Письма в ЖЭТФ, том 99, вып. 1, с. 35 – 39 © 2014 г. 10 января

Нанокластерный магнитный гель в сверхтекучем He-II

В. Б. Ефимов, А. В. Лохов, Л. П. Межов-Деглин[1)], *Ч. Девюрст*[+2)], *В. В. Несвижевский*[+2)], *Г. В. Колмаков*[*2)]

Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Россия

[+]*Institut Laue-Langevin, Grenoble 38000, France*

[*]*New York City College of Technology, City University of New York, Brooklyn, 11201 NY, USA*

Поступила в редакцию 11 декабря 2013 г.

Представлены первые результаты изучения структуры примесного кислородного геля в сверхтекучем He-II и в нормальном жидком гелии, полученные методом малоуглового рассеяния холодных нейтронов (SANS). Судя по угловой зависимости рассеяния нейтронов $I(q)$, характерные размеры нанокластерных агрегатов, образующих дисперсионную систему (твердый каркас) образца кислородного геля, распределены в диапазоне от 1 до ~ 100 нм. Из приведенных оценок следует, что если рабочую ячейку со сверхтекучим гелием, охлажденным ниже 1.8 K, поместить в магнитное поле напряженностью $H \geq 200$ Гс, то магнитная структура нанокластерного образца кислородного геля, который формируется при конденсации потока газообразного ^{4}He с примесью паров O_2 на поверхности He-II, будет близка к ферромагнитной.

DOI: 10.7868/S0370274X1401007X

1. Введение. При конденсации на поверхности сверхтекучего He-II, охлажденного ниже 1.8 K, потока газообразного ^{4}He, содержащего $\leq 2\%$ примеси паров атомарных или молекулярных газов или паров жидкости при нормальных условиях в объеме рабочей ячейки, заполненной He-II, образуется пропитанный сверхтекучей жидкостью пористый примесь-гелиевый конденсат – примесный гель [1–3]. Результаты изучения строения и свойств образцов примесных гелей, которые образуются при введении в He-II различных примесей, обсуждаются в обзорах [4–6].

Установлено, что дисперсионная система (каркас) свежеприготовленного образца примесного геля образована агрегатами, состоящими из примесных нанокластеров, точнее из примесных ван-дер-ваальсовых комплексов, которые образуются в плотном гелиевом паре на границе раздела фаз пар–сверхтекучая жидкость и состоят из примесных нанокластеров, покрытых 1–2 слоями атомов твердого ^{4}He. Слой гелия предотвращает коалесценцию и коллапс примесных кластеров. Дисперсионной средой формирующегося в He-II образца служит жидкий гелий, заполняющий поры между примесными агрегатами. Заметим, что свойства жидкого гелия в ограниченной геометрии, в частности температура перехода жидкости в нанопорах в сверхтекучее состояние, могут существенно отличаться от свойств массивной жидкости [7]. Этим можно объяснить возникновение термической неустойчивости в объеме геля: необратимое возрастание поглощения ультразвука, разгорание свечения в конденсате, содержащем атомы азота в молекулярной матрице азотного геля [1, 4, 6], повышение содержания кластеров малых размеров в дейтериевом геле [5, 8] при температурах $T \approx 2.0$ K заметно ниже точки перехода окружающей образец жидкости из сверхтекучего в нормальное состояние ($T_\lambda = 2.172\,K$). Термическую неустойчивость слоя водородного конденсата, который образовывался на поверхности He-II при введении в криостат примеси газообразного водорода (твердый водород легче жидкого гелия) и "взрывался с образованием гало из водородных частиц" при нагреве жидкости и переходе от He-II к He-I, наблюдали много лет тому назад Савич и Шальников [9].

Таким образом, примесные гели – это новый класс некристаллических материалов (*quantum soft matter*), которые формируются в квантовой жидкости при низких температурах в результате относительно слабого ван-дер-ваальсова взаимодействия нейтральных примесных нанокластеров между собой и с окружающей сверхтекучей жидкостью. Эти гели могут найти целый ряд применений в современной науке и технологии, например при разработке новых энергоемких низкотемпературных материалов с высоким содержанием свободных радикалов (в простейшем случае атомов молекулярных веществ) в молекулярной матрице [1, 2, 4, 6], при изучении особен-

1) e-mail: mezhov@issp.ac.ru

2) C. Dewhurst, V. V. Nesvizhevskii, G. V. Kolmakov.

ностей протекания химических реакций и явлений на поверхности нанокристаллических катализаторов при низких и сверхнизких температурах. Нанокластерные гели из веществ, слабо поглощающих нейтроны, в первую очередь гели тяжелой воды и дейтерия, могут быть использованы в качестве замедлителей холодных нейтронов [5, 10–14]. Покрытия из нанопорошков, которые образуются при распаде подобных гелей [15, 16], могут найти применение в нейтроноводах в качестве отражателей холодных и ультрахолодных нейтронов [17–21].

Взаимодействие холодных нейтронов с нанокластерным кислородным гелем ранее не изучалось. Постановка наших исследований была мотивирована тем, что электронный спин молекул кислорода не равен нулю и вследствие этого при низких температурах фазовая диаграмма твердого молекулярного кислорода гораздо разнообразней, чем фазовые диаграммы других двухатомных молекулярных газов, например азота, водорода или окиси углерода. Установлено [22, 23], что при давлении насыщенных паров существует 3 различных кристаллических фазы: кубическая γ-фаза (55–44 K) – парамагнетик; ромбоэдрическая β-фаза (44–24 K) – парамагнетик с сильным близким магнитным порядком (*short range antiferromagnetic order*); моноклинная α-фаза ($T < 24$ K), антиферромагнетик. Поскольку была надежда на то, что твердый кислород в α-фазе окажется более эффективным конвертором для охлаждения холодных нейтронов до уровня ультрахолодных, чем твердый дейтерий, ранее в нескольких лабораториях исследовалось неупругое рассеяние нейтронов на твердом кислороде. Однако выяснилось [24], что поглощение холодных нейтронов в поликристаллических образцах кислорода α-фазы гораздо выше, чем в кристаллах дейтерия.

В первой части данной работы представлены результаты измерений малоуглового упругого рассеяния длинноволновых ($\lambda = 4.6$ Å) нейтронов на массивном образце кислородного геля в жидком гелии при температурах 1.66–3.5 K. Судя по положению изломов на кривых $I(q)$, описывающих угловую зависимость интенсивности рассеяния нейтронов, характерные размеры нанокластерных агрегатов, из которых сформирован каркас свежеприготовленного образца кислородного геля, распределены в довольно широком диапазоне (от ~ 100 до ~ 1 нм) и слабо зависят от температуры.

Выше мы указывали, что ван-дер-ваальсовы комплексы, из которых состоит каркас примесного геля, образуются в плотном гелиевом паре над поверхностью He-II, охлажденного ниже температуры 1.8 K. Из расчетов, представленных во второй части работы, следует, что если при приготовлении кислородного образца ячейку со сверхтекучим He-II поместить в постоянное магнитное поле напряженностью $H \geq 200$ Гс, то магнитная структура наноструктурированного образца будет близка к ферромагнитной. Это открывает новые перспективы в изучении свойств молекулярных кластерных магнетиков [25], в частности при изучении особенностей взаимодействия спин-поляризованных нейтронов с магнитными гелями.

2. Нейтронные исследования структуры кислородного геля в He-II. На рис. 1 приведена

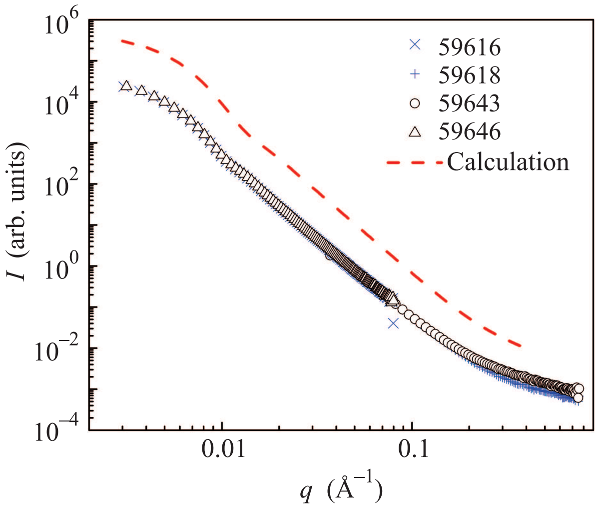

Рис. 1. Зависимость $I(q)$ в первой позиции в двойном логарифмическом масштабе при разных температурах: $T = 1.66$ K при $L = 1.5$ и 17 м (файлы 59618 и 59616) – нижний набор точек; $T = 2.65$ K для базы $L = 1.5$ м (59643) – верхний набор точек. При $L = 17$ м измерения проводили при $T = 3.09$ K (59646). Линия – расчеты в борновском приближении при условии, что радиусы кластеров распределены вблизи 400 и 5–10 Å

угловая зависимость интенсивности рассеяния холодных нейтронов $I(q)$ на образце кислородного геля в объеме жидкого гелия при температурах $T = 1.66$, 2.65 и 3.09 K. Измерения проводились на дифрактометре упругого малоуглового рассеяния нейтронов SANS D22 (Gernoble, ILL). Длина волны нейтронов во входном пучке составляла $\lambda = 4.6$ Å $\pm$ 10%. Диапазон измерений $q = (0.003{-}0.7)$ Å^{-1} (здесь $q = 4\pi \sin\varphi/\lambda$ – изменение импульса нейтрона при упругом рассеянии на образце на угол 2φ). Металлический криостат для оптических и нейтронных исследований был изготовлен в ИФТТ РАН [26]. Методика приготовления подобных образцов и результаты нейтронных исследований структуры нанокластерных гелей тяжелой воды и дейтерия в установке D22 ранее подробно обсуждались в работах [3, 5, 12–16].

Образец был приготовлен конденсацией потока газообразного гелия с примесью кислорода (^{4}He + + 2% O_2) на поверхности сверхтекучего He-II, охлажденного до 1.66 K. Здесь мы использовали метод "жидкостного затвора": нижний торец стеклянной трубки набора, охлаждаемой от комнатных до гелиевых температур парами жидкого гелия в объеме криостата, заходит на глубину порядка 1 см внутрь прозрачной рабочей ячейки из кварцевого стекла с внутренним диаметром 2.8 см и длиной 7 см. Ячейку заполняют сверхтекучим He-II, так что весь газообразный гелий, который вводится через верхний торец трубки, конденсируется на поверхности сверхтекучей жидкости. За время набора смеси $t \approx 3600$ с в объем рабочей ячейки было введено 1.5 моля газообразного ^{4}He с примесью кислорода. Объем приготовленного образца геля составлял ~ 15 см^3, т.е. удельное содержание примесных молекул в объеме образца достигало $\sim 1.3 \cdot 10^{21}$ моль/см^3. Геометрическая скорость движения газового потока на входе в трубку набора при комнатной температуре и давлении $P \approx 0.01$ атм близка к 400 см/с. Поскольку плотность насыщенного гелиевого пара при $T \leq 2.0$ K более чем в 400 раз выше плотности газа на входе в трубку набора, скорость движения газового потока вблизи границы раздела фаз составляла менее 1 см/с. Выделяющееся при конденсации газового потока тепло $W \approx 3.6$ мВт отводилось от поверхности He-II за счет откачки паров жидкого гелия из криостата.

При измерениях угловой зависимости интенсивности рассеяния нейтронов $I(q)$ на образце геля криостат в целом можно было перемещать по вертикали вверх-вниз на расстояние в несколько см. Это позволило проводить измерения в четырех позициях: при расстояниях от центра пучка до дна ячейки с образцом в 0.5, 1.5, 2.5 и 4.4 см. Оказалось, что кривые $I(q)$ в двух верхних позициях слабо отличаются от фона (рассеяние нейтронов на той же ячейке с жидким гелием, но без образца). Таким образом, высота образца составляла ~ 2 см. Суммарная толщина слоя геля на стенках кварцевой ячейки выше кромки образца была много меньше диаметра образца (в видимом свете стенки оставались прозрачными). Поэтому в данной статье мы приводим результаты измерений только в первой позиции – в жидком гелии вблизи дна ячейки. Чтобы перекрыть возможно более широкий интервал углов, измерения угловой зависимости интенсивности рассеяния $I(q)$ проводились на двух расстояниях от образца до сборки регистрирующих детекторов: $L = 1.5$ м ($0.05 \leq q \leq 0.7\,\text{Å}^{-1}$) и 17 м ($0.003 \leq q \leq 0.07\,\text{Å}^{-1}$). Для обработки результатов измерений мы использовали программу GRASP [27]. При построении приведенных ниже графиков вклад фона (рассеяния нейтронов на ячейке без образца) был вычтен. Наибольшая погрешность в численных оценках интенсивности рассеяния наблюдается при минимальных ($q \leq 0.003\,\text{Å}^{-1}$) и максимальных ($q \geq 0.6\,\text{Å}^{-1}$) углах, где фоновое рассеяние по порядку величины оказалось сравнимым с рассеянием нейтронов на ячейке с образцом.

На рис. 1 приведены результаты измерений угловой зависимости $I(q)$ интенсивности малоуглового упругого рассеяния холодных нейтронов на образце кислородного геля в диапазоне углов $0.003 \leq q \leq \leq 0.7\,\text{Å}^{-1}$ при температурах $T = 1.66$ K, 2.65 K (при $q \geq 0.06\,\text{Å}^{-1}$) и 3.09 K (при $q \leq 0.07\,\text{Å}^{-1}$). Видно, что в диапазоне $0.008 \leq q \leq 0.1\,\text{Å}^{-1}$ зависимость $I(q)$ близка к степенной ($\propto q^{-4}$), а на краях диапазона (при $q < 0.006\,\text{Å}^{-1}$ и $q > 0.3\,\text{Å}^{-1}$) наклон кривой заметно уменьшается и зависимость $I(q)$ выходит на плато. Чтобы нагляднее продемонстрировать влияние температуры на зависимость $I(q)$ при больших углах, на рис. 2 использован полулогарифмический

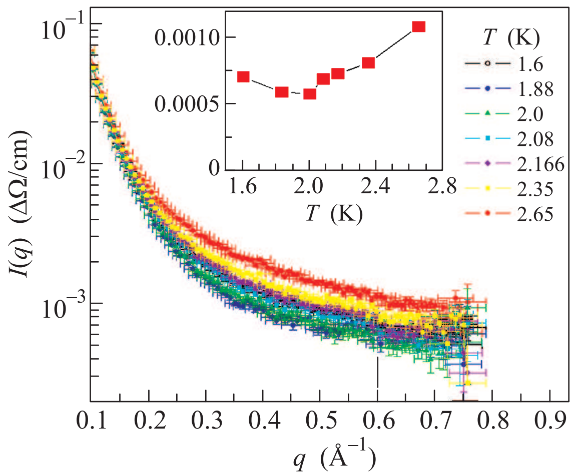

Рис. 2. Изменение интенсивности рассеяния с повышением температуры. На вставке показана зависимость $I(q)$ от температуры T при $q = 0.6\,\text{Å}^{-1}$. Темные квадраты соответствуют значениям I, усредненным по пяти соседним значениям $I(q)$ вблизи $q = 0.60\,\text{Å}^{-1}$ при данной температуре

масштаб, $\log I(q) = f(q)$. На вставке к рис. 2 показана температурная зависимость $I(q)$.

При качественном обсуждении наблюдаемой зависимости $I(q)$ можно воспользоваться приводимыми в монографии Ландау [28] результатами рассмотрения упругого рассеяния волны с длиной λ на прямоугольной потенциальной яме ширины d (в нашем случае это рассеяние нейтрона с длиной волны $\lambda = 4.6$ Å на кластере диаметром d). Как показывает численный расчет, при условии $qd \gg 1$ угловая зависимость интенсивности рассеяния нейтронов должна описываться степенным законом вида $I(q) \propto q^{-4}$. Переход от степенной зависимости к зависимости типа $I(q) \sim \text{const}$ наблюдается в условиях, когда произведение $qd \leq 2\pi$. Как следует из рис. 1, при малых q этот переход происходит вблизи $q = 0.006\,\text{Å}^{-1}$. Полагая для определенности, что в области перехода $qd \approx 2\pi$, получим, что максимальные размеры кислородных кластеров должны быть близки к $d_{\max} \approx 1000$ Å.

Очевидно, что рассеяние нейтронов на кластерах больших размеров ($d_{\max} \approx 1000$ Å) превалирует при $q < 0.1\,\text{Å}^{-1}$. Как видно из рис. 1 и 2, при $q > 0.3\,\text{Å}^{-1}$ зависимость $I(q)$ также выходит на плато, т.е. при больших q следует учитывать вклад рассеяния на кластерах малых размеров. Понятно, что минимальный размер примесного кластера в He-II должен быть больше или порядка диаметра молекулы O_2. Положим для определенности, что расстояние между двумя ближайшими соседями в кластере равно постоянной решетки твердого кислорода, т.е. кислородный кластер составлен из 8 молекул, диаметр кластеров малых размеров в объеме геля $d_{\min} \approx 7$ Å и можно пренебречь рассеянием нейтронов на слое атомов отвердевшего ^{4}He вокруг кластера. В результате получим, что в области плато $q_{\max} \geq 0.9\,\text{Å}^{-1}$, а далее, при $qd \gg 1$, интенсивность рассеяния на кислородных кластерах вновь будет падать. Эта картина по крайней мере качественно согласуется с экспериментальными угловыми зависимостями $I(q)$, показанными на рис. 1 и 2.

В экспериментах с дейтериевым гелем [8] мы обнаружили, что при термоциклировании, т.е. нагреве окружающего He-II от 1.66 до 2.135 K (температуры на 0.04 K ниже точки перехода окружающей жидкости в нормальное состояние T_λ), интенсивность рассеяния нейтронов на большие углы ($q > 0.3\,\text{Å}^{-1}$) возрастала почти вдвое, хотя при малых $q \leq 0.05\,\text{Å}^{-1}$ значения $I(q)$ практически не изменялись. Известно [7], что повышение температуры жидкого He-II в нанопорах, соединенных между собой узкими каналами, может приводить к фазовому переходу в дисперсионной среде геля от сверхтекучего He-II к локализованным в порах каплям бозе-эйнштейновского конденсата при температурах заметно ниже T_λ. Поэтому возрастание содержания в объеме дейтериевого геля кластеров малых размеров ($d \leq 1$ нм) мы связали с тепловой неустойчивостью дейтериевого геля вблизи T_λ вследствие многократного уменьшения теплопроводности дисперсионной среды образца (жидкого гелия в нанопорах) при температурах на 0.04 K ниже T_λ (о распаде водородного конденсата при переходе через T_λ мы упоминали во введении). В связи с этим представляло интерес исследовать влияние температуры на зависимость $I(q)$ в кислородном геле. На вставке к рис. 2 показана зависимость интенсивности рассеяния нейтронного пучка от температуры в районе плато на кривой $I(q)$ при $q = 0.6\,\text{Å}^{-1}$. Оказалось, что в отличие от дейтериевого геля нагрев кислородного геля до $T \sim T_\lambda$ слабо сказывается на зависимости $I(q)$ при больших $q > 0.1\,\text{Å}^{-1}$. Рост значений интенсивности рассеяния нейтронов на большие углы (т.е. увеличение содержания в объеме кластеров малых размеров) гораздо заметнее проявляется при нагреве выше T_λ образца кислородного геля в нормальном гелии.

3. Магнитные свойства кислородного геля. Рассмотрим свойства кластеров твердого кислорода в магнитном поле при температурах ~ 2 K. Согласно диаграмме состояния [22, 23] в этих условиях в массивных образцах устойчива антиферромагнитная α-фаза кислорода, которая характеризуется молярным объемом $v_m = 20.75\,\text{см}^3/\text{моль}$, плотностью $\rho \approx 0.77\,\text{г/см}^3$ и магнитной восприимчивостью единицы массы $\chi_m = 4.0 \cdot 10^{-5}\,\text{см}^3/\text{г}$. Как следует из приведенных выше оценок, характерные диаметры преобладающих в объеме геля кислородных кластеров d составляют порядка 100 нм. Полагая для определенности, что диаметр кластера $d = 100$ нм, легко оценить, что масса этого кластера составляет $m = 4 \cdot 10^{-16}$ г, а магнитная восприимчивость кластера α-фазы $\chi = m\chi_m \sim 1.6 \cdot 10^{-20}\ \text{см}^3$.

Характерная величина флуктуаций магнитного поля кластера во внешнем магнитном поле напряженностью H определяется больцмановским фактором $\sim \exp(-\chi H^2/2k_\text{B}T)$, где k_B – постоянная Больцмана. Следовательно, в магнитных полях выше $H^* = \sqrt{2k_\text{B}T/\chi}$ температурные флуктуации подавлены и, соответственно, магнитное поле кластеров больших размеров ориентировано по внешнему магнитному полю H. Воспользовавшись приведенными выше численными оценками, получим, что характерная величина магнитного поля при температурах $T \sim 1.8$ K составляет $H^* \approx 180$ Гс и возрастает с повышением температуры как $H^* \propto \sqrt{T}$.

Таким образом, при формировании кислородного геля в охлажденном ниже 2 K He-II во внешнем поле $H > H^* \geq 200$ Гс можно ожидать возникновения определенного магнитного порядка в объеме геля. Это предположение можно исследовать экспериментально на современных SANS-спектрометрах типа D33, введенного в строй в ILL в 2013 г. Возможность проводить на D33 эксперименты с пучком спин-поляризованных нейтронов открывает перспективы для изучения свойств молекулярных кластерных магнетиков [25], в частности, намагниченного кислородного геля, а также нанокластерного порошка твердого кислорода, образующегося при распаде геля.

4. Заключение. Из результатов исследования структуры нанокластерного кислородного геля в жидком гелии методом малоуглового рассеяния холодных нейтронов следует, что характерные размеры нанокластерных агрегатов, образующих твердый каркас геля, распределены в интервале от 100 до ~ 1нм. Приведенные во втором пункте оценки указывают, что если в процессе приготовления образца рабочую ячейку со сверхтекучим He-II, охлажденным до $T \sim 1.8$ K, поместить в магнитное поле напряженностью $H \geq 200$ Гс, то магнитная структура образца нанокластерного кислородного геля будет близка к ферромагнитной. Это открывает широкие перспективы для изучения свойств молекулярных кластерных магнетиков при низких температурах.

Авторы благодарны А.А. Левченко, А.В. Лохову, A. Harrison, L. Porcar и Ю.А. Фрейману за помощь и поддержку данной работы. Исследования проводились при частичной поддержке РФФИ (грант # 13-02-00378А), программы фундаментальных исследований ОФН РАН "Физика новых материалов и структур" и гранта ILL 3-15-74.

1. Е.Б. Гордон, Л.П. Межов-Деглин, О.Ф. Пугачев, Письма в ЖЭТФ **19**, 63 (1974).
2. Е.Б. Гордон, Л.П. Межов-Деглин, О.Ф. Пугачев, В.В. Хмеленко, ПТЭ **18**, 1969 (1975); ЖЭТФ **45**, 536 (1977).
3. Л.П. Межов-Деглин, А.М. Кокотин, Письма в ЖЭТФ **19**, 63 (1974); Письма в ЖЭТФ **70**, 756 (1999); ПТЭ **44**(2), 280 (2001).
4. V.V. Khmelenko, S.I. Kiselev, D.M. Lee, and C.J. Lee, Physica Scripta **102**, 118 (2002).
5. Л.П. Межов-Деглин, УФН **48**, 1061 (2005).
6. V.V. Khmelenkko, H. Kunttu, and D.M. Lee, J. Low Temp. Phys. **148**, 1 (2007).
7. J. Bossy, J. Olliver, H. Schober, and H.R. Glyde, Europhys. Lett. **98**, 56008 (2012).
8. N.V. Krainyukova, V.B. Efimov, and L.P. Mezhov-Deglin, J. Low Temp. Phys. **171**, 718 (2013).
9. P. Savich and A.I. Shalnikov, J. Phys. USSR **10**, 299 (1946).
10. V.V. Nesvizhevsky, Phys. Atom. Nucl. **65**, 400 (2002).
11. V.V. Nesvizhevsky, G. Pignol, and K.V. Protasov, AIP Conf. Proc. **850**, 1679 (2006).
12. L.P. Mezhov-Deglin, V.B. Efimov, A.A. Levchenko, G.V. Kolmakov, A.V. Lokhov, and V.V. Nesvizhevsky, AIP Conf. Proc. **850**, 380 (2006).
13. L.P. Mezhov-Deglin, V.B. Efimov, A.V. Lokhov, E.V. Lychagin, A.Yu. Muzychko, V.V. Nesvizhevskii, and A.V. Strelkov, J. Low Temp. Phys. **148**, 833 (2007).
14. L.P. Mezhov-Deglin, V.B. Efimov, A.V. Lokhov, R. May, V.V. Nesvizhevskii, A.A. Levchenko, G.V. Kolmakov, L.V. Abdurakhimov, M.Yu. Brazhnikov, E.V. Lebedeva, A.V. Strelkov, E.V. Lichagin, and A.V. Muzychko, J. Low Temp. Phys. **150**, 206 (2008).
15. V.B. Efimov, A.N. Izotov, A.A. Levchenko, Л.П. Межов-Деглин, С.С.Хасанов, JETP Lett. **94**(8), 612 (2011).
16. V.B. Efimov, A.N. Izotov, and L.P. Mezhov-Deglin, Bulletin of the RAS: Physics **77**(1), 48 (2013).
17. V.V. Nesvizhevsky, E.V. Lychagin, A.Yu. Muzychka, A.V. Strelkov, G. Pignol, and K.V. Protasov, Nucl. Instrum. Meth. A **595**, 631 (2008).
18. E.V. Lychagin, A.Yu. Muzychka, V.V. Nesvizhevsky, G. Pignol, K.V. Protasov, A.V. Strelkov, Phys. Lett. B **679**, 186 (2009).
19. E.V. Lychagin, A.Yu. Muzychka, V.V. Nesvizhevsky, G.V. Nekhaev, G. Pignol, K.V. Protasov, and A.V. Strelkov, Nucl. Instrum. Meth. A **611**, 302 (2009).
20. V.V. Nesvizhevsky, R. Cubitt, E.V. Lychagin, A.Yu. Muzychka, G.V. Nekhaev, G. Pignol, K.V. Protasov, and A.V. Strelkov, Materials **3**, 1768 (2010).
21. R. Cubitt, E.V. Lychagin, A.Yu. Muzychka, G.V. Nekhaev, V.V. Nesvizhevsky, G. Pignol, K.V. Protasov, and A.V. Strelkov, Nucl. Instrum. Meth. A **622**, 182 (2010).
22. Yu.A. Freiman and H.J. Jodl, Phys. Rep. **401**(1–4), 1 (2004).
23. G.C. DeFotis, Phys. Rev. B **23**(9), 4714 (1981).
24. A.E. Gutsmiedl, F. Bohle, A. Frei, A. Maier, S. Paul, A. Orecchini, and H. Schober, Europhys. Lett. **96**, 62001 (2011).
25. *Molecular Cluster Magnets*, ed. by R. Winpenny, Angewandte Chemie International Edition **51** (29), 7079 (2012).
26. В.Б. Ефимов, А.В. Лохов, Л.П. Межов-Деглин, ПТЭ (в печати).
27. http://www.ill.eu/instruments-support/instruments-groups/groups/lss/grasp/.
28. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Квантовая механика*, Наука, М. (1989), § 126, задача 1.