Квантовая трансформация спиновой структуры нанокластера Fe_8 в сверхсильных магнитных полях

 А.К. Звездин, В.И. Плис, А.И. Попов

Московский государственный институт электронной техники,
103498 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 16 июля 1999 г.
В окончательной редакции 25 ноября 1999 г.)

Исследован процесс перестройки спиновой структуры высокоспинового кластера Fe_8 в сильном магнитном поле. Рассчитаны кривые намагниченности и магнитной восприимчивости материала в зависимости от внешнего магнитного поля и температуры. Показано, что магнитное поле индуцирует трансформацию спиновой структуры кластера Fe_8 от квазиферримагнитной со средним магнитным моментом $20\,\mu_B$ на молекулу к квазиферромагнитной с моментом $40\,\mu_B$. В отличие от аналогичной трансформации неелевского ферримагнетика, которая является непрерывной и реализуется через промежуточную угловую фазу, в Fe_8 этот процесс при низких температурах проявляется как каскад дискретных квантовых скачков, каждый из которых представляет собой переход с повышением спинового числа комплекса. При высоких температурах поведение магнитного кластера приближается к тому, которое описывается классической теорией. Обсуждается природа квантовых скачков с точки зрения индуцированного магнитным полем пересечения энергетических уровней основного состояния магнитного кластера.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 97-02-17-972а, грантом № 97-0-7.036 по исследованиям в области фундаментального естествознания в системе Минобразования РФ, а также МНТП (проект № 97-1071) и ФЦП Интеграция (проект № К-0573).

В настоящее время проводятся весьма интенсивные исследования молекулярных кристаллов, состоящих из высокоспиновых органических кластеров, включающих в себя ионы переходных металлов ($Mn_{12}Ac$, Fe_6, Fe_8, Fe_{10} и т.д.) [1–11]. Магнитное взаимодействие между кластерами в этих молекулярных кристаллах является исчезающее слабым, поэтому с точки зрения магнетизма они представляют собой совокупность практически невзаимодействующих магнитных подсистем и открывают интересные возможности изучения квантовых закономерностей систем с промежуточными (мезоскопическими), но строго определенными размерами. Особенно интересными в этом аспекте свойствами магнитных кластеров являются наблюдаемые в них бистабильность, квантовый гистерезис, макроскопическое квантовое туннелирование намагниченности, гигантские квантовые флуктуации [2–5,8,12]. Под молекулярной бистабильностью понимают тот факт, что молекулярный кластер может существовать в двух различных состояниях в условиях, когда внешние параметры изменяются в определенном диапазоне. Молекулярная бистабильность представляет несомненный интерес для развития информационных технологий [11]. Макроскопическое квантовое туннелирование, тесно связанное со свойствами молекулярной бистабильности, интересует физиков в связи с фундаментальными проблемами квантовой теории и, возможно, в связи с проблемой реализации квантовых методов обработки информации. Магнитным кластерам присуще поведение промежуточного типа, включающее в себя наряду с классическими чертами, характерными для объемных магнитных материалов, также и специфические квантовые особенности, подобные тем, которыми обладают индивидуальные атомы и молекулы [9,13]. В настоящей работе исследуется кластер Fe_8. Схематически структура кластера изображена на рис. 1. Его общая формула $[(tacn)_6Fe_8O_2(OH)_{12}]$, где $(tacn)$ — так называемый триазациклопенан. Кластер Fe_8 обладает приближенной D_2 симметрией. В основном состоянии кластера в слабых полях значение его полного спина $S_t = 10$. Это значение формируется в результате антиферромагнитных обменных взаимодействий между ионами Fe^{3+}, поэтому такой кластер может рассматриваться как ферримагнетик на молекулярном уровне. Важнейшими характеристиками магнитных кластеров являются обменные интегралы, определяющие конкретную магнитную структуру кластера. Недавно было показано на примере магнитного кластера $Mn_{12}Ac$, что измерение процесса перестройки магнитной структуры от ферримагнитной к ферромагнитной является прямым и эффективным методом определения обменных параметров кластера. Измерения магнитной восприимчивости кластера $Mn_{12}Ac$ при такой перестройке проводились в мегагауссных магнитных полях с использованием взрывных генераторов магнитного поля МК-1. Известно, что с ростом магнитного поля в классических ферримагнетиках происходит переход из ферримагнитной в угловую фазу, а затем осуществляется переход из угловой фазы в ферромагнитную. Эти фазовые переходы для изотропных систем являются непрерывными. Однако в случае магнитных кластеров с антиферромагнитным обменным взаимодействием между магнитными ионами переход от ферримагнитного состояния к ферромагнитному качественно отличается от классического. А именно, данный переход представляет собой последовательность квантовых скачков на-

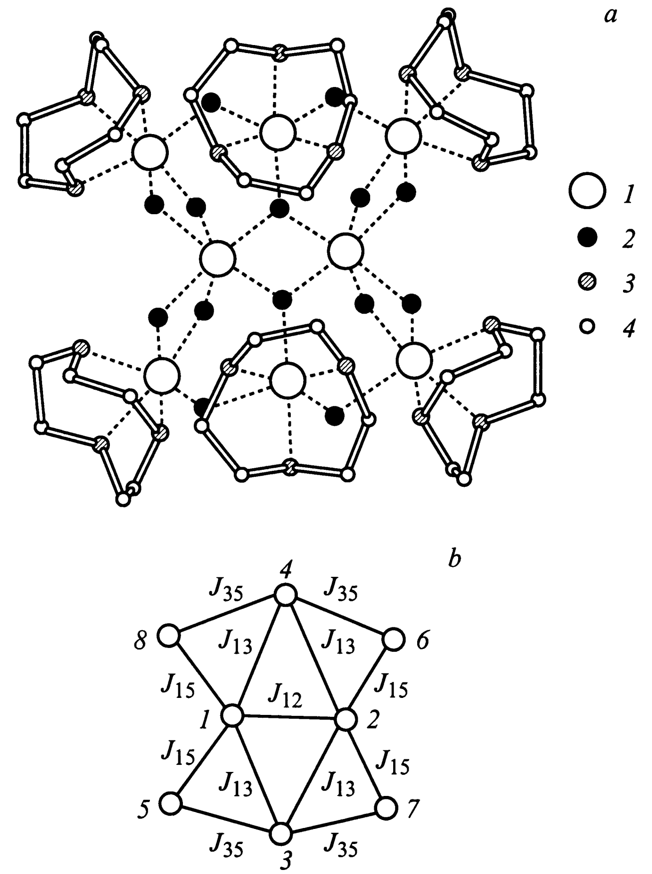

Рис. 1. *a* — структура кластера Fe_8: *1* — ионы Fe_8, *2, 3, 4* — соответственно ионы O, N и C; *b* — схема обменных связей ионов железа в кластере Fe_8.

магниченности, каждый из которых сопровождается повышением спинового числа комплекса [9]. В настоящей работе исследована подобная трансформация спиновой структуры кластера Fe_8, происходящая в ультрасильных полях, изучено поведение намагниченности и магнитной восприимчивости кластера в зависимости от величины поля и температуры.

1. Гамильтониан, базисные функции, матричные элементы

Гамильтониан магнитного кластера Fe_8 может быть представлен в виде (рис. 1) [10]

$$H = J_{12}(\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2) + J_{13}(\mathbf{S}_1\mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_2\mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_2\mathbf{S}_4 + \mathbf{S}_1\mathbf{S}_4)$$
$$+ J_{15}(\mathbf{S}_1\mathbf{S}_5 + \mathbf{S}_1\mathbf{S}_8 + \mathbf{S}_2\mathbf{S}_7 + \mathbf{S}_2\mathbf{S}_6)$$
$$+ J_{35}(\mathbf{S}_3\mathbf{S}_5 + \mathbf{S}_3\mathbf{S}_7 + \mathbf{S}_4\mathbf{S}_6 + \mathbf{S}_4\mathbf{S}_8) + 2\mu_B H\sum_{i=1}^{8} S_{iz}, \quad (1)$$

где $S_i = 5/2$.

Этот гамильтониан представляет собой матрицу $6^8 \times 6^8$ в пространстве спиновых состояний, что делает весьма затруднительным прямой численный анализ этой системы. Поэтому при изучении энергетического спектра системы воспользуемся иерархией обменных интегралов в (1). Согласно [10], в (1)

$$J_{12} = 25, \quad J_{13} = 140, \quad J_{15} = 17, \quad J_{35} = 48\,\text{cm}^{-1}. \quad (2)$$

Представим (1) в виде

$$H = H_0 + H', \quad (3)$$

где

$$H_0 = H_{01} + H_{0z} = J_{13}(\mathbf{S}_1\mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_2\mathbf{S}_3$$
$$+ \mathbf{S}_2\mathbf{S}_4 + \mathbf{S}_1\mathbf{S}_4) + 2\mu_B H\sum_{i=1}^{4}\hat{S}_{iz}, \quad (4)$$

а гамильтониан H' включает в себя обменные взаимодействия J_{12}, J_{15}, J_{35} и оставшуюся часть зеемановского взаимодействия.

Определим собственные функции и уровни энергии гамильтониана H_{01}. Легко видеть, что H_{01} можно представить в виде

$$H_{01} = J_{13}(\mathbf{S}_1\mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_2\mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_2\mathbf{S}_4 + \mathbf{S}_1\mathbf{S}_4)$$
$$= J_{13}(\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2)(\mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_4). \quad (5)$$

Из (5) следует, что собственные функции гамильтониана H_{01} отвечают следующей схеме сложения угловых моментов:

$$(\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2) = \mathbf{S}_{12}, \quad (\mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_4) = \mathbf{S}_{34}, \quad (\mathbf{S}_{12} + \mathbf{S}_{34}) = \mathbf{S}. \quad (6)$$

В (6) S_{12}, S_{34} могут принимать значения $0, 1, \ldots, 5$ соответственно $S = 0, 1, \ldots, 10$.

Таким образом, собственные состояния гамильтониана (5) являются собственными состояниями операторов $\hat{S}_1^2$, $\hat{S}_2^2$, $\hat{S}_3^2$, $\hat{S}_4^2$ ($S_i = 5/2$), $\hat{S}_{12}^2$, $\hat{S}_{34}^2$, $\hat{S}^2$ и S_z и имеют вид

$$|S_1S_2(S_{12})S_3S_4(S_{34})SM_S\rangle = \sum C^{SM_S}_{S_{12}M_{12}S_{34}M_{34}} C^{S_{12}M_{12}}_{S_1m_1S_2m_2} C^{S_{34}M_{34}}_{S_3m_3S_4m_4}$$
$$\times |S_1m_1\rangle\ |S_2m_2\rangle\ |S_3m_3\rangle\ |S_4m_4\rangle. \quad (7)$$

Уровни энергии гамильтониана H_{01}

$$E_{01}(S_{12}, S_{34}, S) = \frac{J_{13}}{2}[S(S+1) - S_{12}(S_{12}+1)$$
$$- S_{34}(S_{34}+1)]. \quad (8)$$

Для изучения поведения намагниченности кластера актуальными состояниями являются состояния только с $S_{12} = S_{34} = 5$ и $M_S = -S$, поскольку при заданном значении S состояния, отвечающие значениям S_{12} и S_{34}, отличным от пяти, лежат значительно выше ($\Delta E \geq 5J_{13} = 700\,\text{cm}^{-1}$) и их термической заселенностью можно пренебречь. В дальнейшем при обозначении собственных состояний и уровней энергии (см. (7), (8)) индексы S_{12}, S_{34}, S_i ($i = 1, \ldots, 4$) будем опускать. Основное состояние кластера Fe_8 в слабых полях характеризуется значением полного спина $S = 10$. Оно может быть реализовано (при $(J_{13} > 0)$) только при том условии, что основным состоянием ионов 5–8 являются состояния $|S_j m_j\rangle\,(j = 5, \dots, 8) S_j = 5/2$, $m_j = -5/2$. Таким образом в первом приближении актуальными состояниями всего кластера являются

$$\Psi^{(0)}(S) = |SM_S = -S\rangle \prod_{j=5}^{8} |S_j m_j = -5/2\rangle. \qquad (9)$$

Рассчитаем среднее значение энергии в состояниях (9). Воспользуемся тем обстоятельством, что для состояний (9)

$$\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2 = \frac{S_{12} - S_1(S_1+1) - S_2(S_2+1)}{2} = \frac{25}{4},$$

$$\left(S_{12} = 5, \quad S_1 = S_2 = \frac{5}{2}\right),$$

$$\langle S(-S)|S_{iz}|S(-S)\rangle = -\frac{S}{4} \ (i = 1, \dots, 4)$$

и найдем, что

$$E^{(0)}(S,H) = \langle \Psi^{(0)}(S)|H|\Psi^{(0)}(S)\rangle$$
$$= \frac{J_{13}}{2} S(S+1) + (J_{15} + J_{35})\frac{5S}{2}$$
$$- 2\mu_B HS - 20\mu_B H. \qquad (10)$$

В (10) мы опустили слагаемые, не зависящие как от квантового числа S, так и от H, поскольку они приводят к сдвигу уровней $E^{(0)}(S,H)$ на одну и ту же величину и поэтому являются несущественными. Обратим внимание на тот факт, что хотя $J_{13} > J_{15}, J_{35}$ (см. (2)), тем не менее для малых S $(S = 0, 1, 2)$ второе слагаемое в (10) либо превышает первое, либо сравнимо с ним. Поэтому использование состояний (9) в качестве функций первого приближения для расчета энергетического спектра кластера Fe_8 не является корректным в случае малых значений S. Для отыскания актуальных уровней энергии в данной ситуации поступим следующим образом. Введем обозначение

$$\varphi_n^k([m_j]) = \varphi_{m(n)}^k(m_5, m_6, m_7, m_8)$$
$$= \frac{1}{\sqrt{N_k}} \sum_p \left(\prod_{j=5}^{8} |S_j m_j\rangle\right)_n^k, \qquad (11)$$

где p — нетривиальные перестановки величин m_j, N_k — их количество, $n = m + 10$ $(n = 0, 1, \dots, 10 - S)$, $m = \sum_{j=5}^{8} m_j$ — сумма магнитных моментов квантовых чисел состояний ионов $5, \dots, 8$, индекс k принимает значения от 1 до r, r — число различных наборов чисел m_j, $(j = 5, \dots, 8)$, для которых величина m остается постоянной. Состояния $\varphi_n^k([m_j])$ являются собственными функциями оператора $\sum_{j=5}^{8} S_{jz}$

$$\langle \varphi_n^k([m_j])| \sum_{j=5}^{8} S_{jz} |\varphi_n^k([m_j])\rangle = m = n - 10. \qquad (12)$$

Операторы $\sum_{j=5}^{8} S_{jz}$ и $\hat{H}$ коммутируют. Поэтому связываться между собой могут лишь следующие интересующие нас состояния:

$$\Psi_n^k(S) = |(S+n)(-S-n)\rangle \varphi_n^k([m_j]). \qquad (13)$$

Они отвечают одному и тому же значению полного спина $S_{iz} = -S - 10$. Выберем функции (13) в качестве исходных базисных функций для определения энергетического спектра кластера Fe_8.

Диагональные матричные элементы гамильтониана (1) в базисе (13)

$$H_{nn}(S) = \langle \Psi_n^k(S)|H|\Psi_n^k(S)\rangle$$
$$= W_n(S) - 2\mu_B SH - 20\mu_B H, \qquad (14)$$

$$W_n(S) = \frac{J_{13}}{2}(S+n)(S+n+1)$$
$$+ \frac{(J_{15} + J_{35})}{4}(S+n)(10-n). \qquad (15)$$

Недиагональные матричные элементы можно вычислить, воспользовавшись соотношением

$$\langle S(-S)|\langle S_j(m_j - 1)|\mathbf{S}_i\mathbf{S}_j|S_j m_j\rangle|S+1(-S-1)\rangle$$
$$= \frac{\sqrt{35}}{16} f(S) C^{\frac{5}{2}m_j - 1}_{\frac{5}{2}m_j 1 - 1}, \qquad (16)$$

где

$$f(S) = \sqrt{\frac{(S+12)(10-S)(S+1)}{2S+3}}, \qquad (17)$$

полученным при использовании соотношений теории углового момента [14]. В (16) индекс i принимает какое-либо значение от 1 до 4, а индекс j — от 5 до 8.

Для определения физических свойств кластера в сильных магнитных полях достаточно проследить за поведением в поле нижних уровней энергии, определяемых диагонализацией матриц $H_{(nk)(n'k')}(S, H = 0)$ $(S = 0, 1, \dots, 10)$, которые имеют ранги от 60 (при $S = 0$) до 1 (для $S = 10$).

Данная задача тем не менее является достаточно громоздкой. Однако, как показывает анализ, даже для величин J_{ij}, приведенных в (2), можно использовать теорию возмущений и получить зависящие от параметров J_{ij} и от H аналитические выражения для актуальных уровней энергии Fe_8.

Величины уровней энергии кластера Fe_8 и значения полей пересечения уровней энергии основного состояния

S	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$E_0(S), \mathrm{cm}^{-1}$	−292	55	536	1153	1920	2808	3835	5000	6302	7745	9325
H_S, T	371	515	662	827	950	1099	1258	1393	1544	1698	

2. Уровни энергии в магнитном поле

В базисных функциях

$$\Psi_1 = |S, -S\rangle \varphi_0^{(1)} \left(\left[-\frac{5}{2} - \frac{5}{2} - \frac{5}{2} - \frac{5}{2} \right] \right),$$

$$\Psi_2 = |S+1, (-S-1)\rangle \varphi_1^{(1)} \left(\left[-\frac{3}{2} - \frac{5}{2} - \frac{5}{2} - \frac{5}{2} \right] \right),$$

$$\Psi_3 = |S+2, (-S-2)\rangle \varphi_2^{(1)} \left(\left[-\frac{1}{2} - \frac{5}{2} - \frac{5}{2} - \frac{5}{2} \right] \right),$$

$$\Psi_4 = |S+2, (-S-2)\rangle \varphi_2^{(2)} \left(\left[-\frac{3}{2} - \frac{3}{2} - \frac{5}{2} - \frac{5}{2} \right] \right)$$

матрица $H_{pt} = H_{(nk)(n'k')}(S)$ имеет вид

$$||H|| = \left\| \begin{matrix} W_0 & H_{12} & 0 & 0 & . \\ H_{21} & W_1 & H_{23} & H_{24} & . \\ 0 & H_{32} & W_2 & 0 & . \\ 0 & H_{42} & 0 & W_2 & . \\ . & . & . & . & . \end{matrix} \right\|. \qquad (18)$$

$H_{1t} = H_{2t} = 0$, $t = 5, 6, \ldots, r$, где r — ранг матрицы $H_{pt}(S)$,

$$H_{12} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{5}{2}} f(S)(J_{15} + J_{35}),$$

$$H_{23} = \frac{1}{2} f(S+1)(J_{15} + J_{35}),$$

$$H_{24} = \frac{\sqrt{15}}{4} f(S+1)(J_{15} + J_{35}), \qquad (19)$$

$f(S)$ определены выражением (17), а величины W_i $i = 0, 1, 2$ определены формулой (15). Для малых значений S $(S = 0, 1)$ и приведенных выше значений J_{ij} (см. (2)) недиагональный матричный элемент H_{12} сравним с $W_1(0) - W_0(0)$, так, при $S = 0$ $H_{12} = 325\,\mathrm{cm}^{-1}$, $W_1(0) - W_0(0) = 286\,\mathrm{cm}^{-1}$. Поэтому поступим следующим образом. Диагонализуем матрицу

$$\left\| \begin{matrix} W_0(S) & H_{12}(S) \\ H_{21}(S) & W_1(S) \end{matrix} \right\|.$$

Собственные значения и собственные векторы этой матрицы

$$\tilde{E}_{12}^{(0)} = \frac{1}{2}\Big[W_1(S) + W_0(S) \pm \sqrt{[W_1(S) - W_0(S)]^2 + 4H_{12}^2(S)} \Big],$$

$$\tilde{\Psi}_1 = \tilde{C}_1(S)\Psi_1 - \tilde{C}_2(S)\Psi_2,$$

$$\tilde{\Psi}_2 = \tilde{C}_2(S)\Psi_1 + \tilde{C}_1(S)\Psi_2,$$

$$\tilde{C}_{1,2}(S) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{1 \pm \frac{W_1(S) - W_0(S)}{\sqrt{\big(W_1(S) - W_0(S)\big)^2 + 4H_{12}^2(S)}}}. \qquad (20)$$

В базисе, образованном функциями $\tilde{\Psi}_1$, $\tilde{\Psi}_2$, Ψ_3, $\Psi_4 \ldots$, матрица $||H||$ примет вид

$$||H|| = \left\| \begin{matrix} \tilde{E}_1^{(0)} & 0 & -\tilde{C}_2 H_{23} & -\tilde{C}_2 H_{24} & . \\ 0 & \tilde{E}_2^{(0)} & C_1 H_{23} & C_1 H_{24} & . \\ -\tilde{C}_2 H_{23} & C_1 H_{23} & W_2(S) & 0 & . \\ -C_2 H_{24} & C_1 H_{24} & 0 & W_2(S) & . \end{matrix} \right\|.$$

При $J_{13} = 140$, $J_{15} = 17$, $J_{35} = 48\,\mathrm{cm}^{-1}$ даже для $S = 0$ значение $W_2(S) - \tilde{E}_1^{(0)}(S) = 872\,\mathrm{cm}^{-1}$ существенно превышает величины недиагональных компонент $\tilde{C}_2 H_{23}(0) = 121$ и $\tilde{C}_2 H_{24}(0) = 234\,\mathrm{cm}^{-1}$. В этом случае в линейном по $\chi = \frac{V}{W_2 - \tilde{E}_1^{(0)}} \ll 1$ $(V = \tilde{C}_2 H_{24}$, $\tilde{C}_2 H_{23})$ приближении получаем

$$E_0(S) = \tilde{E}_1^{(0)}(S) + \frac{\tilde{C}_2^2 (H_{24}^2 + H_{23}^2)}{W_2(S) - \tilde{E}_1^{(0)}(S)}. \qquad (21)$$

Численные значения $E_0(S)$ $(S = 0, 1 \ldots, 10)$ при указанных выше величинах J_{ij} приведены в таблице. Поведение актуальных уровней в поле определяется выражением

$$E_0(S, H) = E_0(S) - 2\mu_B SH - 20\mu_B H. \qquad (22)$$

Из таблицы и формулы (20) следует, что с ростом поля происходят последовательные пересечения нижних уровней энергии, отвечающих различным значениям S и $M = -S - 10$ (M — магнитное квантовое число всего кластера). Значения полей, при которых происходит смена состояний, характеризующихся квантовыми числами S и $S + 1$, определяются из условия

$$2\mu_B H_S = E_0(S+1) - E_0(S). \qquad (23)$$

Значения H_S для J_{ij}, определенных в (2), приведены в таблице.

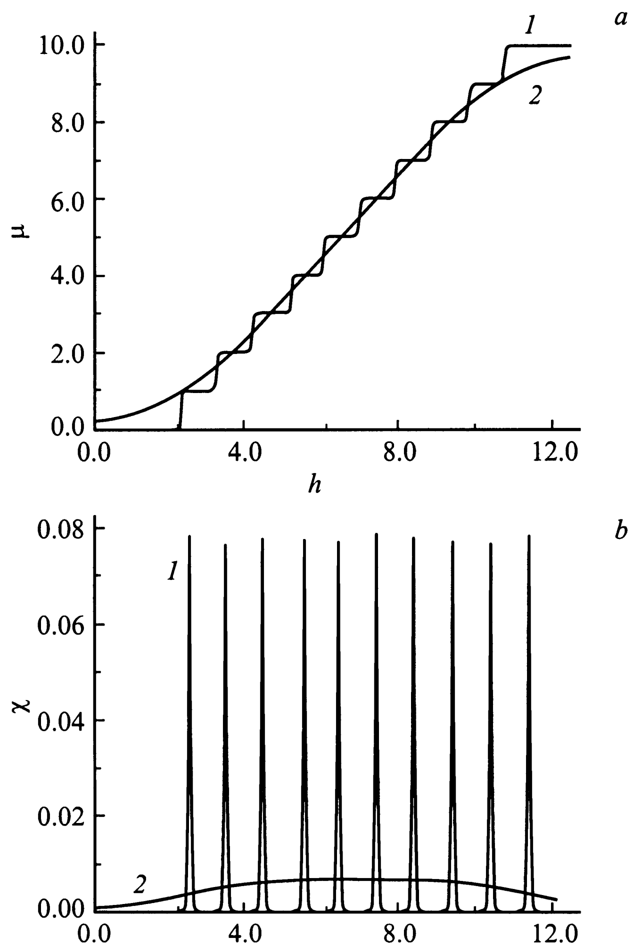

Рис. 2. Зависимость относительной намагниченности (a) и относительной магнитной восприимчивости (b) кластера Fe_8 от магнитного поля h. $h = 2\mu_B H/J_{13}$; *1* — $\tau = kT/J_{13} = 0.02$ ($T = 4.2\,K$), *2* — $\tau = 1.4$ ($T = 300\,K$).

3. Намагниченность и восприимчивость кластера Fe_8

Зависимость намагниченности кластера от напряженности поля и температуры определяется выражением

$$M(H) = 2\mu_B \frac{\sum\limits_{S=0}^{10} S\exp[-(E_0(S) - 2\mu_B SH)/kT]}{\sum\limits_{S=0}^{10} \exp[-(E_0(S) - 2\mu_B SH)/kT]} + 20\mu_B, \tag{24}$$

где $E_0(S)$ определены формулами (21). Для анализа магнитных свойств кластера Fe_8 удобно перейти к безразмерным величинам $h = 2\mu_B H/J_{13}$, $\tau = T/J_{13}$, $\varepsilon_0(S) = E_0(S)/J_{13}$, $\mu = M/2\mu_B$. Тогда (24) примет вид

$$\mu(h,\tau) = \tilde{\mu}(h,\tau) + S_0,$$

$$\tilde{\mu}(h,\tau) = Z^{-1}\sum_{S=0}^{10} S\exp\left(-\frac{\varepsilon_0(S) - hS}{\tau}\right),$$

$$Z = \sum_{S=0}^{10} \exp\left(-\frac{\varepsilon_0(S) - hS}{\tau}\right), \tag{25}$$

$S_0 = 10$ — спин основного состояния в слабых магнитных полях.

Исходя из выражения (25), легко получить выражение для безразмерной магнитной восприимчивости

$$\chi(h,\tau) = (\partial\mu(h,\tau)/\partial h)_\tau = \tau^{-1}\Bigg\{Z^{-1}(h,\tau)$$

$$\times \sum_{S=0}^{10} S^2 \exp\left(-\frac{\varepsilon_0(S) - hS}{\tau}\right) - \tilde{\mu}^2(h,\tau)\Bigg\}.$$

На рис. 2 представлены зависимости намагниченности (рис. 2, a) и магнитной восприимчивости (рис. 2, b) кластера Fe_8 от внешнего магнитного поля, рассчитанные при $J_{12} = 25$, $J_{13} = 140$, $J_{15} = 17$, $J_{35} = 48\,cm^{-1}$ для низкой $T_1 = 4.2\,K$ ($\tau_1 = 0.02$) и высокой $T_2 = 300\,K$ ($\tau_2 = 1.4$) температур.

Таким образом, в работе теоретически исследована индуцированная магнитным полем перестройка спиновой структуры магнитного кластера Fe_8. Показано, что переход от ферримагнитной структуры к ферромагнитной реализуется, как система 10 квантовых скачков, амплитуда каждого из которых равна $1\mu_B$. Все скачки находятся в мегагауссном диапазоне поля. Первые три скачка могут быть измерены с помощью современных генераторов МК-1 [15]. Для измерения остальных необходимы ультрасильные поля более 10 МГс.

Список литературы

[1] D. Gattecshi, A. Canecshi, L. Pardi, R. Sessoli. Science **265**, 1054 (1994).

[2] R. Sessoli, D. Gattecshi, A. Canecshi, H.A. Novak. Nature **356**, 141 (1993).

[3] J.R. Friedman, M.P. Sarachik, J. Tejada, R. Ziolo. Phys. Rev. Lett. **76**, 3830 (1996).

[4] L. Thomas, F. Lionti, R. Ballou, D. Gattecshi, R. Sessoli, B. Barbara. Nature **383**, 145 (1996).

[5] V.V. Dobrovitski, A.K. Zvezdin. Europhys. Lett. **38**, 377 (1997).

[6] R. Sessoli, Hin-Lien Tsai, A.R. Shake et al. J. Am. Chem. Soc. **115**, 1804 (1993).

[7] A. Canecshi, D. Gattecshi, R. Sessoli. J. Am. Chem. Soc. **113**, 5872 (1991).

[8] L. Gunther. Europhys. Lett. **39**, 1 (1997).

[9] А.К. Звездин, А.И. Попов. ЖЭТФ **109**, 2115 (1996).

[10] A.I. Barra, P. Debrunner, D. Gatteschi, C.H.E. Schultz, R. Sessoli. Europhys. Lett. **35**, 133 (1996).

[11] O. Kahn, C. Jay Martinez. Science **279**, 44 (1998).

[12] A.K. Zvezdin, V.V. Dobrovitski, B.N. Harmon, M.I. Katsnelson. Phys. Rev. B (1998).

[13] A.K. Zvezdin. Field-induced phase transitions in ferrimagnets. Handbook of Magnetic Materials. Vol. 9 / Ed. by K.H.J. Buschov (1995). P. 405.

[14] Д.А. Варшалович, А.Н. Москалов, В.К. Херсонский. Квантовая теория углового момента. Наука, Л. (1975).

[15] А.Д. Сахаров. УФН **88**, 725 (1966).