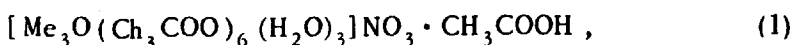


## ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС СМЕШАННЫХ ТРИАД ХРОМА И ЖЕЛЕЗА

Ю В Яблоков, В.А. Гапоненко М.В. Еремин,  
В.В. Зеленцов, Т.А. Жемчужникова

Изучен парамагнитный резонанс трехядерных кластеров типа  $[Me_3O(CH_3COO)_6(H_2O)_3]NO_3 \cdot CH_3COOH$ , где  $Me = Cr_2Fe$  (А) и  $CrFe_2$  (В), и показано, что в триаде  $Cr - Cr - Fe$  обменный интеграл  $J_{Cr-Fe} > J_{Cr-Cr}$ , а в триаде  $Cr - Fe - Fe$   $-J_{Cr-Fe} < J_{Fe-Fe}$ .

Одну из актуальных задач физики магнитных явлений представляет изучение простейших систем, могущих в известной степени моделировать явления анти- и ферромагнетизма. Среди различных систем такого рода несомненный интерес представляют смешанные триады  $Cr^{3+}$  и  $Fe^{3+}$ , образующиеся при совместном синтезе изоструктурных ацетатов хрома и железа [1, 2], которым можно приписать формулу



где  $Me_3 = Cr_2Fe$  (А) и  $CrFe_2$  (В). Наблюдающийся при высоких температурах сложный протяженный спектр ЭПР этих веществ трансформируется при температуре жидкого гелия в одиночную достаточно узкую линию. Показанные на рис. 1 сигналы мелкокристаллического образца "А" записаны на спектрометре с  $\nu = 9450$  Мгц. Одиночному сигналу при 4,2°К отвечает  $g_{эфф} = 1,93$  и  $\delta H = 125$  э. Соединение "В" характеризуется значением  $g_{эфф} = 1,95$  при  $\delta H = 179$  э. В обоих случаях значения  $g_{эфф}$  заметно отличаются от величин  $g$ -факторов, типичных для одиночных ионов  $Cr^{3+}$  и  $Fe^{3+}$  [3].

Причины этого нетрудно понять. Действительно, а priori наиболее вероятно, что в триадах  $Cr - Cr - Fe$  (А) или  $Cr - Fe - Fe$  (В) обменные интегралы различны:  $J_{Cr-Cr} \neq J_{Cr-Fe} \neq J_{Fe-Fe}$ . Тогда в приближении изотропного обменного гамильтониана

$$\hat{H} = J(\hat{S}_1\hat{S}_2 + \hat{S}_2\hat{S}_3 + \hat{S}_3\hat{S}_1) + J'(\hat{S}_1\hat{S}_2) \quad (2)$$

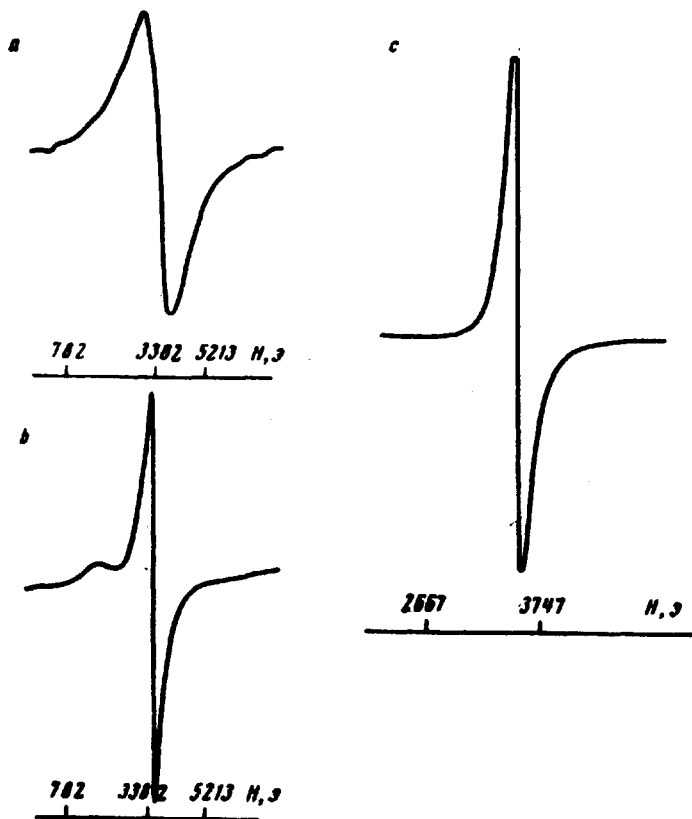
в случае антиферромагнитного обмена ( $J_{Cr-Fe} > 0$ ) нижайшими состояниями кластера являются в нашем случае два кramerсовых дублета с общим значением спина кластера  $S = 1/2$ , расщепленные на величину, пропорциональную  $J' \gg g\beta H$ . Используя стандартные методы операторной техники атомной спектроскопии [4, 5], можно показать, что для обоих дублетов

$$g = g_3 + (g_3 - g_2) \frac{S_3(S_3 + 1) - S_{12}(S_{12} + 1) - S(S + 1)}{2S(S + 1)}, \quad (3)$$

где  $g_i$  — значения  $g$ -факторов индивидуальных ионов, а  $S_{12}$  — суммарный спин одноименных ионов кластера.

В случае триады "А" дублетные спиновые состояния для принятого порядка сложения моментов имеют  $S_{12} = 3$  и 2. Состояние с  $S_{12} = 2$

не может быть нижним, так как для него согласно (3) получаем  $g > 2$ .  
 Напротив, для дублета с  $S_{12} = 3$  экспериментальное значение  $g_{эфф} = 1,93$  сразу получается, если взять  $g_{Fe} = 2,003$  и  $g_{Cr} = 1,973$ . Неэквивалентность обменных взаимодействий в триаде "А" учитывается членом  $J'(S_1, S_2) = (J_{Cr-Cr} - J_{Cr-Fe})(S_1 S_2)$ . Для того, чтобы состояние с  $S_{12} = 3$  было основным, необходимо, чтобы энергия  $E = (1/2)J'[S_{12}(S_{12} + 1) - 2S_1(S_1 + 1)] < 0$ . Отсюда следует, что в триаде Cr - Cr - Fe обменный интеграл  $J_{Cr-Fe} > J_{Cr-Cr}$ .



Спектр ЭПР  $[Cr_2FeO(CH_3COO)_6(H_2O)_3]NO_3 \cdot CH_3COOH$   
 на частоте  $9450 \text{ МГц}$  при температурах: а -  $300^\circ\text{K}$ ;  
 б -  $77^\circ\text{K}$ ; в -  $4,2^\circ\text{K}$

Аналогичные рассуждения показывают, что для триады Cr - Fe - Fe ( $S_{12} = 1$  и  $2$ )  $J_{Fe-Fe} > J_{Cr-Fe}$ . Важно подчеркнуть, что в этом случае экспериментальное значение  $g_{эфф} = 1,95$  может быть получено по формуле (3) при тех же значениях индивидуальных  $g$ -факторов ионов хрома и железа.

Таким образом, изучение парамагнитного резонанса смешанных трехъядерных кластеров позволяет установить генеалогию нижних энергетических состояний и однозначно определить сравнительную величину и характер обменных взаимодействий между ионами кластера. Более

того, представляется возможным изучение зависимости величины обмена между локализованными спинами от числа электронов в незаполненных  $3d$ -оболочках.

Казанский  
физико-технический институт  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
16 января 1973 г.

### Литература

- [ 1 ] Chang-Shi-Chi , G. A. Jeffrey. *Cryst. Cryst.*, Sect., B, 26, 673, 1970.
  - [ 2 ] B. N. Figgis , G. V. Robertson. *Nature* , 205, 694, 1965.
  - [ 3 ] С.А.Альтшулер, Б.М.Козырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов переходных групп . М., Изд. Наука, 1972 .
  - [ 4 ] B. R. Judd. *Operator Techniques in Atomic Spectroscopy*. N. Y. 1963.
  - [ 5 ] И.И.Собельман. Введение в теорию атомных спектров , М., ГИФМЛ, 1963.
-