчета с экспериментальными спектрами). В частности, спектры на рис.4 рассчитаны при $\xi = 1,3$. Однако данная процедура не компенсирует неадекватно низкую экстинкцию в области резонанса изолированной частицы (для серебра – около 400 нм).

Для преодоления этих разногласий с экспериментальными данными используется метод связанных мультиполей (СМ) [14]. Однако его практическая численная реализация ограничена

пока числом частиц в агрегатах $N = 100 - 200$ из-за недостаточной производительности современных компьютеров (рис.9б). Методом СД можно выполнять расчеты при значении N до 10000, что позволяет получать более сглаженную спектральную кривую (см. рис.9а). Помимо этого, для расчетов спектров экстинкции коллоидов используются и другие методы, в частности обобщенная теория Ми, метод Т-матриц, метод дискретных диполей.

Влияние полидисперсности частиц агрегированного коллоида на спектры экстинкции на примере серебра исследовано в работе [15]. В ней показано, что этот фактор может приводить как к сокращению протяженности длинноволнового крыла спектра, так и к его уширению в зависимости от числа частиц в агрегате.

Какие новые физические свойства приобретают нанокolloиды в результате агрегации частиц

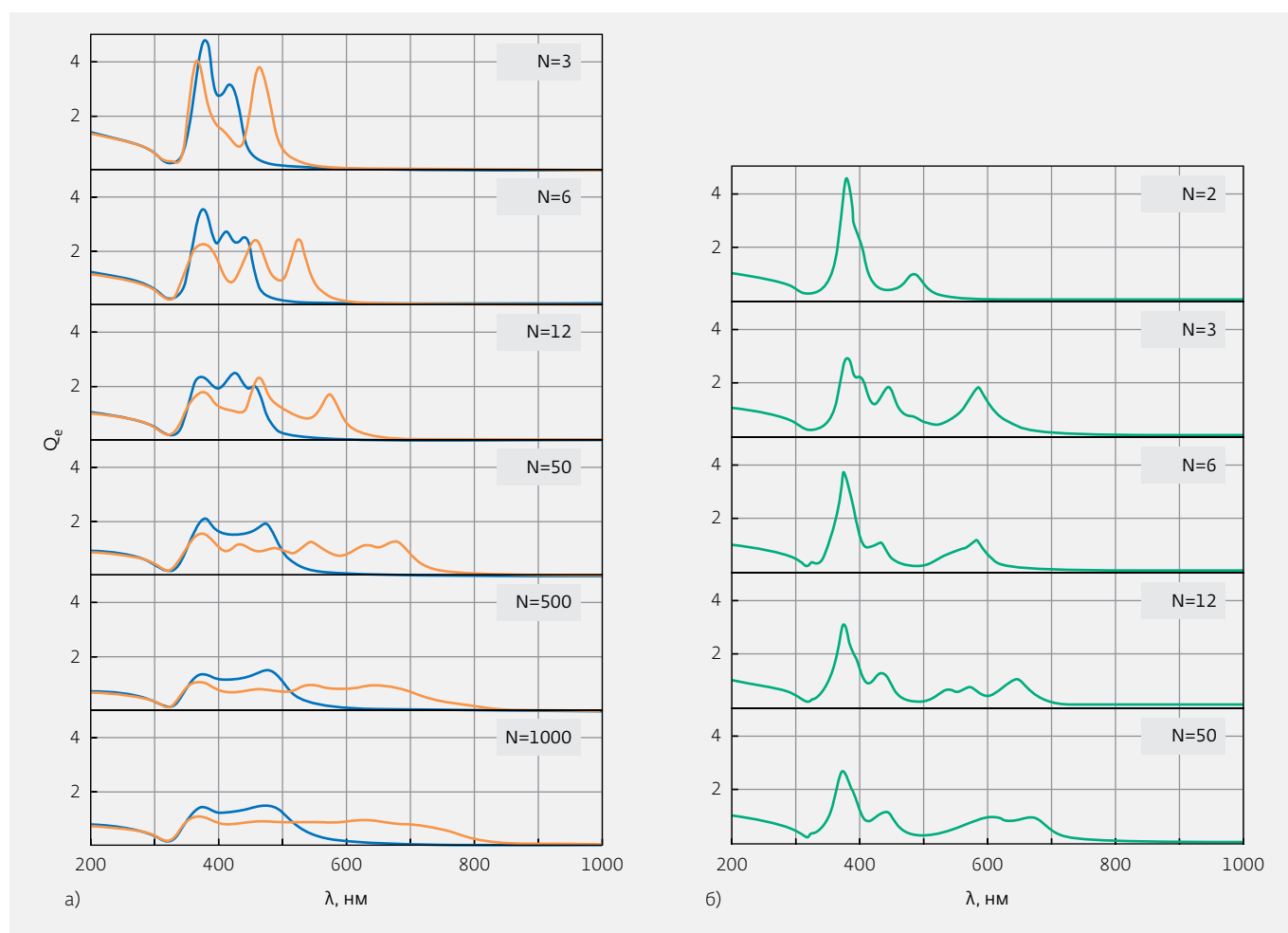


Рис.9. Расчеты изменения спектров экстинкции коллоидных Ag-агрегатов в зависимости от числа (N) входящих в них частиц: а) метод СД (сплошные кривые – расчет с коэффициентом $\xi = 1,3$; пунктирные – $\xi = 1$); б) метод СМ (число учтенных мультиполей $L = 40$, радиусы частиц 6 нм, межчастичный зазор 0,2 нм)



дисперсной фазы, например, способность проявлять эффект оптической памяти, мы обсудим в отдельной статье.

Исследования выполнялись при поддержке грантов: Президиума РАН №29 и №31, ОФН РАН Ш.9.5, ИП СО РАН №43, ИП СО РАН (и СФУ) №101.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Kreibig U., Vollmer M.** Optical Properties of Metal Clusters. – Berlin: Springer-Verlag, 1995.
2. **Борен К., Хафмен Д.** Поглощение и рассеяние света малыми частицами/ Пер. с англ. – М.: Мир, 1986.
3. **Карпов С.В., Слабко В.В.** Оптические и фотофизические свойства фрактально-структурированных золей металлов. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2003.
4. **Mie G.** – Ann. Phys., 1908, Bd.25, S.377.
5. **Skillman D.C., Berry C.R.** – JOSA, 1973, v.63, №6, p.707.
6. **Skillman D.C., Berry C.R.** – J. Chem. Phys., 1968, v.48, №7, p.3297.
7. **Heard S.M., Griezer F., Barrachlough C.G., Sanders J.V.** – J. Coll. Interf. Sci., 1983, v.93, №2, p.545.
8. **Нагаев Э.Л.** – УФН, 1992, т. 162, № 9, с. 49.
9. **Purcell E.M., Pennypacker C.R.** – Astrophys. J., 1973, v.186, № 2, с. 705.
10. **Шалаев В.М., Штокман М.И.** – ЖЭТФ, 1987, т.92, №2, с.509.
11. **Markel V.A., Shalaev V.M., Stechel E.V. et al.** – Phys. Rev. B., 1996-1, v.53, №5, p.2425.
12. **Маркель В.А., Муратов Л.С., Штокман М.И.** – ЖЭТФ, 1990, т.92, с.81.
13. **Карпов С.В., Исаев И.Л., Гаврилюк А.П. и др.** – Коллоидный журнал, 2009, т.71, №3, с. 314.
14. **Markel V.A., Pustovit V.N., Karpov S.V. et al.** – Phys. Rev. B, 2004, v.70, p. 054202.
15. **Ershov A.E., Isaev I.L., Semina P.N., Markel V.A., Karpov S.V.** – Phys. Rev. B., 2012, v. 85, p. 045421-1.