

Фотомагнитный эффект в молекулярных магнетиках на основе нитрозильных комплексов рутения и редкоземельных ионов

© Р.Б. Моргунов, А.И. Дмитриев, Ф.Б. Мушенок, Э.Б. Ягубский, Л.А. Куш, А.Р. Мустафина*, В.А. Бурилов*, А.Т. Губайдуллин*, А.И. Коновалов*, И.С. Антипин*, Y. Tanimoto**

Институт проблем химической физики Российской академии наук,
Черноголовка, Московская обл., Россия

* Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Российской академии наук,
Казань, Россия

** Osaka City University, Graduated School of Science,
Osaka, Japan

E-mail: morgunov20072007@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 17 ноября 2008 г.)

В окончательной редакции 16 февраля 2009 г.)

Исследованы магнитные свойства новых бифункциональных молекулярных магнетиков на основе нитрозильных комплексов рутения и тиакаликс-4-аренов редкоземельных ионов (Gd^{3+} , Dy^{3+}). При температуре 2 К обнаружены фотоиндуцированное уменьшение намагниченности в молекулярном магнетике с редкоземельными ионами Gd^{3+} и отсутствие фотомагнитного эффекта в кристаллах с ионами Dy^{3+} . Для образца, содержащего ионы Dy^{3+} , обнаружено отклонение намагниченности на 6% от расчетного значения для невзаимодействующих ионов. Сравнение результатов для двух групп изоструктурных образцов, различающихся лишь типом редкоземельного иона, позволило установить, что наблюдаемое отклонение намагниченности вызвано взаимодействием орбитального момента иона Dy^{3+} с кристаллическим полем.

PACS: 75.20.Ck, 75.50.Xx

1. Введение

В настоящее время активно исследуются новые бифункциональные молекулярные магнетики, сочетающие магнетизм с фотохромизмом [1–9]. Молекулярный дизайн таких материалов с обратимыми изменениями магнитного момента под действием света открывает новые возможности для технического применения в устройствах магнитной памяти [10]. К настоящему времени синтезировано несколько групп соединений, обладающих такими эффектами [1–9]. Для синтеза функциональных молекулярных магнетиков, сочетающих магнетизм с оптической активностью, в одной кристаллической решетке используют две взаимодействующие молекулярные группы, одна из которых обладает фотохромизмом, а другая — парамагнитными свойствами. В качестве фотохромных молекул часто используют нитрозильные комплексы рутения, в которых известны два фотоиндуцируемых метастабильных состояния: MS1, индуцируемое зелено-голубым светом (350–580 nm), и MS2, которое генерируется из MS1 под действием инфракрасного излучения (1064 nm). Предполагается, что в этих состояниях комплексы существуют в виде изомеров связи с линейной η^1 -ON (MS1) и боковой η^2 -ON (MS2) координацией нитрозильной группы [11–13]. В качестве парамагнитных групп могут быть использованы тиакаликс-4-арены металлов с незаполненными $d(f)$ -оболочками. Функциональные тиакаликс-4-арены вызывают большой интерес ввиду их замечательных координирующих и экстрактивных свойств [13–22]. В частности, ведутся работы по использованию тиакаликс-4-аренов

редкоземельных (PЗ) ионов в медицине, а именно в магнитно-резонансной визуализации тканей [23–26]. Вещества на основе PЗ-атомов (ионов) обладают также магнитными свойствами, которые во многом отличны от свойств подобных веществ, синтезируемых на основе атомов (ионов) группы железа. Хорошо известно, что PЗ-соединения имеют рекордно высокие величины магнитной анизотропии и магнитострикции [27], большие величины эффекта фарадеевского вращения [28,29], демонстрируют магнетокалорический эффект [30] и фазовые магнитные переходы [31]. Можно ожидать, что фотоиндуцированное изменение структуры нитрозильных комплексов рутения будет способствовать изменению кристаллических полей под действием света, что в свою очередь может привести к изменению магнитных свойств комплексов каликсаренов гадолиния и диспрозия.

В настоящей работе исследованы два новых бифункциональных молекулярных магнетика на основе нитрозильных комплексов рутения и тиакаликс-4-аренов PЗ-ионов (Gd^{3+} , Dy^{3+}) с целью установления роли кристаллического поля и типа PЗ-иона в формировании магнитных свойств новых соединений и обнаружения фотоиндуцированного изменения их магнитного момента.

2. Методика

Гетероядерный комплекс с гадолинием $[RuNO(NH_3)_4OH]^{2+}[RuNO(NH_3)_4H_2O]^{2+} \cdot 2thiacalix-4-arene \cdot Gd^{3+}(H_2O)_6 \cdot 2H_2O$ (образец I) образует кристаллы

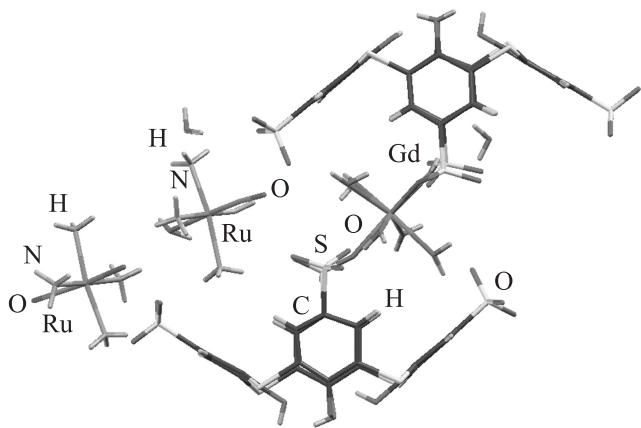


Рис. 1. Структура гетероядерного комплекса с гадолинием $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}]^{2+} [\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{O}]^{2+} \cdot 2\text{thiocalix-4arene} \cdot \text{Gd}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (образец I).

ромбической сингонии, пространственная группа $Pca2_1$. В структурно-независимой части элементарной ячейки находятся две молекулы тиакаликс-4-арена, два фотохромных рутениевых комплекса, ион гадолиния и две молекулы воды, не входящие в координационную сферу металла (рис. 1). Гетероядерный комплекс с диспрозием $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}]^{2+} [\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{O}]^{2+} \cdot 2\text{thiocalix-4arene} \cdot \text{Dy}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (образец II) имеет меньшие кратчайшие расстояния металл–металл 6.389 \AA по сравнению с образцом I, где соответствующее значение составляет 7.147 \AA . Оба эти значения слишком велики, чтобы ожидать сколько-нибудь существенного прямого обменного взаимодействия между ионами металлов.

Магнитные моменты M порошкообразных образцов I и II были исследованы с помощью СКВИД-магнитометра MPMS 5XL, Quantum Design. Зависимость магнитного момента от температуры $M(T)$ была измерена в интервале температур $T = 2\text{--}300 \text{ K}$ при постоянном магнитном поле напряженностью $H = 1 \text{ kOe}$. Зависимость магнитного момента от напряженности магнитного поля $M(H)$ была измерена в интервале полей $H = 0\text{--}50 \text{ kOe}$ при температуре 2 K . Температура в процессе измерения поддерживалась с точностью 0.01 K , напряженность магнитного поля — с точностью 0.1 Oe . В качестве эталонного образца использовался палладий, молярная магнитная восприимчивость которого при $T = 293.1 \text{ K}$ была равна $560.1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$ и соответствовала измеренному значению с точностью 99.5% . Абсолютная точность измерения магнитного момента образцов была равна $5 \cdot 10^{-6} \text{ emu}$, что составляет 0.002% по отношению к величине магнитного момента, измеряемого нами в опытах с облучением кристаллов светом. Наименьшее время, за которое СКВИД-магнитометр успевал измерить M , составляло 30 s . Полученные значения магнитного момента M были скорректированы с учетом диамагнитного момента кюветы, в которую помещали образцы. Кроме того, при расчетах нами

был учтен диамагнетизм органического „остова“ по аддитивной схеме Паскаля [32].

Облучение образцов проводили лампой ДРШ-1000. Водяным фильтром подавляли инфракрасное излучение, нужный диапазон длин волн $360\text{--}520 \text{ nm}$ выделяли светофильтром СС-5 и фокусировали с помощью кварцевой линзы на световод SFS1500-1650N. Диапазон пропускания световода был $200\text{--}1000 \text{ nm}$. На другой конец световода была прикреплена желатиновая ампула с равномерно распределенным по ее дну порошком образца, так что апертура световода соответствовала диаметру дна капсулы. Сам желатин бы нечувствителен к свету используемых длин волн, что было проверено в специальных опытах. Освещение образца при 2 K приводило к резкому (быстрее чем за 30 s) уменьшению величины M . Выключение света приводило к восстановлению M к исходному значению за такое же время, меньше 30 s . Это явление наблюдалось на любом образце, помещенном в ячейку СКВИД-магнитометра. Следовательно, резкое уменьшение M при освещении нельзя относить к какому-либо фотомангнитному эффекту, а следует относить к нагреву образца. Отметим, что после освещения произвольного (заведомо нечувствительного к свету) образца и вызванного им резкого уменьшения M в дальнейшем магнитный момент не изменялся. Другим источником артефактов могло быть то, что после запуска измерений временной зависимости в СКВИД-магнитометре наблюдается плавный дрейф магнитного момента с выходом на стационарное значение через $60\text{--}70 \text{ min}$. Это связано со стабилизацией температуры камеры СКВИДа в условиях возвратно-поступательного движения образца и имеет место в любых моделях СКВИД-магнитометров. Все измерения в нашей работе были произведены после прохождения этого участка и выхода M на стационарное значение. Таким образом, любые изменения M , вызванные освещением и происходящие медленнее чем за 30 s , можно было воспринимать как следствие нетепловых процессов, происходящих в образце под действием света.

3. Результаты и обсуждение

Сначала представим результаты, относящиеся к „темновым“ образцам, не подвергавшимся облучению. Значения магнитного момента, полученные при помощи СКВИД-магнитометра, были пересчитаны в молярную магнитную восприимчивость $\chi_M = M/(H\nu)$, где M — магнитный момент, H — напряженность постоянного магнитного поля, ν — количество вещества. Температурные зависимости обратной молярной магнитной восприимчивости χ_M^{-1} образцов I и II, представленные на рис. 2, типичны для парамагнетиков, т. е. линейны и описываются законом Кюри–Вейсса $\chi_M^{-1} = (C/(T-\Theta))^{-1}$, где C — константа Кюри, T — температура, Θ — температура Вейсса. Для определения значений Θ нами

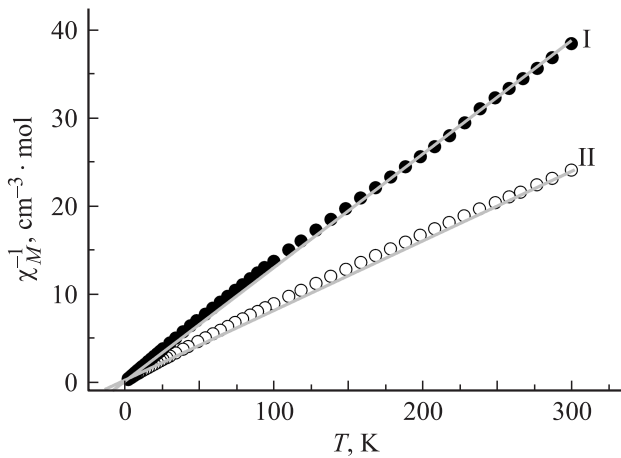


Рис. 2. Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости χ_M^{-1} образцов I и II и их аппроксимации законом Кюри–Вейсса.

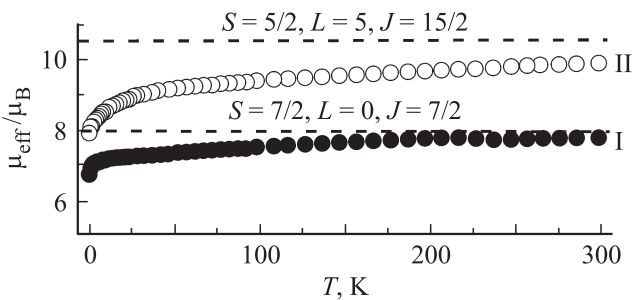


Рис. 3. Температурные зависимости эффективных магнитных моментов μ_{eff} образцов I и II. Штриховыми линиями показаны значения μ_{eff} , соответствующие квантовым числам S, L, J , характеризующим спиновый, орбитальный и полный моменты количества движения.

была выполнена аппроксимация температурной зависимости $\chi_M^{-1}(T)$ законом Кюри–Вейсса. Для образца I значение температуры Вейсса $\Theta_I = -3.34 \pm 0.42$ К. Отрицательный знак температуры Вейсса для образца I указывает на антиферромагнитный характер обменных спиновых корреляций. Для образца II значение температуры Вейсса $\Theta_{II} = -6.17 \pm 0.71$ К. Отрицательный знак температуры Вейсса для образца II также указывает на антиферромагнитный характер обменных спиновых корреляций.

Для определения спинового состояния РЗ-ионов Gd^{3+} в образце I нами была построена температурная зависимость эффективного магнитного момента $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{8\chi_M T}$, где χ_M — молекулярная магнитная восприимчивость образца, пересчитанная из магнитного момента M , измеренного на СКВИД-магнитометре (рис. 3). При температуре 300 К эффективный магнитный момент образца I составляет $\mu_{\text{eff}} \approx 7.91 \mu_B$. При понижении температуры наблюдается уменьшение μ_{eff} . Такое поведение указывает на то, что образец I является парамагнетиком со слабыми антиферромагнитными корреляциями, воз-

никающими при понижении температуры. Электронная конфигурация иона $\text{Gd}^{3+} 4f^7$, а его основной терм (нижний уровень мультиплета) — $^8S_{7/2}$. Таким образом, спиновый S , орбитальный L и полный J моменты количества движения имеют следующие значения: $S = 7/2, L = 0, J = 7/2$. Вычислим эффективный магнитный момент свободных трехвалентных ионов Gd^{3+} по формуле $\mu_{\text{eff}}/\mu_B = g_J \sqrt{J(J+1)}$ (μ_{eff} — проекция магнитного момента иона на вектор \mathbf{J}), где

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

— фактор Ланде электронной оболочки. Зная значения S, L, J , получим $\mu_{\text{eff}}/\mu_B \approx 7.94$, что на 0.4% выше экспериментального значения при $T = 300$ К, т. е. очень близко к нулю.

Эффективный момент образца II при температуре $T = 300$ К составляет $\mu_{\text{eff}} \approx 9.95 \mu_B$ и убывает при понижении температуры (рис. 3). Оценим значение эффективного магнитного момента для свободного редкоземельного иона Dy^{3+} . Электронная конфигурация иона $\text{Dy}^{3+} 4f^9$, основной терм (нижний уровень мультиплета) $^6H_{5/2}$, т. е. спиновый, орбитальный и полный моменты количества движения имеют следующие значения: $S = 5/2, L = 5, J = 15/2$. По формулам, приведенным выше, получим $\mu_{\text{eff}} \approx 10.64 \mu_B$. Экспериментально установленное нами значение $\mu_{\text{eff}} \approx 9.95 \mu_B$ на 6% меньше, чем значение, вычисленное для невзаимодействующих ионов Dy^{3+} . Погрешности определения эффективного магнитного момента и его расхождение с расчетным значением опущены, так как точность измерения магнитного момента составляла $5 \cdot 10^{-6}$ ед., т. е. 0.002% по отношению к величине измеряемого нами магнитного момента.

Рассмотрим зависимости магнитных моментов образцов I и II от магнитного поля (рис. 4). Для определения параметров g_J, J полевые зависимости магнитных

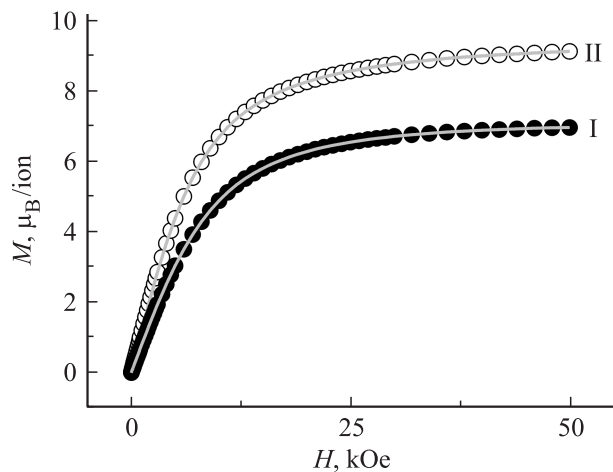


Рис. 4. Зависимости магнитных моментов образцов I и II при температуре $T = 2$ К от магнитного поля. Сплошные линии — аппроксимация функцией Бриллюэна.

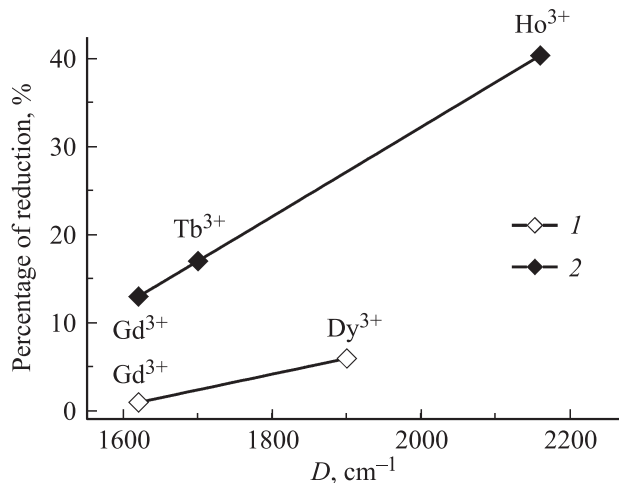


Рис. 5. Зависимость уменьшения магнитной восприимчивости РЗ-соединения по данным настоящей работы (1) и [37] (2) от значения спин-орбитальной связи D .

моментов образцов I и II аппроксимированы функцией Бриллюэна

$$M = g_J J B_J(x),$$

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \operatorname{cth} \left[\frac{2J+1}{2J} x \right] - \frac{1}{2J} \operatorname{cth} \left[\frac{1}{2J} x \right],$$

где $x = g_J J \mu_B H / [k_B(T + T_0)]$. Здесь g_J — фактор Ланде, J — квантовое число, характеризующее полный момент количества движения, μ_B — магнетон Бора, H — напряженность магнитного поля, k_B — постоянная Больцмана, T — температура, T_0 — характеристическая температура межспиновых взаимодействий. Из аппроксимации полевой зависимости магнитного момента образца I были определены следующие параметры: $g_J = 2.01 \pm 0.02$, $J = 3.48 \pm 0.04$, $T_0 = 0.11 \pm 0.01$ К. Видно, что величины g_J , J очень близки к теоретическим значениям $g_J = 2$, $J = 7/2$ для свободных трехвалентных ионов Ce^{3+} . Из аппроксимации полевой зависимости магнитного момента образца II были определены следующие параметры: $g_J = 1.37 \pm 0.01$, $J = 6.81 \pm 0.02$, $T_0 = 0.22 \pm 0.03$ К. Величины g_J , J близки к теоретическим значениям $g_J = 1.33$, $J = 15/2$ для свободных трехвалентных ионов Dy^{3+} .

Понижение эффективного магнитного момента образца II по сравнению с не взаимодействующими ионами Dy^{3+} отчасти можно было бы объяснить поляризационным парамагнетизмом Ван-Флека, возникающим благодаря подмешиванию к основному состоянию иона лежащих выше волновых функций. Для иона Gd^{3+} первое возбужденное состояние лежит на $20\,000\text{ cm}^{-1}$ [33] выше основного, и вклад поляризационного парамагнетизма Ван-Флека пренебрежимо мал. Однако для иона Dy^{3+} первый возбужденный уровень лежит выше основного всего на $\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ [34,35], и поляризационный парамагнетизм Ван-Флека может иметь место. Однако оценки показывают, что этим можно объяснить лишь

небольшие (меньше 1%) отклонения эффективного магнитного момента от расчетной величины для свободного иона. Уменьшение эффективного магнитного момента наблюдалось и ранее в других РЗ-соединениях, например в Gd_2C_3 и Ho_2C_3 [36] или в эндометаллофуллеренах [37–41]. Причем чем больше значение орбитального момента иона, тем большим было наблюдаемое уменьшение магнитного момента и магнитной восприимчивости [37–41] (рис. 5).

Корреляция эффекта редукции эффективного момента со спин-орбитальным взаимодействием в разных типах материалов указывает на то, что причиной наблюдаемых различий является расщепление основного состояния иона Dy^{3+} в кристаллическом поле. Как было показано ранее [42], такое расщепление в низкосимметричном поле лигандов приводит к уменьшению магнитного момента атома ввиду влияния кристаллического поля на орбитальную компоненту, которая отсутствует для иона Gd^{3+} . Эта особенность обычно рассматривается как частичное „замораживание“ орбитального момента, которое, вероятно, имеет место и в нашем случае. В образцах, содержащих ионы Gd^{3+} , наблюдаемую небольшую редукцию магнитной восприимчивости и магнитного момента невозможно объяснить „замораживанием“ орбитального магнитного момента в кристаллическом поле, так как у ионов Gd^{3+} орбитальное квантовое число $L = 0$. В этом случае вероятной причиной наблюдаемого небольшого уменьшения эффективного магнитного момента образца I является гибридизация между орбиталями ионов Gd^{3+} и лигандов [37].

Наблюдаемое влияние кристаллического поля на магнитные свойства новых функциональных молекулярных магнетиков на основе нитрозильных комплексов рутения и тиакаликс-4-аренов редкоземельных ионов (Gd^{3+} , Dy^{3+}) может являться предпосылкой для обнаружения влияния света на значение магнитной восприимчивости. Оптической генерацией метастабильных состояний нит-

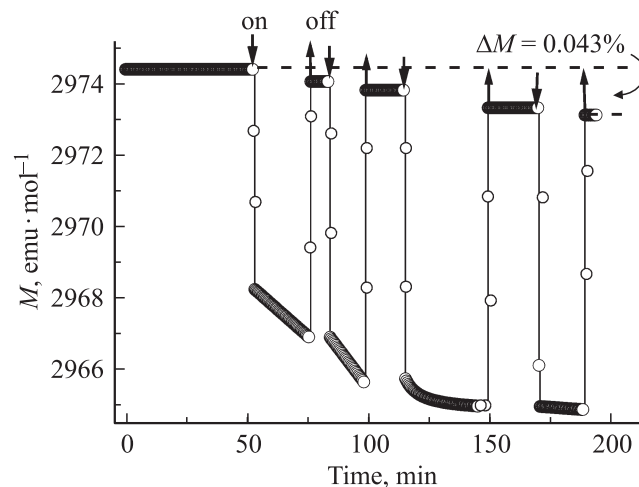


Рис. 6. Временная зависимость магнитного момента образца I. Стрелками показаны моменты включения и выключения лампы.

розильных комплексов можно изменять координацию нитрозильной группы и кристаллическое поле и, как следствие, изменять величину намагниченности и магнитной восприимчивости образцов. На рис. 6 представлена зависимость магнитного момента M образца I от времени. Видно, что при включении лампы происходит резкое уменьшение M , обусловленное нагревом образца, а затем плавное уменьшение, связанное, видимо, с генерацией метастабильных состояний MS1 нитрозильных комплексов рутения. При выключении лампы происходит резкое возрастание M , но его значение остается меньше, чем до включения. Факт уменьшения магнитного момента позволяет утверждать, что оптический эффект не связан с образованием парамагнитных дефектов в кристалле, так как в этом случае магнитная восприимчивость должна была бы возрасти. Невозможно объяснить это уменьшение и нагревом образца. Время релаксации этого состояния весьма велико. Повторные включения света приводили к накоплению различий между начальным и текущим значениями M . Возможность многократного повторения эффекта фотоиндуцированного уменьшения M при включении света позволяет утверждать, что наблюдаемое явление не связано со случайными аппаратными дрейфами СКВИД-магнитометра. В образцах с диспрозием воспроизводимого эффекта влияния света на магнитный момент при тех же условиях обнаружить не удалось. Это может быть связано с его меньшей прозрачностью для света оптического диапазона.

4. Заключение

В новых бифункциональных молекулярных магнетиках на основе нитрозильных комплексов рутения и тиакаликс-4-аренов редкоземельных ионов (Gd^{3+} , Dy^{3+}) обнаружено уменьшение магнитной восприимчивости по сравнению с соответствующими значениями для свободных РЗ-ионов Gd^{3+} и Dy^{3+} . Показано, что наблюдаемое уменьшение не связано с антиферромагнитным взаимодействием между ионами, а обусловлено расщеплением основного состояния иона Dy^{3+} в кристаллическом поле и/или гибридизацией между орбиталями ионов Dy^{3+} и лигандов (образец II). Для иона Gd^{3+} основным фактором является гибридизация между орбиталями ионов и лигандов (образец I). При 2 К обнаружено фотоиндуцированное уменьшение магнитного момента образца I, обусловленное изменением координации нитрозильной группы и кристаллического поля лигандов.

Список литературы

- [1] O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishimi, K. Hashimoto. *Science* **272**, 704 (1996).
- [2] Z.Z. Gu, O. Sato, T. Iyoda, K. Hashimoto, A. Fujishima. *J. Phys. Chem.* **100**, 18 289 (1996).
- [3] Z.Z. Gu, O. Sato, T. Iyoda, K. Hashimoto, A. Fujishima. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **147**, 286 (1996).
- [4] Z.Z. Gu, O. Sato, T. Iyoda, K. Hashimoto, A. Fujishima. *Chem. Mater.* **9**, 1092 (1997).
- [5] S. Ohkoshi, K. Hashimoto. *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 10 591 (1999).
- [6] O. Sato, Y. Einaga, A. Fujishima, K. Hashimoto. *Inorg. Chem.* **38**, 4405 (1999).
- [7] D.A. Pejakovich, J.L. Manson, J.S. Miller, A.J. Epstein. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2000 (1994).
- [8] A. Goujon, O. Roubeau, F. Varret, A. Dolbecq, A. Bleuzen, M. Verdaguer. *Eur. Phys. J. B* **14**, 115 (2000).
- [9] L.A. Kushch, L.S. Kurochkina, E.B. Yagubskii, G.V. Shilov, S.M. Aldoshin, V.A. Emelyanov, Y.N. Shvachko, V.S. Mironov, D. Schaniel, T. Woike, C. Carbonera, C. Mathoniere. *Eur. J. Inorg. Chem.* **20**, 4074 (2006).
- [10] P. Gutlich, Y. Garcia, T. Woike. *Coord. Chem. Rev.* **839**, 219 (2001).
- [11] Н.В. Иванова, О.О. Любимова, О.В. Сизова. *ЖСХ* **46**, 772 (2005).
- [12] T. Hauser, V. Oestreich, H.D. Rohrweck. *Z. Phys. A* **280**, 17 (1977).
- [13] T. Woike, W. Krasser, P.S. Bechthold, S. Haussühl. *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1767 (1984).
- [14] M.P.O. Wolbers, F.C.J.M. Vanveggel, F.G.A. Peters, E.S.E. Vanbeelen, J.W. Hofstraat, F.J. Geurts, D.N. Reinhoudt. *Chem Eur. J.* **4**, 772 (1998).
- [15] F.M. Ramirez, S. Varbanov, C. Cecile, G. Muller, N. Fatin-Rouge, R. Scopelliti, J.C.G. Bunzli. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **36**, 4505 (2002).
- [16] V. Videva, A.S. Chauvin, S. Varbanov, C. Baux, R. Scopelliti, M. Mitewa, J.C.G. Bunzli. *Eur. J. Inorg. Chem.* **10**, 2173 (2004).
- [17] G. Albertin, S. Antoniutti, E. Bordignon. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **26**, 1111 (1992).
- [18] C. Wieser-Jeunesse, D. Matt, M.R. Yaftian, M. Burgard, J.M. Harrowfield, C.R. Acad. Sci. Paris. Ser. II C **1**, 479 (1998).
- [19] S. Barbosa, M.A.G. Carrera, S.E. Matthews, F. Arnau-Neu, V. Bohmer, J.F. Dozol, H. Rouquette, M.J. Schwing-Weill. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **12**, 719 (1999).
- [20] A. Arduini, V. Böhmer, L. Delamu, J.F. Desreux, J.F. Dozol, M.A.G. Carrera, B. Lambert, C. Musigmann, A. Pochini, A. Shivanyuk, F. Ugozzoli. *Chem Eur. J.* **6**, 2135 (2000).
- [21] S.E. Matthews, P. Parzuchowski, A. Garcia-Carrera, C. Gruttner, J.F. Dozol, V. Bohmer. *Chem. Commun.* **5**, 417 (2001).
- [22] Ю.И. Рудзевич, А.Б. Драпайло, В.Л. Рудзевич, С.И. Мирошниченко, В.И. Кальченко, И.В. Смирнов, В.А. Бабаин, А.А. Варнек, Ж. Випф. *ЖОХ* **72**, 1840 (2002).
- [23] M. Bottrill, L. Kwok. *J. Long. Chem. Soc. Rev.* **35**, 557 (2006).
- [24] S. Aime, A. Barge, M. Botta, A. Casnati, M. Fragai, C. Luchinat, R. Ungaro. *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 4737 (2001).
- [25] S. Aime, C. Cabella, S. Colombatto, S.G. Crich, E. Gianolio, F. Maggioni. *J. Magn. Res. Imagine* **16**, 394 (2002).
- [26] S. Aime, L. Frullano, S.G. Crich. *Angew. Chem.* **6**, 114 (2002).
- [27] К.П. Белов, М.А. Белянчикова, Р.З. Левитин, С.А. Никитин. *Редкоземельные ферро- и антиферромагнетики*. Наука, М. (1965). 319 с.
- [28] Г.С. Криничик, М.В. Четкин. *УФН* **98**, 3 (1969).

- [29] В.В. Еременко, А.И. Беляев. УФН **98**, 27 (1969).
- [30] К.П. Белов, Е.В. Талалаев, Л.А. Черникова, В.И. Ивановский. Письма в ЖЭТФ **7**, 423 (1968).
- [31] К.П. Белов. УФН **106**, 365 (1972).
- [32] R.L. Carlin. *Magnetochemistry*. Springer-Verlag, Berlin (1986). 328 p.
- [33] Y.C. Li, Y.H. Chang, Y.S. Chang, Y.J. Lin, C.H. Laing. *J. Phys. Chem. C* **111**, 10 682 (2007).
- [34] N. Rabbiner. *Phys. Rev.* **132**, 224 (1963).
- [35] A. Baraldi, R. Capelletti, N. Magnani, M. Mazzera, E. Beregi, I. Foldvari. *J. Phys.: Cond. Matter.* **17**, 6245 (2005).
- [36] B. Diggs, A. Zhou, C. Silva, S. Kirkpatrick, N.T. Nuhfer, M.E. McHenry, D. Petasis, S.A. Majeticha, B. Brunett, J.O. Artman, S.W. Staley. *J. Appl. Phys.* **75**, 5879 (1994).
- [37] R. Kitaura, H. Okimoto, H. Shinohara. *Phys. Rev. B* **76**, 172 409 (2007).
- [38] H.J. Huang, S.H. Yang, X.X. Zhang. *J. Phys. Chem. B* **103**, 5928 (1999).
- [39] H. Funasaka, K. Sugiyama, K. Yamamoto, T. Takahashi. *J. Phys. Chem.* **99**, 1826 (1995).
- [40] H. Huang, S. Yang, X. Zhang. *J. Phys. Chem. B* **104**, 1473 (2000).
- [41] C.D. Nadai, A. Mirone, S.S. Dhesi, P. Bencok, N.B. Brookes, I. Marenne, P. Rudolf, N. Tagmatarchis, H. Shinohara, T.J.S. Dennis. *Phys. Rev. B* **69**, 184 421 (2004).
- [42] А.К. Звездин, В.М. Матвеев, А.А. Мухин, А.И. Попов. Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах. Наука, М. (1985). 294 с.