

УДК 541.67+538.214+541.49

И. В. ОВЧАРЕНКО, Ю. Г. ШВЕДЕНКОВ, Р. Н. МУСИН, В. Н. ИКОРСКИЙ

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ОБМЕННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ  
В ГЕТЕРОСПИНОВЫХ ОБМЕННЫХ КЛАСТЕРАХ**

Разработан методический подход к расчету внутрикластерных обменных параметров молекулярных гетероспиновых систем, позволяющий оценивать модельные погрешности определяемых параметров. Эффективность разработанной методики продемонстрирована на примере анализа экспериментальных данных для молекулярных комплексов Cu(II), Ni(II) и Co(II) со стабильными нитроксильными радикалами.

В настоящее время возрастает интерес к исследованию молекулярных гетероспиновых систем на основе комплексов парамагнитных металлов со стабильными органическими радикалами [ 1 — 5 ]. Это обусловлено в первую очередь интенсивной разработкой синтеза нового класса молекулярных магнетиков на их основе. Многочисленные данные о кристаллической структуре [ 6, 7 ] послужили основой для теоретического рассмотрения таких соединений, как систем слабозаимодействующих молекулярных обменных кластеров [ 1, 3, 8 — 11 ], содержащих ионы переходных металлов и стабильные органические радикалы. Величина и характер внутрикластерного обменного взаимодействия между отдельными парамагнитными центрами зависят от пространственной и электронной структуры кластера. В связи с этим для теоретического анализа механизмов внутрикластерных обменных взаимодействий необходимо располагать достоверными экспериментальными данными о структуре соединений и величинах обменных параметров.

Целью настоящего исследования явилось совершенствование теоретической обработки экспериментальных данных температурной зависимости магнитной восприимчивости, позволяющее определять и оценивать погрешности параметров спин-гамильтониана, описывающего магнитное поведение комплексов Cu(II), Ni(II) и Co(II) со стабильными нитроксильными радикалами. С этой целью на языке Borland Pascal for Windows была разработана программа APR, исполняемый файл которой (размером около 300 кБ) рассчитан на работу в операционной среде Windows 3.11 и Windows'95. В программе APR использован расчет магнитной восприимчивости, основанный на методике, предложенной в работах [ 9, 12 ], и являющийся ее обобщением на случай ограниченного возможностями ЭВМ числа внутрикластерных парамагнитных центров с произвольными спинами. Важной особенностью метода является определение погрешностей рассчитываемых параметров взаимодействий, что позволяет судить о корректности получаемых результатов и влиянии того либо иного параметра на ход теоретической кривой температурной зависимости магнитной восприимчивости.

Для экспериментальной проверки теоретической методики были выбраны молекулярные комплексы Cu(II), Ni(II) и Co(II) со стабильными нитроксильными

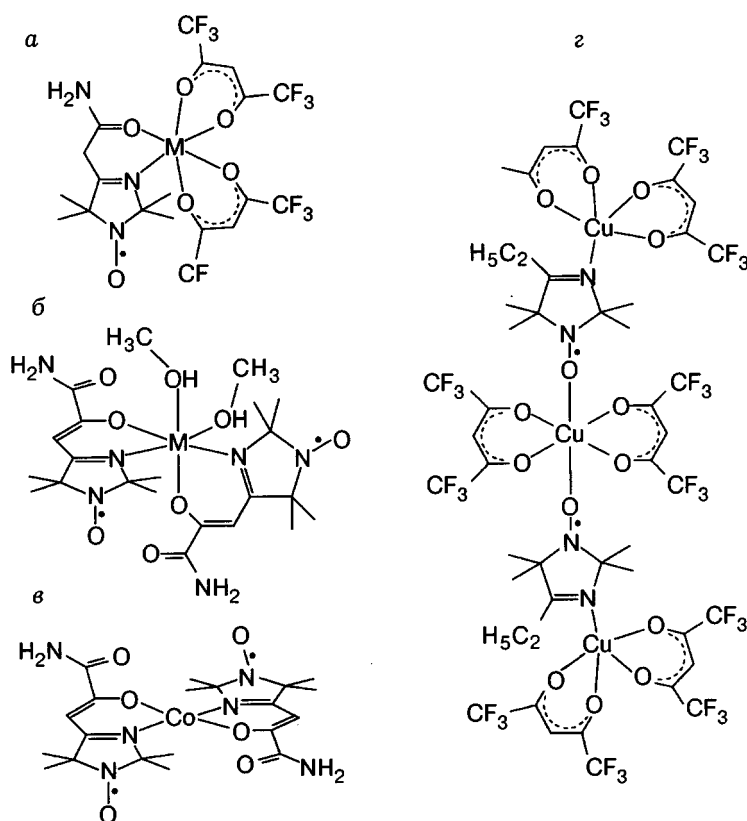


Рис. 1. Структурные формулы соединений:  $M(hfac)_2L$  (а),  $ML^1_2(CH_3OH)_2$  (б),  $CoL^1_2(CH_3C(O)OC_2H_5)$  (в),  $[Cu(hfac)_2]_3L^2_2$  (г)

радикалами, имеющие различную стехиометрию металл — радикал и различное координационное окружение иона металла:

1.  $M(hfac)_2L$ , где  $M=Cu, Ni, Co$ ;  $L$  — 4-карбамоил-2,2-диметил-5,5-диметокси-3-имидазолин-1-оксил и  $hfac$  — гексафторацетилацетонат-анион, молекулы которых содержат два парамагнитных центра; координационное окружение иона металла — октаэдрическое (рис 1, а).

2.  $ML^1_2(CH_3OH)_2$ , где  $M=Ni, Co$ ;  $L^1$  — 2,2,5,5-тетраметил-3-имидазолин-4(2'-карбамоилэтилиден-1-оксиато-2'-( $N^3, O^2'$ )), молекулы которых содержат три парамагнитных центра; координационное окружение иона металла — октаэдрическое (рис 1, б).

3.  $[Cu(hfac)_2]_3L^2_2$ , где  $L^2$  —  $\mu$ -(4-этил-2,2,5,5-тетраметил-3-имидазолин-1-оксил- $N^3, O$ ), трехъядерные молекулы которого содержат пять парамагнитных центров; координационное окружение центрального атома  $Cu$  — октаэдрическое, а двух концевых атомов  $Cu$  — тригонально-бипирамидальное (рис. 1, г).

4.  $CoL^1_2(CH_3C(O)OC_2H_5)$ , молекулы которого содержат три парамагнитных центра, координационное окружение иона кобальта — тетраэдрическое (рис 1, в).

Синтез и кристаллические структуры данных соединений приведены в работах [13 — 15]. Магнетохимические данные для комплексов с лигандами  $L$  и  $L^2$  опубликованы ранее в работах [13, 14], магнитные измерения для соединений с  $L^1$  были выполнены в данной работе.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\chi_m(T)$  поликристаллических образцов были измерены с помощью SQUID-магнетометра MPMS-5s фирмы Quantum Design в температурном интервале 2—300 К и магнитных полях до 10 кЭ с относительной погрешностью 0,1 %. Зависимость  $\chi_m$  от величины внешнего магнитного поля при низких температурах не наблюдалась для всех исследованных образцов. Диамагнитные поправки комплексов определялись аддитивно по схеме Паскаля, температурно-независимый парамагнетизм иона Cu(II) принимался равным  $60 \cdot 10^{-6}$  см<sup>3</sup>/моль, иона Ni(II) —  $190 \cdot 10^{-6}$  см<sup>3</sup>/моль. Масса образца в среднем составляла  $\approx 17$  мг. Эффективный магнитный момент как функцию температуры вычисляли по формуле:  $\mu_{\text{эф}} = [(3k / N\mu_B^2)\chi'_m T]^{1/2}$ , где  $\chi'_m$  — магнитная восприимчивость с учетом диамагнитного вклада и температурно-независимого парамагнетизма;  $k$  — постоянная Больцмана;  $N$  — число Авогадро;  $\mu_B$  — магнетон Бора.

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Энергетические уровни Cu(II), Ni(II), Co(II) в комплексах построены в приближении кристаллического поля лигандов, энергия которого больше либо одного порядка со спин-орбитальным взаимодействием [ 12, 16 ]. Полагалось, что ион металла находится в октаэдрическом поле лиганда с тетрагональным или ромбическим искажением, или в искаженном тетраэдрическом поле. Таким образом, вследствие достаточно низкой симметрии комплексов, что подтверждается структурными данными исследованных соединений, во всех случаях основным термом является орбитальный синглет. Возбужденные термы ионов Cu(II), Ni(II) в октаэдрическом и Co(II) в тетраэдрическом окружении лежат на  $1500—2000$  см<sup>-1</sup> выше основного, и их термическое заселение пренебрежимо мало в интервале температур эксперимента. Для октаэдрических комплексов Co(II) ситуация намного сложнее. В отличие от Ni(II) порядок энергетических уровней у него обратный, и при температурах порядка 300 К влияние возбужденных термов может быть существенным [ 12, 16 ]. В связи с тем что в данной работе нас интересовали только обменные взаимодействия в кластерах, которые в исследованных соединениях проявляются ниже 100 К, в рассмотрении опущен учет влияния возбужденных термов.

Спин-гамильтониан кластера в случае выделенной оси симметрии  $z$  (и перпендикулярной этой оси плоскости  $Oxy \equiv \perp$ ) представим в виде

$$\hat{H} = -2 \sum_{ij} [J_{ij}^z \hat{s}_i^z \hat{s}_j^z + J_{ij}^\perp (\hat{s}_i^x \hat{s}_j^x + \hat{s}_i^y \hat{s}_j^y)] - \sum_i [D_i (\hat{s}_i^z)^2 + E_i \{(\hat{s}_i^x)^2 - (\hat{s}_i^y)^2\}] - \mu_B \sum_i [g_i^z \hat{s}_i^z H^z + g_i^\perp (\hat{s}_i^x + \hat{s}_i^y) H^\perp] - 2n [J'^z \hat{s}^z \langle \hat{s}^z \rangle + J'^\perp (\hat{s}^x \langle \hat{s}^x \rangle + \hat{s}^y \langle \hat{s}^y \rangle)], \quad (1)$$

где  $\hat{s}_i$  и  $g_i$  — операторы спина и эффективного  $g$ -фактора  $i$ -го парамагнитного центра соответственно;  $\hat{s}$  — оператор суммарного спина кластера;  $J_{ij}$  — внутрикластерный обменный параметр;  $J'$  — межкластерный обменный параметр;  $D_i$  и  $E_i$  — параметры расщепления в нулевом поле;  $n$  — число ближайших кластеров;  $H$  — внешнее магнитное поле. Суммирование в (1) ведется по всем парамагнитным центрам кластера. Первый член спин-гамильтониана представляет собой оператор гейзенберговского анизотропного обмена. Поскольку симметрия исследованных комплексов низка, описание внутрикластерного обменного взаимодействия в таком виде представляется оправданным [ 12 ]. Следующее слагаемое учитывает расщепление в нулевом поле при аксиальном и ромбическом искажениях. Третий член спин-гамильтониана отражает зеемановское взаимодействие с внешним маг-

нитным полем и вместе с последним слагаемым, ответственным за межмолекулярное обменное взаимодействие, в приближении эффективного молекулярного поля полагается малым и далее рассматривается в качестве возмущения.

При таком подходе средние значения компонент магнитного момента  $\langle \mu^k \rangle$  ( $\hat{\mu}^k = \sum_i \hat{\mu}_i^k = \sum_i \mu_B g_i^k \hat{s}_i^k$ ) и суммарного спина  $\langle s^k \rangle$  отдельного кластера ( $k = x, y, z$ ) можно представить в виде линейного отклика на изменение внешнего магнитного и эффективного молекулярного полей:

$$\begin{aligned} \langle \mu^k \rangle &= \sum_l (\chi_{\mu^k, \mu^l} \cdot H^l + \chi_{\mu^k, s^l} \cdot \langle s^l \rangle), \\ \langle s^k \rangle &= \sum_l (\chi_{s^k, \mu^l} \cdot H^l + \chi_{s^k, s^l} \cdot \langle s^l \rangle). \end{aligned} \quad (2)$$

Обобщенные восприимчивости  $\chi_{ab}$  связаны с матричными элементами  $a_{ij}$  и  $b_{ij}$  операторов возмущений  $\hat{a}$  и  $\hat{b}$  ( $\hat{a}, \hat{b} = \hat{\mu}_k, 2nJ^z \hat{s}^z, 2nJ^\perp \hat{s}^x, 2nJ^\perp \hat{s}^y$ ) в базисе собственных функций невозмущенного гамильтониана и его собственными значениями  $\epsilon_i$  следующим образом:

$$\chi_{ab} = \frac{\sum_i \left[ \sum_j^{(i)} \frac{a_{ij} b_{ji}}{kT} - \sum_j^{(i)} \frac{a_{ij} b_{ji} + a_{ji} b_{ij}}{\epsilon_i - \epsilon_j} \right] e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}}{\sum_i f_i \cdot e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}}, \quad (3)$$

где  $f_i$  — кратность вырождения  $i$ -го уровня; суммирование в первом члене числителя ведется по группам вырожденных состояний с энергиями  $\epsilon_j = \epsilon_i$ , а во втором — по невырожденным состояниям с энергиями  $\epsilon_j \neq \epsilon_i$ . Споровые волновые функции и энергии невозмущенных состояний гамильтониана находятся путем численной диагонализации по методу Якоби матрицы невозмущенного гамильтониана [17]. После аналитического решения системы уравнений (2) относительно  $\langle \mu^k \rangle$  определяются три пространственные компоненты магнитной восприимчивости отдельного кластера  $\chi^k = \partial \langle \mu^k \rangle / \partial H^k$ , из которых можно получить усредненную по направлениям магнитную восприимчивость кластера  $\chi = \frac{1}{3} \sum_k \chi^k$ , используемую при описании магнитных свойств порошкообразных образцов. Для описания магнитных свойств кластера наряду с магнитной восприимчивостью возможно также использование эффективного магнитного момента, определяемого следующим образом:

$$\mu_{\text{эф}}^k = \sqrt{3kT\chi^k}, \quad \mu_{\text{эф}} = \sqrt{3kT\chi}. \quad (4)$$

Реализовав вышеописанным способом процедуру расчета магнитной восприимчивости (и эффективного магнитного момента) кластера при известных параметрах спин-гамильтониана (1) и располагая экспериментальными данными, можно ввести функционал суммы среднеквадратичных отклонений расчетных величин от экспериментальных при соответствующих температурах измерений:

$$F(\xi_1 \dots \xi_p) = \sum_m [X^{\text{расч}}(T_m) - X^{\text{эсп}}(T_m)]^2. \quad (5)$$

Здесь  $\xi_1 \dots \xi_p = (J_{ij}^z, J_{ij}^\perp, D_i, E_i, g_i^z, g_i^\perp, J'^z, J'^\perp)$  — набор оптимизируемых параметров спин-гамильтониана (1), а  $X = \chi^k, \chi, \mu_{\text{эф}}^k$  или  $\mu_{\text{эф}}$  в зависимости от того,

какие экспериментальные измерения были проведены — монокристаллического или порошкообразного образца, а также от того, в каком представлении ( $\chi$  или  $\mu_{\text{эф}}$ ) используются экспериментальные данные. Минимизация функционала (5) позволяет получить оптимизационные параметры, при которых теоретическая кривая наилучшим образом описывает экспериментальные данные.

Следует отметить, что влияние различных параметров на ход расчетной кривой неодинаково. Изменение одних параметров может значительно сказываться на величине функционала (5), изменение же других имеет малое влияние на его величину. По этой причине неодинаковой оказывается и точность определения параметров спин-гамильтониана (1) по оптимизационной процедуре. Для количественного описания величин погрешностей оптимизационных параметров после проведения минимизации функционала (5) и определения  $\xi_1^0 \dots \xi_p^0$  (индекс 0 здесь и далее соответствует точке минимума данного функционала) производится процедура разложения функционала в ряд Тейлора вблизи точки минимума по малым отклонениям параметров  $\xi_1 \dots \xi_p$  от своих оптимизационных значений [18, 19]. Считая малыми как отклонения параметров функционала (5) от своих оптимизационных значений, так и отклонения экспериментальной и расчетной кривых при соответствующих температурах измерений, получаем следующую зависимость погрешностей в определении параметров спин-гамильтониана (1) (параметров функционала (5))  $\sigma_{\xi_1} \dots \sigma_{\xi_p}$  от отклонений экспериментальной и расчетной кривых  $\sigma_{\chi_1} \dots \sigma_{\chi_N}$ :

$$\sigma_{\xi_j} = \sqrt{\sum_{i=1}^N f_{ij}^2 \sigma_{\chi_i}^2}, \quad (6)$$

где  $f_{ij} = \sum_{k=1}^p (A^{-1})_{jk} \frac{\partial \chi_i^0}{\partial \xi_k}$ ,  $(A)^{-1}$  — матрица, обратная матрице

$$A_{kj} = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{\partial \chi_i^0}{\partial \xi_k} \frac{\partial \chi_i^0}{\partial \xi_j} + (\chi_i^0 - \chi_i^{\text{экср}}) \frac{\partial^2 \chi_i^0}{\partial \xi_k \partial \xi_j} \right], \text{ а также введены обозначения}$$

$\sigma_{\chi_i} = \chi_i^{\text{расч}} - \chi_i^{\text{экср}}$ ,  $\chi_i \equiv \chi(T_i)$ . (В случае использования эффективного магнитного момента необходимо произвести замену в (6)  $\chi$  на  $\mu_{\text{эф}}$ .)

Таким образом, численно рассчитав значения первой и второй производных функции  $\chi$  (или  $\mu_{\text{эф}}$ ) по оптимизируемым параметрам и воспользовавшись формулой (6), получаем величины погрешностей определения оптимизируемых параметров спин-гамильтониана (1).

#### МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Эффективность разработанной методики расчета была проверена на ряде вышеуказанных молекулярных комплексов Cu(II), Ni(II) и Co(II) со стабильными нитроксильными радикалами. Для комплексов с одним радикалом  $M(\text{hfac})_2L$  в расчетах использовался модельный кластер ( $M^{2+}-N-\bullet O$ ), для комплексов с двумя радикалами  $ML_2(\text{CH}_3\text{OH})_2$  и  $\text{CoL}_2(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5)$  — ( $O\bullet-N-M^{2+}-N-\bullet O$ ). Комплекс  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_3L_2^2$  представляет собой пятиспиновый обменный кластер ( $\text{Cu}^{2+}-N-\bullet O-\text{Cu}^{2+}-O-\bullet-N-\text{Cu}^{2+}$ ) с параметрами  $J_1$ ,  $g_1$  для центрального иона меди и  $J_2$ ,  $g_2$  для концевых ионов. Вклад анизотропных эффектов при расчетах комплексов никеля и кобальта учитывался только с помощью тетрагонального параметра расщепления в нулевом поле ( $D$ ). В случае учета остальных анизотропных

Значения оптимизированных параметров и сумма квадратов отклонений ( $\sigma$ )

Соединение	$g$	$J, K$	$nJ', K$	$D, K$	$\sigma$
$\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}$	$2,16 \pm 0,02$	$34,7 \pm 2,6$	$-0,54 \pm 0,05$	–	0,0011
$\text{Ni}(\text{hfac})_2\text{L}$	$2,21 \pm 0,01$	$10,74 \pm 0,04$	$0,12 \pm 0,06$	$-8 \pm 5$	0,0027
$\text{Co}(\text{hfac})_2\text{L}$	$2,68 \pm 0,03$	$14,0 \pm 0,1$	$-0,07 \pm 0,05$	$4 \pm 2$	0,0063
$\text{NiL}^1_2(\text{CH}_3\text{OH})_2$	$2,18 \pm 0,02$	$9,6 \pm 0,1$	$-0,14 \pm 0,02$	$15 \pm 3$	0,0006
$\text{CoL}^1_2(\text{CH}_3\text{OH})_2$	$3,07 \pm 0,01$	$6,9 \pm 0,05$	$-0,05 \pm 0,03$	$4 \pm 2$	0,0069
$[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_3\text{L}^2_2$	$g_1 = 2,4 \pm 0,7$ $g_2 = 2,05 \pm 0,5$	$J_1 = 22,1 \pm 0,9$ $J_2 = 10,8 \pm 0,4$	$-1,69 \pm 0,06$	–	0,0002
$\text{CoL}^1_2$ $(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5)$	$2,27 \pm 0,01$	$2,9 \pm 0,8$	$-0,5 \pm 0,2$	$4,6 \pm 0,5$	0,0009

вкладов возникали погрешности, которые не позволяли считать параметры достоверными, хотя сходимость экспериментальной и теоретической зависимостей существенно улучшалась. Корректный учет анизотропных эффектов возможен лишь при исследовании монокристаллов комплексов. В изложенном подходе параметр  $D$ , естественно, не является однозначным. По этой причине оптимизационная процедура давала два набора параметров с различным знаком  $D$  (в таблице приведены результаты с лучшей сходимостью).

На рис. 2 представлены экспериментальные и теоретические кривые для комплексов  $\text{M}(\text{hfac})_2\text{L}$ . При этом для каждого комплекса дополнительно даны зависимости продольной и поперечной компонент эффективного магнитного момента  $\mu_z$  и  $\mu_\perp$ . Внутримолекулярные обменные параметры комплексов  $\text{Cu}(\text{II})$  и  $\text{Ni}(\text{II})$  в пределах погрешности совпадают с полученными ранее в работе [13]. Магнитные измерения комплексов  $\text{ML}^1_2(\text{CH}_3\text{OH})_2$  (рис. 3) и  $\text{CoL}^1_2(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5)$  (рис. 4), которые были выполнены впервые, указывают на ферромагнитные внутримолекулярные обменные взаимодействия между парамагнитными центрами (см. таблицу). Значения  $g$ -факторов  $2,68 \pm 0,03$ ,  $3,07 \pm 0,01$ ,  $2,27 \pm 0,01$  соответственно для  $\text{Co}(\text{hfac})_2\text{L}$ ,  $\text{CoL}^1_2(\text{CH}_3\text{OH})_2$  и  $\text{CoL}^1_2(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5)$  имеют величины, типичные для координационных соединений  $\text{Co}(\text{II})$ , полученных из спектров ЭПР [20].

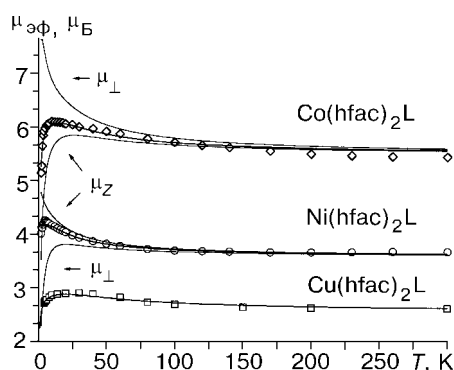


Рис. 2. Экспериментальные и теоретические зависимости  $\mu_{\text{эф}}(T)$  комплексов  $\text{M}(\text{hfac})_2\text{L}$

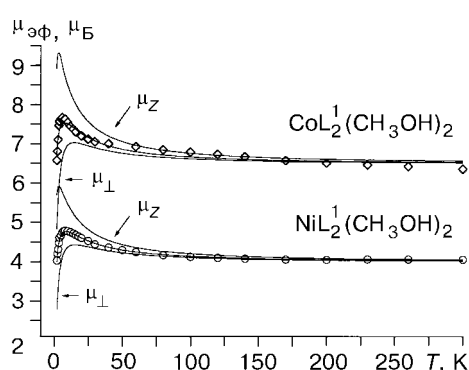


Рис. 3. Экспериментальные и теоретические зависимости  $\mu_{\text{эф}}(T)$  комплексов  $\text{ML}^1_2(\text{CH}_3\text{OH})_2$

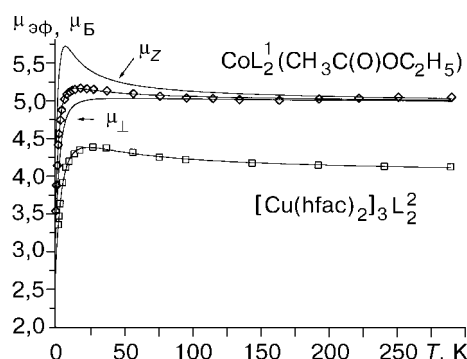


Рис. 4. Экспериментальные и теоретические зависимости  $\mu_{\text{эф}}(T)$  комплексов  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_3\text{L}_2^2$  и  $\text{CoL}_2^1(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5)$

Однако, как видно из данных таблицы и рисунков, по сравнению с тетраэдрическим октаэдрические комплексы  $\text{Co}(\text{II})$  обладают значительно большим эффективным  $g$ -фактором и худшей сходимостью выше 150 К. Это, как и следовало ожидать, является следствием влияния взаимодействия основного и возбужденных термов ионов кобальта в октаэдрическом окружении при высоких температурах.

Экспериментальная зависимость  $\mu_{\text{эф}}(T)$  для  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_3\text{L}_2^2$  (см. рис. 4) хорошо описывается в рамках модели пятицентрового обменного кластера (см. таблицу). Отметим, что полученное значение эффективного  $g$ -фактора для центрального иона  $\text{Cu}(\text{II})$  отличается от такового для концевых ионов  $\text{Cu}(\text{II})$ , что в первую очередь обусловлено различной симметрией координационного полиэдра для этих ионов [14].

Таким образом, в результате проведенного исследования разработан методический подход, позволяющий на основе анализа эксперимента получать достоверные данные об обменных параметрах в молекулярных комплексах металлов с парамагнитными лигандами, реализованный в виде программы APR. Проведенная обработка экспериментальных зависимостей  $\mu_{\text{эф}}(T)$  для ряда молекулярных комплексов со стабильными нитроксильными радикалами продемонстрировала эффективность предложенной методики. Следует отметить, что по сравнению с аналогичными работами [9—11] программа APR обладает высокой скоростью расчета, не требует предварительной подгонки параметров, снабжена удобным интерфейсом и дает возможность определения погрешностей определяемых параметров. Последнее является особенно важным для проведения квантовохимического анализа механизмов обменных взаимодействий в гетероспиновых обменных кластерах.

Авторы благодарят президиум СО РАН и Министерство науки и технической политики РФ за финансовую поддержку настоящей работы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Caneschi A., Gatteschi D., Rey P.* // Progr. Inorg. Chem. – 1991. – **39**. – P. 331 – 429.
2. *Stumpf H.O., Ouahab L., Pei Y. et al.* // Sci. – 1993. – **261**. – P. 447 – 449.
3. *Stumpf H.O., Ouahab L., Pei Y. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1994. – **116**. – P. 3866 – 3874.
4. *Voldarsky L.B., Reznikov V.A., Ovcharenko V.I.* Synthetic chemistry of stable nitroxides. – CRC Press Inc., Boca Raton, 1994. – 221 p.
5. *Ovcharenko V.I., Burdukov A.B., Musin R.N.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 1995. – **273**. – P. 89 – 99.
6. *Романенко Г.В., Подберезская Н.В., Первухина Н.В.* // Журн. структур. химии. – 1993. – **34**, № 3. – С. 119 – 150.
7. *Первухина Н.В., Романенко Г.В., Подберезская Н.В.* // Там же. – 1994. – **35**, № 3. – С. 103 – 132.
8. *Musin R.N., Schastnev P.V., Malinovskaya S.A.* // Inorg. Chem. – 1992. – **31**. – P. 4118 – 4121.
9. *Малиновская С.А., Счастнев П.В.* // Журн. структур. химии. – 1993. – **34**, № 3. – С. 66 – 69.

10. Малиновская С.А., Счастнев П.В., Мусин Р.Н., Икорский В.Н. // Там же. – С. 70 – 74.
11. Малиновская С.А., Счастнев П.В., Икорский В.Н. // Хим. физика. – 1996. – **15**, № 8. – С. 63 – 70.
12. Калинин В.Т., Ракитин Ю.В. Введение в магнетохимию. – М.: Наука, 1980.
13. Бурдуков А.Б., Овчаренко В.И., Первухина Н.В. и др. // Журн. неорган. химии. – 1991. – **36**, № 8. – С. 2058 – 2066.
14. Бурдуков А.Б., Овчаренко В.И., Первухина Н.В., Икорский В.Н. // Там же. – 1993. – **38**, № 3. – С. 496 – 502.
15. Burdukov A.B., Pervukhina N.V., Reznikov V.A., Ovcharenko V.I. // Progress in coordination and organometallic chemistry. – Bratislava: Slovak technical university press, 1997. – **3**. – P. 315 – 320.
16. Бальхаузен К. Введение в теорию поля лигандов. – М.: Мир, 1964.
17. Калиткин Н.Н. Численные методы. – М.: Наука, 1978.
18. Чеботарев А.С. Способ наименьших квадратов с основами теории вероятностей. – М.: Геодизиздат, 1958.
19. Щиголов Б.М. Математическая обработка наблюдений. – М.: Физматгиз, 1960.
20. Ракитин Ю.В. Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений. – М.: Наука, 1993.

*Институт неорганической химии  
СО РАН  
630090, г. Новосибирск,  
просп. ак. Лаврентьева, 3  
Международный томографический  
центр СО РАН  
Институт химической кинетики и  
горения СО РАН  
Новосибирск  
E-mail: shved@tomo.nsc.ru*

*Статья поступила  
23 октября 1997 г.*