

## Особенности процессов накопления заряда в наногетероструктурах на основе оксидов титана и молибдена

А. А. Миннеханов<sup>+\*1)</sup>, Е. В. Вахрина<sup>+</sup>, Е. А. Константинова<sup>+\*#</sup>, П. К. Кашкаров<sup>+\*#</sup>

<sup>+</sup> Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

<sup>\*</sup> Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, 123182 Москва, Россия

<sup>#</sup> Московский физико-технический институт (государственный университет), 141701 Долгопрудный, Россия

Поступила в редакцию 21 декабря 2017 г.

После переработки 25 декабря 2017 г.

Изучены процессы фотоаккумулирования заряда в наногетероструктурах  $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$  с использованием в качестве своеобразных “маркеров” точечных дефектов в структуре образцов. Установлено, что время релаксации фотовозбужденных носителей заряда резко увеличивается в гетероструктурах  $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$  по сравнению с исходным  $\text{TiO}_2$  и составляет порядка 4 ч. В работе также предложена методика определения положения энергетических уровней дефектов в запрещенной зоне полупроводников, составляющих гетероструктуры, с помощью спектроскопии электронного парамагнитного резонанса. Полученные результаты могут быть использованы для разработки фотокаталитических систем очистки окружающей среды нового поколения, в которых деградация токсичных примесей продолжается длительное время после прекращения освещения.

DOI: 10.7868/S0370274X18040124

Нанокристаллический диоксид титана ( $\text{TiO}_2$ ) и материалы на его основе в последние годы привлекают все большее внимание исследователей в связи со своими уникальными физико-химическими свойствами, позволяющими использовать данные структуры в различных областях науки и техники. Например, одним из важнейших аспектов практического применения указанных систем является фотокаталитическое очищение окружающей среды от токсичных примесей [1–3]. Однако фотокатализ на  $\text{TiO}_2$  эффективно протекает лишь при использовании ультрафиолетового (УФ) излучения [4], доля которого в спектре Солнца чрезвычайно мала. Для устранения этого недостатка были предложены различные способы, из которых самым известным является легирование  $\text{TiO}_2$  атомами металлов и неметаллов, что приводит к росту вклада примесного поглощения света, приходящегося как раз на видимую область спектра [5–8]. Другим способом увеличения фотокаталитической активности  $\text{TiO}_2$  является подавление процессов рекомбинации фотоиндуцированных электронов и дырок [9, 10]. Это можно осуществить, например, путем формирования наногетероструктур, одним из соединений в которых является фотоактивный нанокристаллический полупроводник ( $\text{TiO}_2$ ), а

другим – редокс-активный оксид. В качестве последнего широко используются оксиды ванадия ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ), вольфрама ( $\text{WO}_3$ ) и молибдена ( $\text{MoO}_3$ ), однако гетероструктуры на основе  $\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{WO}_3$  уже достаточно хорошо изучены [11, 12], в то время как системам  $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$  в литературе посвящены лишь отдельные работы, а полученные результаты носят эклектичный характер [13–16].

Однако структуры  $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$  имеют существенное преимущество: благодаря ярко выраженной редокс-активности и слоистой морфологии обеспечивается высокая эффективность аккумуляции заряда в форме восстановленных объемных состояний  $\text{Mo(V)}$  [17–20]. Накопление фотогенерированного заряда позволяет преодолеть недостаток, характерный для  $\text{TiO}_2$ , заключающийся в том, что образование радикалов и, соответственно, реакции окисления с их участием прекращаются после выключения освещения. В случае же указанных гетероструктур аккумуляция фотогенерированных носителей заряда обеспечивает “продление функционирования” таких фотокатализаторов на длительное время после светового воздействия [20].

Поскольку в основе принципа действия наногетерогенных фотокатализаторов (в частности,  $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ ) лежат фотоэлектронные процессы, в которые вовлечены радикалы (дефекты), пред-

<sup>1)</sup>e-mail: minnehanov@physics.msu.ru

ставляющие собой парамагнитные центры (ПЦ), то в качестве основного метода исследования их природы, процессов их взаимодействия с фотогенерированными электронами и дырками, а также процессов накопления фотоиндуцированного заряда мы выбрали спектроскопию электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Отметим, что в нашей работе была реализована схема облучения наногетероструктур квантами света с различными энергиями непосредственно в резонаторе спектрометра ЭПР, что позволяет контролировать изменение зарядового состояния радикалов и оценивать их положение в запрещенной зоне полупроводника.

Нанокристаллический  $\text{TiO}_2$  в виде водного коллоида был получен методом контролируемого гидролиза [20] в условиях медленного титрования водного раствора  $2.5 \text{ M TiCl}_4 + 0.65 \text{ M HCl}$ , охлажденного до  $0^\circ\text{C}$ , раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$  (12.5 %) при интенсивном перемешивании. Далее образцы подвергались термообработке при  $450^\circ\text{C}$  в течение 1 ч на воздухе, в результате чего получался порошок белого цвета. Для формирования структур  $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$  в коллоидный раствор  $\text{TiO}_2$  вводили расчетное количество  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_3$ . Затем образцы также подвергались термообработке при  $450^\circ\text{C}$  в течение 1 ч на воздухе. Полученные таким образом наногетероструктуры  $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$  представляли собой порошок бурого цвета, состоящий из большого числа дискретных наногетеропереходов типа “оксид/оксид”.

Определение ширины запрещенной зоны исследуемых структур осуществлялось с помощью метода диффузного рассеяния света. Использовался спектрограф LS-55 Perkin Elmer, позволяющий регистрировать диффузное рассеяние света от поверхности образцов в спектральном диапазоне 200–900 нм со спектральной шириной щелей от 2.5 до 20 нм.

Изучение процессов взаимодействия дефектов с фотовозбужденными носителями заряда в полученных структурах выполнялось с использованием ЭПР-спектрометра Bruker ELEXSYS 500 (рабочая частота 9.5 ГГц (X-диапазон), чувствительность  $5 \times 10^{10}$  спин/Гс). Освещение образцов осуществлялось непосредственно в резонаторе спектрометра с помощью ртутной лампы Bruker ER 202 UV (мощность 50 Вт) в широком спектральном диапазоне (250–1000 нм). Для облучения образцов квантами света с различными длинами волн (энергиями квантов) дополнительно использовался монохроматор МДР-41. Измерения проводили в широком температурном интервале от 10 до 300 К с использованием системы температурного контроля Bruker ER 4112 HV. Для анализа и теоретической обработки эксперимен-

тальных спектров ЭПР был написан программный модуль в среде MATLAB с использованием пакета EasySpin [21].

Согласно данным электронной микроскопии, полученным ранее, описанный выше метод синтеза обеспечивает формирование наногетероструктур  $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ , построенных из индивидуальных оксидных фаз [20].

Для определения ширины запрещенной зоны исследуемых образцов были измерены спектры диффузного рассеяния света и построены зависимости коэффициента поглощения от длины волны с использованием двухкомпонентной теории, разработанной Кубелкой и Мунком. Согласно выполненным расчетам, ширина запрещенной зоны составила  $3.45 \pm 0.05 \text{ эВ}$  и  $3.05 \pm 0.05 \text{ эВ}$  для  $\text{TiO}_2$  и  $\text{MoO}_3$  соответственно.

Перейдем к изложению результатов диагностики исследуемых структур методом ЭПР. Сначала обсудим данные, полученные при 300 К. На рис. 1 представлены экспериментальные спектры ЭПР об-

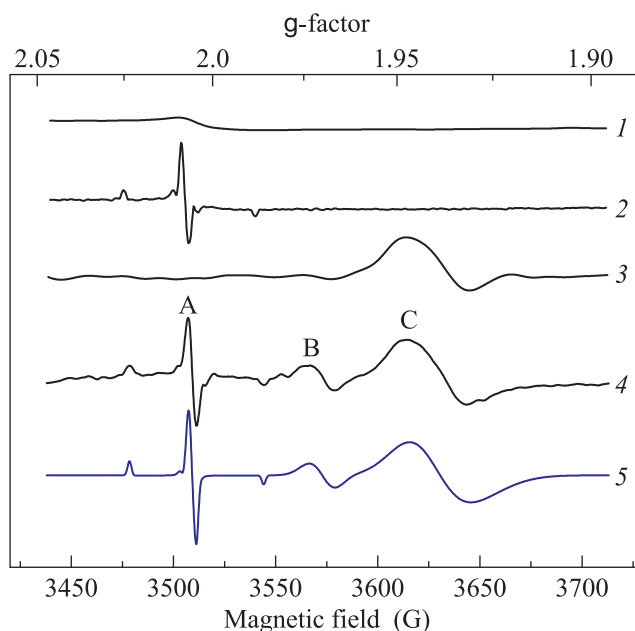


Рис. 1. (Цветной онлайн) Экспериментальные спектры ЭПР образцов  $\text{TiO}_2$  до 1 и после 2 освещения и гетероструктур  $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$  до 3 и после 4 освещения.  $T = 300 \text{ K}$ . Спектр 5 – компьютерное моделирование экспериментального спектра 4

тальных спектров ЭПР образцов  $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$  до и после освещения в течение 15 мин (под номерами 3 и 4 соответственно).

Для интерпретации такого рода спектров ЭПР, представляющих собой суперпозицию нескольких

сигналов, в свою очередь осложненных наличием анизотропии как  $g$ -фактора, так и сверхтонкого взаимодействия (СТВ), нами было выполнено компьютерное моделирование, результат которого также представлен на рис. 1 (спектр 5).

Согласно полученным расчетам, экспериментальный спектр ЭПР (см. рис. 1, спектр 4) состоит из следующих линий ЭПР. Линия А в интервале магнитного поля  $\Delta H = 3475\text{--}3550$  Гс со значениями  $g$ -тензора  $g_1 = 2.007$ ,  $g_2 = 2.0057$ ,  $g_3 = 2.0043$ ; тензора СТВ  $A_1 = 1.3$  Гс,  $A_2 = 3.6$  Гс,  $A_3 = 32.9$  Гс; шириной линий  $\Delta H_1 = 2.9$  Гс,  $\Delta H_2 = 2.6$  Гс,  $\Delta H_3 = 2.1$  Гс, согласно литературным данным, может быть отнесена к ПЦ, представляющим собой атомы азота  $^{14}\text{N}$  с неспаренным электроном ( $\text{N}^*$ -радикалы) в твердотельной матрице  $\text{TiO}_2$  [5, 22, 23]. Отметим, что именно использование реактива  $\text{NH}_4\text{OH}$  обеспечивает внедрение в кристаллическую решетку диоксида титана примесных атомов азота, что является важным для практического применения исследуемых структур, так как наличие примесных центров в полупроводнике позволяет увеличить коэффициент поглощения в видимой области спектра, как было указано во введении и подтверждено результатами наших предыдущих исследований [5, 7].

Далее, в правой части спектра ЭПР присутствуют две резонансные линии со следующими значениями параметров:  $g_{\perp} = 1.971$ ,  $g_{\parallel} = 1.968$ ,  $\Delta H_{\perp} = 14.5$  Гс,  $\Delta H_{\parallel} = 12$  Гс (см. рис. 1, линия В) и  $g_{\perp} = 1.942$ ,  $g_{\parallel} = 1.928$ ,  $\Delta H_{\perp} = 29$  Гс,  $\Delta H_{\parallel} = 36$  Гс (см. рис. 1, линия С). Указанные линии можно отнести к объемным и поверхностным ионам  $\text{Ti}^{3+}$ , соответственно [22]. Подчеркнем, что в отличие от  $\text{Ti}^{3+}$ -центров сигнал ЭПР от  $\text{N}^*$ -радикалов не регистрировался в темновых условиях (рис. 1, спектры 3 и 4), амплитуда линий ЭПР, соответствующих  $\text{Ti}^{3+}$ -центрам, при освещении претерпевала незначительные изменения (см. рис. 1, спектры 3 и 4). Каким-либо ПЦ в  $\text{MoO}_3$  при комнатной температуре обнаружено не было.

Также для сравнения нами были проведены исследования методом ЭПР образцов исходного  $\text{TiO}_2$ . Соответствующие спектры ЭПР 1 и 2 до и после освещения представлены на рис. 1. Как следует из рис. 1, наблюдается тенденция, аналогичная случаю образцов  $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ : до светового воздействия ПЦ отсутствуют, после освещения регистрируется интенсивный сигнал ЭПР, соответствующий  $\text{N}^*$ -радикалам.

Для детектирования ПЦ, характеризующихся короткими временами спин-решеточной релаксации и, соответственно, широкими линиями ЭПР (согласно принципу неопределенностей Гейзенберга) [24], были

выполнены измерения ЭПР при низких температурах ( $T = 10$  К) (рис. 2, спектр 1).

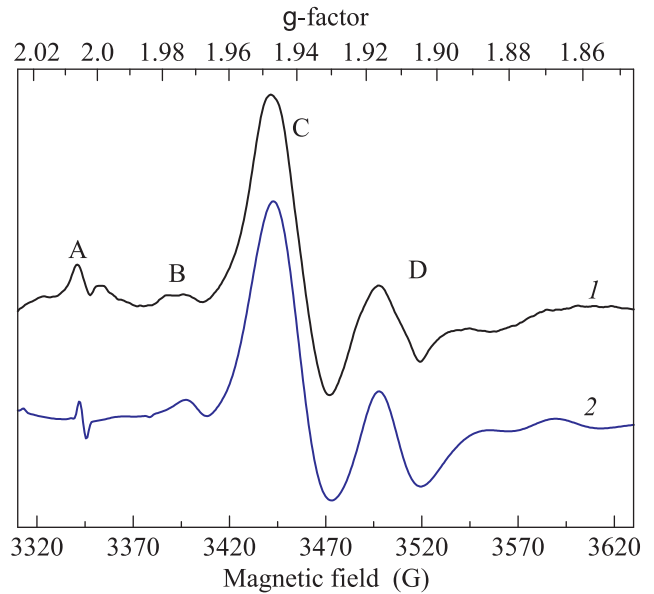


Рис. 2. (Цветной онлайн) Экспериментальный 1 и теоретический 2 спектры ЭПР образцов  $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ .  $T = 10$  К

Как следует из рис. 2, при понижении температуры появляется новый сложный сигнал ЭПР в области 3480–3550 Гс (спектр 1, линия D). Для указанного экспериментального спектра ЭПР также было выполнено компьютерное моделирование, результат которого показан на рис. 2 (спектр 2). Согласно полученным значениям параметров –  $g_{\perp} = 1.916$ ,  $g_{\parallel} = 1.819$ ,  $A_{\perp} = 36.5$  Гс,  $A_{\parallel} = 0$  Гс,  $\Delta H_{\perp} = 37$  Гс,  $\Delta H_{\parallel} = 40$  Гс, – и литературным источникам, новый сигнал ЭПР можно отнести к  $\text{Mo}^{5+}$ -центрам [22, 25], которые вследствие коротких времен релаксации детектируются только при низких температурах. Также можно отметить, что с понижением температуры возрастает амплитуда линий ЭПР ПЦ, зарегистрированных нами ранее, что объясняется уменьшением вклада теплового фактора в процесс разупорядочения спиновых моментов (и, соответственно, связанных с ними магнитных моментов) [24].

Отличительной особенностью всех исследуемых структур является очень высокая фоточувствительность, характеризующаяся появлением сигнала ЭПР от  $\text{N}^*$ -радикалов уже после минуты засветки образцов в условиях дневного рассеянного света. После нескольких серий экспериментов нами было установлено, что указанный сигнал ЭПР полностью исчезает только после длительной выдержки всех исследуемых наноматериалов в темновых условиях (бо-

лее трех суток). Отметим, что именно легирование  $\text{TiO}_2$  азотом в процессе синтеза позволяет использовать для фотовозбуждения наногетероструктур на его основе либо источники видимого диапазона спектра, либо солнечный свет. Ранее для этой цели применялись исключительно ультрафиолетовые лампы [19, 20].

Для детального изучения процессов взаимодействия фотоиндуцированных носителей заряда с ПЦ в образцах на основе  $\text{TiO}_2$  нами были проведены измерения *in situ* зависимости амплитуды сигнала ЭПР от времени освещения в широком спектральном диапазоне. Поскольку наиболее фоточувствительными являются  $\text{N}^*$ -радикалы, нами были выбраны именно эти ПЦ. Полученные релаксационные кривые представлены на рис. 3.

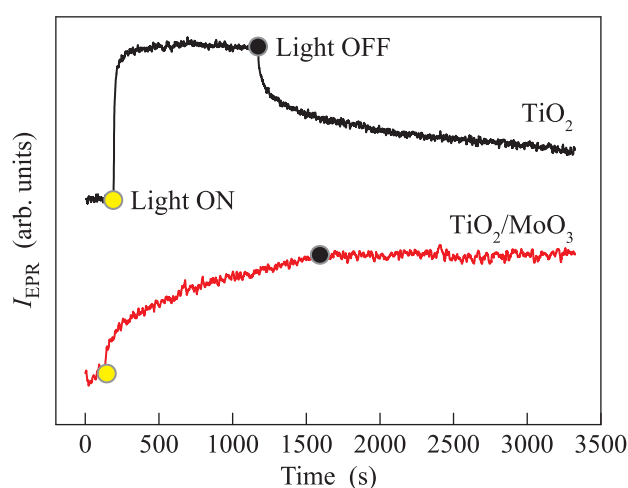


Рис. 3. (Цветной онлайн) Кинетики релаксации сигнала ЭПР, соответствующего  $\text{N}^*$ -радикалам, для образцов  $\text{TiO}_2$  и  $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ .  $T = 300 \text{ K}$

Видно, что освещение всех типов образцов приводит к увеличению амплитуды сигнала ЭПР от  $\text{N}^*$ -радикалов. После прекращения фотовоздействия значение указанной величины быстро уменьшается в образцах исходного  $\text{TiO}_2$ , тогда как в случае наногетероструктур  $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$  она в течение долгого времени (соответствующего максимальному возможному времени регистрации кинетик) остается практически постоянной. Как показали дальнейшие периодические измерения, заметное падение амплитуды сигнала ЭПР (и, соответственно, количества фотовозбужденных  $\text{N}^*$ -радикалов) наблюдалось лишь спустя 4 ч после выдержки в темновых условиях. Из этого следует, что скорость изменения амплитуды сигнала ЭПР от азотных центров после включения/выключения освещения значительно выше в об-

разцах исходного  $\text{TiO}_2$  по сравнению со структурами  $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$  (см. рис. 3). Поскольку эффект фотовоздействия был обратим, то наблюдаемые вариации при включении освещения можно объяснить перезарядкой ПЦ и описать их с помощью следующей реакции:  $\text{N}^- + h\nu \rightarrow \text{N}^* + e^-$  (фотоиндуцированный переход электрона с энергетического уровня в запрещенной зоне, соответствующего изначально непарамагнитному дефектному центру, в зону проводимости), где  $\text{N}^-$  обозначает азотные дефектные центры в непарамагнитном состоянии. Сохранение зарядового состояния ПЦ в  $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$  в течение длительного времени после прекращения освещения может быть обусловлено тем, что фотовозбужденные электроны инжектируются из  $\text{TiO}_2$  в  $\text{MoO}_3$  и присутствуют в нем в форме восстановленного иона  $\text{Mo(V)}$  (согласно реакции  $\text{Mo}^{+6} + e^- \rightarrow \text{Mo}^{+5}$ ), в то время как дырка остается в  $\text{TiO}_2$ . Таким образом, рекомбинация фотоиндуцированных электронов и дырок подавляется вследствие пространственного разделения носителей заряда. Поэтому можно сделать вывод, что исследованные нами структуры обладают функцией накопления заряда. Это имеет первостепенное значение для практических приложений в области фотокатализа, поскольку фотокаталитическое действие образцов может пролонгироваться в течение длительного времени после окончания освещения. Полученный результат хорошо коррелирует с данными по фотокатализу на структурах  $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ : высокая скорость деградации органических примесей в воздухе сохранялась спустя 4 ч после выключения освещения, в то время как для исходного  $\text{TiO}_2$  данный показатель не превышал часа [20].

Для подтверждения предложенного выше механизма перезарядки примесных центров азота в структуре диоксида титана, нами была выполнена регистрация спектров ЭПР при фотовозбуждении наногетероструктур  $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$  квантами света с различной энергией непосредственно в резонаторе спектрометра. Полученные результаты представлены на рис. 4, из которого следует, что увеличение амплитуды сигнала ЭПР для  $\text{N}^*$ -радикалов происходит при энергии квантов  $h\nu \geq 1.4 \text{ эВ}$  (880 нм). Это согласуется с приведенными выше данными по освещению образцов в широком диапазоне спектра. Действительно, начиная с энергии  $h\nu = 1.4 \text{ эВ}$ , в результате примесного поглощения электрон переходит с уровня энергии, соответствующего  $\text{N}^-$ -центру, в зону проводимости  $\text{TiO}_2$ . Потеряв электрон, непарамагнитный  $\text{N}^-$  становится  $\text{N}^*$ -радикалом, что и приводит к росту амплитуды сигнала ЭПР (см. рис. 4). Кроме того, полученные результаты позволяют оценить положе-

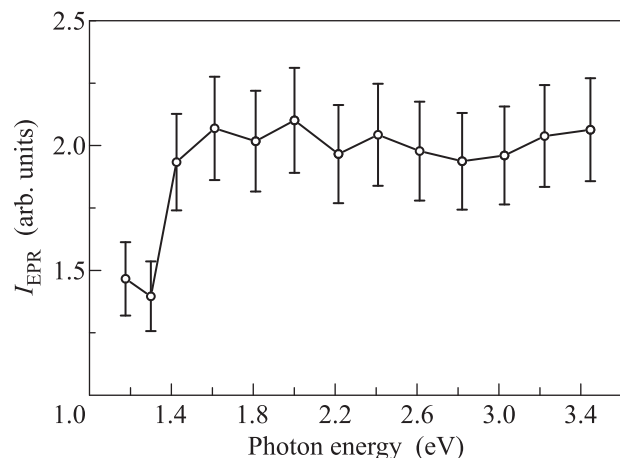


Рис. 4. Зависимость амплитуды сигнала ЭПР от энергии кванта возбуждающего излучения для  $N^*$ -радикалов

ние энергетических уровней (соответствующих азотным центрам) в запрещенной зоне  $\text{TiO}_2$ . Они расположены на 1.4 эВ ниже дна зоны проводимости.

Таким образом, в данной работе было обнаружено, что основным типом ПЦ (дефектов) в наногетероструктурах  $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$  являются  $N^*$ -радикалы,  $\text{Ti}^{3+}$ -центры (в структуре  $\text{TiO}_2$ ) и  $\text{Mo}^{5+}$ -центры (в кристаллической решетке  $\text{MoO}_3$ ). Азотные центры как наиболее фоточувствительные были использованы в качестве своеобразных “маркеров” для изучения процессов перераспределения фотовозбужденных носителей заряда в исследуемых образцах. Установлено, что время релаксации ПЦ (и, соответственно, фотовозбужденных носителей заряда) в структуре  $\text{TiO}_2$  резко увеличивается до нескольких часов в случае, когда данный полупроводник входит в состав гетероструктуры. Рост времени жизни фотоиндуцированных носителей заряда можно объяснить подавлением рекомбинации вследствие их пространственного разделения (локализации в разных полупроводниковых решетках, составляющих гетеропереход), что в свою очередь приведет к эффекту накопления заряда в таких структурах. В дальнейшем фотоаккумулированные электроны и дырки могут захватываться адсорбированными молекулами воды и кислорода с образованием активных в фотокатализе пероксидных форм, что имеет первостепенное значение для практического применения наногетероструктур в качестве основных элементов фотокаталитических систем очистки окружающей среды. Также важным методологическим аспектом работы является продемонстрированная возможность определения положения энергетических уровней дефектов в запрещенной зоне полупроводников, входящих в состав

гетеропереходов, с использованием метода электронного парамагнитного резонанса.

Авторы выражают благодарность профессору Д.В. Свиридову (БГУ, Минск) за предоставленные образцы и профессору А.И. Кокорину (ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН, Москва) за полезные дискуссии. Работа была выполнена при поддержке РФФИ (грант # 16-32-00800 мол\_a).

1. D. F. Ollis, E. Pelizzetti, and N. Serpone, *Environ. Sci. Technol.* **25**, 1523 (1991).
2. U. Stafford, K. A. Gray, and P. V. Kamat, *Heterogeneous Chem. Rev.* **3**, 77 (1996).
3. *TiO<sub>2</sub> photocatalysis, fundamentals and applications*, ed. by A. Fujishima, K. Hashimoto, and T. Watanabe, Bkc Inc., Tokyo (1999), pp. 9–163.
4. H. Tang, F. Lévy, H. Berger, and P. E. Schmid, *Phys. Rev. B* **52**, 7771 (1995).
5. A. Tarasov, G. Trusov, A. Minnekhanov, D. Gil, E. Konstantinova, E. Goodilin, and Y. Dobrovolsky, *J. Mater. Chem. C* **2**, 3102 (2014).
6. R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwki, K. Aoki, and Y. Taga, *Science* **293**, 269 (2001).
7. A. Tarasov, A. Minnekhanov, G. Trusov, E. Konstantinova, A. Zyubin, T. Zyubina, A. Sadovnikov, Y. Dobrovolsky, and E. Goodilin, *J. Phys. Chem. C* **119**(32), 18663 (2015).
8. C. DiValentin, G. Pacchioni, A. Selloni, S. Livraghi, and E. Giamello, *J. Phys. Chem. B* **109**, 11414 (2005).
9. J. Bandara, K. Tennakone, and P. P. B. Jayatilaka, *Chemosphere* **49**, 439 (2002).
10. L. Cao, H. Wan, L. Huo, and S. Xi, *J. Colloid Interface Sci.* **244**, 97 (2001).
11. P. Forzatti and L. Lietti, *Heterogeneous Chem. Rev.* **3**, 33 (1996).
12. G. Busca, L. Lietti, G. Ramis, and F. Berti, *Appl. Catal. B* **18**, 1 (1998).
13. I. Nova, L. Lietti, L. Casagrande, L. Dall’Acqua, E. Giamello, and P. Forzatti, *Appl. Catal. B* **17**, 245 (1998).
14. K. V. R. Chary, T. Bhaskar, G. Kishan, and V. Vijayakumar, *J. Phys. Chem. B* **102**, 3936 (1998).
15. M. Del Arco, C. Martin, V. Rives, V. Sanchez-Escribano, G. Ramis, G. Busca, V. Lorenzelli, and P. Malet, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **89**(7), 1071 (1993).
16. I. Shakir, M. Shahid, H. W. Yang, and D. J. Kang, *Electrochim. Acta* **56**, 376 (2010).
17. H. K. Park, W. H. Smyrk, and M. D. Ward, *J. Electrochem. Soc.* **142**, 1068 (1995).
18. B. Mendoza-Sanche, T. Brousse, C. Ramirez-Castro, V. Nicolosi, and P. Grant, *Electrochimica Acta* **91**, 253 (2013).

19. T. V. Sviridova, L. I. Stepanova, and D. V. Sviridov, in *Molybdenum: Characteristics, Production and Applications*, ed. by M. Ortiz and T. Herrera, Nova Sci. Publ., N.Y. (2012), p. 147.
20. T. V. Sviridova, L. Yu. Sadvskaya, E. M. Shchukina, A. S. Logvinovich, D. G. Shchukin, and D. V. Sviridov, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **327**, 44 (2016).
21. S. Stoll and A. Schweiger, *J. Magn. Reson.* **178**(1), 42 (2006).
22. A. I. Kokorin, in *Chemical Physics of Nanostructured semiconductors*, ed. by A. I. Kokorin and D. W. Bahnmann, VSP-Brill Academic Publishers, Utrecht, Boston (2003), p. 203.
23. E. A. Konstantinova, A. I. Kokorin, K. Lips, S. Sakthivel, and H. Kisch, *Appl. Magn. Res.* **35**(3), 421 (2009).
24. J. A. Weil and J. R. Bolton, *Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications. 2nd Edition*, Wiley, Hoboken (2007), p. 550.
25. L. Dall'Acqua, I. Nova, L. Lietti, G. Ramis, G. Busca, and E. Giamello, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**(21), 4991 (2000).