

TRANZIȚIA DE SPIN INDUSĂ DE TEMPERATURĂ ÎN COMPLEXUL Co(II)

CZU: 538.915+539.

DOI: <https://doi.org/10.52673/18570461.21.4-63.03>

Doctor habilitat în științe fizico-matematice, conferențiar cercetător **Serghei OSTROVSKY**
 Laureat al premiului AȘM în domeniul fizică „Vsevolod Moscalenco” pentru anii 2019–2020
 E-mail: sm_ostrovsky@yahoo.com, serghei.ostrovsky@ifa.md
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9242-0480>

Doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor cercetător **Sophia KLOKISHNER**
 E-mail: klokishner@yahoo.com, sophia.klokishner@ifa.md
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2837-4592>
 Institutul de Fizică Aplicată

TEMPERATURE INDUCED SPIN TRANSITION IN Co(II) COMPLEX

Summary. A microscopic theoretical approach for the description of spin transitions in mononuclear Co(II) compounds is suggested. Two types of interionic interactions are taken into account, namely, the electron-deformational interaction and the cooperative Jahn-Teller interaction arising from the coupling of the low-spin state of the Co(II) ion with the tetragonal vibrations of the nearest surrounding. The different role of these interactions in the spin transformation is demonstrated and discussed. A qualitative and quantitative explanation of the experimental data on the temperature dependence of the magnetic susceptibility for the $[\text{Co}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_2$ compound is given.

Keywords: cooperative electron-deformational interaction, Jahn-Teller ordering, spin crossover.

Rezumat. Este propusă o abordare teoretică microscopică pentru descrierea tranzițiilor de spin în compușii mononucleari Co(II). Sunt luate în considerare două tipuri de interacțiuni interionice, și anume interacțiunea electron-deformațională și interacțiunea cooperativă Jahn-Teller care provine din cuplajul stării cu spin mic a ionului Co(II) cu vibrațiile tetragonale ale înconjurării apropiate a ionului dat. Este demonstrat și analizat rolul diferit al acestor interacțiuni în transformarea de spin. În cadrul modelului propus este dată explicația calitativă și cantitativă a datelor experimentale privind dependența de temperatură a susceptibilității magnetice pentru compusul $[\text{Co}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_2$.

Cuvinte-cheie: interacțiunea cooperativă electron-deformațională, ordonarea Jahn-Teller, crossoverul de spin.

INTRODUCERE

Compușii care demonstrează un comportament optic și/sau magnetic reglabil în funcție de stimuli externi (temperatură, lumină, câmpuri electrice sau magnetice, presiune etc.) se află în centrul cercetării magnetismului molecular modern, deoarece pot fi utilizați în electronica moleculară drept comutatori moleculari. Un grup mare de acești compuși include compușii cu crossoverul de spin în care transferul de electroni între stările unuia și aceluiași ion sub acțiunea stimulilor externi duce la tranziția din starea cu spin mic la starea cu spin mare.

Majoritatea cercetărilor în domeniul fenomenului crossoverului de spin este legată de studiul experimental și teoretic al compușilor Fe(II) [1]. Tranziția de spin în aceste sisteme are loc între stările 1A_1 și 5T_2 , care diferă semnificativ în spin și degenerarea orbitală, ceea ce face tranziția mai pronunțată. În majoritatea cazurilor, tranziția de spin în sistemele Fe(II) nu este însoțită de reorganizare structurală, adică de modificare a simetriei cristalului [1].

În compușii Co(II) situația este diferită. Diferența în spin dintre stările 2E și 4T_1 , care participă în tranziția de spin, este mult mai mică, iar pentru starea cu spin mic efectul Jahn-Teller este relevant. Interacțiunea stării fundamentale 2E cu modul tetragonal Jahn-Teller duce la o stabilizare suplimentară a acestei stări, fapt ce împiedică tranziția de spin. Drept urmare, condițiile de observare a tranzițiilor de spin în compușii Co(II) sunt mai rigide în comparație cu cele pentru Fe(II). Mai mult decât atât, efectul comun al interacțiunilor electron-deformațională și cooperativă Jahn-Teller poate dezvălui noi particularități interesante în transformarea spin mic \rightarrow spin mare.

În consecință, în ultimii ani problema crossoverului de spin în compușii Co(II) a atras o atenție deosebită a cercetătorilor și a devenit populară (vezi, de exemplu, lucrările recente [2-6]). Printre publicațiile importante pe tema tranzițiilor de spin în compușii Co(II) ar trebui menționată și lucrarea de sinteză [7]. Studiul efectuat în [7] a oferit posibilitatea de a înțelege mai profund principalele mecanisme ale fenomenului crossoverului de spin în compușii Co(II).

În această lucrare este prezentat un model pentru descrierea tranziției de spin în compusul Co(II). Abordarea teoretică include atât fenomenul crossoverului de spin, cât și efectul Jahn-Teller. Modelul prezentat este aplicat pentru explicația tranziției de spin în compusul $[\text{Co}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_2$ raportat în [8].

MODEL

Se examinează un cristal care conține ca element structural un ion de Co(II) în înconjurarea apropiată octaedrică. Hamiltonianul total al cristalului este:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_{st} + \mathbf{H}_{ev} + \mathbf{H}_v \quad (1)$$

Primul termen în ecuația (1) ține cont de efectele câmpului cristalin care acționează asupra ionului Co(II), interacțiunea spin-orbitală în starea cu spin mare și interacțiunea Zeeman. Al doilea termen descrie interacțiunea ionilor de Co cu deformația rețelei cristaline care apare din cauza tranziției ${}^2E \rightarrow {}^4T_1$. Al treilea și al patrulea termeni din ecuația (1) sunt Hamiltonienii interacțiunii electron-vibraționale și ale vibrațiilor moleculare libere, respectiv.

Se presupune că mecanismul responsabil pentru tranziția de spin este interacțiunea ionilor de Co cu două deformații ale rețelei cristaline care apar în timpul tranziției ${}^2E \rightarrow {}^4T_1$, și anume cu cea complet simetrică (A_1) și cea tetragonală (E). Interacțiunea cu deformația complet simetrică este semnificativă atât pentru configurația cu spin mare, cât și pentru cea cu spin mic, în timp ce interacțiunea cu deformația cu simetria E este puternică doar pentru configurația electronică d^7 cu spin mic [9].

Pentru starea cu spin mare, efectul deformației E este mai puțin vizibil și poate fi neglijat. În plus, datele experimentale demonstrează că deformația structurală a compuşilor studiați corespunde compresiei de-a lungul axei cubice de ordinul 4 și, prin urmare, poate fi descrisă prin componenta u a deformației de tip E . În consecință, modelul include interacțiunea stării cu spin mare a ionilor Co numai cu deformația rețelei complet simetrică (notată mai jos ca $\varepsilon_1 = (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz})/\sqrt{3}$), în timp ce pentru starea cu spin mic interacțiunile atât cu deformația ε_1 , cât și cu cea $E_u = (2\varepsilon_{zz} - \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy})/\sqrt{6}$ (notată în continuare ca ε_2) sunt luate în considerare.

Vibrațiile unui cristal molecular pot fi subdivizate în două tipuri: cele moleculare și cele de tip intermolecular. Vibrațiile moleculare interacționează direct cu învelișurile electronice ale ionilor de Co și formează spectrele energetice ale acestor ioni, în timp ce vibrațiile intermoleculare transmit deformațiile locale de-a lungul cristalului întreg și sunt responsabile pentru cooperativitate. Deci, în considerația ulterioară se face

o distincție între spațiile intracluster și intercluster și, similar cu [10–15], împreună cu deformațiile moleculare interne ε_1 și ε_2 sunt introduse deformațiile corespunzătoare externe (volum intermolecular) ε_3 și ε_4 . Partea Hamiltonianului care descrie interacțiunea cu deformațiile menționate mai sus arată astfel:

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{st} = & \frac{1}{2}nc_1\Omega_0\varepsilon_1^2 + \frac{1}{2}nc_2\Omega_0\varepsilon_2^2 + \frac{1}{2}nc_3(\Omega - \Omega_0)\varepsilon_3^2 \\ & + \frac{1}{2}nc_4(\Omega - \Omega_0)\varepsilon_4^2 + \varepsilon_1v_{hs} \sum_k I_{hs}^k + \varepsilon_1v_{ls} \sum_k I_{ls}^k \\ & + \varepsilon_2v_2 \sum_k I_2^k. \end{aligned} \quad (2)$$

Aici c_i sunt modulele de elasticitate pentru deformațiile corespunzătoare, Ω_0 este volumul ocupat de ionul Co(II) și cei mai apropiați liganzi, Ω este volumul celulei unitare pe ion Co(II) și $k = 1, \dots, n$ enumeră ionii de cobalt în cristal. Primii patru termeni din ecuația (2) descriu energia elastică a cristalului deformat, în timp ce ultimii trei termeni corespund interacțiunii electronilor d ai ionilor Co cu deformațiile ε_1 și ε_2 ; v_{hs} și v_{ls} sunt constantele interacțiunilor ionului cobalt cu deformația ε_1 în stările cu spin mare și spin mic, respectiv; v_2 este constanta de interacțiune a ionului cobalt cu deformația ε_2 în starea cu spin mic. I_{hs}^k , I_{ls}^k și I_2^k sunt matricele diagonale. Elementele matricei I_{hs}^k sunt 1 și 0 pentru configurațiile cu spin mare și spin mic, respectiv. Matricea I_{ls}^k posedă elementele 0 și 1 pentru configurațiile cu spin mare și spin mic, respectiv. În timp ce elementele matricei I_2^k sunt 0 pentru configurația cu spin mare, -1 și 1 pentru componentele u și v ale stării cu spin mic, respectiv.

Pentru a găsi pozițiile de echilibru ale nucleelor se efectuează minimizarea energiei potențiale a cristalului după deformațiile ε_1 și ε_2 . Aplicând relațiile aproximative $\varepsilon_3 \approx \varepsilon_1 c_1/c_3$ și $\varepsilon_4 \approx \varepsilon_2 c_2/c_4$ [11–13] se obține:

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{st} = & -B \sum_k \tau_k - \frac{J_1}{2n} \sum_{k'} \sum_k \tau_k \tau_{k'} \\ & - \frac{J_2}{2n} \sum_{k'} \sum_k I_2^k I_2^{k'} \end{aligned} \quad (3)$$

unde $B = A_1 v_1 v_3$, $J_1 = A_1 v_1^2$, $J_2 = A_2 v_2^2$, $A_1 = c_3 / \{c_1 [c_3 \Omega_0 + c_1 (\Omega - \Omega_0)]\}$ și $A_2 = c_4 / \{c_2 [c_4 \Omega_0 + c_2 (\Omega - \Omega_0)]\}$. În această ecuație sunt introduși noi parametri efectivi de cuplare $v_1 = (v_{hs} - v_{ls})/2$ și $v_3 = (v_{hs} + v_{ls})/2$, τ_k este o matrice diagonală cu elemente de matrice egale cu -1 și 1 pentru configurațiile cu spin mic și spin mare, respectiv. Primul termen din ecuația (3) re-determină fanta energetică dintre stările cu spin mic și spin mare, în timp ce al doilea și al treilea termeni reprezintă interacțiunile cu rază infinită între ionii de cobalt care

sunt supuși conversiei de spin. Interacțiunile intermoleculare obținute corespund interacțiunii prin câmpul fononilor acustici cu lungimea mare de undă [16].

Primul termen din ecuația (1) arată astfel:

$$\mathbf{H}_0 = -\frac{3}{2}\kappa\lambda \sum_k S^k L^k I_{hs}^k + \frac{\Delta}{2} \sum_k I_2^k + \frac{\Delta_{hl}}{2} \sum_k \tau_k + \mu_B \mathbf{H} \sum_k \left(g_0 S^k - \frac{3}{2} \kappa L^k \right) I_{hs}^k + \mu_B \mathbf{H} \sum_k g_0 S^k I_{ls}^k \quad (4)$$

unde primul termen în ecuația (4) reprezintă interacțiunea spin-orbitală în tripletul orbital 4T_1 al ionului Co(II) cu spin mare [17], $\lambda = -180 \text{ cm}^{-1}$ și κ sunt parametrul de interacțiune spin-orbitală și factorul de reducere orbitală, respectiv. Al doilea termen descrie desplicarea dubletului orbital fundamental 2E al ionului Co(II) cu spin mic cauzată de câmpul cristalin cu simetrie joasă. Al treilea termen ține cont de fanta energetică dintre centrele de greutate ale multipletelor cu spin mic și spin mare. Fanta energetică inițială Δ_0 este redefinită prin considerația corectă a termenului $-2B$ (vezi ecuația (3)), deci în toate calculele ulterioare se utilizează fanta energetică efectivă $\Delta_{nl} = \Delta_0 - 2B$. Ultimii doi termeni în ecuația (4) descriu interacțiunea Zeeman pentru configurațiile cu spin mare și spin mic, respectiv, cu $S = 3/2$, $s = 1/2$ și μ_B fiind magnetonul Bohr.

Problema interacțiunilor cooperative care provin din cuplarea ionilor de Co cu deformațiile ϵ_1 și ϵ_2 este rezolvată prin aproximația câmpului mediu:

$$H_{st} = -(B + J_1 \bar{\tau}) \sum_k \tau_k - J_2 \bar{I}_2 \sum_k I_2^k \quad (5)$$

unde $\bar{\tau} = \text{Tr}(\rho \tau_k)$, $\bar{I}_2 = \text{Tr}(\rho I_2^k)$ joacă rolul parametrilor de ordine și ρ este operatorul de densitate. Funcțiile de undă totale ale stărilor cu spin mic și spin mare pot fi prezentate ca produse ale părților electronice și vibraționale și, prin urmare, funcțiile de partiție pentru aceste stări arată astfel:

$$Z_{is} = Z_{is}^{el} Z_{is}^{vib} \quad (6)$$

cu

$$Z_{is}^{vib} = \left(\frac{1}{2 \sinh(\hbar \omega_{is} / 2k_B T)} \right)^n \quad (7)$$

unde $is = hs$ sau ls se referă la spin mare sau spin mic, respectiv, n este numărul de moduri normale de vibrații pentru complexul Co(II), k_B și T sunt constanta Boltzmann și temperatura, respectiv, iar frecvențele tuturor modurilor normale sunt înlocuite cu o frecvență medie în starea cu spin mic sau mare. Pentru complexul studiat compus din ionul Co(II) și 6 atomi de azot cei mai apropiați, n este egal cu 15. Pe baza calculelor în cadrul teoriei funcționalei de densitate,

valorile tipice ale frecvențelor medii pentru complexii Co(II) sunt de aproximativ 100 cm^{-1} , cu diferență de frecvență dintre stările cu spin mic și spin mare nu mai mult de 15 % [7]. Prin urmare, în calculele ulterioare se utilizează $\hbar \omega_{hs} = 95 \text{ cm}^{-1}$ și $\hbar \omega_{ls} = 105 \text{ cm}^{-1}$.

ANALIZA DATELOR EXPERIMENTALE

Începem analiza datelor experimentale cu estimarea valorilor parametrilor cheie. Parametrii v_{hs} și v_{ls} pot fi calculați ca derivate ale potențialului câmpului cristalin cubic și sunt $v_{ls} = 90 Dq^{ls} / \sqrt{3}$, $v_{hs} = 40 Dq^{hs} / \sqrt{3}$, (pentru detalii vezi [10], unde procedura corespunzătoare este prezentată pentru ionii de Fe(II)). Pentru parametrii câmpului cristalin $Dq^{ls} = 1670 \text{ cm}^{-1}$ and $Dq^{hs} = 1300 \text{ cm}^{-1}$ [18] se obține $v_1 = -2,84 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$. În compusul studiat, Ω_0 este de aproximativ 64 \AA^3 , în timp ce volumul celulei unitare pe ion de Co este $\Omega = 1112 \text{ \AA}^3$ [8]. Valorile tipice ale modulelor de elasticitate pentru compușii Co(II) cu crossoverul de spin sunt $c_1 = 7,68 \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$ și $c_3 = 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$ [19]. Ca urmare, se obține valoarea $J_1 = 24,4 \text{ cm}^{-1}$.

Constanta v_2 , care se referă la cuplajul cu deformația ϵ_2 în starea cu spin mic, se calculează cu ajutorul relației $v_2 = v_{Eu} q_{Eu} / \epsilon_2$, unde operatorul $v_{Eu}(\mathbf{r})$ posedă dimensiunea energiei, caracterizează interacțiunea ionului Co(II) cu vibrația E_u a înconjurării apropiate și poate fi scrisă ca o derivată a energiei potențiale în raport cu vibrația E_u . Procedura de calcul al operatorului $v_{Eu}(\mathbf{r})$ este prezentată în detaliu în [20]. Potențialul câmpului cristalin este calculat în cadrul modelului sarcinilor de schimb al câmpului cristalin [21]. Constanta v_{Eu} , care caracterizează interacțiunea unui ion de Co(II) cu spin mic cu vibrațiile locale de simetrie E_u , este calculată ca element de matrice al operatorului $v_{Eu}(\mathbf{r})$ între stările dubletului orbital fundamental al ionului Co(II) cu spin mic. Expresia finală pentru constanta v_2 depinde de parametrii câmpului cristalin, distanțele cobalt-liganzi, integralele de suprapunere a orbitalelor de Co(II) și celor de liganzi și derivații acestora în raport cu distanțele cobalt-liganzi. Prin urmare, pentru ionul Co(II) cu spin mic în complexul examinat se obține parametrul vibronic $v_{Eu} = 1042 \text{ cm}^{-1}$. Relația explicită dintre parametrul acesta și parametrul v_2 , care caracterizează cuplarea cu deformația ϵ_2 , este $v_2 = R \sqrt{2f_E / \hbar \omega_E} v_{Eu}$. Valoarea tipică a constantei de forță f_E este de aproximativ 10^5 dyn/cm , pentru $\hbar \omega_E$ se folosește valoarea medie $\hbar \omega_{ls} = 105 \text{ cm}^{-1}$. Evaluarea constantei de interacțiune cu deformația ϵ_2 are ca rezultat $v_2 = 6,6 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Cu parametrii $\Omega = 1112 \text{ \AA}^3$, $c_2 = 7,68 \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$ și $c_4 = 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$ exact la fel ca cei luați mai sus în calculele parametrului J_1 , se obține valoarea $J_2 = 132 \text{ cm}^{-1}$.

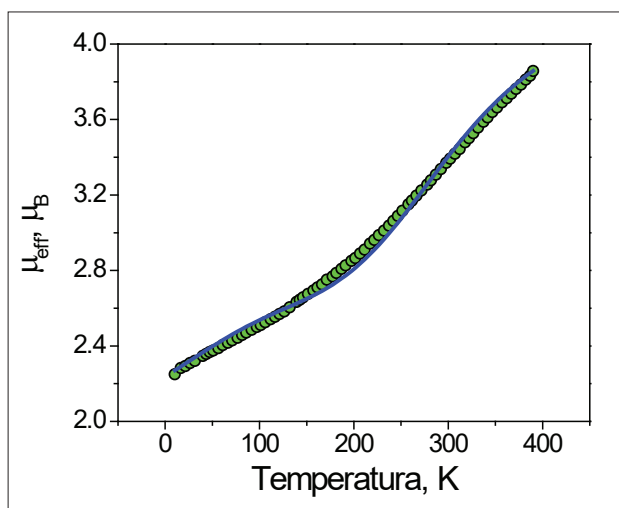


Figura 1. Dependenta de temperatură a momentului magnetic efectiv pentru compusul $[\text{Co}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_2$. Cercuri – datele experimentale [8], linia solidă – curba teoretică calculată cu parametri $\Delta_{hi} = 885 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta = -300 \text{ cm}^{-1}$, $y_{hs} = 20,4\%$.

Comportamentul magnetic al complexului $[\text{Co}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_2$ este prezentat în figura 1 prin simboluri. Se vede că și la temperaturi joase valorile experimentale ale momentului magnetic efectiv sunt mai mari decât cele așteptate pentru configurația cu spin mic ($1,732 \mu_B$). Din aceasta rezultă că există o anumită cantitate de ioni de Co care nu participă la tranziția de spin și sunt în starea cu spin mare la toate temperaturile. Frația acestor complecși este desemnată cu y_{hs} . Comportamentul magnetic teoretic este calculat cu utilizarea modelului prezentat mai sus. În calculele ulterioare pentru parametrii interacțiunilor cooperative au fost luate valorile $J_1 = 24,4 \text{ cm}^{-1}$ și $J_2 = 132 \text{ cm}^{-1}$ obținute mai sus. Valoarea factorului de re-

ducție orbitală pentru ionul de Co cu spin mare a fost fixată la valoarea medie $\kappa = 0,8$. Ca urmare, în timpul procedurii de ajustare optimă cu datele experimentale există trei parametri de ajustare, și anume: fanta energetică efectivă Δ_{hi} , parametrul câmpului cristalin cu simetrie joasă Δ și fracția ionilor de Co care nu participă la tranziția de spin y_{hs} . Rezultatul calculelor este prezentat în figura 1 prin linia solidă. Valorile parametrilor utilizați în calcule sunt indicate în legenda figurii. Valoarea negativă a parametrului Δ corespunde compresiiei axiale a octaedrului local (stabilizarea componentei v a dubletului orbital 2E) ce concordă bine cu observațiile experimentale.

Variația de temperatură a fracției cu spin mare și cea a parametrului \bar{I}_2 sunt prezentate în figurile 2 și 3, respectiv. Se vede că, odată cu creșterea temperaturii, parametrul \bar{I}_2 care caracterizează distorsiunea Jahn-Teller scade în magnitudine. Cu toate acestea, la temperaturi joase de până la 150 K, valoarea parametrului \bar{I}_2 rămâne practic constantă și aproape de 1. Distorsiunea puternică cauzată de modul tetragonal Jahn-Teller duce la stabilizarea stării cu spin mic și, ca urmare, populația stării cu spin mare dispare (cu neglijarea fracției care nu participă la tranziția de spin). Odată cu creșterea temperaturii, ordonarea Jahn-Teller asigurată de cuplarea ionilor de Co(II) cu modul tetragonal începe să se distrugă, fapt ce se exprimă în scăderea lui \bar{I}_2 , iar fracția ionilor cu spin mare începe imediat să crească. În același timp, chiar și la temperaturi mai mari de 350 K, valoarea parametrului de ordin \bar{I}_2 nu dispare, dovadă că simetria nu este cubică. Complexul studiat rămâne distorsionat, fapt confirmat de datele structurale [8].

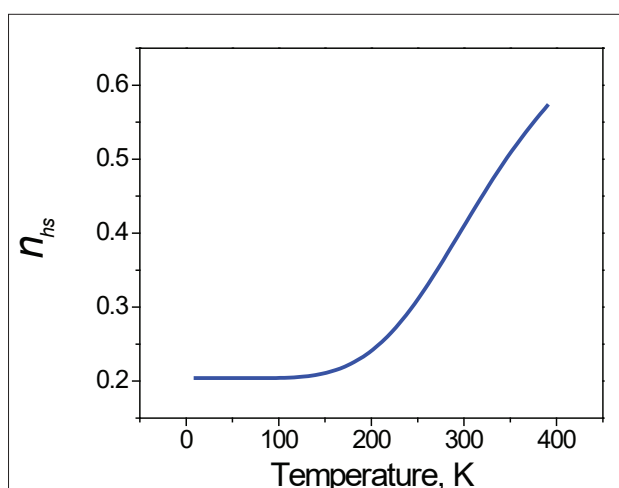


Figura 2. Variația de temperatură a fracției cu spin mare calculată cu același set de parametri ca în figura 1.

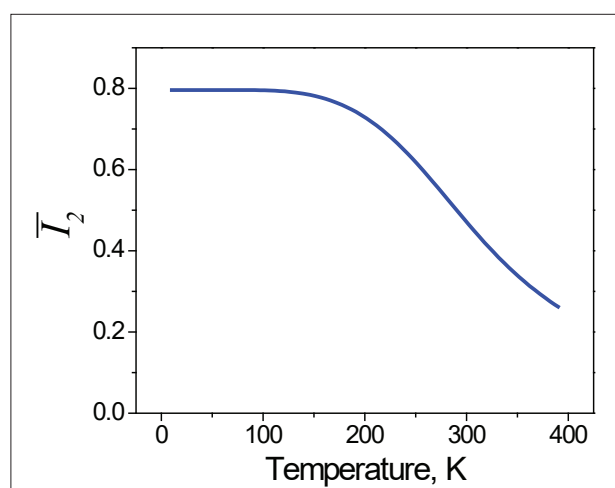


Figura 3. Variația de temperatură a lui \bar{I}_2 calculată cu același set de parametri ca în figura 1.

CONCLUZII

Este prezentată o abordare teoretică microscopică pentru descrierea tranzițiilor de spin în compușii mononucleari Co(II). Pentru a descrie comportamentul magnetic observat, în modelul dezvoltat împreună cu interacțiunea cu deformația complet simetrică a fost introdusă și interacțiunea cu deformația tetragonală. Aceste două interacțiuni joacă un rol diferit în transformarea de spin în compușii Co(II) și concurează una cu alta. Cuplarea cu deformația complet simetrică facilitează tranziția de spin, în timp ce interacțiunea cu deformația tetragonală crește fanta energetică dintre stările care participă la tranziția de spin și, drept consecință, împiedică tranziția de spin în compușii Co(II). Modelul teoretic dezvoltat explică într-un mod convingător comportamentul magnetic observat pentru compusul $[\text{Co}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_2$.

BIBLIOGRAFIE

- Gütlich P, Garsia Y, Goodwin H.A. Spin crossover phenomena in Fe(II) complexes. In: Chem. Soc. Rev. 2000, 29, 419-427.
- Novikov V.V., Ananyev I.V., Pavlov A.A. et al. Spin-Crossover Anticooperativity Induced by Weak Intermolecular Interactions. In: J. Phys. Chem. Lett. 2014, 5, 496-500.
- Oliveira W.X.C., Pereira C.L.M., Pinheiro C.B. et al. Oxotris(oxalato)niobate(V) as Counterion in Cobalt(II) Spin-crossover Systems. In: Polyhedron 2016, 117, 710-717.
- Ondo A., Ishida T. Cobalt(II) Terpyridin-40-yl Nitroxide Complex as an Exchange-Coupled Spin-Crossover Material. In: Crystals 2018, 8, 155-166.
- Akiyoshi R., Kuroiwa K., Sakuragi M. et al. Double-layered honeycomb architectures constructed via hierarchical self-assembly of hexagonal spin crossover cobalt(II) metallacycles. In: Chem. Commun. 2020, 56, 5835-5838.
- Fürmeyer F, Münzberg D, Carrella L.M. et al. First Cobalt(II) Spin Crossover Compound with N_4S_2 -Donorset. In: Molecules 2020, 25, 855.
- Krivokapic I., Zerara M., Daku M.L. et al. Spin-crossover in cobalt(II) imine complexes. In: Coord. Chem. Rev. 2007, 251, 364-378.
- Zhang X., Xie H., Ballesteros-Rivas M. et al. Structural distortions of the spin-crossover material $[\text{Co}(\text{pyterpy})_2](\text{TCNQ})_2$ mediated by supramolecular interactions. In: J. Mater. Chem. C 2015, 3, 9292-9298.
- Bersuker I.B. The Jahn-Teller Effect and Vibronic Interactions in Modern Chemistry. New York: Plenum Press, 1984. 319 p.
- Klokishner S., Linares J., Varret F. Effect of hydrostatic pressure on phase transitions in spin-crossover 1D systems. In: Chem. Phys. 2000, 255, 317-323.
- Klokishner S., Linares J. Effects of Intra- and Inter-center Interactions in Spin Crossover: Application of the Density Matrix Method to the Nonequilibrium Low-Spin \leftrightarrow High-Spin Transitions Induced by Light. In: J. Phys. Chem. C 2007, 111, 10644-10651.
- Klokishner S. Cobalt valence tautomeric compounds: Molecular and solid state properties. In: Chem. Phys. 2001, 269, 411-440.
- Klokishner S., Ostrovsky S., Pali A. et al. Vibronic Model for Cooperative Spin-Crossover in Pentanuclear $\{[\text{M}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2[\text{M}^{\text{II}}(\text{tmphen})_2]_3\}$ ($\text{M}/\text{M}' = \text{Co}/\text{Fe}, \text{Fe}/\text{Fe}$) Compounds. In: J. Phys. Chem. C 2011, 115, 21666-21677.
- Roman M.A., Reu O.S., Klokishner S.I. Charge-Transfer-Induced Spin Transitions in Crystals Containing Cyanide-Bridged Co-Fe Clusters: Role of Intra- and Intercluster Interactions. In: J. Phys. Chem. A 2012, 116, 9534-9544.
- Ostrovsky S., Pali A., Klokishner S. et al. Vibronic Approach to the Cooperative Spin Transitions in Crystals Based on Cyano-Bridged Pentanuclear M_2Fe_3 ($\text{M}=\text{Co}, \text{Os}$) Clusters. In: Prog. Theor. Chem. Phys. 2012, 23, 379-396.
- Gering G.A., Gering K.A. Cooperative Jahn-Teller Effects. In: Rep. Prog. Phys. 1975, 38, 1-89.
- Sugano S., Tanabe Y., Kamimura H. Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals. New York: Academic Press, 1970. 331 p.
- Adams D.M., Noodleman L., Hendrickson D.N. Density Functional Study of the Valence-Tautomeric Interconversion Low-Spin $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{SQ})(\text{Cat})(\text{phen})] \rightleftharpoons$ High-Spin $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{SQ})_2(\text{phen})]$. In: Inorg Chem 1997, 36, 3966-3984.
- Tsujimoto Y., Nakano S., Ishimatsu N. et al. Pressure-Driven Spin Crossover Involving Polyhedral Transformation in Layered Perovskite Cobalt Oxyfluoride. In: Sci. Rep. 2016, 6, 36253.
- Klokishner S.I., Reu O.S., Ostrovsky S.M. et al. Jahn-Teller Coupling in Spinel-Type Crystals doped with transition metal ions. In: J. Mol. Struct. 2007, 838, 133-137.
- Popova M.N., Chukalina E.P., Malkin B.Z. et al. Experimental and theoretical study of the crystal-field levels and hyperfine and electron-phonon interactions in $\text{LiYF}_4:\text{Er}^{3+}$. In: Phys. Rev. B 2000, 61, 7421-7427.

NOTĂ. Cercetările au fost efectuate în cadrul proiectului ANCD 20.80009.5007.19.