

УДК 541.6:541.49

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ
ФТАЛОЦИАНИНА МЕДИ И ЕГО ФТОРЗАМЕЩЕННОГО АНАЛОГА
МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ****Г.И. Семушкина¹, Л.Н. Мазалов^{1,3,4}, Т.В. Басова¹, Р.В. Гуляев²**¹*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск*

E-mail: spectroscopy@mail.ru

²*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*³*Новосибирский государственный университет*⁴*Новосибирский государственный технический университет**Статья поступила 22 августа 2012 г.**С доработки — 2 июля 2013 г.*

Проведено исследование электронного строения незамещенного и гексадекафторзамещенного фталоцианинов меди методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии. Изучены *L*-спектры поглощения атома меди и *K*-спектры поглощения атомов углерода, азота и фтора незамещенного и гексадекафторзамещенного фталоцианина меди. Сопоставление абсорбционных спектров в единой шкале энергий связи позволило оценить вклады АО всех атомов рассматриваемых соединений в нижние свободные молекулярные орбитали и определить порядок следования уровней, их энергии и наличие взаимодействия между отдельными атомами.

Ключевые слова: фталоцианины, рентгеновская абсорбционная спектроскопия, фотоэлектронная спектроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наблюдается повышенный интерес к органическим соединениям, которые могут служить альтернативой полупроводниковым материалам. В современной макромолекулярной электронике в качестве элементов схем широко используются тонкие пленки из органических материалов [1], в том числе и пленочные структуры, построенные из молекул металлофталоцианинов [2]. Фталоцианины переходных металлов находят применение в фотовольтаических ячейках солнечных элементов [3, 4], газовых сенсорах [5, 6], молекулярных транзисторах [7] и др. В частности, тонкие пленки соответствующих соединений используют в качестве органических светоизлучающих диодов (organic light emitting diodes — OLED) [8]. Типичный светодиод имеет слоевую структуру, в состав которой, помимо электродов, входит дырководящий слой, слой, блокирующий электроны, активный (эмитирующий) слой, слой, блокирующий дырки и электронопроводящий слой. Вещества дырководящего и электронопроводящего слоев должны обладать электронной и дырочной проводимостью, т.е. иметь строение энергетических уровней, сходное со строением зон в полупроводниках. В случае органических соединений соответствующая аналогия достигается выбором молекул с определенным строением высших занятых (ВЗМО) и низших свободных молекулярных орбиталей (НСМО). Энергетический интервал между уровнями НСМО и ВЗМО при этом будет определять оптические характеристики светоизлучающего молекулярного светодиода.

Фталоцианины переходных металлов являются синтетическими веществами, физические и химические свойства которых зависят от природы центрального атома металла (M), а также

Рис. 1. Структура молекулы металлофталоцианина $MPClR_{16}$ ($R = H, F$)

природы периферийных заместителей (R) в составе фталоцианинового лиганда (рис. 1). Важной особенностью фталоцианинов меди является изменение характера проводимости при введении заместителей (фтор) в фталоцианиновый лиганд. Так, $CuPcH_{16}$ обладает дырочной проводимостью, в то время как для $CuPcF_{16}$ характерна электронная проводимость [9]. Одной из причин изменения характера проводимости в ряду изучаемых пленочных материалов на основе фталоцианинов является изменение строения ВЗМО и НСМО комплексов при введении в бензольные кольца высокоотрицательных заместителей, приводящее к перераспределению электронной плотности, что, в свою очередь, приводит к изменению энергетического положения и атомного парциального состава соответствующих МО. В этой связи для оценки перспективности использования фталоцианинов переходных металлов с различными заместителями в качестве материалов для OLED актуальным является изучение энергетического спектра и строения ВЗМО и НСМО соответствующих соединений.

Ранее в [10] методами рентгеновской эмиссионной и рентгеноэлектронной спектроскопии было изучено строение ВЗМО рассматриваемых фталоцианиновых комплексов. В настоящей работе изучали энергетическое положение и парциальный атомный состав НСМО фталоцианина меди ($CuPcH_{16}$) и его фторзамещенного аналога ($CuPcF_{16}$) методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии.

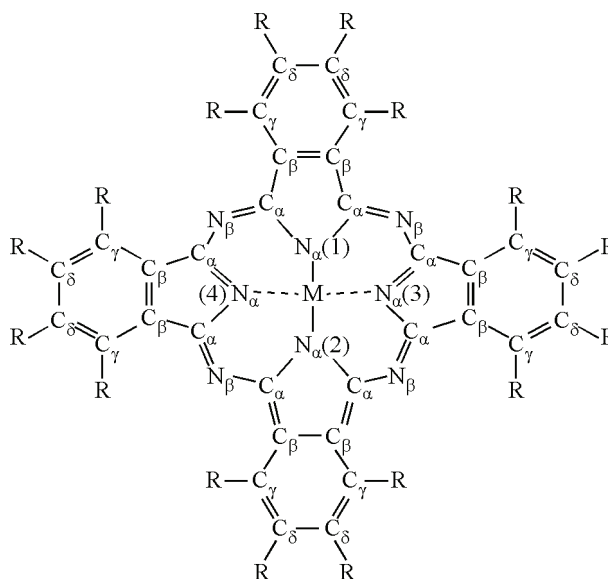
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгеновские спектры поглощения (L -спектр поглощения меди и K -спектры поглощения азота, углерода и фтора) исследуемых образцов были получены на российско-германском канале Берлинского центра синхротронного излучения (BESSY-II). Угол падения на образец пучка рентгеновского излучения, поляризованного в горизонтальной плоскости, составлял 56° . Спектральное разрешение $\sim 0,1$ эВ. Для регистрации рентгеновских спектров поглощения использовали метод полного квантового выхода рентгеновских фотоэлектронов. Спектральные данные были нормализованы к основному току фотоэлектронов от покрытой золотом сетки. Монохроматизация падающего излучения лучше, чем 80 мэВ. Остаточное давление газа в камере составляло 10^{-9} Торр.

Рентгеновский K -спектр поглощения меди гексадекафторзамещенного фталоцианина меди был получен на универсальном рентгеновском спектрометре УРС-2И [11]. В качестве кристалла-анализатора использовали кварц (плоскость 1340, $2d = 2,36013 \text{ \AA}$). Радиус изгиба кристалла — 1000 мм. Режим работы рентгеновской трубки: напряжение $U = 24$ кВ, ток $I = 20$ мА. Спектры регистрировались с помощью полупроводникового позиционного детектора фирмы ВМК—Оптоэлектроника [12]. Ошибка измерения энергетического положения K -края меди $\sim 0,2$ эВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Рентгеновские спектры поглощения дают информацию об энергетическом спектре и симметрии НСМО изучаемых соединений [13—15]. Исследуя рентгеновские абсорбционные спектры различных серий (K , L -серии), а также различных атомов, входящих в состав изучаемых



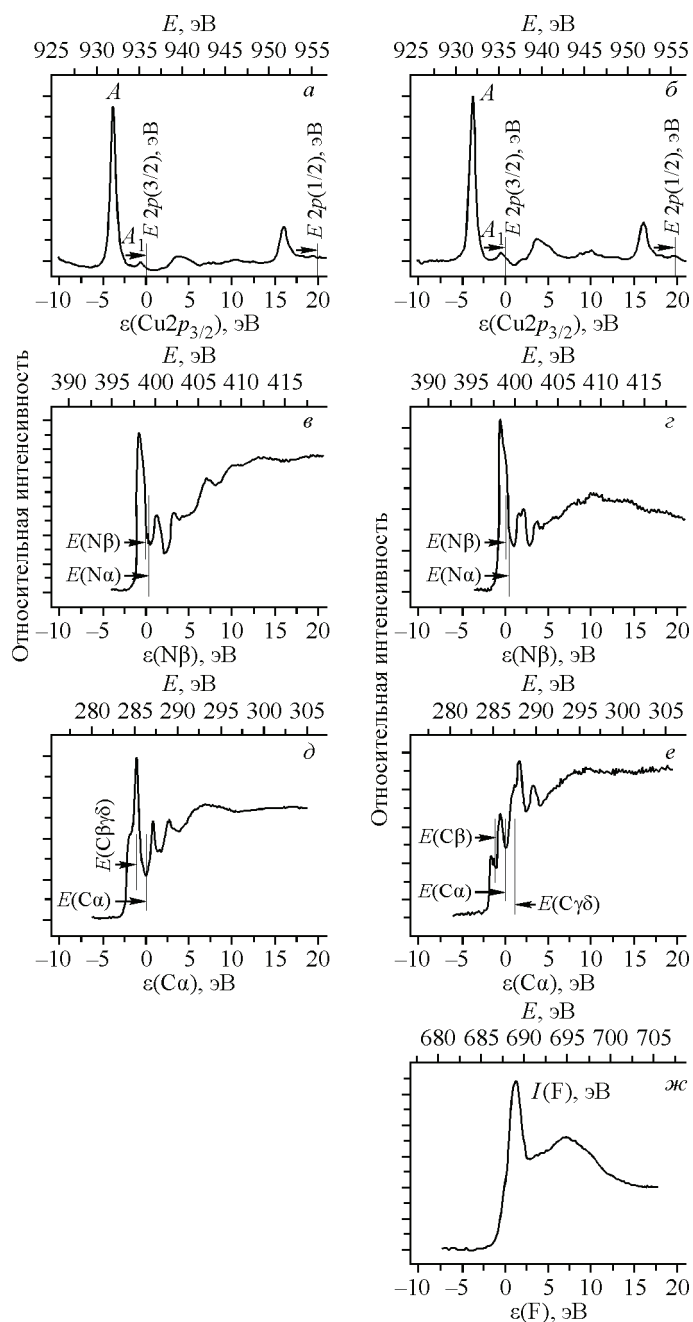


Рис. 2. Рентгеновские абсорбционные спектры CuPcN_{16} (L -край поглощения меди (a), K -край поглощения N (c), K -край поглощения C (d)) и рентгеновские абсорбционные спектры CuPcF_{16} (L -край поглощения Cu (b), K -край поглощения N (f), K -край поглощения C (e), K -край поглощения F ($ж$))

комплексов, можно получить сведения об участии валентных АО тех или иных атомов в построении НСМО.

В настоящей работе были изучены рентгеновские L -спектры поглощения ($2p$ — $3d$ -абсорбционные переходы) и K -спектры поглощения ($1s$ — $4p$ -абсорбционные переходы) атома меди и K -спектры поглощения ($1s$ — $2p$ -абсорбционный переход) атомов углерода, азота, фтора в комплексах CuPcN_{16} и CuPcF_{16} . Полученные спектры (рис. 2) изображены в единой шкале энергий связи. На соответствующих рисунках приведены также абсолютные энергии рентгеновских аб-

Энергии связи (эВ) внутренних уровней для фталоцианинов переходных металлов

Соединение	Энергия, эВ								
	C(1s)				N(1s)		M(3s)	M(2p)	F(1s)
	C α	C β	C γ	C δ	N α	N β			
CuPcH ₁₆	286,3	285,1			399,3	398,9	125,6	935,8	—
CuPcF ₁₆	286,4	285,1	287,5		399,3	398,9	125,3	935,8	687,8

сорбционных переходов ($E = h\nu$). Взаимная энергетическая привязка спектров к уровню вакуума осуществлялась с помощью рентгеновских фотоэлектронных спектров, позволяющих определить энергии связи внутренних уровней атомов ($2p_{3/2}$ (M), $1s$ (C), $1s$ (N), $1s$ (F)), входящих в состав комплексов (см. таблицу) [16].

На рис. 3 приведена схема рентгеновских и рентгеноэлектронных переходов для атома меди, а также атомов углерода, азота и фтора, входящих в состав изучаемых комплексов фталоцианинов. В связи с тем, что атомы азота и углерода в комплексах фталоцианинов находятся в неэквивалентных положениях (см. рис. 1), то каждой из группы неэквивалентных атомов будет отвечать соответствующая энергия связи $1s$ -уровня. Так, в рассматриваемых комплексах имеется четыре вида атомов углерода (C α , C β , C γ , C δ), а также два типа атомов азота (N α и N β). Энергии связи $1s$ -уровней соответствующих атомов приведены в таблице.

ВЗМО и НСМО изучаемых комплексов фталоцианинов меди построены с участием как АО центрального атома металла, так и АО атомов, входящих в его окружение. В общем случае соответствующие МО могут быть представлены в виде:

$$\Psi_i(\text{НСМО}) = \sum_k C_{ik} \Psi_k(\text{M}) + \sum_k C_{ik} \Psi_k(\text{C}\alpha) + \sum_k C_{ik} \Psi_k(\text{C}\beta) + \sum_k C_{ik} \Psi_k(\text{C}\gamma) + \sum_k C_{ik} \Psi_k(\text{C}\delta) + \sum_k C_{ik} \Psi_k(\text{N}\alpha) + \sum_k C_{ik} \Psi_k(\text{N}\beta) + \sum_k C_{ik} \Psi_k(\text{F}), \quad (1)$$

где индекс i относится к некоторой i -ой незанятой НСМО; индекс k — соответствует той или

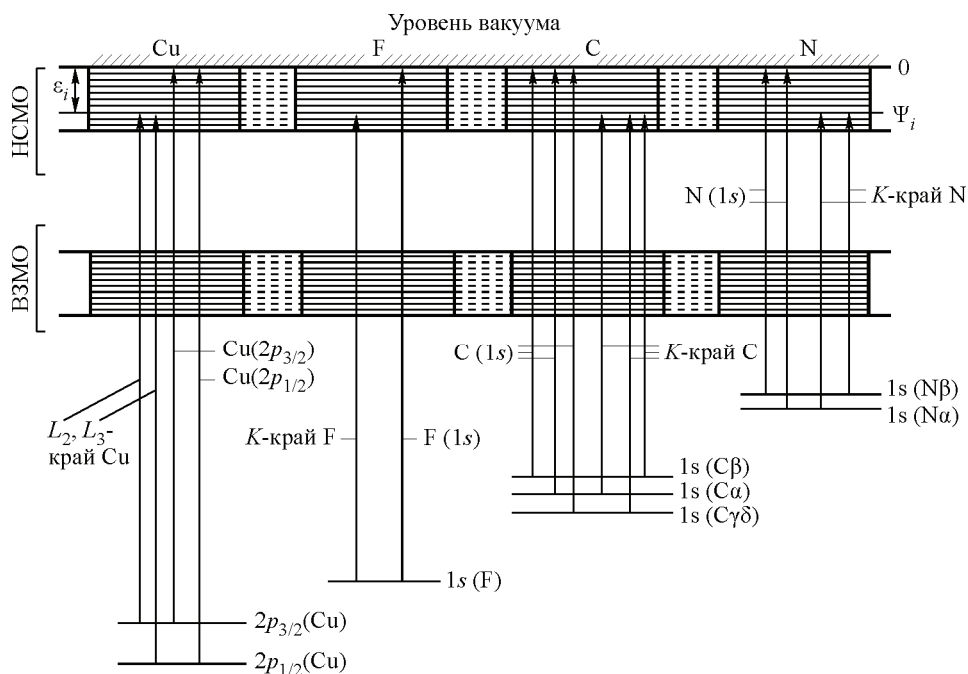


Рис. 3. Схема рентгеновских переходов для атома меди, фтора, углерода и азота во фталоцианинах меди. На этом рисунке выделена одна из НСМО (Ψ_i -орбиталь с энергией ϵ_i)

иной АО меди ($3s$, $3p$, $3d$, $4s$), а также валентным $2p$ -АО атомов углерода ($C\alpha$, $C\beta$, $C\gamma$, $C\delta$), азота ($N\alpha$, $N\beta$) и фтора (F).

Так как в рентгеновских абсорбционных переходах принимают участие электроны, локализованные на глубоких атомоподобных внутренних АО ($2p(\text{Cu})$, $1s(\text{C})$, $1s(\text{N})$ и $1s(\text{F})$) соответствующих атомов, то в рентгеновских спектрах отдельных атомов будут проявляться только те из НСМО, которые построены с участием валентных АО, спектр которых изучается.

Таким образом, вследствие атомной характеристичности рентгеновских спектров и атомным правилам отбора, в рентгеновских спектрах поглощения будут проявляться только те МО, которые включают АО определенной симметрии и принадлежат атому, спектры которого изучаются [17].

На рис. 2 и 4 приведены рентгеновские L -спектры поглощения атома меди и K -спектры поглощения атомов углерода, азота и фтора незамещенного и гексадекафторзамещенного фталоцианинов меди. Сопоставление полученных спектров позволяет определить строение НСМО изучаемых комплексов и их изменения при введении высокоотрицательных заместителей в бензольные циклы (кольца) фталоцианинов (CuPcF_{16}) (см. рис. 1).

РЕНТГЕНОВСКИЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ CuPcN_{16}

L -спектры поглощения Cu. Как видно из рис. 4, б, в спектре поглощения меди наблюдается резкий узкий максимум поглощения (A), который связан с переходом на низшую свободную МО комплекса. Большая интенсивность этого пика по сравнению с другими особенностями, проявляющимися в рассматриваемом спектре, показывает, что низшая свободная орбиталь локализована на атоме меди и основной вклад в нее вносят $3d$ -АО меди. Малоинтенсивный максимум поглощения A_1 , следующий за интенсивным максимумом A , как видно из рисунка, по своему энергетическому положению близок к интенсивному максимуму поглощения A_1 , проявляющемуся в K -спектрах поглощения углерода и азота, которые отвечают рентгеновским переходам на НСМО, построенные с участием $2p$ -АО углерода и азота.

Таким образом, более высокоэнергетические орбитали (максимум A_1), следующие за низшей НСМО (максимум A), имеют небольшой вклад $3d$ -АО металла и построены в основном из $2p$ -АО атомов углерода и азота, входящих в пиррольный макроцикл комплекса.

K -спектры поглощения углерода. Как было описано выше, в рассматриваемых комплексах фталоцианинов меди имеется несколько неэквивалентных групп атомов углерода ($C\alpha$, $C\beta$, $C\gamma$, $C\delta$) [18, 19], соответственно, энергии глубоких $1s$ -уровней атомов углерода, принадлежащих этим группам, различны (см. таблицу). В этой связи экспериментально наблюдаемый K -спектр поглощения углерода будет являться суперпозицией K -спектров поглощения, отвечающих отдельным группам атомов углерода. Энергетическое положение НСМО, в которых имеются вклады $2p$ -АО атомов углерода, принадлежащие различным группам ($C\alpha$, $C\beta$, $C\gamma$, $C\delta$), определяются относительно уровня вакуума (предела ионизации) (см. рис. 3). Так как $1s$ -уровни этих атомов имеют различающиеся энергии связи, то в суперпозиционном экспериментальном спектре положение уровней вакуума для каждой группы атомов углерода будет различным. Положение соответствующих пределов показано на рис. 2, д для незамещенного фталоцианина меди.

Согласно соотношению (1), каждая НСМО (Ψ_i -НСМО), построенная с участием валентных АО различных групп атомов углерода ($C\alpha$, $C\beta$, $C\gamma$, $C\delta$), будет проявляться в рентгеновских абсорбционных спектрах каждого типа атомов углерода. В этой связи, K -спектры поглощения различных групп атомов углерода будут смещены относительно друг друга на общей шкале энергии связи на величину энергетических смещений внутренних $1s$ -уровней соответствующих атомов углеродов.

Наибольшую энергию связи имеют $1s$ -уровни атомов углерода, принадлежащие к группе $C\alpha$ (286,3 эВ). Энергии $1s$ -уровней атомов углерода, входящих в группы $C\beta$, $C\gamma$ и $C\delta$, в пределах точности эксперимента, совпадают (285,1 эВ).

Одноэлектронные энергии ε_i незанятых орбиталей молекулы обычно отсчитываются от уровня вакуума. Энергия свободных незанятых уровней ε_i и энергии, соответствующие им, рентгеновских абсорбционных переходов $h\nu_i$ связаны соотношением:

$$\varepsilon_i = I_i(1s) - (h\nu)_i, \quad (2)$$

где $I_i(1s)$ — потенциал ионизации $1s$ -уровня атома, спектр которого рассматривается.

Согласно (2), энергетическое положение i -го уровня ε_i в экспериментальном спектре поглощения на шкале энергий рентгеновских переходов $h\nu_i$ зависит от энергии связи (потенциала ионизации) внутреннего $1s$ -уровня ($I_i(1s)$).

В этой связи на рис. 4, *z* нанесены положения потенциалов ионизации внутренних $1s$ -уровней двух групп атомов углерода $I(C\alpha(1s))$ и $I(C\beta(1s), C\gamma(1s), C\delta(1s))$ для незамещенного фталоцианина меди.

Следовательно, для того чтобы определить область расположения свободных МО, в которых имеется вклад $C\alpha$ атомов углерода и $3d$ -АО атома меди, необходимо границу, соответствующую потенциалу ионизации $I(C\alpha)$, совместить с уровнем вакуума L -спектра меди. Аналогично, для определения положения уровней атомов углерода $I(C\beta, C\gamma, C\delta)$ относительно L -спектра металла соответствующая граница $I(C\beta, C\gamma, C\delta)$ в K -спектре поглощения должна быть совмещена с границей вакуума в L -спектре поглощения металла (см. рис. 5, *z* — пунктирная линия).

Таким образом, сопоставляя L -спектры металла и углерода, можно видеть, что начальная область рентгеновского K -спектра поглощения углерода соответствует незанятым уровням, в которых имеется вклад атома углерода ($C\alpha$). При этом эта начальная область в спектре углерода по своему энергетическому положению соответствует малоинтенсивному максимуму A_1 в L -спектре металла, что может свидетельствовать, что низшие свободные МО, построенные с участием $3d$ -АО металла и $2p$ -АО углерода, располагаются выше интенсивного максимума A в L -спектре поглощения меди. Совмещение предела ионизации атомов углерода второй группы ($C\beta, C\gamma, C\delta$) с уровнем вакуума в L -спектре металла показывает, что область расположения незанятых МО соответствующих атомов углерода лежит выше явно выделяющихся особенностей в L -спектре поглощения меди, из чего можно сделать вывод, что соответствующие НСМО имеют незначительные вклады $3d$ -АО металла.

***K*-спектры поглощения азота.** Проводя аналогичное сопоставление K -спектров поглощения азота и L -спектров поглощения меди, можно видеть, что энергетическое положение незанятых уровней, в которых имеются вклады $2p$ -АО азота и $3d$ -металла, соответствуют максимуму A_1 в спектре металла (см. рис. 4, *b, в*).

***K*-спектр поглощения Си.** На рис. 4, *a* приведен K -спектр поглощения меди ($1s$ — $4p$ -абсорбционные переходы), полученный в европейском центре синхротронного излучения (ESRF) [20], который характеризует участие в НСМО $4p$ -АО меди. Как видно из рисунка, при сопоставлении K - и L -спектров меди в $CuPcH_{16}$, предкраевая структура K -края поглощения может быть сопоставлена с интенсивным максимумом A в L -спектре поглощения $CuPcH_{16}$, что свидетельствует об участии в построении низших свободных МО не только $3d$ -АО металла, но и $4p$ -АО.

Таким образом, проведенное сопоставление рентгеновских K - и L -краев поглощения атома металла и K -краев поглощения атомов углерода и азота показывают, что НСМО построена в основном из $3d$ - и $4p$ -АО меди, далее следуют свободные МО, в которых имеется небольшой вклад $3d$ -АО металла, а также $2p$ -АО атомов углерода ($C\alpha$) и азота ($N\alpha$ и $N\beta$), находящихся в ближайшем окружении атома металла. Свободные МО, примыкающие к уровню вакуума, построены в основном из $2p$ -АО атомов углерода, расположенных во внешних областях фталоцианинового металлокомплекса. Структура K -краев поглощения атомов углерода и азота, находящаяся выше пределов ионизации, обусловлена процессами рассеяния выбитого рентгеноэлектрона на атомах ближайшего окружения.

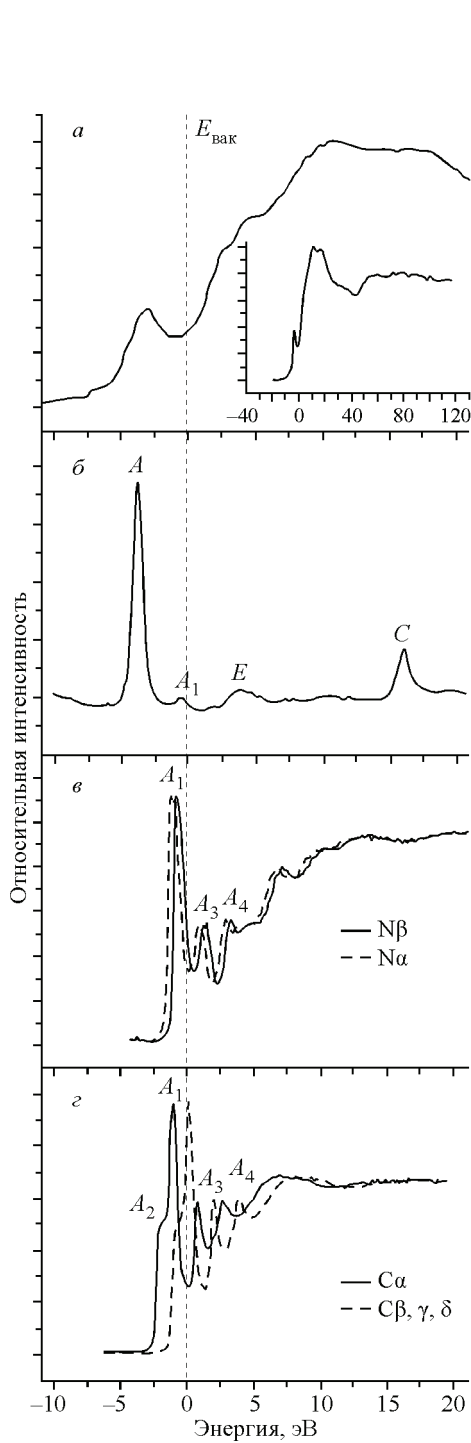


Рис. 4. $Cu1s$ (а), $Cu2p_{3/2,1/2}$ (б) и $N1s$ (в), $C1s$ (г) абсорбционные спектры $CuPsH_{16}$

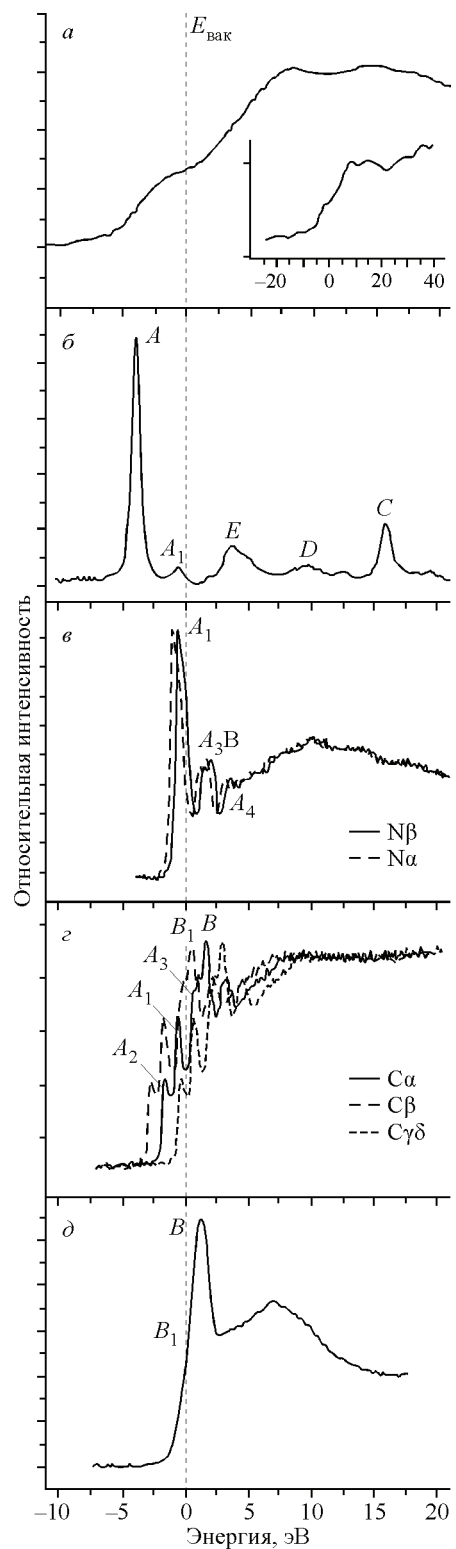


Рис. 5. $Cu1s$ (а), $Cu2p_{3/2,1/2}$ (б) и $N1s$ (в), $C1s$ (г) и $F1s$ (д) абсорбционные спектры $CuPsF_{16}$

РЕНТГЕНОВСКИЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ CuPcF_{16}

На рис. 2 приведены рентгеновские L -спектры поглощения меди (см. рис. 2, б), а также рентгеновские спектры азота (см. рис. 2, з), углерода (см. рис. 2, е) и фтора (см. рис. 2, ж). Из сопоставления спектров CuPcH_{16} и его фторированного аналога CuPcF_{16} видно, что L -спектры меди подобны. Энергетическое положение НСМО остается неизменным при переходе от CuPcH_{16} к CuPcF_{16} (см. таблицу М(2р)). Это подтверждает факт значительной локализации рассматриваемой НСМО на атоме металла, что обуславливает ее слабую зависимость от характера ближайшего окружения. Структуры главного K -края атома азота в рассматриваемых комплексах также подобны, в то время как K -края углерода во фторзамещенных фталоцианиновых комплексах значительно различаются. При замещении атомов водорода атомами фтора значительно возрастает энергия связи $1s$ -уровней атомов углерода $C\gamma\delta$ (287,5 эВ), непосредственно взаимодействующих с атомами фтора (см. таблицу). На рис. 2, е показано положения пределов ионизации неэквивалентных групп атомов углерода CuPcF_{16} .

K -спектры поглощения углерода. Совмещение пределов ионизации соответствующих различным типам атомов углерода с уровнем вакуума, отмеченным на энергетической шкале L -спектра поглощения металла, позволяет определить область расположения незанятых МО, построенных с участием $2p$ -АО соответствующих групп атомов углерода (рис. 5). Так, совмещая предел ионизации отвечающий атомам углерода, принадлежащим группе $C\alpha$, можно видеть, что максимуму A_1 в L -спектре меди отвечает энергетическая область в K -спектре углерода, соответствующая МО, которые построены из $2p$ -АО атомов углерода $C\alpha$. Этому же максимуму A_1 в L -спектрах металла будет соответствовать и область расположения МО, построенных с участием $2p$ -АО атомов углерода $C\beta$. Совмещение предела ионизации, отвечающего атомам углерода $C\gamma$ и $C\delta$, с пределом ионизации в L -спектре поглощения меди, показывает, что МО, которые могут быть построены с участием $2p$ -АО атомов углерода $C\gamma$ и $C\delta$, попадают в область расположения максимума A и A_1 в L -спектре поглощения металла. Это свидетельствует о наличии в этой области свободных МО, построенных с участием $2p$ -АО атомов углерода $C\gamma$, $C\delta$ и $3d$ -АО меди.

Молекулярные свободные орбитали, построенные с участием $2p$ -АО фтора, могут быть построены как с участием $2p$ -АО атомов углерода $C\gamma$ и $C\delta$, так и с атомами углерода $C\alpha$ и $C\beta$, образующими ближайшее окружение атома металла.

K -спектр поглощения Cu. На рис. 5, а приведен K -спектр поглощения меди гексадекафторзамещенного фталоцианина меди, полученный на установке УРС-2И. Характер распределения интенсивностей и энергетическое положение рентгеновского спектра поглощения меди, как было описано выше, содержит информацию о структуре НСМО, построенных с участием $4p$ -электронов металла. Как видно из рисунка, при сопоставлении K - и L -спектров меди в CuPcF_{16} , предкраевая структура K -края поглощения соотносится по энергетическому положению с низкоинтенсивным максимумом A_1 в L -спектре поглощения, что свидетельствует об участии в построении НСМО данной энергии (-1,9 эВ) $4p$ -АО металла наряду с $2p$ -АО азота и $2p$ -АО углерода.

Таким образом, во фторзамещенных фталоцианинах НСМО комплекса построены с участием $2p$ -АО атомов фтора, что может быть связано с наличием в рассмотренном комплексе делокализованных π -орбиталей с участием $p\pi$ -орбиталей атомов углерода, принадлежащих группам α , β , γ , δ , а также $p\pi$ -орбиталей атомов азота α и β . Важным обстоятельством, которое следует из проведенного сопоставления спектров поглощения углерода и металла во фторзамещенных фталоцианинах, является возможность взаимодействия $3d$ -АО металла и $2p$ -АО атома углерода, находящихся на периферии комплекса.

ВЫВОДЫ

Проведенное сопоставление рентгеновских краев поглощения показывает, что НСМО незамещенного фталоцианина меди построены в основном из $3d$ -АО меди, далее следуют свободные МО, в которых имеется небольшой вклад $3d$ -АО металла, а также $2p$ -АО атомов углерода ($C\alpha$)

и азота ($N\alpha$, $N\beta$). В случае гексадекафторзамещенного фталоцианина НСМО комплекса построены с участием $2p$ -АО атомов фтора, что может быть связано с наличием в рассмотренном комплексе делокализованных π -орбиталей с участием $p\pi$ -орбиталей атомов углерода, принадлежащих группам α , β , γ , δ , а также $p\pi$ -орбиталей атомов азота α и β . Важным отличием между незамещенным фталоцианином и его фторзамещенным аналогом является наличие взаимодействия $3d$ -АО металла и $2p$ -АО атома углерода, находящихся на периферии комплекса.

Авторы выражают благодарность администрации синхротрона BESSY II, принадлежащего HZB-Berlin, а также координаторам российско-германской лаборатории синхротрона BESSY и А.В. Окотрубю, Ю.В. Федосеевой за помощь в получении спектров.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований 12-02-31588-мол_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Щука А.А. Нанoeлектроника: учебное пособие. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012.
2. Yuto Tomita. Alternative transparent electrodes for organic light emitting diodes. – Dresden, 2008.
3. Waltera M.G., Rudine A.B., Wamsler C.C. // J. Porphyrins Phthalocyanines. – 2010. – **14**. – P. 759 – 792.
4. Solar Energy / Ed. Radu D Rugescu. – InTech, 2010.
5. Bohrer Forest I., Colesniuc Corneliu N., Park Jeongwon, Schuller Ivan K., Kummel Andrew C., Trogler William C. // J. Amer. Chem. Soc. – 2008. – **130**, N 12. – P. 3712 – 3713.
6. Bohrer Forest I., Sharoni Amos, Colesniuc Corneliu N., Park Jeongwon, Schuller Ivan K., Kummel Andrew C., Trogler William C. // J. Amer. Chem. Soc. – 2007. – **129**, N 17. – P. 5640 – 5646.
7. Haibo Wang, Donghang Yan // NPG Asia Mater. – 2010. – **2**, N 2. – P. 69 – 78.
8. Разумов В.Ф., Алфимов М.В. // Труды МФТИ. – 2011. – **3**, № 4. – С. 22 – 32.
9. Yang R.D., Park J., Colesniuc C.N., Schuller I.K., Royer J.E., Trogler W.C., Kummel A.C. // J. Chem. Phys. – 2009. – **130**. – P. 164703 (1 – 8).
10. Мазалов Л.Н., Семушкина Г.И., Лаврухина С.А., Коротаев Е.В., Боронин А.И., Гуляев Р.В., Басова Т.В. // Журн. структур. химии. – 2012. – **53**, № 6. – С. 1074 – 1083.
11. Лабусов В.А., Мазалов Л.Н., Попов В.И., Фоменко С.В., Селютин Д.О., Миценко И.В., Бехтерев А.В. // Материалы IX Международного симпозиума: Применение анализаторов МАЭС в промышленности. – Новосибирск, 2008.
12. Лабусов В.А., Мазалов Л.Н., Фоменко С.В., Селютин Д.О. // Автометрия. – 2009. – **45**, № 3. – С. 53 – 61.
13. Cook Peter L., Yang Wanli, Liu Xiaosong, Garcia-Lastra Juan Maria, Rubio Angel, Himpel F.J. // J. Chem. Phys. – 2011. – **134**. – P. 204707 (1 – 7).
14. Krasnikov S.A., Preobrajenski A.B., Sergeeva N.N., Brzhezinskaya M.M., Nesterov M.A., Cafolla A.A., Senge M.O., Vinogradov A.S. // Chem. Phys. – 2007. – **332**. – P. 318 – 324.
15. Cook Peter L., Liu Xiaosong, Yang Wanli, Himpel F.J. // J. Chem. Phys. – 2009. – **131**. – P. 194701 (1 – 10).
16. Гуляев Р.В., Крючкова Н.А., Мазалов Л.Н., Боронин А.И., Басова Т.В., Пляшкевич В.А. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2011. – № 1. – С. 1 – 9.
17. Мазалов Л.Н., Юматов В.Д., Мурахтанов В.В. Рентгеновские спектры молекул. – Новосибирск: Наука, 1977.
18. Ottaviano L., Lozzi L., Ramondo F., Picozzi P., Santucci S. // J. Electron Spectr. Rel. Phenom. – 1999. – **105**. – P. 145 – 154.
19. Fabrizio Evangelista, Vincenzo Carravetta, Giovanni Stefani, Branislav Jansik, Michele Alagia, Stefano Stranges Alessandro Ruocco // J. Chem. Phys. – 2007. – **126**. – P. 124709 (1 – 10).
20. Chaboy J., Muñoz-Páez A., Carrera F., Merkling P., Marcos E.S. // Phys. Rev. – 2005. – **71**. – P. 134208 (1 – 7).