

УДК 546.66+541.49+546.05+537.622.3+543.429.22

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СТЕАРАТА ГАДОЛИНИЯ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЭПР

© 2021 г. С. Н. Иванов¹, *, В. Ю. Бузько¹, В. Т. Панюшкин¹

¹Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

*e-mail: Ivanin18071993@mail.ru

Поступила в редакцию 24.03.2020 г.

После доработки 28.07.2020 г.

Принята к публикации 30.09.2020 г.

Синтезирован стеарат гадолия в виде микропорошка, методами элементного и энергодисперсионного анализов установлен его состав: $[\text{Gd}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{2.42}$. Для спектра ЭПР порошка стеарата гадолия, полученного при 77 К, определены параметры расщепления в нулевом поле (D и E). По интегральным интенсивностям спектров ЭПР порошка стеарата гадолия, записанных в интервале 77–293 К рассчитана магнитная восприимчивость. Определены температура Кюри ($\theta = 0.16$ К), константа Кюри ($C = 7.53$ см³ К/моль) и рассчитан эффективный магнитный момент ($\mu_{\text{эфф}} = 7.8 \pm 0.14$ μ_{B}), постоянный во всем исследуемом температурном диапазоне для синтезированного порошка стеарата гадолия.

Ключевые слова: стеарат гадолия, спектры ЭПР, параметры расщепления в нулевом поле, парамагнитная восприимчивость, энергодисперсионный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X21030026

Изучение свойств соединений гадолия(III) представляет большой интерес в связи с особенностью его магнитных свойств, заключающихся в том, что Gd(III) – высокоспиновый парамагнитный ион с семью неспаренными электронами в 4*f*-оболочке, образующими основной мультиплет с общим спином $S = 7/2$ [1]. Для описания расщеплений уровней энергии, полученных из экспериментальных данных спектров ЭПР используют спин-гамильтониан (\hat{H}), в котором спин S определяется таким образом, что число $2S + 1$ равно числу наблюдаемых уровней. Известно [2, 3], что точное определение параметров расщепления в нулевом поле (РНП) для координационных центров с неспаренными спинами является основной областью исследований для соединений со спином $S > 1/2$. Из-за наполовину заполненной 4*f*-оболочки, Gd(III) имеет очень слабый вклад орбитального момента, поэтому общий момент приблизительно равен спиновому моменту ($J \approx S$). РНП можно описать двумя параметрами (D и E). Кроме того, магнитные свойства стеарата гадолия вызывают большой практический интерес, что подтверждает их изучение различными методами в многослойных пленках Ленгмюр–Блоджетт (ЛБ) [4–10], а также использование комплексов гадолия в качестве компонента контрастных реагентов для магнитно-резонансной томографии (МРТ) [11, 12].

Ранее в [13] мы исследовали синтезированный нами поликристаллический порошок стеарата гадолия методами РЭМ-микроскопии, ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа, а также с помощью векторного анализатора цепей исследовали зависимость его магнитной и диэлектрической проницаемостей в диапазоне 0.03–7.0 ГГц.

В настоящей работе проведены исследования порошка стеарата гадолия методом ЭПР, на основании которых определена температурная зависимость магнитной восприимчивости (χ). Для спектра ЭПР, полученного при 77 К, рассчитаны параметры РНП.

Отметим, что в [6] авторы применяли метод ЭПР спиновых зондов для регистрации спектров ЭПР и измерения магнитных свойств стеарата гадолия в пленках ЛБ. Однако сигнала ЭПР ионов Gd^{3+} в полученных авторами пленках не было обнаружено. Авторы использовали парамагнитную радикальную пробу α, γ -бис-дифенилен- β -фенилаллила (α, γ -bis-diphenylene- β -phenyl allyl, ВДРА), которую в виде тонкого слоя микрокристалла помещали на поверхности пленки ЛБ стеарата гадолия. Данный радикал – спиновая проба, отражающая расположение магнитных полей в исследуемых пленках стеарата гадолия при различной ориентации образца во внешнем магнитном поле в резонаторе ЭПР-спектрометра. Авторы получили следующие значения: $m_{\parallel, \text{Gd}} \approx 1.47 \times 10^{-10}$ Тл м для

поверхностной намагниченности пленки и $\mu \approx 1.2 \mu_B$ для магнитного момента (в проекции на перпендикуляр к поверхности пленки) иона Gd^{3+} в пленке, что плохо согласуется с теоретическим значением.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Проблема синтеза стеаратных солей редкоземельных элементов (РЗЭ) далека от однозначного решения. Результаты синтезов порошков стеаратов РЗЭ, проведенных различными методами [14–23], приведены в табл. 1.

Согласно данным табл. 1, порошки стеаратов РЗЭ ранее синтезировали растворными методами с использованием стеариновой кислоты или стеарата натрия и солей лантанидов (нитратов или хлоридов) преимущественно в воде при температурах от комнатной до $100^\circ C$. Полученные осадки стеаратов лантанидов промывали водой, иногда дополнительно этанолом и уксусом для удаления непрореагировавших реагентов. Перекристаллизацию порошков стеаратов лантанидов осуществляли лишь в [14, 15]. Высушивание порошков стеаратов лантанидов осуществляли различными способами – либо на воздухе, либо в вакууме при разных температурах от комнатной до $110^\circ C$. Содержание кристаллизационной воды в получаемых продуктах стеаратов лантанидов в большинстве случаев не определяли. Мы использовали модифицированный нами метод синтеза, описанный ранее в [23].

По результатам элементного анализа синтезированного порошка стеарата гадолиния установлено содержание в нем химических элементов.

Найдено, %:	C 61.52;	H 10.50.
Для соединения $[Gd(C_{17}H_{35}COO)_3] \cdot (H_2O)_{2.42}$		
вычислено, %:	C 61.51;	H 10.51.

Состав синтезированного порошка стеарата гадолиния $[Gd(C_{17}H_{35}COO)_3] \cdot (H_2O)_{2.42}$ подтвержден методом С,Н,Н-анализа с использованием элементного анализатора (vario MICRO cube) и энергодисперсионного анализа (присутствие атомов гадолиния, углерода, кислорода), выполненного с помощью приставки INCA X-sight на растровом электронном микроскопе (JEOL JSM-7500F).

Спектры ЭПР порошка стеарата гадолиния и спинового стандарта порошка TEMPO ((2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксил “for ESR spectroscopy” фирмы Sigma-Aldrich) получали на ЭПР-спектрометре (JEOL JES FA-300) на частоте 9.14 ГГц с частотой модуляции 100 кГц. Запись спектров ЭПР проводили в диапазоне 103–293 К с шагом 20 К с помощью прокачки паров жидкого азота через резонатор, температуру контролировали с помощью температурного контроллера ES-DVT 4. Запись спектра ЭПР при 77 К прово-

дили с помощью микрососуда Дьюара с жидким азотом, в который помещали кварцевую ампулу с исследуемым образцом. По спектрам ЭПР определяли резонансное поле (H_r), ширину линии поглощения (ΔH), интенсивность первой производной сигнала поглощения (I), интегральную интенсивность спектров ЭПР. Для спектра ЭПР, полученного при 77 К определяли параметры D и E . В качестве эталона по g -фактору использовали ЭПР-стандарт $MgO:Mn^{2+}$ фирмы JEOL.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Описание спектров ЭПР мы осуществляли аналогично [24–26] по исследованию свойств солей гадолиния и МРТ контрастных реагентов на основе комплексных соединений гадолиния [27].

При изучении спектров ЭПР порошка стеарата гадолиния мы исходили из того, что основной вклад в спиновый гамильтониан дают параметры электронного зеемановского взаимодействия (\hat{H}_{ezi}) (формула 1) и параметры РНП (\hat{H}_{zfs}) (формула 2). Тогда общую формулу (\hat{H}) можно записать в виде уравнения 3 [2, 3]:

$$\hat{H}_{ezi} = \mu_B (g B_0 \hat{S}), \quad (1)$$

где μ_B – магнетон Бора, B_0 – величина статического магнитного поля, g – фактор спектроскопического расщепления Ланде (предположительно изотропный), \hat{S} – оператор полного спина.

$$\hat{H}_{zfs} = D \left(S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right) + E (S_x^2 - S_y^2), \quad (2)$$

где S_x, S_y, S_z – проекции оператора полного спина на оси x, y, z соответственно, $S = 3.5$ – полный спин, D и E – параметры расщепления в нулевом поле.

Как известно [28], выражение (2) применяется в двух случаях: а) $g\mu_B B \ll D, E$ – для случая сильного кристаллического поля; б) $g\mu_B B \gg D, E$ – для случая сильного зеемановского взаимодействия и слабого кристаллического поля. В этом случае спектр ЭПР состоит из одной очень широкой линии с $g \approx 2$, что наблюдается и в нашем случае.

$$\hat{H} = \hat{H}_{ezi} + \hat{H}_{zfs}. \quad (3)$$

На рис. 1, 1 изображен спектр ЭПР, зарегистрированный при 77 К и теоретический спектр ЭПР (рис. 1, 2). Теоретический спектр для исследуемого стеарата гадолиния моделировали в программе MATLAB на основе модуля Easyspin [29–31]. Спиновая система в EasySpin была задана следующими параметрами: спин $S = 7/2$, изотропное значение g -фактора 2.0, с подобранными параметрами расщепления нулевого поля $D = 1260$ МГц и $E = 420$ МГц. Как видно из рис. 1, теоретический расчет спектра ЭПР согласуется с эксперимен-

Таблица 1. Условия синтезов порошков стеаратов РЗЭ

Метод	Среда/температура/ время	Промывка осадка стеарата/ перекристаллизация в среде	Высушивание	Состав	Литература
Растворный метатезис	Вода–этанол (1 : 1)/20°C/1 ч	3 раза: вода → этанол → аце- тон/ <i>n</i> -пентанол–этанол (5 : 1)	10 ⁻³ мБар, 50°C, 24 ч	Nd(C ₁₇ H ₃₅ COO) ₃	14
Растворный метатезис	Этанол/комнатная/1 ч	3 раза: вода → этанол → аце- тон/ <i>n</i> -пентанол–этанол (5 : 1)	Вакуум, 40°C, 24 ч	Pr(C ₁₇ H ₃₅ COO) ₃	15
Гидротермальный	Вода/120°C/2–3 ч		Распыление		16
Растворный	Вода/нагрев		Воздух	La(C ₁₇ H ₃₅ COO) ₃	17
Твердофазный StH + Ln ₂ O ₃		Раствор NaOH, затем раствор HCl	Воздух		18
Осадительный растворный	Вода/20°C		Вакуум, 110°C, 10 ч	La(C ₁₇ H ₃₅ COO) ₃	19
Осадительный растворный	Вода/76°C/1 ч (pH ≈ 7)	Деионизованная H ₂ O, затем этанол	Воздух, 75°C, 24 ч	Стеарат иттрия–магния	20
Осадительный растворный	Вода/100°C/2 ч	Дистиллированная H ₂ O	Лиофильная 24 ч		21
Осадительный растворный с двойным разложением	Вода/90°C/0.5 ч	Дистиллированная H ₂ O	Воздух, 110°C, до постоянной массы	La(C ₁₇ H ₃₅ COO) ₃	22
Растворный	Вода/76°C/1 ч (pH ≈ 7)	Центрифугирование, 3 раза: деионизованная вода–этанол (1 : 1)	Воздух, 75°C, 24 ч	Y(C ₁₇ H ₃₅ COO) ₃	23
Растворный	Вода/76°C/1 ч (pH ≈ 7)	Центрифугирование, 3 раза: бидистиллированная вода–этанол (1 : 1)	Вакуум, 75°C, 24 ч	Gd(C ₁₇ H ₃₅ COO) ₃ · 2.4H ₂ O	Настоящая работа

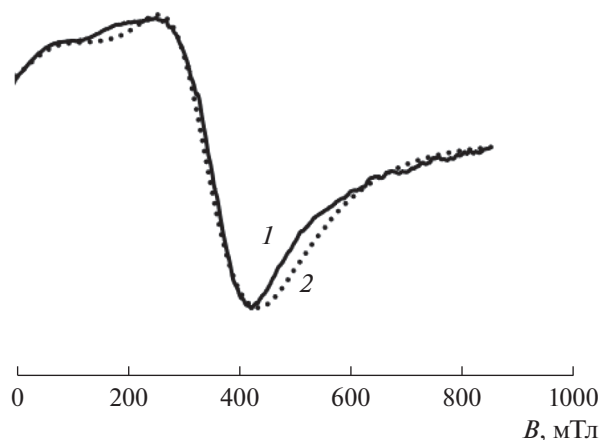


Рис. 1. Экспериментальный спектр ЭПР порошка стеарата гадолиния, зарегистрированный при 77 К (1) и симулированный спектр (2).

тальными измерениями для порошка стеарата гадолиния.

На рис. 2а показаны спектры ЭПР исследуемого порошка стеарата гадолиния и первые интегралы спектров ЭПР (кривые поглощения, рис. 2б), полученные при температурах от 103 до 293 К. При температуре 283 К спектр ЭПР порошка стеарата гадолиния обладает тремя видимыми локальными максимумами ($H \approx 54, 194, 279$ мТл) и тремя локальными минимумами ($H \approx 105, 240, 418$ мТл). Резонанс наблюдается при $H_r \approx 326$ мТл. При понижении температуры заметно увеличивается интенсивность радиопоглощения исследуемого

образца, значение g -фактора во всем температурном диапазоне равно ~ 2.0 .

Концентрация парамагнитных центров для исследуемого вещества рассчитана путем сравнения площади под кривой поглощения (рис. 2б) в сравнении с общепринятым парамагнитным стандартом. В качестве ЭПР парамагнитного стандарта применялся порошок стабильного радикала ТЕМРО с известной концентрацией электронных спинов. Для расчета концентрации парамагнитных центров в исследуемых образцах методом ЭПР при использовании парамагнитного стандарта дано следующее выражение [32]:

$$N = \frac{N_{\text{std}} A_x (\text{скан}_x)^2 G_{\text{std}} M_{\text{std}} (g_{\text{std}})^2 [S(S+1)]_{\text{std}}}{A_{\text{std}} (\text{скан}_{\text{std}})^2 G_x M_x (g_x)^2 [S(S+1)]_x}, \quad (4)$$

где N_{std} – концентрация спинов стандарта, A – площадь под кривой поглощения (выражается в относительных единицах одинаковых для стандарта (std) и исследуемого образца (x)), скан – шаг сканирования по полю (мТл), G – относительное усиление усилителя сигнала, M – амплитуда модуляции, g – g -фактор, S – спин ионов в основном состоянии. Отметим, что необходимо учитывать температурную зависимость спектров ЭПР стандарта (ТЕМРО), так как в исследуемом нами температурном диапазоне интегральная зависимость спектров ЭПР стандарта при переходе от 293 до 77 К увеличивается в ~ 2.5 раза, как и для исследуемого стеарата гадолиния. Рассчитанная по формуле (4) концентрация парамагнитных центров исследуемого стеарата гадолиния с учетом температурной зависимости интегральной интенсивности спек-

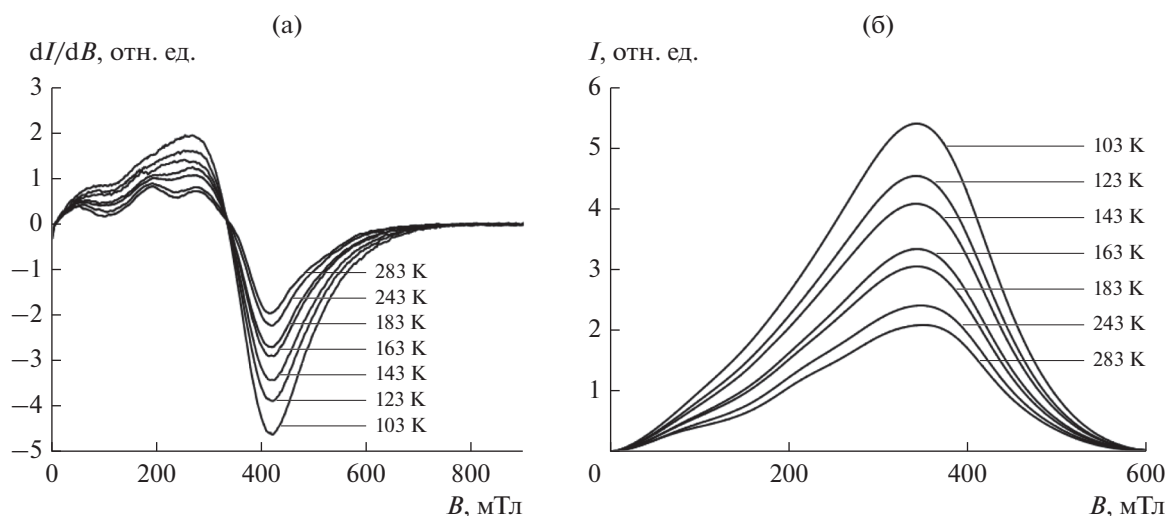


Рис. 2. Спектры ЭПР исследуемого порошка стеарата гадолиния (а) и интегральная интенсивность спектров ЭПР (б), полученные в диапазоне 103–293 К.

тров ЭПР стандарта при переходе от 293 до 77 К имеет значение $N \approx (5.6 \pm 0.2) \times 10^{18}$ во всем исследуемом диапазоне.

Магнитную восприимчивость исследуемого порошка стеарата гадолия можно рассчитать из данных ЭПР с использованием формулы (5):

$$\chi = \frac{Ng^2\mu_B^2J(J+1)}{3k_B T}, \quad (5)$$

где N – рассчитанная концентрация парамагнитных центров (количество спинов/г); g – g -фактор, значение которого получено из ЭПР эксперимента; μ_B – магнетон Бора; J – полный угловой момент ($J = S + L$, где S – спин иона в основном состоянии, который для иона гадолия(III) равен 3.5; L – орбитальный момент, который для иона гадолия равен нулю ($L = 0$)); k_B – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура (К).

Теоретический магнитный момент ($\mu_{\text{эфф}}$) для иона гадолия(III), рассчитанный по формуле $\mu_{\text{эфф}} = g[S(S+1)]^{1/2}$, где g – спиновое значение g -фактора для свободного электрона, S – спин иона гадолия(III) в основном состоянии, равен $7.94 \mu_B$. Экспериментальный $\mu_{\text{эфф}}$ порошка стеарата гадолия можно рассчитать по формуле (6):

$$\mu_{\text{эфф}} = \sqrt{\chi_M T}, \quad (6)$$

где χ_M – молярная магнитная восприимчивость. Рассчитанный таким образом $\mu_{\text{эфф}}$ для порошка стеарата гадолия во всем исследуемом температурном диапазоне равен $7.8 \pm 0.14 \mu_B$.

Более подробное описание методики расчета магнитной восприимчивости по интегральным интенсивностям спектров ЭПР, использованной для произведенных нами расчетов, описаны в [33–36]. Результаты наших расчетов приведены в табл. 2. Для расчета молярной магнитной восприимчивости (χ_M) необходимо учитывать молярную массу образца (M), которая для исследуемого образца стеарата гадолия равна 1054 г/моль .

График зависимости величины обратной молярной магнитной восприимчивости ($1/\chi_M$) и $\mu_{\text{эфф}}$ от абсолютной температуры приведен на рис. 3, из которого следует, что для порошка стеарата гадолия характерно монотонное уменьшение значения $1/\chi_M$ с понижением температуры. Из графика видно, что если на кривую обратной парамагнитной восприимчивости в области исследуемых температур наложить прямую линию, описываемую законом Кюри–Вейса, то ее пересечение с осью x дает значение температуры Кюри (θ) для исследуемого образца. В нашем случае прямая линия хорошо описывается уравнением $y = 0.133x - 0.022$ (квадратичный коэффициент корреляции составил $R^2 = 0.994$), решение которого дает значение $\theta = 0.16 \text{ К}$. Полученное значение

Таблица 2. Значения удельной ($\chi \times 10^{-5}$, $\text{см}^3/\text{г}$) и молярной ($\chi_M \times 10^{-2}$, $\text{см}^3/\text{моль}$) магнитной восприимчивости для порошка стеарата гадолия при различных температурах

Абсолютная температура, T , К	$\chi \times 10^{-5}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$\chi_M \times 10^{-2}$, $\text{см}^3/\text{моль}$
77	9.90	10.44
103	7.29	7.69
123	5.66	5.97
143	4.79	5.05
163	4.26	4.49
183	3.84	4.05
203	3.58	3.78
223	3.15	3.33
243	2.99	3.16
263	2.60	2.75
283	2.51	2.65
293	2.50	2.64

температуры Кюри ($\theta \approx 0$) указывает на отсутствие магнитного упорядочения между атомами-носителями магнитного момента исследуемого стеарата гадолия, что характерно для парамагнитного состояния вещества. Далее по закону Кюри ($\chi_M = C/T$) была рассчитана константа Кюри $C \approx 7.53 \text{ см}^3 \text{ К/моль}$.

Таким образом, методом ЭПР спектроскопии был исследован порошок стеарата гадолия в широком температурном диапазоне и по интегральным интенсивностям спектров ЭПР рассчитана его молярная магнитная восприимчивость.

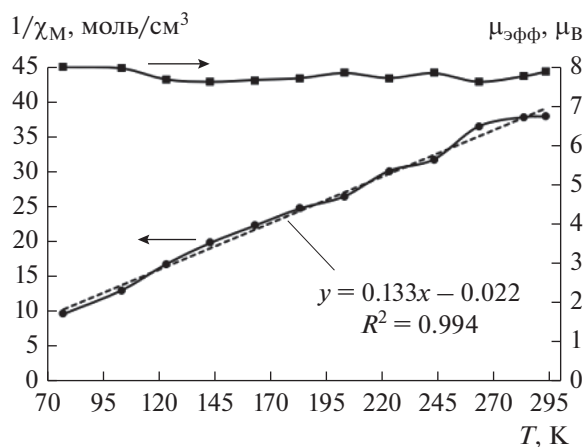


Рис. 3. Зависимость $1/\chi_M$ и экспериментально рассчитанного $\mu_{\text{эфф}}$ от абсолютной температуры для порошка стеарата гадолия. Пунктирная линия – аппроксимация экспериментальных данных уравнением Кюри–Вейса для $1/\chi_M$ в интервале 77–293 К.

Установлено, что изменение обратной молярной магнитной восприимчивости с понижением температуры в исследуемом порошке стеарата гадолиния хорошо описывается законом Кюри. Согласно полученным данным, можно говорить об отсутствии магнитного упорядочения между атомами гадолиния в порошке стеарата гадолиния.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проведены на оборудовании НОЦ “Диагностика структуры и свойств наноматериалов” ЦКП Кубанского государственного университета.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и образования РФ (проект государственного задания FZEN-2020-0022).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Панюшкин В.Т., Афанасьев Ю.А., Ханаев Е.И. Лантаноиды. Простые и комплексные соединения. Ростов-н/Дону: РГУ, 1980. 295 с.
2. Lu J., Ozel I.O., Belvin C.A. et al. // Chem. Sci. 2017. V. 8. № 11. P. 7312. <https://doi.org/10.1039/c7sc00830a>
3. Clayton J.A., Keller K., Qi M. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. № 15. P. 10470. <https://doi.org/10.1039/c7cp08507a>
4. Mukhopadhyay M.K., Sanyal M.K., Mukadam M.D. et al. // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. № 17. P. 174427. <https://doi.org/10.1103/physrevb.68.174427>
5. Mukhopadhyay M.K., Sanyal M.K., Sakakibara T. et al. // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. № 1. P. 014402. <https://doi.org/10.1103/physrevb.74.014402>
6. Koksharov Yu.A., Bykov I.V., Malakho A.P. et al. // Mater. Sci. Eng. C. 2002. V. 22. № 2. P. 201. [https://doi.org/10.1016/s0928-4931\(02\)00181-9](https://doi.org/10.1016/s0928-4931(02)00181-9)
7. Maiti S., Sanyal M.K., Mukhopadhyay M.K. et al. // Chem. Phys. Lett. 2018. V. 712. P. 177. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.10.003>
8. Kov'ev E.K., Polyakov S.N., Tishin A.M. et al. // Cryst. Rep. 2002. V. 47. № 3. P. 507. <https://doi.org/10.1134/1.1481943>
9. Khomutov G.B., Tishin A.M., Polyakov S.N. et al. // Colloids Surf. A. 2000. V. 166. P. 33. [https://doi.org/10.1016/s0927-7757\(99\)00523-3](https://doi.org/10.1016/s0927-7757(99)00523-3)
10. Tishin A.M., Snigirev O.V., Khomutov G.B. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2001. V. 234. № 3. P. 499. [https://doi.org/10.1016/s0304-8853\(01\)00389-4](https://doi.org/10.1016/s0304-8853(01)00389-4)
11. Schwendener R.A., Wüthrich R., Duewell S. et al. // Int. J. Pharm. 1989. V. 49. № 3. P. 249. [https://doi.org/10.1016/0378-5173\(89\)90349-9](https://doi.org/10.1016/0378-5173(89)90349-9)
12. Schwendener R.A., Wüthrich R., Duewell S. et al. // Investig. Radiol. 1990. V. 25. № 8. P. 922. <https://doi.org/10.1097/00004424-199008000-00009>
13. Ivanin S.N., Buz'ko V.Yu., Goryachko A.I. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 6. P. 809. <https://doi.org/10.1134/S0036023620060066>
14. Binnemans K., Jongen L., Bromant C. et al. // Inorg. Chem. 2000. V. 39. № 26. P. 5938. <https://doi.org/10.1021/ic000470u>
15. Jongen L., Binnemans K., Hinz D. et al. // Liq. Cryst. 2001. V. 28. № 6. P. 819. <https://doi.org/10.1080/02678290010025422>
16. Rare-Earth Heat Stabilizer and Preparation Method Thereof. Patent CN104311875A. <https://patents.google.com/patent/CN104311875A/en>.
17. Ye Z.Q., Jiang B.Q., Nong G.Z. // Chinese Rare Earths. 2007-01. http://en.cnki.com.cn/Article_en/CJFDTotal-XTZZ200701032.htm.
18. Wei-qing C., Yi-wang C., Jun F. et al. // China Plastics Industry. 2007-S1. http://en.cnki.com.cn/Article_en/CJFDTotal-SLGY2007S1094.htm.
19. Guo X., Zhao S., Xin. Z. // Asia-Pac. J. Chem. Eng. 2009. V. 4. P. 628.
20. Huadong W., Zhiqiang S., Xiaobo Y. et al. // Solid State Phenomena. 2018. V. 279. P. 208.
21. Gallardo L.A., Carpentieri I., Laurent M.P. et al. // Clin. Orthop. Relat. Res. 2011. V. 469. P. 2294.
22. Jiang P., Song Y., Dong Y. et al. // J. Appl. Polym. Sci. 2013. V. 127. № 5. P. 3681. <https://doi.org/10.1002/APP.37985>
23. Li J., Sun X., Liu S. et al. // Key Eng. Mater. 2013. V. 544. P. 3. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.544.3>
24. Вишневецкая Г.П., Фролова Е.Н., Гумеров Ф.М. и др. // Структура и динамика молекул. систем. 2002. Т. 1. № 9. С. 103.
25. Вишневецкая Г.П., Фролова Е.Н., Фахрутдинов А.Р. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 1. № 5. С. 874.
26. Вишневецкая Г.П., Фролова Е.Н., Гатауллин А.М. // Физ. тверд. тела. 2003. Т. 45. № 5. С. 817.
27. Lasoroski A., Vuilleumier R., Pollet R. // J. Chem. Phys. 2014. V. 141. № 1. P. 014201. <https://doi.org/10.1063/1.4885848>
28. Szycczewski A., Lis S., Kruczyński Z. et al. // J. Alloys Compd. 2002. V. 341. № 1–2. P. 307. [https://doi.org/10.1016/s0925-8388\(02\)00029-4](https://doi.org/10.1016/s0925-8388(02)00029-4)
29. Stoll S., Schweiger A. // J. Magn. Reson. 2006. V. 178. № 1. P. 42. <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2005.08.013>
30. Stoll S., Schweiger A. // Biol. Magn. Reson. 2007. V. 27. P. 299.
31. Nehr Korn J., Telsler J., Holldack K. et al. // J. Phys. Chem. B. 2015. V. 119. № 43. P. 13816. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b04156>
32. Weil J.A., Bolton J.R., Wertz J.E. Electron Paramagnetic Resonance. Elementary Theory and Practical Applications. N.Y.: Wiley, 1994. 498 p.
33. Singh V., Sivaramaiah G., Rao J.L. et al. // J. Lumin. 2013. V. 143. P. 162. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.03.054>
34. Sreekanth Chakradhar R.P., Sivaramaiah G., Rao J.L. et al. // Spectrochim. Acta. A. 2005. V. 62. № 4. P. 761. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2005.02.045>
35. Siva Ramaiah G., Lakshmana Rao J. // J. Alloys Compd. 2013. V. 551. P. 399. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.10.023>
36. Siva Ramaiah G., Lakshmana Rao J. // Spectrochim. Acta. A. 2012. V. 98. P. 105. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.08.023>