

# ЭПР квазиодномерного кристалла $[\text{Nd}_2(\text{Cl}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$

© В.К. Воронкова, Р.Т. Галеев, Я. Легенджиевич\*, Г. Очко\*

Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Российской академии наук,  
420029 Казань, Россия

\*Вроцлавский университет,  
50-383 Вроцлав, Польша

E-mail: vio@dionis.kfti.knc.ru

(Поступила в Редакцию 17 июля 2000 г.)

Представлено ЭПР исследование квазиодномерного монокристалла  $[\text{Nd}_2(\text{Cl}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , цепочки которого построены из двух чередующихся димерных фрагментов ионов неодима. Обнаружено, что анизотропные взаимодействия между ионами неодима в цепочке приводят к сложной форме спектра, в котором выделены две группы сигналов, каждая из которых соответствует одному из диаметров цепочки, возмущенному взаимодействием с соседями по цепочке. Форма спектров ЭПР проанализирована как суперпозиция спектров от фрагментов цепочки разной длины, возникающих за счет чередования в цепочке магнитных триплетных и немагнитных синглетных состояний. Рассмотрены отдельно две ситуации: два чередующихся димерных фрагмента существенно неэквивалентны и эквивалентны. Показано, что форма спектра определяется в первую очередь суперпозицией спектров изолированного триплетного состояния ( $S = 1$ ), двух и трех взаимодействующих триплетных состояний, весовые вклады от которых различаются для двух рассмотренных ситуаций. Определены тензоры анизотропного спин-спинового взаимодействия и оценена величина изотропной части взаимодействия внутри димеров.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 00-15-97410) и Миннауки (в рамках программы "Фуллерены и атомные кластеры", грант № 98084).

## Введение

Одномерные магнитные системы привлекают к себе внимание как модельные системы для развития теоретических представлений об обменных взаимодействиях [1,2]. Особый интерес в последнее десятилетие вызывают цепочки с альтернированием взаимодействия. Мы обращаемся к исследованию формирования свойств таких цепочек с сильной анизотропией взаимодействия между спинами. С этой целью выбраны ионы неодима, для которых характерны и анизотропия локальных свойств, и анизотропные взаимодействия. Именно для иона неодима известен пример наблюдения расщепления линии ЭПР в концентрированном кристалле за счет диполь-дипольного взаимодействия с ближайшими соседями [3]. Настоящее исследование направлено на изучение особенностей спектров ЭПР цепочек, построенных из неэквивалентных фрагментов, на примере соединения  $[\text{Nd}_2(\text{Cl}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Анизотропия спин-спиновых взаимодействий между ионами неодима и цепочечное строение кристалла предопределили основные аспекты данного исследования: характер анизотропии взаимодействия между ионами неодима, с одной стороны, и проявление его в спектрах ЭПР, с другой стороны. Следует отметить, что наблюдаемые спектры ЭПР имеют сложный характер. Предстояло найти модель, которая описывала бы наблюдаемые спектры и объясняла особенности данной системы.

## 1. Структурные данные

Нами установлено, что параметры элементарной ячейки кристалла  $[\text{Nd}_2(\text{Cl}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ :  $a = 11.66$ ,  $b = 12.92$ ,  $c = 15.46 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 71.2^\circ$ ,  $\beta = 78.1^\circ$ ,  $\gamma = 65.2^\circ$  совпадают с точностью до  $0.2 \text{ \AA}$  с соответствующими параметрами для кристалла  $[\text{Er}_2(\text{Cl}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , что указывает на изоструктурность этих кристаллов. Кристаллы  $[\text{Er}_2(\text{Cl}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [4,5] и кристаллы неодима построены из полимерных цепочек, параллельных  $[011]$ оси. В цепочке чередуются пары редкоземельных ионов, связанных или четырьмя карбоксильными группами, или двумя карбоксильными группами и одним кислородом молекулы воды. На рис. 3 в [4] дано схематическое представление геометрии окружения редкоземельных ионов и мостиковых лигандов. Цепочки расположены в слоях, параллельных плоскости  $(100)$ .

Комплексы четырех неодима образуют повторяющийся фрагмент цепочки. Пары эквивалентных редкоземельных фрагментов, связанных четырьмя карбоксильными группами, будем в дальнейшем называть димерами. В этой терминологии цепочки построены из двух чередующихся структурно-неэквивалентных димеров:  $\text{Nd}_1\text{--Nd}_1$  и  $\text{Nd}_2\text{--Nd}_2$ . Все редкоземельные ионы, в данном случае ионы неодима, имеют восьмикратную координацию в виде квадратной антипризмы [4,5].

Расстояния  $\text{Nd}_1\text{--Nd}_1$ ,  $\text{Nd}_1\text{--Nd}_2$  и  $\text{Nd}_2\text{--Nd}_2$  равны 4.430, 4.823 и 4.267  $\text{ \AA}$  соответственно. Видно, что расстояние между димерными фрагментами превышает расстояние внутри димерных фрагментов.

## 2. Результаты

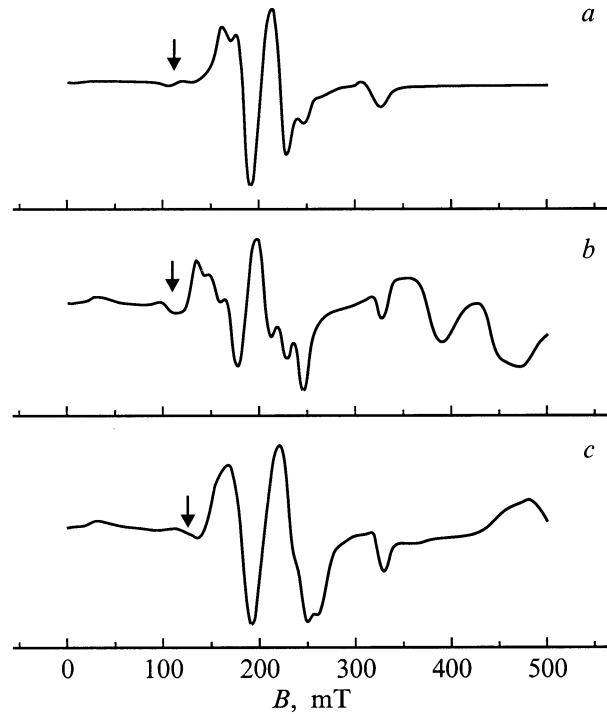
Спектры ЭПР кристалла  $[\text{Nd}_2(\text{Cl}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$  изучены в  $X$ -диапазоне в интервале температур 4.2–30 К. При  $T > 20$  К спектры ЭПР уширяются и разрешение тонкой структуры спектров ухудшается. Угловая зависимость спектров изучена в трех взаимно перпендикулярных плоскостях. Кристаллы растут с хорошо выраженной  $ac$  плоскостью, которая выбрана в качестве первой плоскости для изучения угловой зависимости, две другие плоскости выбраны как взаимно перпендикулярные.

Спектры ЭПР состоят из множества линий, которые по-разному группируются в зависимости от ориентации монокристалла в магнитном поле. Некоторые характерные типы спектров приведены на рис. 1,  $a$ – $c$ . Следует обратить внимание, что спектры на рис. 1,  $b$  и  $c$  соответствуют ориентациям, различающимся всего на  $5^\circ$ . Угловая зависимость резонансных полей основной части линий в плоскости  $ac$ , обозначенной как  $ZX$ , приведена на рис. 2.

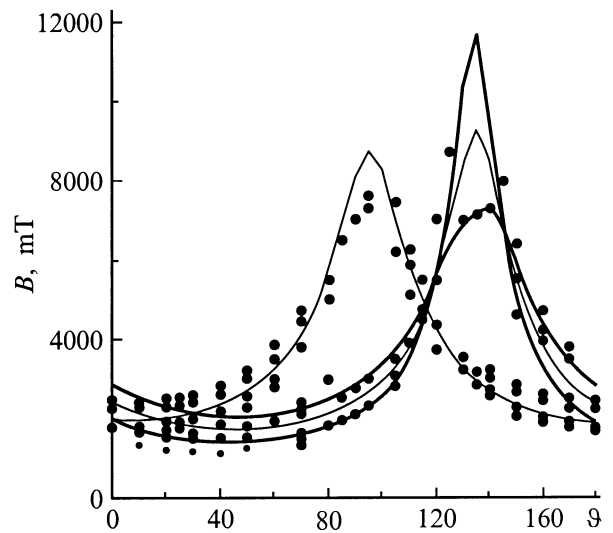
**Таблица 1.** Главные значения и главные направления  $\{g_1\}$ -,  $\{g_2\}$ - и  $\{K'_{11}\}$ -тензоров

Главные значения	Главные направления			
	$X$	$Y$	$Z$	
$g_{x1}$	$0.55 \pm 0.05$	0.682	-0.335	0.650
$g_{y1}$	$1.35 \pm 0.05$	0.259	0.941	0.254
$g_{z1}$	$3.75 \pm 0.05$	-0.698	-0.035	0.715
$g_{x2}$	$0.70 \pm 0.05$	0.968	0.231	0.093
$g_{y2}$	$1.40 \pm 0.05$	-0.235	0.972	-0.032
$g_{z2}$	$3.40 \pm 0.05$	-0.082	-0.053	0.995
$K'_{xx}$	$(+)0.08 \text{ cm}^{-1}$	-0.620	0.225	0.747
$K'_{yy}$	$(+)0.03 \text{ cm}^{-1}$	-0.342	-0.939	0.03
$K'_{zz}$	$(-)0.11 \text{ cm}^{-1}$	0.706	-0.257	0.660
$K'^{d-d}_{xx}$	$0.042 \text{ cm}^{-1}$	0.654	-0.366	0.661
$K'^{d-d}_{yy}$	$0.048 \text{ cm}^{-1}$	0.237	0.919	0.313
$K'^{d-d}_{zz}$	$-0.090 \text{ cm}^{-1}$	-0.731	-0.078	0.678

Из анализа угловой зависимости резонансных полей установлено, что тенденция их изменения связана в первую очередь с анизотропией  $g$ -факторов ионов неодима. На рис. 2 показана угловая зависимость (тонкие линии) резонансных полей двух неэквивалентных димеров только за счет угловой зависимости двух  $\{g\}$ -тензоров, главные значения и ориентация которых даны в табл. 1. Видно, что рассчитанная угловая зависимость резонансных полей удовлетворительно отражает тенденцию изменения центра тяжести двух групп линий спектров. Речь идет именно о тенденции изменения центров тяжести отдельных групп линий, поэтому точность определения величин  $\{g\}$ -тензоров небольшая, но разделение спектра на две группы линий позволило далее проанализировать эти спектры детально. Заметим, что слабополевые линии, отмеченные на рис. 2 (в области  $B \sim 100$  мТ) круж-



**Рис. 1.** Спектры ЭПР кристалла  $[\text{Nd}_2(\text{Cl}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$  при  $T = 4.2$  К для нескольких ориентаций магнитного поля в плоскости  $ac$ . Стрелками показаны "запрещенные" переходы.



**Рис. 2.** Угловая зависимость резонансных полей экспериментально наблюдаемых линий (точки) в спектрах ЭПР для ориентаций магнитного поля в плоскости  $ZX$ .  $\vartheta$ -угол между направлениями магнитного поля и осью  $Z$ . Сплошными линиями показаны рассчитанные угловые зависимости резонансных полей для двух неэквивалентных димеров без учета анизотропии внутридимерного взаимодействия (тонкие линии) и для одного из димеров с учетом анизотропии взаимодействия (толстые линии).

ками меньшего размера, имеют значительно меньшую интенсивность, они на данном этапе не принимались во внимание. Линии ЭПР в области высоких полей в плоскости  $ac$  обсудим позднее, сейчас только отметим, что в этой области каждая группа линий расщепляется на две, одна из которых быстро уходит в область высоких полей.

Очевидно, что наблюдаемая структура спектров обусловлена проявлением взаимодействий между ионами неодима в цепочке. Расщепления на счет спин-спинового взаимодействия детектируются практически для всех ориентаций магнитного поля относительно кристаллографических осей кристалла. Величины расщепления за счет анизотропной части взаимодействия не превышают по величине зеемановское взаимодействие.

Характер угловой зависимости показывает, что для большинства ориентаций спектры можно представить, как суперпозицию спектров от двух неэквивалентных димеров, возмущенных взаимодействием с соседями по цепочке.

### 3. Обсуждение

Основной терм иона трехвалентного неодима  $(4f^3)^4I_{9/2}$  расщепляется в поле низкой симметрии на пять крамеровских дублетов. При высоких температурах, когда заселены все дублеты, для систем, содержащих ионы неодима, характерны быстрые времена релаксации. При низких температурах, когда заселен только нижний из пяти дублетов, ЭПР наблюдается за счет переходов между уровнями этого дублета [6,7]. Поэтому для описания резонанса на одиночных центрах неодима вводят эффективный спин  $S' = 1/2$ . Расщепление дублета в магнитном поле описывается эффективным  $g$ -тензором, степень анизотропии которого целиком определяется анизотропией основного состояния. В соответствии с наличием двух неэквивалентных центров вводим для описания взаимодействий ионов неодима с магнитным полем два  $g$ -тензора:  $\{g_1\}$  и  $\{g_2\}$ . Для описания взаимодействия между ионами  $Nd_1-Nd_1$ ,  $Nd_1-Nd_2$  и  $Nd_2-Nd_2$  во фрагменте цепочки из четырех ионов необходимо ввести три тензора спин-спинового взаимодействия:  $\{K_{11}\}$ ,  $\{K_{12}\}$  и  $\{K_{22}\}$  соответственно. Гамильтониан, описывающий эти взаимодействия в бесконечной цепочке, имеет вид

$$H = \sum (\{g_i\} \mu_B B (S_i + S_{i+1}) + \{g_{i+2}\} \mu_B B (S_{i+2} + S_{i+3}) + S_i \{K_{i,i+1}\} S_{i+1} + S_{i+1} \{K_{i+1,i+2}\} S_{i+2} + S_{i+2} \{K_{i+2,i+3}\} S_{i+3}). \quad (1)$$

Первые два члена описывают зеемановское, а следующие три члена в (1) — спин-спиновые взаимодействия. Три тензора спин-спинового взаимодействия  $\{K_{i,i+1}\}$ ,  $\{K_{i+1,i+2}\}$ ,  $\{K_{i+2,i+3}\}$  характеризуют последовательно три взаимодействия вдоль цепочки  $\{K_{11}\}$ ,  $\{K_{12}\}$  и  $\{K_{22}\}$ . Компоненты этих тензоров являются суммами

вкладов от обменного  $\{K^{ex}\}$  и дипольного  $\{K^{d-d}\}$  взаимодействий, например,  $\{K_{i,i+1}\} = \{K_{i,i+1}^{ex}\} + \{K_{i,i+1}^{d-d}\}$ . Кроме того, тензоры взаимодействия в таком виде содержат изотропные ( $K^{iso} = 1/2(K_{xx} + K_{yy} + K_{zz})$ ) и анизотропные ( $\{K'\}$  — тензоры с нулевым шпуром) части взаимодействия. Строго говоря, два тензора, описывающие взаимодействия между эквивалентными центрами (внутридимерные взаимодействия), являются симметричными, а тензор, описывающий взаимодействие между неэквивалентными центрами (междимерное взаимодействие), является несимметричным, но так как этот тензор описывает самые слабые взаимодействия, мы этой несимметричностью пренебрегаем.

В (1) учитываются только взаимодействия между ближайшими соседями. В литературе [6–8] при обсуждении формы спектров концентрированных соединений, в том числе и одномерных, обычно рассматривается анизотропия взаимодействия лишь за счет диполь-дипольного взаимодействия, обменное взаимодействие предполагается чисто изотропным и учитывается отдельно. Изотропное обменное взаимодействие в цепочках может привести к усреднению верхтонкой или тонкой структуры взаимодействующих центров, если величина взаимодействия превышает соответствующие расщепления. Если взаимодействуют неэквивалентные центры, то изотропный обмен, превышающий по величине разность зеемановских энергий, усредняет линии ЭПР от неэквивалентных центров. Учет дипольных взаимодействий приводит к изменению ширины и формы линии индивидуального центра, в общем случае уширяя этот спектр. Исключением являются взаимодействия типа Изинга, когда во взаимодействии принимают участие только  $z$ -компоненты спинов  $K_{i,i+1}^{zz} S_{iz} S_{i+1,z}$ . Точное решение гамилтониана типа (1) в этом случае дает набор частот, описывающих дискретные переходы для бесконечной цепочки. Можно ожидать, что если взаимодействие между центрами имеет такой характер, то спектр будет состоять из нескольких сигналов [9], подобно тому, как наблюдается в эксперименте. Поскольку локальные свойства ионов неодима сильно анизотропны, такое предположение разумно, но требует доказательства. Точно мы можем вычислить (и далее вычислим) только дипольный вклад в параметры спин-спинового взаимодействия. Поэтому мы рассмотрели вопрос о возможности реализации структурного спектра, соответствующего по форме экспериментально наблюдаемому, для случая анизотропии взаимодействия общего типа. В качестве базисных функций мы выбрали функции димерных фрагментов. Функции димерных фрагментов, в которых спины с  $S = 1/2$  связаны обменным взаимодействием, расщепляются на синглет  $S$  и триплет  $T$

$$S = (|1/2, -1/2\rangle - |-1/2, 1/2\rangle)/\sqrt{2},$$

$$T_+ = |1/2, 1/2\rangle, \quad T_- = |-1/2, -1/2\rangle,$$

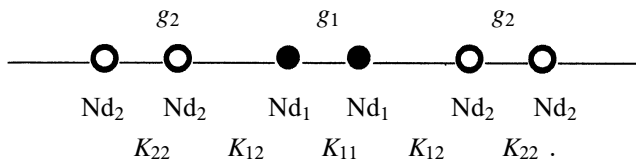
$$T_0 = (|1/2, -1/2\rangle + |-1/2, 1/2\rangle)/\sqrt{2},$$

где  $|m_1, m_2\rangle$  — произведение проекций спиновых состояний двух взаимодействующих ионов в димере.

Величина расщепления между синглетом и триплетом определяется изотропной частью взаимодействия, анизотропная часть взаимодействия приводит к расщеплению триплета. Спектры ЭПР димеров обусловлены переходами внутри триплетных состояний, переходы между синглетными и триплетными состояниями в общем случае запрещены [7,10]. Мы рассмотрим отдельно две ситуации: цепочка, построенная из неэквивалентных димерных фрагментов, и цепочка, состоящая из одинаковых димеров, в результате чего для описания необходимо ввести только один  $\{g\}$ -тензор и два тензора спин-спинового взаимодействия — внутри димеров и между димерами. Такая ситуация близка к реализуемой в изученной системе в плоскости  $ac$  для угла  $\theta \sim 20^\circ$  (рис. 2). Форма спектра для этой ориентации позволяет предположить, что и величины  $\{g\}$ -тензоров двух димеров и взаимодействия в них близки. Мы останавливаемся на рассмотрении такой системы, так как это позволяет продемонстрировать некоторые закономерности спектров ЭПР. Экспериментальный спектр для данной ориентации представлен на рис. 1, *a*.

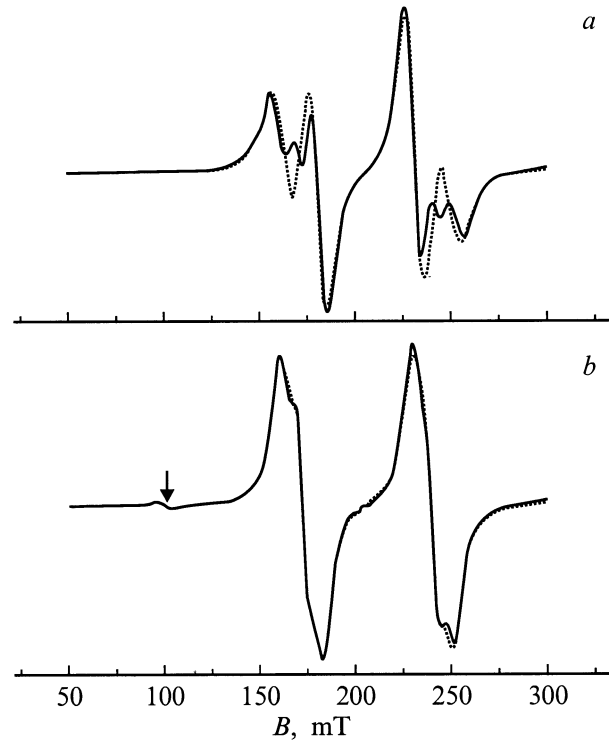
3.1. Спектры ЭПР цепочки, построенной из неэквивалентных димеров. Мы проанализировали спектры фрагментов цепочки, содержащих  $N$  спинов ( $N = 2, 4, 6, 8, 10$ ) и возможность экстраполяции результатов на бесконечные цепочки. Для случая неэквивалентных димеров мы моделируем спектры для ориентаций, в которых различие зеемановских энергий превышает энергию взаимодействия. Как видно из угловой зависимости спектров ЭПР, последняя ситуация реализуется для большинства ориентаций исследованного кристалла.

В этом приближении мы моделируем спектр из двух частей. Например, для фрагмента из трех димеров, в котором центральный димер с  $g_1$  взаимодействует с двумя ближайшими соседями



Аналогично димер с  $g_2$  взаимодействует с двумя ближайшими димерами с  $g_1$ .

Рассмотрим сначала более простой случай, когда цепочка построена из чередующихся неэквивалентных фрагментов со спином  $S = 1/2$  и взаимодействие между ними меньше разности зеемановских частот. Известно, что влияние недиагональных членов взаимодействия на энергетический спектр в этом случае проявляется во втором порядке теории возмущения и обратно пропорционально разности зеемановских энергий соседних центров. Следовательно, в первом приближении достаточно ограничиться только диагональными членами (флипплоп процессы неэффективны). Эта ситуация аналогична взаимодействию в модели Изинга: сигнал от каждого неэквивалентного центра расщепляется на три компоненты



**Рис. 3.** Модельные спектры для фрагментов из трех взаимодействующих димеров (сплошная линия) и замкнутого фрагмента из четырех димеров (штриховая линия),  $g_1 = 3.2$ ,  $g_2 = 1.5$ : *a* —  $K_{11,zz} = 0.120 \text{ cm}^{-1}$ ,  $K_{11,xx} = 0.015 \text{ cm}^{-1}$ ,  $K_{11,yy} = 0.015 \text{ cm}^{-1}$ ,  $K_{12,zz} = 0.03 \text{ cm}^{-1}$ ,  $K_{12,xx} = -0.015 \text{ cm}^{-1}$ ,  $K_{12,yy} = -0.015 \text{ cm}^{-1}$ ,  $K_{22,zz} = 0.120 \text{ cm}^{-1}$ ,  $K_{22,xx} = K_{22,yy} = 0.015 \text{ cm}^{-1}$ ; *b* —  $K_{11,zz} = 0.220 \text{ cm}^{-1}$ ,  $K_{11,xx} = 0.115 \text{ cm}^{-1}$ ,  $K_{11,yy} = 0.115 \text{ cm}^{-1}$ ,  $K_{12,zz} = 0.03 \text{ cm}^{-1}$ ,  $K_{12,xx} = -0.015 \text{ cm}^{-1}$ ,  $K_{12,yy} = -0.015 \text{ cm}^{-1}$ ,  $K_{22,zz} = 0.220 \text{ cm}^{-1}$ ,  $K_{22,xx} = K_{22,yy} = 0.015 \text{ cm}^{-1}$ .

за счет взаимодействия с двумя ближайшими соседями [9]. В исследованном кристалле в качестве неэквивалентных фрагментов мы рассматриваем димерные фрагменты. Модельные спектры на рис. 3, *a* и *b* демонстрируют, что только для цепочки, взаимодействие в которой между димерами значительно меньше внутридимерного синглет-триплетного расщепления, увеличение числа рассматриваемых фрагментов практически не влияет на форму спектра (в противном случае цепочка должна анализироваться с учетом чередования эквивалентных и неэквивалентных фрагментов). Замкнутые цепочки (последний спин взаимодействует с первым) обеспечивают ситуацию, близкую к бесконечной цепочки, когда каждый димер находится в окружении двух других димеров, где *a* и *b* — два неэквивалентных димера. Для простоты предполагаем, что направления главных осей тензоров взаимодействия и  $\{g\}$ -тензора совпадают и спектры рассчитаны для ориентации магнитного поля вдоль оси  $z$ . Форма модельных спектров определяется соотношением между величинами взаимодействий  $\{K_{11}\}$ ,  $\{K_{22}\}$  и  $\{K_{12}\}$  и воспроизводит наблюдаемое экспериментально разно-

образии формы спектров. Как уже отмечалось, спектры рассчитаны для ориентации магнитного поля вдоль оси  $z$  тензоров, поэтому в расчетных спектрах варьируются параметры тензоров взаимодействия, хотя наблюдаемые изменения расщепления происходят за счет изменения ориентации магнитного поля относительно главных осей этих тензоров.

Спектры, рассчитанные в приближении шести спинов, позволяют определить как величины взаимодействия между эквивалентными центрами (взаимодействия внутри димеров), так и оценить величину взаимодействия между неэквивалентными центрами (междимерное взаимодействие) для каждой конкретной ориентации относительно направления магнитного поля. Кроме того, взаимодействие между димерами приводит к перемешиванию синглет-триплетных состояний, и переходы между триплетом и синглетом, которые запрещены в димерном фрагменте, становятся частично разрешенными после учета взаимодействия между димерами. Положение этих переходов зависит от величины изотропного вклада внутридимерного взаимодействия. Слабые по интенсивности сигналы, соответствующие этим переходам, наблюдаются в экспериментальных спектрах и их положение позволяет определить величину изотропного вклада:  $K_{11}^{iso} \cong |0.12 \pm 0.03| \text{ cm}^{-1}$ . Далее мы вернемся к обсуждению этих результатов.

3.2. Спектры ЭПР цепочки, построенной из эквивалентных димеров. Угловая зависимость спектров указывает на структурность спектра независимо от различия в зеемановских частотах двух димеров. Следовательно, в изученном кристалле реализуются условия, допускающие структурный спектр ЭПР даже в случае эквивалентности димерных фрагментов в цепочке. Прежде всего отметим, что дискретный спектр для бесконечной цепочки из одинаковых фрагментов может реализоваться для изинговского взаимодействия между фрагментами (или для взаимодействия, близкого по форме к изинговскому).

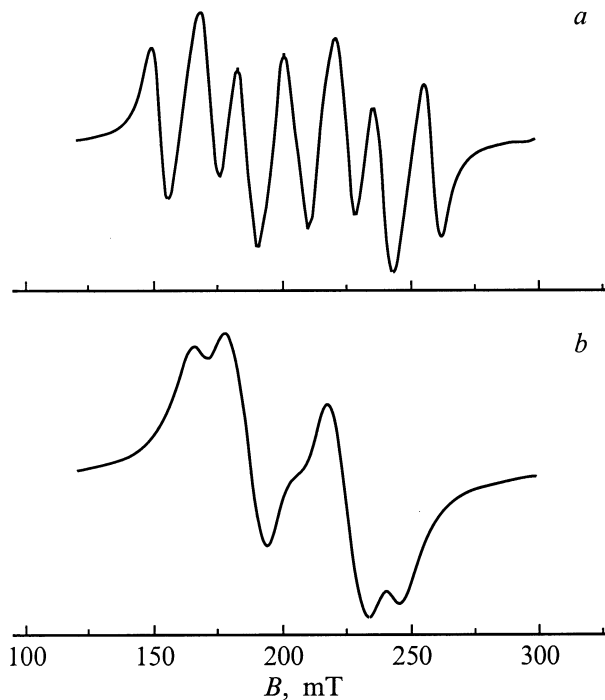
**Тензор взаимодействия  $\{K_{12}\}$ .** Вычислим диполь-дипольный вклад в  $\{K_{12}\}$ . Тензор диполь-дипольного взаимодействия

$$H = (\mu_0 \mu_B^2 / 4\pi r^3) S_{ip} S_{jq} \{g_{ips} g_{jq} - 3str^{-2} g_{ips} g_{jq}\}, \quad (2)$$

где каждый из индексов  $p, q, s, t$  принимает значения  $X, Y, Z$  [7], является несимметричным для случая взаимодействия между неэквивалентными ионами. Компоненты тензора (2) вычислены в системе координат  $X'YZ'$ , повернутой относительно  $XYZ$  так, что  $Z^3$  направлена

**Таблица 2.** Компоненты тензора ( $\text{cm}^{-1}$ ) диполь-дипольного взаимодействия между димерами  $\{K_{12}^{d-d}\}$  в  $Z'X'Y$  системе координат

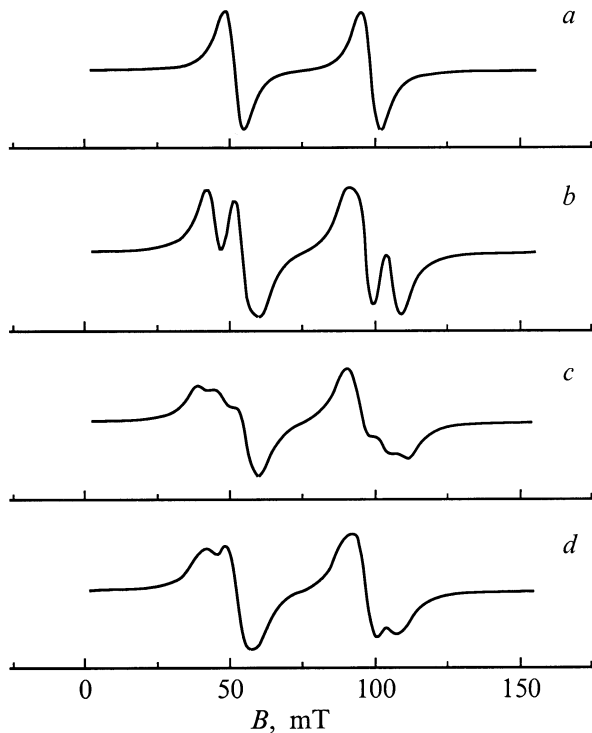
$K_{xx}^{d-d}$	$K_{xy}^{d-d}$	$K_{xz}^{d-d}$	$K_{yx}^{d-d}$	$K_{yy}^{d-d}$	$K_{yz}^{d-d}$	$K_{zx}^{d-d}$	$K_{zy}^{d-d}$	$K_{zz}^{d-d}$
-0.012	0.0	0.028	0.0	0.008	0.0	-0.028	0.0	-0.079



**Рис. 4.** Модельные спектры для трех эквивалентных димерных фрагментов ( $g_{1,2} = 3.2$ ), взаимодействие между которыми описывается только компонентой  $K_{12,zz}$ :  $a - K_{12,zz} = K_{22,zz} = 0.08 \text{ cm}^{-1}$ ,  $K_{11,zz} = 0.21 \text{ cm}^{-1}$ ,  $K_{11,xx} = K_{11,yy} = K_{22,xx} = K_{22,yy} = 0.12 \text{ cm}^{-1}$ ;  $b - K_{12,zz} = 0.052 \text{ cm}^{-1}$ ,  $K_{11,zz} = K_{22,zz} = 0.194 \text{ cm}^{-1}$ ,  $K_{11,xx} = K_{11,yy} = K_{22,xx} = K_{22,yy} = 0.128 \text{ cm}^{-1}$ .

по радиусу-вектору  $\mathbf{r}_{12}$ , соединяющему неэквивалентные фрагменты неодима. Параметры (см. табл. 2) показывают, что величина взаимодействия вдоль оси  $Z'$  практически на порядок величины превышает взаимодействия в перпендикулярном направлении (для простоты мы пренебрегли различием в главных значениях  $\{g_1\}$ - и  $\{g_2\}$ -тензоров из табл. 1) и тензор существенно несимметричный. Антисимметричная часть взаимодействия перемешивает синглет-триплетные состояния, расщепление между которыми превышает величину взаимодействия между димерными фрагментами. На этом основании антисимметричным взаимодействием в первом приближении можно пренебречь и при рассмотрении тензора диполь-дипольного взаимодействия между димерами ограничиться  $K_{12,zz}^{d-d}$  компонентой.

**Спектры ЭПР цепочек в предположении изинговского характера  $S_1\{K_{12}\}S_2$  взаимодействия** представлены на рис. 4. Спектры, смоделированные для  $K_{12,zz} = K_{12,zz}^{d-d}$  (например, рис. 4,  $a$ ), не согласуются с экспериментальным спектром для рассматриваемой ориентации (рис. 1,  $a$ ). В эксперименте проявляется величина взаимодействия меньше, чем величина диполь-дипольного взаимодействия, что указывает на наличие обменного вклада  $\{K_{12}^{ex}\}$  в параметры спин-спинового взаимодействия  $\{K_{12}^{ex}\}$ . Спектр на рис. 4,  $b$  демонстрирует



**Рис. 5.** Рассчитанные спектры для изолированного триплета (*a*), двух (*b*) и трех взаимодействующих эквивалентных триплетов (*c*) и суммы этих спектров с весовыми вкладами  $P_1 : P_2 : P_3 = 16 : 12 : 9$  (*d*); величина расщепления триплетов:  $D = 0.04 \text{ cm}^{-1}$ ; параметры взаимодействия между триплетами:  $K_{12,zz} = 0.008$ ,  $K_{12,xx} = K_{12,yy} = -0.004 \text{ cm}^{-1}$ , ширина линий  $\delta B = 8 \text{ mT}$ .

форму спектра ЭПР для цепочки димеров, связанных величиной изинговского взаимодействия, которая дает наилучшее согласие с экспериментальным спектром. Параметр  $K_{12,zz}$  в этом случае меньше величины  $K_{12,zz}^{d-d}$ . Отличие формы спектра от экспериментального говорит в пользу неизинговской формы взаимодействия.

Спектр ЭПР цепочки без ограничения на анизотропию тензора  $\{K_{12}\}$ . Напомним, что взаимодействие между ионами неодима в димерном фрагменте приводит к состояниям с суммарными спинами  $S = 0$  и  $S = 1$ . Если взаимодействия внутри димеров превышают взаимодействие между димерами, то триплетные магнитные состояния и синглетные немагнитные состояния димеров можно выбрать в качестве нулевого приближения. Тогда бесконечную цепочку в первом приближении можно рассматривать как последовательность чередующихся с определенной вероятностью магнитных и немагнитных состояний, что приводит к фрагментам из магнитных центров разной длины. Вероятность заселения триплетного  $T$  состояния в димере определяется выражением

$$P = X/(1 + X), \quad (3)$$

где  $S = 3 \cdot \exp(-K_{11}^{iso}/kT)$ . Если рассмотреть цепочку как чередование синглетных и триплетных состояний

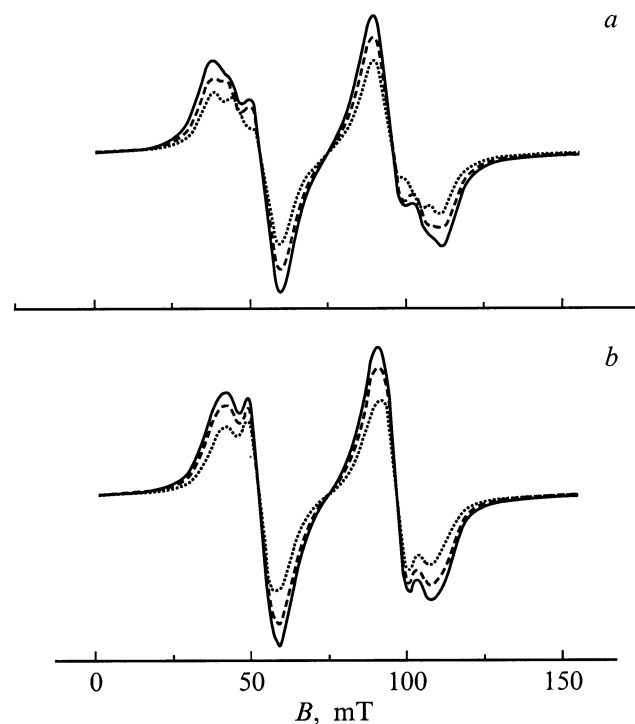
согласно статистическим законам, то можно определить вероятность образования кластера из  $n$  взаимодействующих триплетов [11]

$$P_n = P^n(1 - P)^2, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Соотношение интенсивностей спектров от изолированного и взаимодействующих триплетов определяется величиной  $X$ .

В исследованном температурном диапазоне величины взаимодействия меньше  $kT$ , и различием в заселенности уровней за счет Больцмановского распределения можно пренебречь. Тогда соотношение вероятностей образования фрагмента из одного триплетного состояния  $P_1$ , из двух триплетных состояний  $P_2$  и трех триплетных состояний  $P_3$  составляют  $P_1 : P_2 : P_3 = 3/4 : 9/16 : 27/64$ . Покажем, что основной вклад в спектр цепочки внесут спектры трех перечисленных фрагментов. Спектры, рассчитанные как сумма вкладов от изолированного триплета, от двух и трех взаимодействующих триплетов (рис. 5, *d*), в целом воспроизводят форму спектра для ориентации, где димеры можно рассматривать как эквивалентные (рис. 1, *a*).

С дальнейшим увеличением длины фрагмента вероятность его возникновения продолжает уменьшаться. Хотя резкого спада интенсивности при переходе к четырем и пяти взаимодействующим триплетам не наблюдается



**Рис. 6.** Сравнение модельных спектров для трех (пунктирная), четырех (штриховая) и пяти (сплошная линия) взаимодействующих триплетов (*a*) и сравнение суммарных спектров, рассчитанных с учетом вкладов до трех (пунктирная), четырех (штриховая) и пяти (сплошная линия) взаимодействующих триплетов (*b*). Параметры взаимодействия, как на рис. 5.

(рис. 6, *a*), форма спектров, рассчитанных как сумма вкладов при добавлении вкладов от четырех и пяти взаимодействующих триплетов (рис. 6, *b*) существенно не изменяется.

Таким образом, форма спектра цепочки, построенной из димеров, определяется в первую очередь суперпозицией от спектров изолированного триплетного состояния, двух и трех взаимодействующих триплетных состояний. Для случая эквивалентных димеров весовые вклады от этих спектров соответствуют вероятностям возникновения соответствующих фрагментов в бесконечной цепочке. Для случая существенно неэквивалентных димеров достаточно ограничиться взаимодействием с двумя ближайшими димерами и соответственно вероятности изолированных и взаимодействующих триплетных состояний отличны от вероятностей в бесконечной цепочке.

Отметим, что спектры, рассчитанные в выбранной модели, воспроизводят наблюдаемые экспериментально спектры для ориентации, где параметры анизотропного взаимодействия и  $g$ -тензоры совпадают (рис. 1, *a* и 5, *d*). Согласие между экспериментальными и рассчитанными спектрами наблюдается для тензоров  $\{K_{11}\}$  и  $\{K_{22}\}$  с отличными от нуля шпурами, а анизотропия параметров сравнима по величине с анизотропией междимерного взаимодействия. В первом приближении спектры определяются только взаимодействием между триплетными состояниями. Но как отмечалось, взаимодействие между димерами перемешивает синглет-триплетные состояния, что приводит к появлению частично запрещенных сигналов, которые в модельных спектрах на рис. 5 не представлены. Выражения для резонансного поля "запрещенных" переходов, полученные с учетом только взаимодействия вида  $K_{12,zz}S_{1z}S_{2z}$  между тремя димерами, совпадают с соответствующими выражениями для изолированного димера, например

$$B = (h\nu - K_{11}^{iso} - 1/2(K_{11,zz} - K_{11,xx})) / \mu_B \cdot g_{11}, \quad (4)$$

где  $h\nu$  — величина радиочастотного кванта. Используя выражение (4), определена величина изотропной части взаимодействия

$$K_{11}^{iso} \cong |0.12 \pm 0.03| \text{ cm}^{-1}.$$

*Анизотропия внутридимерного взаимодействия.* Параметры анизотропного внутридимерного взаимодействия мы вычислили из анализа угловой зависимости резонансных полей, пренебрегая на данном этапе расщеплением за счет взаимодействия между димерами. В этом предположении наблюдаемая угловая зависимость спектров ЭПР интерпретируется как суперпозиция угловых зависимостей спектров двух димеров.

На рис. 2 показана угловая зависимость резонансных полей, рассчитанная для одного из димеров с учетом анизотропии взаимодействия. Главные значения тензора анизотропного взаимодействия с нулевым шпуром ( $K'_{ii} = K_{ii} - (1/3)\Sigma K_{ii}$ ) и направляющие косинусов этого

тензора приведены в табл. 1. Из анализа угловой зависимости параметры анизотропного взаимодействия определены с точностью до знака. Приведенные в таблице в скобках знаки даны на основании анализа дипольного и обменного вкладов и являются предположительными. Угловая зависимость резонансных полей, вычисленная для димера, взаимодействие внутри которого описывается тензором  $\{K_{11}\}$ , удовлетворительно описывает экспериментально наблюдаемую тенденцию изменения резонансных полей вблизи  $\{g_1\}$ . Для некоторых ориентаций показано расщепление линий вследствие взаимодействий в цепочке между димерами. Следует обратить внимание, что в плоскости  $XZ$  в области углов  $130-150^\circ$  отчетливо детектируется разделение высокополевого спектра на две группы линий (весь спектр для этой ориентации состоит из трех групп линий), характерное для тонкой структуры димерного фрагмента, причем одна группа сигналов резко уходит в высокие поля за пределы допустимых полей в данном эксперименте ( $900 \text{ mT}$ ). Мы ограничимся количественным описанием взаимодействия только для одного димерного фрагмента, так как оба димерных фрагмента характеризуются близкими параметрами анизотропного взаимодействия, а различия между параметрами — порядка точности их определения.

Как видно из таблицы, максимальная величина расщепления вследствие взаимодействия  $\{K_{11}\}$  наблюдается вблизи минимальной величины  $\{g\}$ -тензора. Как уже отмечалось, тензор спин-спинового взаимодействия является суммой вкладов от диполь-дипольного  $\{K^{d-d}\}$  и обменного взаимодействий  $\{K^{ex}\}$ . Из анализа ориентаций двух  $\{g\}$ -тензоров и направлений связей двух структурно-неэквивалентных полиэдров мы установили, что димерный фрагмент с расстоянием  $Nd-Nd = 4.439 \text{ \AA}$  обуславливает анализируемую нами часть спектра. При этом направления радиусов векторов двух димерных фрагментов ( $Nd_1-Nd_1$  и  $Nd_2-Nd_2$ ) коррелируют с направлениями  $z$ -осей двух  $\{g\}$ -тензоров. Радиус-вектор рассматриваемого димерного фрагмента (мы называем его первым димером) составляет угол  $11^\circ$  с направлением  $gz$  и лежит практически в плоскости  $ZX$  (радиус-вектор другого димерного фрагмента составляет угол  $8^\circ$  с соответствующим направлением  $gz$ ). Эти результаты согласуются с данными для кристаллического поля искаженной квадратной антипризмы [12]. В главных осях  $g$ -тензора тензор диполь-дипольного взаимодействия с точностью до  $0.001 \text{ cm}^{-1}$  имеет вид

$$\begin{array}{ccc} 0.001 & 0 & 0.004 \\ & 0.008 & 0.008 \\ & & -0.131 \end{array}.$$

Главные значения и направления главных осей тензора диполь-дипольного внутридимерного взаимодействия относительно  $XYZ$  даны в табл. 1.

Переходя к тензору с нулевым шпуром, мы вычислили дипольный вклад в анизотропную часть спин-спинового взаимодействия  $\{K'\}$ . Направления главных осей  $\{K^{d-d}\}$

близки к направлению главных осей  $\{g\}$ -тензора. Расщепление, наблюдаемое вблизи  $z$ -ориентации  $\{g\}$ -тензора, по порядку величины совпадает с ожидаемым за счет диполь-дипольного взаимодействия, но расщепление в высоких полях превышает величину, ожидаемую за счет дипольного взаимодействия, что указывает на наличие обменного вклада в анизотропное взаимодействие. Ранее была предложена простая модель взаимосвязи параметров анизотропного обменного взаимодействия на эффективных спинах с величинами эффективных  $g$ -факторов в предположении, что обмен на истинных спинах является изотропным  $JS_1 \cdot S_2$  [13,14]. Параметры анизотропного обмена на эффективных спинах в этом случае пропорциональны  $g_i g_j$ , а для диагональных членов после перехода к тензору с нулевым шпуром пропорциональны  $g_i^2 - 1/3 \Sigma g_i^2$ .

Для димера, образованного эквивалентными ионами неодима, коэффициенты пропорциональности, которые характеризуют величину обменного вклада в  $K'_{xx}$  и  $K'_{zz}$ , равны:  $K'_{xx} \sim (g_x^2 - 1/3 \Sigma g_i^2) = -5.2$  и  $K'_{zz} \sim (g_z^2 - 1/3 \Sigma g_i^2) = 8.9$  соответственно. Поскольку параметры  $K'_{xx} = K'^{ex}_{xx} + K'^{d-d}_{xx}$  и  $K'_{zz} = K'^{ex}_{zz} + K'^{d-d}_{zz}$  практически равны по абсолютной величине (табл. 1), разумно предположить, что вклады от обменного и диполь-дипольного взаимодействий имеют противоположенные знаки. Эти рассуждения приводят к тем знакам суммарного анизотропного взаимодействия, которые даны в таблице и соответствуют антиферромагнитному изотропному взаимодействию на реальных спинах. Следует отметить, что анализируя форму спектра, мы оценили  $K^{iso} \sim 0.12 \text{ cm}^{-1}$ . К такому же выводу приводит и рассмотрение обменного взаимодействия на эффективных спинах через величины  $g$ -факторов:  $(1/3) \Sigma g_{ii}^2$  и  $g_{xx}^2 - (1/3) \Sigma g_{ii}^2$  практически одна и та же величина ввиду малости  $g_{xx}$ . Правда, следует обратить внимание на то, что для случая сильно анизотропных  $g$ -величин и шпур тензора диполь-дипольного взаимодействия не равен нулю.

## Выводы

Проведенное исследование показало, что наблюдаемые особенности спектров связаны с выполнением условий одновременно.

1) Величины взаимодействия вдоль цепочки ( $\{K_{11}\}$ ,  $\{K_{22}\}$  и  $\{K_{12}\}$ ) различаются, в результате чего свойства цепочки определяются в первом приближении димерными фрагментами. В каждый конкретный момент времени димер находится или в синглетном  $S$  или триплетном  $T$  состоянии, и цепочку можно рассматривать как последовательность этих состояний, возникающих по законам статистики. Взаимодействия между триплетами  $T-T$  и синглет-триплетом  $S-T$  приводят к существенно разным эффектам в спектре. Первые из них ответственны за дополнительные расщепления спектра относительно

спектра от изолированного триплета, вторые — за появление дополнительных, более слабых сигналов. Эти сигналы соответствуют переходам, которые запрещены для невзаимодействующего димера. Взаимодействия между димерами частично снимают этот запрет. Степень разрешенности зависит от соотношения между взаимодействиями внутри и между димерами. Наблюдение этих дополнительных, частично "запрещенных" сигналов позволило определить величину  $K^{iso} \sim 0.12 \text{ cm}^{-1}$ .

2) Существенная анизотропия характерна не только для взаимодействия внутри димерных фрагментов, но и между ними.

Анализ формы модельных спектров позволил сделать некоторые заключения относительно соотношения между величинами взаимодействий, при которых в спектрах цепочек могут появляться расщепления, вызванные анизотропным взаимодействием. Важно отметить, что взаимодействия как внутри димера, так и между димерами имеют и дипольные, и обменные вклады.

Авторы выражают признательность К.М. Салихову за плодотворные и вдохновляющие дискуссии, А.Р. Кесселю и М.М. Шакирзянову за полезные и конструктивные советы, Г. Друлису за помощь в проведении эксперимента.

## Список литературы

- [1] Extended Linear Chain Compounds / Ed. by J.S. Miller. Vol. 3. Plenum, N. Y., (1983).
- [2] Magnetic Molecular Materials / Ed. by D. Gatteschi, O. Kahn, J. Miller, F. Palacio. NATO-ASI Series 198. Kluwer Academic Publ. (1991).
- [3] B. Bleaney, R.J. Elliott, H.E.D. Scovil. Proc. Phys. Soc. **A64**, 933 (1951).
- [4] А.С. Анцышкина, М.А. Порай-Кошиц, В.Н. Острикова. ЖТП **33**, 1950 (1988).
- [5] T. Imai, A. Ouchi. Bull. Chem. Soc. Jpn. **60**, 408 (1987).
- [6] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс. Наука, М. (1972).
- [7] А. Абрагам, Б. Блини. Парамагнитный резонанс переходных ионов. Мир, М. (1973).
- [8] A. Bencini, D. Gatteschi. Electron Paramagnetic Resonance of Exchange Coupled Systems. Springer-Verlag, Berlin (1990).
- [9] А.Р. Кессель, Г.О. Берим. Магнитный резонанс изинговых магнетиков. Наука, М. (1982).
- [10] Ю.В. Яблоков, В.К. Воронкова, Л.В. Мосина. ЭПР обменных кластеров. Наука, М. (1988).
- [11] D. Snaathors, C.P. Keijzers. Molecular Phys. **51**, 2, 509 (1984).
- [12] B.Z. Malkin, A.V. Vinokurov, J.M. Baker, M.J.M. Leask, M.G. Robinson, C.A. Hutchison, jr. Proc. Roy. Soc. **A452**, 2509 (1996).
- [13] J.M. Baker. Reports on Progress in Physics. **34**, 2, 109 (1971).
- [14] J.M. Baker, C.A. Hutchison, A.A. Jebeins, A.L. Tronconi. Proc. Roy. Soc. **A453**, 417 (1997).