

УДК 539.184:541.49

**АНАЛИЗ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II)
С 1'-ФТАЛАЗИНИЛГИДРАЗОНОМ ДИАЦЕТИЛМОНООКСИМА МЕТОДАМИ
РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ПОГЛОЩЕНИЯ И МАГНЕТОХИМИИ**

© 2012 М.А. Евсюкова^{1*}, А.Н. Кравцова¹, И.Н. Щербаков², С.И. Левченков²,
Л.Д. Попов², В.А. Коган², Ю.П. Туполова², Я.В. Зубавичус³, А.Л. Тригуб³, А.В. Солдатов¹

¹НОЦ "Наноразмерная структура вещества", Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону

²Южный федеральный университет, химический факультет, Ростов-на-Дону

³Курчатовский центр синхротронного излучения и нанотехнологий, Москва

Статья поступила 23 мая 2011 г.

Атомная структура комплексов меди(II) на основе 1'-фталазинилгидразон диацетилмонооксима исследована на основе анализа спектров рентгеновского поглощения в ближней к краю области (XANES) и магнетохимии. Проведено измерение спектров XANES за K-краем меди в комплексах $C_{12}H_{12}N_6CuO_4$, $C_{12}H_{12}CuN_5ClO$. Выполнены расчеты CuK-XANES спектров исследуемых комплексов для нескольких структурных моделей на основе полнопотенциального метода конечных разностей. Методом низкотемпературной магнетохимии определены параметры магнитного обмена и проведено квантово-химическое моделирование обменного взаимодействия в рамках приближения нарушенной симметрии ("broken symmetry"). На основе совместного анализа спектров XANES и параметров магнитного обмена определены наиболее вероятные модели структуры комплексов $C_{12}H_{12}N_6CuO_4$ и $C_{12}H_{12}CuN_5ClO$.

Ключевые слова: комплексы меди(II), атомная структура, электронная структура, XANES спектроскопия, магнетохимия.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес исследователей к 1-гидразинофталазину (гидралазину), его производным и комплексам с переходными металлами обусловлен присущим этим соединениям биологической активностью, прежде всего гипотензивной и противовоспалительной [1–3]. В литературе описан довольно широкий ряд гидразонов гидралазина с моно- и дикарбонильными соединениями [4–6], а также их координационные соединения с некоторыми металлами [6–12]. Недавно были синтезированы координационные соединения меди(II) с новым производным гидразинофталазина — 1'-фталазинилгидразоном диацетилмонооксима [13]. Данная лигандная система потенциально способна образовывать комплексы, различающиеся звенностью металлхелатного цикла и природой донорных атомов, кроме того, возможно образование биядерных комплексов с различным способом димеризации моноядерных фрагментов. В продолжение проведенных исследований в настоящей работе приводятся результаты изучения строения комплексов 1'-фталазинилгидразона диацетилмонооксима, полученных реакцией с нитратом (комплекс I) и хлоридом меди(II) (комплекс II) методами спектроскопии рентгеновского поглощения в ближней к краю области (международный термин XANES — X-ray Absorption Near-Edge Structure) и магнетохимии.

Рентгеновская спектроскопия поглощения в ближней к краю области [14–16] в настоящее время является эффективным методом, позволяющим исследовать атомное строение

* E-mail: marina-evsukova@mail.ru

и электронную структуру различных типов материалов в конденсированном состоянии, в том числе и без дальнего порядка в расположении атомов. Так, недавно XANES спектроскопия была успешно применена для исследования некоторых комплексов на основе никеля [17—20], кобальта [21] и меди [22].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Комплексы меди $C_{12}H_{12}N_6CuO_4$ (**I**) и $C_{12}H_{12}CuN_5ClO$ (**II**) были получены по методике, описанной в работе [13], реакцией 1'-фталазинилгидразон диацетилмонооксима (H_2L) с нитратом и хлоридом меди(**II**) соответственно. По данным физико-химического исследования состав комплексов соответствует $[Cu(HL)]_2 \cdot 2NO_3^-$ (**I**) и $[Cu(HL)Cl_2]_2$ (**II**) (HL — монодепротонированная форма лиганда).

В настоящей работе впервые проведено измерение спектров XANES за K -краем меди исследуемых комплексов. Спектры рентгеновского поглощения за K -краем меди комплексов $C_{12}H_{12}N_6CuO_4$ и $C_{12}H_{12}CuN_5ClO$ измерены на станции "Структурное материаловедение" Курчатовского центра синхротронного излучения и нанотехнологий [23]. Электронное накопительное кольцо "Сибирь-2" работало на энергии 2,5 ГэВ со средним током 70 мА. Спектры поглощения регистрировали в режиме пропускания с помощью моноблочного Si[111] монохроматора. Порошок исследуемого образца тонким равномерным слоем наносили на клейкую пленку, которую затем сворачивали в несколько слоев для достижения оптимального коэффициента поглощения и скачка на соответствующем крае поглощения. Интенсивности рентгеновского пучка до и после образца регистрировали с помощью двух ионизационных камер с азотно-аргоновым наполнением, подключенных к цифровым пикоамперметрам Keithley. Шаг сканирования по энергии в области XANES составлял 0,3—0,4 эВ. Время интегрирования в точке составляло 2 с.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Начальные структурные модели медных комплексов $C_{12}H_{12}N_6CuO_4$ и $C_{12}H_{12}CuN_5ClO$ были получены в результате геометрического моделирования с использованием стандартных длин связей и валентных углов.

Оптимизацию атомной геометрии триплетного состояния исследуемых комплексов проводили с использованием программного комплекса ADF2009 [24, 25], в основе которого лежит теория функционала электронной плотности (DFT) Кона—Шема с использованием обменно-корреляционного функционала OPBE, включающего обменную OPTX [26] и корреляционную часть PBEс [27], с использованием трехэкспонентного базисного набора слэтеровского типа (TZP).

Расчет параметра магнитного обмена $2J$ для модельных комплексов меди проводили по апробированной ранее методике, подробно изложенной нами в [9, 12], основанной на подходе, предложенном Гинсбергом и Нудлеманом и известном как метод "нарушенной симметрии" ("broken symmetry approach") [28, 29]. Параметр магнитного обмена вычисляли как разность энергий двух однодетерминантных состояний, определенных в рамках неограниченной схемы Кона—Шема (уровень теории BP86/6-311D(d)), триплетного ($S = 1$) и синглетного (низкоспинового, $S = 0$), причем для последнего состояния предполагали, что симметрия МО может быть ниже симметрии молекулы (состояние "нарушенной симметрии", BS):

$$2J = \frac{2(E_{BS}(S=0) - E(S=1))}{1 + s^2}, \quad (1)$$

где s — интеграл перекрывания между взаимодействующими магнитными спин-орбиталями (СМО). Принимался предел сильного перекрывания ($s = 1$) [12].

Все квантово-химические вычисления были проведены с помощью программы Gaussian'03 [30]. Для подготовки данных, презентационной графики, визуализации результатов расчетов использовали программу ChemCraft [31].

Анализ теоретических XANES спектров за *K*-краем меди исследуемых комплексов **I** и **II** был выполнен на основе двух методов: 1) являющегося "де факто" стандартным методом для анализа спектров XANES, который в большинстве случаев позволяет достигать хорошего согласия теории с экспериментом [32], метода полного многократного рассеяния в прямом пространстве в рамках *muffin-tin* приближения для формы молекулярного потенциала [33], реализованного в программе FEFF9 [34]; 2) метода конечных разностей для решения уравнения Шредингера в, так называемом, полном потенциале (за пределами *muffin-tin* приближения для формы молекулярного потенциала), реализованного в программном коде FDMNES2010 [35].

Второй метод был использован, так как недавно было показано, что *muffin-tin* приближение для молекулярного потенциала, являющееся важной составной частью реализации метода многократного рассеяния, может приводить к серьезным ошибкам при анализе спектров XANES в некоторых материалах [36]. Все вычисления спектров XANES выполнены с учетом обменно-корреляционного потенциала типа Хедина—Ландквиста. В расчетах учтено поле остовой вакансии, созданной электронным переходом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Как уже отмечалось ранее, структурные модели медных комплексов $C_{12}H_{12}N_6CuO_4$ и $C_{12}H_{12}CuN_5ClO$ были предложены на основе геометрического моделирования с использованием стандартных длин связей и валентных углов. Пространственное строение моделей структуры комплекса **I** приведено на рис. 1, а комплекса **II** — на рис. 2.

На следующем этапе была проведена оптимизация атомной геометрии предложенных моделей структуры комплексов на основе теории функционала плотности с помощью программы ADF2009. Оптимизированные структурные модели комплексов **I** и **II** были использованы в дальнейшем для расчета спектров рентгеновского поглощения (XANES) за *K*-краем меди. Вычисления спектров XANES были проведены как на основе метода полного многократного рассеяния в рамках *muffin-tin* приближения для формы молекулярного потенциала (программа FEFF9.0), так и полнопотенциального метода конечных разностей (программа FDMNES2010). Однако сопоставление теоретических и экспериментальных спектров показало, что для исследуемых медных комплексов спектры XANES, рассчитанные на основе метода многократного рассеяния в рамках *muffin-tin* приближения, не дают удовлетворительного согласия с экспериментальными данными. Поэтому далее будут обсуждаться только спектры рентгеновского поглощения, вычисленные на основе полнопотенциального метода конечных разностей (с использованием кода FDMNES2010).

Медный комплекс **I** состоит из 62 атомов, комплекс **II** включает в себя 64 атома. Поскольку расчеты на основе метода конечных разностей демонстрируют хорошую сходимость по размеру атомного кластера, в котором проводится расчет спектров XANES и, кроме того, требуют больших вычислительных ресурсов, моделирование спектров XANES комплекса **I** было выполнено для атомного кластера, состоящего из 29 атомов, комплекса **II** — для кластера, состоящее-

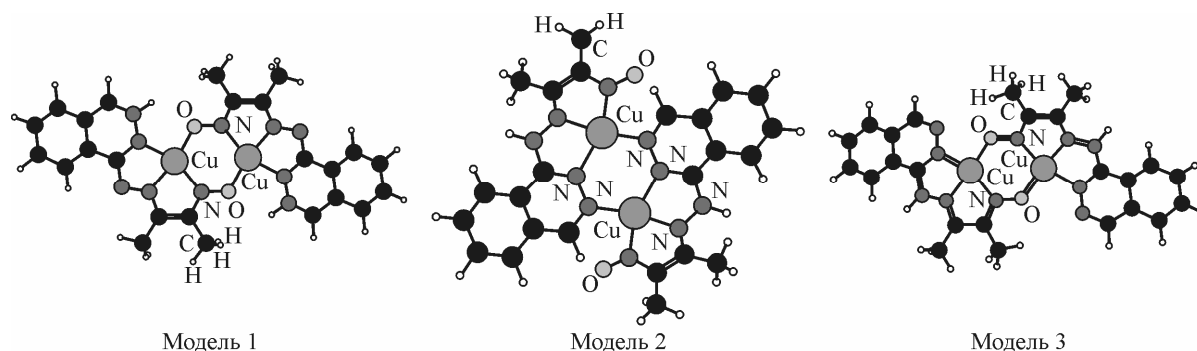


Рис. 1. Изомерные геометрические модели комплекса $C_{12}H_{12}N_6CuO_4$ типа **I**

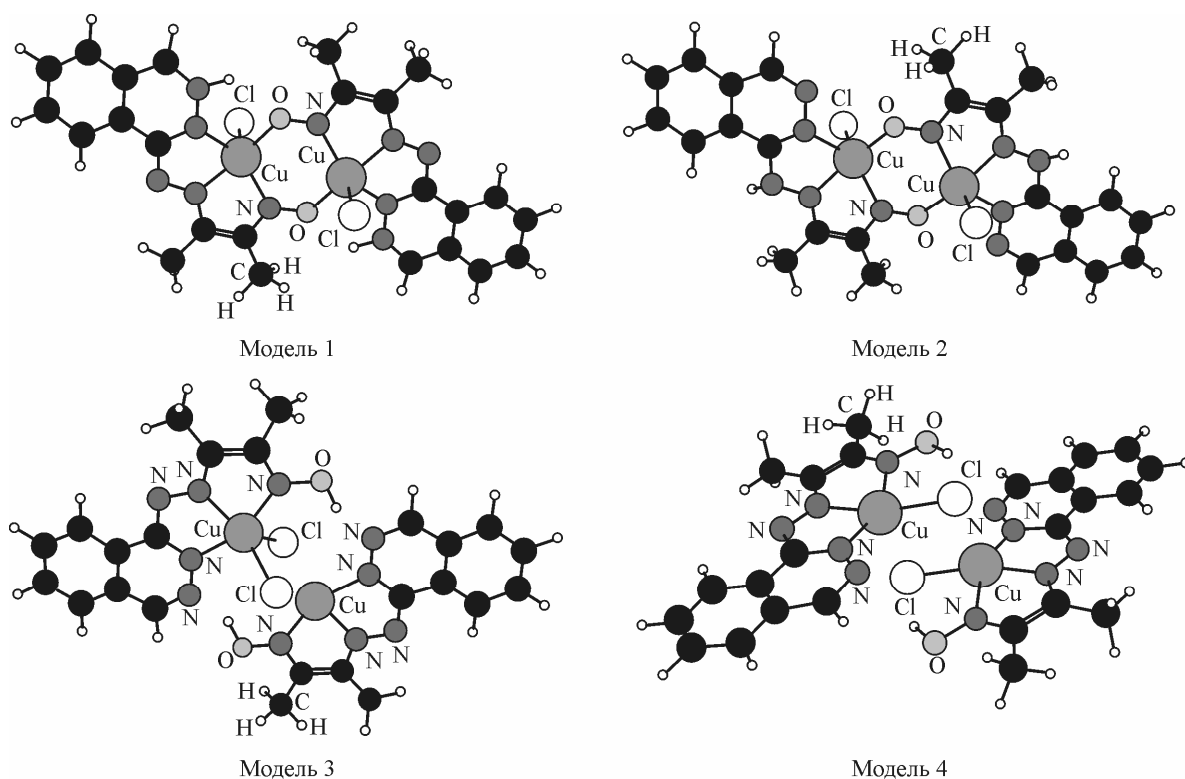


Рис. 2. Изомерные геометрические модели комплекса $C_{12}H_{12}CuN_5ClO$ типа II

го из 30 атомов (для обоих комплексов радиус кластера вокруг центрального поглощающего атома меди равнялся 5 \AA).

На рис. 3 представлено сопоставление экспериментального спектра XANES за K -краем меди комплекса I с теоретическими спектрами, вычисленными для рассматриваемых моделей структуры комплекса. Из рис. 3, *a* видно, что в теоретических CuK -XANES спектрах комплекса $C_{12}H_{12}N_6CuO_4$, вычисленных для рассматриваемых моделей структуры, воспроизводятся все основные особенности экспериментального спектра — *A*, *B*, *C*. Однако энергетическое положение максимума *C* спектров, рассчитанных для моделей 1 и 3, не согласуется с экспериментальными данными, тогда как положение пика *C*, рассчитанного для модели 2, находится в хорошем согласии с экспериментом. То есть наилучшее согласие с экспериментальным XANES дает спектр, вычисленный для структурной модели 2.

На рис. 3, *b* показано сравнение экспериментального CuK -XANES спектра комплекса II со спектрами, рассчитанными для четырех рассматриваемых структурных моделей. Видно, что теоретические спектры для всех моделей структуры отличаются друг от друга незначительно. Поэтому с целью выбора наиболее вероятной модели структуры были вычислены первые производные экспериментальной и теоретических кривых CuK -XANES комплекса II. Полученные первые производные показаны на вставке к рис. 3, *b*. Анализ первых производных показывает, что по интенсивности и энергетическому положению плеча *B* из моделей структуры 1—4 комплекса II наилучшей является модель 4.

Таким образом, анализ спектров рентгеновского поглощения за K -краем меди исследуемых соединений показывает, что наиболее вероятной моделью структуры комплекса I является модель 2, а комплекса II — модель 4. Для уточнения наиболее вероятных моделей строения комплекса I и II, наше исследование было дополнено встречным квантово-химическим моделированием обменного взаимодействия.

Экспериментально полученные магнитные свойства комплексов I и II приведены в табл. 1 [13]. Благодаря наличию в молекуле нескольких донорных центров, возможна реализация це-

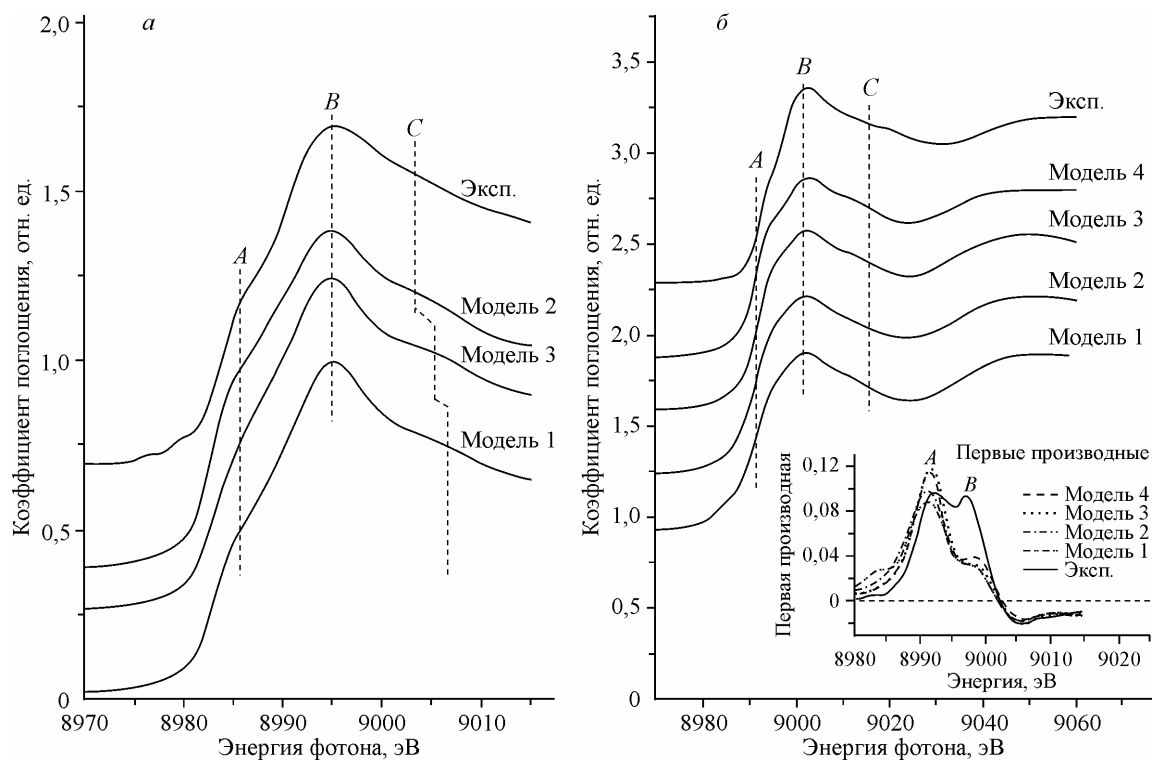


Рис. 3. Сопоставление экспериментального спектра рентгеновского поглощения за K -краем меди в комплексе $C_{12}H_{12}N_6CuO_4$ с теоретическими спектрами, рассчитанными для трех возможных моделей структуры комплекса (а) и в комплексе $C_{12}H_{12}CuN_5ClO$ с теоретическими спектрами, рассчитанными для четырех возможных моделей структуры (б)

Т а б л и ц а 1

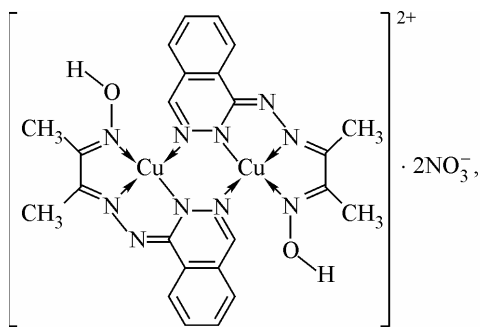
Магнитные свойства комплексов I и II [13]

Комплекс	T , К	$\mu_{эфф}$, В.М.*	$-2J$, $см^{-1}$	g
I	293	1,60	295	2,20
	77,4	0,69		
II	293	1,74	89	2,14
	77,4	1,29		

* Величины $\mu_{эфф}$ рассчитаны на один ион металла.

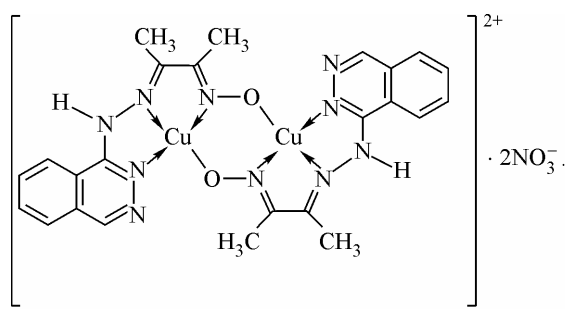
лого ряда димерных комплексов с различным строением координационной сферы ионов меди и обменного фрагмента.

В комплексе I антиферромагнитное обменное взаимодействие достаточно велико ($2J = -295 см^{-1}$). Такая величина обмена и данные физико-химического исследования говорят о том, что в соединении мостиковую функцию могут выполнять либо атомы азота фталазиновых фрагментов, и комплекс имеет следующее строение:



1

либо атомы нитрозо-группы, строение в этом случае будет:



В обоих случаях обменный фрагмент должен быть близок к плоскому [13], что будет способствовать эффективному перекрыванию "магнитных" атомных $d_{x^2-y^2}$ -орбиталей ионов меди(II), осуществляющееся с участием орбиталей мостиковых атомов.

Для оценки величин параметра магнитного обмена для возможных изомеров и их сопоставления с экспериментально измеренными величинами в рамках подхода "нарушенной симметрии" ("broken symmetry") в приближении DFT (BP86/6-311G(d)) были рассчитаны значения $2J$ для альтернативных структур комплексов типа I и II (табл. 2).

В случае дикаationных комплексов типа I, образующихся за счет внешнесферной координации нитрат-анионов, взаимодействие носит антиферромагнитный характер для всех рассмотренных изомерных структур, различается только его величина (см. табл. 2), причем довольно резко. Так, координация через нитрозо-группу (цепочка N=O) определяет очень сильное взаимодействие, $2J = -1640$ или -1536 см^{-1} для моделей 1 и 3 соответственно. А вот в случае модели 2 (димеризация через диазиновые цепочки фталазиновых фрагментов) величина синглет-триплетного расщепления составляет 379 см^{-1} , что очень хорошо соответствует экспериментально полученной величине ($2J = -295 \text{ см}^{-1}$).

При использовании хлорида меди(II) для получения комплексных соединений возможно образование следующих изомерных нейтральных комплексов с внутрисферной координацией ионов хлора: модели 1 и 2 — димеризация через нитрозо-группу; модель 3 и модель 4 — через хлорид-анионы, в случае модели 3 координационное окружение меди близко к тригонально-бипирамидальному, в то время как в модели 4 — к квадратно-пирамидальному. Димеризация комплексов через диазиновые цепочки фталазиновых циклов при одновременной координации ионов хлора не представляется возможной из-за стерического отталкивания лигандов.

Как видно из вычисленных в рамках подхода "нарушенной симметрии" параметров магнитного обмена в изомерных комплексах типа II (см. табл. 2), при участии ионов хлора в образовании внутренней координационной сферы комплекса наблюдается резкое различие обменного интеграла. Модели 1 и 2 (димеризация через нитрозо-группу) приводят к очень сильному антиферромагнитному взаимодействию, вплоть до диамагнетизма при комнатной температуре, в то время как обмен через мостиковые атомы хлора является слабым, причем для варианта модели 3 слабое взаимодействие имеет ферромагнитный характер, а модели 4 — антиферромагнитный. Сопоставляя экспериментальное значение для комплекса типа II ($2J = 89 \text{ см}^{-1}$) с вы-

Т а б л и ц а 2

Полные энергии (а.е.) высокостинного состояния $E(\text{HS})$, состояния с нарушенной симметрии $E(\text{BS})$, рассчитанные значения $2J$ (см^{-1}) для комплексов I и II

Комплекс I	$E(\text{HS})$	$E(\text{BS})$	$2J_{\text{расч.}} \text{ см}^{-1}$	Комплекс II	$E(\text{HS})$	$E(\text{BS})$	$2J_{\text{расч.}} \text{ см}^{-1}$
Модель 1	-4908,232104	-4908,239578	-1640	Модель 1	-5829,22379	-5829,229585	-1272
Модель 2	-4908,222266	-4908,223993	-379	Модель 2	-5829,237015	-5829,244519	-1647
Модель 3	-4908,220893	-4908,227890	-1536	Модель 3	-5829,282028	-5829,281833	+43
				Модель 4	-5829,270214	-5829,270224	-2

Энергии (а.е.) спин-МО электронов с α -ориентацией спина в высокоспиновом состоянии комплексов типа **I** и **II**, и разность между ними Δ (а.е.)

Комплекс	Модель	ВЗМО	ВЗМО-1	Δ	Комплекс	Модель	ВЗМО	ВЗМО-1	Δ
I	1	-0,3502	-0,3677	0,0175	II	1	-0,1514	-0,1658	0,0144
I	2	-0,3638	-0,3739	0,0101	II	2	-0,1495	-0,1659	0,0164
I	3	-0,3563	-0,3760	0,0197	II	3	-0,1674	-0,1698	0,0024
					II	4	-0,1625	-0,1635	0,0010

численными значениями для изомерных моделей 1-4, можно сделать выбор в пользу модели 4, которая характеризуется слабым обменом антиферромагнитного типа. Недооценка обменного взаимодействия, возможно, связана с ограничениями метода "нарушенной симметрии".

Величина синглет-триплетного расщепления для всех комплексов во многом обусловлена орбитальным вкладом двух верхних заполненных спин-МО. Разность между ними в высокоспиновом состоянии (табл. 3) очень хорошо коррелирует с величиной обменного интеграла $2J$ (см. рис. 4).

В комплексах типа **I-1**, **I-3**, **II-1**, **II-3**, в которых функцию обменного мостика играет нитро-группа, высокое значение синглет-триплетного расщепления обусловлено значительной дестабилизацией верхней СМО за счет сильного перекрывания d -орбиталей ионов меди и антисвязывающей комбинации σ - p -орбиталей N=O (например, см. рис. 5).

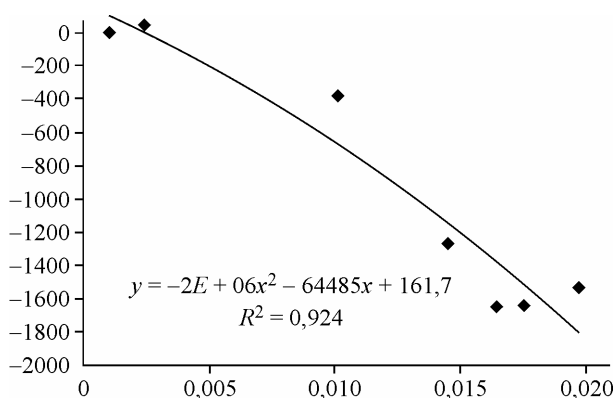


Рис. 4. Зависимость синглет-триплетного расщепления ($2J$) от разности энергий двух верхних занятых СМО в высокоспиновом состоянии комплексов типа **I** и **II**

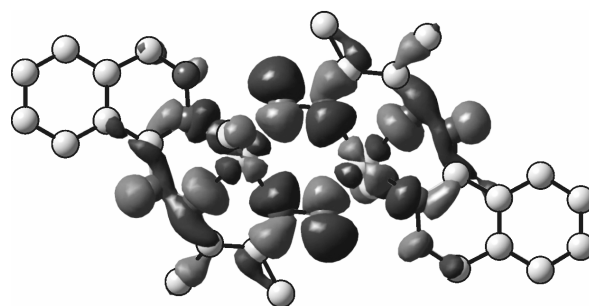


Рис. 5. Верхняя заполненная СМО высокоспинового состояния комплекса **II-1** (атомы водорода не показаны)

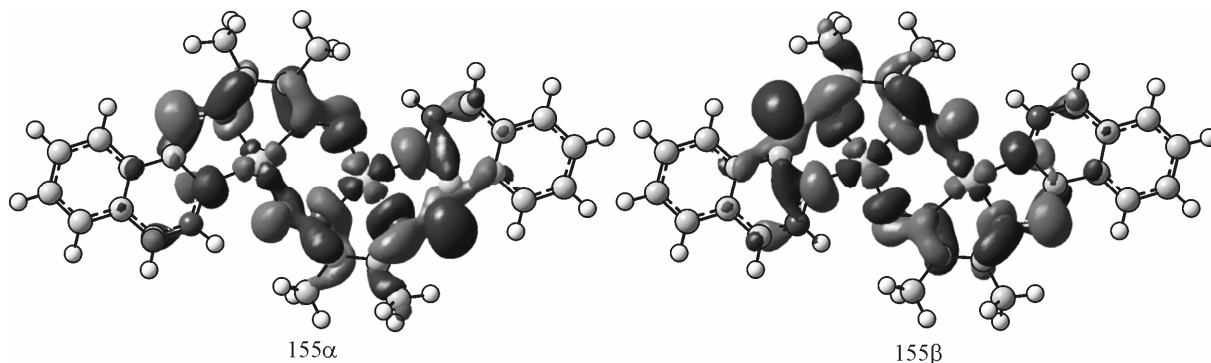
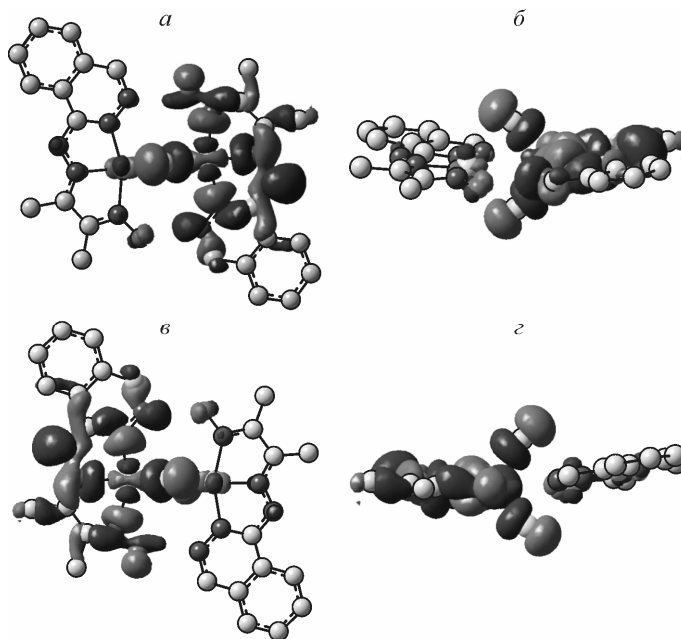


Рис. 6. Верхние заполненные СМО с α - и β -ориентацией спина комплекса **II-1**

Рис. 7. Верхние занятые СМО с α - (*a*, *b*) и β -ориентацией (*в*, *г*) спина комплекса II-3 (для каждой СМО приведены две проекции: *a*, *в* — перпендикулярно плоскости комплекса, *б*, *г* — перпендикулярно обменному фрагменту Cu_2Cl_2)



В результате, СМО комплекса с различной ориентацией спина в состоянии BS (низкоспиновом) содержат значительный вклад d -орбиталей обоих парамагнитных центров (ионов меди), т.е. реализуется значительное перекрытие между состояниями с α - и β -ориентацией спина и, как результат, сильное антиферромагнитное взаимодействие (рис. 6).

Реализация ферромагнитного обмена в комплексе типа II-3 легко объясняется исходя из анализа формы верхних занятых СМО в низкоспиновом (BS) состоянии (рис. 7). ВЗМО мономерного фрагмента включает вклад $d_{x^2-y^2}$ -АО иона меди, которая в тригонально-бипирамидальном окружении эффективно перекрывается с p -орбиталями мостиковых атомов хлора, причем фазы d -АО и p -АО противоположны (разрыхляющая МО, см. рис. 7, *б*, *г*). В результате, подходящей по симметрии АО второго иона меди оказывается d_{z^2} -орбиталь, ортогональная $d_{x^2-y^2}$, перекрытие СМО α - и β -типа отсутствует и имеет место ферромагнитное взаимодействие, триплетное состояние оказывается предпочтительным в сравнении с синглетным. Очевидно, что такой же характер взаимодействия должен реализовываться и в других соединениях с тригонально-пирамидальной координационной сферой и M2X2 обменным фрагментом, лежащим в экваториальной плоскости.

Таким образом, по результатам квантово-химического моделирования обменного взаимодействия можно сформулировать следующие магнетоструктурные корреляции:

1. Димеризация с участием нитрозо-группы, независимо от степени депротонирования лиганда и дополнительной координации (хлорид-анионов), приводит к наиболее сильному обменному взаимодействию антиферромагнитного типа между ионами меди (вплоть до диамагнетизма), что связано со значительной дестабилизацией верхней СМО.

2. В случае димеризации через анионы хлора величина обмена оказывается малой, причем когда координационное окружение ионов меди является квадратно-пирамидальным взаимодействие носит антиферромагнитный характер, а в случае тригонально-пирамидального окружения — ферромагнитный.

Сопоставление XANES спектров и обменных параметров магнитного взаимодействия, вычисленных для нескольких структурных моделей, с экспериментально полученными позволило определить структуру комплексов меди типа I и II. Установлено, что наиболее вероятной моделью медного комплекса I является модель 2, а комплекса II — модель 4, что совпадает с выбором, сделанным на основании сопоставления вычисленных и экспериментальных значений параметра магнитного обмена. Координаты атомов наиболее вероятной модели структуры (модель 2) комплекса I представлены в табл. 4. Атомные координаты наиболее вероятной модели комплекса II (модель 4) приведены в табл. 5.

Проведенный анализ обменного взаимодействия позволил сформулировать закономерности зависимости обменного интеграла от способа димеризации комплексов и природы мостикового фрагмента.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009—2013 гг. (ГК № 02.740.11.0255).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коган В.А., Левченков С.И., Попов Л.Д., Щербаков И.Н. // Рос. хим. журн. – 2009. – **ЛIII**, N 1. – С. 86 – 93.
2. Vicini P., Incerty M., Doytchinova I.A. et al. // Eur. J. Med. Chem. – 2006. – **48**, N 5. – P. 624.
3. Segura-Pacheco B., Trejo-Becerril C., Perez-Cardenas E. et al. // Clinical Cancer research. – 2003. – **9**, N 5. – P. 1596.
4. Razvi T., Ramalingam M., Sattur P.B. // Ind. J. Chem. – 1989. – **28B**, N 11. – P. 987.
5. Giorgi G., Ponticelli F., Chiasserini L., Pellerano C. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. Part 2. – 2000. – P. 2259.
6. Щербаков И.Н., Попов Л.Д., Левченков С.И. и др. // Журн. общей химии. – 2009. – **79**, N 4. – С. 663 – 669.
7. Mandal S.K., Thompson L.K., Newlands M.J. et al. // Inorg. Chim. Acta. – 1990. – **178**, N 2. – P. 169.
8. Wen T., Thompson L.K., Lee F.L., Gabe E.J. // Inorg. Chem. – 1988. – **27**, N 23. – P. 4190.
9. Popov L.D., Shcherbakov I.N., Levchenkov S.I. et al. // J. Coord. Chem. – 2008. – **61**, N 3. – P. 392.
10. Paolucci G., Stelluto S., Sitran S. et al. // Inorg. Chim. Acta. – 1992. – **193**, N 1. – P. 57.
11. Попов Л.Д., Левченков С.И., Щербаков И.Н. и др. // Журн. общей химии. – 2010. – **80**, № 9. – С. 1535 – 1541.
12. Попов Л.Д., Левченков С.И., Щербаков И.Н. и др. // Журн. общей химии. – 2010. – **80**, № 12. – С. 2040 – 2050.
13. Попов Л.Д., Левченков С.И., Щербаков И.Н. и др. // Журн. общей химии. – 2010. – **80**, № 3. – С. 471 – 478.
14. Bianconi A. X-ray absorption: principles, applications and techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES. / Ed. R. Prins, D.C. Koningsberger – New York: John Wiley & Sons, 1988.
15. Кравцова А.Н., Солдатов А.В., Смоленцев Г.Ю. и др. // Зав. лаб. Диагностика материалов. – 2008. – **74**, № 10. – С. 28 – 31.
16. Солдатов А.В. // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**. – С. 111 – 115.
17. Feiters M.C., Metselaar G.A., Wentzel B.B. et al. // Industr. Engineer. Chem. Res. – 2005. – **44**. – P. 8631 – 8640.
18. Soldatov A.V., Smolentsev G., Kravtsova A. et al. // Radiat. Phys. Chem. – 2006. – **75**. – P. 1866 – 1868.
19. Солдатов А.В., Кравцова А.Н., Мазалов В.Л. и др. // Журн. структур. химии. – 2007. – **46**, № 6. – С. 1128 – 1132.
20. Сухарина Г.Б., Солдатов А.В., Кравцова А.Н. и др. // Поверхность. – 2009. – № 6. – С. 46 – 48.
21. Sukharina G.B., Kravtsova A.N., Soldatov A.V. et al. // J. Phys.: Conference Series. – 2009. – **190**. – P. 012148.
22. Евоюкова М.А., Кравцова А.Н., Щербаков И.Н. и др. // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**, № 6. – С. 1114 – 1118.
23. Chernyshov A.A., Veligzhanin A.A., Zubavichus Y.V. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A. – 2009. – **603**. – P. 95 – 98.
24. Mireia G.I., Josep M. Luis, Sola Miquel, Swart Marcel // Phys. Chem. A. – 2008. – **112**. – P. 6384 – 6391.
25. Velde G.Te., Bickelhaupt F.M., Baerends E.J. et al. // J. Comput. Chemistry. – 2001. – **22**. – P. 931 – 967.
26. Handy N.C., Cohen A.J. // Mol. Phys. – 2001. – **99**, N 5. – P.403.
27. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. – 1996. – **77**, N 18. – P. 3865.
28. Ginsberg A.P. // J. Amer. Chem. Soc. – 1980. – **102**. – P.111.
29. Noodleman L., Peng C.Y., Case D.A., Mouesca J.M. // Coord. Chem. Rev. – 1995. – **144**. – P. 119.
30. Becke A.D. // Phys. Rev. A. – 1988. – **38**. – P. 3098.
31. Perdew J.P. // Phys. Rev. B. – 1986. – **33**. – P. 8822.
32. Mansour A.N., Dmitrienko A., Soldatov A.V. // Phys. Rev. B. – **55**. – 1997. – P. 15531 – 15536.
33. Ankudinov A.L., Ravel B., Rehr J.J., Conradson S. // Phys. Rev. B. – 1998. – **58**, N 12. – P. 7565 – 7576.
34. Rehr J.J., Kas J.J., Prange Micah P. et al. // Comptes Rendus Physique. – 2009. – **10**. – N 6. – P. 548 – 559.
35. Joly Y. // Phys. Rev. B. – 2001. – **63**. – P. 125120.
36. Smolentsev G., Soldatov A.V., Feiters M.C. // Phys. Rev. B. – 2007. – **75**. – P. 144106.