

# Влияние внешнесферного аниона на свойства спинового перехода в $\text{Fe}(\text{4-OCH}_3\text{-SalEen})_2\text{Y}$ ( $\text{Y} = \text{PF}_6, \text{NO}_3$ )

© Т.А. Иванова, И.В. Овчинников, А.Н. Туранов

Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Российской академии наук,  
420029 Казань, Россия

E-mail: alex@kfti.knc.ru

(Поступила в Редакцию 5 февраля 2007 г.  
В окончательной редакции 2 апреля 2007 г.)

В соединениях  $\text{Fe}(\text{4-OCH}_3\text{-SalEen})_2\text{Y}$  с  $\text{Y} = \text{PF}_6, \text{NO}_3$  методом ЭПР наблюдался спиновый переход ионов Fe (III) из высокоспинового в низкоспиновое состояние. Установлено, что соединение с  $\text{NO}_3$  в отличие от соединения  $\text{PF}_6$  обнаруживает температурный гистерезис свойств спинового перехода. На основании данных ЭПР определены термодинамические характеристики спиновых переходов. Особенности температурной динамики возникновения низкоспиновых комплексов соответствуют доменной модели развития спинового перехода.

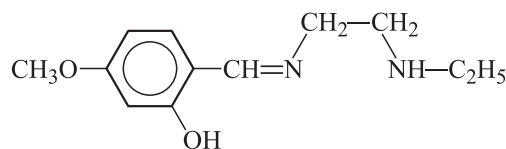
PACS: 75.30.Wx, 76.30.Fc

## 1. Введение

В октаэдрических комплексах ионы Fe (III) могут существовать либо в высокоспиновом (HS) ( ${}^6A_1, S = 5/2$ ), либо в низкоспиновом (LS) ( ${}^2T_2, S = 1/2$ ) состоянии в зависимости от соотношения между величинами расщепления уровней энергии  $d$ -электрона в кубическом кристаллическом поле и энергии спаривания спинов. Если эти величины сравнимы, то под влиянием температуры, давления или облучения светом может быть индуцирован спиновый переход. Интересными для практического применения (в качестве переключаемых молекулярных свойств) являются соединения, в которых наблюдается резкий спиновый переход, обладающий температурным гистерезисом магнитных и/или оптических свойств, определяемых относительным содержанием HS- и LS-фракций  $K = X_{\text{HS}}/X_{\text{LS}}$  [1,2]. Возможность наблюдения спинового перехода в соединениях класса  $\text{Fe}(\text{Z-SalEen})_2\text{Y}$  с  $\text{Z} = 3\text{-OCH}_3$  и  $5\text{-OCH}_3$  продемонстрирована в [3,4]. Показано, что свойства спинового перехода существенно зависят как от состава соединения (вида используемого фрагмента  $\text{Z}$  и внешнесферного аниона  $\text{Y}$ ), так и от предыстории материала (они меняются после процедуры растирания или допирования ионами другого сорта). В ряду исследованных соединений лишь в одном был обнаружен спиновый переход с гистерезисом магнитных свойств шириной  $\sim 3^\circ$ . В указанных работах параметры спинового перехода определялись из измерений температурной зависимости магнитной восприимчивости или мессбауэровских спектров. В настоящей работе обнаружен температурный гистерезис (шириной  $11^\circ$ ) магнитных свойств комплексов Fe (III) в соединении  $\text{Fe}(\text{4-OCH}_3\text{-SalEen})_2\text{NO}_3$  и обсуждается влияние внешнесферного аниона  $\text{Y}$  на эти свойства. В отличие от [3,4] термодинамические свойства перехода определены из данных ЭПР.

## 2. Методика эксперимента и результаты измерений ЭПР

Соединения  $\text{Fe}(\text{4-OCH}_3\text{-SalEen})_2\text{Y}$  с  $\text{Y} = \text{PF}_6, \text{NO}_3$  (соединения I и II соответственно) синтезированы по методике, аналогичной описанной в [3]. Два атома азота и кислород группы OH каждого из двух лигандов 4-OCH<sub>3</sub>-SalEen

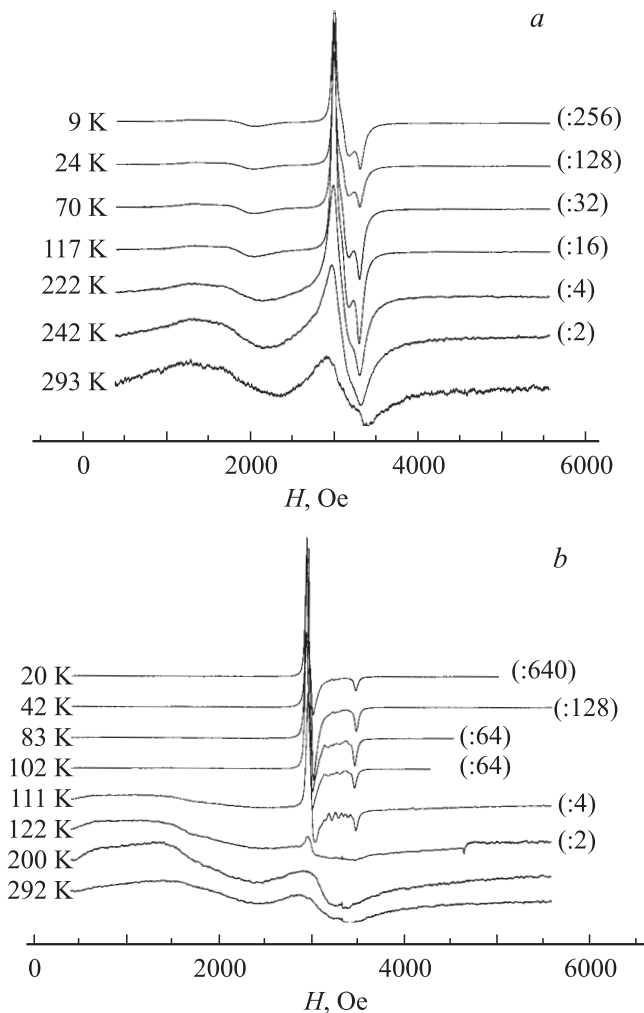


образуют квазиоктаэдрический комплекс с ионом Fe (III). Измерения ЭПР выполнены в  $X$ -диапазоне в интервале температур 10–300 К, причем идентичность условий измерения в температурном цикле  $300 \Rightarrow 10 \Rightarrow 300$  К контролировалась по показаниям соответствующих приборов и сигналу эталона.

В обоих соединениях при комнатной температуре наблюдается анизотропный спектр ЭПР, представляющий суперпозицию по крайней мере двух типов сигналов: в соединении I это широкий слабополевой сигнал с  $g_{\text{eff}} \sim 3.6$  и сигнал с  $g_{\text{eff}} \sim 2.11$ , по форме близкий к изотропному (рис. 1, *a*); в соединении II это соответственно широкий слабополевой сигнал с  $g_{\text{eff}} \sim 3.45$  и сигнал с  $g_{\text{eff}} \sim 2.15$  (рис. 1, *b*). Указанные величины  $g_{\text{eff}}$  определялись в точке пересечения с нулевой линией. Наблюдаемые сигналы принадлежат ионам Fe (III) в HS-состоянии и описываются спин-гамильтонианом

$$\mathcal{H} = g\beta\mathbf{H} \cdot \mathbf{S} + [\hat{S}_z^2 - (1/3)S(S+1)] + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2). \quad (1)$$

При условии  $h\nu \ll D$  энергетические уровни представляют собой три отдельных дублета, и спектр ЭПР внутри каждого из них описывается  $S_{\text{eff}} = 1/2$  [5,6].



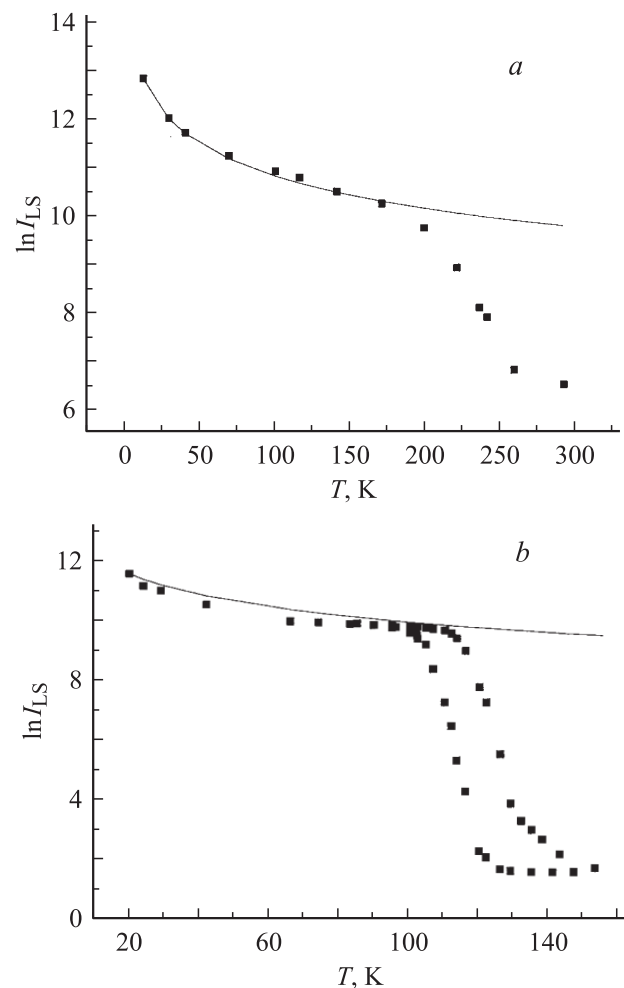
**Рис. 1.** Температурная зависимость спектров ЭПР соединений  $\text{Fe}(4\text{-OCH}_3\text{-SalEen})_2\text{PF}_6$  (a) и  $\text{Fe}(4\text{-OCH}_3\text{-SalEen})_2\text{NO}_3$  (b).  $\nu = 9343$  MHz. В скобках указано, во сколько раз уменьшена интенсивность сигнала на рисунке.

Наблюдаемый в соединении **I** слабополевой сигнал соответствует эффективным  $g$ -факторам среднего дублета при  $D > 0.3 \text{ cm}^{-1}$  и  $E/D \sim 0.22$ . Сигнал в **II** может быть описан примерно теми же параметрами, но в отличие от **I** с понижением температуры до  $\sim 114$  K со стороны слабых полей возникает и усиливается дополнительная линия с  $g_{\text{eff}} \sim 8.5$ . По-видимому, это накладывается сигнал от нижнего дублета, что указывает на большую величину расщепления в нулевом поле в этом соединении по сравнению с **I**. Дальнейшее изменение температуры ниже  $T \sim 114$  K приводит к резкому уменьшению интенсивности слабополевого сигнала в **II**.

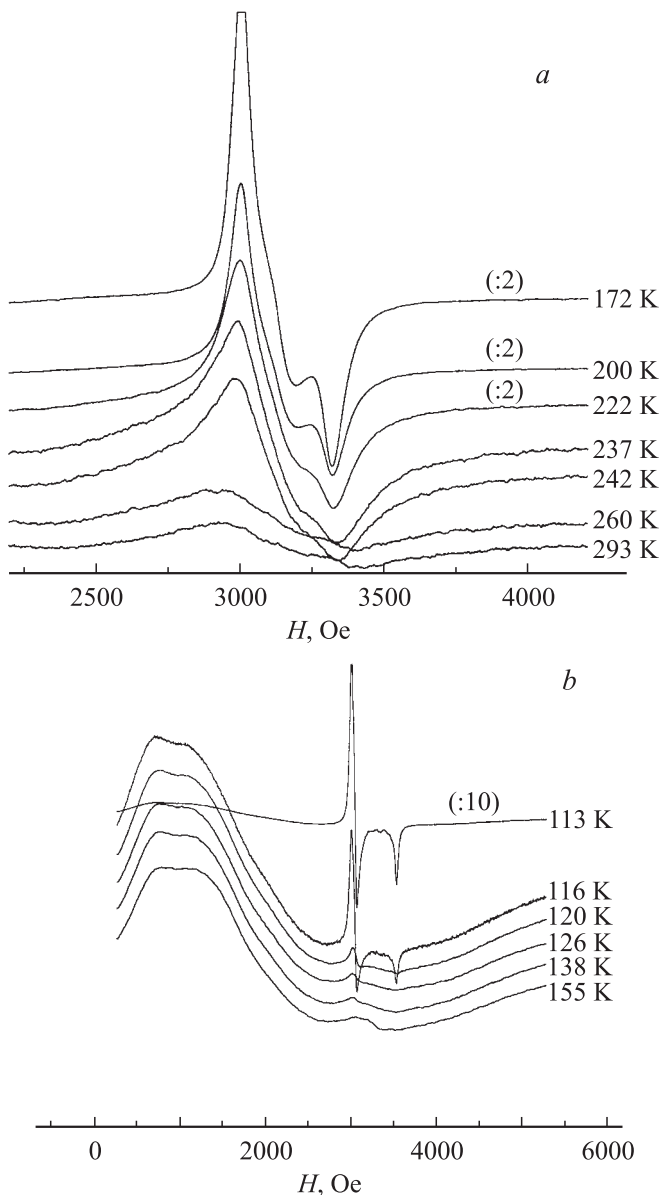
При понижении температуры, начиная с  $T_1 \approx 250$  K для **I** и  $T_1 \approx 120$  K для **II**, возникает и усиливается по интенсивности сигнал от LS-комплексов Fe(III) (рис. 1, a, b соответственно). Он имеет форму, характерную для спектра ромбической симметрии с  $S = 1/2$ , и описывается не зависящими от температуры параметрами

$g_1 = 2.233$ ,  $g_2 = 2.146$ ,  $g_3 = 2.023$  для соединения **I** и  $g_1 = 2.266$ ,  $g_2 = 2.227$ ,  $g_3 = 1.923$  для соединения **II**. Относительное изменение интенсивности этого сигнала в области низких температур  $T < T_2 \approx 170$  K для **I** и  $T < T_2 \approx 90$  K для **II** хорошо описывается законом Кюри. В интервале  $\Delta T = T_1 - T_2$  имеет место более резкое изменение относительной интенсивности сигнала (рис. 2), свидетельствующее о существовании в этих соединениях спинового перехода. При этом для соединения **II** ход температурной зависимости интенсивности сигнала LS-Fe(III) при понижении и повышении температуры различен, т.е. существует температурный гистерезис относительного содержания LS-фракции. Выбор логарифмической шкалы по оси ординат на рис. 2 позволяет более наглядно показать изменение хода температурной зависимости интенсивности LS-сигнала в области спинового перехода.

Следует отметить некоторые особенности сигналов ЭПР LS-комплексов Fe(III) в **II**. Между пиками для



**Рис. 2.** Температурная зависимость интенсивности сигнала низкоспинового Fe(III) в соединениях  $\text{Fe}(4\text{-OCH}_3\text{-SalEen})_2\text{PF}_6$  (a) и  $\text{Fe}(4\text{-OCH}_3\text{-SalEen})_2\text{NO}_3$  (b). Сплошная линия — относительная интенсивность, рассчитанная по закону Кюри.



**Рис. 3.** Температурная динамика возникновения сигнала низкоспиновых комплексов Fe(III) в соединениях  $\text{Fe}(4\text{-OCH}_3\text{-SalEen})_2\text{PF}_6$  (a) и  $\text{Fe}(4\text{-OCH}_3\text{-SalEen})_2\text{NO}_3$  (b).

параллельной и перпендикулярной ориентации наблюдаются слабые дополнительные линии, положение которых меняется при вращении образца (а также и при изменении температуры). Их обычно связывают с мелкокристаллической структурой образца и путем тщательного растирания избавляются от этих дополнительных сигналов. Однако, как показано в [4], процедура растирания образцов, аналогичных исследуемым в настоящей работе, приводит к изменению термодинамических характеристик спинового перехода. Поэтому мы не стремились избавиться от описанных дополнительных сигналов, а отмечаем только мелкокристаллическую структуру образца II.

Специфической является также динамика возникновения LS-сигнала в соединении II при понижении температуры. На фоне широкой линии от HS-комплексов Fe(III) при  $T \sim 144$  K возникает слабый узкий сигнал, соответствующий пику для перпендикулярной ориентации LS-комплекса Fe(III) (более слабый „параллельный“ пик не наблюдается). В достаточно широком интервале температур (вплоть до  $T \sim 116$  K) его интенсивность увеличивается медленно. При дальнейшем уменьшении температуры начинается резкое (в тысячи раз более быстрое) увеличение интенсивности сигнала от LS-комплексов (рис. 3, b).

В образце I таких особенностей не наблюдается, но в отличие от II ширина индивидуальной линии возникающего LS-сигнала уменьшается при понижении температуры от 242 до 200 K, что приводит к улучшению степени разрешения наблюдаемого анизотропного спектра. При температурах ниже 200 K ширина индивидуальной линии не меняется (рис. 3, a). Аналогичные свойства векторов LS-центров в процессе спинового перехода наблюдались в [7] в комплексах тиосемикарбазонов  $\text{Na}[\text{Fe}(\text{Th-Sa})_2]$ .

### 3. Анализ экспериментальных данных ЭПР низкоспиновых комплексов

Анализ  $g$ -факторов наблюдаемых сигналов LS-комплексов Fe(III) проводился с использованием одноэлектронного приближения в рамках нижнего орбитального триплета аналогично [3,8]. Выражения, полученные на волновых функциях нижнего триплета с учетом спин-орбитального взаимодействия  $\xi \hat{L} \hat{S}$ , тетрагональной  $\Delta$  и ромбической  $V$  компонент поля лигандов, имеют вид

$$\begin{aligned} g_z &= -2 [A^2 - B^2 + C^2 + k(A^2 - C^2)], \\ g_x &= 2 [AC - B^2 + kB(2^{1/2})(C - A)], \\ g_y &= -2 [AC + B^2 + kB(2^{1/2})(C + A)], \end{aligned} \quad (2)$$

где  $k$  — коэффициент подавления спин-орбитальной связи,  $A, B, C$  — коэффициенты волновых функций (2) основного крамерсова дублета, связанные условием нормировки ( $A^2 + B^2 + C^2 = 1$ ):

$$\begin{aligned} \psi_1 &= A|+1^+\rangle + B|\xi^-\rangle + C|-1^+\rangle, \\ \psi_2 &= A|-1^-\rangle + B|\xi^+\rangle + C|+1^-\rangle, \\ \xi &= (1/2^{1/2}) [|+2\rangle - |-2\rangle]. \end{aligned} \quad (3)$$

Решение системы нелинейных уравнений (1) находилось итерационным методом по стандартной программе, использующей алгоритм Ньютона–Рафсона [9]. Подставляя полученные величины  $A, B, C, k$  в энергетическую матрицу, учитывающую тетрагональную  $\Delta$  и ромбическую  $V$  компоненты кристаллического поля и спин-орбитальные взаимодействия  $\xi \hat{L} \hat{S}$ , и решая соответствующую систему линейных уравнений, определяли величины  $E, \Delta$  и  $V$ ;

**Таблица 1.** Результаты анализа  $g$ -факторов низкоспиновых комплексов Fe (III) в исследованных соединениях

Соединение	$g_x$	$g_y$	$g_z$	$A$	$B$	$C$	$K$	$\Delta/\xi$	$V/\xi$	$\Delta E_{12}/\xi$	$\Delta E_{13}/\xi$
[FeL]PF <sub>6</sub>	-2.146	-2.233	1.969	0.0715	0.9973	0.0141	0.992	3.584	0.743	8.553	13.101
[FeL]NO <sub>3</sub>	-2.227	-2.266	1.923	0.1164	0.9932	0.0069	0.837	2.158	0.140	5.979	7.219

величина  $\xi$  принималась равной  $-460 \text{ cm}^{-1}$ . При последующей диагонализации энергетической матрицы проверялось, соответствует ли найденное решение энергетическому уровню с минимальной энергией. Поскольку экспериментальные результаты, полученные на порошке, не содержат информацию ни о знаках  $g_1, g_2, g_3$ , ни об их отнесении к молекулярным осям  $x, y, z$ , система (2) решалась для всех возможных комбинаций  $g_1, g_2, g_3$  (48 комбинаций с учетом знаков) с последующим выбором физически разумного решения (с учетом рекомбинаций [3,8,10]).

Основными критериями выбора были следующие.

1) Величина  $k$  не может сильно отличаться от единицы.

2) Крамеров дублет, являющийся решением системы (2), должен обладать наименьшей энергией среди решений энергетической матрицы.

3) Выбирается такая координатная система, при которой направление оси  $z$  соответствует максимальным отклонениям от кубической симметрии (величина  $\Delta/V$  максимальна).

4) Направления осей  $x$  и  $y$  выбираются таким образом, чтобы параметр ромбического искажения был положительным ( $V > 0$ ).

Отметим, что если для соединения II существует единственное решение, приведенное в табл. 1, то для соединения I система (2) не имеет решения, удовлетворяющего перечисленным критериям. По-видимому, используемое приближение не является корректным для описания экспериментальных величин  $g$ -факторов в соединении I. Поэтому в нем варьируя параметры  $A, B, C$ , мы предварительно определяли совокупность  $g$ -факторов, удовлетворяющую системе (2) с наименьшим среднеквадратичным отклонением от  $g$ -факторов, найденных экспериментально. Для этих факторов, минимально отличающихся от экспериментальных, определяли параметры волновой функции основного состояния и величины кристаллического расщепления. Если волновые функции основного дублета представить в базисе действительных волновых функций вида

$$\begin{aligned}\psi_1 &= a|d_{yz}^+\rangle + b|d_{xy}^-\rangle + c|d_{xz}^+\rangle, \\ \psi_2 &= a|d_{yz}^-\rangle - b|d_{xy}^+\rangle - c|d_{xz}^-\rangle,\end{aligned}\quad (4)$$

то их коэффициенты связаны с найденными величинами  $A, B, C$  соотношениями

$$a = -i(A+C)/\sqrt{2}; \quad b = iB; \quad c = (C-A)/\sqrt{2}. \quad (5)$$

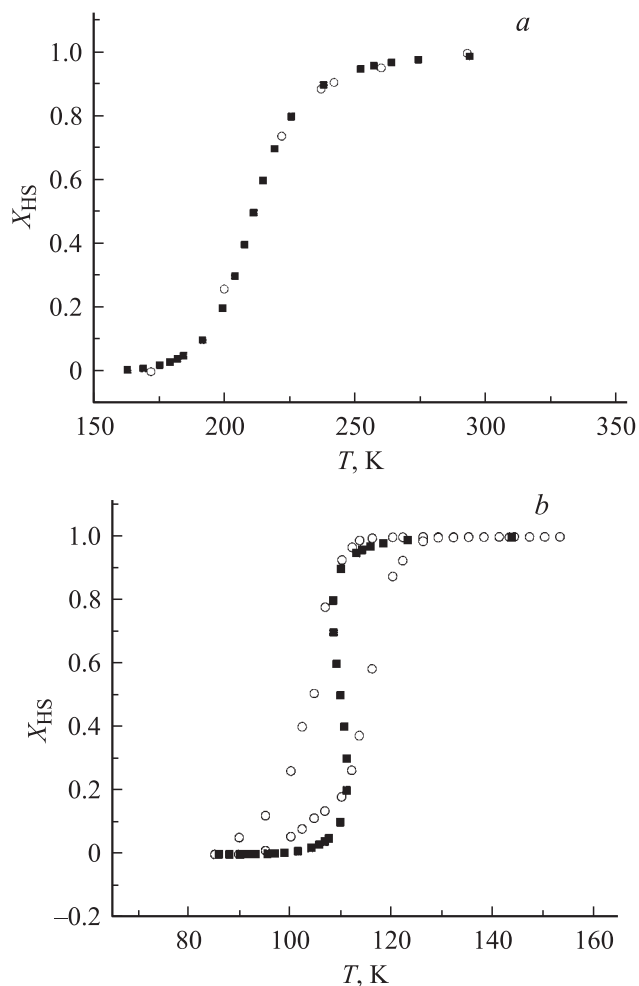
Видно, что для обоих соединений основным состоянием является орбиталь  $|d_{xy}\rangle$ , причем примесь орбиталей

$|xz\rangle$  и  $|yz\rangle$  несколько больше в II, чем в I. Параметр подавления спин-орбитальной связи в II меньше, чем в I, что свидетельствует о большей степени ковалентности связей в низкоспиновых комплексах FeN<sub>4</sub>O<sub>2</sub> в присутствии внешнесферного аниона NO<sub>3</sub> по сравнению с соединением I. Сопоставление параметров аксиального  $\Delta$  и ромбического  $V$  искажений комплексов и величин энергетических интервалов  $\Delta E_{12}$  и  $\Delta E_{13}$  показывает, что LS-комплексы в I характеризуются большей степенью тетрагональных и ромбических искажений (величина  $V/\Delta$  равна 0.207 и 0.065 для I и II соответственно;  $\Delta_I/\Delta_{II} \cong 1.6$ ) и соответственно большим расщеплением триплетного состояния.

#### 4. Обсуждение термодинамических свойств перехода

Из рис. 1 видно, что при изменении температуры форма спектра LS-комплексов Fe (III) не меняется (остаются постоянными параметры и ширина индивидуальной линии). Поэтому можно утверждать, что в нашем случае температурная зависимость интенсивности сигналов адекватно передает характер изменения относительного содержания комплексов LS-Fe (III) и может быть использована для характеристики свойств спинового перехода. Лишь для образца I в интервале температур 200–242 К, где ширина индивидуальной линии уменьшалась с понижением температуры, мы вводили поправку на изменение интенсивности сигнала от ширины индивидуальной линии.

Температура спинового перехода  $T_{SC}$  определяется обычно в точке, в которой количество HS- и LS-комплексов одинаково. При оценке величины  $T_{SC}$  мы использовали то обстоятельство, что в интервале температур  $\Delta T$  и в том, и в другом соединении происходит фактически полный спиновый переход. Действительно, при температурах, больших  $T_1$ , LS-комплексы не существуют, а при температурах, меньших  $T_2$ , относительная интенсивность сигнала от LS-комплексов меняется по закону Кюри. Это позволяет представить полученную экспериментально зависимость  $I_{LS}(T)$  в виде  $X_{HS}(T)$  (рис. 4), обычно используемом для определения термодинамических параметров, где  $X_{HS}$  — доля высокоспиновой фракции. Тогда величина  $T_{SC}$  определяется в точке, соответствующей  $X_{HS} = 0.5$ , а величины изменения энтальпии  $\Delta H$ , изменения энтропии  $\Delta S$  и параметр взаимодействия  $\Gamma$  — путем подгонки уравнения (6) к



**Рис. 4.** Температурная зависимость относительного содержания высокоспиновой фракции для соединений  $\text{Fe}(4\text{-OCH}_3\text{-SalEen})_2\text{PF}_6$  (a) и  $\text{Fe}(4\text{-OCH}_3\text{-SalEen})_2\text{NO}_3$  (b). Кружки — эксперимент, квадраты — расчет с параметрами, приведенными в табл. 2.

экспериментальной кривой:

$$\ln K = \ln \left( \frac{1 - X_{\text{HS}}}{X_{\text{HS}}} \right) = \frac{\Delta H + \Gamma(1 - 2X_{\text{HS}})}{RT} - \frac{\Delta S}{R}, \quad (6)$$

где  $R$  — газовая постоянная.

Полученные таким образом оценки термодинамических характеристик приведены в табл. 2. Вместе с тем мы не можем исключить существование при низких температурах некоторой остаточной фракции HS-комплексов, не участвующих в спиновом переходе. Однако подгонка к экспериментальной кривой уравнения (6), модифицированного для этого случая в [11], в предположении относительного содержания остаточной фракции вплоть до 10% привела к незначительному изменению термодинамических параметров.

Известно два возможных варианта зарождения LS-фазы в HS-фазе, различающихся пространственным распределением комплексов с разными спиновыми состояниями: а) образуются домены ионов с одинаковым

спином (под доменами понимаются просто агрегаты молекул с одинаковым спиновым состоянием); б) HS- и LS-комплексы беспорядочно распределены в матрице. Отметим, что уравнение (6), использованное нами для определения термодинамических параметров спинового перехода, имеет одинаковый вид и в том, и в другом случае, но различный смысл параметра  $\Gamma$  [12]. Резкий фазовый переход, сопровождающийся эффектом гистерезиса, часто связывают с образованием доменов и сильными межмолекулярными взаимодействиями (эффект кооперативности). При слабых кооперативных взаимодействиях наблюдается плавное изменение молекулами своего спинового состояния и сохраняется беспорядочное распределение [13,14]. Резкий фазовый переход с гистерезисом в соединении II позволяет утверждать, что для него характерны сильные межмолекулярные взаимодействия. Наблюдаемая нами динамика возникновения LS-сигнала в этом образце (рис. 3, b) хорошо согласуется с описанным в [15] механизмом зарождения и роста фазового перехода, согласно которому для того, чтобы домены из ионов одного сорта могли существовать и расти в матрице из ионов другого сорта, они должны достигнуть некоторых критических размеров и преодолеть некоторый активационный барьер. По-видимому, медленное нарастание интенсивности сигнала LS-комплексов в интервале температур 144–116 К, предшествующее спиновому переходу, связано с существованием зародышей LS-доменов, не достигших еще критических размеров. Заметим, что основываясь именно на таких представлениях, авторы [3] успешно объяснили результаты экспериментов по влиянию эффектов растирания образца и допирования ионами другого сорта на его термодинамические характеристики.

Температурная динамика возникновения сигнала LS-комплексов в образце I существенно отличается (рис. 3, a). Наблюдаемое уменьшение ширины индивидуальной линии с понижением температуры в интервале 250–220 К по аналогии с [7] можно объяснить усилением обменных взаимодействий в возникающих в структуре образца доменах из LS-комплексов. Отсутствие такого эффекта в образце II вероятнее всего связано с тем, что в нем обменные взаимодействия между HS- и LS-комплексами довольно велики, что приводит к сужению уширенных за счет диполь-дипольного взаимодействия линий уже на первых стадиях спинового перехода, когда доменная структура еще не возникает.

**Таблица 2.** Термодинамические характеристики исследованных соединений

Соединение	$T_{\text{SC}} \downarrow$ , *K	$T_{\text{SC}} \uparrow$ , *K	$\Delta H$ , $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S$ $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Gamma$ , $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$[\text{FeL}]\text{PF}_6$	211		24.9	118	1.66
$[\text{FeL}]\text{NO}_3$	104	115	18.7	170	2.49

\* Величины определены непосредственно из эксперимента.

Отметим, что в соответствии с [7] изменения ширины индивидуальной линии связаны с процессами, происходящими при спиновом переходе, а не с интервалом температур, при котором он наблюдается. Это позволяет не рассматривать парамагнитную релаксацию как причину сужения линии при понижении температуры.

Таким образом, в спектрах ЭПР обоих образцов мы наблюдали некоторые особенности, которые свидетельствуют в пользу доменной модели спинового перехода. Это коррелирует с довольно большими величинами параметра  $\Gamma$ , полученными в результате расчета экспериментальных зависимостей  $X_{\text{HS}}(T)$ . Бóльшее значение  $\Gamma$  в образце **II** по сравнению с **I** указывает на более сильные межмолекулярные взаимодействия и объясняет существование в нем более резкого спинового перехода, сопровождающегося эффектом гистерезиса. Отметим, что известное условие возникновения гистерезиса  $\Gamma > 2RT_{5C}$  хорошо выполняется для исследованных соединений. Усиление межмолекулярных взаимодействий в **II** можно объяснить потенциальной способностью аниона  $\text{NO}_3$  образовывать водородные связи с протонами метильных групп соседних комплексов. Подтверждением этому является отсутствие резкого спинового перехода и тем более гистерезиса в соединении  $\text{Fe}(\text{SalEen})_2\text{NO}_3$ , не содержащем метоксогруппу  $\text{OCH}_3$  [3].

Авторы выражают благодарность Г.И. Ивановой за синтез образцов и В.Е. Петрашню за помощь в проведении измерений.

## Список литературы

- [1] O. Kahn, J. Krober, C. Jay. *Adv. Mater.* **4**, 718 (1992).
- [2] W. Linert, A.B. Kudryavtsev. *Coord. Chem. Rev.* **190–192**, 4055 (1999).
- [3] M.S. Haddad, M.W. Lynch, W.D. Federer, D.N. Hendrickson. *Inorg. Chem.* **20**, 123 (1981).
- [4] M.S. Haddad, W.D. Federer, M.W. Lynch, D.N. Hendrickson. *Inorg. Chem.* **20**, 131 (1981).
- [5] H.H. Wickman, M.P. Klein, D.A. Shirley. *J. Chem. Phys.* **42**, 2113 (1965).
- [6] R. Aasa. *J. Chem. Phys.* **52**, 3919 (1970).
- [7] V.V. Zelentsov, Yu.V. Yablokov, M.A. Augustyniak-Jablokow, A. Krupska, J. Mrozinski, V.A. Ulanov. *Chem. Phys.* **301**, 15 (2004).
- [8] M.M. Bhadbhade, D. Srinivas. *Polyhedron* **17**, 2699 (1998).
- [9] К. Чен, П. Джиблин, А. Ирвинг. *МАТЛАВ в математических исследованиях*. Мир, М. (2001). 314 с.
- [10] T.L. Bohan. *J. Magn. Res.* **26**, 109 (1977).
- [11] J.P. Martin, J. Zarembowich, A. Bousseksou, A. Dworkin, J.G. Haasnoot, F. Varret. *Inorg. Chem.* **33**, 6325 (1994).
- [12] P. Gütllich, H. Köppen, R. Link, H.G. Steinhäuser. *J. Chem. Phys.* **70**, 3977 (1979).
- [13] E. König, G. Ritter, S.K. Kulshrestha. *Chem. Rev.* **85**, 219 (1985).
- [14] C. Cantin, J. Kliava, A. Marbeuf, D. Mikailitchenko. *Eur. Phys. J. B* **12**, 525 (1999).
- [15] C.N.R. Rao, K.J. Rao. *Phase transition in solids*. McGraw-Hill, N. Y. (1978).