

Магнитный резонанс в монокристаллах молекулярного ферримагнетика $\{\text{Cr}(\text{CN})_6\}\{\text{Mn}(\text{S})\text{-}pn\text{H}\text{-(H}_2\text{O)}\}\cdot\text{H}_2\text{O}$

© И.В. Блохин, А.С. Маркосян*, Р.Б. Моргунов, К. Inoue**, У. Tanimoto**, У. Yoshida**

Институт физики твердого тела Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

* Московский государственный институт им. М.В. Ломоносова,
119899 Москва, Россия

** Institute for Molecular Sciences, Okazaki, Japan

E-mail: blokhin@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 22 февраля 2005 г.)

В ромбических хиральных молекулярных кристаллах $\{\text{Cr}(\text{CN})_6\}\{\text{Mn}(\text{S})\text{-}pn\text{H}\text{-(H}_2\text{O)}\}\cdot\text{H}_2\text{O}$ исследовано изменение спектров магнитного резонанса при переходе из парамагнитного в ферримагнитное состояние. Зависимость ширины линии ЭПР от температуры в окрестности точки перехода $T_C = 38$ К свидетельствует о двумерном характере упорядочения спинов. Обнаружено обменное сужение линии спинового резонанса при $T > T_C$. Ферримагнитная фаза обладает осью легкой намагниченности, совпадающей с кристаллографической осью a .

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 04-02-17576), Государственной программы РАН „Спинтроника“ и Фонда содействия отечественной науке.

1. Введение

Использование гексацианометаллатных комплексов $(\text{M}(\text{CN})_6)^{3-}$, где М — переходный металл) для синтеза новых молекулярных магнетиков привело к значительным успехам в получении высоких температур магнитного упорядочения и обнаружению фотомагнитного эффекта [1]. Упомянутые комплексы являются молекулярными предшественниками, способными „встраиваться“ в различные соединения и регулировать количество и эффективность каналов обмена между соседними спинами. Это позволяет поднять температуры магнитного упорядочения до комнатной температуры [2,3] и получить мономолекулярные магниты со спином до 27/2 [4,5]. Высокая симметрия комплексов $\text{M}(\text{CN})_6$ делает предсказуемыми их магнитные свойства в кристаллах, а сочетаемость с различными типами металлов позволяет варьировать симметрию и перекрытие электронных оболочек. Большинство соединений такого рода характеризуется трехмерным (3D) магнитным упорядочением. Вместе с тем представляют интерес кристаллы, структурные особенности которых способны привести к магнетизму более низкой размерности, а также геликоидальному упорядочению спинов.

В [6] сообщалось о синтезе нового молекулярного кристалла $\{\text{Cr}(\text{CN})_6\}\{\text{Mn}(\text{S})\text{-}pn\text{H}\text{-(H}_2\text{O)}\}\cdot\text{H}_2\text{O}$ с температурой магнитного фазового перехода $T_C = 38$ К (ромбическая кристаллическая структура $P2_12_12_1$ с параметрами решетки $a = 7.6280(17)$, $b = 14.510(3)$, $c = 14.935(3)$ Å). Прозрачные кристаллы зеленоватого оттенка и игольчатой формы получили название green needle (GN). Атомная структура кристаллов GN приведена на рис. 1, *a*. Отдельные молекулы соединены в квазидвумерные волнообразные слои, параллельные плоскости ab . Внутри слоя чередующиеся парамагнит-

ные ионы Cr^{3+} и Mn^{2+} связаны между собой ковалентными связями через -CN- группы и образуют слегка искаженную квадратную решетку (рис. 1, *b*). Между слоями имеется взаимодействие Ван-дер-Ваальса. Локальное окружение ионов Cr^{3+} состоит из шести атомов углерода, занимающих углы октаэдра. Ионы Mn^{2+} также имеют шесть ближайших соседей, пять из которых — атомы азота, а шестой — атом кислорода. Кроме того, длинная ось N5-N6 координационного октаэдра при перемещении вдоль оси c испытывает вращение вокруг нее. Иными словами, в структуре имеется хиральность для позиций ионов Mn^{2+} и отсутствует центр инверсии. Наличие хиральности приводит к круговому вращению плоскости поляризации света и асимметрии фарадеевского вращения, зависящего от индукции внешнего постоянного магнитного поля [6]. Особенности магнитного упорядочения молекулярного соединения кристалла GN еще не изучены. В частности, неясно влияние хиральности на формирование магнитной структуры этого соединения. Эти особенности делают весьма привлекательным исследование кристаллов GN в связи с развитием техники магнитного резонанса в хиральных ферритах (chiro-FMR) (см., например, обзор [7]).

Цель настоящей работы заключается в определении типа магнитного упорядочения, исследовании значений и направления поля анизотропии в магнитоупорядоченном состоянии, а также в обнаружении таких особенностей магнитных свойств кристаллов GN, которые обусловлены квазидвумерностью их структуры.

Следует также отметить, что соединение $\{\text{Cr}(\text{CN})_6\}\{\text{Mn}(\text{S})\text{-}pn\text{H}\text{-(H}_2\text{O)}\}\cdot\text{H}_2\text{O}$ может быть синтезировано в зависимости от условий приготовления в трех различных ромбических модификациях, имеющих ту же пространственную группу $P2_12_12_1$, что и GN, и хиральность на позициях Mn^{2+} : собственно GN,

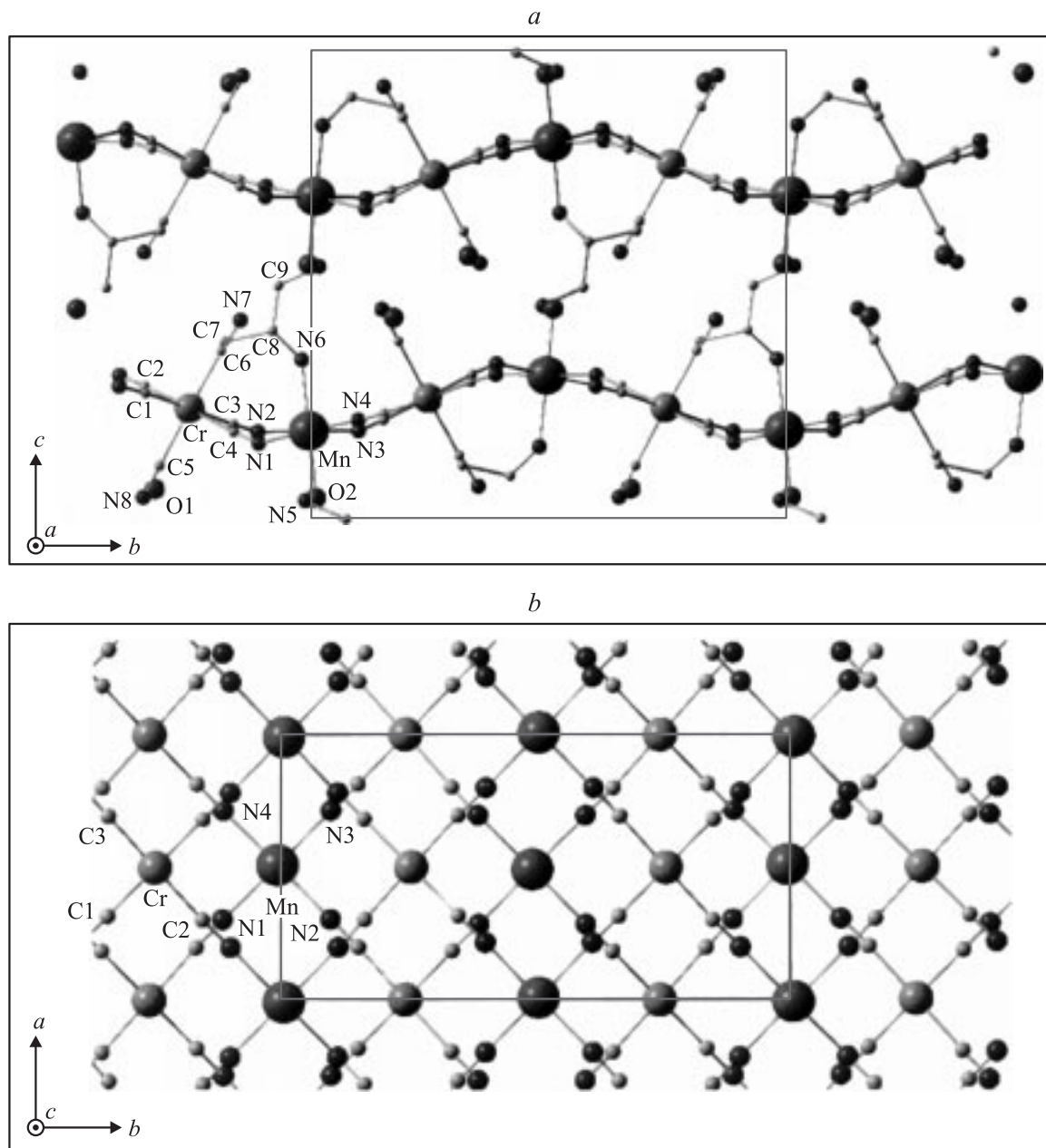


Рис. 1. Атомная структура кристаллов GN: *a* — вид вдоль оси *a*, *b* — вид вдоль оси *c*.

фаза I, фаза II с той же химической формулой, что и GN, и дегидратированное соединение $[\{\text{Cr}(\text{CN})_6\}\{\text{Mn}(\text{S})\text{-}pn\text{H}(\text{H}_2\text{O})\}]$, фаза III [6]. В настоящей работе речь идет исключительно о фазе I.

2. Методика

Кристаллы имели форму прямоугольных пластинок размером $\sim 0.1 \times 0.3 \times 2$ mm. В экспериментах использовались спектрометры ЭПР *X*-диапазона (~ 9.5 GHz) и *Q*-диапазона (~ 32 GHz) Bruker ESP300E и E500 с прямоугольными резонаторами типа H_{102} , частотами модуляции 1.56–100 kHz и диапазоном развертки по-

стоянного магнитного поля $B_0 = 0\text{--}1.5$ T. Кристаллы помещались в пучность магнитной составляющей микроволнового поля. Добротность резонатора в процессе измерений контролировалась. Измеряемый сигнал ЭПР был пропорционален первой производной мнимой части магнитной восприимчивости кристалла $d\chi/dH$. Температура варьировалась в диапазоне 3.1–300 K. Исследуемый образец запаивался в кварцевой ампуле, наполненной аргоном. В качестве калибровочного образца использовались монокристаллы $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, выдержанные в атмосфере, насыщенной водяными парами. Магнитная восприимчивость калибровочного образца, подсчитанная двукратным интегрированием его спектра

ЭПР, была нормирована на величину χ , полученную с помощью СКВИД магнетометра. Это позволяло при $T < 20$ К скорректировать отклонения зависимости $\chi(T)$ в $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ от чисто парамагнитного поведения и учесть эти поправки при получении температурных зависимостей сигнала ЭПР для исследуемых кристаллов GN.

3. Экспериментальные результаты

При температуре $T = 290$ К в спектре ЭПР X -диапазона наблюдается одиночная линия, форма которой является лоренцевой с точностью 99% при всех ориентациях постоянного магнитного поля спектрометра \mathbf{H}_0 по отношению к кристаллу (рис. 2, *a*). Для сравнения на том же рисунке показана более широкая линия в спектре соли $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CN})_6$, из которой был синтезирован кристалл. Полуширина сигнала ЭПР (от максимума до минимума) составляет $\Delta H_{pp}^{\text{GN}} = 25$ Ое при \mathbf{H}_0 , параллельном оси a , и обладает очень слабой анизотропией при вращении вектора \mathbf{H}_0 в плоскости (ab) . При вращении же \mathbf{H}_0 в плоскости (ac) полуширина существенно анизотропна (рис. 2, *b*). Резонансные поля при вращении в любых плоскостях изменяются не более чем на 2 Ое.

Понижение температуры ниже 40 К вызывает значительное усложнение спектра (рис. 3): 1) возрастает его интегральная интенсивность в диапазоне от 40 до 10 К на ~ 2 –3 порядка величины; 2) вокруг центрального максимума появляются дополнительные линии, меньшие по амплитуде; 3) резонансное поле наиболее интенсивной центральной линии в спектре резко смещается в сторону больших значений при ориентации постоянного магнитного поля \mathbf{H}_0 вдоль оси b , и уходит в сторону меньших полей при $\mathbf{H}_0 \parallel a$ (рис. 4, *a*). Вращение кристалла, при котором \mathbf{H}_0 оставалось в плоскости (ab) , обнаружило существенную анизотропию резонансного магнитного поля H_{res} , определяемого по положению наиболее интенсивной линии в спектре при $T < 12$ К (рис. 4, *b*). При этом в широком диапазоне углов θ между направлением \mathbf{H}_0 и осью a значение H_{res} оставалось практически постоянным. Сильное увеличение H_{res} наблюдалось лишь при отклонении \mathbf{H}_0 от направления a на угол более 45° .

Магнитная восприимчивость кристалла χ_{GN} определялась двойным интегрированием спектра и сравнением с восприимчивостью эталонного образца χ_{GN} во всем диапазоне температур. На рис. 5 представлена зависимость обратной магнитной восприимчивости χ_{GN}^{-1} от температуры вдоль кристаллографической оси a , нормированная на ее значение при $T = 300$ К. В этих координатах температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости парамагнетика является прямой линией: $\chi_p^{-1} = T/C$ (C — константа Кюри), и по отклонению экспериментальных точек от этой прямой можно судить о знаках обменных взаимодействий, а также определить критическую температуру и тип магнитного упорядоче-

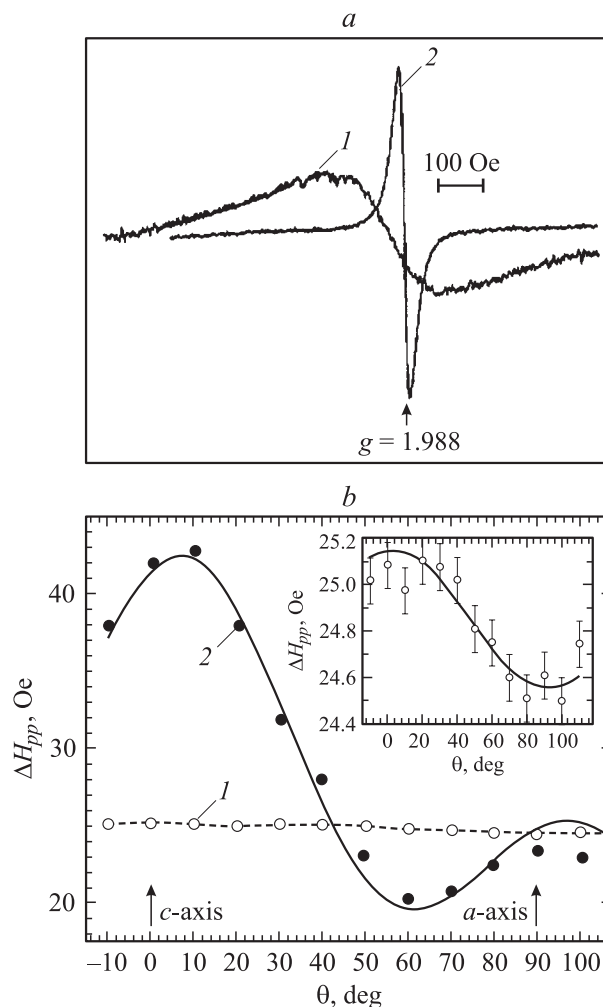


Рис. 2. Спектры ЭПР монокристалла GN и парамагнитной соли $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CN})_6$, из которой были синтезированы кристаллы GN при 293 К (*a*). Угловая зависимость ширины линии ΔH_{pp} при вращении постоянного магнитного поля спектрометра в плоскости (ac) при 293 К. Сплошная линия — аппроксимация экспериментальных точек зависимостью $\Delta H_{pp}^{\text{GN}} = \alpha + \beta(1 - 3 \cos^2 \theta)^2$. На врезке показана угловая зависимость ширины линии ΔH_{pp} при вращении постоянного магнитного поля спектрометра в плоскости (ab) . Сплошная линия — аппроксимация экспериментальных точек зависимостью $\Delta H_{pp} = \alpha + \beta \cos^2 \theta$ (*b*).

ния. При температурах 300–80 К зависимость $\chi_{\text{GN}}^{-1}(T)$ для кристаллов GN с хорошей точностью представляет собой прямую линию, характерную для антиферроферримангнетика. При $T < 80$ К экспериментальные точки начинают резко отклоняться от этой прямой, и в окрестности $T \sim 40$ К наблюдается резкое уменьшение χ_{GN}^{-1} приблизительно на 2 порядка величины. Дальнейшее понижение температуры ниже 40 К приводит лишь к слабому уменьшению величины χ_{GN}^{-1} . Наблюдаемая зависимость $\chi_{\text{GN}}^{-1}(T)$ свидетельствует о ферримангнитном характере магнитного упорядочения в кристаллах GN. Для сравнения на рис. 5 представлена температурная за-

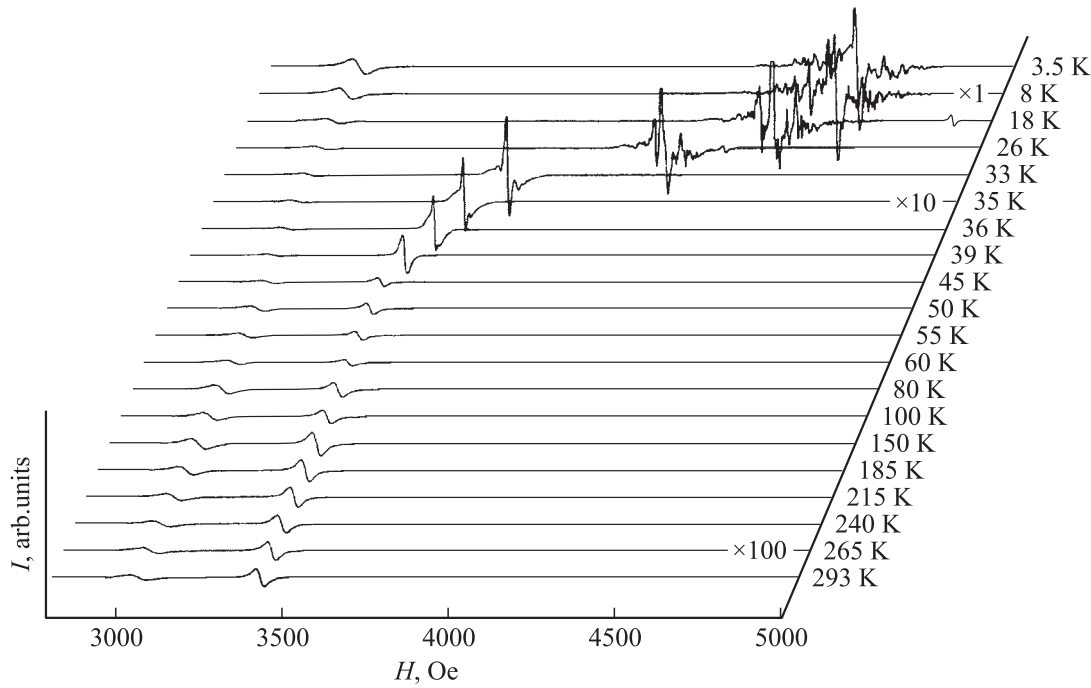


Рис. 3. Зависимость спектра ЭПР монокристалла GN от температуры. Крайняя левая линия в спектре — сигнал от калибровочного монокристалла $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Правая линия в спектре — сигнал от образца GN. Постоянное магнитное поле направлено вдоль оси b .

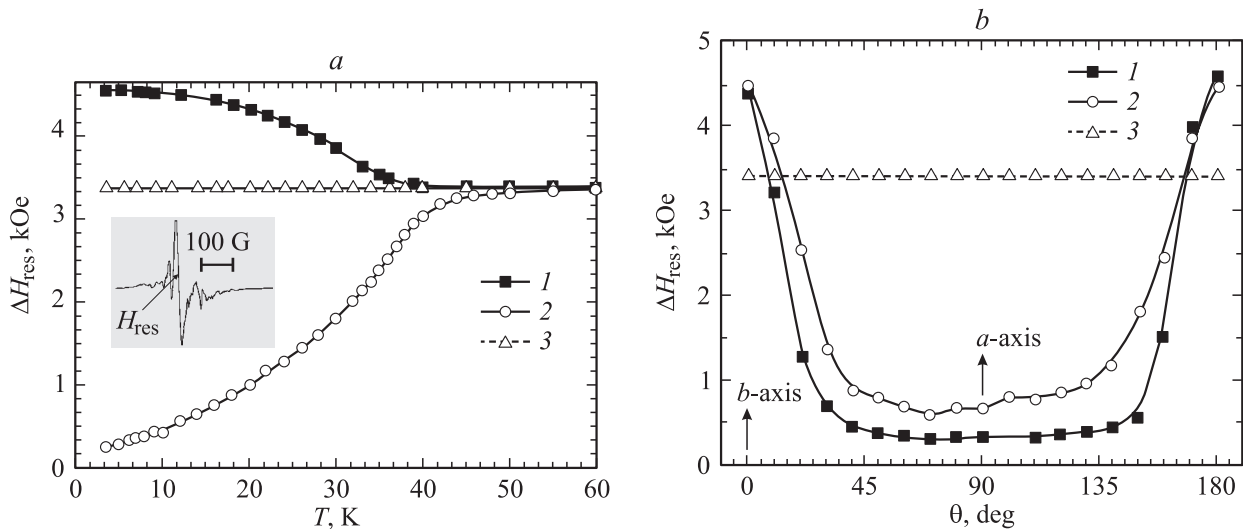


Рис. 4. a — температурная зависимость резонансного поля H_{res} : 1 — кристалл GN, $\mathbf{H}_0 \parallel b$; 2 — кристалл GN, $\mathbf{H}_0 \parallel a$; 3 — порошок $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CN})_6$. При $T < 40$ K резонансное поле определялось для самой интенсивной линии в центре спектра (см. врезку). b — зависимость резонансного поля H_{res} для сигнала ЭПР кристалла GN от угла между направлением постоянного магнитного поля \mathbf{H}_0 и осью b при вращении магнитного поля в плоскости (ab): 1 — $T = 3.3$, 2 — 12 и 3 — 293 K.

висимость обратной восприимчивости соли $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CN})_6$, демонстрирующей типичный парамагнитный ход вплоть до температуры 3.1 K.

Измерение зависимости χ_{GN} от температуры при разных ориентациях образца по отношению к \mathbf{H}_0 показало, что для направлений поля вдоль b и c величина $\chi_{\text{GN}}(T)$ монотонно возрастает при $T < 38$ K, в то время как для направления a наблюдается сначала рост, а затем резкий

спад величины χ_{GN} , нормированной на ее значение при комнатной температуре χ_{RT} (рис. 6, a). Изменение частоты и амплитуды модуляции приблизительно на 2 порядка величины не влияло на вид спектра и температурную зависимость χ в пределах точности эксперимента. Это свидетельствует о том, что в используемом магнитном поле $H_0 \sim 3.5$ kOe намагниченность кристаллов была в насыщении.

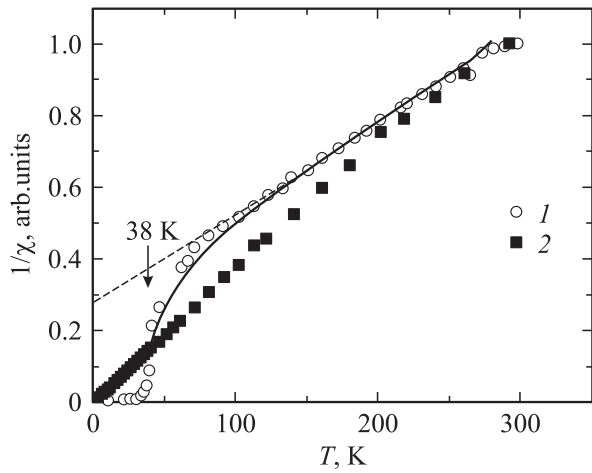


Рис. 5. Зависимость обратной магнитной восприимчивости χ^{-1} монокристаллов GN вдоль оси a (1) и парамагнитной соли $K_3Cr(CN)_6$, из которой были синтезированы кристаллы GN (2), от температуры T .

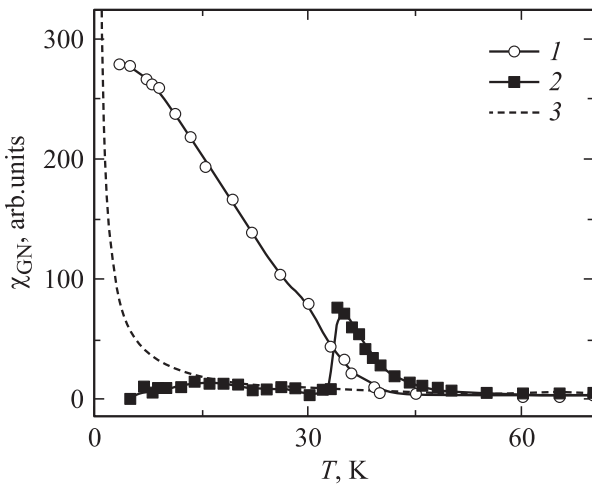


Рис. 6. Температурная зависимость магнитной восприимчивости χ кристаллов GN: 1 — постоянное магнитное поле направлено вдоль оси b , 2 — постоянное магнитное поле направлено вдоль оси a . Восприимчивость нормирована на ее значение при $T = 293$ K. Для сравнения показан также закон Кюри для ионов со спином $5/2$ (кривая 3).

Поскольку в магнитоупорядоченном состоянии зависимость резонансной частоты ν от магнитного поля H_0 должна быть иной по сравнению с той же зависимостью в парамагнитной фазе, значение ν было измерено в спектрометрах X- и Q-диапазонов (рис. 7). Значение резонансной частоты, скорректированное с учетом поля размагничивания для плоской прямоугольной пластинки, определяемого по формулам Киттеля [8], приводило к пренебрежимо малой поправке. Установлено, что в парамагнитной фазе при $T > 38$ K прямая, проведенная через полученные экспериментальные точки $\nu(H_0)$, проходит через нуль, в то время как при 3.1 K

эта прямая отсекает на горизонтальной оси отрезок длиной 2000 Oe. Поскольку используемое магнитное поле спектрометра приводило к насыщению намагниченности, т.е. превосходило поле анизотропии, отрезок, отсекаемый на оси, характеризует удвоенное поле анизотропии $H_a \sim 1000$ Oe. Определяя таким способом зависимость поля анизотропии от угла между осью b и направлением постоянного магнитного поля, лежащего в плоскости bc (рис. 8), можно было убедиться, что поля анизотропии вдоль осей b и c различаются. Из этих данных следует, что ось b является труднейшей осью намагничивания.

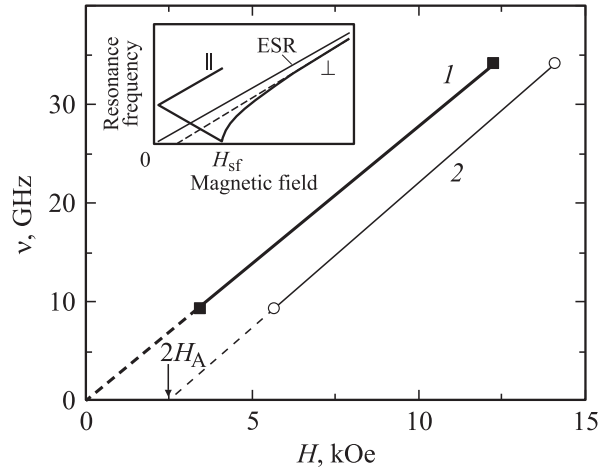


Рис. 7. Значения резонансной частоты ν , скорректированные с учетом поля размагничивания, и соответствующие значения резонансного магнитного поля H_{res} при $T = 293$ (1) и 3.1 K (2). Отрезок, отсекаемый прямой на оси H , равен удвоенному полю анизотропии $2H_a$. На врезке показаны схематические зависимости резонансных частот от резонансного поля для типичного ферромагнетика при параллельной и перпендикулярной ориентациях постоянного магнитного поля по отношению к главной оси намагничивания [12].

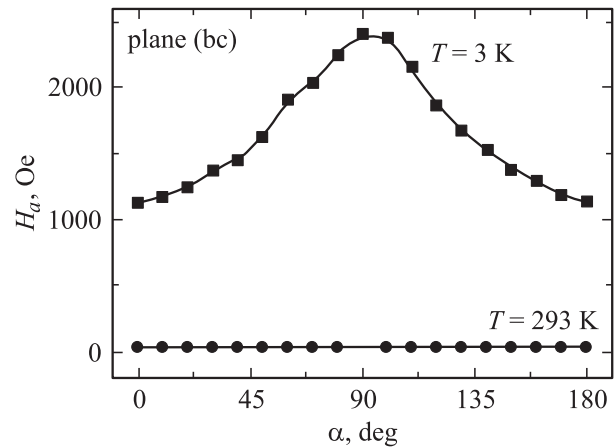


Рис. 8. Зависимость поля анизотропии H_a , определяемого как показано на рис. 7 от угла между постоянным магнитным полем H_0 и направлением оси b при вращении кристалла GN в плоскости bc при $T = 3.1$ K.

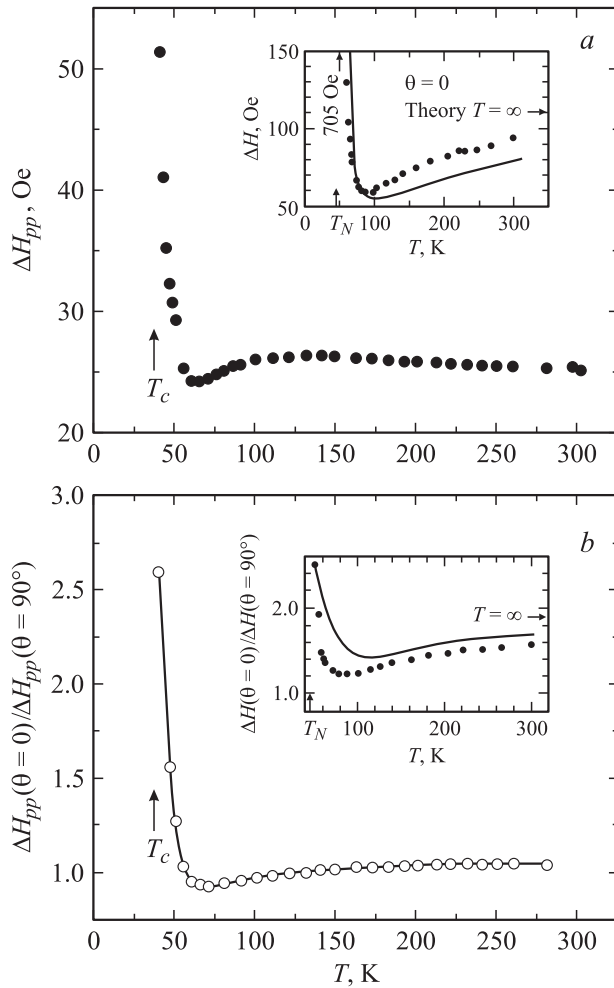


Рис. 9. *a* — зависимость полуширины линии ΔH_{pp} сигнала ЭПР кристаллов GN от температуры при $T > T_C = 38$ К. Постоянное магнитное поле направлено вдоль легкой оси намагничивания *a*. На врезке для сравнения показана температурная зависимость полуширины линии ЭПР в двумерном одноосном антиферромагнетике K_2MnF_4 с легкой осью намагничивания (данные работы [11]). *b* — температурная зависимость отношения полуширины линии ЭПР кристаллов GN вдоль легкой оси намагничивания $\Delta H_{pp}(\theta = 0^\circ)$ к полуширине в поперечной ориентации $\Delta H_{pp}(\theta = 90^\circ)$. На врезке представлена аналогичная зависимость для кристаллов K_2MnF_4 [11].

Зависимость ширины резонансной линии ΔH_{pp} от температуры несет информацию о механизмах релаксации и уширения ЭПР спектра (рис. 9, *a*). Плавное увеличение ΔH_{pp} в диапазоне 300–110 К сменялось уменьшением величины ΔH_{pp} , а затем после достижения минимума при $T = 60$ К наблюдалось резкое увеличение ширины линии вплоть до температуры магнитного перехода. Отношение ширины линии $\Delta H_{pp}(\theta = 0^\circ)$ при ориентации постоянного магнитного поля вдоль оси *a* к ширине линии $\Delta H_{pp}(\theta = 90^\circ)$ при ориентации кристалла вдоль оси *b* также характеризовалось наличием минимума и резким возрастанием при приближении температуры к T_C (рис. 9, *b*).

4. Обсуждение

Поскольку в кристаллах GN имеется два типа чередующихся парамагнитных ионов Cr^{3+} и Mn^{2+} с разным значением спина, экспериментальная зависимость обратной магнитной восприимчивости выше критической температуры описывалась с помощью модели двухподрешеточного ферримагнетика по формуле [9]

$$\chi_{ferri} = \frac{(C_1 + C_2)T + 2\sqrt{C_1 C_2 T_C}}{T^2 - T_C^2}, \quad (1)$$

где C_1 и C_2 — константы Кюри подрешеток Cr^{3+} и Mn^{2+} соответственно. Из рис. 5 видно, что расчетная кривая, показанная сплошной линией, с хорошей точностью следует за экспериментальными точками при $T > T_C$, где $T_C = 38 \pm 2$ К — критическая температура перехода кристалла GN в ферримагнитное состояние. Из этой зависимости следует также, что внутривидовые $Mn-Mn$ и $Cr-Cr$ взаимодействия в кристалле GN являются положительными, а сами подрешетки связаны друг с другом слабым отрицательным обменным взаимодействием (с константой взаимодействия $\lambda_{MnCr} \approx -0.62 \pm 0.3$ emu/mol.).

Отметим, что ширина резонансной линии кристаллов GN в парамагнитной фазе существенно меньше $\Delta H_{pp}^s = 265$ Oe — ширины сигнала ЭПР соли $K_3Cr(CN)_6$, из которой они были синтезированы. Поскольку исходная соль является парамагнитной вплоть до $T = 3.1$ К (рис. 5), можно предполагать, что причиной сужения сигнала ЭПР кристаллов GN является обменное взаимодействие между ионами, которое усредняет флуктуации локального МП на парамагнитном центре, обусловленные диполь-дипольным взаимодействием и/или другими релаксационными процессами. В соответствии с работой Андерсона и Вейсса [10] ширина резонансной линии ЭПР при наличии обменного взаимодействия определяется выражением

$$\Delta H_{pp}^{GN} = \frac{(10/3)\Delta H_p^2 + \Delta H_H^2}{H_e} (T > T_C), \quad (2)$$

где H_e — „обменное“ магнитное поле (энергия обменного взаимодействия, выраженная в единицах поля), ΔH_p — вклад в ширину линии, обусловленный диполь-дипольным взаимодействием, ΔH_H — вклад в ширину линии в результате других „необменных“ релаксационных процессов (сверхтонкое взаимодействие, расщепление в нулевом поле и т. п.).

Чтобы оценить роль обменного взаимодействия, примем $\Delta H_H = 0$. Согласно [10], $\Delta H_p^2 = 5.1(g\mu_B n)^2 S(S+1)$, где S — спин парамагнитных ионов; n — их объемная концентрация; g — g -фактор, определяемый из условия ЭПР $h\nu = g\mu_B H_{res}$; ν — частота СВЧ; h — постоянная Планка; μ_B — магнетон Бора; H_{res} — резонансное поле; $H_e = 2.83 \frac{J}{g\mu_B} \sqrt{S(S+1)}$, где J — обменный интеграл, который в молекулярной теории поля Вейсса (с учетом обмена только между ближайшими соседями) связан с

критической температурой упорядочения соотношением $3k_B T_C = 2zJS(S+1)$; z — число ближайших соседей; k_B — константа Больцмана [1]. Таким образом, теория Андерсона и Вейсса позволяет по величине сужения оценить критическую температуру магнитного упорядочения. Однако, прежде чем переходить к оценке, необходимо отметить, что эта теория была разработана для магнетиков с одним типом парамагнитных ионов. В нашем случае таких ионов два (Cr^{3+} и Mn^{2+}), поэтому в указанных формулах для H_e и ΔH_p необходимо произвести замену $S(S+1) \rightarrow \sqrt{S_{\text{Cr}}(S_{\text{Cr}}+1)S_{\text{Mn}}(S_{\text{Mn}}+1)}$, где $S_{\text{Cr}} = 3/2$, $S_{\text{Mn}} = 5/2$ [9], а обменный интеграл J рассматривать, как эффективный параметр, включающий в себя межподрешеточный и внутривидовый обменные интегралы. С учетом изложенного выше была произведена оценка критической температуры для кристаллов GN ($g \approx 2$, $n = 4.84 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, $z = 6$, $\Delta H_H = \Delta H_{pp}^s = 265 \text{ Oe}$, $\Delta H_{pp}^{\text{GN}} = 25 \text{ Oe}$ (рис. 2, *a*). В предположении, что вклад других (необменных) факторов в ширину линии мал, можно получить $T_C \approx 30 \text{ K}$, что хорошо согласуется с измеренным значением $T_C = 38 \text{ K}$ и означает, что главным фактором, определяющим ширину линии (в данном случае ее существенное сужение), в парамагнитной области является обменное взаимодействие.

Поскольку в литературе существует большое количество данных о магнитных свойствах кристаллов на основе гексацианометаллатных комплексов, полученное экспериментально значение T_C можно сравнить со значением этого параметра в других соединениях. В [1] показано, что значение T_C вполне предсказуемо и определяется двумя факторами: 1) относительным количеством и ферро-, и антиферромагнитных каналов обмена металлических ионов, а также симметрии их волновых функций, 2) числом ближайших магнитных соседей z . В кристаллах GN ионы Mn^{2+} с оболочкой $3d^5$ содержат три электрона с симметрией волновой функции t_{2g} и два электрона с симметрией e_g . Ионы Cr^{3+} с оболочкой $3d^3$ содержат три электрона с симметрией волновой функции t_{2g} . Известно, что косвенное обменное взаимодействие в паре ионов, связанных CN связью, является ферромагнитным, если волновые функции двух неспаренных электронов, относящихся к разным ионам, имеют симметрию t_{2g} , и антиферромагнитным, если симметрия одной волновой функции t_{2g} , а другой — e_g . Поэтому в исследуемых кристаллах имеется шесть ферро- и девять антиферромагнитных каналов обмена. Это приводит к результирующему антиферромагнитному межподрешеточному обмену, что в условиях различия спинов Mn^{2+} и Cr^{3+} приводит к ферримангнетизму. Согласно [1], в известных соединениях такого рода значение T_C при $z_1 = 6$ близко к 60 K . В кристаллах GN значение $z_2 = 4$. Поэтому согласно простой модели должно быть $T_C = 60 z_2 / z_1 = 40 \text{ K}$, что находится в хорошем соответствии с экспериментальным значением $T_C = 38 \text{ K}$. Возможность предсказания T_C на основе

данных о стехиометрии кристаллоов свидетельствует о том, что приближение независимых каналов обмена и парных взаимодействий d -электронов позволяет правильно описать взаимосвязь электронных и магнитных свойств исследуемых кристаллов.

Рассмотрим угловые зависимости ширины линии. Классическая теория обменного сужения в трех измерениях предсказывает угловую зависимость полуширины вида $\Delta H_{pp} = \alpha + \beta \cos^2 \theta$, где α и β — константы, а θ — угол между \mathbf{H}_0 и плоскостью. Наблюдаемые малые изменения полуширины линии ЭПР кристаллов GN при вращении \mathbf{H}_0 в плоскости (ab), параллельно которой уложены слои обменно-связанных ионов, действительно укладываются на указанную зависимость (сплошная кривая на врезке к рис. 2, *b*). Однако в плоскости (ac) полуширина линии изменяется по закону: $\Delta H_{pp}^{\text{GN}} = \alpha + \beta(1 - 3 \cos^2 \theta)^2$ (рис. 2, *b*). Причины наблюдения зависимости типа $(1 - 3 \cos^2 \theta)^2$, подробно исследованные Ричардсом и Саламоном в ряде работ [11] по магнитному резонансу в 1D- и 2D-антиферромагнетиках, при $T > T_C$ заключаются в том, что из-за локализованности обменного взаимодействия в цепочке или плоскости атомов последнее не может эффективно усреднять флуктуации локального МП, вызываемые диполь-дипольным взаимодействием в направлениях, перпендикулярных линии или плоскости обмена. В результате чего и появляется характерный для диполь-дипольного взаимодействия вклад в ширину линии ЭПР $\sim (1 - 3 \cos^2 \theta)^2$. Исключение составляет лишь „магический“ угол $\theta \approx 55^\circ$, при котором $1 - 3 \cos^2 \theta = 0$, диполь-дипольные корреляции „выключены“, а ширина линии минимальна (рис. 9, *b*). Таким образом, можно сделать вывод, что в кристаллах GN обменное взаимодействие между ионами Cr^{3+} и Mn^{2+} при $T > T_C$, так и ферримангнитное упорядочение спинов при $T < T_C$, происходит в плоскости (ab). Этот факт находится в соответствии с тем, что вдоль (ab) расположены ковалентно-связанные слои ионов Cr^{3+} и Mn^{2+} , а между слоями ковалентные связи отсутствуют (рис. 1).

5. Выводы

В кристаллах $[\{\text{Cr}(\text{CN})_6\}\{\text{Mn}(\text{S})\text{-}pn\text{H}(\text{H}_2\text{O})\}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ имеется магнитный фазовый переход из парамагнитного состояния в ферримангнитное, происходящий при температуре $T = 38 \text{ K}$. Легкая ось намагничивания направлена вдоль кристаллографического направления a .

Обнаружено обменное сужение линии спинового резонанса при $T > T_C$. Оценка критической температуры магнитного упорядочения, исходя из ширины линии, $T_C \sim 30 \text{ K}$, согласуется с $T_C = 38 \text{ K}$, полученным из измерения магнитной восприимчивости, а также соответствует предсказаниям теории, полученным на основе данных о заполнении электронных оболочек металлических ионов и стехиометрии кристаллов.

Установлено, что при вращении магнитного поля в плоскости (ab), в которой комплексы парамагнитных ионов связаны ковалентными GN-связями, ширина резонансной линии почти изотропна, в то время как при вращении в плоскости (ac) она подчиняется формуле Ричардса. Указанная зависимость ширины линии свидетельствует о двумерном характере упорядочения спинов в плоскости (ab).

Список литературы

- [1] M. Verdager, A. Bleuzen, V. Marvaud, J. Vaiseerman et al. *Coordination Chemistry Reviews* **190–192**, 1023 (1997).
- [2] T. Mallah, S. Thiebaut, M. Verdager, P. Veillet. *Science* **262**, 1554 (1993).
- [3] S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahes, P. Veillet, M. Verdager. *Nature* **378**, 701 (1995).
- [4] T. Mallah, C. Auburger, M. Verdager, P. Veillet. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 61 (1995).
- [5] A. Sculler, T. Mallah, A. Nivorozhkin, M. Verdager, P. Veillet. *New J. Chem.* **20**, 1 (1996).
- [6] K. Inoue, K. Kikuchi, M. Ohba. *Angew. Chem, Int. Ed.* **42/39**, D3461 (2003).
- [7] Г.А. Крафтмахер. *Радиотехника и электроника* **48**, 2, 183 (2003).
- [8] Ch. Kittel. *Phys. Rev.* **73**, 2, 155 (1948).
- [9] С. Тикадзуми. *Физика ферромагнетизма*. Т. 1. Мир, М. (1987). 420 с.
- [10] P.W. Anderson, P.R. Weiss. *Reviews Of Modern Physics* **25**, 1, 269 (1953).
- [11] P.M. Richards, M.B. Salamon. *Phys. Rev.* **9B**, 1, 32 (1974).
- [12] А.Г. Гуревич. *Магнитный резонанс в ферритах и антиферромагнетиках*. Наука, М. (1973). 591 с.