

УДК 548.3:541.49

**КИНЕТИКА РЕЛАКСАЦИИ ФОТОВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ  
В ЦЕПОЧКЕ ОБМЕННЫХ КЛАСТЕРОВ В ПРИБЛИЖЕНИИ СРЕДНЕГО ПОЛЯ****В.А. Морозов**

*Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск, Россия  
Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия  
E-mail: moroz@tomo.nsc.ru*

*Статья поступила 3 ноября 2015 г.*

Построено теоретическое описание кинетики релаксации фотовозбужденных состояний в цепочке обменных кластеров в приближении среднего поля. Установлено, что в отличие от аналога этого явления в классическом спин-кроссовере на соединениях Fe(II), известном как LIESST (light induced electron spin-state trapping), кинетика структурной релаксации в цепочке обменных кластеров может носить самозамедляющийся характер, что связано с различной скоростью релаксации двух видов фотовозбужденных состояний в цепочке. Показано, что предлагаемый теоретический подход качественно объясняет причину различия кинетики релаксации при разной степени начального возбуждения системы, наблюдаемого в эксперименте по фотовозбуждению соединений семейства "дышащих кристаллов".

DOI: 10.15372/JSC20160801

**Ключевые слова:** обменный кластер, спин-кроссовер, светоиндуцированные ян-теллеровские переходы, кинетика структурной релаксации.

**ВВЕДЕНИЕ**

Светоиндуцированный перевод низкоспиновых молекулярных комплексов Fe(II) в высокоспиновое состояние (LIESST, light induces electron spin state trapping) — хорошо известное и изученное явление в области классического спин-кроссовера (СКО) [ 1 ]. Классический LIESST характеризуется, как правило, самоускоряющейся кинетикой релаксации неравновесного высокоспинового (HS) состояния. Теория этого явления развита достаточно давно [ 1 ]. Установлено, что физической причиной самоускорения является химическое давление на молекулы в HS состоянии, которое понижает барьер между HS и LS состояниями при увеличении концентрации низкоспинового состояния LS. Аналогом LS состояния для "дышащих кристаллов" [ 2 ] выступает низкотемпературное SS состояние, которому отвечает большой отрицательный обменный интеграл в обменных кластерах и, как следствие, низкоспиновое основное состояние системы [ 3 ], когда вытянутая ось ян-теллеровского октаэдра направлена поперек полимерной цепочки. Аналогом HS состояния при этом является другое ян-теллеровское состояние обменного кластера — с вытянутой вдоль полимерной цепи аксиальной осью, в котором обменный интеграл принимает положительное или небольшое отрицательное значение. В это состояние (так называемое WS состояние) обменные кластеры переходят с повышением температуры либо резко в узком температурном интервале, либо постепенно в зависимости от типа "дышащего кристалла" [ 4, 5 ]. Достигнуть HS состояния можно и фотовозбуждением кристалла, аналогично системам с классическим СКО [ 1 ]. Аналог классического явления LIESST для "дышащих кри-

сталлов" был обнаружен недавно [6] и характеризуется для всех изученных к данному моменту соединений [7, 8] неэкспоненциальной кинетикой самозамедляющегося типа. Возможная причина такого отличия от классического LIESST в СКО соединениях связана с гауссовским распределением активационных барьеров между WS и SS состояниями, причем его дисперсия оказывается температурно-зависящей величиной [7]. Целью данной работы является разработка модели структурной релаксации неравновесных WS состояний в рамках формализма [9], развитого ранее для описания термических переходов спин-кроссоверного типа в одномерной цепочке обменных кластеров, моделирующей "дышащий кристалл".

### ФОРМУЛИРОВКА МОДЕЛИ

Поскольку основные эксперименты с фотовозбуждением "дышащих кристаллов" охватывают только соединения с трехспиновыми обменными кластерами, то стартуем с двухпозиционной модели неоднородной цепочки трехспиновых кластеров [9]. Статистическая сумма обменного кластера в этой модели имеет вид:

$$Z = v^{(1)} e^{-E^{(1)}/T} Z_S^{(1)}(T) + v^{(2)} e^{-E^{(2)}/T} Z_S^{(2)}(T), \quad (1)$$

где  $v^{(1)}$ ,  $v^{(2)}$  — статистические веса ян-теллеровских позиций (1) и (2), имеющие колебательно-вращательную природу;  $Z_S^{(1)}(T)$  и  $Z_S^{(2)}(T)$  — электронные спиновые статистические суммы этих ян-теллеровских (ЯТ) позиций, характеризуемых в общем случае разными обменными интегралами. Чтобы упростить используемые формулы, можно переопределить энергии ЯТ положений следующим образом:

$$\tilde{E}^{(1)} = E^{(1)} - T \ln[v^{(1)} Z_S^{(1)}(T)]; \quad \tilde{E}^{(2)} = E^{(2)} - T \ln[v^{(2)} Z_S^{(2)}(T)]. \quad (2)$$

Статистическая сумма  $Z$  для произвольного ЯТ координационного центра (обменного кластера или изолированного парамагнитного центра Cu(II)) будет выглядеть при этом максимально простым образом:

$$Z = e^{-\tilde{E}^{(1)}/T} + e^{-\tilde{E}^{(2)}/T}. \quad (3)$$

Различие между обменным кластером и изолированным парамагнитным центром Cu(II) (далее сокращенно ПМЦ Cu(II)) будет заключаться только в виде спиновых статистических сумм  $Z_S^{(1)}$  и  $Z_S^{(2)}$ . Обозначение (3) удобно тем, что выделяемой группе состояний (в нашем случае электронных спиновых состояний в ЯТ позициях (1) и (2)) сопоставляется всего один "уровень" с энергией  $\tilde{E}^{(1)}$  или  $\tilde{E}^{(2)}$  и автоматически учитывается его степень вырождения  $v^{(1)}$  или  $v^{(2)}$  в последующих расчетах.

Гамильтониан цепочки ЯТ кластеров из  $N$  элементарных ячеек запишется в виде:

$$H_{\text{chain}} = \sum_{i=1}^N (H^{(i)} + V^{(i,i+1)}) = \sum_{i=1}^N \left( \frac{1}{2} V^{(i-1,i)} + H^{(i)} + \frac{1}{2} V^{(i,i+1)} \right), \quad (4)$$

где  $i$  — индекс элементарной ячейки цепочки;  $N$  — полное число элементарных ячеек к цепочке. Цепочка предполагается замкнутой, т.е. для индексов выполнено правило замыкания:  $i = N + 1 \rightarrow 1$ ,  $i = 1 - 1 \rightarrow N$ . В элементарную ячейку цепочки входят два координационных центра — трехспиновый обменный кластер (ему отвечает далее нижний индекс 3) и односпиновый ПМЦ Cu(II) (ему отвечает нижний индекс 1). Поэтому гамильтониан  $i$ -й элементарной ячейки имеет вид:

$$H^{(i)} = \sum_m (\tilde{E}_1^{(m)} \hat{P}_1^{(m)})^{(i)} + \sum_l (\tilde{E}_3^{(l)} \hat{P}_3^{(l)})^{(i)} + \sum_{m,l} J_{ml} (\hat{P}_1^{(m)})^{(i)} (\hat{P}_3^{(l)})^{(i)}. \quad (5)$$

Здесь  $\hat{P}_3^{(l)} = |3, l\rangle\langle 3, l|$  и  $\hat{P}_1^{(m)} = |1, m\rangle\langle 1, m|$  — операторы-проекторы на  $l$ -е ЯТ состояние трехспинового обменного кластера и  $m$ -е ЯТ состояние ПМЦ Cu(II). В нашей двухпозиционной модели возможные значения  $l, m$  равны  $\{1, 2\}$ . Упругое взаимодействие ЯТ центров в элементарной ячейке описывается третьим слагаемым в формуле (5). Параметр  $J_{ml}$  упругого взаимодействия равен  $J_{ml} = k(\Delta_1^{(m)} + \Delta_3^{(l)})^2 / 2$  и определяется деформационными координатами трехспинового

кластера  $\Delta_3^{(l)}$  и ПМЦ меди  $\Delta_1^{(m)}$  в ЯТ состояниях  $l$  и  $m$  соответственно. Взаимодействие  $i$ -й элементарной ячейки с соседними элементарными ячейками  $i + 1$  и  $i - 1$  также является упругим и имеет аналогичный вид:

$$V^{(i,i+1)} = \sum_{m,l} J_{ml} (\hat{P}_3^{(l)})^{(i)} (\hat{P}_1^{(m)})^{(i+1)}, \quad V^{(i-1,i)} = \sum_{m,l} J_{ml} (\hat{P}_3^{(l)})^{(i-1)} (\hat{P}_1^{(m)})^{(i)}. \quad (6)$$

В общем случае параметры  $J_{ml} = k(\Delta_1^{(m)} + \Delta_3^{(l)})^2 / 2$  внутри элементарной ячейки и между ними могут характеризоваться различными упругими константами  $k$ , но для простоты изложения мы будем считать их одинаковыми. Воспользовавшись второй формой гамильтониана цепочки (4), выполним переход к теории среднего поля, усреднив по состояниям ячеек, соседних с  $i$ -й ячейкой:

$$H_{\text{chain}} \approx \sum_{i=1}^N \left( \frac{1}{2} \langle V^{(i-1,i)} \rangle + H^{(i)} + \frac{1}{2} \langle V^{(i,i+1)} \rangle \right) = \sum_{i=1}^N H_{\text{MFA}}^{(i)} = N \cdot H_{\text{MFA}}, \quad (7)$$

$$\langle V^{(i,i+1)} \rangle = \sum_{m,l} J_{ml} \langle (\hat{P}_3^{(l)})^{(i)} \rangle \langle (\hat{P}_1^{(m)})^{(i+1)} \rangle, \quad \langle V^{(i-1,i)} \rangle = \sum_{m,l} J_{ml} \langle (\hat{P}_3^{(l)})^{(i-1)} \rangle \langle (\hat{P}_1^{(m)})^{(i)} \rangle.$$

Средние величины проекторов  $(\hat{P}_1^{(m)})^{(i+1)}$ ,  $(\hat{P}_3^{(l)})^{(i-1)}$  не зависят от номера ячейки  $i$  и равны вероятностям заселения соответствующих состояний ЯТ центров

$$\langle (\hat{P}_3^{(l)})^{(i-1)} \rangle = \rho_3^{(l)}, \quad \langle (\hat{P}_1^{(m)})^{(i+1)} \rangle = \rho_1^{(m)}. \quad (8)$$

Таким образом, мы переходим к расчету характеристик средней ячейки, и индекс  $i$  можно в дальнейшем опустить. Введем средние заселенности  $\rho_k$  ( $k = 1, \dots, 4$ ) состояний элементарной ячейки:

$$\langle (\hat{P}_1^{(2)}) (\hat{P}_3^{(2)}) \rangle = \rho_1, \quad \langle (\hat{P}_1^{(1)}) (\hat{P}_3^{(2)}) \rangle = \rho_2, \quad \langle (\hat{P}_1^{(2)}) (\hat{P}_3^{(1)}) \rangle = \rho_3, \quad \langle (\hat{P}_1^{(1)}) (\hat{P}_3^{(1)}) \rangle = \rho_4. \quad (9)$$

Графически деформационная схема элементарной ячейки, отвечающая этим состояниям, приведена на рис. 1. В силу нормировочных тождеств  $\langle \hat{P}_1^{(2)} + \hat{P}_1^{(1)} \rangle = \langle \hat{P}_2^{(2)} + \hat{P}_2^{(1)} \rangle = 1$ , заселенности состояний ЯТ центров элементарной ячейки связаны с заселенностями  $\rho_k$  ( $k = 1, \dots, 4$ ) состояний элементарной ячейки простыми соотношениями:

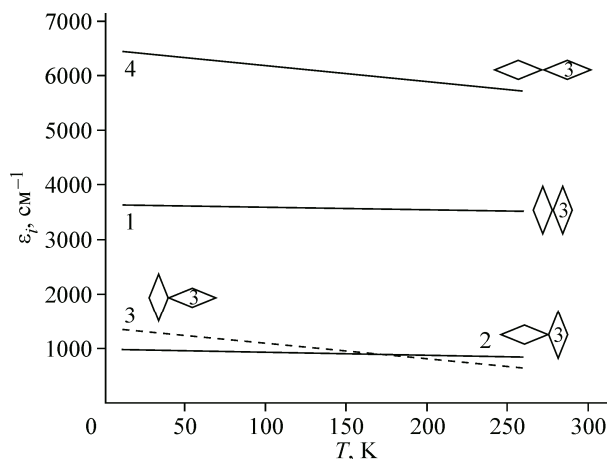
$$\rho_3^{(1)} = \rho_3 + \rho_4, \quad \rho_3^{(2)} = \rho_1 + \rho_2, \quad \rho_1^{(2)} = \rho_1 + \rho_3, \quad \rho_1^{(1)} = \rho_2 + \rho_4. \quad (10)$$

Равновесные заселенности  $\rho_k$  состояний из (9) определяются в теории среднего поля обычным самосогласованным образом:

$$\rho_k = \text{Tr}(\hat{P}_k e^{-H_{\text{MFA}}/T}) / \text{Tr}(e^{-H_{\text{MFA}}/T}) = e^{-\varepsilon_k/T} / \sum_{k=1}^4 e^{-\varepsilon_k/T}. \quad (11)$$

Для случая, когда возможные деформации ЯТ центров имеют схематичный вид, изображенный на рис. 1 ( $\Delta_1^{(1)} = \Delta_3^{(1)} = -\Delta_0$ ,  $\Delta_1^{(2)} = \Delta_3^{(2)} = \Delta_0$ ), можно показать, что энергии  $\varepsilon_k$  состояний элемен-

Рис. 1. Температурная зависимость энергий  $\varepsilon_i$  элементарных ячеек в различных деформационных состояниях  $i = 1, 2, 3, 4$ . Схемы состояний координационных центров в элементарной ячейке указаны ромбиками рядом с кривыми, трехспиновый обменный кластер помечен цифрой 3, пустой ромбик отвечает ПМЦ Cu(II). Форма ромбика символизирует положение вытянутой оси ян-теллеровского октаэдра: вдоль или поперек полимерной цепочки



тарной ячейки, входящие в (11), принимают вид:

$$\begin{aligned}\varepsilon_1 &= (\tilde{E}_1^{(2)} + \lambda + \tilde{E}_3^{(2)}) + \frac{\lambda}{2}(2\rho_1 + \rho_2 + \rho_3); & \varepsilon_2 &= (\tilde{E}_1^{(1)} + \tilde{E}_3^{(2)}) + \frac{\lambda}{2}(2\rho_3 + \rho_1 + \rho_4); \\ \varepsilon_3 &= (\tilde{E}_1^{(2)} + \tilde{E}_3^{(1)}) + \frac{\lambda}{2}(2\rho_2 + \rho_1 + \rho_4); & \varepsilon_4 &= (\tilde{E}_1^{(1)} + \lambda + \tilde{E}_3^{(1)}) + \frac{\lambda}{2}(2\rho_4 + \rho_2 + \rho_3),\end{aligned}\quad (12)$$

где  $\lambda = 2k\Delta_0^2$ . Первое слагаемое в скобках в уравнениях (12) представляет собственную энергию элементарной ячейки; второе — энергию упругого взаимодействия ячейки с окружением. На рис. 1 также приведена температурная зависимость энергий  $\varepsilon_k$  (12) в "чистых" фазовых состояниях, т.е. когда окружение элементарной ячейки совпадает с состоянием самой ячейки ( $\varepsilon_k(\rho_k = 1)$ ). Использованные в этом расчете наборы значений  $E^{(1)}$ ,  $E^{(2)}$ ,  $\Delta_0$  для ЯТ кластеров цепочки были взяты типичными для "дышащих кристаллов" [ 9 ], а величины  $v^{(1)}$ ,  $v^{(2)}$ ,  $k$  были подобраны так, чтобы точка фазового перехода ( $\varepsilon_2(T_c) = \varepsilon_3(T_c)$ ) отвечала температуре  $T_c = 170$  К, что примерно совпадает с положением резкого перехода для соединения  $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot m\text{C}_8\text{H}_{10}$  из работы [ 7 ]. Отметим, что величины  $\varepsilon_k(\rho_k = 1)$ , по сути, есть удельные свободные энергии различных фазовых состояний, отвечающих однородной цепочке с элементарными ячейками в  $k$ -м деформационном состоянии.

Уравнения (11) и (12) решают равновесную часть задачи в данном варианте теории среднего поля. Под "полем" в данном случае мы понимаем среднее (пропорциональное величине заселенности  $\rho_k$ ) упругое воздействие на элементарную ячейку со стороны окружающей цепочки. Для описания кинетики релаксации цепочки к равновесию используем глауберовский подход [ 10 ] с дифференциальным кинетическим уравнением балансного типа

$$\frac{d\rho_k}{dt} = - \left( \sum_{j \neq k} W_{jk} \right) \rho_k + \sum_{j \neq k} W_{kj} \cdot \rho_j. \quad (13)$$

Вероятности перехода  $W_{jk}$  должны удовлетворять уравнению детального баланса

$$W_{jk} \cdot e^{-\varepsilon_k^{(\text{eq})}/T} = W_{kj} \cdot e^{-\varepsilon_j^{(\text{eq})}/T}, \quad (14)$$

где  $\varepsilon_k^{(\text{eq})}$ ,  $\varepsilon_j^{(\text{eq})}$  — равновесные значения энергий состояний, находимые из уравнений (11) и (12). Традиционный выбор  $W_{jk} = w_{jk} \cdot e^{-\varepsilon_j^{(\text{eq})}/T}$  при  $w_{jk} = w_{kj}$  согласуется с условием детального баланса и дает стационарное решение уравнений (13) в виде  $\rho_k(t) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \rho_k^{(\text{eq})}$ . Но в случае сильного отклонения системы от равновесия и медленной релаксации можно обобщить (14) и записать его в виде:

$$W_{jk} \cdot e^{-\varepsilon_k/T} = W_{kj} \cdot e^{-\varepsilon_j/T}, \quad (15)$$

где фигурируют мгновенные значения энергий элементарной ячейки, которые рассматриваются как локально равновесные. При таком подходе, выбирая  $W_{jk} = w_{jk} \cdot e^{-\varepsilon_j/T}$  и  $w_{jk} = w_{kj}$ , также получается корректный стационарный предел  $\rho_k(t) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \rho_k^{(\text{eq})}$ . В общем случае величины  $w_{jk}$  зависят также от температуры, например, аррениусовским образом [ 12 ]. Значения энергий  $\varepsilon_k$  в таком варианте выбора  $W_{jk}$  определяются средним упругим полем, которое постепенно, будучи вначале неравновесным, эволюционирует вместе с заселенностями  $\rho_k(t)$  к равновесному значению. Зависимость  $W_{jk}(\varepsilon_j(\{\rho_m\}))$  приводит к нелинейности уравнений (13) и, как следствие, к дополнительной неэкспоненциальности кинетики структурной релаксации. Такой подход в варианте кластерного приближения Бете рассматривался ранее Бухедадденом [ 11 ] в двухуровневом варианте (LS и HS состояния) при анализе кинетики классического СКО. В нашем случае задача четырехуровневая — по числу деформационных состояний элементарной ячейки.

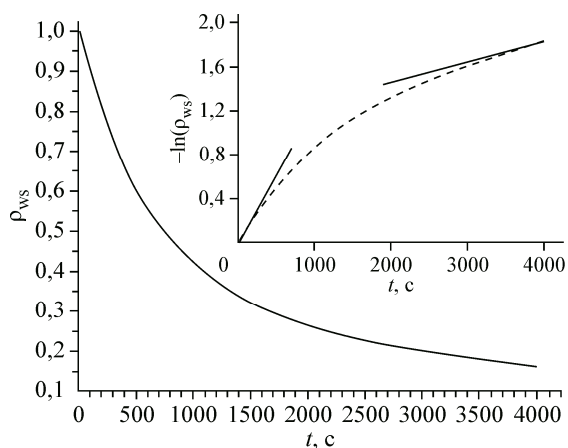
## ОБСУЖДЕНИЕ. КАЧЕСТВЕННОЕ СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Система четырех нелинейных уравнений для заселенностей  $\rho_k$  ( $k = 1, \dots, 4$ ) не допускает аналитического решения. Поэтому мы приведем результаты ее численного решения (рис. 2). Сильносвязанное состояние SS отвечает деформационным состояниям 1 и 2 соответственно  $\rho_{SS}(t) = \rho_1(t) + \rho_2(t)$ . Слабосвязанное состояние WS отвечает деформационным состояниям 3 и 4, поэтому  $\rho_{WS}(t) = \rho_3(t) + \rho_4(t) = 1 - \rho_{SS}(t)$ . Видно, что кинетика релаксации WS состояния носит самозамедляющийся характер. Этот факт демонстрирует врезка на рис. 2, где приводится логарифм  $\rho_{WS}(t)^{-1}$ , который не имеет линейной зависимости моноэкспоненциального распада. Физическая причина этого в том, что WS состояние трехспинового кластера в нашей модели отвечает двум деформационным состояниям элементарной ячейки с заселенностями  $\rho_3$  и  $\rho_4$ , причем эти состояния характеризуются разными скоростями релаксации. Первоначально в результате фотовозбуждения основного низкотемпературного состояния 2 заселяется состояние 4, откуда затем, в соответствии с уравнениями (13), происходят переходы в другие состояния системы. Отметим, что фотовозбуждение "дышащих кристаллов" — это достаточно сложный процесс, тонкие детали которого в фемтосекундном диапазоне времени были исследованы сравнительно недавно [13]. Можно считать, что в масштабе медленной (сотни и тысячи секунд) кинетики релаксации, исходное WS состояние в виде состояния 4 практически мгновенно формируется из основного состояния 2 при фотовозбуждении последнего. Чтобы воспроизвести масштабы медленной кинетики с характерными временами тысяч секунд, вероятности переходов  $W_{jk}$  в уравнениях (13) должны иметь порядок величины  $10^{-3} \div 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . Именно такого порядка величины в работе [7] использовались константы релаксации WS состояния  $k_{rel} \approx k_{therm}^0 \exp(-E_A/T)$  с характерной предэкспонентой  $k_{therm}^0 \sim 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ . Экспоненциальный фактор  $\exp(-E_A/T)$  с учетом подгоночной дисперсии  $\sigma$  для величин  $E_A$  также уменьшал диапазон наблюдаемых  $k_{rel}$  еще на один-два порядка. Оценки [7] послужили ориентиром для набора вероятностей перехода  $w_{jk} = w_{jk}^{(0)}$ , использованного нами в расчетах кинетики, представленной на рис. 2.

Состояние 4 самое высокоэнергетичное (см. рис. 1) и быстрорелаксирующее состояние в основное состояние 2. Состояние 3, кинетически заселяемое из начального состояния 4, релаксирует в основное состояние 2 гораздо медленнее, чем состояние 4. Это обусловлено тем, что при переходе  $3 \rightarrow 2$  должно измениться деформационное состояние обоих координационных центров элементарной ячейки как трехспинового обменного кластера, так и ПМЦ Cu(II). По этой же причине затруднен и прямой переход  $4 \rightarrow 1$ . Характерная особенность релаксационных процессов в "дышащих кристаллах", отмеченная в работе [7], состоит в том, что частичное возбуждение состояния 4 (оно тем меньше, чем выше температура наблюдения) дает кинетику релаксации с более выраженным начальным спадом. Т.е. если нормировать кинетику релаксации при различных температурах на начальное значение  $\rho_{WS}(0)$ , то более резко спадать

Рис. 2. Кинетика релаксации WS состояния  $\rho_{WS}(t)$  после выключения фотовозбуждения (внешней накачки).

На врезке: нелинейная логарифмическая временная зависимость  $-\ln \rho_{WS}(t)$  демонстрирует эффект самозамедления кинетики. Используемые значения вероятностей перехода в единицу времени ( $10^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ ):  $w_{24}^{(0)} = 1,0$ ;  $w_{23}^{(0)} = 0,1$ ;  $w_{34}^{(0)} = 0,5$ ;  $w_{12}^{(0)} = 1,5$ ;  $w_{13}^{(0)} = 0,5$ ;  $w_{14}^{(0)} = 0,1$





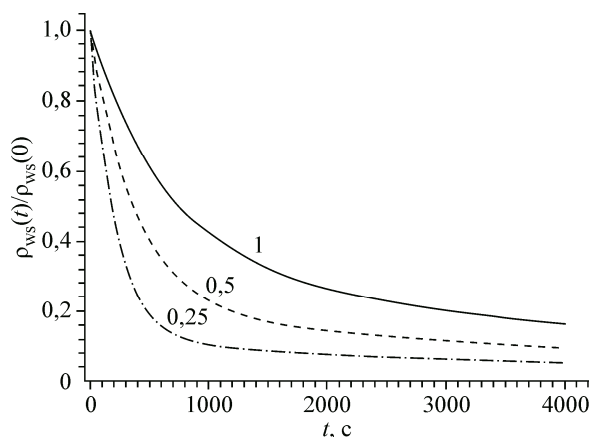


Рис. 3. Кинетика релаксации WS состояния, нормированная на степень начального возбуждения  $\rho_{WS}(0)$ . Числа рядом с кривыми отвечают использованным значениям  $\rho_{WS}(0)$

на малых временах будет кинетика, отвечающая именно частичному возбуждению системы. Наша модель также воспроизводит этот эффект. Он проиллюстрирован расчетами нормированной кинетики релаксации  $\rho_{WS}(t)/\rho_{WS}(0)$  из кинетических уравнений (13), представленных на рис. 3. Качественное объяснение этого эффекта дополнительного проявления неэкспоненциальности кинетики состоит в том, что меньшая начальная заселенность состояния 4 при более высоких температурах эксперимента обусловлена более высокой скоростью релаксации состояния 4 в основное состояние 2. В результате меньшая доля элементарных ячеек успевает перейти в долгоживущее состояние 3, что укорачивает также и долговременную часть полной наблюдаемой кинетики релаксации WS состояния.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предлагаемая модель структурной релаксации неоднородной цепочки обменных кластеров в приближении среднего поля корректно передает основные качественные особенности кинетики термической релаксации WS состояний после фотовозбуждения соединений семейства "дышащих кристаллов". Она показывает, что двухмасштабный самозамедляющийся характер кинетики релаксации может быть объяснен без привлечения представлений о широком распределении констант релаксации в системе, предложенных ранее в литературе, и обусловлен характером кинетических переходов между деформационными состояниями элементарной ячейки цепочки обменных кластеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 14-03-00057) и ФАНО России по теме 0333-2014-0001.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hauser A. // Top. Curr. Chem. – 2004. – **234**. – P. 155 – 198.
2. Ovcharenko V.I., Bagryanskaya E.G. In: Spin-Crossover Materials. Properties and Applications / Ed. M.A. Halcrow. – Wiley, 2013. – P. 239 – 280.
3. Fedin M.V., Veber S.L., Gromov I.A., Ovcharenko V.I., Sagdeev R.Z., Schweiger A., Bagryanskaya E.G. // J. Phys. Chem. – 2006. – **A110**. – P. 2315.
4. Овчаренко В.И., Фокин С.В., Романенко Г.В. и др. // Журн. структур. химии. – 2002. – **43**, № 1. – С. 163. [J. Struct. Chem. – 2002. – **43**. – P. 153.]
5. Овчаренко В.И., Марюнина К.Ю., Фокин С.В. и др. // Изв. РАН, Сер. хим. – 2004. – № 11. – С. 2304. [Russ. Chem. Bull, Int. Ed. – 2004. – N 11. – P. 2406.]
6. Fedin M., Ovcharenko V., Sagdeev R., Reijerse E., Lubitz W., Bagryanskaya E. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2008. – **47**. – P. 6897 – 6899.
7. Fedin M.V., Maryunina K.Yu., Sagdeev R.Z., Ovcharenko V.I., Bagryanskaya E.G. // Inorg. Chem. – 2012. – **51**, N 1. – P. 709.
8. Barskaya I.Yu., Tretyakov E.V., Sagdeev R.Z., Ovcharenko V.I., Bagryanskaya E.G., Maryunina K.Yu., Takui T., Sato K., Fedin M.V. // J. Am. Chem. Soc. – 2014. – **136**. – P. 10132.
9. Morozov V.A. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2013. – **15**. – P. 9931.
10. Крапивский П.Л., Реднер С., Бен-Наим Э. Кинетический взгляд на статистическую физику. – М.: Научный мир, 2012.
11. Boukheddaden K., Linares L., Spiering H., Varret F. // Eur. Phys. J. B. – 2000. – **15**. – P. 317 – 326.
12. Varret F., Boukheddaden K., Codjovi E., Enachescu C., Linares J. // Top. Curr. Chem. – 2004. – **234**. – P. 199 – 229.
13. Kaszub W., Marino A., Lorenc M., Collet E., Bagryanskaya E.G., Tretyakov E.V., Ovcharenko V.I., Fedin M.V. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2014. – **53**. – P. 10636 – 10640.