

УДК 548.3:548.0:537

**КАЧЕСТВЕННОЕ ОПИСАНИЕ ТРАНСФОРМАЦИИ
ТЕРМИЧЕСКИХ МАГНИТОСТРУКТУРНЫХ ПЕРЕХОДОВ
В ЦЕПОЧКЕ ОБМЕННЫХ КЛАСТЕРОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВНЕШНЕГО ДАВЛЕНИЯ**

В.А. Морозов

Междуннародный томографический центр СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: moroz@tomo.nsc.ru

Новосибирский государственный университет, Россия

Статья поступила 20 марта 2013 г.

С доработки — 8 июня 2014 г.

Показано, что магнитоструктурные переходы в модельной цепочке обменных кластеров обладают сильной чувствительностью к вариации исходных обменных интегралов модели. Теоретически исследованы случаи трехспиновых цепочек (модель полимерных цепочек обменных кластеров семейства соединений "дышащие кристаллы" с мотивом "голова—голова") и двухспиновых цепочек (модель таких цепочек с мотивом "голова—хвост"). Изменение обменных интегралов под действием внешнего давления может существенно модифицировать термическую зависимость магнитоструктурных и магниторезонансных свойств "дышащих кристаллов", что делает актуальными экспериментальные исследования в этом направлении. Ожидается, что зависимость этих свойств от внешнего давления в "дышащих кристаллах" будет иметь более сложный и многообразный вид, чем обычный высокотемпературный сдвиг в традиционных спин-кроссоверных соединениях на основе комплексов железа. Качественно описаны некоторые конкурирующие физические факторы, способные приводить к такому многообразию. Модельные расчеты показывают, что помимо температурного сдвига приложение внешнего давления к "дышащим кристаллам" может приводить к смене низкотемпературного предела эффективного магнитного момента обменных кластеров этих соединений.

Ключевые слова: молекулярные магнетики, обменный кластер, спин-кроссовер, магнитоструктурные переходы, эффективный магнитный момент.

ВВЕДЕНИЕ

Семейство соединений "дышащие кристаллы" [1] демонстрирует многообразные физико-химические свойства: термические магнитоструктурные переходы, при которых изменяется спиновая мультиплетность обменных кластеров полимерных цепей, а также эффекты светоиндированных переходов [2], аналоги эффектов LIESST в классическом спин-кроссовере. Однако влияние таких важных физических факторов, как внешние электрические поля или внешнее давление, остаются для них пока не исследованными. Хотя сегнетоэлектрические переходы в спин-кроссоверных системах на основе Fe стали изучать сравнительно недавно [3], влияние внешнего давления на классический спин-кроссовер описано уже довольно давно (обзор [4]), причем в молекулярных системах различной эффективной размерности: 1D, 2D, 3D. Применительно к квазидномерным системам имеющиеся теоретические подходы охватывают теорию среднего поля [5, 6] и одну точно решаемую задачу [7]. Теория среднего поля [6] описывает сдвиг температуры полуперехода $T_{1/2}$ (при которой концентрация высокоспиновых комплексов n_{HS} сравнивается с концентрацией низкоспиновых комплексов n_{LS}) в более высокие температу-

ры с ростом давления P , а также более плавный спин-кроссовер при высоких P , что чаще всего и реализуется в эксперименте [4]. Однако имеются исключения [8]. Теория Бухедаддена [7] демонстрирует возможность немонотонного изменения $T_{1/2}$ с ростом давления P : вначале $\partial T_{1/2}/\partial P > 0$, а затем $\partial T_{1/2}/\partial P < 0$. Помимо этого при высоких давлениях P спин-кроссоверный переход в работе [7] становится более крутым, т.е. реализуется в более узком температурном интервале. Теория Ксенофонтова [5] охватывает различные варианты поведения $\partial T_{1/2}/\partial P$, но, по мнению самих же авторов [5], вспомогательным параметрам теории трудно придать разумный физический смысл.

Важное отличие соединений семейства "дышащие кристаллы" от комплексов железа, демонстрирующих явления классического спин-кроссовера, состоит в том, что магнитные свойства "дышащих кристаллов" определяются обменными интегралами обменных кластеров полимерных цепочек, из которых они состоят. Многопараметрическую зависимость этих обменных интегралов от молекулярных параметров и структуры соединений "дышащих кристаллов" трудно прогнозировать [1]. Поэтому в данной работе мы будем опираться на качественную идею [9, 10] о характере трансформации обменного интеграла J при температурной деформации кластеров цепочки, когда аксиальная ось части вытянутых вдоль полимерной цепи координационных октаэдров Cu(II) переходит в экваториальную плоскость. Деформация такого рода отвечает усилинию антиферромагнетизма в обменном кластере вследствие изменения характера перекрывания SOMO орбиталей меди и радикалов. Аналогичная деформация реализуется и при наложении внешнего давления, что качественно отвечает условию $\partial J/\partial P < 0$.

Цель данной работы — на качественном уровне исследовать возможную зависимость магнитоструктурных свойств цепочно-полимерных соединений семейства "дышащие кристаллы" от внешнего давления P , опираясь на такую ожидаемую зависимость параметров модели цепочки обменных кластеров от P . При этом мы рассмотрим обе развитые к данному моменту модели цепочек обменных кластеров: qJ -модель [11] и двухпозиционную модель [12]. При увеличении внешнего давления разумно ожидать, что непосредственное перекрывание орбиталей неспаренного электрона Cu(II) и орбиталей лигандов обменных кластеров усиливается, что в соответствии с правилами Гуденафа—Канамори [13] увеличивает абсолютную величину антиферромагнитного обменного интеграла J . Этот эффект легко непосредственно учесть в рамках двухпозиционной модели, где величина J принимает два фиксированных значения в янтарлеровских минимумах обменного кластера Cu(II). В случае qJ -модели, где для обменного интеграла принимается традиционная спин-пайерлсовская зависимость $J(\Delta) = J_0 - \epsilon\Delta$ от аксиальной деформации кластера Δ , мы будем полагать, что $\partial J_0/\partial P < 0$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Начнем с неоднородных цепочек трехспиновых кластеров, которые характеризуются мотивом "голова—голова". Такие цепочки, представляющие собой чередующуюся последовательность трехспиновых обменных кластеров и комплексов с изолированной paramагнитной медью Cu(II), характерны для большей части соединений "дышащих кристаллов" Cu(hfac)₂L^R, где R — этильный, пропильный или бутильный заместители. Качественная картина термов трехспинового кластера в qJ -модели [11] приведена на рис. 1.

Количественный расчет температурной зависимости эффективного магнитного момента обменного кластера в qJ -модели выполняется на основе интегрального уравнения для функции распределения $f(\Delta) = \phi^2(\Delta)$ по тепловым деформациям Δ [11]:

$$\int \sqrt{Z_S(\Delta)} \left\{ e^{-\alpha(\Delta+v_1)^2} \xi_1 e^{-\alpha(y+v_1)^2} + e^{-\alpha(\Delta+v_2)^2} \xi_2 e^{-\alpha(y+v_2)^2} \right\} \sqrt{Z_S(y)} \phi(y) dy = \lambda_0 \phi(\Delta), \quad (1)$$

где $Z_S(\Delta) = \sum_k v_k(h) e^{-E_k(\Delta)/T}$ — спиновая статистическая сумма обменного кластера по возможным термам E_Q ($S = 3/2$), E_{D1} ($S = 1/2$) и E_{D0} ($S = 1/2$), имеющим в qJ -модели простой пара-

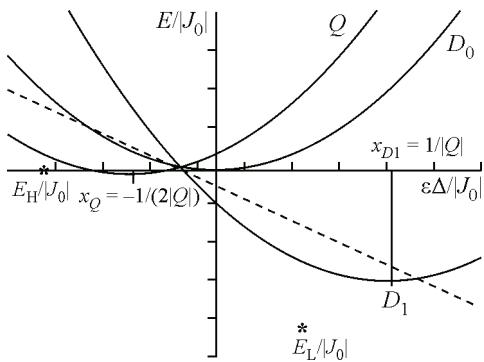


Рис. 1. Качественная картина термов трехспинового обменного кластера в qJ -модели. Квинтетный терм ($S = 3/2$) обозначен Q , дублетные термы ($S = 1/2$) обозначены D_0 и D_1 . Минимум D_0 терма проходит через начало координат. Ось $x = \varepsilon\Delta/|J_0|$ пропорциональна аксиальной деформации Δ обменных кластеров. По оси y отложена энергия термов E и обменный интеграл J в единицах $|J_0|$. Обменный интеграл в qJ -модели линейно зависит от деформации и имеет вид $J(\Delta) = J_0 - \varepsilon\Delta$ (изображен пунктирной линией). Положения энергий E_H и E_L ян-теллеровских состояний изолированного парамагнитного центра меди обозначены звездочками (*). Положения минимумов Q терма ($x_Q = -1/(2|Q|)$) и D_1 терма ($x_{D1} = 1/|Q|$), между которыми идут переходы спин-кроссоверного типа, приведены для удобства. Параметр $Q = 2J_0q/\varepsilon^2$

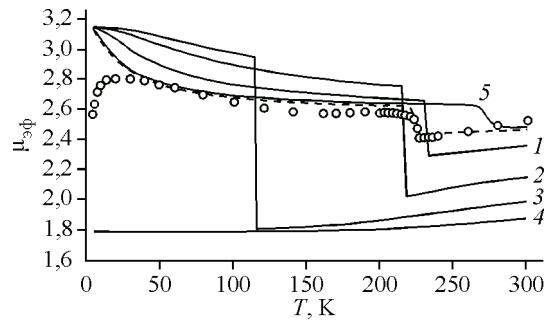


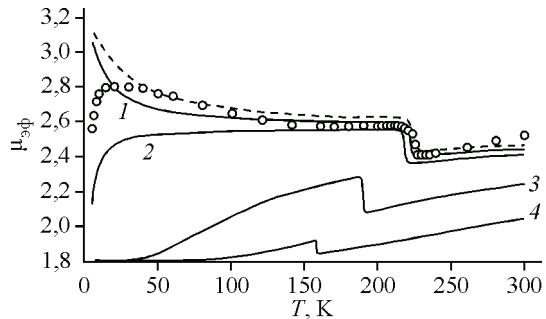
Рис. 2. Изменение температурной зависимости эффективного магнитного момента $\mu_\phi(T)$ (в магнетонах Бора) в рамках qJ -модели для неоднородной трехспиновой цепочки обменных кластеров при уменьшении величины обменного интеграла J_0 (усилении антиферромагнетизма): $J_0 = -6$ К (1), $J_0 = -12$ К (2), $J_0 = -18$ К (3), $J_0 = -24$ К (4); остальные параметры qJ -модели фиксированы: $|Q| = 0,07$, $E_H - E_L = 325$ К, $v_H/v_L = 4,76$, параметр жесткости цепочки $\kappa = 0,01$.

Кружками приведены экспериментальные данные [1] для соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}$, штриховая кривая — оптимальный фитинг в qJ -модели при указанных выше параметрах и $J_0 = -3$ К; кривая (5) отвечает случаю $J_0 = -3$ К и $E_H - E_L = 400$ К

бологический вид как функции деформации кластеров Δ , а величины $v_k(h) = \sum_{m=-Sk}^{Sk} \exp(-g_{Sk}\beta mh/T)$ характеризуют расщепление этих термов с g -факторами g_{Sk} в магнитном поле h (β — магнетон Бора). Комплекс с изолированной парамагнитной медью Cu(II) в данной модели характеризуется двумя состояниями с параметрами деформации $v_1 = \Delta_H$ и $v_2 = \Delta_L$, соответственно энергиями E_H и E_L (см. рис. 1) и колебательно-спиновыми статистическими суммами v_H и v_L , которые фигурируют в уравнении (1) в виде комбинаций: $\xi_1 = v_H e^{-E_H/T}$ и $\xi_2 = v_L e^{-E_L/T}$. Максимальное собственное значение λ_0 уравнения (1) связано со свободной энергией μ элементарной ячейки нашей спиновой цепочки соотношением $\lambda_0 = \exp(-\mu/T)$ [15]. Основные качественные закономерности трансформации термической зависимости эффективного магнитного момента с ростом P рассмотрим на примере соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}$ (рис. 2).

Как было отмечено ранее, росту давления P в qJ -модели отвечает качественно уменьшение параметра J_0 . На картине термов рис. 1 увеличение по абсолютной величине отрицательного значения J_0 (при постоянном $|Q|$) соответствует только сдвигу точки $E_L/|J_0|$ вверх по направлению к оси y . Таким образом, эта трансформация эквивалентна эффективному изменению (уменьшению) величины $|E_L|$ (точнее разности $E_H - E_L$, так как в наших обозначениях принято всегда $E_H = 0$). Это наблюдение ясно указывает, что традиционный фактор увеличения с давлением разности $E_H - E_L$ (аналогично случаю классического спин-кроссовера) действует противоположно фактору увеличения антиферромагнетизма обменного кластера с давлением. Действительно, как видно из рис. 2, увеличение $|J_0|$ вызывает сдвиг точки фазового перехода в низкие температуры, а увеличение величины $E_H - E_L$ (кривая 5) — соответственно стимулирует сдвиг в более высокие температуры. Небольшое качественное различие между ростом $|J_0|$ и $E_H - E_L$

Рис. 3. Трансформация температурной зависимости эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эф}}(T)$ (в магнетонах Бора) при пропорциональном изменении величины обменного интеграла J_0 (усилении антиферромагнетизма) и параметра $Q = 2J_0q/\varepsilon^2$ в qJ -модели при старте с параметров оптимального фитинга ($J_0 = -3$ К и $|Q| = 0,07$, пунктирная кривая) для соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{Et}}$, остальные параметры qJ -модели фиксированы: $E_{\text{H}} - E_{\text{L}} = 325$ К, $v_{\text{H}}/v_{\text{L}} = 4,76$, параметр жесткости цепочки $\kappa = 0,01$; 1 — $J_0 = -12$ К, $|Q| = 0,28$; 2 — $J_0 = -24$ К, $|Q| = 0,56$; 3 — $J_0 = -96$ К, $|Q| = 2,24$; 4 — $J_0 = -129$ К, $|Q| = 4,48$; кружками приведены экспериментальные данные [1]



связано с тем, что в первом случае в результате структурного перехода будет также пропорционально увеличиваться величина скачка обменного интеграла, а во втором — скачок обменного интеграла будет оставаться константой.

Однако такая конкуренция изменения факторов $|J_0|$ и E_{L} не исчерпывает всех возможных ситуаций модели. Другим возможным случаем является уменьшение J_0 (т.е. $\partial J_0 / \partial P < 0$) с ростом внешнего давления P при пропорциональном изменении параметра $Q = 2J_0q/\varepsilon^2$, который в расчетах $\mu_{\text{эф}}(T)$ на рис. 2 был фиксирован. При этом на картине термов (см. рис. 1) вследствие роста величины $|Q|$ положения боковых минимумов (их абсциссы отмечены как $x_Q = -1/(2|Q|)$ и $x_{D1} = 1/|Q|$) начнут сдвигаться к началу координат дополнительно к эффекту уменьшения величины $E_{\text{L}}/|J_0|$. Как только минимум Q терма (квартетное спиновое состояние $S = 3/2$) x_Q окажется правее точки пересечения термов $\tilde{x} = -1$, так обменный интеграл $J(x)$ вблизи этого минимума станет отрицательным, и скачок при структурном переходе $x_{D1} \rightarrow x_Q$ уже не будет приводить к смене знака обменного интеграла. Это существенно изменит зависимость $\mu_{\text{эф}}(T)$ — увеличение $\mu_{\text{эф}}$ при уменьшении температуры ниже точки фазового перехода сменится падением к предельному значению $\mu_{\text{эф}} \approx g\mu_B\sqrt{3}/2$, отвечающему спину $S = 1/2$. Этот эффект демонстрируется качественно на рис. 3.

Таким образом, качественно оба случая $Q = \text{const}$ и $Q \neq \text{const}$ с ростом внешнего давления P отвечают сдвигу особенности кривой $\mu_{\text{эф}}(T)$, отражающей структурный переход, в область более низких температур. При этом сама особенность постепенно исчезает, и в конце концов зависимость $\mu_{\text{эф}}(T)$ становится монотонной. Сломить эту тенденцию и развернуть сдвиг особенности $\mu_{\text{эф}}(T)$ в высокие температуры может лишь увеличение с давлением разности энергий $E_{\text{H}} - E_{\text{L}}$ (кривая 5 на рис. 2).

Аналогично обстоит дело и с двухпозиционной моделью [12], которая во многом воспроизводит результаты qJ -модели. В двухпозиционной модели фиксируются обменные интегралы в ян-теллеровских положениях обменных кластеров и пренебрегается их колебательной дисперсией, что несколько упрощает расчетную схему. Моделируя приложение внешнего давления в двухпозиционной модели, необходимо варьировать (уменьшать) задаваемые обменные интегралы системы. При уменьшении величины обменных интегралов в обоих ян-теллеровских положениях обменного кластера ($\partial J_i / \partial P < 0$, $i = 1, 2$) точка структурного фазового перехода сдвигается в более низкие температуры, а затем может исчезнуть вовсе (рис. 4). Напротив, увеличение с давлением разности энергий ян-теллеровских состояний смежных комплексов меди ведет к традиционному сдвигу точки перехода в более высокие температуры (кривая 1).

Таким образом, заранее предсказать, какой фактор будет определяющим и какова зависимость $\mu_{\text{эф}}(T)$ от P из общих соображений, затруднительно. Отметим, что к аналогичному выводу иногда приходят и для классических спин-кроссоверных систем [14].

В двухспиновой цепочке с мотивом "голова—хвост" исследование магнитоструктурного перехода проводилось ранее в qJ -модели [15]. Успешный фитинг экспериментальных данных

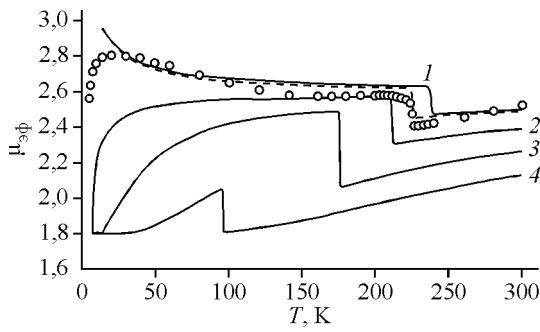


Рис. 4. Изменение температурной зависимости эффективного магнитного момента $\mu_{\phi}(T)$ (в магнетонах Бора) в двухпозиционной модели цепочки трехспиновых обменных кластеров. Штриховая кривая — оптимальный фитинг [12] экспериментальных данных [1] (кружки) для соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}$, отвечающий исходным параметрам двухпозиционной модели: $J_1^{(1)} = 11,5 \text{ K}$, $J_1^{(2)} = -45 \text{ K}$, $E_1^{(2)} = 2000 \text{ K}$, $E_2^{(2)} = 1640 \text{ K}$, $v_1^{(1)} = 1$, $v_1^{(2)} = 4,8$. Кривая (1): те же обменные интегралы, но $E_1^{(2)} = 2020 \text{ K}$, $E_2^{(2)} = 1640 \text{ K}$ (увеличение энергетического зазора $E_1^{(2)} - E_2^{(2)}$); кривые (2—4): те же энергии $E_1^{(2)}$, $E_2^{(2)}$, но усиление антиферромагнетизма: $J_1^{(1)} = -5,5 \text{ K}$, $J_1^{(2)} = -85 \text{ K}$ (2), $J_1^{(1)} = -25,5 \text{ K}$, $J_1^{(2)} = -135 \text{ K}$ (3), $J_1^{(1)} = -75,5 \text{ K}$, $J_1^{(2)} = -195 \text{ K}$ (4)

по температурной зависимости $\mu_{\phi}(T)$ был выполнен для неоднородной модификации модели с двумя параметрами $Q_i = 2qJ_0 / \varepsilon_i^2$ ($i = 1, 2$) для смежных кластеров цепочки, что согласовалось с рентгеноструктурными данными [1]. Возможная трансформация кривых $\mu_{\phi}(T)$ при уменьшении J_0 при $|Q_i| = \text{const}$ представлена на рис. 5. Если же считать, что величины J_0 и Q_i меняются пропорционально, то изменение $\mu_{\phi}(T)$ будет носить несколько иной характер (рис. 6). В любом случае при увеличении внешнего давления P и усилении антиферромагнетизма в обмене (смене знака J_0 и последующего увеличения $|J_0|$) "полочка" на графике $\mu_{\phi}(T)$ начинает просаживаться, а точка перехода скорее всего сдвигается в область более высоких температур. Хотя расчеты $\mu_{\phi}(T)$ для неоднородной двухспиновой цепочки требуют даже в простом варианте (теории среднего поля) решения трансцендентных уравнений, понять качественную причину таких трансформаций можно на более простом варианте однородной цепочки, где для температуры перехода T_c ранее было получено приближенное выражение [16]:

$$T_c \approx J_0 \left(\frac{3/8}{Q} - 1 \right) = \frac{3\varepsilon^2}{16q} - J_0, \quad Q = 2J_0q/\varepsilon^2 < 0,1. \quad (2)$$

Поскольку знак параметра $Q = 2J_0q/\varepsilon^2$ совпадает со знаком J_0 , то из соотношения (2) видно, что $(\partial T_c / \partial J_0)_Q > 0$ при $J_0 > 0$ и $(\partial T_c / \partial J_0)_Q < 0$ при $J_0 < 0$, что может объяснить немонотонный характер сдвигов особенностей $\mu_{\phi}(T)$ на рис. 5. Ниже точки перехода значения обменных интегралов в смежных кластерах цепочки равны [16]:

$$J_1 = J_0 - \frac{\varepsilon^2}{4q} \quad \text{и} \quad J_2 = J_0 + \frac{\varepsilon^2}{4q}. \quad (3)$$

Отсюда, в частности, следует, что в случае пропорциональной вариации $Q \propto J_0$ (см. рис. 6) при уменьшении J_0 величина положительного обменного интеграла J_2 (а вместе с ним и "высота полочки" на кривой $\mu_{\phi}(T)$ ниже точки перехода) уменьшается. При $J_0 < -\frac{\varepsilon^2}{4q}$ величины обоих

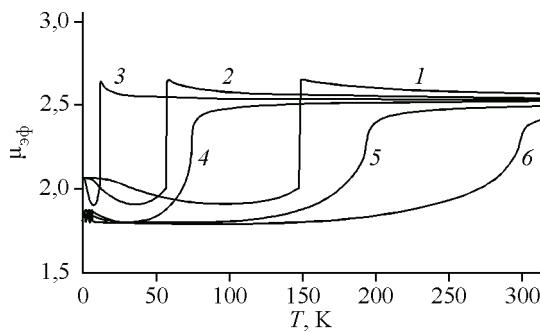


Рис. 5. Неоднородная двухспиновая цепочка обменных кластеров. Трансформация температурной зависимости эффективного магнитного момента $\mu_{\phi}(T)$ (в магнетонах Бора) в рамках qJ -модели при уменьшении величины обменного интеграла J_0 (усиление антиферромагнетизма): $J_0 = 13$ К (1), оптимальный фитинг [15] экспериментальных данных [1] для соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ $J_0 = 5$ К (2), $J_0 = 1$ К (3), $J_0 = -5$ К (4), $J_0 = -13$ К (5), $J_0 = -20$ К (6); остальные параметры qJ -модели фиксированы: $|Q_1| = 7$, $|Q_2| = 0,0175$, параметр жесткости цепочки $\kappa = 0,01$

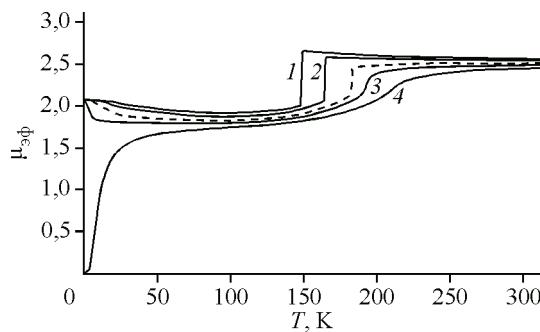


Рис. 6. Неоднородная двухспиновая цепочка обменных кластеров. Трансформация температурной зависимости эффективного магнитного момента $\mu_{\phi}(T)$ (в магнетонах Бора) в рамках qJ -модели при пропорциональном изменении параметров J_0 (усиление антиферромагнетизма) и $Q_i = 2J_0q/\varepsilon_i^2$. Стартовые значения параметров: $J_0 = 13$ К, $Q_1 = 7$, $Q_2 = 0,0175$, параметр жесткости цепочки $\kappa = 0,01$ (1), $J_0 = -3,9$ К (2), $J_0 = -13$ К (3), $J_0 = -26$ К (4), пунктир: $J_0 = -6,6$ К

обменных интегралов J_1 и J_2 ниже температуры перехода T_Q становятся отрицательными. Это так же как и для трехспиновой цепочки, рассмотренной выше, означает "переворот" кривой $\mu_{\phi}(T)$, т.е. смену низкотемпературного предела эффективного магнитного момента $\mu_{\phi}(T)$. В этом случае во всех обменных кластерах цепочки низкотемпературный обменный интеграл становится отрицательным, что дает $\mu_{\phi}(T) \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$. Это и демонстрирует кривая 4 на рис. 6.

Кроме того, при пропорциональной вариации $Q \propto J_0$ из выражения (2) следует, что всегда $(\partial T_c / \partial J_0)_{q,\varepsilon} < 0$, т.е. при уменьшении обменного интеграла J_0 кривые $\mu_{\phi}(T)$ всегда сдвигаются в более высокие температуры, что видно из рис. 6.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что магнитоструктурные переходы в цепочках обменных кластеров, являющихся одномерной моделью цепочно-полимерных соединений семейства "дышащие кристаллы", обладают сильной чувствительностью к вариации исходных обменных интегралов. Это косвенно указывает на то, что внешнее давление может существенно модифицировать термическую зависимость магнитоструктурных свойств семейства соединений "дышащие кристаллы". Поскольку магнетохимические и магниторезонансные свойства "дышащих кристаллов" определяются именно обменными интегралами в обменных кластерах полимерных цепочек, то стоит ожидать, что зависимость магнитоструктурных свойств от внешнего давления в этих соединениях будет иметь более сложный и многообразный вид, чем в традиционных спин-кроссоверных соединениях на основе комплексов железа, где, как правило, существует однозначная связь между спиновым состоянием комплекса и его объемом. В этом случае приложение внешнего давления чаще всего просто сдвигает кривые спин-кроссовера в более высокие температуры. В случае же трехспиновых цепочек обменных кластеров быстрое уменьшение обменных интегралов с внешним давлением может напротив приводить к сдвигу кривых эффективного магнитного момента в низкие температуры. Общим результатом рассмотренных выше моделей трехспиновых и двухспиновых цепочек обменных кластеров является возможность "переворота" кривых $\mu_{\phi}(T)$, т.е. смены низкотемпературного предела эффективного магнитного момента.

Это явление возможно, если при наложении внешнего давления фактор усиления антиферромагнетизма в обменных кластерах цепочек доминирует над развижкой уровней энергии различных ян-теллеровских состояний этих обменных кластеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 14-03-00057), НШ-2429.2012.3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ovcharenko B.I., Maryunina K.Yu., Fokin C.B. и др.* // Изв. РАН. Сер. хим. – 2004. – № 11. – С. 2304. [Russ. Chem. Bull, Int. Ed. – 2004. – N 11. – P. 2406.]
2. *Fedin M.V., Maryunina K.Yu., Sagdeev R.Z., Ovcharenko V.I., Bagryanskaya E.G.* // Inorg. Chem. – 2012. – **51** (1). – P. 709.
3. *Domracheva N.E., Pyataev A.V., Vorobeva V.E., Zueva E.M.* // J. Phys. Chem. B. – 2013. – **117**. – P. 7833.
4. *Ksenofontov V., Gaspar A.G., Gutlich P.* // Top. Curr. Chem. – 2004. – **235**. – P. 23.
5. *Levchenko G.G., Ksenofontov V., Stupakov A.V., Spiering H., Garcia Y., Gutlich P.* // Chem. Phys. – 2002. – **277**. – P. 125.
6. *Klokishner S., Linares J., Varret F.* // Chem. Phys. – 2000. – **255**. – P. 317.
7. *Boukhedadden K., Miyashita S., Nishino M.* // Phys. Rev. B. – 2007. – **75**. – P. 094112.
8. *Gutlich P., Gaspar A.G., Ksenofontov V., Garsia Y.* // J. Phys.: Condens. Matter. – 2004. – **16** – P. 1087.
9. *Baskett M., Lahti P.M., Paduan-Filho A., Oliveira Jr. N.F.* // Inorg. Chem. – 2005. – **44**. – P. 6725.
10. *Streltsov S.V., Petrova M.V., Morozov V.A., Romanenko G.V., Anisimov V.I., Lukzen N.N.* // Phys. Rev. B. – 2013. – **87**. – P. 024425.
11. *Морозов В.А.* // Журн. структур. химии. – 2013. – **54**, № 6. – С. 965. [Rus. J. Struct. Chem. – 2013. – **54**, N 6. – P. 997.]
12. *Morozov V.A.* // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2013. – **15**. – P. 9931.
13. *Калинников В.Т., Ракитин Ю.В.* Современная магнетохимия. – СПб.: Наука, 1994.
14. *Guionneau P., Collet E.* In: Spin-Crossover Materials. Properties and Applications / Ed. M.A. Halcrow. – Wiley, 2013. – P. 507 – 526.
15. *Morozov V.A., Lukzen N.N., Ovcharenko V.I.* // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2010. – **12**. – P. 13667.
16. *Morozov V.A., Lukzen N.N., Ovcharenko V.I.* // J. Phys. Chem. B. – 2008. – **112**. – P. 1890.