

0720443-1

На правах рукописи

ЖЕГЛОВ ЕВГЕНИЙ ПЕТРОВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭПР МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ
КОМПЛЕКСОВ, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ Co^{2+} , В
МОНОКРИСТАЛЛАХ ДВОЙНЫХ СУЛЬФАТОВ И
СЕЛЕНАТОВ

01.04.11-физика магнитных явлений

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Казань-2001

Работа выполнена в Казанском физико-техническом институте
им. Е.К.Завойского КазНЦ РАН.

Научные руководители: доктор физико-математических наук,
профессор Зарипов М.М.
кандидат физико-математических наук
старший научный сотрудник Уланов В.А.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Кубарев Ю.Г.
кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник Крутиков В.Ф.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
КФУ



Ведущая организация: Казанский государственный университет г.Казань

Защита состоится "06" апреля 2001г. в 14³⁰ часов
на заседании диссертационного совета Д.002.191.01 в Казанском
физико - техническом институте им. Е.К.Завойского КазНЦ РАН по
адресу: 420029, г.Казань, ул.Сибирский тракт, 10/7.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанского физико-
технического института им.Е.К.Завойского КазНЦ РАН.

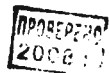
Автореферат разослан "28" февраля 2001г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'M.M. Shaikiryanov', written in a cursive style.

Шакирьянов М.М.

Общая характеристика работы



Диссертация посвящена исследованию при низких температурах особенностей магнитных свойств, характерных для шестиводных октаэдрических комплексов двухвалентных ионов кобальта, в кристаллогидратах двойных сульфатов и селенатов.

Актуальность проблемы. Проблема обменных взаимодействий до сих пор является одной из актуальных в физике твердого тела. Это связано с тем, что современная теория обменных взаимодействий, объясняя практически все экспериментальные факты, во многих случаях не позволяет прогнозировать с необходимой точностью магнитные свойства многих сложных молекулярных систем. К таким системам принадлежат исследованные в этой работе кристаллы двойных сульфатов и селенатов (соли Туттона (СТ)) с примесью ионов двухвалентного кобальта. Требования к точности теоретических расчётов, проводимых из первых принципов, для таких кристаллов становятся практически невыполнимыми. Поэтому более плодотворными могут оказаться полуэмпирические методы расчётов. Однако они предполагают наличие систематизированных экспериментальных фактов, которые можно получить только в результате детальных исследований рассматриваемого класса объектов с использованием эффективных физических методов, например, – ЭПР.

Цель работы. Основной задачей, определяющей актуальность диссертационной работы, является первое систематическое изучение методом ЭПР слабых косвенных анизотропных обменных взаимодействий между ионами двухвалентного кобальта, которые осуществляются через мостики водородных связей в изоморфном ряду кристаллогидратов двойных сульфатов и селенатов. Другой задачей было использование полученных результатов ЭПР для количественного

предсказания зависимости статической магнитной восприимчивости $\chi(T)$. Объектами настоящего экспериментального исследования явились кристаллогидраты двойных сульфатов и селенатов, относящиеся к солям Гутона, активированные парамагнитными ионами двухвалентного кобальта. Интерес к этим ионам обусловлен как слабой их изученностью, так и рядом особенностей магнитных свойств. В этой координации магнитные свойства иона Co^{2+} определяются как орбитальным, так и спиновым магнитными моментами. Наблюдение полного спектра ЭПР возможно лишь при температурах $< 60^\circ K$. При этом заселён только нижний крамерсов дублет с эффективным электронным спином $S_{эф} = 1/2$. Существенный вклад орбитального магнетизма в магнитный момент нижнего крамерсова дублета иона Co^{2+} приводят к большой анизотропии g -факторов. Значительный орбитальный вклад в магнетизм парамагнитных центров кобальта в этих кристаллогидратах является гарантией того, что параметры магнитных взаимодействий оказываются весьма чувствительными к изменениям пространственной структуры водородных мостиков, ответственных за эффективность косвенного обменного взаимодействия между парамагнитными центрами кобальта.

Научная новизна. Настоящие исследования выполнены одним из наиболее эффективных методов изучения магнитных характеристик молекулярных систем – методом ЭПР. В случаях низкосимметричных комплексов, особенно при слабом обменном взаимодействии, всю возможную информацию о магнитных характеристиках молекулярной системы удастся получить только при тщательном анализе спектров ЭПР. Поэтому значительная часть работы выполнена как в рамках «теории возмущений», так и путем численной диагонализации матрицы спинового гамильтониана.

тензоров электронного зеемановского, сверхтонкого и обменного взаимодействий. Эти параметры нами использованы для вычисления компонент тензора статической магнитной восприимчивости исследуемых кристаллов и предсказания температур магнитных фазовых переходов в неразбавленных кобальтовых солях Тутона.

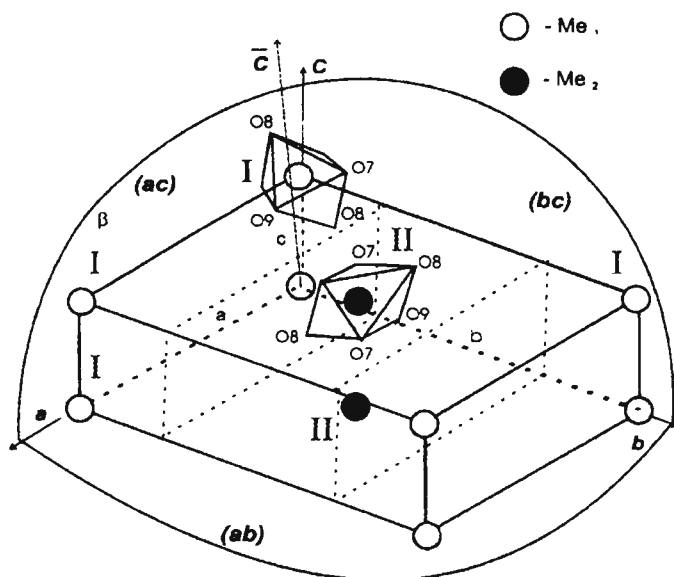
Научная и практическая ценность. Научный и практический интерес к изучаемым кристаллогидратам определяется тем, что некоторые кристаллы солей Тутона (например, $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) позволяют реализовать процесс охлаждения веществ до сверхнизких температур методом адиабатического размагничивания. Поскольку эффективность такого охлаждения и достигаемая температура зависят (и) от параметров обменных взаимодействий между парамагнитными ионами кристалла, то новые экспериментальные данные о магнитных характеристиках кобальтовых солей Тутона могут оказаться полезными для специалистов в области криогенной техники.

Научная апробация. Основные результаты работы докладывались на Учёном Совете Казанского физико-технического института имени Е.К.Завойского КНЦ РАН, а также: – на Всесоюзном совещании “Физические и математические методы в координационной химии” (Кишинев, 1983), Всес.конференции по магнитному резонансу (Казань, 1984г), на всес.совещании “Спектроскопия координационных соединений” (Краснодар, 1986), XXIV международном конгрессе по магнитному резонансу AMPERE (Познань, Польша, 1988г), VI Всес. симпозиуме по изоморфизму (Звенигород, 1988), на всес.конференции “Применение магнитного резонанса в народном хозяйстве” (Казань, 1988), на XVIII Всес. конференции по физике магнитных явлений (Калинин, 1988), Совещании по физике фазовых переходов (Киев, 1989), 29 Совещании по физике низких температур (Казань, июнь 1992),

следующие кристаллы (M1÷M12) двойных сульфатов и селенатов с примесью Co^{2+} (молекулы кристаллов включают элементы, помещённые в соответствующие M1÷M12 столбцы таблицы).

На рис.1 представлена типичная для двойных сульфатов элементарная ячейка кристалла $\text{K}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (кристалл M1), включающая в себя ионы кобальта Me_1 , Me_2 , маркируемые номером позиции в ячейке. Размеры элементарной ячейки a , b , c (примерное отношение 3:4:2) соответствуют рёбрам, совпадающим с осями a , b , c , соответственно. Угол β между осями a и c равен $\beta \sim 106^\circ$.

Рис.1. Элементарная ячейка кристалла $\text{K}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (M1)



В каждой элементарной ячейке две формульные единицы ($z=2$). Пространственная группа симметрии кристаллов $P_{21/a}$. Двухвалентные атомы металла Me в элементарной ячейке локализованы в позициях

$(0, 0, 0)$, располагаясь в узлах параллелепипеда (тип I, белые круги) и в позициях $(1/2, 1/2, 0)$ в центре верхней и нижней граней приведённого на рис.1 параллелепипеда (тип II, чёрные круги). Внедряемые ионы кобальта могут занимать оба типа позиций. Пары ближайших ионов одного типа (I или типа II) с радиусом-вектором параллельным оси c , связаны центром инверсии. О взаимном развороте осей октаэдров I - (Me_1) и II- (Me_2) типов можно судить по рис.1.

Во второй главе представлены созданные при подготовке этой работы дополнительные к спектрометру E-Line (Varian) экспериментальные устройства. Разработаны и изготовлены различные необходимые для выполнения этой работы цилиндрические резонаторы для X- и Q-диапазонов СВЧ. Сконструировано приспособление для нанесения токопроводящего слоя на внутреннюю поверхность цилиндрического резонатора методом электролитического осаждения ионов меди. Предложено устройство, обеспечивающее вращение кристаллов в 3-х близких к ортогональным плоскостях для X-диапазона СВЧ спектрометра ЭПР E-Line (Varian). Разработана и опробована температурная приставка для X-диапазона. Разработана, применена и опубликована [1] конструкция приставки пространственного ориентирования кристаллов в резонаторе для Q-диапазона СВЧ для $T \sim \leq 300K$. Это устройство дало возможность при температурах $T \leq 4K$ корректно провести измерения, что принципиально важно для выполнения экспериментальной части диссертационной работы.

В третьей главе представлены результаты исследования методом ЭПР одиночных примесных центров Co^{2+} в монокристаллах изоморфного ряда СТ [2]. На основании известных из литературы структурных данных проведён детальный анализ различных замещений в структурах кристаллов (позиции M^+ , M^{2+} и др.). Проведено сравнение расстояний

и углов, зависящих от направлений между ионами; изменения объемов занимаемых характерными группами молекул (сульфатная, аммониевая и др. группы). Показано, что вследствие указанных замещений наиболее неустойчивы позиции занимаемые атомами водорода, особенно атомы, входящие в аммониевые группы. Установлена связь между проведенными замещениями и параметрами ЭПР. При этом обнаружено, что наиболее существенно влияние замещения M^+ . Отмечены особенности спектров ЭПР аммониевых кристаллов. Отмечено, что замена атома водорода на дейтерий мало влияет на полученные методом ЭПР параметры. Предложена последовательность подготовки и проведения экспериментов ЭПР при исследовании кристаллов СТ. Анализ экспериментальных данных проведен на основании спектров, снятых в трёх лабораторных плоскостях. Указаны причины экспериментальных погрешностей и разработана методика их уменьшения.

Определение магнитных характеристик парамагнитных центров кобальта проведено в рамках метода спинового гамильтониана с использованием теории возмущений первого и второго порядков, а также путём численной диагонализации матрицы спинового гамильтониана. Изложена методика определения параметров электронного зеемановского и сверхтонкого взаимодействий в одиночных низкосимметричных примесных комплексах. Анализируются причины отличий друг от друга величин этих параметров. При расшифровке спектров одиночных центров кобальта использован оператор зеемановской энергии H_z , представленный в базе магнитных осей $\{x, y, z\}$ одного из комплексов (1) в следующем виде

$$H_z = g_x \cdot \beta_e \cdot B_x \cdot S_x + g_y \cdot \beta_e \cdot B_y \cdot S_y + g_z \cdot \beta_e \cdot B_z \cdot S_z;$$

Для ромбической симметрии кристаллического поля, если главные оси тензоров g и A совпадают, сверхтонкому взаимодействию соответствует следующее выражение :

$$H_{\text{гтс}} = A_z \cdot S_z I_z + A_x \cdot S_x I_x + A_y \cdot S_y I_y ; \text{ где } A_z = A_{zz}; A_x = A_{xx}; A_y = A_{yy};$$

В результате проведенных методом ЭПР измерений магнитных характеристик одиночных комплексов кобальта показано, что в исследованных кристаллах внедряемые ионы кобальта занимают позиции M^{2+} . Для этих парамагнитных центров определены элементы тензоров g и A (табл.1). Показаны особенности расшифровки спектров для случая $I \neq 1/2$. Обнаружено, что для изученного ряда кристаллов главные оси тензоров g и A –совпадают. Направление магнитной оси z одиночного центра кобальта близко к ребру октаэдра O_9-O_7 (рис.1) и не слишком отклоняется от оси $M-O_9$. Магнитные оси x и y ближе к осям $M-O_8$ и $M-O_7$, соответственно. Для ряда $M^+ = K, Rb, Cs$ направления осей z всё более отклоняются от направления $M-O_9$. Ближе всего к диагонали $M-O_8$ магнитные оси x . Величины $\Delta B^{\text{ср.}}$, $\Delta B^{\wedge \text{ср.}}$ (в Гс) характеризуют среднее отличие между резонансными экспериментальными и расчётными полями при получении g - и A -тензоров, соответственно.

Табл.1. Главные значения g - и A - тензоров и соответствующие им главные магнитные оси x, y, z в базисе $\{ \bar{c}, \bar{a}, \bar{b} \}$ для $M^+ = K, Rb, NH_4, Cs$.

	M1	M3	M5	M7	M9	M12
g_{xx}	2.229	2.135	2.195	2.377	3.050	2.767
θ_x	41.5	38.6	42.0	43.9	34.0	48.8
φ_x	280.4	286.6	285.0	281.5	269.8	261.0
g_{yy}	3.554	3.536	3.513	3.317	2.962	2.982
θ_y	71.0	70.4	70.3	72.4	78.8	69.9
φ_y	33.3	43.1	38.4	30.8	16.9	9.7

g_z	6.638	6.638	6.664	6.750	6.534	6.763
θ_z	54.8	58.3	54.7	51.4	58.3	48.0
φ_z	137.4	145.8	143.1	135.4	113.9	119.0
$\Delta B^{\text{ср}}, \text{Гс}$	5	12	6	12	7	11
$/\text{см}^{-1}/$						
$A_{xx} = A_x$	0.0057	0.0056	0.0059	0.0039	0.0013	~0
$A_{yy} = A_y$	0.0054	0.0067	0.0066	0.0062	0.0030	0.0029
$A_{zz} = A_z$	0.0284	0.0281	0.0283	0.0291	0.0251	0.0245
$\Delta B^{\wedge \text{ср}}, \text{Гс}$	2	2	1	2	2	4

Проведена оценка параметров кристаллического поля для триклинной симметрии. Результаты свидетельствуют о том, что симметрия кристаллического поля, влияющего на парамагнитный ион, не выше ромбической для кристаллов M1+M8, ближе к аксиальной – для M9+M11, особенно – для M12. Подтверждено предположение о существенном влиянии на парамагнитные центры в кристаллах СТ кристаллического поля, обусловленного диамагнитным окружением ближайшей к M^{2+} координационной “сферы” – гидратными молекулами. На основании полученных методом ЭПР параметров спин-гамильтониана проведены приближенные оценки величин магнитной восприимчивости СТ и построены зависимости $\chi(T)$ для $T \sim 1-300\text{K}$. Для M9 проведено сравнение расчётных и экспериментальных значений статической восприимчивости $\chi(T)$ и отмечено их качественное согласие для $T \gg 4\text{K}$.

В четвёртой главе представлены результаты исследования методом ЭПР спин-спиновых (ССВ), диполь-дипольных (ДДВ) и обменных взаимодействий (ОВ) димерных комплексов Co^{2+} [3]. Первый параграф главы 4 посвящен краткому описанию экспериментальных спектров ЭПР. Обнаружено, что обменно-связанные пары ионов Co^{2+} действительно образуются уже при сравнительно низком уровне легирования ($x \sim 0,2\%$). Во втором параграфе приведён

основной математический аппарат, необходимый для корректного анализа «угловых зависимостей» в спектрах ЭПР обменно-связанных пар. Проведено обсуждение и представлена методика расчетов параметров спин-гамильтониана для обменных пар $\text{Co}^{2+}\text{--Co}^{2+}$, связанных слабым обменным взаимодействием между подобными ионами Co^{2+} . В этом случае поведение четырех наиболее низких уровней энергии пары ионов двухвалентного кобальта может быть описано с помощью спинового гамильтониана

$$H_s = H_s''' + H_s^{(2)} + H_{s s}^{(1)2}, \quad \text{где}$$

$$H_s''' = \beta_e \sum_{j,k} S_j^{(i)} \cdot g_{jk}^{(i)} \cdot B_k + \sum_{j,k} S_j^{(i)} \cdot A_{jk}^{(i)} \cdot I_k^{(i)} - g_N^{(i)} \beta_n \sum_k I_k \cdot B_k$$

(i = 1, 2; j, k = x, y, z)

$$H_{s s}^{(1)2} = \sum_{j,k} S_j^{(1)} \cdot (D_{jk} + E_{jk}) \cdot S_k^{(2)};$$

$g_{jk}^{(i)}$ – компоненты тензора электронного зеемановского взаимодействия электронного магнитного момента i -го примесного иона с внешним магнитным полем \mathbf{B} ; $A_{jk}^{(i)}$ – компоненты тензора сверхтонкого взаимодействия электронного магнитного момента i -го примесного иона с магнитным моментом собственного ядра; B_k – проекции вектора индукции внешнего постоянного магнитного поля; $S_k^{(i)}$ – проекция оператора спинового момента i -го примесного иона на k -ю ось системы координат; $S^{(1)} = S^{(2)} = 1/2$; J_{ik} – элементы тензора спин–спинового взаимодействия. $J_{ik} = D_{ik} + E_{ik}$ D_{ik} – элементы тензора диполь–дипольного взаимодействия; E_{ik} – элементы тензора обменного взаимодействия. Третий параграф содержит основной экспериментальный материал, полученный для изученных пар в ходе

настоящего исследования. Наиболее сложным моментом при изучении спин-спиновых взаимодействий димеров кобальта в кристаллогидратах СТ является установления в спектрах ЭПР соответствия между возможным набором проекций ядерного спина m_1 и m_2 и наблюдаемыми в спектрах сателлитными линиями. Наложение многих линий друг на друга и сравнительно небольшая величина обменного взаимодействия существенно затрудняют определение элементов тензора ССВ, J_{ij} . Слабые дополнительные линии в спектрах соотнесены с конкретным типом обменных димеров. Исследована концентрационная зависимость внедряемой парамагнитной примеси с целью подтверждения факта обнаружения с помощью ЭПР обменных пар. Отмечено присутствие, наряду с указанными парами, димеров кобальта, связанных преимущественно диполь-дипольным взаимодействием. В результате проведённых экспериментов ЭПР и последующей обработки полученной информации получены элементы тензоров ССВ, ДДВ, ОВ. Эти данные приведены в таблице 2 и на стереограмме рис.2. Наиболее надёжные результаты соответствуют элементам тензоров димеров, которые отмечены индексом 3 (табл.2). Можно утверждать, что для обменно-связанных пар в кристаллах ряда СТ получены “выделенные” направления максимальных компонент E_3 . «Выделенность» определяется экстремальной, на фоне двух оставшихся компонент E_k , величиной обмена. Несовпадение главных осей тензоров D и E объясняется тем, что обменное взаимодействие в исследованных димерах является косвенным. Для кристаллов М1, М3, М5 выделенные направления ($k=3$) ближе к направлению оси кристалла c ($\theta = 90^\circ$; $\varphi=164^\circ+180^\circ$). Вероятность прямого обмена чрезвычайно мала, а присутствие сетки водородных связей является предпосылкой для

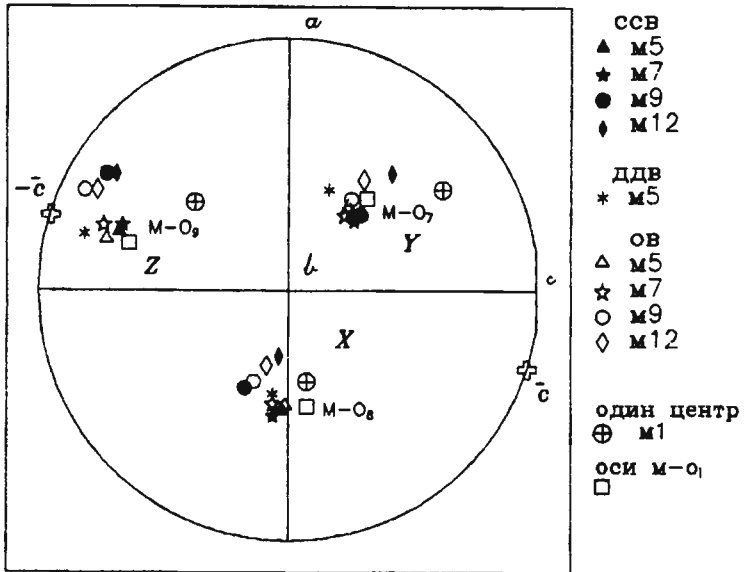
возможной реализации косвенного (через мостики водородных связей) обменного взаимодействия с $g \parallel c$.

Табл.2 Главные значения тензоров ССВ, ДДВ, ОВ и соответствующие им направления (θ, φ) ; в системе координат $\{\bar{c}ab\}$ для гидратированных (M1, M3, M5, M7, M9) и дейтерированных (M2, M4, M8, M10) кристаллов двойных сульфатов и селенатов с примесью Co^{2+} .

крист.	J_1	θ_1	φ_1	J_2	θ_2	φ_2	J_3	θ_3	φ_3
M1	-0.005	85	248	0.003	18	354	0.166	73	153
M2	0.011	50	263	0.005	45	51	0.159	73	158
M3	0.062	48	270	-0.010	43	72	0.136	81	172
M4	0.043	22	246	-0.005	68	67	0.136	90	157
M5	0.002	52	267	-0.009	44	50	0.160	71	161
M7	0.001	53	264	-0.013	43	50	0.130	72	160
M8	-0.002	15	337	-0.006	90	66	0.128	74	156
M9	0.008	46	246	-0.012	45	48	0.087	81	147
M10	0.003	50	249	-0.014	42	48	0.085	79	150
крист.	D_1	θ_1	φ_1	D_2	θ_2	φ_2	D_3	θ_3	φ_3
M1	0.010	44	263	0.039	47	66	-0.093	82	164
M2	0.010	45	264	0.038	47	66	-0.095	81	165
M3	0.009	41	267	0.030	51	67	-0.101	80	165
M4	0.009	42	265	0.031	49	67	-0.101	81	165
M5	0.010	45	264	0.035	46	66	-0.097	80	165
M7	0.011	49	260	0.037	42	64	-0.080	82	163
M8	0.011	47	259	0.040	43	65	-0.074	83	162
M9	0.017	40	253	0.044	50	67	-0.055	87	159
M10	0.016	40	253	0.043	50	66	-0.057	87	159
крист.	E_1	θ_1	φ_1	E_2	θ_2	φ_2	E_3	θ_3	φ_3
M1	-0.011	36	269	-0.037	57	61	0.256	77	160

M2	0.001	45	265	-0.031	48	59	0.252	77	161
M3	0.053	46	267	-0.040	45	69	0.236	81	168
M4	0.035	30	260	-0.034	62	68	0.235	85	161
M5	-0.008	47	268	-0.042	47	59	0.255	75	163
M7	-0.010	50	263	-0.048	43	57	0.208	76	161
M8	-0.015	43	262	-0.042	49	59	0.201	78	159
M9	-0.009	43	250	-0.053	48	58	0.140	84	153
M10	-0.014	44	252	-0.055	46	58	0.141	83	155

Рис.2. Стереодиаграмма направлений главных осей тензоров ССВ, ДДВ, ОВ для кристаллов М5, М7, М9, М12; магнитных осей x, y, z одиночного комплекса М1, а также диагоналей октаэдра М-О₁



Проведённые нами эксперименты ЭПР установили наличие таких пар. Обнаружено, что главные оси тензоров магнитного дипольного и

обменного взаимодействий не совпадают (табл.2), что объясняется низкой симметрией системы мостиков водородных связей. Сравнение направлений главных осей тензоров ССВ и ОВ рассмотренных димеров показало, что магнитные оси кристаллов М5 и М7 в области “Х” и “Z” (рис.2) ближе друг к другу и направлениям М-О₈, М-О₉, чем магнитные оси кристаллов М9, М12. Изменение направления осей ССВ, ОВ в области “Z” в сторону к шл. (ас) и небольшой поворот от оси с к оси а, могут быть объяснены рассмотренным наклоном оси М-О₉ при замещении К → NH₄. При этом отличие “выделенных” направлений (отмечены индексами “3”, табл.2) димеров от направлений магнитных осей (“z”) одиночных комплексов кобальта достаточно заметно. Сравнение структурных данных для диамагнитных матриц, соответствующих примесным кристаллам М1 и М9 показало, что при замещении М⁺=К на М⁺=NH₄ происходит увеличение длины связей R₀ между кислородами гидратных октаэдров и “связывающим” кислородом сульфатной группы.

Четвёртый параграф посвящён анализу изменений магнитных свойств связанных пар ионов Со²⁺ в зависимости от структурных замещений. Установлено существенное влияние на параметры обмена одновалентных, непосредственно не входящих в канал связи, ионов, значительная часть которых – щелочные металлы. Используя полученные методом ЭПР данные, проанализирована возможность оценки в широкой области температур величин магнитной восприимчивости χ(T) и приведены расчётные кривые. В завершающей части главы 4, представлен краткий анализ полученных экспериментальных результатов по обменно-связанным парам Со²⁺ в «разбавленных» СТ и изложены некоторые прогнозы ожидаемых свойств для «концентрированных» кобальтовых СТ. Для низких

температур проанализировано влияние концентрации парамагнитной примеси на проведённые оценки параметра изотропного обмена. Указано, что в “концентрированных (кобальтовых) кристаллах” изученного ряда для температур $T < T_N$, вероятной причиной возникновения неколлинеарности (скоса) спиновых моментов обменных пар является присутствие пар магнитно неэквивалентных ионов [4]. Проведена оценка «угла скоса» (β) магнитных моментов, приводящего к появлению ферромагнетизма в «антиферромагнетике». Угол β оказался $\sim 26^\circ$. В Приложении помещены таблицы, содержащие справочную информацию об исследовании различными авторами магнитных свойств двойных сульфатов и селенатов. В конце Приложения приведён перечень рисунков и таблиц диссертации. В заключение диссертации приведён список цитируемой литературы.

В заключение сформулированы основные результаты работы:

1. В диссертации проведено исследование методом ЭПР следующих кристаллогидратов изоморфного ряда двойных сульфатов и селенатов с примесью ионов Co^{2+} :

$K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	– M1;	$Rb_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	– M7;
$K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6D_2O$	– M2;	$Rb_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6D_2O$	– M8;
$K_2Mg(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$	– M3;	$(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	– M9;
$K_2Mg(SeO_4)_2 \cdot 6D_2O$	– M4;	$(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6D_2O$	– M10;
$K_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	– M5;	$(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	– M11;
$K_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6D_2O$	– M6;	$Cs_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6D_2O$	– M12.
2. В итоге исследования одиночных комплексов Co^{2+} получены экспериментальные значения элементов тензоров сверхтонкого взаимодействия (A) и g -тензоров и определены направления главных магнитных осей комплексов. Экспериментально показано,

- что главные оси g и A - тензоров одиночных центров кобальта - совпадают. Установлено, что выделенная ось g -тензора (ось z) определяется прежде всего «тетрагональной» осью комплекса.
3. Обнаружены и изучены обменно-связанные пары, образованные подобными ионами кобальта с радиусом-вектором $\mathbf{r} \parallel \mathbf{c}$, для которых получены элементы симметричных тензоров ССВ, ДДВ, ОВ. Определены изотропные части анизотропных тензоров ОВ. Установлено, что в ряду $M^+ = K, Rb, (NH_4, Cs)$ обмен уменьшается.
 4. Влияние дейтерирования кристаллов ($W=H, D$) на параметры обмена - не велико.
 5. Получены расчётные температурные зависимости восприимчивости и сравнены с имеющимися в литературе экспериментальными данными. Для аммониевого сульфата кобальта рассчитаны значения молярной и молекулярной восприимчивости. Проведены приближенные оценки параметров изотропного обмена для обменных пар типа "1-1" и "1-2". Выполнена оценка возникающего при формировании магнитной структуры «угла скоса» магнитных моментов.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Жеглов Е.П. Приставка для пространственного ориентирования кристаллов в резонаторе спектрометра электронного парамагнитного резонанса. //ЛТЭ, 1984, в.3, с.228.
2. Жеглов Е.П., Зарипов М.М., Рыжманов Ю.М. ЭПР-спектроскопия ионов Co^{2+} в монокристаллах изоморфного ряда двойных сульфатов.// ФТТ, 1988, т.30, в.1, с.263-265.
3. Жеглов Е.П., Зарипов М.М., Рыжманов Ю.М. Изучение методом ЭПР обменно-связанных пар Co^{2+} в изоморфном ряду монокристаллов двойных сульфатов. // ФТТ, 1992, т.34, в.8, с.2487-2492.

4. Жеглов Е.П., Зарипов М.М., Рыжманов Ю.М. Симметричный анизотропный обмен примесных пар ионов Co^{2+} в двойных сульфатах. // Труды III Всес. конф. "Квантовая химия и спектроскопия твердого тела". Свердловск, 1989, с.11-14.
5. Жеглов Е.П., Зарипов М.М., Рыжманов Ю.М. Изучение методом ЭПР анизотропных обменных взаимодействий в кристаллогидратах изоморфного ряда двойных сульфатов с примесным ионом Co^{2+} . Тезисы всес. совещ. "Физические и матем. методы в коорд. химии", Кишинев, 1983, с.71.
6. Жеглов Е.П., Зарипов М.М., Рыжманов Ю.М. Анизотропия спин-спиновых взаимодействий примесных ионов Co^{2+} . Тез.всес.конф. по магнитному резонансу. Казань. 1984, ч.2, с.77.
7. Жеглов Е.П., Зарипов М.М., Рыжманов Ю.М. Локальная и магнитная симметрия гексааквокомплексов $\text{Co}(\text{II})$ в матрице двойных сульфатов. Тез. всес. совещ. "Спектроск. коорд. соединений", Краснодар, 1986, с.187.
8. Ryzhmanov Yu.M., Zaripov M.M., Zheglov E.P. The ESR study of the anisotropic spin-spin interactions of the doped Co^{2+} ions in the Tutton salts. Proc. XXIV Congress AMPERE on magnetic resonance. Poznan, Poland, 1988, B7.
9. Жеглов Е.П., Зарипов М.М., Рыжманов Ю.М. Изучение методом ЭПР параметра обмена примесных пар ионов кобальт (II) -кобальт (II) в изоморфном ряду двойных сульфатов. Тез. VI Всес.симпозиума по изоморфизму. Звенигород, 1988, с.79.
10. Жеглов Е.П., Рыжманов Ю.М. Изучение методом ЭПР анизотропного обмена в парамагнитной фазе антиферромагнетика со слабым ферромагнетизмом. Труды Совещ. по физ. фазов. перех. Киев, 1989, с.47-50.

11. Жеглов Е.П., Рыжманов Ю.М. Обменные взаимодействия и магнитная структура в парамагнитных солях двойных сульфатов. Тез. 29 Совещ. по физике низких температур. Фундамент. вопросы сверхпровод. Июнь 1992, Казань, с.69.
12. Ryzhmanov Yu.M., Zaripov M.M., Zheglov E.P. Anisotropic exchange of ion pairs Co^{2+} - Co^{2+} in the isomorphic single crystals of double sulphates and selenates. Proc. XXVII Congress AMPERE, Kazan, 1994, p.508-509.
13. Жеглов Е.П., Зарипов М.М., Рыжманов Ю.М. Изучение методом ЭПР обменных пар Co^{2+} - Co^{2+} в изоморфных монокристаллах аммониевых двойных сульфатов в области низких температур. Тез. XXX Совещ. по физике низк. темп. Дубна, окт.1994, с.98-99.
14. Зарипов М.М., Рыжманов Ю.М., Жеглов Е.П. Обменные взаимодействия димеров кобальта (II) в дейтерированных кристаллах солей Туттона. Тез. X Феофиловский симпозиум. по спектр. кристаллов. С.-Петербург, 1995, с.250-251.
15. Zaripov M.M., Ryzhmanov Yu.M., Zheglov E.P. The EPR study of hyperfine interactions of the doped Co^{2+} ions in deuterated single crystals of tutton salts. Proc.10th Internat. Conf. on hyperfine interactions, 1995, Belgium.
16. Жеглов Е.П., Рыжманов Ю.М. Применение метода ЭПР для определения типа магнитного порядка в упорядоченных системах. Тез. Всес. конф. "Применение магнитного резонанса в народном хозяйстве". Казань, 1988, ч.III, с.125.
17. Жеглов Е.П., Зарипов М.М., Рыжманов Ю.М. О возможности метода ЭПР для определения типа магнитного порядка в магнитоупорядоченных системах. Тезисы XVIII Всес.конф. по физике магнитных явлений. Калинин, 1988, с.475 - 476.



Отпечатано в ООО «ДАС»
Лиц. № 0118 от 3.04.98 г.
Тираж 100 экз. Заказ 02/25. Формат 60х90 1/16.
Печать ризографическая.
420008, Казань, ул. Университетская, 17
Тел. 64-69-26

2-00