

Обменные взаимодействия и спиновая динамика в кристалле $[\text{CuNd}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_{16}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

© В.К. Воронкова, Е. Гусковска*, Я. Легенджевич*, Ю.В. Яблоков

Казанский физико-технический институт Российской академии наук,
420029 Казань, Россия

*Вроцлавский университет, Вроцлав, Польша

(Поступила в Редакцию 21 февраля 1997 г.)

В окончательной редакции 30 мая 1997 г.)

Синтезирован и исследован методом ЭПР кристалл $[\text{CuNd}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_{16}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, построенный из комплексов ионов трехвалентного неодима и двухвалентной меди. Квадратные анионные группы (C_4O_4) выступают в качестве мостиковых лигандов, образуя цепочки ионов неодима, связанные между собой фрагментами $(\text{C}_4\text{O}_4)\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_4)$. Установлено, что при комнатной температуре скорость релаксации неодимовой подсистемы значительно превышает скорость обменного взаимодействия между ионами меди и неодима. В этих условиях магнитные свойства кристалла определяются двумя магнитно-неэквивалентными цепочками ионов меди, взаимодействие между которыми отсутствует. Внутрицепочечное обменное взаимодействие через водородные связи оценено $\sim 0.1 \text{ cm}^{-1}$. При переходе от высокотемпературной ($250 < T < 300 \text{ K}$) к низкотемпературной ($T < 40 \text{ K}$) области обнаружено существенное изменение характера взаимодействия. Установлена необычная магнитная структура данного кристалла при низких температурах, которая определяется наличием двух магнитно-неэквивалентных "лент", образованных взаимодействующими между собой ионами меди и неодима: цепочки ионов меди обрамлены с двух сторон цепочками ионов неодима. Величина параметра обменного взаимодействия между ионами меди и неодима оценена как $J^{\text{Cu-Nd}} \geq 0.2 \text{ cm}^{-1}$. Обменное взаимодействие между магнитно-неэквивалентными ионами неодима в ЭПР не проявляется.

Среди исследований, направленных на создание новых магнитных молекулярных материалов с анизотропными свойствами, особый интерес представляют медь-лантанидные соединения как модели для теоретического анализа магнитного взаимодействия между d - и f -электронами и изучения возможности возникновения магнитного упорядочения в таких системах [1]. Кроме того, успех в синтезе высокотемпературных сверхпроводников типа $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, где замещение Y на магнитный лантанид не изменяет сверхпроводящих свойств материалов [2] и в то же время приводит к новым магнитным свойствам [3], привлек особое внимание к системам, содержащим медь и лантанидные ионы одновременно. Однако имеются лишь отдельные сообщения об исследованиях взаимодействий в медь-лантанидных соединениях [1,4–11], выводы о d - f -взаимодействиях в которых сделаны преимущественно на основании данных о магнитной восприимчивости. Наиболее подробно охарактеризованы d - f -взаимодействия на примере Cu-Gd -соединений [1,4]. Известно, что лиганд C_4O_4 способен связывать разные катионы d - и f -элементов и эффективен для синтеза двумерных систем [12]. В данной работе мы синтезировали и изучили методом ЭПР кристалл $[\text{CuNd}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_{16}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Монокристаллы синтезированы по методике, модифицированной по сравнению с [12].

Спектры ЭПР на частоте 9.3 GHz записаны в температурной области от 300 до 10 K и при $T = 4.2 \text{ K}$, на частоте 35.5 GHz спектры записаны при комнатной температуре. Угловая зависимость спектров ЭПР изучена в трех взаимно перпендикулярных плоскостях.

1. Результаты эксперимента

Нами установлено, что кристалл $[\text{CuNd}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_{16}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ изоструктурен кристаллу $[\text{CuLa}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_{16}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, строение которого описано в [9]. Следовательно, кристалл $[\text{CuNd}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_{16}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, как и $[\text{CuLa}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_{16}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, имеет слоистую структуру, причем внутри каждого слоя ионы неодима и лиганды C_4O_4 образуют двойную цепочку, параллельную оси b . Цепочки соединены фрагментами $[(\text{C}_4\text{O}_4)\text{-Cu}\text{-}(\text{C}_4\text{O}_4)]$. Шесть молекул воды достраивают ближайшее окружение ионов редкой земли до асимметричной квадратной антипризмы с дополнительной молекулой воды около одной из граней. Ионы меди окружены атомами кислорода, образующими вытянутый октаэдр. Два атома кислорода принадлежат группе C_4O_4 ($R_{\text{Cu-O}} = 1.963 \text{ \AA}$), четыре — молекулам воды ($2 \times 1.977 \text{ \AA}$ и $2 \times 2.426 \text{ \AA}$).

Спектры ЭПР монокристалла $[\text{CuNd}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_{16}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при комнатной температуре состоят из двух сигналов без разрешенной сверхтонкой структуры, имеющих лоренцову форму линий. Ширина линий (ΔB) изменяется в зависимости от ориентации от 2 до 6 мТ. Угловая зависимость резонансных полей $B_{\text{рез}}$ в трех взаимно перпендикулярных плоскостях приведена на рис. 1 и описывается спин-гамильтонианом

$$H = \mu_B \mathbf{B} \{g_1^B\} \mathbf{S}_1 + \mu_B \mathbf{B} \{g_2^B\} \mathbf{S}_2 \quad (1)$$

с электронными спинами $S_i = 1/2$. Главные значения $\{g_1^B\}$ - и $\{g_2^B\}$ -тензоров и взаимные ориентации главных осей этих тензоров, полученные из согласования

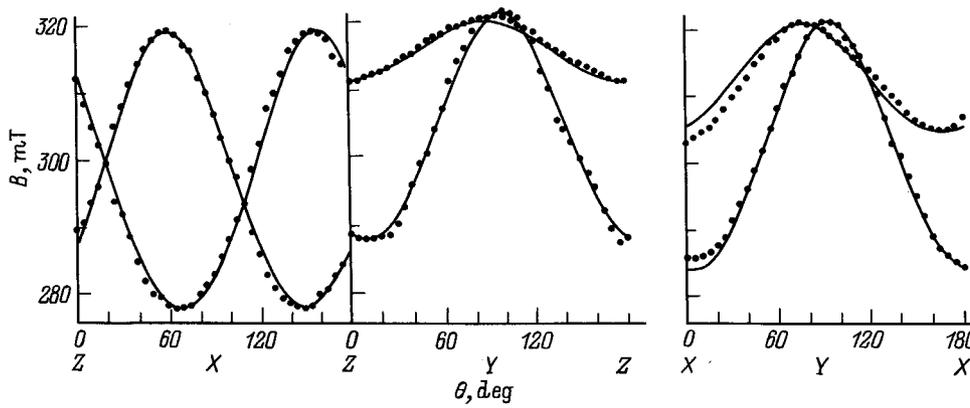


Рис. 1. Угловая зависимость $B_{\text{рез}}$ монокристалла $[\text{CuNd}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_{16}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в трех взаимно перпендикулярных плоскостях при комнатной температуре на частоте $\nu = 9.3$ GHz.

теоретических и экспериментальных угловых зависимостей резонансных полей, приведены в табл. 1. Видно, что спектр обусловлен двумя одинаковыми фрагментами, которые развернуты относительно друг друга в кристалле. Величины g -факторов являются характерными для ионов Cu^{2+} ; следовательно, спектры ЭПР при комнатной температуре обусловлены двумя магнитно-неэквивалентными фрагментами ионов Cu^{2+} . Известно [13], что для ионов трехвалентного неодима характерны короткие времена спин-решеточной релаксации, и сигналы ЭПР наблюдаются при низких температурах (в большинстве соединений при $T < 40$ K). Взаимодействие медной подсистемы с быстро релаксирующими ионами может приводить к уширению сигналов первой подсистемы [14]. Наблюдаемые спектры показывают, что в данном соединении при комнатной температуре уширение за счет взаимодействия с ионами неодима отсутствует и реализуется ситуация, когда скорость спин-решеточной релаксации неодимовой подсистемы значительно превышает скорость спин-спинового взаимодействия между ионами меди и неодима и влияние последнего на неодимовую подсистему практически отсутствует. В [15] рассмотрен пример модулирования быстрыми релаксационными процессами диполь-дипольного взаимодействия. Мы считаем, что в исследуемом соединении быстрый релаксационный процесс в неодимовой подсистеме модулирует как дипольные, так и обменные взаимодействия с медной подсистемой. Это предположение подтверждается характером температурной зависимости спектров, которая будет рассмотрена далее.

Двумя магнитно-неэквивалентными фрагментами от которых наблюдаются сигналы, являются две магнитно-неэквивалентные цепочки ионов Cu^{2+} в слое кристалла [9]. Отсутствие сверхтонкого расщепления и лоренцева форма линий указывают на наличие обменного взаимодействия между ионами Cu^{2+} в цепочках. Гамильтониан, описывающий обменные взаимодействия в

цепочках, имеет вид [16]

$$H^{\text{Cu-Cu}} = J^{\text{Cu-Cu}} \sum S_i S_j,$$

где $J^{\text{Cu-Cu}}$ — параметр обменного взаимодействия между ионами меди. Обменные взаимодействия между магнитно-неэквивалентными цепочками в ЭПР не проявляются. Такой вывод сделан на основании отсутствия уширения сигналов, а следовательно, и эффекта взаимодействия между двумя магнитно-неэквивалентными центрами даже для ориентаций, в которых два фрагмента структуры с развернутыми друг относительно друга октаэдрами CuO_6 практически магнитно-неэквивалентны и разница $(B_1 - B_2)g\mu_B$ стремится к нулю. Описанные спектры не проявляют характерных угловых зависимостей ширины и формы сигналов, предсказываемых для одномерных систем [16]. Угловая зависимость ширины сигналов при $T = 300$ K в целом следует за угловой зависимостью величины g -фактора. Вероятно, это является следствием того, что уширение за счет сверхтонкой структуры (H_{hfs}) превышает вклад от дипольных взаимодействий (H_{dip}): $H_{\text{hfs}} > H_{\text{dip}}$. Обменные взаимодействия между ионами меди в цепочке превышают сверхтонкие взаимодействия: $H^{\text{Cu-Cu}} > H_{\text{hfs}}$.

Верхний предел взаимодействия $H^{\text{Cu-Cu}}$ оценен из отсутствия зависимости ширины сигналов от частоты

Таблица 1. Главные значения и ориентации главных осей $\{g_1^B\}$ - и $\{g_2^B\}$ -тензоров высокотемпературного спектра относительно главных осей $\{g_1^B\}$ -тензора

Главные значения $\{g^B\}$ -тензоров	X	Y	Z
$g_{1x}^B = 2.080 \pm 0.005$	1	0	0
$g_{1y}^B = 2.072 \pm 0.005$	0	1	0
$g_{1z}^B = 2.391 \pm 0.005$	0	0	1
$g_{2x}^B = 2.080 \pm 0.005$	0.259	-0.685	0.681
$g_{2y}^B = 2.072 \pm 0.005$	-0.049	0.694	0.718
$g_{2z}^B = 2.391 \pm 0.005$	-0.965	-0.219	0.147

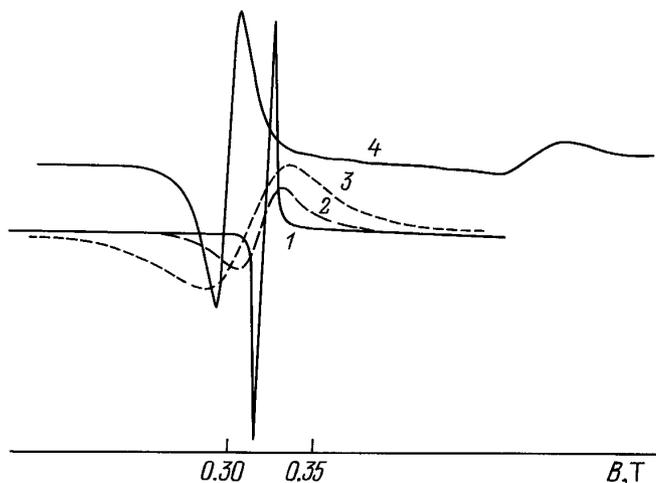


Рис. 2. Температурная зависимость спектра ЭПР монокристалла $[\text{CuNd}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_{16}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\nu = 9.3 \text{ GHz}$) для одной из ориентаций, в которой ионы Cu^{2+} магнитно-эквивалентны. $T(\text{K})$: 1 — 270, 2 — 125, 3 — 60, 4 — 20.

при переходе от 9.3 к 35.5 GHz. Отсутствие частотной зависимости указывает на то, что зеемановское взаимодействие H_{zeem} превышает обменное и при комнатной температуре реализуется следующий порядок величин взаимодействий: $H_{\text{zeem}}^{X,Q} > H^{\text{Cu-Cu}} > H_{\text{hfs}} > H_{\text{dip}}$. Величина параметра обменного взаимодействия $J^{\text{Cu-Cu}}$ не превышает величины зеемановского взаимодействия на частоте 9.3 GHz: $0.3 > J^{\text{Cu-Cu}} > 0/04 \text{ cm}^{-1}$. Если предположить, что в направлении, соответствующем z компоненте $\{g\}$ -тензора, наблюдаемая ширина сигнала ($\Delta B = 6 \text{ mT}$) обусловлена только эффектом усреднения сверхтонких расщеплений, то можно оценить величину $J^{\text{Cu-Cu}} \sim 0.1 \text{ cm}^{-1}$. Следует отметить, что угловая зависимость ширины сигналов ΔB (расстояние от пика до пика) не полностью соответствует ожидаемой угловой зависимости, если учитывать только вклад от сверхтонких расщеплений. Наиболее вероятно, что это результат ненулевого вклада от дипольных взаимодействий и несовпадения главных направлений тензоров $\{g\}$ сверхтонкого и дипольного взаимодействия.

Описанный тип спектра — высокотемпературный — сохраняется неизменным в области температуры $T \sim 300\text{--}250 \text{ K}$. Второй тип спектра — низкотемпературный — наблюдается в области температур 30–4.2 K. В промежуточной области температур детектируется трансформация одного типа спектра в другой тип (рис. 2), а именно: при $T < 250 \text{ K}$ ширина высокотемпературных сигналов увеличивается с понижением температуры, причем степень увеличения ΔB зависит от ориентации. При $T < 120 \text{ K}$ детектируется сдвиг величины g -фактора высокотемпературного сигнала, причем величина сдвига также зависит от ориентации в магнитном поле. Сложный характер температурной зависимости является следствием проявления взаимодействия ионов

меди с быстро релаксирующими ионами неодима и увеличения величины этого взаимодействия с понижением температуры.

Хорошо известно [17], что в зависимости от соотношения между частотой обмена и разностью резонансных частот спинов, ответственных за различные компоненты спектра ЭПР, обмен вызывает качественно разные изменения в спектре. При выполнении условия медленного обмена сигналы уширяются и сдвигаются, а при быстром обмене компоненты спектра, соответствующие взаимодействующим спином, сливаются в одну линию, наблюдается эффект обменного сужения. Анализ температурной зависимости спектров показывает, что для данного соединения происходит изменение эффективной величины обменного взаимодействия между медной и неодимовой подсистемами. Изменение происходит в достаточно широком интервале температур, так что сначала нарушается условие быстрой релаксации, затем ситуация изменяется от выполнения условия слабого обмена до условия сильного обмена. Отметим, что в области слабого обмена наблюдаются уширение и сдвиг сигнала при температурах, когда сигнал от неодимовой подсистемы не детектируется. Изменение величины эффективного обменного взаимодействия связано с изменением времени релаксации неодима. В области высоких температур быстрая релаксация модулирует процесс обменного взаимодействия между ионами меди и неодима и уменьшает величину параметра обмена по сравнению с параметром $J^{\text{Cu-Nd}}$ для статического гамильтониана. С понижением температуры процесс модулирования ослабевает и эффективная величина этого взаимодействия стремится к величине $J^{\text{Cu-Nd}}$ для статического гамильтониана. Анализ этого эффекта будет предметом отдельного рассмотрения. На основании анализа температурной зависимости спектра ЭПР мы предполагаем, что низкотемпературный спектр является результатом взаимодействия между ионами меди и неодима.

Угловая зависимость резонансных полей низкотемпературных спектров ЭПР приведена на рис. 3. Она интерпретируется спиновым гамильтонианом (1), содержащим зеемановское взаимодействие для двух центров с эффективными спинами $S = 1/2$ и $\{g_1^H\}$ - и $\{g_2^H\}$ -тензорами (табл. 2). Наблюдение сигналов от двух

Таблица 2. Главные значения и ориентации главных осей $\{g_1^H\}$ - и $\{g_2^H\}$ -тензоров низкотемпературного спектра относительно главных осей $\{g_1^B\}$ -тензора

Главные значения $\{g^H\}$ -тензоров	X	Y	Z
$g_{1x}^H = 3.08 \pm 0.01$	0.796	0.306	0.522
$g_{1y}^H = 2.55 \pm 0.01$	0.267	0.595	-0.758
$g_{1z}^H = 1.33 \pm 0.01$	-0.543	0.743	0.392
$g_{2x}^H = 3.08 \pm 0.01$	0.562	-0.312	0.766
$g_{2y}^H = 2.55 \pm 0.01$	0.755	-0.185	-0.629
$g_{2z}^H = 1.33 \pm 0.01$	0.338	0.932	0.132

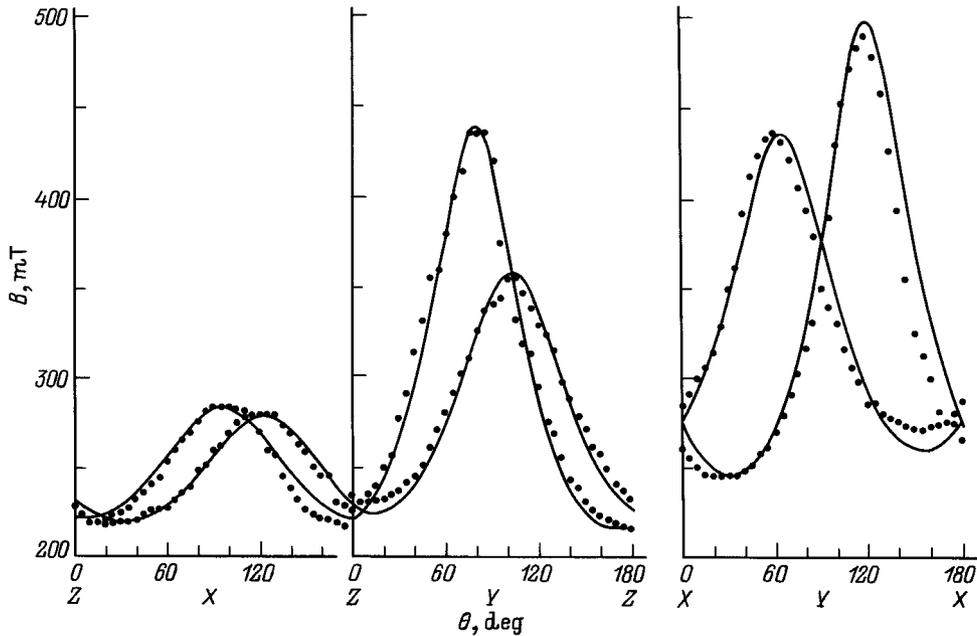


Рис. 3. То же, что и на рис. 1, при $T = 25$ К.

совокупностей магнитно-неэквивалентных центров при низких температурах, для которых не удается обнаружить дополнительного уширения даже при сближении этих сигналов, указывает на то, что взаимодействие между магнитно-неэквивалентными ионами неодима не проявляется, и взаимодействие реализуется во фрагментах $\text{Nd}_1\text{-Cu}_1\text{-Nd}_1$ и $\text{Nd}_2\text{-Cu}_2\text{-Nd}_2$ ($\text{Cu}_{1,2}$ и $\text{Nd}_{1,2}$ — два магнитно-неэквивалентных иона меди и неодима в плоскости).

На основании анализа параметров низкотемпературного спектра $\{g_1^H\}$, которые являются средними величинами g -тензоров ионов меди и неодима: $\{g_1^H\} = 1/3(\{g_1^B\} + 2\{g_1^{\text{Nd}}\})$, и с учетом данных для ионов меди вычислены $\{g_1^{\text{Nd}}\}$ и ориентации двух тензоров, соответствующих двум магнитно-неэквивалентным позициям иона неодима (табл. 3).

Анализ угловой зависимости ширины сигнала, наблюдаемого при $T = 25$ К, показывает, что характер изменения ΔB в целом отражает тенденцию из-

Таблица 3. Главные значения и ориентации главных осей $\{g_1^{\text{Nd}}\}$ - и $\{g_2^{\text{Nd}}\}$ -тензоров ионов неодима, вычисленные относительно главных осей $\{g_1^B\}$ -тензора

Главные значения $\{g_1^{\text{Nd}}\}$ -тензоров	X	Y	Z
$g_{1x}^{\text{Nd}} = 3.55 \pm 0.01$	0.819	0.327	0.472
$g_{1y}^{\text{Nd}} = 2.68 \pm 0.01$	0.211	0.594	-0.777
$g_{1z}^{\text{Nd}} = 0.93 \pm 0.01$	-0.534	0.735	0.417
$g_{2x}^{\text{Nd}} = 3.55 \pm 0.01$	0.438	-0.287	0.852
$g_{2y}^{\text{Nd}} = 2.68 \pm 0.01$	0.818	-0.265	-0.510
$g_{2z}^{\text{Nd}} = 0.93 \pm 0.01$	0.372	0.921	0.119

менения $|B_{\text{Cu}} - B_{\text{Nd}}|$. Для ориентаций, где величина $|B_{\text{Cu}} - B_{\text{Nd}}| < 200$ мТ, наблюдается лоренцева форма сигнала, указывающая на полное усреднение сигналов от ионов неодима и меди. Для ориентации, где $|B_{\text{Cu}} - B_{\text{Nd}}| > 200$ мТ, форма сигнала отклоняется от лоренцевой, что указывает на неполное усреднение сигналов. Считая, что для этих ориентаций величина параметра обмена незначительно превышает минимальную величину $J^{\text{Cu-Nd}} \sim |g_{\text{Cu}} - g_{\text{Nd}}|B\mu_B$, которая приводит к такому усреднению спектров от двух неэквивалентных центров, мы оценили величину обменного взаимодействия Cu-Nd: $J^{\text{Cu-Nd}} \geq 0.2 \text{ cm}^{-1}$.

2. Обсуждение результатов

Таким образом, на основании изучения и анализа угловой, температурной и частотной зависимостей спектров ЭПР показано, что высокотемпературные спектры обусловлены взаимодействующими ионами меди, причем взаимодействие имеет место только между магнитно-эквивалентными ионами и отсутствует между магнитно-неэквивалентными ионами. Последнее указывает на то, что взаимодействие между ионами меди реализуется только в цепочках через водородные связи. Таких цепочек в ячейке две: они различаются разворотом осей Cu-O вокруг иона меди, что и наблюдается в эксперименте. При комнатной температуре цепочки ионов меди не взаимодействуют с ионами неодима. Наблюдаемые величины $\{g\}$ -тензора типичны для одиночных тетрагонально вытянутых за счет эффекта Яна-Теллера октаэдрических центров ионов меди.

Экспериментально установлено, что при комнатной температуре для неодимовой подсистемы реализуется приближение быстрой релаксации, когда скорость релаксации значительно превышает скорость обмена между ионами неодима и меди и влияние спиновых корреляций (дипольных и обменных) между ионами меди и неодима не проявляется. Одновременно из спектров при низких температурах, где скорость спин-решеточной релаксации неодимовой подсистемы меньше величины обменного взаимодействия между неодимовой и медной подсистемами, величина этого взаимодействия оценена как 0.2 cm^{-1} . Если считать, что величина J^{Cu-Nd} (параметр статистического гамильтониана) не изменяется с температурой, то для выполнения условия быстрой релаксации в области высоких температур величина T_1^{-1} для неодимовой подсистемы должна быть больше чем 10^{10} s^{-1} . При понижении температуры, когда уменьшается скорость релаксации, проявляется эффект взаимодействия между ионами неодима и меди. Подчеркнем, что эффект взаимодействия между ионами неодима и меди наблюдается в области температур, когда сигнал от иона неодима не детектируется. Причем взаимодействие с быстро релаксирующей подсистемой, от которой не наблюдается сигнал, приводит в изученном кристалле не только к уширению, но и к сдвигу сигналов от медной подсистемы. Эффективность этого взаимодействия увеличивается с понижением температуры, когда уменьшается скорость спин-решеточной релаксации ионов неодима. Следует, конечно, иметь в виду, что с понижением температуры происходит перезаселение двух нижних дублетов неодима, что может привести к изменению величины J^{Cu-Nd} . Однако изменение величины J^{Cu-Nd} , ожидаемое только за счет температурной зависимости заселенности двух нижних дублетов трехвалентного иона неодима, которые отстоят друг от друга на $40\text{--}100 \text{ cm}^{-1}$ [13], не может объяснить наблюдаемую температурную зависимость спектра ЭПР. Спектры ЭПР при низких температурах показывают, с одной стороны, наличие взаимодействия медь–неодим, а с другой — отсутствие взаимодействия между магнитно-неэквивалентными ионами неодима. При этом расстояния неодим–неодим и неодим–медь сравнимы по величине, фрагменты объединены мостиковыми лигандами одного типа и имеются водородные связи, соединяющие как медь–неодимовые, так и неодим–неодимовые фрагменты. Этот эффект, так же как и наблюдаемые характеристики температурной зависимости спектра ЭПР ионов меди и трансформации его в спектр, обусловленный медь–неодимовыми фрагментами, заслуживает детального рассмотрения, поскольку взаимосвязь ионов меди с редкоземельными ионами и ионом неодима, в частности, практически не изучена.

Авторы выражают благодарность Л.К. Аминову за полезное обсуждение результатов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код 96-02-18075).

Список литературы

- [1] Magnetic Molecular Materials / Ed. D. Gatteschi, O. Kahn, J. Miller, F. Palaccio. NATO-ASI Series E198, Kluwer Academic Publ. (1991).
- [2] P.H. Hor, R.L. Meng, Y.Q. Wang, L. Gao, Z.J. Huang, J.B. Bechtold, K. Foster, C.W. Chu. Phys. Rev. Lett. **35**, 7238 (1987); J.M. Tarasov, W.R. McKinnon, L.H. Greene, G.W. Hull, E.M. Vogel. Phys. Rev. **B36**, 226 (1987).
- [3] A. Poddar, P. Mandal, P. Choudhury, A.N. Das, B.J. Ghosh. J.Phys. **C21**, 3323 (1988).
- [4] C. Benelli, A. Caneschi, D. Gatteschi, O. Guillou, L. Pardi. Inorg. Chem. **29**, 1750 (1990).
- [5] A.J. Blake, P.E.Y. Milne, P. Thornton, R.E.P. Winpenny. Angew. Chem. Int. Ed. Eng. **30**, 1139 (1991).
- [6] S. Wang. Inorg. Chem. **30**, 2252 (1991).
- [7] U. Casellano, P. Guerriero, S. Tamburini, S. Sitran, P. Vignoto, J. Chem. Soc. Dalton Trans, 2145 (1991).
- [8] S. Wang, Z. Pang, M.J. Wagner. Inorg. Chem. **31**, 5381 (1992).
- [9] A. Bouayad, C. Brouca-Cabarrecq, J.-Ch. Thombe, A. Gleizes. Inorg. Chim. Acta **195**, 193 (1992).
- [10] L. Chen, S.R. Breeze, R.J. Rousseau, S. Wang, L.K. Thompson. Inorg. Chem. **34**, 454 (1995).
- [11] S. Wang, Z. Pang, K.L. Smith, You-sheng Hua, Ch. Deslippe, M.J. Wagner. Inorg. Chem. **34**, 908 (1995).
- [12] E. Huskowska, T. Glowiak, J. Legendziewicz, G. Oremek. J. Alloys Comp. **179**, 13 (1992).
- [13] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс. Наука, М. (1972).
- [14] К.И. Замараев, Ю.Н. Молин, К.М. Салихов. Спиновый обмен. Наука, Новосибирск (1977). 320 с.
- [15] R.S. Saraswat, G.C. Upreti. J. Phys. Soc. Jpn. **44**, 1142 (1978).
- [16] A. Bencini, D. Gatteschi. Electron Paramagnetic Resonance of Exchange Coupled Systems. Springer-Verlag, Berlin (1990). 288 p.
- [17] P.W. Anderson, P.R. Weiss. Rev. Mod. Phys. **25**, 269 (1953).