

УДК 548.3:548.0:537

**ОПИСАНИЕ СПИН-КРОССОВЕРА
В НЕОДНОРОДНОЙ ЦЕПОЧКЕ ОБМЕННЫХ КЛАСТЕРОВ****В.А. Морозов***Институт "Международный томографический центр" СО РАН, Новосибирск*

E-mail: moroz@tomo.nsc.ru

*Статья поступила 30 августа 2012 г.**С доработки — 16 января 2013 г.*

Развита теория спинового перехода для периодических цепочек с двумя и более обменными кластерами в элементарной ячейке. Получено общее выражение для эффективного магнитного момента элементарной ячейки μ_{eff} с несколькими обменными кластерами. Для гетероспиновых комплексов $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$, характеризующихся цепочками с мотивом "голова—голова", предложено двухпозиционное приближение для статсуммы ян-теллеровского парамагнитного центра Cu^{2+} со спином $1/2$, в рамках которого проведено сравнение с имеющимися экспериментальными данными. Показано, что развитая модель описывает как случаи плавного, так и резкого (кооперативного) спин-кроссовера для цепочек трехспиновых обменных кластеров.

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

ВВЕДЕНИЕ

Гетероспиновые комплексы $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ с пиразолзамещенными нитронилнитроксилами (L^{R} , $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, \text{Bu}$) при понижении температуры испытывают структурные перестройки и многообразные явления спин-кроссовера [1—3]. Так, для одних соединений $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ эффективный магнитный момент обменных кластеров меди резко меняется в узком температурном диапазоне (что имеет место при $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$), в то время как для других соединений спиновый переход может растягиваться на десятки градусов (при $\text{R} = \text{Pr}, \text{Bu}$). Физическая природа наблюдаемых магнито-структурных переходов до конца не понята. Однако ясно, что цепочно-полимерное строение этих молекулярных комплексов существенно для реализации магнито-структурных аномалий, так как установлено [4], что в 2D и 3D аналогах этих соединений нетривиальных температурных особенностей в магнитных свойствах не наблюдается. Поэтому естественно связать магнито-структурные аномалии в этих соединениях с их квазиодномерностью и развить простые, физические ясные модели, допускающие аналитическое исследование. Одномерную упругую цепочку обменных кластеров ранее [5, 6] рассматривали в приближении среднего поля (ПСП) в духе теории спин-пайерлсовских переходов [7]. Обнаруженное при этом кооперативное поведение цепочки обменных кластеров с удвоением периода цепи (хотя оно и наблюдалось в эксперименте для $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$) нуждалось в проверке, так как известно [8], что ПСП может приводить к артефактам в одномерном случае. Поэтому позднее [9, 10] было построено точное решение для статистической суммы одномерной упругой цепочки однотипных обменных кластеров. Это решение является модификацией метода "transfer matrix", обычно применяемого для задач, сводимых к одномерным цепочкам Изинга [11]. Решение [9] уточнило границы применимости приближения среднего поля, а также других сценариев спин-

кроссовера, предсказываемого ПСП подходом [5]. Основное уравнение, получаемое при этом, таково:

$$\int \sqrt{Z_S(x)} e^{-\alpha(x+y)^2} \sqrt{Z_S(y)} \varphi_0(y) dy = \lambda_0 \varphi_0(x). \quad (1)$$

Здесь спиновая статсумма $Z_S(\Delta)$ отдельного кластера с деформацией Δ : $Z_S(\Delta) = \exp[-E_S(\Delta)/T] + \nu \exp[-E_T(\Delta)/T]$; $E_S(\Delta) = 3(J_0 - \varepsilon\Delta)/2 + 2q\Delta^2$ и $E_T(\Delta) = -(J_0 - \varepsilon\Delta)/2 + 2q\Delta^2$ — энергии синглетного и триплетного термов обменного кластера; $\nu = 3$ — кратность вырождения триплетного терма в отсутствие магнитного поля h . Обменные кластеры в этой модели связаны в бесконечную цепочку упругой константой k , определяющей ядро интегрального уравнения (1) ($\alpha = k/2T$), внутрикластерная деформация характеризуется упругой константой q . Применительно к цепочкам гетероспинового комплекса $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ типа "голова—хвост" внутрикластерная деформация Δ модели ассоциируется с изменением расстояния $\text{Cu}-\text{O}_L$ до аксиального атома O нитроксильной группы в координационном узле CuO_5N . Физический смысл уравнения (1) состоит в том, что его максимальное собственное значение λ_0 связано с удельной свободной энергией цепочки F соотношением $\lambda_0 = \exp(-F/T)$, а собственная функция $\varphi_0(x)$, ему отвечающая, связана с плотностью распределения вероятности $f(x)$ по деформациям обменных кластеров цепочки $f(x) = \varphi_0(x)^2$. На основе (1) ранее удалось теоретически описать кооперативный спин-кроссовер для соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ во всем температурном диапазоне [10].

Актуальным обобщением модели [9], предлагаемым в данной работе, является анализ *неоднородных* периодических цепочек, т.е. случая, когда в элементарную ячейку входит два и более обменных кластера. Такая ситуация практически реализуется, например, для гетероспиновых комплексов $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ с мотивом полимерной цепи "голова—голова", содержащей чередующиеся трехспиновые обменные кластеры и парамагнитные центры (ПМЦ) Cu^{2+} со спином $1/2$. Для этого случая после обобщения (1) мы используем простое двухпозиционное приближение для ПМЦ Cu^{2+} , которое позволяет значительно упростить конечные выражения для эффективного магнитного момента элементарной ячейки цепочки. Мы покажем, что в неоднородных цепочках трехспиновых кластеров в такой модели возможно как плавное температурное изменение эффективного магнитного момента, так и резкий (кооперативный) спин-кроссовер.

МОДЕЛЬ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ НЕОДНОРОДНОЙ ЦЕПОЧКИ ОБМЕННЫХ КЛАСТЕРОВ

В простейшей неоднородной цепочке элементарная ячейка состоит из обменных кластеров двух типов (рис. 1), характеризующихся спиновыми статсуммами $Z_{1S}(\Delta_1)$ и $Z_{2S}(\Delta_2)$. В общем случае эти величины имеют вид:

$$Z_{iS}(\Delta_i) = \sum_k v_k^{(i)}(h) e^{-E_k^{(i)}(\Delta_i)/T}, \quad i = 1, 2, \quad (2)$$

где h — напряженность внешнего магнитного поля; Δ_i — деформационная координата обменного кластера типа i ; суммирование по k охватывает возможные спиновые мультиплеты (или в общем случае, термы) кластеров.

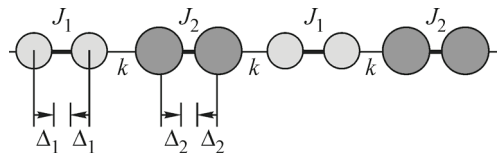


Рис. 1. Модель неоднородной цепочки обменных кластеров.

Светло-серым и темно-серым цветом обозначены обменные кластеры двух типов, парамагнитные центры которых связаны своими обменными интегралами $J_1(\Delta_1)$ и $J_2(\Delta_2)$. В общем случае эти обменные кластеры имеют *различное* число парамагнитных центров и характеризуются своими спин-колебательными гамильтонианами. Межкластерное обменное взаимодействие отсутствует, параметр k отвечает межкластерной упругой константе

В зависимости от способа выбора элементарной ячейки обобщение уравнения (1) возможно двух видов:

$$\int \sqrt{Z_{1S}(x)} \left[\int e^{-\alpha(x+v)^2} Z_{2S}(v) e^{-\alpha(y+v)^2} dv \right] \sqrt{Z_{1S}(y)} \varphi_1(y) dy = \lambda_0 \varphi_1(x), \quad (3a)$$

$$\int \sqrt{Z_{2S}(x)} \left[\int e^{-\alpha(x+v)^2} Z_{1S}(v) e^{-\alpha(y+v)^2} dv \right] \sqrt{Z_{2S}(y)} \varphi_2(y) dy = \lambda_0 \varphi_2(x), \quad (3б)$$

где, как обычно, $\alpha = k/2T$; $\lambda_0 = \exp(-\mu/T)$, а $\varphi_1(x)^2$ и $\varphi_2(x)^2$ есть функции распределения по деформациям x кластеров первого и второго типа. Если $Z_{1S}(x) = Z_{2S}(x)$, то можно показать, что λ_0 из (3) есть точный квадрат λ_0 из (1), как и должно быть в силу аддитивности свободной энергии системы. Далее мы рассмотрим возможное упрощение системы уравнений (3) для распространенного типа цепочек обменных кластеров с мотивом "голова—голова" [1—3] семейства "дышащих кристаллов" $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$. В этом случае в элементарную ячейку цепочки входят трехспиновый обменный кластер $\text{N}—\text{O}—\text{Cu}^{2+}—\text{O}—\text{N}$ (координационный узел CuO_6) и ПМЦ Cu^{2+} со спином 1/2 (координационный узел CuO_4N_2). Внутрикластерную деформацию Δ_1 (см. рис. 1) мы будем ассоциировать с изменением расстояния $\text{Cu}—\text{O}_L$ до аксиальных атомов O нитроксильных групп в координационном узле CuO_6 . Поскольку в координационных узлах CuO_4N_2 обменный интеграл $J_2(\Delta_2) \equiv 0$ и спиновое состояние ПМЦ Cu^{2+} не меняется с температурой, то его статсумму $Z_{2S}(x)$ целесообразно учесть наиболее простым образом. Примем во внимание ян-теллеровскую неустойчивость* этого ПМЦ, отражающуюся в наличии у него двух состояний с параметрами деформации $\Delta_2 = \Delta_H$ и $\Delta_2 = \Delta_L$ ($\Delta_H > \Delta_L$) и соответственно энергиями E_H и E_L :

$$Z_{2S}(x) = v_H e^{-E_H/T} \delta(x - \Delta_H) + v_L e^{-E_L/T} \delta(x - \Delta_L). \quad (4)$$

Факторы v_H и v_L , помимо спиновой части, зависящей от внешнего магнитного поля h , могут содержать также множители, определяемые колебательными статсуммами ПМЦ в состояниях v_H и v_L . Обозначив для краткости $\xi_1 = v_H e^{-E_H/T}$ и $\xi_2 = v_L e^{-E_L/T}$, после подстановки (4) в (3a) легко получить:

$$\int \sqrt{Z_{1S}(x)} \left\{ e^{-\alpha(x+v_1)^2} \xi_1 e^{-\alpha(y+v_1)^2} + e^{-\alpha(x+v_2)^2} \xi_2 e^{-\alpha(y+v_2)^2} \right\} \sqrt{Z_{1S}(y)} \varphi_1(y) dy = \lambda_0 \varphi_1(x). \quad (5)$$

Удельная намагниченность элементарной ячейки рассчитывается по формулам:

$$M = -\partial F / \partial h = T \sum_i \sum_k \frac{\partial(\ln \lambda_0)}{\partial v_k^{(i)}} \frac{dv_k^{(i)}(h)}{dh}, \quad (6)$$

зависимость от магнитного поля h сосредоточена в спиново-колебательных статсуммах $v_k^{(i)}(h)$ k -го мультиплета i -го обменного кластера со спином $S_k^{(i)}$ и g -фактором $d_{S_k}^{(i)}$:

$$v_k^{(i)}(h) = \tilde{v}_k^{(i)} \sum_{m=-S_k^{(i)}}^{S_k^{(i)}} \exp(-g_{S_k}^{(i)} \beta m h / T); \quad (7)$$

колебательные статсуммы $\tilde{v}_k^{(i)}$ и энергии термов $E_k^{(i)}$ предполагаются независящими от h , а β в (7) — магнетон Бора. При $\tilde{v}_k^{(i)} = 1$ легко увидеть из (7), что $v_k^{(i)}(h=0) = 2S_k^{(i)} + 1$. Из определения (6) нетрудно найти также общее выражение для удельной восприимчивости χ элементарной ячейки в нулевом магнитном поле

$$\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial h} \right)_{h=0} = T \sum_i \sum_k \left[\frac{\partial(\ln \lambda_0)}{\partial v_k^{(i)}} \frac{d^2 v_k^{(i)}}{dh^2} \right]_{h=0}, \quad (8)$$

* Вообще говоря, ян-теллеровскую неустойчивость надо учитывать и при описании координационных узлов CuO_6 . Это приведет к некоторому усложнению теории, оставляя физику явлений неизменной.

поскольку $\left(\frac{dv_k^{(i)}}{dh}\right)_{h=0} = 0$, как это следует из (7). Вычисляя из (7) производную $\left(\frac{d^2v_k^{(i)}}{dh^2}\right)_{h=0}$,

находим окончательное общее выражение для эффективного магнитного момента μ_{eff} элементарной ячейки:

$$\mu_{\text{eff}}^2 = 3T\chi = \sum_{i=1}^M \left[\sum_{k=1}^{N_{ki}} (g_{sk}^{(i)})^2 S_k^{(i)} (S_k^{(i)} + 1) v_k^{(i)}(h=0) \left(\frac{\partial \lambda_0}{\lambda_0 \partial v_k^{(i)}} \right)_{h=0} \right]. \quad (9)$$

Внутреннее суммирование в (9) проводится по всем мультиплетам (их число N_{ki}) i -го обменного кластера элементарной ячейки, наружное — по всем типам кластеров ячейки. В случае двух типов кластеров в элементарной ячейке $M = 2$. Температурная зависимость выражения μ_{eff} из (9) и дает искомое описание спин-кроссовера в неоднородной цепочке обменных кластеров. Используя теорему Гельмана—Фейнмана о дифференцировании собственного числа λ_0 по параметру, формулу (9) можно привести к более удобному виду, содержащему собственные функции $\varphi_1(x)$ и $\varphi_2(x)$ из уравнений (3а) и (3б):

$$\mu_{\text{eff}}^2 = \sum_{i=1}^M \left[\sum_{k=1}^{N_{ki}} (g_{sk}^{(i)})^2 S_k^{(i)} (S_k^{(i)} + 1) \int \varphi_i^2(x) \frac{v_k^{(i)}(h=0) e^{-E_k^{(i)}(x)/T}}{Z_{is}(x)} dx \right]. \quad (10)$$

Проиллюстрируем полученные результаты на примере цепочки, состоящей из чередующихся трехспиновых обменных кластеров и ПМЦ Cu^{2+} ($S = 1/2$). Для статсуммы Z_{2S} ПМЦ Cu^{2+} используем выражение (4). Зависимость обменного интеграла $J(\Delta)$ от деформации Δ в трехспиновом кластере примем в простейшем (линейном [7]) виде: $J(\Delta) = J_0 - \varepsilon\Delta$, а гамильтониан будет иметь вид: $\hat{H} = -2J(\Delta)(\hat{S}_1 + \hat{S}_3, \hat{S}_2) + 2q\Delta^2$, где S_1, S_3 — спины радикалов обменного кластера; S_2 — спин ПМЦ Cu^{2+} . Такой структуре гамильтониана \hat{H} отвечают три терма обменного кластера: квартетный \mathbf{Q} с полным спином $S_{\Sigma} = S_1 + S_2 + S_3 = S_1^{(1)} = 3/2$ и два дублетных — \mathbf{D}_0 и \mathbf{D}_1 с $S_{\Sigma} = S_1^{(2)} = S_1^{(3)} = 1/2$. Энергии этих термов таковы:

$$E_{\mathbf{Q}} = -(J_0 - \varepsilon\Delta) + 2q\Delta^2 = E_1^{(1)}; \quad E_{\mathbf{D}_0} = 2q\Delta^2 = E_1^{(2)}; \quad E_{\mathbf{D}_1} = 2(J_0 - \varepsilon\Delta) + 2q\Delta^2 = E_1^{(3)}. \quad (11)$$

Пример картины термов трехспинового обменного кластера, отвечающей энергиям (11), и положение уровней энергии двух состояний ПМЦ Cu^{2+} приведены на рис. 2.

Общее выражение (10) для $\mu_{\text{eff}}(T)$ в этом случае при этом будет иметь вид:

$$\mu_{\text{eff}}^2 = \sum_{k=1}^3 (g_{sk}^{(1)})^2 S_k^{(1)} (S_k^{(1)} + 1) \int \varphi_1^2(x) \frac{v_k^{(1)}(h=0) e^{-E_k^{(1)}(x)/T}}{Z_{1s}(x)} dx + (g_{\text{Cu}}\beta)^2 \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right), \quad (12)$$

где суммирование в первом члене идет по спиновым мультиплетам трехспинового обменного кластера, а второй член представляет собой вклад ПМЦ Cu^{2+} ($S = 1/2$). Расчет g -факторов спиновых мультиплетов $g_{sk}^{(1)}$, входящих в (12), проводится по стандартным правилам квантовой механики [16], их величины приведены в [14].

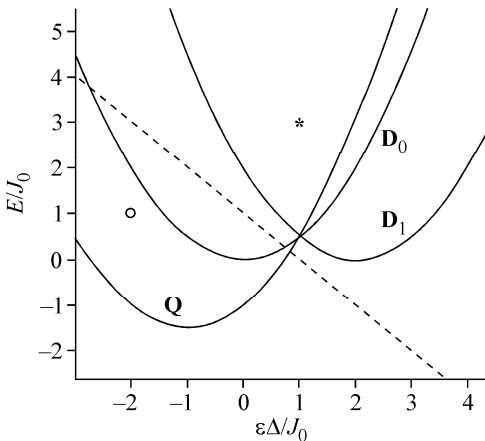


Рис. 2. Картина термов трехспинового обменного кластера для случая $J_0 = 10$ К, $\mathbf{Q} = 2|J_0|q/\varepsilon^2 = 0,5$; $\kappa = q/k = 0,1$; $E_H = 30$ К; $E_L = 10$ К; $v_H = v_L = 1$. Квартетный терм ($S = 3/2$) обозначен \mathbf{Q} , дублетные термы ($S = 1/2$) — символами \mathbf{D}_0 и \mathbf{D}_1 . Положение уровней энергии E_H и E_L парамагнитного центра Cu^{2+} отмечено символами (*) и (o). Штриховая линия — зависимость обменного интеграла от деформации кластера, принятая в модели

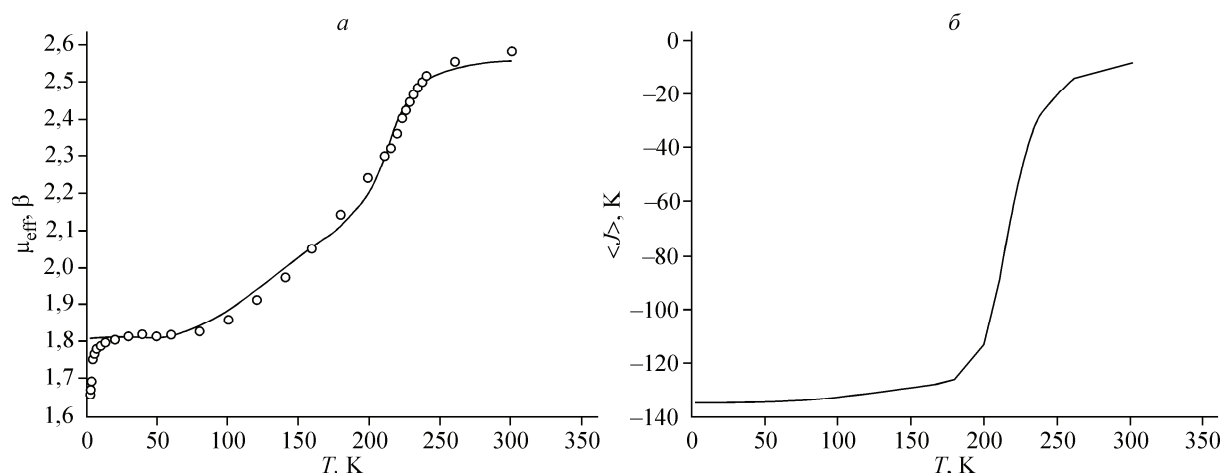


Рис. 3. Аппроксимация экспериментальных данных [1, 2] (○) температурной зависимости эффективного магнитного момента μ_{eff} (в магнетонах Бора β) для соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ (а). Сплошная кривая — расчет по формулам (12), (3а) с оптимальными параметрами модели из таблицы (первая строка). Температурная зависимость среднего обменного интеграла $\langle J \rangle$ трехспиновых обменных кластеров, отвечающая набору оптимальных параметров (б)

На рис. 3, а приводятся результаты аппроксимации экспериментальных данных [1, 2] по температурной зависимости эффективного магнитного момента $\mu_{\text{eff}}(T)$ для $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ с пропиловым лигандом $\text{L} = \text{Pr}$, полученные с использованием (12) и численного решения интегрального уравнения (3а) для нахождения деформационной функции $\varphi_1(x)$.

Хотя в этом случае зависимость $\mu_{\text{eff}}(T)$ носит достаточно плавный характер, ранее из независимых ЭПР экспериментов [14] было установлено, что средний обменный интеграл трехспиновых кластеров не остается постоянной величиной и имеет существенную температурную зависимость. Действительно, температурная зависимость среднего обменного интеграла $\langle J \rangle = \int J(\Delta)\varphi_1^2(\Delta)d\Delta$, отвечающая параметрам рис. 3, а в рамках нашей модели, приведена на рис. 3, б, что качественно согласуется с оценками [14].

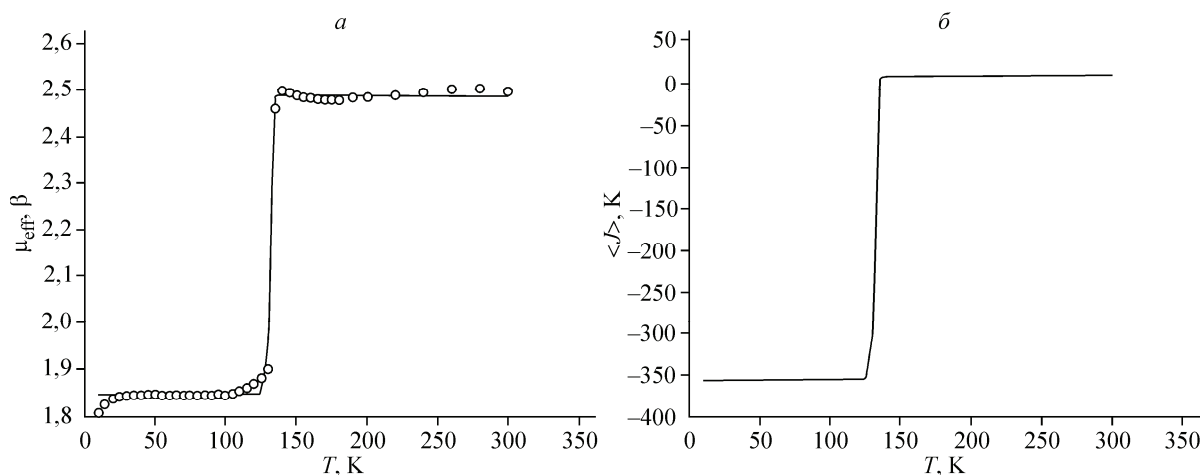


Рис. 4. Аппроксимация экспериментальных данных [12] (○) температурной зависимости эффективного магнитного момента μ_{eff} (в магнетонах Бора β) для соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0,5\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ (а). Сплошная кривая — расчет по формулам (12), (3а) с оптимальными параметрами модели из таблицы (вторая строка). Температурная зависимость среднего обменного интеграла $\langle J \rangle$ трехспиновых обменных кластеров, отвечающая оптимальным параметрам (б)

Оптимальные параметры фитирования

Соединение	J_0, K	Q^*	κ^*	E_H, K	ν_H	E_L, K	ν_L	g_{Cu}	g_{CuR}	g_R
$\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$	-35	0,35	0,05	300	3,7	0	1	2,16	2,16	2,05
$\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0,5\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$	-82	0,3	0,12	0	1	-55	50,3	2,14	1,84	2,05

* Параметр $Q = 2|J_0|q/\varepsilon^2$ связан с крутизной зависимости обменного интеграла от расстояния, а $\kappa = q/k$ — отношение упругих констант цепочки.

Температурная зависимость $\mu_{\text{eff}}(T)$ для соединений семейства "дышащих" кристаллов [1—3, 12, 13] часто носит также и резкий (кооперативный) характер, напоминающий фазовый переход. Пример фитинга экспериментальных данных в рамках нашей модели для одного из таких случаев [12] (соединение $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0,5\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$) показан на рис. 4, а. Соответствующее температурное изменение среднего обменного интеграла $\langle J \rangle$ для параметров рис. 4, а приведено на рис. 4, б.

В таблице приведена совокупность оптимальных параметров модели из уравнений (4), (11), а также величины g -факторов парамагнитных центров (12), использованные при фитинге экспериментальных данных рис. 3, а и 4, а.

Отметим, что низкотемпературный предел μ_{eff} в нашей модели всегда отличен от нуля, как видно на примере рис. 3, а и 4, а. Однако в экспериментах [1, 2, 4] часто $\mu_{\text{eff}} \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$. Это связано с межцепочечным спиновым взаимодействием [14], которое в нашей модели отсутствует. Корректный учет межцепочечного взаимодействия является следующим шагом развития данного теоретического подхода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Развит новый метод расчета эффективного магнитного момента для неоднородных цепочек обменных кластеров, когда в элементарной ячейке содержится больше одного кластера с произвольной структурой термов. Такая степень общности необходима, чтобы наряду со спиновыми степенями свободы обменного кластера можно было учитывать его ян-теллеровский гамильтониан. Конкретная возможность такого анализа была продемонстрирована на примере двухпозиционного приближения для деформационного состояния ПМЦ Cu^{2+} , что позволяет существенно упростить интегральное уравнение для функций распределения по деформациям обменного кластера в случае цепочек гетероспиновых комплексов $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ с мотивом "голова—голова" [1—3, 12—14]. Выполненные численные расчеты удельного эффективного магнитного момента цепочки $\mu_{\text{eff}}(T)$ и среднего обменного интеграла $\langle J \rangle(T)$ в трехспиновых кластерах для этого случая показывают возможность анализа как плавного температурного изменения магнитных параметров цепочки, так и резкого (кооперативного) режима спин-кроссовера, связанного с быстрым переходом к отрицательным значениям обменного интеграла во всех обменных кластерах цепочки. Полученные зависимости $\mu_{\text{eff}}(T)$ качественно воспроизводятся в экспериментах по измерению температурной зависимости эффективного магнитного момента некоторых соединений в семействе "дышащих" кристаллов [1, 2, 12, 13].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 10-03-00075), Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение 8436; НШ-2429.2012.3) и Отделения химии и наук о материалах РАН и СО РАН (проект 5.1.1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.]
2. Овчаренко В.И., Фокин С.В., Романенко Г.В. и др. // Журн. структур. химии. – 2002. – **43**, № 1. – С. 163. [Rus. J. Struct. Chem. – 2002. – **43**, N 1. – P. 153.]
3. Ovcharenko V.I., Fokin V.I., Romanenko G.V. et al. // Mol. Phys. – 2002. – **100**. – P. 1107.
4. Tretyakov E.V., Fokin V.I., Romanenko G.V. et al. // Inorg. Chem. – 2006. – **45**. – P. 3671.
5. Морозов В.А., Лукзен Н.Н., Овчаренко В.И. // Изв. РАН, Сер. хим. – 2008. – № 4. – С. 849.
6. Morozov V.A., Lukzen N.N., Ovcharenko V.I. // J. Phys. Chem. B. – 2008. – **112**. – P. 1890.
7. Буздин А.И., Булаевский Л.Н. // Усп. физ. наук. – 1980. – **131**. – С. 495. [Sov. Phys. Uspekhi. – 1980. – **23**. – P. 409.]
8. Stanley H.E. Introduction to phase transitions and critical phenomena. – UK, Oxford: Clarendon Press, 1971.
9. Морозов В.А., Лукзен Н.Н., Овчаренко В.И. // Докл. РАН. – 2010. – **430**, № 5. – С. 647. [Doklady Phys. Chem. – 2010. – **430**, p.2. – P. 33.]
10. Morozov V.A., Lukzen N.N., Ovcharenko V.I. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2010. – **12**. – P. 13667.
11. Yeomans J.M. Statistical mechanics of phase transitions. – UK, Oxford: Oxford University Press, 1992.
12. Ovcharenko V.I., Romanenko G.V., Maryunina K.Yu. et al. // Inorg. Chem. – 2008. – **47**. – P. 9537.
13. Romanenko G.V., Maryunina K.Yu., Bogomyakov A.S. et al. // Inorg. Chem. – 2011. – **50**. – P. 6597.
14. Veber S.L., Fedin M.V., Maryunina K.Yu. et al. // Inorg. Chem. – 2011. – **50**. – P. 10204.
15. Кугель К.И., Хомский Д.И. // Усп. физ. наук. – 1982. – **136**. – С. 621. [Sov. Phys. Uspekhi. – 1982. – **25**. – P. 231.]
16. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. – М.: Наука, 1989.