

УДК 541.6:541.49

**РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННЫЕ И РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСОВ 6-ЯДЕРНОГО ПИВАЛАТА  $Mn(II,III)$** **А.Д. Федоренко<sup>1</sup>, Л.Н. Мазалов<sup>1,2</sup>, Е.Ю. Фурсова<sup>3</sup>, В.И. Овчаренко<sup>3</sup>,  
А.В. Калинин<sup>4</sup>, С.А. Лаврухина<sup>1</sup>**<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: fedorenko@niic.nsc.ru

<sup>2</sup>Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия<sup>3</sup>Институт "Международный томографический центр" СО РАН, Новосибирск, Россия<sup>4</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

Статья поступила 20 февраля 2017 г.

Проведено исследование электронного строения комплексов 6-ядерного пивалата  $Mn(II,III)$  с тетрагидрофураном и изоникотинамидом методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгеновской эмиссионной спектроскопии. Показано, что при замещении тетрагидрофурана изоникотинамидом спиновое состояние ионов марганца сохраняется, электронная плотность увеличивается на атомах марганца и кислорода остова  $[Mn_6(O)_2Piv_{10}]$ .

DOI: 10.15372/JSC20170614

**Ключевые слова:** РФЭС, РЭС, пивалат марганца с изоникотинамидом.**ВВЕДЕНИЕ**

Повышенный интерес к синтезу и исследованию новых многоядерных соединений марганца с карбоксилатными лигандами связан с их магнитным поведением, в частности с медленной релаксацией намагниченности при низких температурах [ 1, 2 ] и, как следствие, перспективами их применения в качестве молекулярных магнетиков при создании элементов памяти [ 3—5 ]. Многоядерные соединения данного класса, такие как, например, 6-ядерный комплекс  $[Mn_6(O)_2Piv_{10}(THF)_4]$ , активно используются при химическом конструировании слоисто-полимерных или каркасных структур [ 6 ], в которых могут проявляться эффекты объемного кооперативного магнитного упорядочения. Использование различных мостиковых лигандов, замещающих молекулы тетрагидрофурана в соединении  $[Mn_6(O)_2Piv_{10}(THF)_4]$ , позволяет синтезировать соединения высокой размерности с необходимыми магнитными свойствами. Следует отметить, что остов  $[Mn_6(O)_2Piv_{10}]$  практически полностью сохраняет свои структурные параметры при координации различных мостиковых лигандов [ 7, 8 ].

Использование методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и рентгеновской эмиссионной спектроскопии (РЭС) позволяет получить информацию о распределении электронной плотности и взаимодействии ионов марганца с ближайшим окружением. Следует отметить, что энергия связи электронов остовных уровней металлов, а также форма соответствующих им спектров РФЭС зависит от спинового состояния иона металла [ 9 ]. Ранее проведенные РФЭС исследования [ 10, 11 ] показали, что в комплексе пивалата марганца с этанолом  $[Mn_6(O)_2Piv_{10}(HPiv(EtOH)_3)] \cdot 3(EtOH)$  наблюдается перенос электронной плотности с  $d$ -орбиталей марганца на атомы пивалатных лигандов (Piv). В то же время ионы марганца находятся

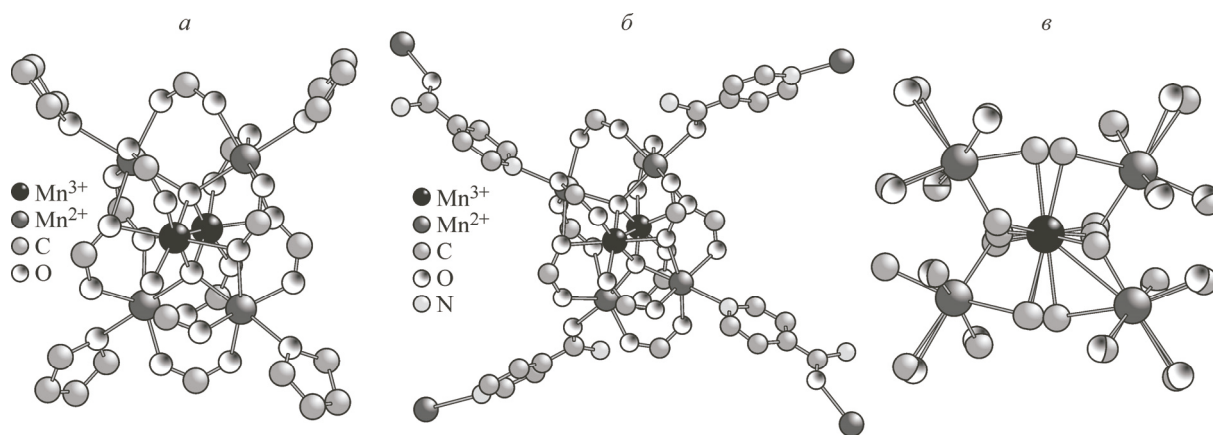


Рис. 1. Структура комплексов **1** (а), **2** и **3** (б) (атомы водорода и  $C(CH_3)_2$ -фрагменты пивалатных лигандов скрыты); сопоставление структуры остова  $\{Mn_6(O)_2O_{24}\}$  комплексов **1** (темно-серые атомы) и **2** (светло-серые атомы) (в)

в двух зарядовых состояниях —  $Mn(II)$  и  $Mn(III)$ , что приводит к уширению главной линии РФЭС  $Mn2p_{3/2}$ -спектров, при этом в высокоэнергетической области наблюдается интенсивный спутник, соответствующий ионам  $Mn(II)$ . Как показано в работах [ 10, 11 ], интенсивность спутников может быть использована для качественной оценки изменения степени локализации химических связей в изучаемом ряду соединений.

В настоящей работе были проведены исследования соединений пивалата марганца (рис. 1):  $[Mn_4(II)Mn_2(III)(O)_2Piv_{10}(THF)_4] \cdot THF$  (**1**),  $[Mn_4(II)Mn_2(III)(O)_2Piv_{10}L_2] \cdot 3(CH_3COCH_3)$  (**2**),  $[Mn_4(II)Mn_2(III)(O)_2Piv_{10}L_2] \cdot 2(EtOAc)$  (**3**), где Piv — пивалатный лиганд  $((CH_3)_3CCO_2^-)$ , THF — тетрагидрофуран, L — изоникотинамид, EtOAc — этилацетат. Синтез данных соединений описан в работе [ 12 ]. Замещение THF молекулами изоникотинамида, координирующегося посредством атома кислорода и гетероциклического атома азота, приводит к образованию слоистых полимеров **2** или **3**.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгеновские фотоэлектронные спектры были получены на спектрометре фирмы SPECS (Германия) при остаточном давлении в камере анализатора  $<5 \cdot 10^{-9}$  Торр. Спектрометр оснащен полусферическим анализатором PNOIBOS-150, 9-канальным детектором электронов и источником рентгеновского характеристического излучения XR-50 с двойным Al/Mg анодом. Спектры записывали, используя немонахроматическое излучение  $MgK\alpha$ . Образцы комплексов закрепляли на держателе с помощью двусторонней липкой ленты. Разложение спектров проводили с помощью программы XPSpeak4.1, для вычитания фона применяли метод Ширли [ 13 ]. Детальную информацию о тонкой структуре спектров РФЭС получали из разложения спектра на компоненты, аппроксимированные суммой функций Гаусса и Лоренца. Число компонент определялось числом неэквивалентных групп атомов, входящих в молекулу, и энергетическим положением соответствующих линий, приведенных в работах [ 10, 11 ]. Точность измерения энергетического положения линий РФЭС 0,2 эВ. Для калибровки спектров РФЭС использовали  $C1s$ -линию атомов углерода  $CH_3$ -групп с энергией связи 285,0 эВ.

Съемка рентгеновских эмиссионных спектров, описанных в настоящей работе, была осуществлена на универсальном рентгеновском спектрометре "Стеарат" [ 14 ].  $MnK\alpha, \beta$ -спектры получены при следующих условиях: режим работы трубки 10 кВ, 0,4 А; использовали кристалл-анализатор кварц ( $10\bar{1}1$ ),  $2d = 6,68$  Å; в качестве детектора рентгеновского излучения использовали газовый пропорциональный счетчик, рабочая газовая смесь P-10 (90 % аргона, 10 % метана).  $MnL\alpha, \beta$ - и  $OK\alpha$ -спектры получены при условиях: 8 кВ, 0,4 А; RbAP,  $2d = 25,8$  Å; метан (99,9 %). Остаточное давление в камере спектрометра  $\sim 10^{-5}$  Торр.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Несмотря на то, что по данным РСА структура остова  $\{Mn_6(O)_2O_{24}\}$  комплексов **1** и **2** подобна (см. рис. 1, *в*) [12], необходимо оценить изменения электронной структуры исследуемых комплексов при замене THF на изоникотинамид. Изменения энергий связи остовных уровней как атомов лигандов, так и атомов ядра  $\{Mn_6(O)_2\}$  могут быть использованы для изучения перераспределения электронной плотности и характеристики химических связей металл—лиганд.

**Рентгеновские фотоэлектронные спектры.** РФЭС C1s-спектры были разложены на три компонента согласно стехиометрическому отношению атомов углерода исследуемых комплексов **1—3** (рис. 2). Низкоэнергетический максимум с энергией связи 285,0 эВ относится к связям C—C и C—H. Вторая компонента (285,8—286,0 эВ) соответствует атомам углерода, образующим связь C—O. Высокоэнергетический максимум (288,7—288,9 эВ) относится к атомам углерода фрагмента O—C—O пивалата.

РФЭС O1s-спектры представляют суперпозицию трех линий, относящихся к двум атомам кислорода  $\mu_4$ , к четырем атомам кислорода  $\mu_2$  и к остальным атомам кислорода, входящим в состав комплексов. При разложении спектра энергетические положения линий, отвечающих атомам кислорода  $\mu_4$  и  $\mu_2$ , совпадают, следовательно, соответствующие атомы кислорода имеют близкое зарядовое состояние. Как видно из рис. 2, для комплексов **2** и **3** линии кислорода  $\mu_4$  и  $\mu_2$  смещаются на 0,5 эВ в сторону меньших энергий, что свидетельствует об увеличении электронной плотности на этих атомах.

В РФЭС N1s-спектрах комплексов **2** и **3** наблюдаются две компоненты, которые относятся к атомам азота в составе изоникотинамида: амидный (NH<sub>2</sub>, энергия связи 400,6 эВ, см. рис. 2) и пиридиновый (N=C, энергия связи 399,5 эВ, см. рис. 2) фрагменты. Для свободного изоникотинамида энергия связи N1s-уровня фрагмента NH<sub>2</sub> составляет 400,1 эВ, а для фрагмента N=C 399,6 эВ [15]. Энергия связи N1s-уровня амидного фрагмента в комплексах **2** и **3** увеличивается на 0,4 эВ по сравнению с некоординированной молекулой, что связано с образованием водородных связей с атомами кислорода пивалатных лигандов и сольватными молекулами этилацетата или ацетона [12].

Спектры РФЭС переходных металлов дают информацию не только о степени окисления иона металла, но и характеризуют его спиновое состояние, и могут быть использованы для

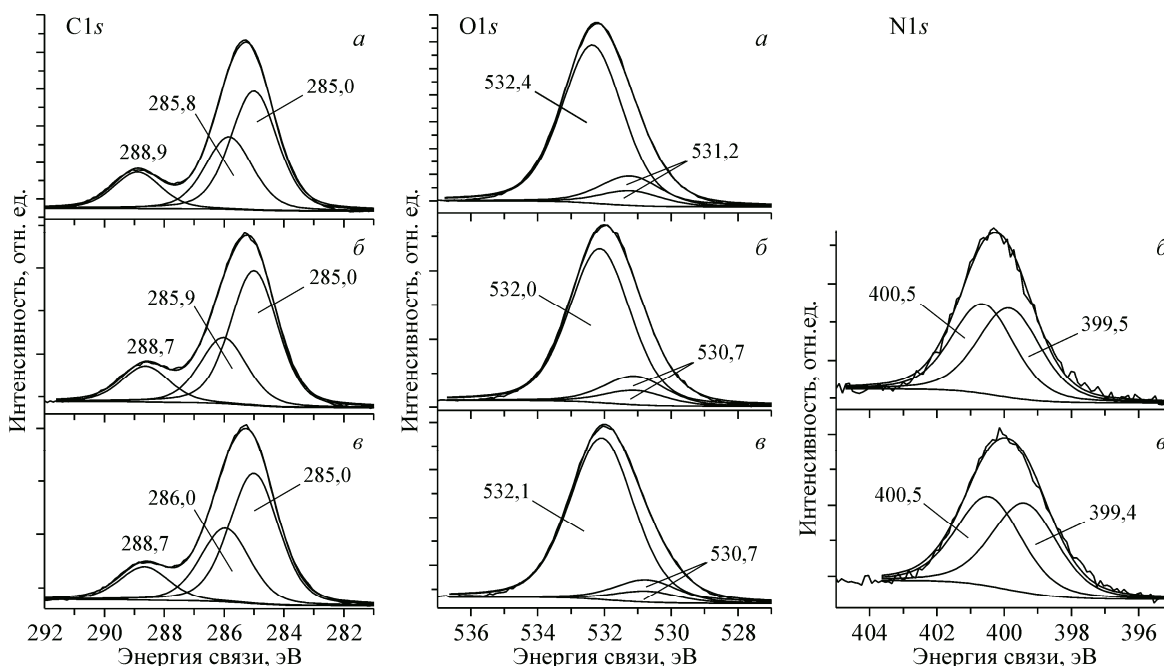


Рис. 2. РФЭС C1s-, O1s-, N1s-спектры комплексов **1** (*а*), **2** (*б*), **3** (*в*)

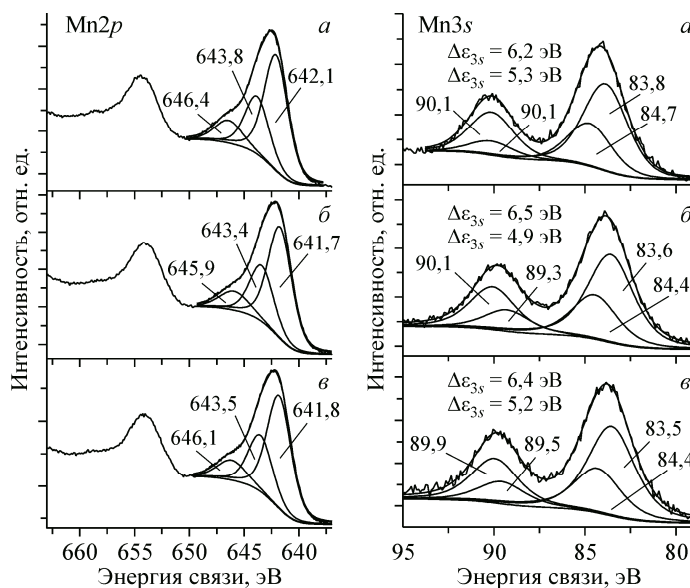


Рис. 3. РФЭС Mn2p и Mn3s спектры комплексов **1** (а), **2** (б), **3** (в)

исследования магнитных свойств полиядерных комплексов. Комплексы **1**—**3** содержат четыре терминальных иона Mn(II) и два иона Mn(III). Окружение каждого иона марганца соответствует искаженному октаэдру. Зависимости эффективного магнитного момента от температуры фактически совпадают для комплексов **1** и **2**,  $\mu_{\text{эф}}$  при комнатной температуре составляет  $\sim 12 \text{ BM}$  [ 12 ]. В данных соединениях реализуется антиферромагнитное обменное взаимодействие. Наличие ян-теллеровских ионов Mn(III), являющихся высокоспиновыми  $d^4$ -ионами, приводит к искажению октаэдрического окружения иона марганца, при этом увеличиваются длины связей между аксиальными атомами кислорода  $\mu_2$  и ионами Mn(III). В данных соединениях наблюдаются сильное антиферромагнитное взаимодействие ионов Mn(III), входящих в центральный фрагмент  $\{\text{Mn(III)}_2\text{O}_2\}$  [ 3 ].

Структура РФЭС Mn3s-спектра представляет собой дублет (рис. 3), связанный с мультиплетным расщеплением, обусловленным взаимодействием внутреннего неспаренного 3s-электрона с валентными неспаренными 3d-электронами, что приводит к проявлению двух состояний, когда спины электронов параллельны и антипараллельны. Мультиплетное расщепление  $\Delta\epsilon_{3s}$  пропорционально числу неспаренных 3d-электронов и может быть использовано для качественных оценок спинового состояния иона металла [ 11 ]. Так как **1**, **2** и **3** содержат две группы неэквивалентных ионов марганца: 4 иона Mn(II) и 2 иона Mn(III), то РФЭС 3s-спектры ионов марганца представляют собой суперпозицию двух дублетов и, следовательно, спектры необходимо разложить на четыре компоненты с отношением интенсивностей 1:2 (см. рис. 3). Мультиплетное расщепление  $\Delta\epsilon_{3s}$  для компонент с меньшей интенсивностью, относящихся к иону Mn(III), составляет 5,3, 4,9 и 5,2 эВ, для компонент с большей интенсивностью, относящихся к иону марганца Mn(II),  $\Delta\epsilon_{3s}$  равно 6,2, 6,5 и 6,4 эВ для комплексов **1**, **2** и **3** соответственно. Полученные величины мультиплетного расщепления хорошо согласуются с литературными данными для большого ряда кислородосодержащих соединений марганца:  $\Delta\epsilon_{3s}(\text{Mn(III)}) \sim 5,6 \text{ эВ}$ ,  $\Delta\epsilon_{3s}(\text{Mn(II)}) \sim 6,3 \text{ эВ}$  [ 11, 16 ]. Таким образом, проведенные в настоящей работе оценки зарядового состояния ионов марганца в изучаемых комплексах показывают наличие двух типов ионов.

Mn2p-спектр представляет собой спин-орбитальный дублет ( $2p_{3/2}$  и  $2p_{1/2}$ ), компоненты которого, в свою очередь, расщепляются в результате обменного взаимодействия (см. рис. 3). Энергетическое положение главного максимума РФЭС Mn2p<sub>3/2</sub>-спектра (641,8—642,1 эВ) соответствует иону Mn(II), наличие высокоэнергетической сателлитной структуры при энергии

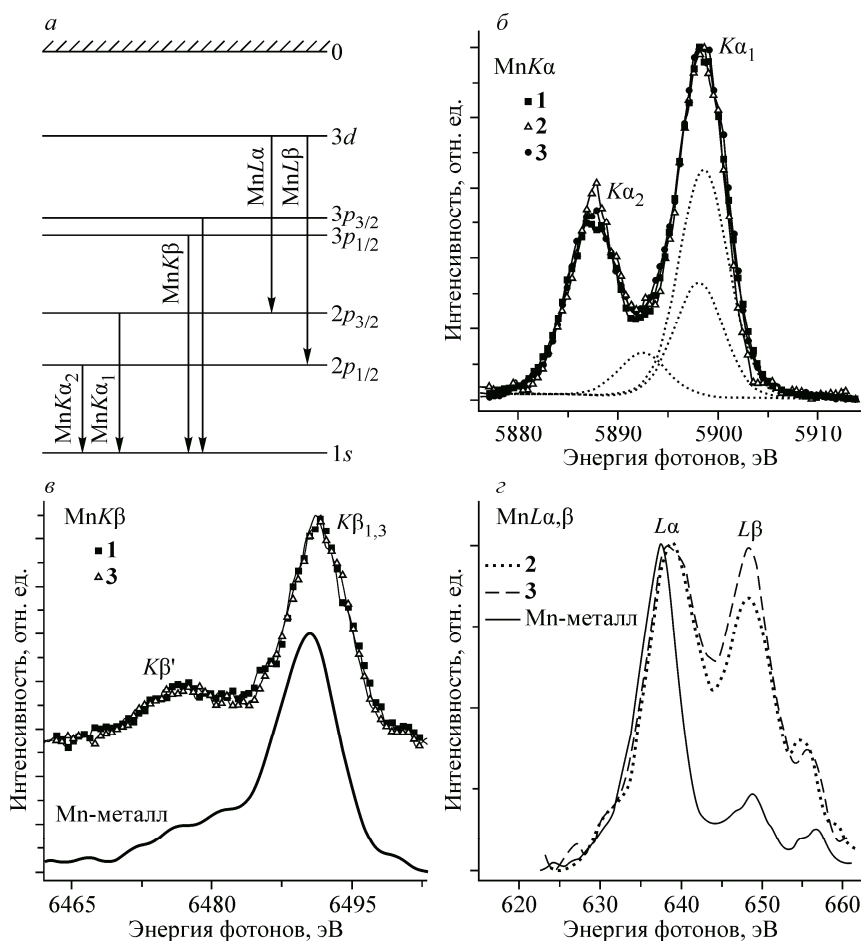


Рис. 4. Схема рентгеновских эмиссионных переходов  $MnK\alpha$ ,  $MnK\beta$  и  $MnL\alpha,\beta$  (а). Рентгеновские спектры  $MnK\alpha$  (б),  $MnK\beta$  (в) и  $MnL\alpha,\beta$  (г) комплексов 1, 2, 3 и металлического марганца

~646 эВ указывает на обменные взаимодействия, характерные для  $d^5$ -конфигурации [9, 11, 16, 17]. Линия с энергией связи ~643,5 эВ соответствует иону  $Mn(III)$ . Следует отметить, что координация изоникотинамида приводит к сдвигу линий РФЭС атомов кислорода и ионов марганца комплексов 2 и 3 на 0,3—0,4 эВ в низкоэнергетическую область по сравнению с комплексом 1 и связана с увеличением электронной плотности на атомах остова [ $Mn_6(O)_2Piv_{10}$ ]. Так как спектры РФЭС не зависят от подзарядки образцов, для подтверждения степени окисления также были использованы  $MnK\alpha$ -спектры комплексов 1—3.

**Рентгеновские эмиссионные спектры.**  $MnK\alpha$ -спектры обусловлены переходами электронов с  $Mn2p_{3/2}$  ( $K\alpha_1$ ) и  $Mn2p_{1/2}$ -уровней ( $K\alpha_2$ ) на уровень  $Mn1s$  (рис. 4, а). Конечное состояние спектра  $MnK\alpha$  с дыркой на  $2p$ -уровне совпадает с конечным состоянием РФЭС  $Mn2p$ -спектра, следовательно, структура спектров  $MnK\alpha$  и  $Mn2p$  подобна [17, 18].  $MnK\beta$ -спектры обусловлены переходами электронов с  $Mn3p_{3/2,1/2}$ -уровней на уровень  $Mn1s$ . Спектральные особенности, наблюдаемые в  $MnK\alpha$ - и  $MnK\beta$ -спектрах, зависят от степени окисления и спинового состояния иона марганца, а также от его химического окружения. Структура  $MnK\alpha$ -спектра обусловлена спин-орбитальным взаимодействием, а энергетическое положение главного максимума зависит от степени окисления иона марганца. Форма  $MnK\beta$ -спектра, в свою очередь, в основном определяется величиной  $3p$ — $3d$  обменных интегралов, зависящих от спинового состояния иона марганца [17, 19, 20]. Спектральные линии  $K\beta_{1,3}$  и  $K\beta'$ , проявляющиеся в спектрах  $MnK\beta$  (см. рис. 4, в), соответствуют разным ориентациям спина  $1s$ -электрона иона марганца

ца в начальном состоянии рентгеновского эмиссионного перехода. Следовательно, увеличение интенсивности  $K\beta'$ -линии соединений **1** и **3** по сравнению с интенсивностью  $K\beta'$ -линии металлического марганца связано с увеличением числа неспаренных электронов на  $3d$ -уровнях иона марганца [21]. Спектры  $MnK\alpha$  и  $MnK\beta$  (см. рис. 4, б, в) комплексов **1**—**3** подобны, что говорит о стабильности не только геометрических параметров остова  $[Mn_6(O)_2Piv_{10}]$  изучаемых комплексов, но и об эквивалентности спинового и зарядового состояния ионов марганца.

$MnL\alpha, \beta$ -спектры, обусловленные переходами валентных  $3d$ -электронов на внутренние  $Mn2p_{3/2, 1/2}$ -уровни, являются наиболее чувствительными к химическому окружению и спиновому состоянию ионов марганца [22]. В чистых металлах отношение интегральных интенсивностей  $L\alpha/L\beta$  определяется переходом Костера—Кронига ( $L_2L_3M_{4,5}$ ), который связан с переходом электрона с  $2p_{3/2}$ -уровня на рентгеновскую вакансию  $2p_{1/2}$ -уровня (т.е. дырка с  $2p_{1/2}$ -уровня переходит на уровень  $2p_{3/2}$ ), при этом возбуждается один из валентных электронов или плазмонное колебание валентных электронов. Следовательно, время жизни дырки на  $2p_{1/2}$ -уровне значительно уменьшается и интенсивность  $L\alpha$ -линии увеличивается по сравнению с  $L\beta$ -линией. В диэлектриках вероятность такого перехода значительно меньше. Таким образом относительные интенсивности  $L\alpha/L\beta$ -спектров соотносятся с физико-химическими свойствами материалов. При сопоставлении  $MnL\alpha, \beta$ -спектров комплексов **2** и **3** со спектром металлического марганца видно, что  $L\beta$ -линия изучаемых образцов значительно интенсивнее, следовательно, данные соединения являются диэлектриками и представляют собой изолированные фрагменты  $[Mn_6(O)_2Piv_{10}]$ .

Интенсивность спектров  $MnL\alpha, \beta$  и  $OK\alpha$  (рис. 5) пропорциональна вкладам  $3d$ -АО ионов марганца и  $2p$ -АО атомов кислорода в молекулярные орбитали и может быть использована для получения информации о парциальных вкладах  $3d$ -АО ионов марганца и  $2p$ -АО атомов кислорода в верхние занятые молекулярные орбитали. Спектры  $MnL\alpha, \beta$  и  $OK\alpha$  комплексов **2** и **3** были построены в единой энергетической шкале энергий связи. Так как конечное состояние  $MnL\alpha, \beta$ - и  $OK\alpha$ -спектров совпадает с конечным состоянием РФЭС  $Mn2p_{3/2, 1/2}$ - и  $O1s$ -спектров соответственно, для привязки рентгеновских эмиссионных спектров использовали энергию связи, полученную из РФЭС  $Mn2p_{3/2, 1/2}$ - и  $O1s$ -спектров комплексов **2** и **3** (см. рис. 5, а). Для комплексов **1**—**3** спектры  $MnL\alpha, \beta$  и  $OK\alpha$  имеют подобную структуру, что свидетельствует об аналогичном распределении  $3d$ -электронов по валентной полосе при замене тетрагидрофурана на молекулу изоникотинамида. В формирование высших занятых молекулярных орбиталей наибольший вклад вносят  $3d$ -АО ионов марганца. Длинноволновая структура РЭС  $MnL\alpha$ -спектров совпадает с максимумом  $OK\alpha$ -спектров и определяется в основном вкладами  $2p$ -АО атомов кислорода в молекулярные орбитали, и характеризуют взаимодействие ионов марганца и атомов кислорода лигандов.

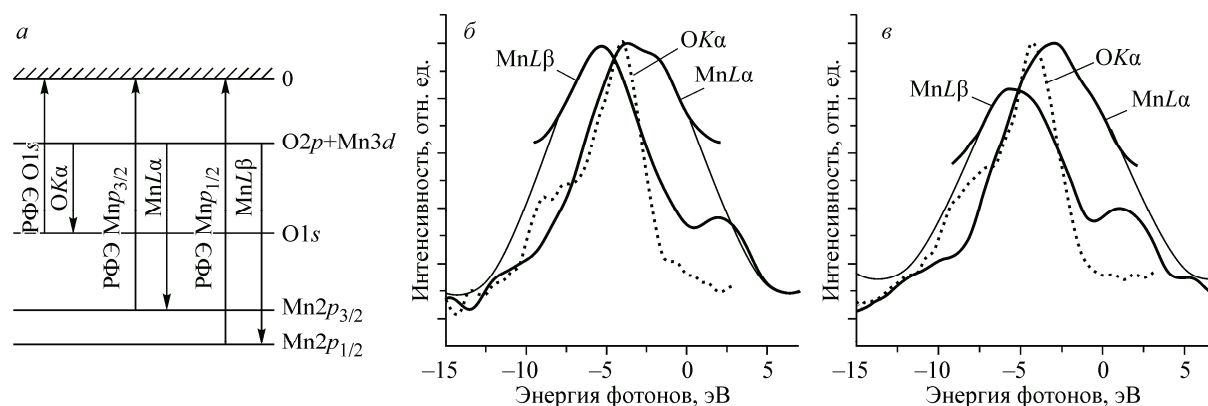


Рис. 5. Схема рентгеновских эмиссионных  $MnL\alpha$ -,  $MnL\beta$ - и  $OK\alpha$ -переходов (а). Рентгеновские спектры  $MnL\alpha$  (**1**),  $MnL\beta$  (**2**) и  $OK\alpha$  (**3**) в единой энергетической шкале для комплексов **2** (б) и **3** (в)

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изученные комплексы 6-ядерного пивалата марганца обладают схожей электронной структурой ядра  $\{Mn_6O_2\}$ . Замещение тетрагидрофурана на изоникотинамид в изучаемых комплексах и образование полимерной структуры приводит к увеличению электронной плотности на атомах кислорода и ионах марганца, входящих в состав остова  $[Mn_6(O)_2Piv_{10}]$ .  $MnK\alpha, \beta$ -спектры свидетельствуют об одинаковом спиновом состоянии ионов марганца в данных комплексах. Сопоставление  $MnL\alpha, \beta$ -спектров комплексов **2** и **3** показывает определенные различия в структуре высших занятых молекулярных орбиталей.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sessoli R., Gatteschi D., Caneschi A., Novak M.A. // Nature. – 1993. – **365**. – P. 141 – 143.
2. Sessoli R., Tsai H.L., Schake A.R., Wang S., Vincent J.B., Folting K., Gatteschi D., Christou G., Hendrickson D.N. // J. Am. Chem. Soc. – 1993. – **115**. – P. 1804 – 1816.
3. Stamatatos T.C., Foguet-Albiol D., Perlepes S.P., Raptopoulou C.P., Terzis A., Patrickios C.S., Christou G., Tasiopoulos A.J. // Polyhedron. – 2006. – **25**. – P. 1737 – 1746.
4. Gatteschi D., Sessoli R. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2003. – **42**. – P. 268 – 297.
5. Murugesu M., Raftery J., Wernsdorfer W., Christou G., Brechin E.K. // Inorg. Chem. – 2004. – **43**. – P. 4203 – 4209.
6. Фурсова Е.Ю., Овчаренко В.И. // Рос. хим. журн. – 2009. – **LIII**, № 1. – С. 23 – 32.
7. Ovcharenko V., Fursova E., Romanenko G., Ikorskii V. // Inorg. Chem. – 2004. – **43**. – P. 3332 – 3334.
8. Fursova E., Ovcharenko V., Nosova K., Romanenko G., Ikorskii V. // Polyhedron. – 2005. – **24**. – P. 2084 – 2093.
9. Галахов В.Р., Гижевский Б.А., Елохина Л.В., Лошкарева Н.Н., Наумов С.В., Raekers M., Neumann M., Балбаишов А.М. // Письма в ЖЭТФ. – 2010. – **91**, № 3. – С. 140 – 144.
10. Иванова Т.М., Щукарев А.В., Наумкин А.В., Сидоров А.А., Кискин М.А., Новоторцев В.М., Еременко И.Л. // Журн. неорганической химии. – 2008. – **53**, № 12. – С. 2061 – 2066.
11. Кочур А.Г., Иванова Т.М., Щукарев А.В., Сидоров А.А., Кискин М.А., Новоторцев В.М., Еременко И.Л. // Изв. РАН. Сер. физ. – 2010. – **74**, № 5. – С. 662 – 667.
12. Фурсова Е.Ю., Овчаренко В.И., Богомяков А.С., Романенко Г.В. // Журн. структур. химии. – 2013. – **54**, N 1. – С. 171 – 174.
13. Shyrley D.A. // Phys. Rev. B. – 1972. – **5**. – P. 4709 – 4714.
14. Юматов В.Д., Окотруб А.В., Мазалов Л.Н., Беликова Г.С., Охрименко Т.М. // Журн. структур. химии. – 1985. – **26**, N 4. – С. 59 – 64.
15. Stevens J.S., Byard S.J., Seaton C.C., Sadiq G., Davey R.J., Schroeder S.L.M. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2014. – **16**. – P. 1150 – 1160.
16. Wertheim G.K., Hufner S., Guggenheim H.J. // Phys. Rev. B. – 1973. – **7**. – P. 556 – 558.
17. de Groot F., Kotani A. Core Level Spectroscopy of Solids. – CRC Press, 2008.
18. Oku M., Matsuta H., Wagatsuma K., Konishi T. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1996. – **92**, N 15. – P. 2759 – 2764.
19. Pollock C.J., Delgado-Jaime M.U., Atanasov M., Neese F., DeBeer S. // J. Am. Chem. Soc. – 2014. – **136**. – P. 9453 – 9463.
20. Glatzel P., Bergmann U. // Coord. Chem. Rev. – 2005. – **249**. – P. 65 – 95.
21. Peng G., deGroot F.M.F., Hämmäläinen K., Moore J.A., Wang X., Grush M.M., Hastings J.B., Siddons D.P., Armstrong W.H., Mullins O.C., Cramer S.P. // J. Am. Chem. Soc. – 1994. – **116**. – P. 2914 – 2920.
22. Surkova T.P., Galakhov V.R., Kurmaev E.Z. // Low Temp. Phys. – 2009. – **35**. – P. 79 – 82.