

Магнитные свойства тетранитрозильного комплекса железа $\text{Fe}_2(\text{SC}_3\text{H}_5\text{N}_2)_2(\text{NO})_4$

© Р.Б. Моргунов, Е.В. Курганова, С.М. Алдошин, Н.А. Санина, Т.Н. Руднева

Институт проблем химической физики Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

E-mail: morgunov20062006@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 29 ноября 2006 г.
В окончательной редакции 2 февраля 2007 г.)

Показано, что в магнитные свойства биядерных нитрозильных комплексов железа $\text{Fe}_2(\text{SC}_3\text{H}_5\text{N}_2)_2(\text{NO})_4$ вносит вклад несколько типов частиц: димеры с парой спинов 1/2, димеры с парой спинов 5/2, парамагнитные частицы со спином 3/2. Обнаружено, что понижение температуры ниже 25 К вызывает изменение формы спектров ЭПР, соответствующих этим димерам, с лоренцевой формы линии (однородное уширение) на гауссову (неоднородное уширение). При этом происходит скачкообразное изменение ширины линий ЭПР и g -факторов. Изменение формы линии свидетельствует о возникновении асимметрии комплексов при низких температурах, что может быть связано с уменьшением частоты спинового обмена ниже частоты микроволнового поля спектрометра.

Работа выполнена при поддержке Фонда содействия отечественной науке, РФФИ (грант № 04-02-17576) и программы Президента РФ по поддержке молодых докторов наук (МД-6378.2006.2).

PACS: 75.50.Xx, 74.25.Na

1. Введение

Нитрозильные комплексы железа (НКЖ) были обнаружены в тканях животных и растений еще в 70-е годы [1,2]. В течение последних десятилетий было надежно установлено, что НКЖ выполняют важные функции в организме, обеспечивая образование ионов нитрозония NO^+ в реакции дисмутирования нейтральных молекул NO . Известно, например, что переходы НКЖ с низкомолекулярных тиолов на тиоловые группы белков стимулируют изменение конформации белковых молекул и их активность. В течение длительного времени НКЖ служили в качестве спиновой метки процессов преобразования оксида азота в живых организмах. Критериями эффективности этих процессов служили изменения спектров Мессбауэра [3,4], а также интенсивности спектров ЭПР или g -факторов. Поскольку обменное взаимодействие в димерах, их полный спин и распределение спиновой плотности внутри димеров являются определяющими факторами для реакционной способности НКЖ, представляет интерес исследование их магнитных свойств.

Еще один привлекательный аспект исследования димерных комплексов железа связан с недавним обнаружением в них ступенчатого перемагничивания, которое обусловлено туннелированием спина и обычно проявляется лишь в сложных высокоспиновых комплексах Mn_{12} , Fe_8 и т.п. Недавние экспериментальные [5–8] исследования показали, что эффекты квантового туннелирования спина могут наблюдаться в димерах железа и связаны с резонансными переходами электронов между расщепленными зеемановским взаимодействием спиновыми уровнями димера в области их пересечения. Этот факт делает интересными исследования димеров железа

в самых разнообразных соединениях, а также стимулирует размышления о возможной роли туннелирования спина в процессах жизнедеятельности, поскольку НКЖ управляют функционированием белковых молекул.

Несмотря на интенсивное использование техники электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) до настоящего времени остается открытым вопрос о тонкой структуре спектров ЭПР и ее взаимосвязи со спиновым состоянием НКЖ. В частности, в подавляющем большинстве случаев синтезированные препараты НКЖ содержат смеси нескольких компонент димеров и мономеров. Это затрудняет интерпретацию экспериментальных данных и понимание биологических процессов с участием НКЖ.

Цель настоящей работы заключалась в разделении вкладов различных состояний димеров и мономеров в полный магнитный момент недавно синтезированного нового соединения НКЖ $\text{Fe}_2(\text{SC}_3\text{H}_5\text{N}_2)_2(\text{NO})_4$, а также в установлении величин спинов и особенностей спиновой динамики в компонентах смеси.

2. Методика

Синтез нового соединения НКЖ подробно описан в [9], а его атомная структура, установленная с помощью рентгеноструктурного анализа, изображена на рис. 1. Магнитный момент порошкообразного образца M и его зависимости от температуры T и напряженности магнитного поля H были исследованы с помощью СКВИД-магнитометра Quantum Design MPMS 5XL в режиме постоянного магнитного поля напряженностью $H = 0–50$ кОе в температурном диапазоне 2–300 К. Спектры ЭПР были получены с помощью X-band

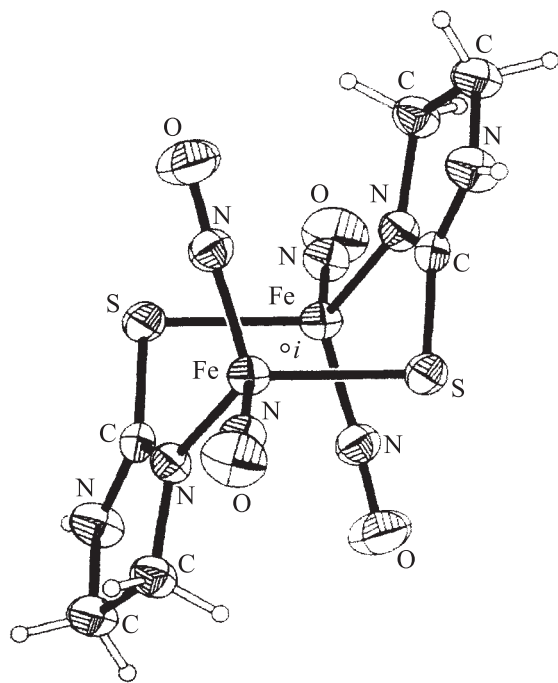


Рис. 1. Атомная структура молекулы $Fe_2(SC_3H_5N_2)_2(NO)_4$ согласно данным рентгеноструктурного анализа. Эллипсоидами показаны атомы Fe, S, C, N и O, малыми сферами — атомы водорода.

спектрометра Bruker EPR-300 в температурном диапазоне 4–280 К в криостате ESR-900 Oxford Instruments. Мощность СВЧ в резонаторе варьировали в диапазоне 10^{-6} – 10^{-1} Вт. Образец помещали в пучность магнитной составляющей микроволнового поля. Добротность резонатора в процессе измерений контролировалась и была равна 3000–4000. Измеряемый сигнал магнитного резонанса был пропорционален первой производной мнимой части магнитной восприимчивости кристалла $d\chi/dH$. В качестве эталонного образца для установления g -фактора использовали DPPH (дифенилпикрилгидразил). Образцы были запаяны в кварцевую трубку в атмосфере аргона.

3. Экспериментальные результаты

Зависимость магнитного момента исследуемого соединения M от температуры T представляла собой немотонную кривую в магнитном поле $H = 1$ кОе (рис. 2). В диапазоне 2–15 К наблюдалось уменьшение M с ростом температуры, затем (при $15 < T < 75$ К) зависимость $M(T)$ становилась возрастающей, и при $T > 75$ К снова наблюдалось убывание M с ростом температуры. Эффективный магнитный момент $\mu_{\text{eff}} = (8MT/H)^{1/2}$ при температурах, близких к комнатной, равен $2.35\mu_B$ (рис. 3). Уменьшение температуры ниже 100 К вызывало уменьшение μ_{eff} , что свидетельствует о наличии обменных взаимодействий антиферромагнитного типа

внутри димеров (рис. 3). Рост магнитного момента при $T < 15$ К (рис. 2) свидетельствует о том, что при низких температурах существенный вклад в магнитный момент вносят дополнительные частицы, содержащиеся в смеси. Зависимость магнитного момента соединения от величины магнитного поля при $T = 2$ К (рис. 4) типична для парамагнетика и описывается функцией Бриллюэна.

Как правило, измерения температурной и полевой зависимости магнитного момента позволяют предложить несколько возможных интерпретаций магнитных свойств исследуемого соединения, поскольку СКВИД-магнитометр позволяет исследовать магнитный момент образца в целом и не дает возможности разделить вклады частиц различного типа в его магнитный момент. Поэтому в следующей серии экспериментов магнитные свойства образцов были исследованы с помощью ЭПР-спектрометра.

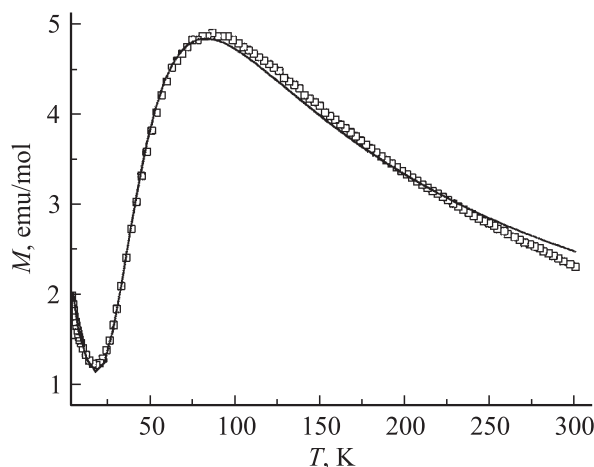


Рис. 2. Зависимость магнитного момента M от температуры T , измеренная в постоянном магнитном поле 1 кОе.

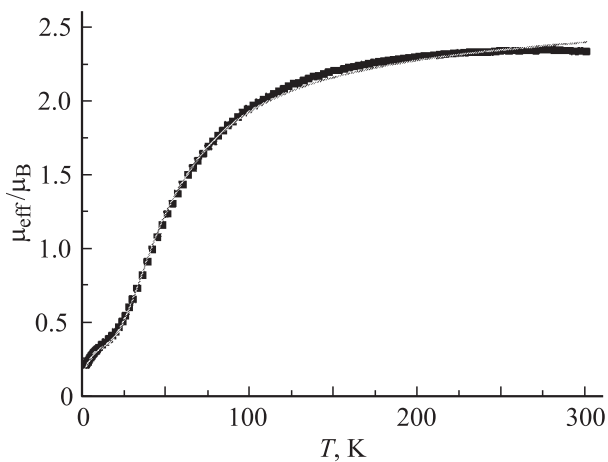


Рис. 3. Зависимость эффективного магнитного момента μ_{eff} от температуры в постоянном магнитном поле 1 кОе. Эффективный магнитный момент нормирован на величину магнетона Бора.

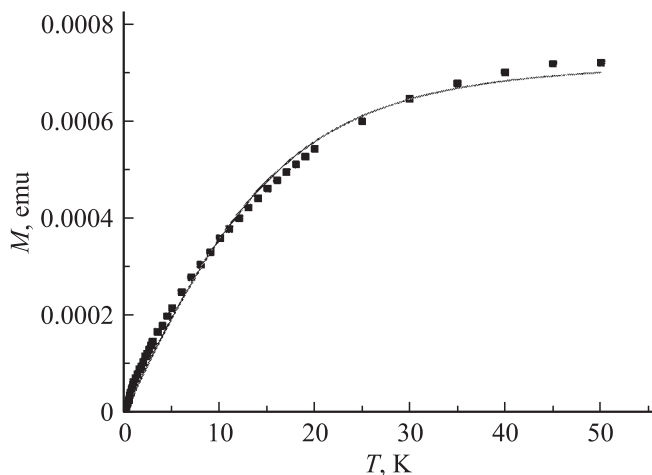


Рис. 4. Зависимость магнитного момента образца от величины постоянного магнитного поля H при $T = 2$ К. Сплошная линия — аппроксимация экспериментальной зависимости функцией Бриллюэна для спина $3/2$.

На рис. 5 приведены спектры ЭПР для трех различных температур. ЭПР-сигнал представляет собой суперпозицию двух линий A и B . Аппроксимация спектра линиями одного и того же типа во всем температурном диапазоне не дала положительных результатов. Поэтому для температурных диапазонов выше 25 К и ниже этой температуры были подобраны оптимальные типы линий ЭПР для аппроксимации спектров. При температурах 5–19 К спектры соответствуют двум линиям гауссовой формы с точностью 99%, что отвечает неоднородному механизму уширения обеих линий (рис. 5, *a*). При температуре 23 К спектр становится суперпозицией линий гауссовой и лоренцевой форм с различными центрами (рис. 5, *b*), а в интервале 25–280 К спектр представляет собой суперпозицию двух линий лоренцевой формы, что отвечает естественному однородному уширению линий (рис. 5, *c*). Обычно пару линий ЭПР, аналогичную наблюдаемой нами, принято приписывать порошковому спектру соединения. Таким образом, считается, что наличие анизотропии спектра ЭПР приводит к появлению двух линий, отвечающих ориентации магнитного поля вдоль и перпендикулярно молекулярной оси димера. Приведенные далее данные свидетельствуют о том, что в нашем случае эта интерпретация не соответствует действительности в исследуемом типе соединений, так как изменение формы линий ЭПР происходит при разных температурах.

При разложении спектров ЭПР на составляющие были получены температурные зависимости g -факторов (рис. 6), ширины линий ΔH (рис. 7) и площадей под кривыми поглощения (интегральные интенсивности) I_A и I_B (рис. 8) для каждой из линий. Максимум зависимости $g(T)$ приходится на ту область температур вблизи 25 К, где происходит смена механизма уширения линий спектра. В интервале температур 100–280 К g -фактор линии A близок к значению 2.03, по которо-

му обычно идентифицируют динитрозильные комплексы железа [1,2]. Температурные зависимости ширины линий (рис. 7) также характеризуются резким спадом при $T < 25$ К. Хотя температурные зависимости g -факторов обеих линий A и B оказываются идентичными, температурные зависимости $\Delta H(T)$ заметно различаются. Линии

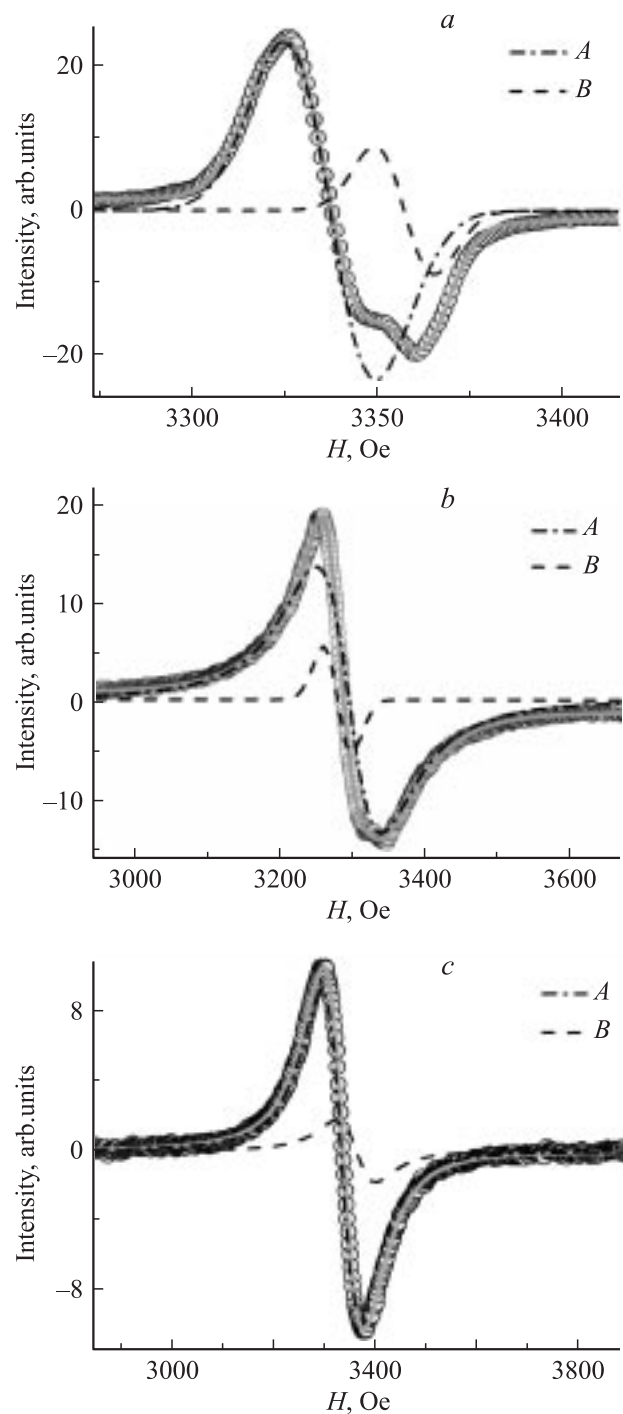


Рис. 5. Спектры ЭПР при температурах 15 (*a*), 23 (*b*) и 280 К (*c*). Точки — экспериментальные данные, сплошная линия — аппроксимация спектра: *a* — двумя гауссовыми линиями, *b* — гауссовой и лоренцевой линией, *c* — двумя лоренцевыми линиями при 280 К.

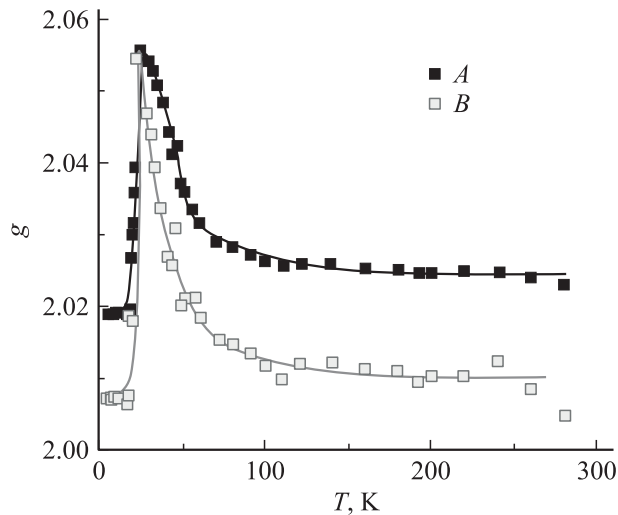


Рис. 6. Зависимости g -факторов линий ЭПР A и B от температуры.

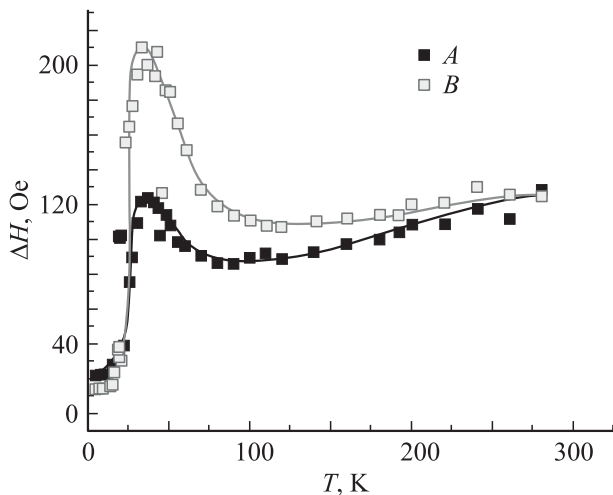


Рис. 7. Зависимости ширин ΔH линий ЭПР A и B от температуры.

имеют почти одинаковую ширину при низких и высоких температурах и различаются по этому параметру только в диапазоне температур 30–200 К. Это подтверждает сделанное выше предположение, что наблюдаемые линии соответствуют разным типом частиц.

В следующей серии опытов исследовалась зависимость интегральной интенсивности каждой из линий A и B от мощности микроволнового поля P . Обычно этот метод используют для разделения вкладов разных частиц в ЭПР-спектр их смеси [10]. Обнаружено, что при изменении мощности в диапазоне 10^{-6} – 10^{-1} Вт наблюдается перераспределение интенсивностей линий спектра. Важно отметить, что перераспределение интегральных интенсивностей вызвано не насыщением одной из линий спектра, а нелинейной зависимостью интенсивностей от мощности, которая варьировалась на пять порядков величины. Зависимости интегральных

интенсивностей линий A и B от квадратного корня из СВЧ-мощности P при 13 К были далеки от насыщения и имели разный наклон к горизонтальной оси (рис. 8). Следовательно, причиной наблюдаемого нами изменения формы линий при 25 К не является насыщение переходов микроволновым полем [10], а различие наклонов зависимостей $I_A(P)$ и $I_B(P)$ может быть обусловлено как разной концентрацией соответствующих частиц, так и различием времен спин-решеточной релаксации в них.

Из рис. 9 следует, что температурная зависимость магнитных восприимчивостей χ_A и χ_B , соответствующих линиям A и B , различна. Обе кривые имеют максимум, а при понижении температуры ниже 70 К наблюдается резкий спад магнитной восприимчивости на несколько порядков величины. В высокотемпературной области зависимости $\chi_A(T)$ и $\chi_B(T)$ сильно различаются. Если бы эти линии принадлежали спектру частиц одного и того же типа, можно было бы ожидать одинаковых различий по абсолютной величине во всем диапазоне температур. Таким образом, совокупность данных о различиях температурных зависимостей ширин линий, соответствующих магнитных восприимчивостей и времен релаксации для подсистем A и B свидетельствует о том, что этим подсистемам отвечают разные частицы.

Отметим, что суммирование зависимостей $\chi_A(T)$ и $\chi_B(T)$ приводит к получению зависимости магнитной восприимчивости всего образца от T . Эта зависимость практически совпадает с зависимостью, представленной на рис. 2, за исключением низкотемпературной области $5 < T < 15$ К. По данным ЭПР, в этой области не наблюдается роста χ с понижением температуры в противоположность данным СКВИД-магнитометрии. Это различие обусловлено тем, что СКВИД-магнитометром определяется значение магнитного момента образца M , а ЭПР-спектрометром измеряется динамическая маг-

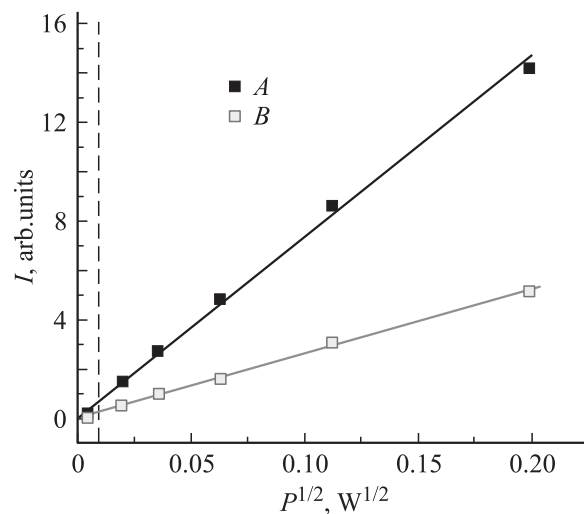


Рис. 8. Зависимость интегральных интенсивностей I_A и I_B линий A и B от микроволновой мощности P в резонаторе при $T = 13$ К. Штриховая линия показывает значение мощности, при котором получены температурные зависимости спектров ЭПР.

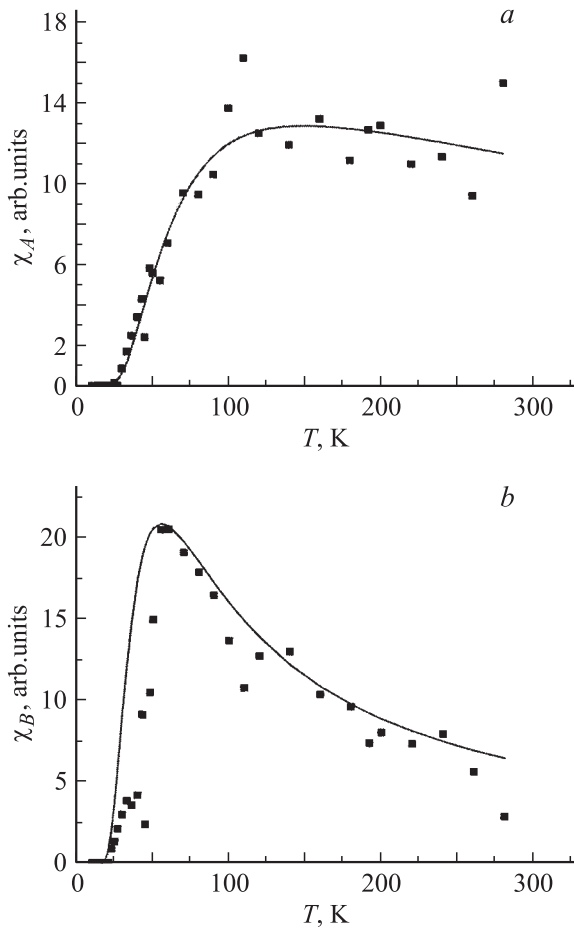


Рис. 9. Зависимости магнитных восприимчивостей χ_A (a) и χ_B (b), рассчитанных с помощью двойного интегрирования линий A и B, от температуры. Точками показаны экспериментальные данные, сплошная линия — аппроксимация функциями, описывающими температурные зависимости магнитной восприимчивости димеров со спинами 5/2 (a) и 1/2 (b) (подробнее см. в тексте).

нитная восприимчивость χ . При низких температурах эти величины не связаны между собой линейно, а подчиняются соотношению $\chi = dM/dH$.

4. Обсуждение

Из данных по исследованию температурной зависимости магнитной восприимчивости методом ЭПР (рис. 9) следует, что вклады в спектр дают два разных типа частиц, причем оба типа частиц не подчиняются закону Кюри и характеризуются зависимостями $\chi_A(T)$ и $\chi_B(T)$, свойственными димерам (рис. 9). Более пологая зависимость на рис. 9, a характерна для больших значений спинов, а более резкая зависимость на рис. 9, b типична для димеров с невысокими значениями S [11–13]. Это позволяет приписывать димерам с парой спинов 1/2 линию B, а димерам с парой спинов 5/2 — линию A. Таким образом, возможная интерпретация температурной

зависимости магнитного момента образца заключается в учете вкладов двух типов димеров. Для проверки адекватности такой интерпретации нами были использованы скорректированные сдвигом по температуре функции Ван-Флека для описания магнитной восприимчивости димеров с парами спинов 5/2 $f(T)$ и функции Блинн–Бауэрса для димеров с парой спинов 1/2 [13]

$$\chi = \frac{2N\mu_B^2 g^2}{3k(T-10)} \left[1 + \frac{1}{3} \exp\left(\frac{-2J}{k(T-10)}\right) \right]^{-1}. \quad (1)$$

На рис. 9, b показана аппроксимация температурной зависимости $\chi_A(T)$ формулой Блинн–Бауэрса, а на рис. 9, a — аппроксимация зависимости $\chi_B(T)$ формулой Ван-Флека. Оптимальный параметр обменного взаимодействия этой аппроксимации для димеров с парами спинов 1/2 имеет значение $J = -25.0 \text{ cm}^{-1}$, а для димеров с парами спинов 5/2 — значение $J = -42.4 \text{ cm}^{-1}$. Заметим, что выражение (1) было скорректировано сдвигом по температурной шкале на 10 К. Эта величина может характеризовать величину взаимодействия между димерами. Оценка отношения концентраций димеров с парой спинов 5/2 и димеров с парой спинов 1/2 из сопоставления интегральных интенсивностей линий ЭПР $N_A/N_B = I_A S_B(S_B + 1)/2I_B S_A(S_A + 1)$ приводит к значению 1 : 5. Таким образом, из данных ЭПР следует, что исследуемая система содержит димеры с парами спинов 1/2 и 5/2. На основании полученного экспериментального материала трудно ответить на вопрос о состоянии электронной оболочки иона железа в димере и причинах отклонения значений спина от типичных величин, свойственных ионам Fe^{+3} и Fe^{+2} . Возможно, главной причиной является обменное взаимодействие между ионами в димере. Отметим, что сверхтонкое расщепление спектра на ядрах азота, равное по порядку величины 600–800 Ое [14] (это в несколько раз превышает ширину линий в наших опытах), не наблюдается в наших экспериментах. Данный факт свидетельствует о том, что электронная спиновая плотность на ядрах азота невелика и не вносит вклада в спектры ЭПР.

Обсудим изменение формы линий при понижении температуры ниже 25 К. Поскольку насыщение спиновых уровней микроволновой мощностью не достигается в наших экспериментах (рис. 8), изменение формы линии не может быть обусловлено искажениями, вызванными накачкой СВЧ. Зависимости интегральной интенсивности линий от мощности (рис. 8) получены при температуре, меньшей температуры перехода 25 К. Об отсутствии насыщения свидетельствует и тот факт, что ниже 25 К наблюдается резкое сужение линий (рис. 7), а не их уширение, которое должно иметь место при насыщении микроволновой мощностью. Параметр, которым принято характеризовать форму линий — $Y'((3/2)H_{pp})/Y'_{\max}$, представляет собой отношение величины производной поглощения на ширине линии $(3/2)H_{pp}$ к амплитуде первой производной Y'_{\max} (H_{pp} — ширина линии „от пика до пика“) [10]. Величина этого параметра скачкообразно меняется для обеих

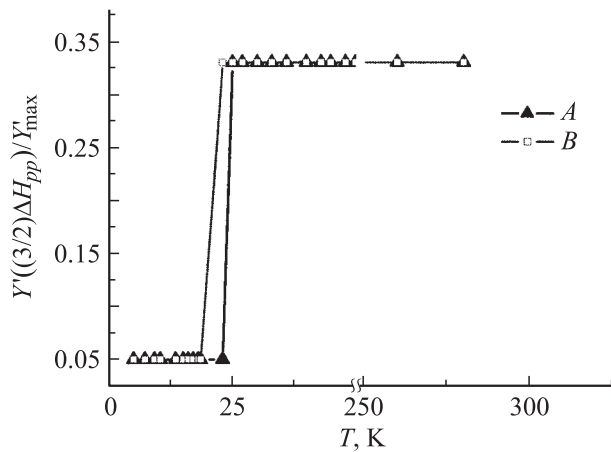


Рис. 10. Зависимости параметра $Y'((3/2)\Delta H_{pp})/Y'_{\max}$, характеризующего форму линии, от температуры для линий *A* и *B* в спектре ЭПР.

линий в окрестности 25 К от значения 0.33, идентифицирующего лоренцеву форму линий, до значения 0.05, характерного для гауссовых линий (рис. 10). Заметим, что температура, при которой это происходит, оказывается различной для линий *A* и *B*. Это подтверждает, что линии можно приписывать частицам разного типа, поскольку наблюдаемый нами переход в димерах не может быть так хорошо согласован по температуре с переходом в мономерах. Это соображение подкрепляет вывод, что мы имеем дело со смесью димеров разного типа. Вполне возможно, что эти димеры различаются лигандами и расстояниями между ионами железа.

В чем может заключаться физическая природа смены однородного уширения линий на неоднородное при понижении температуры? Вращательную подвижность частиц приходится исключить в твердом теле, перенос электронов между димерами также маловероятен. Следовательно, причины перехода димеров в новое состояние могут заключаться в изменении их внутренней электронной структуры. Известно, например, что состояния смешанной валентности осуществляются в димерах путем обобществления электрона между парой ионов железа [3,4]. Такое состояние реализуется путем термоактивированных перескоков электрона с одного фрагмента димера на другой. Понижение температуры приводит к тому, что энергия электрона оказывается недостаточной для преодоления потенциального барьера кулоновского происхождения. В этом случае электрон локализуется на одном из фрагментов димера, т. е. время его пребывания на одном из фрагментов превышает время измерения. Другими словами, частота обмена должна быть ниже частоты микроволнового поля ЭПР-спектрометра. Переход подобного рода приводит к понижению симметрии димера и делает неэквивалентными его ориентации по отношению к внешнему магнитному полю. Поэтому в зависимости от ориентации димера в смеси хаотически ориентированных микрокристаллов резонансное поле может принимать различные значения.

Это, по-видимому, и приводит в наших экспериментах к неоднородному уширению линий ЭПР и превращению их формы в гауссову при низких температурах. На основании полученных нами данных мы не можем сказать, как распределена спиновая плотность внутри димера. Вполне возможно, что часть ее локализована на атомах кислорода или других элементах димера. Проведенные выше оценки значений спинов относятся к симметричным димерам.

Обсудим температурные зависимости и значения ширины линий ΔH в наших экспериментах. Согласно Андерсону и Вейссу [15], сужение линий ЭПР по сравнению с парамагнитной солью, вызванное обменным взаимодействием H_e , определяется соотношением

$$\Delta H = \frac{(10/3)\Delta H_p^2 + \Delta H_H^2}{H_e}, \quad T > T_c,$$

где ΔH_p — диполь-дипольное взаимодействие между спинами димера, а ΔH_H — вклад релаксационных процессов в ширину линии, H_e — энергия обмена, выраженная в единицах поля. Чтобы установить, каким фактором определяется ширина линий при температурах, близких к комнатной, вычислим ширину линии ΔH , принимая $\Delta H_H = 0$. В результате, пользуясь выражениями для $\Delta H_p^2 = 5.1(g\mu_B n)^2 S(S+1)$ и $H_e = 2.83 J g\mu_B (S(S+1))^{1/2}$ из [10], а также принимая во внимание расстояние между ионами железа 4 Å и температуру перехода $T_c = 25$ К, подставляя значения обменного интеграла $J = -25.0$ и -42.4 cm^{-1} , полученные нами при аппроксимации температурных зависимостей интегральных интенсивностей линий ЭПР (рис. 9), найдем $\Delta H = 10$ и 5 Ое для димеров *A* и *B* соответственно. Это значение на порядок меньше ширины линии, наблюдаемой при комнатной температуре. Следовательно, пренебрегать величиной ΔH_H нельзя, поскольку именно она вносит главный вклад в ширину линий при комнатной температуре, т. е. уширение линии вызвано не обменным или диполь-дипольным взаимодействием, а процессами спиновой релаксации. Если учесть, что в приближении однофононного рассеяния спина $\Delta H \sim 1/\tau \sim T$, становится понятным, что сужение линий при охлаждении образца от 300 до 75 К обусловлено увеличением времени спин-решеточной релаксации τ (рис. 7). Дальнейший рост и спад ΔH , очевидно, связан с увеличением вклада конкурирующих друг с другом диполь-дипольного и обменного механизмов уширения. Сначала (до магнитного перехода в димерах) главную роль играет диполь-дипольное взаимодействие. Оно может приводить только к уширению линий. Когда температура достигает 25 К, резкое уменьшение ΔH становится возможным благодаря влиянию обменного взаимодействия.

Немонотонная зависимость магнитного момента образца M и его рост при понижении температуры ниже 10 К (рис. 2) могут быть объяснены тем, что помимо димеров с парами спинов 1/2 и 5/2 дополнительный вклад в магнитные свойства смеси вносят парамагнитные частицы, магнитный момент которых

растет с понижением температуры в противоположность димерам. Согласно оценкам, приведенным выше, при $T = 2$ К вклад димеров обоих типов становится исчезающе малым. При понижении температуры полный спин димеров уменьшается из-за обменного взаимодействия антиферромагнитного типа между ними. Этим объясняется спад магнитной восприимчивости при температурах ниже 75 К. С дальнейшим понижением температуры все большее число димеров имеют спаренные спины, находясь при этом в основном состоянии со спином комплекса, равным нулю, характерным для тетраэдрического окружения [12]. Поэтому для описания зависимости $M(T)$ требуется учет третьего типа частиц, обеспечивающих рост M с понижением температуры при $T < 10$ К. Таким образом, экспериментальная зависимость $M(T)$ может быть описана суммой трех слагаемых: первое и второе слагаемые представляют собой выражение Блيني–Бауэrsa для магнитной восприимчивости димера с двумя спинами 1/2 и выражение Ван-Флека $f(T)$ для димера со спинами 5/2 соответственно. Третье слагаемое учитывает наличие парамагнитных частиц со спином 3/2 (соотношение Кюри–Вейсса)

$$M/H = \frac{2\mu_B^2 g^2}{3kT} \left[1 + \frac{1}{3} \exp\left(\frac{-2J}{kT}\right) \right]^{-1} (1 - p - q) + qf(T) + \frac{C}{T - \theta} p, \quad (2)$$

где μ_B — магнетон Бора; g — g -фактор; k — постоянная Больцмана; T — температура; J — обменный интеграл; p — доля парамагнитных частиц со спином 3/2 в образце; q — доля димеров со спином 5/2 в образце; C — постоянная Кюри, θ — постоянная Вейсса. Аппроксимация зависимости $M(T)$ выражением (2) для значения $g = 2.0$, полученного из спектров ЭПР (рис. 5), возможна при условии, если известно соотношение концентраций трех типов частиц в образце. Подобная интерпретация уже была использована ранее в [16] для объяснения зависимости магнитной восприимчивости от температуры для биядерного НКЖ, подобного тому, который был исследован в данной работе.

Поскольку, как показано выше, вклад димеров в магнитный момент образца при $T = 2$ К становится мал по сравнению со вкладом дополнительных парамагнитных частиц, зависимость магнитного момента образца от магнитного поля (рис. 4) должна характеризовать в основном эти частицы. Аппроксимация этой зависимости функцией Бриллюэна позволила определить значение спина 3/2 (рис. 4). Отсутствие вклада этих частиц в ЭПР-спектры может быть связано с большой шириной соответствующей линии и амплитудой, сравнимой с шумом.

При температурах, близких к комнатной, вкладом парамагнитных частиц, напротив, можно пренебречь. Поэтому полученное нами значение эффективного магнитного момента 2.35 можно объяснить усреднением с весовыми множителями 5/6 и 1/6 соответственно.

5. Выводы

Таким образом, биядерные нитрозильные комплексы исследуемого соединения $\text{Fe}_2(\text{SC}_3\text{H}_5\text{N}_2)_2(\text{NO})_4$ содержат два типа димеров, различающихся значением в парах спинов 1/2 и 5/2, а также дополнительные парамагнитные частицы со спином 3/2. В обоих типах димеров при понижении температуры ниже 25 К наблюдается скачкообразный переход в новое состояние, который сопровождается сменой однородного уширения спектров ЭПР на неоднородное, резким сужением линий спектра, а также уменьшением g -факторов. Этот переход, вероятно, вызван тем, что частота обмена оказывается ниже частоты микроволнового поля спектрометра. Поэтому различно ориентированные димеры в порошковой смеси оказываются в разных условиях для возбуждения в них ЭПР, что приводит к неоднородному уширению линий спектра.

Авторы благодарят А.В. Куликова и Н.С. Ованесяна за полезные замечания и участие в обсуждении работы.

Список литературы

- [1] А.Ф. Ванин, Р.М. Набалдян. *Биофизика* **10**, 167 (1965).
- [2] А.Ф. Ванин, Л.А. Блюменфельд, А.Г. Четвериков. *Биофизика* **12**, 829 (1967).
- [3] X.Q. Ding, E.L. Bominaar, E. Bill, H. Winkler, A.X. Trautwein, S. Druke, Ph. Chaudhuri, K. Wieghardt. *Hyperfine Interaction* **53**, 311 (1990).
- [4] P.G. Debrunner. *Hyperfine Interaction* **53**, 21 (1990).
- [5] L. Cianchi, F. Del Giallo, M. Lantieri, P. Moretti. *Phys. Rev. B* **69**, 014418 (2004).
- [6] Y. Shapira, M.T. Liu, S. Foner, R.J. Howard, W.H. Armstrong. *Phys. Rev. B* **63**, 094422 (2001).
- [7] Y. Shapira, M.T. Liu, S. Foner, C.E. Dube, P.J. Bonitatebus. *Phys. Rev. B* **59**, 1046 (1999).
- [8] R. Schenker, M.N. Leuenberger, G. Chaboussant, D. Loss, H.U. Gudel. *Phys. Rev. B* **72**, 184403 (2005).
- [9] Н.А. Санина, Т.Н. Руднева, С.М. Алдошин, А.Н. Чехлов, Р.Б. Моргунов, Е.В. Курганова, Н.С. Ованесян. *Изв. РАН. Сер. хим.* **1**, 1 (2007).
- [10] Ch.P. Poole, jr. *Electron spin resonance. A comprehensive treatise on experimental techniques*. Interscience, N.Y. (1967). [Ч. Пул. *Техника ЭПР-спектроскопии* / Пер. с англ. под ред. Л.Л. Декабруна. Мир, М. (1970) 560 с.].
- [11] A. Lascialfari, F. Tabak, G.L. Abbati, F. Borsa, M. Corty, D. Gatteschi. *J. Appl. Phys.* **85**, 4539 (1999).
- [12] Б.С. Цукерблат, М.И. Белинский. *Магнетохимия и радиоспектроскопия обменных кластеров*. Штиинца, Кишинев (1983). 280 с.
- [13] B. Bleany, K.D. Bowers. *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A 214**, 451 (1952).
- [14] D. Cuenzburger, E.M. Saitovitch. *Phys. Rev. B* **24**, 2368 (1981).
- [15] P.W. Anderson, P.R. Weiss. *Rev. Mod. Phys.* **25**, 269 (1953).
- [16] N.A. Sanina, S.M. Aldoshin, T.N. Rudneva, N.I. Golovina, G.V. Shilov, Y.M. Shulga, N.S. Ovanesyana, V.N. Ikorskiy, V.I. Ovcharenko. *J. Mol. Struct.* **752**, 110 (2005).