

НЕПЛАЗМОННАЯ ГИПЕРТЕРМИЯ: ПРЕДПОСЫЛКИ РЕАЛИЗАЦИИ И МАТЕРИАЛЫ¹

А.В. Постников, К.А. Молдосанов

В фототермальной терапии опухолей для генерации теплоты путем возбуждения плазмонов используются наночастицы золота и двуокиси кремния в золотой оболочке. Мы же исследовали другой физический механизм для нагревания наночастиц металла: генерацию джоулева тепла, при котором резонансно поглощаемая энергия лазерного излучения рассеивается в электронных процессах прежде, чем в конце концов преобразуется в колебания ионов. Чтобы реализовать этот физический механизм, электронная структура материала наночастиц должна иметь повышенную плотность состояний на уровне Ферми и в диапазоне энергий 1,3–1,9 эВ выше него, т. е. в окне прозрачности биологической ткани. Численные оценки указывают, что золото с примесями *Fe*, *Mo* и *Ta*, а также тантал с примесью *Fe* – потенциальные материалы для неплазмонной гипертермии. Достоинством рассмотренного подхода перед существующими подходами является отсутствие каких-либо специальных требований к форме или внутренней структуре наночастиц.

Ключевые слова: плазмон; гипертермия; фототермальная терапия опухолей; наночастица; *d*-металл; электронная структура.

1. Введение

В настоящее время наиболее эффективными материалами для гипертермии в плазмонной фототермальной терапии опухолей считаются наночастицы золота и двуокиси кремния в золотой оболочке [1–5]. Золото выбрано благодаря его химической нейтральности к биологической ткани и элементам крови. В данном методе для достижения наиболее благоприятных условий для возбуждения плазмонов в золотой оболочке лазерным излучением при длинах волн в окне прозрачности биологической ткани (650–950 нм; энергии фото-

нов: 1,3–1,9 эВ), наночастицы с золотой оболочкой должны иметь удлиненную, рисоподобную форму с ядром из окисла железа [5].

Мы рассмотрим возможность нагрева наночастиц не путем возбуждения плазмонов, а непосредственно, путем генерации в наночастицах джоулева тепла. В рамках этого подхода, фотоны лазерного излучения возбуждают в наночастице электроны проводимости. Благодаря квантованию электронных уровней в наночастице, минимальная энергия, выделяемая возбужденным электроном, может быть слишком большой, чтобы она смогла поглотиться фононами материала наночастицы. Поэтому эту энергию следует снизить за счет множества последовательных актов рассеяния на

¹ Оригинал опубликован на английском языке в *Journal of Nanophotonics*? vol. 6(1), 061709 (2012).

других электронах. Тогда “охлажденные” электроны смогут передать свою энергию колебаниям ионов и в результате нагреть наночастицу. Следует отметить, что электроны с большими энергиями (1,3–1,9 эВ), возбужденные фотонами, не смогут покинуть наночастицу, так как они не преодолеют потенциальный барьер в $\sim 4\text{--}5$ эВ, равный работе выхода металла наночастицы. Таким образом, вся энергия поглощенного фотона выделится в наночастице, будучи в конечном счете преобразована в теплоту. Оценки показывают (скажем, для случая частицы из гранецентрированного *Au*): минимальная энергия, выделяемая электроном, варьируется от ~ 100 мэВ в частице из 32 атомов до ~ 15 мэВ в частице из 256 атомов; спектр колебаний ионов в гранецентрированном *Au* ограничен сверху величиной ~ 15 мэВ и несущественно расширяется даже при температурах выше 1000 К.

При гипертермии наночастицы в биоткани обычно нагреваются до $+43\text{--}46$ °С. Кеблински с соавторами [6] показали, что при нагреве обычными лазерами с непрерывным спектром длин волн, рост локальной температуры по соседству с металлическими наночастицами пренебрежимо мал. Однако диссипация теплоты при большом числе наночастиц, диспергированных в макроскопической области биоткани, создает глобальное повышение температуры на порядки величин больше, чем при использовании отдельных наночастиц. Этот эффект вызывается суперпозицией температурных полей от множества nanoисточников теплоты.

Недавно огромный рост температуры в нанокластерах (коллективах тесно расположенных наночастиц) теоретически моделировался Летфуллиным и Джорджем [7]. Это моделирование показывает, что в нанокластерах может быть достигнут более эффективный нагрев, сопровождаемый красным смещением в область ближнего инфракрасного диапазона (к окну прозрачности большинства типов биологической ткани), чем в случае использования отдельных наночастиц. Причем наночастицами были обычные сферические наночастицы золота, которые легче и дешевле приготовить, чем наночастицы специальной конфигурации (например, наностержни, оболочки и т. д.).

Работа [6] стимулировала интенсивные экспериментальные исследования по неплазмонной гипертермии в радиочастотном диапазоне [8–15], в котором плазмоны не возбуждаются. Однако Ли с соавторами [16] выразили сомнение относительно результатов экспериментов [8–15]: вопреки выводам из этих исследований они обнаружили, что золотые наночастицы не вносили вклада в поглощение радиочастотной энергии. Более того, Хан-

сен с соавторами [17] подтвердили, что золотые наночастицы не могли обеспечить рост температуры в 10 °С, о чем сообщалось в работах [8–15]. Они объяснили эффекты, наблюдавшиеся в работах [8–15], джоулевым нагревом среды, в которой находились золотые наночастицы.

Упомянутые экспериментальные попытки использования идеи глобального роста температуры [8–15] были выполнены в радиочастотном диапазоне. Что касается ближнего инфракрасного диапазона, то нам неизвестны какие-либо экспериментальные попытки по неплазмонной гипертермии в этом диапазоне.

В экспериментах [8–15] использовались золотые наночастицы. В настоящей работе мы предлагаем использовать наночастицы сплавов золота или тантала с *d*-металлами, которые имеют пик плотности электронных состояний (ПЭС) на уровне Ферми и выше него. Мы считаем, что такие наночастицы, если их ввести в биологическую ткань в достаточном количестве, могли бы вызвать упомянутый эффект глобального роста температуры.

Оценки, выполненные для золотых наночастиц, показывают, что в радиочастотном диапазоне (~ 10 МГц), имеет место повышенное поглощение фотонов электронами, когда размер частиц D меньше, чем длина свободного пробега электронов l_{el} ($l_{el} \sim 35$ нм). В этом случае благодаря соотношению неопределенностей, неопределенность в импульсе фермиевских электронов превышает величину импульса Δp , которая должна быть передана от фотона электрону для того, чтобы их взаимодействие произошло (импульса фотона p_{ph} недостаточно для фотон-электронного взаимодействия, так как $p_{ph} < \Delta p$). Таким образом, неопределенность в импульсе фермиевских электронов обеспечивает выполнение закона сохранения импульсов, и в конечном счете, – поглощение энергии фотона. Условие $D < l_{el}$, наряду с наличием пика ПЭС на уровне Ферми золота благодаря примесным атомам *d*-металла обеспечивает повышенную вероятность рассеяния электронов на поверхности наночастицы, и в конце концов, – передачу энергии, полученной электроном от фотона, – иону наночастицы.

Оценки показывают, что для обеспечения поглощения фотонов ближнего ИК-диапазона (энергии фотонов: 1,3–1,9 эВ) фермиевскими электронами благодаря соотношению неопределенностей, размер D золотых наночастиц должен быть ~ 1 нм.

В отличие от радиочастотного диапазона, для повышения поглощения фотонов ближнего ИК-диапазона, помимо пика ПЭС вблизи уровня Ферми, было бы очень выигрышно сформировать

Таблица 1 – Химический состав и удельное сопротивление сплавов золота и 3d-металлов

Металл или сплав	Удельное сопротивление при 20 °С, мкОм·см	Ссылка	Примечание
Au	2,2	[23]	
Au – 23 %; at. Fe	95	[24]	
Au – 2 %; Cr	33	[25]	
Au – 5 %; Ni	12,3	[25]	Сплав ЗлН-5
Au – 10 %; Ni	27	[25]	
Au – 7,5 %; Ni – 1 %; Cu	18	[25]	Сплав ЗлНМ7,5-1
Au – 2 %; Ni – 2,5 %; Fe – 2,5 %; Mn	69	[25]	

также пик ПЭС выше уровня Ферми, на 1,3–1,9 эВ выше него.

Очевидно, было бы интересно испытать обсуждаемый физический механизм как в радиочастотном, так и в ближнем ИК-диапазоне. Мы предполагаем, что наш подход мог бы привести к глобальному росту температуры и таким образом сделать возможной неплазмонную гипертермию.

2. Предпосылки реализации подхода

Для нагревания наночастиц непосредственно, без возбуждения плазмонов, требуется выполнение следующих предпосылок: *во-первых*, повысить вероятность поглощения фотона наночастицей с возбуждением электрона проводимости; *во-вторых*, повысить вероятность рассеяния возбужденного электрона в наночастице.

Чтобы повысить вероятность поглощения фотона, картина ПЭС материала наночастицы должна иметь либо два пика (частично заполненный и незаполненный), разделенных энергией ~ 1,3–1,9 эВ, для того, чтобы обеспечить резонансное поглощение, либо единственный пик на уровне Ферми E_F с полной шириной на половине высоты (ПШПВ) ≥ 4 эВ.

Для повышения интенсивности рассеяния электронов в наночастице требуется, чтобы электронная структура материала наночастицы имела пик плотности состояний вблизи E_F , т. е. одно из приведенных выше требований повторяется.

Предложенный подход можно было бы реализовать в металлической системе, совместимой с биологической тканью: в сплавах золота и в сплавах тантала. Некоторые из важных сведений для этих систем можно извлечь из экспериментальных данных (из фотоэлектронных спектров, величин удельного сопротивления и т. д.), другие же – обратившись к существующим химическим аналогам. В последние десятилетия были выполнены расчеты электронной структуры примесей переходных металлов в других металлах “из первых принципов” (они частично систематизированы в работах [18, 19]). Мы будем обращаться к ним в соответствующих случаях.

2.1. Предпосылки применения сплавов золота и d-металлов

Поскольку заполненная 5d-зона Au находится существенно ниже уровня Ферми, повышенную ПЭС можно создать за счет d-состояний примесных атомов середины рядов 3d, 4d или 5d. В отличие от непосредственных спектроскопических исследований, наличие электронных состояний на уровне Ферми обычно обнаруживается измерениями остаточного сопротивления (таблица 1). Для меди, гомолога золота, соответствующие оценки из первых принципов вместе с локальными ПЭС для примесей различных переходных металлов показаны на рисунках 1 и 2 ([20, 21], в обобщенном виде – см. [19]).

Как видно из рисунка 1, следует ожидать, что примеси Nb и Mo вызовут максимальный рост

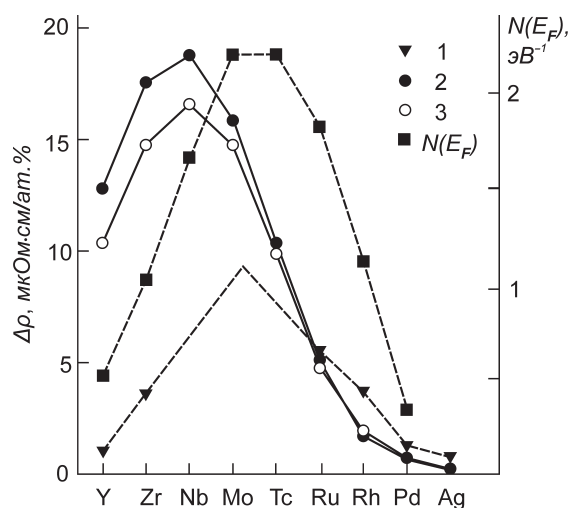


Рисунок 1 – Влияние 4d-примесей в Cu на его удельное сопротивление (воспроизведено из [19]): 1 – экспериментальные результаты [20], 2 и 3 – теоретические данные, соответственно, [19] и [21]. Видно, что Nb и Mo максимально повышают удельное сопротивление меди

удельного сопротивления меди. Тантал, известный своей биологической совместимостью, является гомологом *Nb*, и оба они принадлежат одной и той же подгруппе *VB* Периодической таблицы Менделеева. *Cu* и *Au* также являются гомологами, принадлежащими одной подгруппе *IB*. Следовательно, можно предположить, что система “примесь *Ta* в *Au*” обладает предпосылками для высокого поглощения лазерного излучения.

Также, вследствие аналогии меди и золота, следует ожидать, что атомы *Mo* создадут повышенную ПЭС на уровне Ферми *Au*.

Интерполяция экспериментальных результатов на рисунке 1 (треугольники 1) прямыми отрезками наводит на мысль, что примеси *Mo* в *Cu* – наиболее вероятные кандидаты для обеспечения максимального роста удельного сопротивления меди.

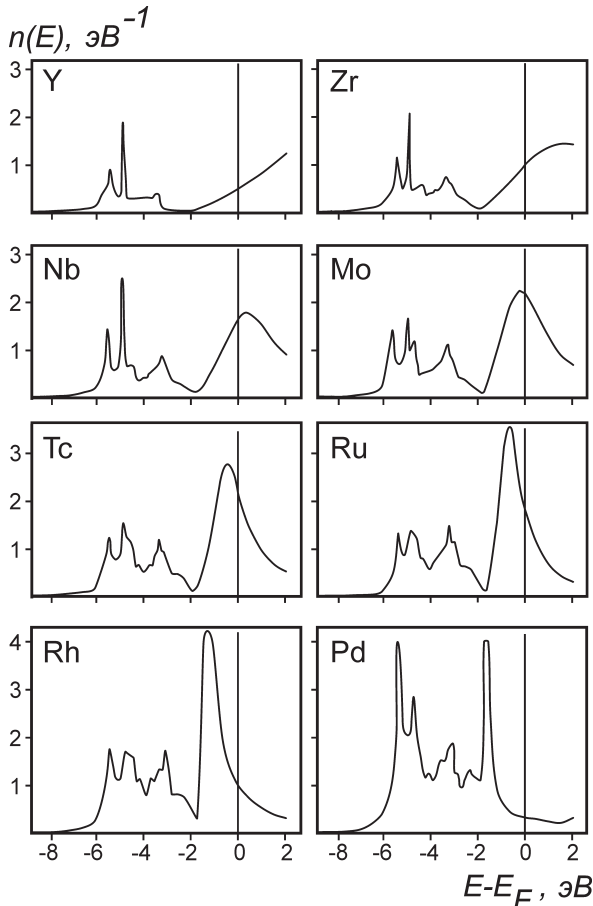


Рисунок 2 – Теоретические ПЭС 4d-примесей в *Cu* ([22], воспроизведено из [19]). Вертикальными линиями показано положение уровней Ферми

Однако расчеты из первых принципов (черные кружки 2 и белые кружки 3), указывают на то, что скорее примеси *Nb* приведут к максимальному

удельному сопротивлению. Мы использовали данные рисунок 2 о ПЭС на уровне Ферми и нанесли их на рисунок 1 в виде квадратиков для $N(E_F)$. Из этого графика видно, что его максимум согласуется с максимумом графика, построенного по экспериментальным результатам (треугольники 1). Очевидно, что *Nb* и *Mo* – элементы, приводящие к наибольшей интенсивности рассеяния электронов по сравнению с остальными 4d-примесями в меди. По аналогии меди и золота можно ожидать, что внесение примесей *Nb* и *Mo* в золото также повысит интенсивность рассеяния электронов в золоте.

Другие ожидания связаны с примесями 3d-металлов в *Au*, которые могут стать перспективными системами для нашего подхода. Рассчитанная ПЭС для примеси *Cr* в *Cu* (рисунок 3 а) показывает, что эта система могла бы иметь повышенную способность к поглощению фотонов. Поскольку медь и золото являются гомологами, можно ожидать, что примеси *Cr* в *Au* могли бы также обеспечить повышенную поглощательную способность.

Другие рассчитанные ПЭС (рисунки 3 б и 3 с) для примесей *Fe* в *Cu* и *Ag*, соответственно, показывают, что обе эти системы обладают пиками на уровне Ферми. Это означает, что рассеяние электронов в них может быть существенным. Поскольку золото – гомолог меди и серебра, примеси *Fe* в *Au* также могли бы привести к формированию пика на уровне Ферми. Следовательно, в системе “примеси *Fe* в *Au*” рассеяние электронов также было бы повышенным. Эти ожидания не противоречат данным таблицы 1.

Например, в сплаве *Au 2 % Cr* (масс. %), интенсивность рассеяния электронов в постоянном электрическом поле выросла более чем на порядок величины (см. таблицу 1). Соответственно, можно ожидать, что в сплавах *Au* поглощение фотонов будет повышено по сравнению с поглощением в чистом золоте. Помимо *Au-Cr*, другие сплавы *Au* с 3d-металлами, обладающие повышенным электронным рассеянием и потенциально применимые в нашей задаче, приведены в таблице 1 (все они производятся промышленно).

Очевидно, сплавы *Au-Fe* представляют для нас интерес: все они должны иметь высокую интенсивность рассеяния электронов.

2.2. Предпосылки применения тантала и его сплавов

Согласно [27], каталитическая активность танталу не присуща. Он не раздражает биологическую ткань и поэтому используется в костной хирургии. Нам не известны случаи применения тантала для гипертермии. Поэтому заслуживает вни-

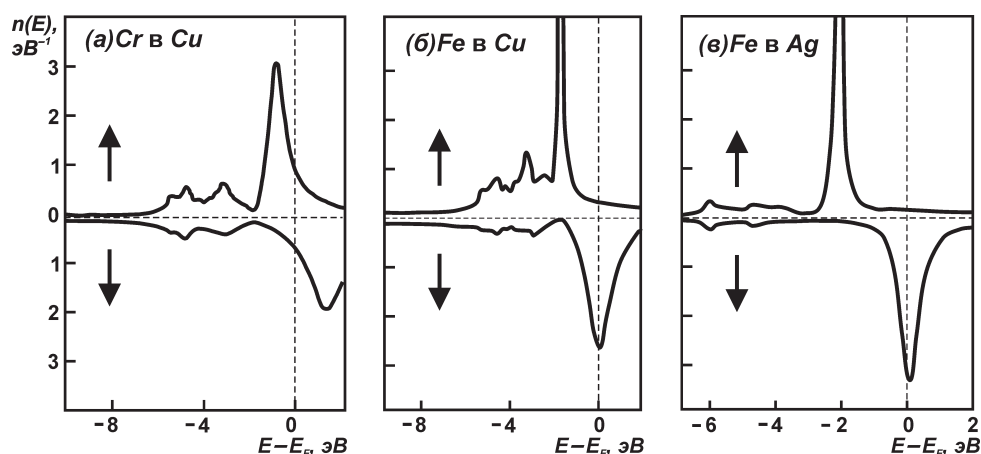


Рисунок 3 – Локальные ПЭС, рассчитанные для примесей 3d-металлов в гомологах золота, *Cu* и *Ag*: (а) – локальная ПЭС, рассчитанная для изолированной примеси *Cr* в *Cu* ([22], воспроизведено из [19]), для двух проекций спина. Энергетический зазор между энергией Ферми и пиком со спином “вниз” $\approx 1,33$ эВ. В этой системе интенсивность поглощения фотонов может быть повышенной, если она облучается светом с круговой поляризацией. (b) и (c) – локальные ПЭС, рассчитанные для изолированных примесей *Fe* в *Cu* и *Ag*, соответственно ([22, 26], воспроизведено из [19]), для двух проекций спина

мания оценка применимости тантала для терапии опухолей.

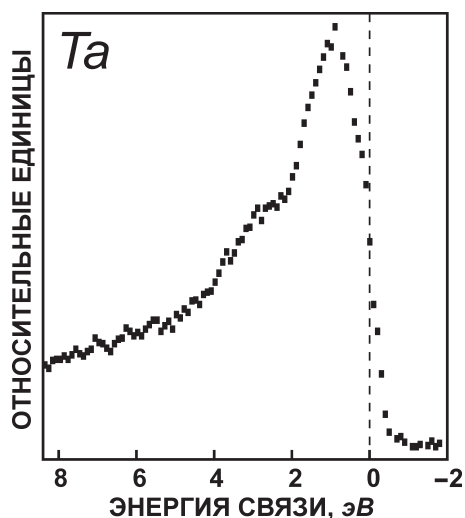


Рисунок 4 – Рентгеновский фотоэлектронный спектр *Ta* [28]. Вертикальная пунктирная линия показывает положение уровня Ферми. Часть *d*-пика в тантале (правое “плечо”) – выше уровня Ферми, что вызывает интенсивное рассеяние в нем электронов

Рентгеновский фотоэлектронный спектр тантала имеет частично заполненный пик ПЭС вблизи уровня Ферми [28] (рисунок 4), что должно обеспечить высокую интенсивность рассеяния электронов проводимости. Действительно, удельное сопротивление тантала при 20 °C довольно высоко: 12,4 мкОм·см. Вдобавок он имеет довольно высо-

кую величину постоянной γ , связывающей молярную теплоемкость электронного газа с абсолютной температурой 5,9 мДж/моль·K². Эти свойства указывают на предпосылки в пользу прямого нагрева электронного газа в наночастице тантала лазерным излучением без посредничества плазмонов.

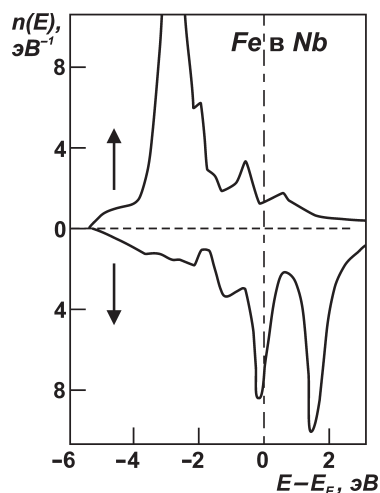


Рисунок 5 – Локальная ПЭС, рассчитанная для изолированной примеси *Fe* в *Nb* ([29, 30], воспроизведено из [19])

Вероятно, сплавы *Au-Ta*, образуемые двумя биологически нейтральными металлами, привлекательны в качестве материалов для наночастиц, используемых для гипертермии. Примеси *Fe* в *Ta* также могли бы стать перспективными системами для гипертермии. Как видно из имеющихся дан-

ных о локальной ПЭС для примесей *Fe* в *Nb* (рисунок 5), эта система обладает предпосылками резонансного поглощения лазерного излучения в окне прозрачности биоткани. Действительно, на рисунке 5 два пика в подзоне со спинами “вниз” разделены энергией, которая соответствует окну прозрачности биоткани. Между тем, *Nb* и *Ta* принадлежат одной и той же подгруппе *VIB* Периодической таблицы Менделеева и можно ожидать, что картина локальной ПЭС для примесей *Fe* в *Ta* будет схожа с картиной для примесей *Fe* в *Nb*.

**2.3. Рассчитанные локальные ПЭС
выбранных примесей переходных металлов
в *Au* (*Cr, Fe, Mo, Ta*) и в *Ta* (*Fe*).**

Обсуждение результатов

Расчеты электронной структуры для систем с примесями были проведены “из первых принципов” с точностью теории функционала плотности с использованием метода SIESTA [31, 32]. Простая примесь в кристалле моделировалась заменой одного из 64 атомов, с трансляциями (2 2 2), (2 -2 2), (2 2 -2) в объемноцентрированной решетке (*Ta*) или трансляциями (0 2 2), (2 0 2), (2 2 0) в гранецентрированной решетке (*Au*) с периодическими граничными условиями. Использовались псевдопотенциалы с сохранением нормы Трулье (Troullier) и Мартина (Martin) [33]; эффекты обмена и корреляции

рассматривались в обобщенном градиентном приближении Пердю – Бурка – Эрнцерхофа (Perdew – Burke – Ernzerhof) [34]; расчеты в *k*-пространстве велись по четырем точкам в зоне Бриллюэна (использовалась супер-ячейка из 64 атомов).

На рисунке 6 приведены рассчитанные локальные ПЭС для систем, которые мы предположили перспективными. Для случая примеси *Cr* в *Au* электронная структура не содержит занятых и пустых состояний, разделенных на энергию в пределах окна прозрачности биологической ткани, т. е. на 1,3–1,9 эВ. Поэтому мы не рассматриваем эту систему в качестве потенциального материала для гипертермии.

В трех других рассмотренных примесных системах электронная структура содержит пики, которые допускают переходы – с них, на них или между ними – при энергиях в пределах окна прозрачности биоткани.

Для случая примеси *Fe* в *Ta* – это пики со спином “вниз”; для случаев примесей *Mo* и *Ta* в *Au* – пики со спином “вверх”. Отметим, что система “примесь *Ta* в *Au*” характеризуется как высокой плотностью состояний на уровне Ферми, так и наличием пика в пределах энергии окна прозрачности биоткани. Это открывает перспективы как для интенсивного поглощения фотонов, так и для

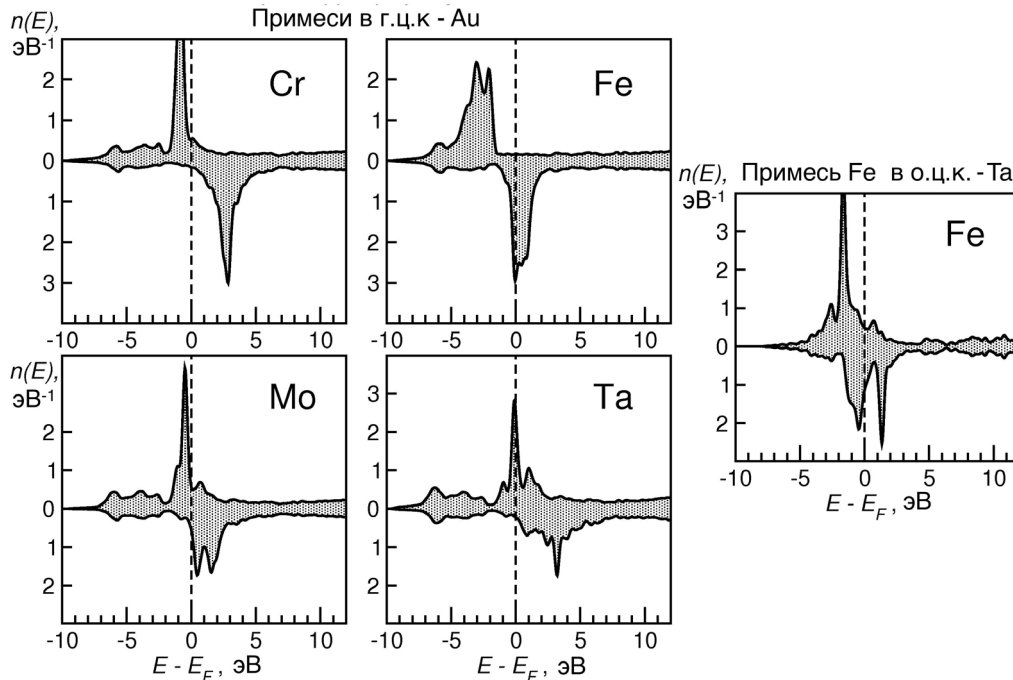


Рисунок 6 – Рассчитанные локальные ПЭС как функция энергии ($E - E_F$) для двух проекций спина для примесей *Cr, Fe, Mo* и *Ta* в *Au* и для примеси *Fe* в *Ta*

интенсивного рассеяния электронов. Поэтому эта система весьма перспективна в качестве материала для наночастиц, предназначенных для неплазмонной гипертермии.

3. Выводы

В отличие от плазмонной гипертермии, в которой поглощение электромагнитного излучения в спектральном диапазоне, в котором биологическая ткань прозрачна, приводит к возбуждению плазмонов, мы предлагаем обеспечивать резонансное поглощение путем возбуждения одиночных электронов, используя особенности электронной структуры рассматриваемого материала, а именно: повышенную плотность состояний электронов вблизи уровня Ферми E_F , а также выше него, в диапазоне энергий $E_F + (1,3-1,9 \text{ эВ})$.

Мы предполагаем, что рассмотренные здесь наночастицы могли бы найти применение в случае использования эффекта *глобального* роста температуры, в котором нагревается весь объем биологической ткани, содержащей наночастицы, а не локальное окружение каждой отдельной наночастицы.

При данном подходе от наночастиц не требуется никакой специальной формы или сложной структуры. Достаточно иметь однородные наночастицы, производство которых проще и дешевле, и это – преимущество данного подхода. Более того, появляются перспективы использования различных металлов и сплавов, совместимых с биотканью, а не только чистое золото: сплавы золота с 3d-металлами, тантала и его сплавов.

По-видимому, эти ожидания являются сильными аргументами в пользу продолжения исследований по неплазмонной гипертермии.

Литература

1. Jain P.K. *et al.* Review of some interesting surface plasmon resonance-enhanced properties of noble metal nanoparticles and their applications to biosystems. *Plasmonics* 2(3). 107–118 (2007).
2. Huang X. *et al.* Plasmonic photothermal therapy (PPTT) using gold nanoparticles. *Lasers Med. Sci.* 23(3). 217–228 (2008).
3. Morton J.G. *et al.* Nanoshells for photothermal cancer therapy *Methods Mol. Biol.* 624. 101–117 (2010).
4. Gobin A.M. *et al.* Near-infrared resonant nanoshells for combined optical imaging and photothermal cancer therapy. *Nano Lett.* 7(7). 1929–1934 (2007).
5. Wang H. *et al.* Nanorice: a hybrid plasmonic nanostructure. *Nano Lett.* 6(4). 827–832 (2006).
6. Keblinski P. *et al.* Limits of localized heating by electromagnetically excited nanoparticles // *J. Appl. Phys.* 100(5). 054305 (2006).
7. Letfullin R.R. and George T.F. New dynamic modes for selective laser cancer nanotherapy. In *Computational Studies of New Materials II: From Ultrafast Processes and Nanostructures to Optoelectronics, Energy Storage and Nanomedicine*; George T.F. *et al.*, eds., World Scientific, Singapore, pp. 131–171 (2011).
8. Curley S.A. *et al.* Noninvasive radiofrequency field-induced hyperthermic cytotoxicity in human cancer cells using cetuximab-targeted gold nanoparticles // *J. Exp. Ther. Oncol.* 7(4). 313–326 (2008).
9. Gannon C.J. *et al.* Intracellular gold nanoparticles enhance non-invasive radiofrequency thermal destruction of human gastrointestinal cancer cells // *J. Nanobiotechnol.* 6. 2 (2008).
10. Cardinal J. *et al.* Noninvasive radiofrequency ablation of cancer targeted by gold nanoparticles. *Surgery* 144(2). 125–132 (2008).
11. Moran C.H. *et al.* Size-dependent Joule heating of gold nanoparticles using capacitively coupled radiofrequency fields. *Nano Res.* 2(5). 400–405 (2009).
12. Cherukuri P., Glazer E.S. and Curley S.A. Targeted hyperthermia using metal nanoparticles. *Adv. Drug Delivery Rev.* 62(3). 339–345 (2010).
13. Cherukuri P. and Curley S.A. Use of nanoparticles for targeted, noninvasive thermal destruction of malignant cells. *Methods Mol. Biol.* 624. 359–373 (2010).
14. Glazer E.S. *et al.* Noninvasive radiofrequency field destruction of pancreatic adenocarcinoma xenografts treated with targeted gold nanoparticles. *Clin. Cancer Res.* 16(23). 5712–5721 (2010).
15. Glazer E.S. *et al.* Pancreatic carcinoma cells are susceptible to noninvasive radio frequency fields after treatment with targeted gold nanoparticles. *Surgery* 148(2). 319–324 (2010).
16. Li D. *et al.* Negligible absorption of radiofrequency radiation by colloidal gold nanoparticles // *J. Colloid Interface Sci.* 358 (1). 47–53 (2011).
17. Hanson G.W., Monreal R.C. and Apell S.P. Electromagnetic absorption mechanisms in metal nanospheres: bulk and surface effects in radiofrequency-terahertz heating of nanoparticles // *J. Appl. Phys.* 109 (12). 124306 (2011).
18. Ziesche P. and Lehmann G. *Ergebnisse in der Elektronentheorie der Metalle.* Akademie-Verlag, Berlin (1983).
19. Анисимов В.И. и др. Электронная структура примесей и дефектов в переходных металлах, их сплавах и соединениях. М.: Наука, 1989.
20. Toyoda T. and Kume K. Residual resistivities of Au- or Cu-based 4d-transition metal dilute alloys.

- Solid State Commun. 15 (11–12), 1889–1890 (1974).
21. *Mertig I. et al.* Electronic properties of dilute copper alloys. Residual resistivity. Phys. Stat. Sol. B 117 (2). 619–623 (1983).
 22. *Braspenning P.J. et al.* Self-consistent cluster calculations with correct embedding for 3d, 4d, and some *sp* impurities in copper. Phys. Rev. B 29 (2). 703–718 (1984).
 23. *Ашкрофт Н., Мермин Н.* Физика твердого тела. М.: Мир, 1979.
 24. Материалы в приборостроении и автоматике: справочник / под ред. Ю.М. Пятина. М.: Машиностроение, 1982. С. 286.
 25. Благородные металлы: справочник / под ред. Е.М. Савицкого. М.: Металлургия, 1984. С. 211.
 26. *Oswald A. et al.* Interaction of magnetic impurities in Cu and Ag // J. Phys. F: Met. Phys. 15(1). 193–212 (1985).
 27. *Робертс М., Макки Ч.* Химия поверхности раздела “Металл – газ”. М.: Мир, 1981.
 28. *Kuhn M., Sammynaiken R. and Sham T.K.* Electronic structure of Au-Ta alloys: an X-ray spectroscopy study. Physica B 252 (1–2). 114–126 (1998).
 29. *Podloucky R. et al.* Electronic structure of 3d and 4d impurities in Mo and Nb. Phys. Stat. Sol. B 112 (2). 515–524 (1982).
 30. *Ellialtioglu S., Zeller R. and Dederichs P.H.* Magnetic 3d impurities in Nb and Mo // J. Phys. F: Met. Phys. 17 (2). 409–416 (1987).
 31. *Soler J.M. et al.* The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. J. Phys. Condens. Matter 14 (11). 2745–2779 (2002).
 32. Веб-сайт SIESTA: <http://www.icmab.es/dmmis/leem/siesta/>
 33. *Troullier N. and Martins J.L.* Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. Phys. Rev. B 43 (3). 1993–2006 (1991).
 34. *Perdew J.P., Burke K. and Ernzerhof M.* Generalized gradient approximation made simple. Phys. Rev. Lett. 77 (18). 3865–3868 (1996).