

Проявление эффекта нецентральности в спектре ЭПР иона Fe^{3+} в поликристаллических веществах

В.Н. Васюков, В.В. Чабаненко

*Физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина
E-mail: chaban@zero.fti.ac.donetsk.ua*

Р.О. Кочканян, М.М. Нечитайлов

*Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 70, г. Донецк, 83114, Украина*

А. Набялек, С. Пехота, Г. Шимчак

Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, 32/46, Al. Lotnikow 32/46, 02-668 Warsaw, Poland

Статья поступила в редакцию 6 апреля 2004 г., после переработки 7 июня 2004 г.

В интервале температур 4,2–295 К исследован спектр ЭПР примесного иона Fe^{3+} в ряде органических веществ: бромкрезоловом зеленом ($\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{Br}_4\text{O}_5\text{S}$), кристаллическом фиолетовом ($\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{ClN}_3$) и соединении кристаллического фиолетового с фуллереном ($(\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{ClN}_3) + \text{C}_{60}$). Во всех исследованных веществах наблюдается необычное изменение формы спектра ЭПР при изменении температуры. При температуре 4,2 К спектр представляет собой суперпозицию трех вкладов: двух резонансных линий с эффективным g -фактором равным $g_1 = 4,39$ и $g_2 = 2,03$ и нерезонансного вклада. При изменении температуры происходит перераспределение интенсивностей между этими тремя вкладками. При возрастании температуры интегральная интенсивность линии 1 и нерезонансного вклада уменьшается, а интенсивность линии 2 увеличивается. Обнаруженные свойства спектров ЭПР характерны для нецентральных ионов, которые обладают многоминимумным потенциалом. Температурное изменение спектра ЭПР определяется перераспределением заселенностей вибронных состояний нецентрального иона Fe^{3+} .

В інтервалі температур 4,2–295 К досліджено спектр ЕПР домішкового іона Fe^{3+} у ряді органічних речовин: бромкрезоловому зеленому ($\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{Br}_4\text{O}_5\text{S}$), кристалічному фіолетовому ($\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{ClN}_3$) і сполученні кристалічного фіолетового з фуллереном ($(\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{ClN}_3) + \text{C}_{60}$). В усіх досліджених речовинах спостерігається незвичайна зміна форми спектра ЕПР при зміні температури. При температурі 4,2 К спектр являє собою суперпозицію трьох внесків: двох резонансних ліній з ефективним g -фактором рівним $g_1 = 4,39$ і $g_2 = 2,03$ і нерезонансного внеску. При зміні температури відбувається перерозподіл інтенсивностей між цими трьома внесками. При зростанні температури інтегральна інтенсивність лінії 1 і нерезонансного внеску зменшується, а інтенсивність лінії 2 збільшується. Виявлені властивості спектрів ЕПР характерні для нецентральных іонів, що мають багатомінімунний потенціал. Температурна зміна спектра ЕПР визначається перерозподілом заселеностей вібронних станів нецентрального іона Fe^{3+} .

PACS: 76.30.Fc, 61.41.+e, 61.43.-j

В ряде органических и минеральных веществ обнаружена необычная температурная зависимость спектра ЭПР иона Fe^{3+} [1–7]. Основная особенность спектра ЭПР в этих веществах состоит в существовании двух резонансных линий, интенсивности

которых ведут себя противоположным образом при изменении температуры. При уменьшении температуры интенсивность одной линии увеличивается, а другой уменьшается, причем одна сильнее выражена в области низких (гелиевых) температур, а другая в области высоких (комнатных) температур.

Первая линия была определена как низкотемпературная (НТ) составляющая спектра ЭПР, а вторая — как высокотемпературная (ВТ). Изменение температуры приводит к перераспределению интенсивности поглощения между НТ и ВТ составляющими спектра. Подобное поведение спектра ЭПР свидетельствует о необычной динамике молекул, окружающих ион Fe^{3+} , или самого иона железа. Наличие этой динамики может существенно влиять на различные свойства веществ, содержащих ионы Fe^{3+} .

Исследование динамических переходов имеет и самостоятельное значение, поскольку магнитные центры, проявляющие такие свойства, как правило, обладают многоминимумным потенциалом. Экспериментально такие магнитные центры изучены недостаточно полно. Их общим свойством является то, что движение, определяющее переход от НТ к ВТ спектру, происходит в потенциальной яме с несколькими минимумами, разделенными потенциальным барьером. Магнитные центры с многоминимумным потенциалом могут иметь различную физическую природу. Наиболее изучены магнитные центры, многоминимумный потенциал которых образован действием эффекта Яна–Теллера. Ион Fe^{3+} является S -ионом, и поэтому проявление эффекта Яна–Теллера невозможно. Более вероятно, что свойства иона Fe^{3+} , обнаруженные в работах [1–7], связаны с проявлением эффекта нецентральности положения (off centre) [8].

Поведение нецентрального магнитного иона проявляется в спектре ЭПР характерными особенностями: наличие НТ и ВТ составляющих спектра ЭПР и перераспределение интенсивности между НТ и ВТ составляющими спектра при изменении температуры.

Спектры ЭПР иона Fe^{3+} в веществах, исследованных в [1–7], имеют не только общие свойства, но и существенные различия. Общие свойства спектров ЭПР этих веществ определяются тем, что ион Fe^{3+} расположен в нецентральных позициях. Различие в форме спектров связано с индивидуальными особенностями магнитных центров. Одна из таких особенностей — существование нерезонансного поглощения в спектре ЭПР, интенсивность и форма которого зависят от температуры. Для изучения проявления этих различий в настоящей работе исследованы спектры ЭПР магнитных центров иона Fe^{3+} в трех различных органических веществах: бромкрезоловом зеленом ($\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{Br}_4\text{O}_5\text{S}$), кристаллическом фиолетовом ($\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{ClN}_3$) и соединении кристаллического фиолетового с фуллереном ($(\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{ClN}_3) + \text{C}_{60}$). Спектр ЭПР иона Fe^{3+} в этих веществах имеет существенно различную фор-

му, что позволяет продемонстрировать различные проявления эффекта «нецентральности».

Для получения соединения $(\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{ClN}_3) + \text{C}_{60}$ смесь, состоящую из 50 мг фуллерена C_{60} (99,5% чистоты) и 58,3 мг кристаллического фиолетового (1:2 в мольном соотношении), нагревали в атмосфере аргона со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ до температуры 105°C . Образовавшаяся при этой температуре эвтектическая смесь при охлаждении застывает в однородную сыпучую массу.

Экспериментальные результаты

Исследование спектра ЭПР выполнено на спектрометре ЭПР трехсантиметрового диапазона длин волн с прямоугольным резонатором типа H_{012} с частотой СВЧ поля ν , равной $(9,241 \pm 0,001)$ ГГц, в интервале температур T 4,2–295 К.

На рис. 1–3 приведены спектры ЭПР исследованных веществ при нескольких температурах. Линии поглощения (рис. 1, а–3, а) получены численным интегрированием экспериментальных спектров ЭПР, часть которых приведена на рис. 1, б–3, б. Анализ данных ЭПР, приведенных на рис. 1–3, сви-

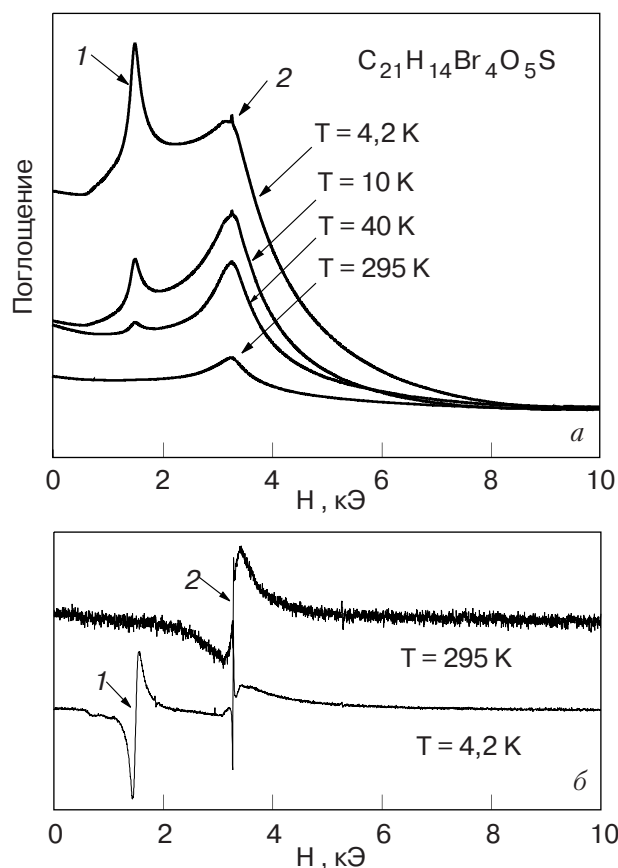


Рис. 1. Спектры ЭПР иона Fe^{3+} в $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{Br}_4\text{O}_5\text{S}$. Форма линий поглощения (а) и производные линий поглощения (б) при различных температурах.

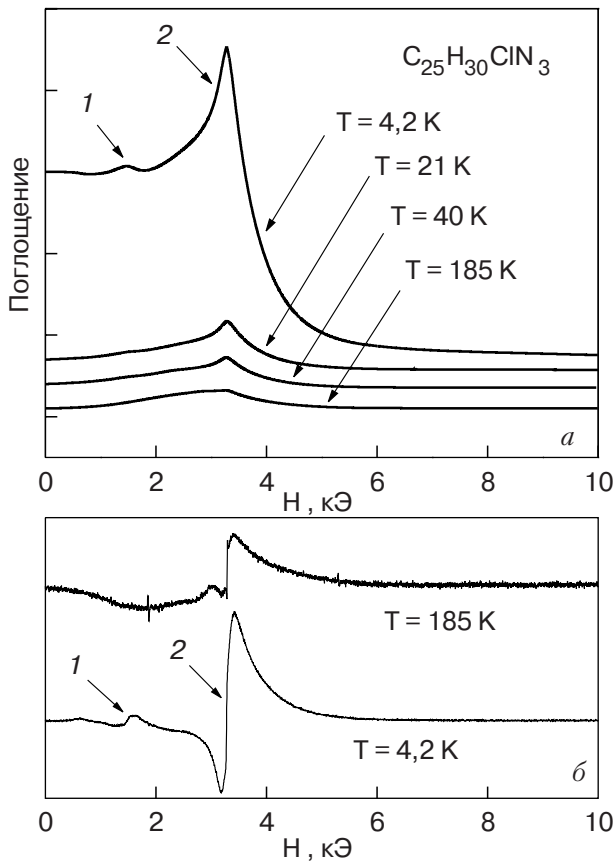


Рис. 2. Спектры ЭПР иона Fe^{3+} в $C_{25}H_{30}ClN_3$. Форма линий поглощения (а) и производные линий поглощения (б) при различных температурах.

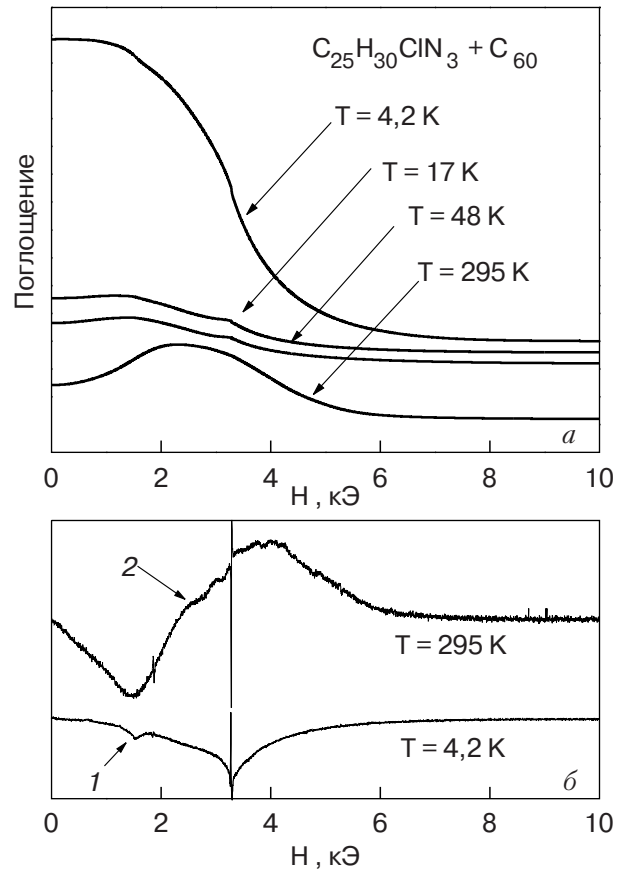


Рис. 3. Спектры ЭПР иона Fe^{3+} в $(C_{25}H_{30}ClN_3) + C_{60}$. Форма линий поглощения (а) и производные линий поглощения (б) при различных температурах.

детельствует, что спектры всех трех веществ содержат две резонансные линии, параметры и поведение которых при изменении температуры аналогичны резонансным линиям веществ, описанных в работах [1–7]. Для вещества $C_{21}H_{14}Br_4O_5S$ резонансная линия 1 при температуре $T = 4,2$ К описывается эффективным g -фактором $g_1 = 4,39 \pm 0,03$. Для комплексов $C_{25}H_{30}ClN_3$ и $(C_{25}H_{30}ClN_3) + C_{60}$ g -факторы равны $g_1 = 4,5 \pm 0,1$ и $g_1 = 4,3 \pm 0,3$ соответственно. Резонансная линия 2 для $C_{21}H_{14}Br_4O_5S$ при температуре 295 К описывается эффективным g -фактором $g_2 = 2,03 \pm 0,02$. Для $C_{25}H_{30}ClN_3$ $g_2 = 2,15 \pm 0,15$ при $T = 185$ К. Согласно рис. 3,а, можно предположить, что для комплекса $(C_{25}H_{30}ClN_3) + C_{60}$ переход к резонансной линии с эффективным g -фактором $g_2 \approx 2,0$ при температуре 295 К еще не завершен.

На рис. 1,а–3,а видно, что спектры ЭПР исследованных веществ существенно различаются. Это различие, прежде всего, заключается в соотношении интенсивностей линий 1 и 2. Для бромкрезолового зеленого интенсивность линии 1 значительно выше, чем линии 2. Для $C_{25}H_{30}ClN_3$, наоборот, интенсивнее линия 2. Для третьего вещества (рис. 3,а) при

$T = 4,2$ К обе резонансные линии вообще не наблюдаются, и поэтому трудно говорить о соотношении их интенсивностей. Несмотря на это, резонансные линии 1 и 2 существуют. Об этом говорят спектры в форме производной от линии поглощения (см. рис. 3,б). В спектре ЭПР комплекса $(C_{25}H_{30}ClN_3) + C_{60}$ линия 1 не наблюдается на фоне большой интенсивности нерезонансного вклада в спектр. Нерезонансный вклад присутствует в спектрах ЭПР всех исследованных веществ.

Прежде чем анализировать температурную зависимость резонансных линий спектра и нерезонансного вклада, следует отметить, что можно выделить два механизма температурной зависимости спектра. Первый механизм можно назвать обычным. Он приводит к уменьшению интегральной интенсивности всех вкладов в спектр ЭПР. Это уменьшение интенсивности описывается соотношением $I(T) = I_0 \tanh(h\nu/2kT)$. Второй механизм температурной зависимости определяется многоминимумностью потенциала магнитного центра и проявляется в перераспределении интенсивности между различными вкладами в спектр ЭПР. Разделив интегральную интенсивность, показанную на рис. 1,а–3,а, на

$\tanh(h\nu/2kT)$, можно получить приведенную интегральную интенсивность и температурное изменение формы линии поглощения, которое обусловлено действием только второго механизма температурной зависимости спектра ЭПР.

На рис. 1, а–3, а видно, что перераспределение интенсивности характерно для всех трех веществ, но наиболее четко это наблюдается для $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{Br}_4\text{O}_5\text{S}$. При температуре 4,2 К спектр ЭПР этих веществ можно представить как суперпозицию трех вкладов: две резонансные линии (1 и 2), параметры которых аналогичны параметрам линий, описанных в [1–7], и нерезонансный вклад в спектр ЭПР. Спектры ЭПР исследованных веществ существенно различаются соотношением интенсивностей этих трех вкладов. Интегральная интенсивность всех вкладов зависит от температуры. При температуре $T = 4,2$ К интенсивность нерезонансного вклада значительно больше интегральной интенсивности обеих резонансных линий. При повышении температуры приведенные интегральные интенсивности нерезонансного вклада и линии 1 уменьшаются, а интенсивность линии 2 увеличивается. При комнатной температуре интегральная интенсивность линии 1 равна нулю для всех трех исследованных веществ. Интенсивность линии 2 для $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{Br}_4\text{O}_5\text{S}$ и $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{ClN}_3$ больше интенсивности нерезонансного вклада, а для комплекса $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{ClN}_3 + \text{C}_{60}$ интенсивности линии 2 и нерезонансного вклада соизмеримы по порядку величины.

Изменение температуры приводит к изменению не только интегральной интенсивности нерезонансного вклада, но и его формы. При увеличении температуры интенсивность низкополевой части нерезонансного вклада уменьшается быстрее, чем высокополевой части. Это изменение формы похоже на перераспределение интенсивности между нерезонансным вкладом и резонансной линией 2.

Следует отметить, что температурная зависимость нерезонансного вклада аналогична температурной зависимости резонансной линии 1. При низких температурах интегральные интенсивности нерезонансного вклада и резонансной линии 1 максимальны. Увеличение температуры приводит к уменьшению интенсивностей обоих вкладов. При комнатной температуре интенсивность линии 1 равна нулю, а интенсивность нерезонансного вклада достигает своего минимального значения. Такая корреляция в температурной зависимости вкладов в спектр ЭПР позволяет предположить, что природа происхождения всех трех вкладов одинакова и обусловлена ионом Fe^{3+} .

Обсуждение результатов

1. Спектры ЭПР исследованных в настоящей работе веществ содержат две резонансные линии (рис. 1–3) с эффективным g -фактором $g_1 \approx 4,3$ и $g_2 \approx 2$. Линии спектра ЭПР с такими g -факторами характерны для ионов Fe^{3+} в поликристаллическом веществе. В работах [5,9] рассмотрены разные причины одновременного наблюдения резонансных линий с g -факторами $g \approx 2$ и $g \approx 4,3$. В работе [5] теоретически исследовано температурное изменение формы спектра ЭПР нецентрального иона железа в поликристаллических веществах. Анализ результатов исследования спектров ЭПР ионов железа в силикатных стеклах, проведенный в работе [9], позволил предположить, что в силикатных стеклах резонансные линии с данными g -факторами принадлежат разным магнитным центрам. Различие центров заключается в различии величины низкосимметричной компоненты кристаллического поля, действующего на магнитный ион. Линия с $g \approx 2$ соответствует центру, низкосимметричная компонента кристаллического поля которого много меньше энергии Зеемана. При этом параметр начального расщепления D спинового гамильтониана удовлетворяет условию $D \ll h\nu$, где $h\nu$ — квант СВЧ поля. Линия с $g \approx 4,3$ соответствует центру, низкосимметричная компонента кристаллического поля которого много больше энергии Зеемана. При этом параметр D спинового гамильтониана удовлетворяет условию $D \gg h\nu$.

В работах [1–7] предполагается, что резонансные линии с g -факторами $g \approx 2$ и $g \approx 4,3$ принадлежат различным вибранным состояниям одного и того же магнитного центра иона Fe^{3+} . Это предположение высказано на основании анализа температурной зависимости спектров ЭПР веществ, содержащих нецентральные ионы Fe^{3+} [1–4,6,7], и модели нецентрального иона [5], которая учитывает всю совокупность электронно-колебательных (вибранных) состояний. Эта модель аналогична модели описания температурного изменения спектра ЭПР ян-теллеровского иона, обладающего основным орбитальным 2E состоянием [10,11].

Для наглядности представления структуры и свойств вибранных состояний на рис. 4, а схематично приведена форма потенциальной поверхности с двумя потенциальными ямами. Параметры E_0 и R_0 обозначают высоту барьера, разделяющего потенциальные ямы, и спонтанное смещение иона Fe^{3+} из точки симметрии молекулярного окружения. Количество ям в различных веществах может быть различно. Например, в полипарафенилене магнитный ион Fe^{3+} имеет две потенциальные ямы [6], а нецен-

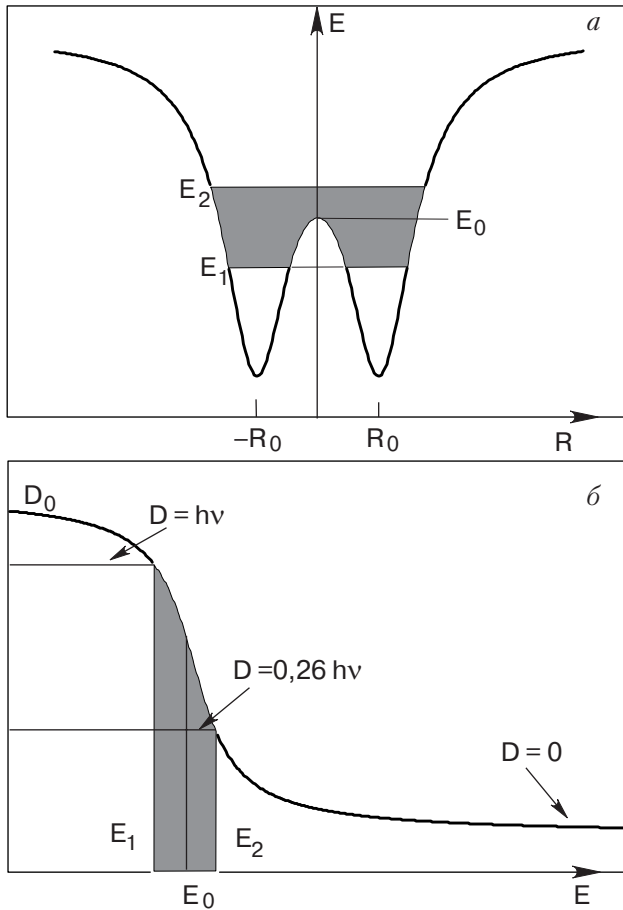


Рис. 4. Форма потенциальной поверхности нецентрального иона (а) и зависимость параметра начального расщепления от величины энергии вибронного состояния (б).

тральные ионы в кубических кристаллах могут иметь шесть или восемь потенциальных ям [8].

Всю совокупность вибронных состояний удобно разделить на три части в соответствии с их свойствами. Эти группы состояний по аналогии с работой [11] можно назвать подбарьерные, околобарьерные и надбарьерные. На рис. 4,а область околобарьерных состояний выделена серым фоном. Магнитный ион в подбарьерном состоянии фактически локализован в одной из потенциальных ям, вследствие этого его молекулярное окружение искажено значительно сильнее, чем окружение иона, который находится в любом надбарьерном состоянии. Околобарьерные состояния обладают промежуточными свойствами, которые сильно зависят от энергии возбуждения и изменяются от изотропных свойств надбарьерных состояний до сильно анизотропных свойств подбарьерных состояний.

Искажение окружения приводит к возникновению низкосимметричной компоненты кристаллического поля, действующего на магнитный ион. Эта низкосимметричная компонента кристаллического поля описывается параметром D эффективного спинового гамильтониана. Разные вибронные состоя-

ния имеют разные значения параметра D . На рис. 4,б схематично показана зависимость параметра D от величины энергии активации вибронного состояния. Максимальное значение параметра D_0 соответствует основному вибронному состоянию. Для надбарьерных вибронных состояний параметр D равен нулю.

В работе [5] показано, что при заданном значении кванта СВЧ поля $h\nu$ линия с g -фактором $g \approx 4,3$ наблюдается в спектре ЭПР поликристаллического образца в том случае, когда параметр начального расщепления основного вибронного состояния удовлетворяет условию $D \geq h\nu$, менее жесткому, чем условие $D \gg h\nu$, приведенное в работе [9]. Для иона Fe^{3+} условие $D = h\nu$ определяет границу E_1 между подбарьерными и околобарьерными состояниями.

Для наблюдения в спектре ЭПР поликристаллического образца резонансной линии с $g \approx 2$ необходимо выполнение условия $D \leq 0,26h\nu$ [5]. Для иона Fe^{3+} условие $D = 0,26h\nu$ определяет границу E_2 между околобарьерными и надбарьерными состояниями.

2. Моделирование формы линии поглощения спектра ЭПР, проведенное в работе [5], показывает, что магнитодипольные переходы в поликристаллических веществах приводят к возникновению только резонансных линий 1 и 2. Нерезонансное поглощение, наблюдаемое экспериментально, не связано с магнитодипольными переходами. Возможной причиной этого поглощения являются электродипольные переходы между вибронными состояниями.

Экспериментальные результаты, приведенные на рис. 1–3, получены на спектрометре ЭПР трехсантиметрового диапазона длин волн с прямоугольным резонатором типа H_{012} . Исследуемый образец в стеклянной ампуле диаметром 3 мм помещали в пучность переменного магнитного поля в центре резонатора. Амплитуда переменного электрического поля в центре резонатора равна нулю, но при отклонении от центра увеличивается и достигает максимального значения на расстоянии $\lambda/4$. Относительно $\lambda/4$ диаметр ампулы достаточно велик для того, чтобы предположить, что на границах образца переменное электрическое поле не равно нулю. Нецентральные магнитные ионы в подбарьерных и околобарьерных состояниях имеют электрический дипольный момент \mathbf{d} не равный нулю. По этой причине эти ионы могут взаимодействовать с переменным электрическим полем. Взаимодействие $-(\mathbf{d} \cdot \mathbf{E})$ в пучности электрического поля на несколько порядков больше взаимодействия $-g\mu_B (\mathbf{S} \cdot \mathbf{H})$ в пучности переменного магнитного поля. Поэтому даже небольшое электрическое поле, которое действует на часть образца в окрестности пучности магнитного поля, может при-

водить к поглощению СВЧ мощности большей, чем переменное магнитное поле.

Если это предположение справедливо, то становится понятным, почему интенсивность нерезонансного вклада уменьшается при увеличении температуры. Если высота барьера невысока, то увеличение температуры приводит к заселению надбарьерных состояний. Увеличение их заселенности приводит к уменьшению заселенности подбарьерных и околобарьерных состояний. Электрический дипольный момент для надбарьерных состояний равен нулю, поэтому они не дают вклад в нерезонансное поглощение. В результате, чем выше температура, тем меньше интенсивность нерезонансного поглощения.

При увеличении магнитного поля интенсивность нерезонансного поглощения уменьшается. Для объяснения этой особенности следует учесть, что каждое вибронное состояние пятикратно вырождено по спиновым состояниям ($S = 5/2$). В магнитном поле каждое вибронное состояние расщепляется. Свойства этого расщепления принято описывать эффективным спиновым гамильтонианом. Параметры спинового гамильтониана, соответствующего вибронному состоянию, определяются свойствами этого вибронного состояния.

Основными параметрами спинового гамильтониана при $S = 5/2$ являются g -фактор и параметр начального расщепления D . Для S -иона степень искажения молекулярного окружения сильно влияет на параметр D и, как правило, не влияет на анизотропию g -тензора. По этой причине g -фактор спиновых гамильтонианов всех вибронных состояний имеет приблизительно одно и то же значение g -фактора, равное g_2 , а параметр D для разных вибронных состояний имеет разное значение. Основному вибронному состоянию соответствует максимальное значение параметра $D = D_0$, а надбарьерным вибронным состояниям соответствуют спиновые гамильтонианы с $D = 0$.

В сильном магнитном поле ($g\mu_B H \gg D$) зависимость энергии ε_n вибронного состояния с номером n от величины магнитного поля определяется только g -фактором, который для всех вибронных состояний имеет одинаковое значение:

$$\varepsilon_n = \varepsilon_{0n} + g\mu_B H m, \quad (1)$$

где m — проекция спина S на ось Z , μ_B — магнетон Бора, H — величина постоянного магнитного поля, ε_{0n} — значение энергии n -го вибронного состояния при $H = 0$. Согласно соотношению (1), резонансное условие электродипольного перехода между двумя вибронными состояниями с одинаковыми проекциями спина не зависит от магнитного поля. Это означает, что при $g\mu_B H \gg D$ электродипольное погло-

щение не зависит от H и поэтому не может наблюдаться в спектре ЭПР.

Если, наоборот, магнитное поле слабое ($g\mu_B H < D$), то вклад параметра D в зависимость энергии от магнитного поля становится существенным. Энергии вибронных состояний с разными значениями параметра D по-разному зависят от H .

На основании этого анализа можно сделать вывод, что зависящий от магнитного поля вклад электродипольных переходов между разными вибронными состояниями должен иметь максимальную интенсивность в области слабых магнитных полей и уменьшаться с ростом величины магнитного поля до полного исчезновения. Качественно это совпадает с характером зависимости нерезонансного поглощения, которое наблюдается экспериментально. Это дает основание предполагать, что нерезонансное поглощение есть особенность проявления эффекта «нецентральности» в спектре ЭПР.

Заключение

Проведенные исследования показывают, что спектр ЭПР нецентральных ионов Fe^{3+} в молекулярных веществах может иметь существенно различную форму. Различие формы спектра связано с характеристиками ям потенциальной поверхности. Сильное влияние формы потенциальных ям на спектр ЭПР открывает новые возможности в экспериментальном исследовании магнитных центров, для которых проявляется эффект нецентральности.

1. В.П. Дьяконов, В.Н. Васюков, В.А. Шаповалов, Е.И. Аксиментьева, Г. Шимчак, С. Пехота, *ФТВД* **8**, 60 (1998).
2. В.Н. Васюков, В.П. Дьяконов, В. Шаповалов, Е.И. Аксиментьева, Н. Szymczak, S. Piechota, *ФНТ* **26**, 363 (2000).
3. V.N. Vasyukov, V.V. Shapovalov, S.A. Schwarz, M.H. Rafailovich, J.C. Sokolov, and V.A. Shapovalov, *J. Magn. Resonance* **154**, 15 (2002).
4. В.В. Чабаненко, В.Н. Васюков, Р.О. Кочканян, М.М. Нечитайлов, Г. Шимчак, С. Пехота, А. Набялек, *ФНТ* **28**, 66 (2002).
5. В.Н. Васюков, *ФНТ* **28**, 282 (2002).
6. V.N. Vasyukov, V.A. Shapovalov, V.P. Dyakonov, A.F. Dmitruk, E.I. Aksimentjeva, H. Szymczak, and S. Piechota, *Int. J. Quant. Chem.* **88**, 525 (2002).
7. V.N. Vasyukov, V.A. Shapovalov, V.P. Dyakonov, V.V. Shapovalov, E.I. Aksimentjeva, H. Szymczak, and S. Piechota, *MCLC* **384**, 13 (2002)
8. М.Ф. Дейген, М.Д. Глинчук, *УФН* **114**, 185 (1974)
9. Я.Г. Клява, *ЭПР-спектроскопия неупорядоченных твердых тел*, Знание, Рига (1988).
10. V.N. Vasyukov, *Phys. Status Solidi* **B137**, 623 (1986).
11. В.Н. Васюков, Б.Я. Сухаревский, *ФНТ* **20**, 821 (1994).

Non-central effect manifestation of ion in EPR spectrum of Fe^{3+} in polycrystalline substances

V.N. Vasyukov, V.V. Chabanenko,
R.O. Kochkanyan, M.M. Nechitajlov, A. Nabialek,
S. Piechota, and H. Szymczak

The EPR spectrum of impurity Fe^{3+} ion is studied within the interval 4.2–295 K on organic substances such as $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{Br}_4\text{O}_5\text{S}$, $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{ClN}_3$ and $(\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{ClN}_3) + \text{C}_{60}$. In all three cases an anomalous change in the spectrum is observed at changing temperature. At $T = 4.2$ K, the spectrum is a superposition of three contributions –

two resonance lines with the effective g -factor $g_1 = 4.39$ and $g_2 = 2.03$ and the non-resonance contribution. As the temperature rising, a redistribution of the the intensities of these three contributions takes place: the integral intensity of line 1 and the non-resonance contribution decreases and the intensity of line 2 rises. The detected features of the EPR spectra are characteristic of non-central ions which have multi-minimum potential. The temperature evolution of the EPR spectrum is determined by the redistribution of population of the vibron states of the non-central Fe^{3+} ion.