

Спиновая динамика в кристаллах (BEDO-TTF)₆[M(CN)₆](H₃O, CH₃CN)₂, M = Fe, Cr

© Р.Б. Моргунов^{*,**}, Е.В. Курганова^{*}, Т.Г. Прохорова^{*}, Э.Б. Ягубский^{*}, С.В. Симонов^{***}, Р.П. Шibaева^{***}

^{*} Институт проблем химической физики Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

^{**} Оренбургский государственный университет,
460018 Оренбург, Россия

^{***} Институт физики твердого тела Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

E-mail: morgunov@icp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 7 августа 2007 г.)

В слоистых монокристаллах (BEDO-TTF)₆[M(CN)₆](H₃O, CH₃CN)₂, M = Fe, Cr с чередующимися проводящими слоями BEDO-TTF и [M(CN)₆](H₃O, CH₃CN)₂ разделены вклады в магнитную восприимчивость носителей заряда в слоях BEDO-TTF и подсистемы локализованных магнитных моментов комплексов переходных металлов Fe и Cr. Обнаружено, что в кристаллах с анионами [Fe(CN)₆]³⁻ при ~ 80 К, а в кристаллах с анионами [Cr(CN)₆]³⁻ при ~ 30 К происходит магнитный переход, который сопровождается резким изменением параметров спектра ЭПР как в слоях BEDO-TTF, так и в подсистеме локализованных спинов комплексов переходных металлов. Установлено, что присутствие слоев BEDO-TTF влияет на магнитные свойства гексоцианидных комплексов Fe и Cr.

Работа поддержана грантами Президента РФ (МД-6378.2006.2) и РФФИ-Япония (07-03-91207).

PACS: 75.50.Xx, 76.30.Fc

1. Введение

Гексоцианидные комплексы переходных металлов [M(CN)₆]³⁻ в парамагнитном состоянии, не связанные ковалентными связями и пространственно удаленные друг от друга, подробно исследованы ранее как теоретически [1], так и экспериментально (в растворах [2] и кристаллических решетках ионных кристаллов [3,4]). Это позволило определить расщепление в кристаллическом поле [5], получить представление о распределении спиновой плотности в них [6] и таким образом подготовить теоретическую базу для обсуждения более сложных ситуаций, в которых эти комплексы взаимодействуют между собой.

Не так давно обнаружилось, что цианидные комплексы металлов являются перспективными строительными блоками для создания молекулярных ферромагнетиков с высокими температурами Кюри [7–12]. Цианидные связи C–N в кристаллах обеспечивают косвенный обмен между неспаренными электронами *d*-оболочек переходных металлов. Это позволяет методами химического спинового дизайна осуществлять различные атомные конфигурации и ферромагнитные состояния новых материалов (хиральность спиновой структуры [13,14], наличие новых типов магнитных возбуждений в молекулярных магнетиках на основе комплексов [M(CN)₆]³⁻ [15,16]). Во всех известных молекулярных магнетиках на основе упомянутых комплексов обычно варьируется количество и взаимная ориентация связей C–N, что позволяет с высокой точностью предсказывать знак и величину обменного взаимодействия новых соединений этого класса.

Принципиальный интерес для понимания природы магнитных взаимодействий представляет исследование спиновой динамики в цианидных комплексах в тех случаях, когда эти комплексы не являются связанными через цианидные группы, но в то же время их нельзя считать независимыми, поскольку они разделены электропроводящими слоями молекул, способными создавать дополнительное внутрикристаллическое поле, а также обеспечивать передачу косвенных обменных взаимодействий через носители заряда (*RKKY*-взаимодействие). Примером таких соединений могут быть недавно синтезированные кристаллы (BEDT-TTF)₄[M(CN)₆][N(C₂H₅)₄] · 3H₂O [17], (BEDT-TTF)₄[M(CN)₆][N(C₂H₅)₄] · 2H₂O [18]. В них слои комплексов переходных металлов [Fe(CN)₆] или [Cr(CN)₆] разделены проводящими слоями на основе бис(этилендитио)тетрагидрофульвалена BEDT-TTF, являющегося популярным строительным блоком молекулярных металлов и сверхпроводников [19]. Комбинирование проводящих слоев с магнитными позволяет обнаруживать многочисленные новые эффекты синергизма проводимости и магнетизма, такие как влияние спин-флоп переходов в спин-фрустрированных решетках на релаксацию спинов носителей заряда [20], сверхпроводимость, индуцированную сильным магнитным полем [21], усиление обменных взаимодействий путем косвенного обмена через проводящие слои BEDT-TTF [22], локализация электронов проводимости, индуцированная магнитными переходами в подрешетке [M(C₂O₄)₃]³⁻ [23] и др.

В настоящей работе представлены результаты исследования спиновой динамики в новых слоистых кристаллах катион-радикальных солей на основе BEDO-TTF с

октаэдрическими анионами $[M(\text{CN})_6]^{3-}$, где $M = \text{Fe(III)}$, Cr(III) . Цель настоящей работы заключалась в разделении вкладов носителей заряда в слоях *BEDO-TTF* и локализованных спинов Cr, Fe в магнитный момент образца, а также в обнаружении влияния системы делокализованных электронов в подрешетке *BEDO-TTF* на спиновую динамику в слоях $[M(\text{CN})_6]^{3-}$.

2. Методика

Кристаллы солей $(\text{BEDO-TTF})_6[\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{H}_3\text{O}, \text{CH}_3\text{CN})_2$ (I) и $(\text{BEDO-TTF})_6[\text{Cr}(\text{CN})_6](\text{H}_3\text{O}, \text{CH}_3\text{CN})_2$ (II) были получены электроокислением *BEDO-TTF* в присутствии электролитов, содержащих анионы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ или $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$. Их синтез описан в [24].

На рис. 1 показана проекция структуры вдоль направления *a*. Кристаллическая решетка образована катион-радикальными слоями, параллельными плоскости (*ab*), которые чередуются вдоль направления *c* со слоями комплексных анионов, включающих $[M(\text{CN})_6]^{3-}$, катионы гидроксония H_3O^+ и нейтральные молекулы растворителя CH_3CN . Слои молекул *BEDO-TTF* отличаются ориентацией плоскостей молекул по отношению к кристаллографическим осям. Анионы $[M(\text{CN})_6]^{3-}$, катионы H_3O^+ и молекулы CH_3CN хаотично распределены в каналах вдоль направления *b*, которые созданы катион-радикальными слоями (рис. 1).

Спектры магнитного резонанса монокристаллов солей I и II были получены с помощью спектрометра X-диапазона Bruker ESR-300 при температурах $T = 4\text{--}300\text{ K}$ в криостате ESR-900 Oxford Instruments. Все измерения выполнены при ориентации постоянного магнитного поля спектрометра перпендикулярно кристаллографической плоскости (*ac*) исследуемых кристаллов. Температура образца в резонаторе в процессе записи спектров поддерживалась с точностью $\pm 0.5\text{ K}$. Образец помещали в пучность магнитной составляющей микроволнового поля. Измеряемый сигнал магнитного резонанса был пропорционален первой производной мнимой части магнитной восприимчивости $d\chi/dH$. Добротность резонатора в процессе измерений контролировалась и была равна 3000–4000. Мощность СВЧ-излучения в резонаторе составляла $6 \cdot 10^{-4}\text{ W}$, частота модуляции 100 kHz. Моделирование спектров ЭПР производилось с помощью программы WINEPR SimFonia ver. 1.25.

Измерения намагниченности *M* выполнены для порошкообразного образца I с помощью SQUID-магнитометра MPMS 5XL (Quantum Design) в постоянном магнитном поле 3 кОе.

3. Результаты

Спектр ЭПР монокристалла соли I в диапазоне 30–80 К содержал три линии (рис. 2, *a*). При температурах выше 80 К линия 2 резко уменьшалась по амплитуде

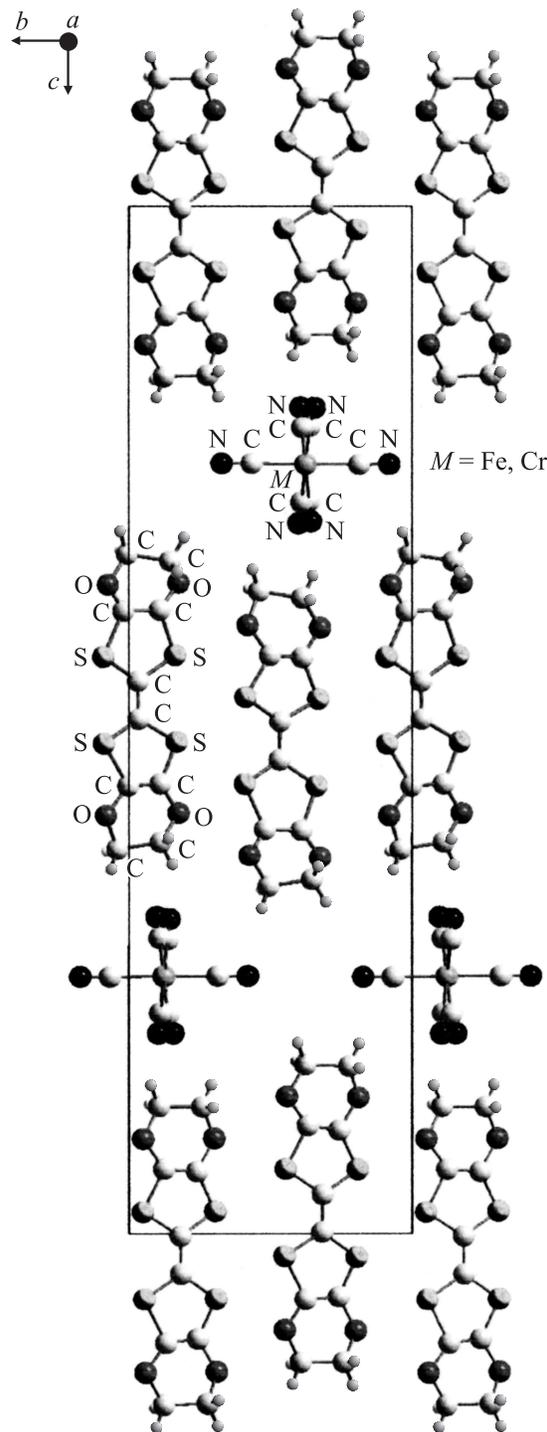


Рис. 1. Проекция кристаллической структуры солей I и II вдоль направления *a*.

и становилась неотличимой от фона. В спектре ЭПР монокристалла соли II при низких температурах $T < 30\text{ K}$ наблюдалось две линии ЭПР (рис. 2, *b*). При температуре выше 30 К амплитуда линии 2 резко уменьшалась, и она становилась незаметной по сравнению с фоном, как и линия 2 в образцах типа I.

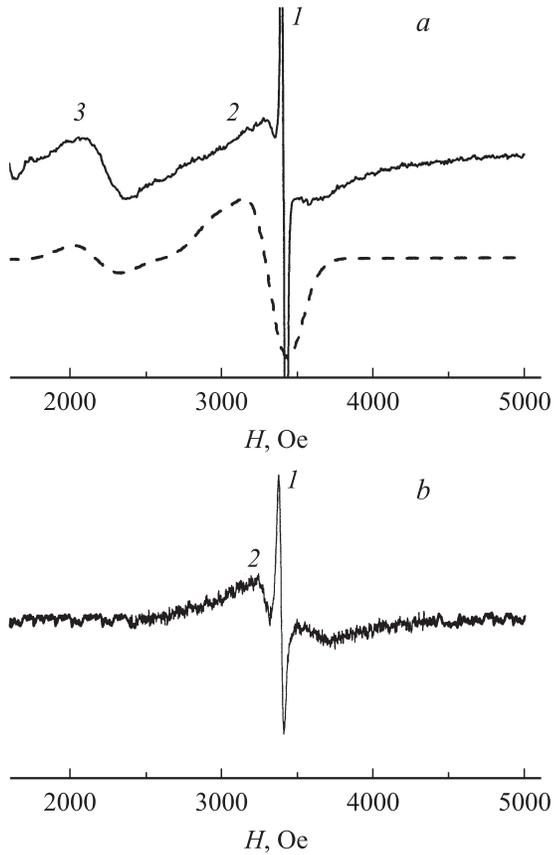


Рис. 2. Спектры ЭПР монокристалла I при 42 К (а) и монокристалла II при 3 К (b). Магнитное поле перпендикулярно кристаллографической плоскости (ac) соответствующих кристаллов. Штриховой линией показан модельный „порошковый“ спектр (подробнее см. в тексте).

Опишем сначала температурные зависимости параметров спектра ЭПР для монокристаллов I. Двукратное интегрирование спектра ЭПР позволило определить вклады каждой из линий ЭПР в магнитную восприимчивость χ образца I при каждой температуре (рис. 3, a). Магнитная восприимчивость, соответствующая линии 1, была постоянна во всем диапазоне температур, а ее значение при 300 К было на два порядка величины меньше, чем вклад линии 3. Линия 2 в температурном диапазоне ее существования 4–80 К подчиняется закону Кюри $\chi T = \text{const}$. Линия 3 при температурах ниже 50 К тоже подчиняется закону Кюри, однако при T выше 50 К наблюдается существенный рост ее интегральной интенсивности, превышающий предсказания закона Кюри (рис. 3, a). При этом соответствующая зависимость $\chi T(T)$ близка к линейно возрастающей, а вклад линии 3 в магнитную восприимчивость становится доминирующим.

Измерение зависимости магнитного момента образца с помощью SQUID-магнитометра приводит к возрастающей зависимости эффективного магнитного момента образца μ_{eff} от температуры (рис. 3, b), которая ка-

чественно подобна температурной зависимости $\chi T(T)$, полученной сложением вкладов линий 1–3 в магнитную восприимчивость (рис. 3, a). Это означает, что дальнедействующее магнитное упорядочение в образцах отсутствует и магнитная восприимчивость χ образца может быть получена по формуле M/H в исследованном диапазоне температур. Отметим также, что при повышении температуры от 4 до 300 К значение эффективного магнитного момента образца увеличивается примерно в 2 раза (рис. 3, b).

Ширины линий ΔH_{pp} были определены как интервалы между максимумом и минимумом соответствующего ЭПР-сигнала. Ширина линии 1 возрастает с ростом температуры вплоть до 300 К (рис. 3, a). Ширины линий 2 и 3 монотонно убывают с ростом температуры вплоть до 80 и 100 К соответственно. При температурах выше 100 К ширина линии 3 остается постоянной (рис. 4, a).

Эффективный g -фактор линии 1 при низких температурах 4–15 К изменяется немонотонно, а при более высоких температурах наблюдается его небольшое возрастание. Величина g -фактора линии 3 уменьшается с

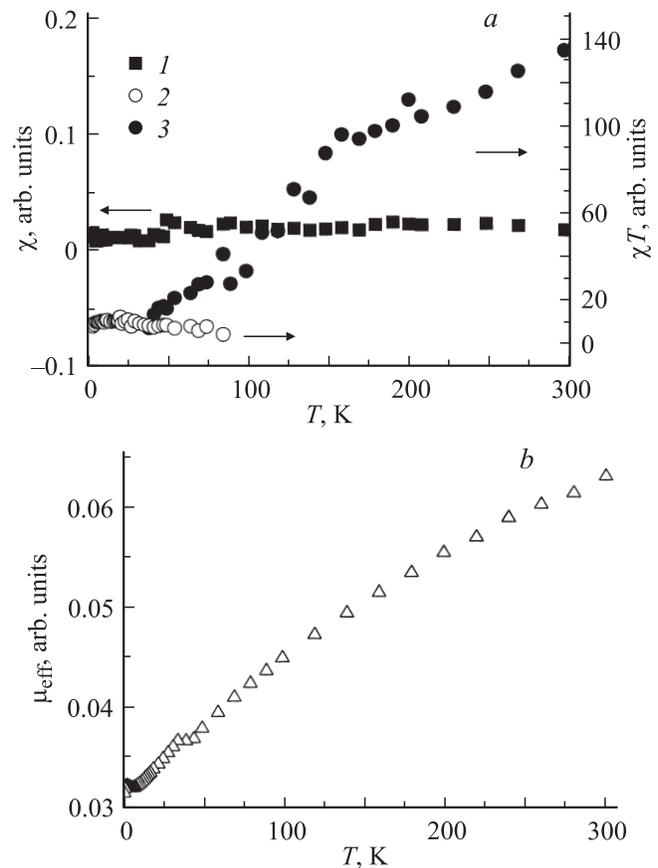


Рис. 3. Зависимости магнитной восприимчивости χ для линии 1 и произведения магнитной восприимчивости на температуру χT для линий 2, 3 в спектре ЭПР монокристалла соли I от температуры (a); зависимость эффективного магнитного момента μ_{eff} порошка соединения I от температуры в постоянном магнитном поле 3 kOe (b).

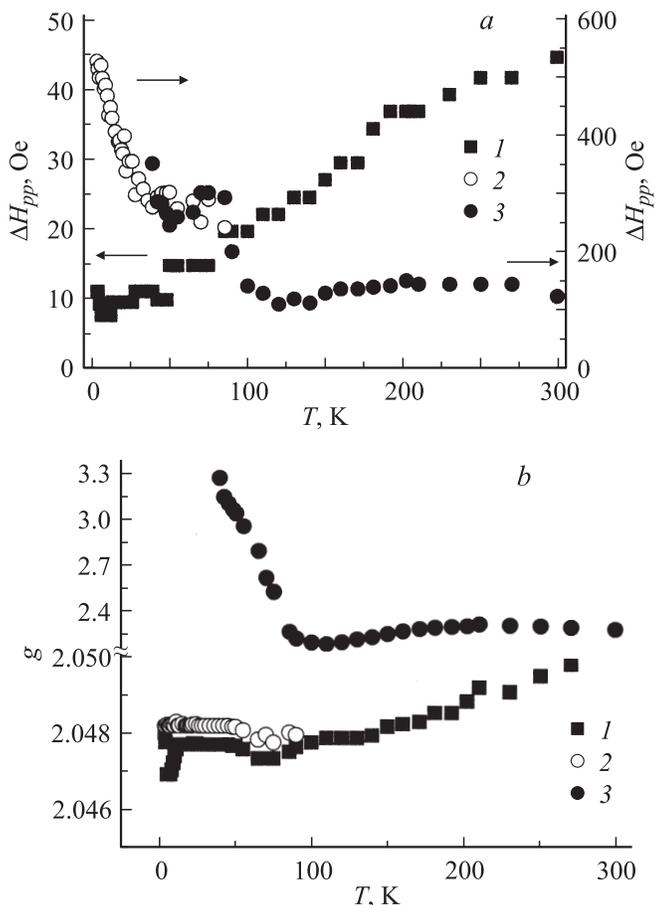


Рис. 4. Зависимости ширин (а) и эффективных g -факторов (б) линий 1–3 в спектре ЭПР монокристалла соли I от температуры.

ростом температуры в диапазоне 4–80 К, а при дальнейшем повышении T остается постоянной (рис. 4, б).

Перейдем к описанию температурных зависимостей параметров спектра ЭПР монокристаллов соли II. Магнитная восприимчивость, соответствующая узкой линии 1, в отличие от случая образцов I типа зависит от температуры (рис. 5). В диапазоне $T = 4–50$ К наблюдается уменьшение χ линии 1 с ростом температуры, а в диапазоне 50–300 К — монотонное возрастание (рис. 5). Линия 2 в диапазоне 4–10 К также демонстрирует немонотонное поведение с максимумом в районе 10 К (рис. 5).

Температурные зависимости ширин линий 1 и 2 в спектре ЭПР соединения II приведены на рис. 6, а. Линия 1 имеет немонотонную температурную зависимость с минимумом в районе 50 К, а линия 2 монотонно сужается при нагревании образца в температурном диапазоне ее существования (рис. 6, а). Эффективный g -фактор линии 1 близок к значению $g = 2.05$, наблюдаемому для линии 1 в образцах I типа, и претерпевает слабые вариации при низких температурах (рис. 6, б). Величина g -фактора линии 2 монотонно уменьшается с ростом температуры (рис. 6, б).

Для сравнения спиновой динамики в комплексах $[M(CN)_6]^{3-}$ в исследуемых кристаллах с таковой в образцах, не содержащих BEDO-TTF, были получены спектры ЭПР соли $K_3[Cr(CN)_6]$ (IIa), которая использовалась для синтеза соли II. Для сравнения на рис. 7 приведено произведение магнитной восприимчивости на температуру для линий спектра ЭПР, соответствующих

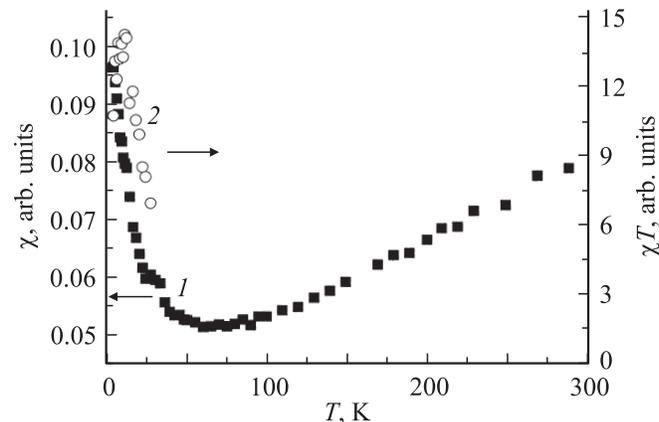


Рис. 5. Зависимость магнитной восприимчивости для линии 1 и произведения магнитной восприимчивости на температуру для линии 2 в спектре ЭПР соли II от температуры.

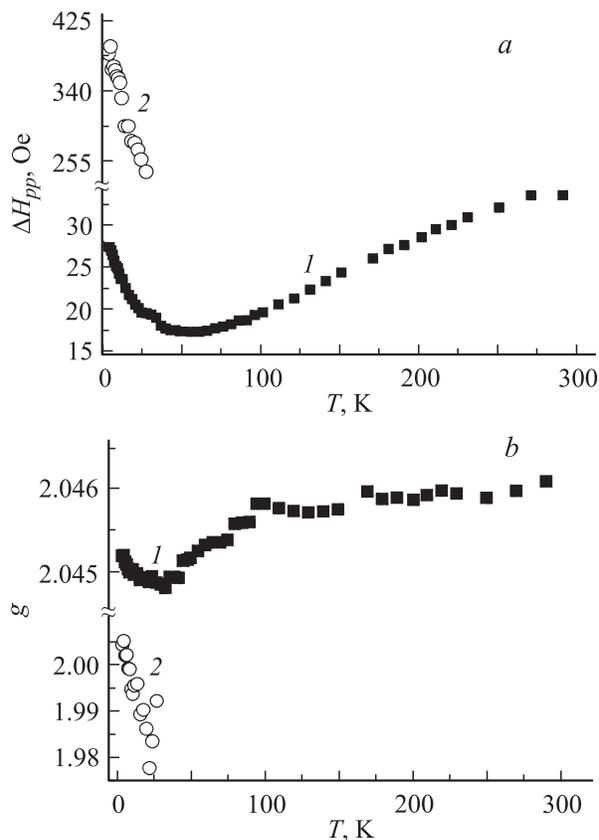


Рис. 6. Зависимости ширин (а) и эффективных g -факторов (б) линий 1 и 2 в спектре ЭПР монокристалла соли II от температуры.

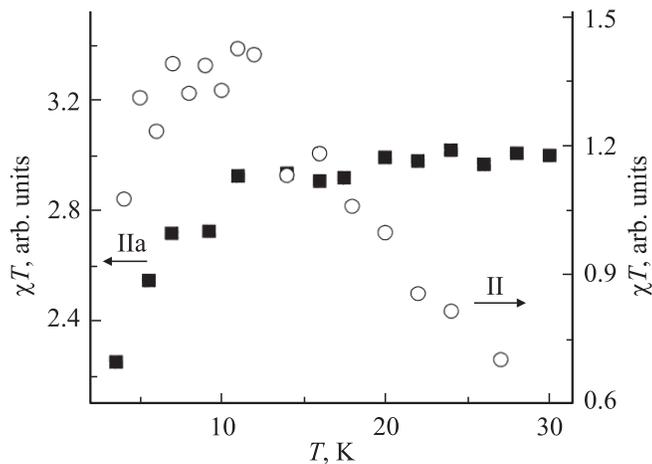


Рис. 7. Зависимость произведения магнитной восприимчивости на температуру для линий, соответствующих ионам Cr^{3+} в слоях II и IIa, от температуры.

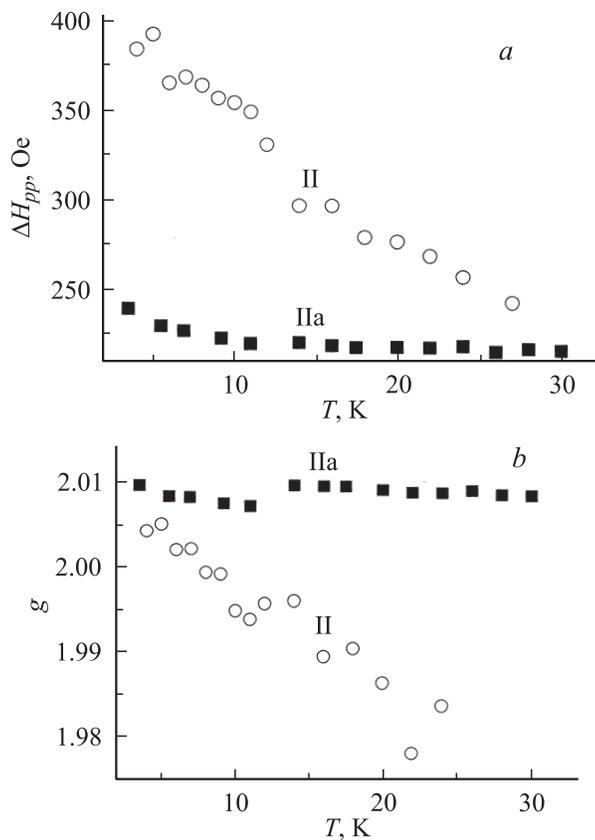


Рис. 8. Зависимость ширин (a) и g-факторов (b) линий, соответствующих ионам Cr^{3+} в слоях II и IIa, от температуры.

ионам хрома в указанных солях. В соли II при понижении температуры от 30 до 10 К сначала наблюдается рост величины χT , а при дальнейшем понижении T происходит ее уменьшение (рис. 7). В соли IIa при всех температурах 10–300 К наблюдается постоянство параметра χT , значение которого слегка уменьшается

лишь в диапазоне 4–10 К в соответствии с предсказаниями функции Бриллюэна для спина иона хрома 3/2 (рис. 7). Таким образом, присутствие проводящих слоев $BEDO-TTF$ значительно изменяет низкотемпературный ход зависимости эффективного магнитного момента $\mu_{eff}^2 \sim \chi T$ в комплексах $[Cr(CN)_6]^{3-}$. В диапазоне 4–30 К ширина линии ЭПР соли IIa и ее g-фактор остаются практически постоянными в отличие от убывающих температурных зависимостей этих же параметров соли II (рис. 8).

4. Обсуждение

Обсудим сначала сигнал ЭПР и его температурные зависимости в монокристаллах соли I. Постоянство магнитной восприимчивости линии 1 и ее низкое значение по сравнению с вкладами линий 2 и 3 в магнитную восприимчивость образца типичны для сигнала ЭПР носителей заряда, подчиняющихся закону Паули в молекулярных металлах и полупроводниках [25]

$$\chi = n_F \frac{\mu_B^2}{kT} = n \frac{\mu_B^2}{k\theta_e} \tag{1}$$

В этом выражении θ_e — температура вырождения электронного газа, n — концентрация электронов, а

$$n_F = n \frac{T}{\theta_e} \tag{2}$$

— концентрация электронов на уровне Ферми.

Маленькое значение χ , соответствующее линии 1, объясняется тем, что лишь небольшая часть электронов проводимости с энергиями, близкими к уровню Ферми, вносит вклад в намагниченность. Поэтому можно предполагать, что линия 1 относится к сигналу носителей заряда (электронов или дырок) в проводящих слоях $BEDO$ соединения I. В спектре ЭПР соединения II линия 1 идентична линии 1 в кристаллах I типа по ширине, вкладу в магнитную восприимчивость и g-фактору, близкому к значению 2.05. Вероятнее всего, что линия 1 и в соединении II отвечает ЭПР носителей заряда в слоях $BEDO$. Отклонение температурной зависимости магнитной восприимчивости, соответствующей линии 1 в соединении II, от закона Паули (1) может объясняться перераспределением заряда при низких температурах в молекулах $BEDO-TTF$, как это было установлено в [17,18] для катион-радикальных солей на основе $BEDT-TTF$. В этом случае концентрация носителей заряда (и спина) на уровне Ферми n_F не подчиняется формуле (2), а зависит от температуры нелинейно.

По доминирующему вкладу в общую магнитную восприимчивость образца линии 2 и 3 в соединении I и линию 2 в соединении II можно отнести к подсистеме локализованных парамагнитных центров — ионов Fe^{3+} и Cr^{3+} соответственно. Линия 2 в слое II при низких температурах имеет g-фактор около 2.0, близкий к

значению g ионов Cr^{3+} вдоль одной из осей кристалла $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ [2,3].

В [4] описано электронное состояние комплексов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Этот комплекс является типичным ковалентным комплексом низкоспиновой конфигурации d^5 , имеющим расщепление в поле октаэдрической симметрии приблизительно 35000 cm^{-1} [5]. Пять d -электронов расположены на трех орбиталях симметрии t_{2g} , следовательно, спин иона железа $s = 1/2$. Поэтому в спектрах ЭПР одинаково ориентированных комплексов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ можно ожидать наличия только одной линии ЭПР. Однако, согласно рентгеноструктурным исследованиям, анионные слои включают позиционно разупорядоченные металлоцианидные комплексы, H_3O^+ и CH_3CN . Поэтому существует разброс в величине и симметрии кристаллического поля, что эквивалентно случайно ориентированным комплексам $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Следовательно, сигнал ЭПР от этих комплексов можно интерпретировать как порошковый спектр, в котором различные ориентации кристаллических полей к молекулярным осям цианидных комплексов приводят к появлению двух сигналов ЭПР соединения I (рис. 2, а). Теоретическое моделирование порошковых спектров иона Fe^{3+} в низкоспиновом состоянии со значениями $g_a = 2.35$, $g_b = 2.10$, $g_c = 3.2$ вдоль трех осей дает спектр, состоящий из двух линий, близкий к экспериментальному (рис. 2, а). Из литературы известно, что для изолированных комплексов $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в октаэдрическом окружении значения g -факторов вдоль кристаллографических осей равны: $g_a = 2.35$, $g_b = 2.10$, $g_c = 0.94$ [1–4]. Существенное различие в значениях вдоль оси c можно объяснить влиянием кристаллического поля слоев *BEDO-TTF* вдоль этой оси. Не исключено, однако, что линия 3 в соли I отвечает запрещенным переходам в ионах Fe^{3+} [26].

Исчезновение линий 2 в обоих типах солей при соответствующих температурах ($\sim 80 \text{ K}$ в соли I и $\sim 30 \text{ K}$ в соли II) может объясняться переходом, который в соли I сопровождается скачкообразным изменением ширины линии 3 (рис. 4, а), переломом на зависимости $\mu_{\text{eff}}(T)$ (рис. 3, б), выполаживанием зависимости $\chi T(T)$ для линии 3 (рис. 3, а), а также резким изменением температурных зависимостей g -факторов линий 1 и 3 (рис. 4, б).

В соли II переход при $\sim 30 \text{ K}$ сопровождается скачками магнитной восприимчивости (рис. 5), ширины линии (рис. 6, а), а также сменой знака производной температурной зависимости g -фактора линии 1 слоев *BEDO-TTF* (рис. 6, б). Причина исчезновения линий 2 в обоих типах соединений может заключаться в том, что в результате фазового перехода время спин-решеточной релаксации значительно увеличивается, что в свою очередь приводит к уширению линии и невозможности ее регистрации с помощью ЭПР. Перераспределение заряда в молекулах *BEDO-TTF* в проводящих слоях соли II может приводить к резкому изменению кристаллических полей и распределению спиновых плотностей в комплексах Cr.

Оценка ширины линий из соотношения Андерсона–Вейсса [27] с учетом диполь-дипольного взаимодействия при имеющихся расстояниях между спинами металла $8\text{--}12 \text{ \AA}$ приводит к значениям $7\text{--}10 \text{ Oe}$, что значительно меньше наблюдаемой величины $100\text{--}800 \text{ Oe}$ для сигнала ЭПР комплексов переходных металлов. Значительное уширение линий невозможно объяснить обменным взаимодействием, поскольку расстояния между спинами весьма велики, а возможности для косвенного обмена отсутствуют. Уширение в результате спин-решеточной релаксации должно было бы быть температурно-зависимым, в то время как в экспериментах наблюдается постоянство ширины линии 3 (в соединении II) при $100\text{--}300 \text{ K}$, т.е. вплоть до фазового перехода. Все эти соображения позволяют полагать, что при высоких температурах $T > 100 \text{ K}$ ширина линии ЭПР комплексов металлов может быть обусловлена разупорядоченностью внутрикристаллических полей по отношению к молекулярным осям комплексов, которая не зависит от температуры. При низких температурах в результате фазового перехода становится возможным перераспределение спиновой плотности внутри комплексов железа и хрома. Это может приводить к наблюдаемому нами появлению дополнительных линий и смене механизма уширения линий ЭПР. Скачкообразное изменение спектров ЭПР отсутствует в Па. Следовательно, отклонение температурных зависимостей χT , ширины линий и g -факторов соли II от случая исходного материала Па связано с описанными выше процессами в слоях *BEDO-TTF*.

5. Заключение

В обеих солях разделены вклады в магнитную восприимчивость носителей заряда (электронов или дырок) в слоях *BEDO* и подсистемы локализованных парамагнитных моментов комплексов переходных металлов. Обнаружено, что в соли I при $\sim 80 \text{ K}$, а в соли II при $\sim 30 \text{ K}$ происходит переход, который сопровождается резким изменением параметров спектра ЭПР как в слоях *BEDO-TTF*, так и в подсистеме локализованных спинов комплексов переходных металлов.

Обнаружено влияние проводящих слоев *BEDO-TTF* на аксиальную компоненту g -фактора и температурные зависимости эффективного магнитного момента комплексов $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$, $\text{M} = \text{Fe}, \text{Cr}$.

Список литературы

- [1] M.F.A. Hendrickx, V.S. Mironov, L. Chibotaru, A. Ceulemans. *JACS* **125**, 3694 (2003).
- [2] Х. Куска, М. Роджерс. ЭПР комплексов переходных металлов. Мир, М. (1970). 220 с.
- [3] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. Наука, М. (1972). 672 с.

- [4] А. Керрингтон, Э. Мак-Лечлан. Магнитный резонанс и его применение в химии. Мир, М. (1970). 448 с.
- [5] C.K. Jorgenson. Absorption spectra and chemical bonding in complexes. Pergamon Press, Oxford (1962). 351 p.
- [6] M.T. Bennebroek, J. Schmidt, R.S. Eachus, M.T. Olm. *J. Phys.: Cond. Matter* **9**, 3227 (1997).
- [7] M. Verdagner, A. Bleuzen, V. Marvaud, J. Vaiseerman, A. Scuille, C. Train, R. Garde, G. Gelly et al. *Coord. Chem. Rev.* **190–192**, 1023 (1997).
- [8] T. Mallah, S. Thiebaud, M. Verdagner, P. Veillet. *Science* **262**, 1554 (1993).
- [9] S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahes, P. Veillet, M. Verdagner. *Nature* **378**, 701 (1995).
- [10] T. Mallah, C. Auburger, M. Verdagner, P. Veillet. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1**, 61 (1995).
- [11] A. Scuille, T. Mallah, A. Nivorozhkin, M. Verdagner, P. Veillet. *New J. Chem.* **20**, 1 (1996).
- [12] J.S. Miller, M. Drillon. *Magnetism: molecules to materials*. V. Wiley-VCH, Weinheim (2005). 381 p.
- [13] K. Inoue, H. Imai, S. Parsanna et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **113**, 4372 (2001).
- [14] K. Inoue, K. Kikuchi, M. Ohba et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **115**, 4958 (2003).
- [15] Р.Б. Моргунов, В.Л. Бердинский, М.В. Кирман и др. Письма в ЖЭТФ **84**, 524 (2006).
- [16] Р.Б. Моргунов, Y. Tanimoto, K. Inou и др. *Хим. физика* **26**, 84 (2007).
- [17] P. Le Magueres, L. Ouahab, P. Briard, J. Even, M. Bertault, L. Toupet, J. Ramos, C.J. Gomes-Garcia, P. Delhaes, T. Mallah. *Synth. Met.* **86**, 1859 (1997).
- [18] Akira Ota, Lahcene Ouahab, Stephan Golhen, Yukihiro Yoshida, Mitsuhiko Maesato, Gunzi Saito, Roman Swietlik. *Chem. Mater.* **19**, 2455 (2007).
- [19] T. Ishiguro, K. Yamaji, G. Saito. *Organic superconductors*. Springer-Verlag, Heidelberg, Berlin (1998). 522 p.
- [20] Р.Б. Моргунов, Е.В. Курганова, Y. Tanimoto, А.С. Маркосян, А.В. Казакова, Н.Д. Куш, Э.Б. Ягубский, А.Д. Дубровский, Г.В. Шилов. *ФТТ* **49**, 859 (2007).
- [21] H. Kobayashi, H. Cui, A. Kobayashi. *Chem. Rev.* **104**, 5265 (2004).
- [22] Р.Б. Моргунов, А.А. Баскаков, Л.Р. Дунин-Барковский, Л.В. Зорина, С.С. Хасанов, Р.П. Шибеева, Т.Г. Прохорова, Э.Б. Ягубский, T. Kato, Y. Tanimoto. *Хим. физика* **24**, 116 (2005).
- [23] Р.Б. Моргунов, Р.П. Шибеева, Э.Б. Ягубский, T. Kato, Y. Tanimoto. *ЖЭТФ* **129**, 139 (2006).
- [24] A. Dubrovskii, T. Prokhorova, N. Spitsina, A. Kazakova, N. Kushch, L. Buravov, S. Simonov, L. Zorina, S. Khasanov, R. Morgunov, O. Drozdova, Y. Tanimoto, R. Shibaeva, E. Yagubskii. *J. Low Temp. Phys.* **142**, 137 (2006).
- [25] С.В. Вонсовский. *Магнетизм*. Наука, М. (1971). 1032 с.
- [26] H. Rager. *Am. Mineralogist* **71**, 105 (1986).
- [27] P.W. Anderson, P.R. Weiss. *Rev. Mod. Phys.* **25**, 269 (1953).