

Низкотемпературный спектр ЭПР кластерного магнетика CENI

О.В. Кравчина, А.И. Каплиенко, А.Г. Андерс

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: kravchina@ilt.kharkov.ua*

Д.А. Червинский, Ю.Г. Пашкевич

*Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина
E-mail: pashkevi@kinetic.ac.donetsk.ua*

A. Orendachova and M. Kajnakova

*Center of Low Temperature Physics, Faculty of Sciences, P. J. Šafárik University,
9 Park Angelinum, Košice 04154, Slovakia
E-mail: aorendac@kosice.upjs.sk*

Статья поступила в редакцию 3 июля 2007 г.

Проведен расчет энергетического спектра и резонансных переходов в спектре ЭПР для четырехузельного кластера с обменным взаимодействием ближайших соседей и диагональной связью. Проанализированы случаи изотропного и анизотропного обменных связей, во втором случае учтено взаимодействие Дзялошинского–Мория. Используя результаты расчетов, можно описать форму полосы ЭПР поглощения порошкового образца металлоорганического соединения CENI, которая претерпевает заметные изменения при изменении температуры. Показано, что эти изменения происходят из-за появления дополнительных межуровневых резонансных переходов, интенсивность которых возрастает при понижении температуры.

Зроблено розрахунок енергетичного спектру та резонансних переходів у спектрі ЕПР для чотирьохвузельного кластеру з обмінною взаємодією найближчих сусідів та діагональним зв'язком. Проаналізовано випадки ізотропного та анізотропного обмінного зв'язків, у другому випадку враховано взаємодію Дзялошинського–Морія. Використовуючи результати розрахунків, можливо описати форму смуги ЕПР поглинання порошкового зразка металоорганічної сполуки CENI, яка зазнає суттєві зміни зі зміною температури. Показано, що ці зміни відбуваються внаслідок появи додаткових міжрівневих резонансних переходів, інтенсивність яких зростає при зниженні температури.

PACS: 76.30.-v Электронный парамагнитный резонанс и релаксация;
75.30.Gw Магнитная анизотропия.

Ключевые слова: четырехузельный кластер, ЭПР, энергетический спектр, изотропное и анизотропное обменное взаимодействие.

Введение

Металлоорганические соединения, содержащие ионы элементов переходных групп, демонстрируют большое разнообразие магнитных структур, зачастую являющихся низкоразмерными и, в частности, нульмерными, т.е. кластерными. В связи с этим актуален

вопрос о расчетах магнитных и резонансных свойств систем, содержащих многоузельные кластеры. Схема обменных связей в кластерах может оказаться сложной, что делает процесс этих расчетов довольно громоздким. Поэтому в литературе обычно анализируются простые случаи в виде двухузельных пар,

значительно реже встречаются расчеты трехузельных кластеров, как правило, с одним изотропным обменным параметром. Расчет энергетического спектра четырехузельного кластера выполнен в работе [1], где так же использовался один обменный параметр.

В настоящей работе рассмотрены магниторезонансные свойства четырехузельного кластера со сложной схемой внутрикластерных взаимодействий. Этот анализ выполнен применительно к металлоорганическому соединению $[\text{Cu}^{2+}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Cu}^{2+}(\text{en})_2\text{Ni}_2\text{Cu}_2^+(\text{CN})_{10}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (CENI), статические магнитные свойства которого описывались в кластерной модели в работе [2]. В той же работе наблюдались особенности формы полосы ЭПР поглощения, которая при понижении температуры отклонялась от стандартного вида для порошкового образца. Появление дополнительных межуровневых переходов в энергетическом спектре четырехузельного кластера может быть одним из объяснений наблюдаемого эффекта. В этой статье сделан анализ энергетического спектра такого кластера и особенности полосы резонансного поглощения. Расчет проведен для случаев: а) изотропного гейзенберговского межузельного обменного взаимодействия, б) анизотропного обменного взаимодействия и взаимодействия Дзялошинского–Мория.

Особенности кристаллической структуры, магнитные и резонансные свойства соединения CENI

Кристаллическая структура металлоорганического соединения CENI содержит отрицательно заряженные комплексы $[\text{Cu}^{2+}(\text{en})_2\text{Ni}_2\text{Cu}_2^+(\text{CN})_{10}]^{2-}$, катионные комплексы $[\text{Cu}^{2+}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ и кристаллизационные молекулы воды. Комплексы $[\text{Cu}^{2+}(\text{en})_2\text{Ni}_2\text{Cu}_2^+(\text{CN})_{10}]^{2-}$ ориентированы так, что их концевые группы $[\text{Cu}(\text{en})_2\text{N}]^{2+}$, содержащие ионы двухвалентной меди, располагаются в центральной части ячейки. Там же размещаются комплексы $[\text{Cu}^{2+}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ и молекулы кристаллизационной воды. Таким образом, ячейка представляет собой парамагнитное «ядро», окруженное защитной «шубой» из диамагнитных частей комплексов. Именно такая структура характерна для нуль-мерных кластерных магнитных систем, поскольку обменное взаимодействие между кластерами через протяженные диамагнитные цепочки оказывается очень малым.

В кристаллической ячейке CENI содержится четыре иона Cu^{2+} , принадлежащих попарно комплексам $[\text{Cu}^{2+}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ и $[\text{Cu}^{2+}(\text{en})_2\text{Ni}_2\text{Cu}_2^+(\text{CN})_{10}]^{2-}$ и образующих четырехузельный centrosymmetric кластер, в котором ковалентные связи между комплексами отсутствуют. Однако наличие молекул кристаллизационной воды способствует созданию внутри кластера густой цепи водородных связей (рис. 1,а).

В centrosymmetric кластере следует ожидать попарного равенства реализующихся по внутрикластерным водородным связям обменных взаимодействий. Поэтому анализ магнитной теплоемкости, намаг-

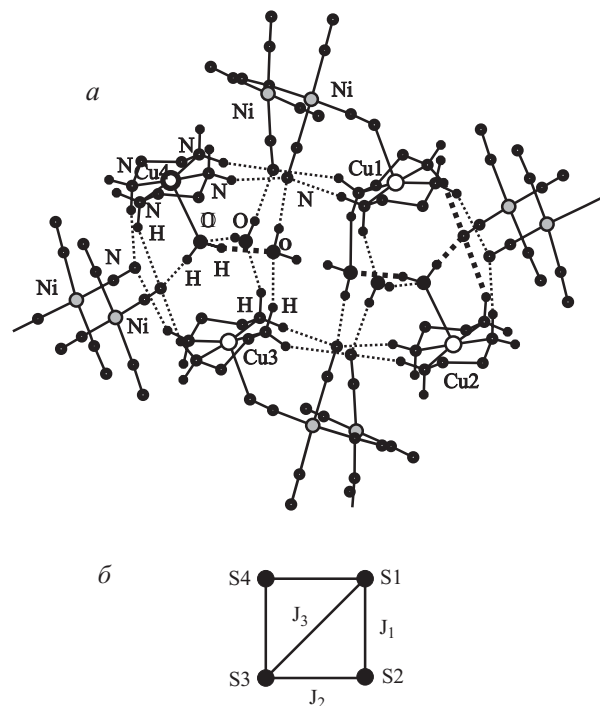


Рис. 1. Система водородных связей в молекуле CENI, формирующая четырехузельный кластер ионов меди (а); схема обменных связей в четырехузельной кластерной модели (б).

нитности и магнитной восприимчивости был проведен в работе [2] при использовании модели четырехузельного кластера, схема которого приведена на рис. 1,б. Здесь узлы S_1, S_2, S_3 и S_4 ассоциируются со спинами двухвалентных ионов меди Cu1, Cu2, Cu3 и Cu4 соответственно ($S = 1/2$), а межузельные обменные параметры J_1, J_2 и J_3 в общем случае не равны между собой.

При расчете величин обменных параметров по данным этих измерений использован следующий гамильтониан:

$$\hat{H} = -J_1(S_1S_2 + S_3S_4) - J_2(S_2S_3 + S_4S_1) - J_3S_1S_3. \quad (1)$$

В процессе численного расчета сначала был получен спектр собственных значений энергии E_n . Дальше, используя функцию распределения

$$Z = \sum_n \exp(-E_n/k_B T)$$

и свободную энергию системы $F = -N_A k_B T \ln Z$, температурная зависимость магнитных свойств была рассчитана в соответствии со стандартной процедурой [3]. Например, магнитная теплоемкость рассчитывалась как

$$C_M = -T \left[\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right]_{H=0}$$

В результате было получено, что в диапазоне температур 0,5–9 К наилучшее совпадение экспериментальных зависимостей с теоретическим расчетом можно получить при следующих значениях обменных параметров: $J_1 = 1,54 \text{ см}^{-1}$, $J_2 = -0,77 \text{ см}^{-1}$, $J_3 = -0,38 \text{ см}^{-1}$.

Исследования ЭПР CENI были проведены на порошковом образце на частоте $\nu = 72,8 \text{ ГГц}$ в температурном диапазоне от 2 до 30 К (рис. 2).

При $T > 15 \text{ К}$ полоса поглощения имеет типичный вид для порошкового образца в случае спина $S = 1/2$ и аксиальной симметрии g -фактора. Эта полоса поглощения имеет следующие особенности: в области полей, соответствующих H_{\perp} , наблюдается узкий пик, в то время как в области H_{\parallel} интенсивность минимальная и образуется полка. В экстремальных ориентациях значения резонансных полей H_{\parallel} и H_{\perp} определяется значениями g_{\parallel} и g_{\perp} соответственно. В температурном диапазоне 15–30 К обработка формы полосы резонансного поглощения сделана стандартным образом с использованием выражения [4]

$$I(H) \sim \int_{H_{\parallel}}^{H_{\perp}} \frac{(1 + H_{\parallel}^{-2} H'^2) dH'}{[(H - H')^2 + (\Delta H/2)^2] H'^2 (H_{\perp}^2 - H'^2)^{1/2}}$$

для $H_{\parallel} < H_{\perp}$ (т.е. $g_{\parallel} > g_{\perp}$).

Сравнение экспериментально наблюдаемой полосы и теоретически рассчитанной проводилось методом наименьших квадратов с тремя подгоночными параметрами: g_{\perp} , g_{\parallel} и ΔH — ширина резонансной линии индивидуальной частицы порошка. В результате обработки было получено, что в диапазоне от 15 до

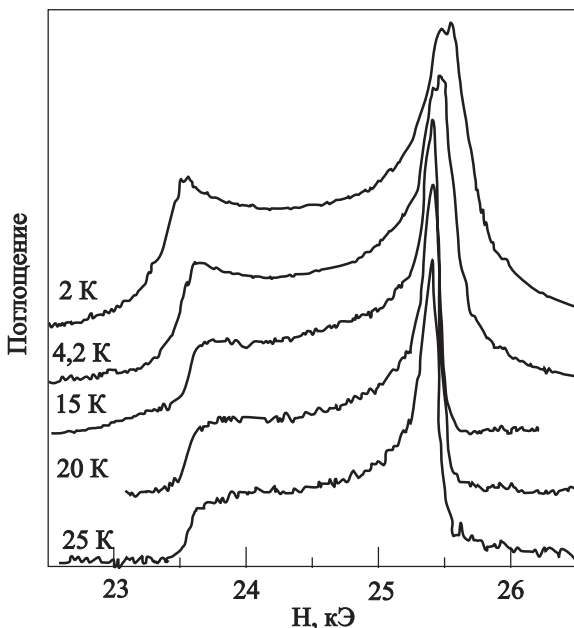


Рис. 2. ЭПР спектр порошкового образца CENI при различных температурах. Рабочая частота $\nu = 72,8 \text{ ГГц}$.

30 К температурная зависимость параметров отсутствует и их значения составляют $g_{\perp} = 2,04$, $g_{\parallel} = 2,21$ и $\Delta H = 35 \text{ Э}$. Из отношения g -факторов можно сделать вывод, что основным орбитальным состоянием магнитного иона меди является $d_{x^2-y^2}$. Эта орбиталь соответствует пирамидальному локальному окружению иона Cu^{2+} , являющемуся разновидностью аксиально-искаженного октаэдра.

Для $T < 15 \text{ К}$ вид спектра отклоняется от стандартной формы для порошкового образца. Появляется дополнительный пик в полях $\sim 23,5 \text{ кЭ}$, интенсивность которого увеличивается с понижением температуры. Одновременно с возрастанием низкополевого пика происходит небольшое расщепление узкого пика в области полей $\sim 25,5 \text{ кЭ}$ и удлинение низкополевого и высокополевого «хвостов» основной полосы поглощения.

Энергетический спектр четырехузельного кластера и резонансные переходы во внешнем магнитном поле

Изотропное обменное взаимодействие

Как упоминалось выше, появление дополнительного низкополевого максимума в полосе ЭПР поглощения при низких температурах можно связать с особенностями энергетического спектра четырехузельного кластера, допускающего появление дополнительных межуровневых переходов в энергетическом спектре. Для объяснения этого эффекта использован гамильтониан (1), дополненный внешним магнитным полем:

$$\hat{H} = -J_1(\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3\mathbf{S}_4) - J_2(\mathbf{S}_2\mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_4\mathbf{S}_1) - J_3\mathbf{S}_1\mathbf{S}_3 + g\mu_B H(\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_4). \quad (2)$$

Проведена его численная диагонализация. При этом, кроме собственных значений энергии, определен явный вид собственных функций при значениях обменных параметров, полученных из результатов исследования статических магнитных свойств, а также спектр резонансных межуровневых переходов. Расчет проведен для экстремальных ориентаций магнитного поля по отношению к магнитным осям микрокристаллических частиц $\mathbf{H} \parallel \mathbf{z}$ и $\mathbf{H} \parallel \mathbf{x}$. Возможные резонансные переходы проанализированы при поперечных ориентациях высокочастотного поля.

Магнитное поле полностью снимает вырождение спектра, в результате энергетический спектр кластера содержит 16 уровней, группирующихся в квинтет с эффективным спином $S' = 2$, три триплета с $S' = 1$ и два изолированных синглета с $S' = 0$, причем в нулевом поле синглеты имеют максимальное и минимальное значения энергии. Вид энергетического спектра и возможные переходы показаны на рис. 3.

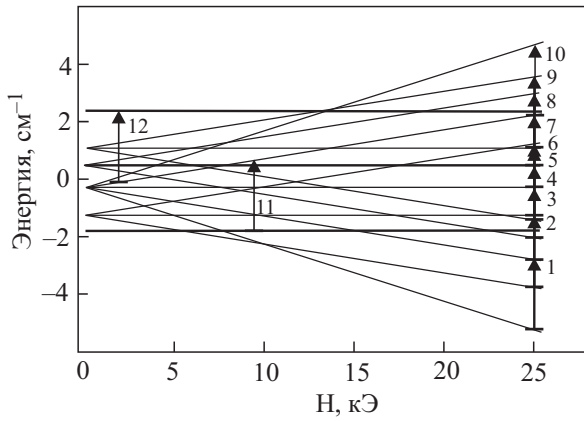


Рис. 3. Энергетический спектр четырехузельного кластера в модели изотропного обмена для значений обменных параметров, указанных в тексте, при $H \parallel z$. Стрелки (1) и цифры при них обозначают разрешенные ЭПР переходы на частоте $\nu = 72,8$ ГГц.

Спектр резонансного поглощения кластера оказывается довольно сложным. В ориентации внешнего поля $\mathbf{H} \parallel z$ в системе разрешены 18 переходов, из них в интересующем нас диапазоне частот $\nu \approx 73$ ГГц и магнитных полей до 30 кЭ реализуется 12 переходов. На рис. 3 эти расчетные переходы обозначены стрелками.

Следует отметить, что структура спектра ЭПР кластера, полученная в этом расчете, обладает рядом особенностей. Большая часть резонансных переходов (1–10) происходит между компонентами триплетов и квинтета с изменением проекции эффективного спина $\Delta M' = 1$. Они имеют максимальную интенсивность и расположены в полях, соответствующих значениям H_{\parallel} (при $\mathbf{H} \parallel z$) и H_{\perp} (при $\mathbf{H} \parallel x$) одиночных ионов меди. С учетом анизотропии g -фактора именно они формируют основную полосу поглощения, изображенную на рис. 2 при высоких температурах. Ее форма для этих температур, превышающих начальное расщепление энергетического спектра кластера (≈ 6 К), должна быть аналогична форме полосы поглощения порошкового образца, содержащего одиночные ионы.

Кроме того, появляются дополнительные переходы и соответствующие им полосы поглощения в малых и средних полях, имеющие заметно меньшую расчетную интенсивность. В этих переходах участвуют компоненты квинтета и изолированные синглеты.

Естественно, отношение интенсивностей этих дополнительных полос к интенсивности основной полосы поглощения должно зависеть от температуры. При низких температурах (~ 2 К), когда заселены только низкоэнергетические уровни спектра кластера, интенсивность основной полосы формируется только нижними резонансными переходами 1 и 2. В этих условиях интенсивность дополнительной полосы 11 может быть сравнима с интенсивностью основной полосы. По мере повышения температуры в формировании интенсивности основной полосы добавляются переходы

3–10, в то время как интенсивность полосы 11 остается практически постоянной, в результате чего отношение ее интенсивности к интенсивности основной полосы резко уменьшается.

По-видимому, подъем интенсивности на низкополювом крыле основной полосы поглощения в СЕН1 при низких температурах 2–4 К можно связать с резонансным поглощением на дополнительной полосе межуровневого перехода. При повышении температуры заселенности всех энергетических уровней спектра выравниваются, интенсивность основной полосы возрастает за счет высокоэнергетических переходов, в то время как интенсивность дополнительной полосы остается неизменной, что приводит к уменьшению ее относительного вклада в суммарное поглощение, наблюдаемое при температурах 15–25 К.

Следует заметить, что, согласно расчету, полоса поглощения 11 находится в районе 10 кЭ, в то время как в эксперименте это дополнительное поглощение наблюдается в районе 23,5 кЭ. Совершенно очевидно, что, варьируя величины обменных параметров при неизменном значении высокочастотного кванта, можно добиться расчетного смещения этой полосы в довольно широких пределах, не изменяя общего характера энергетического спектра кластера и, соответственно, расчетных магнитных характеристик.

Таким образом, модель изотропного обмена в принципе позволяет объяснить происхождение дополнительной низкополюсовой линии, искажающей стандартную форму полосы ЭПР поглощения порошкового образца при низких температурах.

Однако происхождение более тонких изменений резонансного сигнала, таких как расщепление узкого пика в районе ~ 25 кЭ или появление явно выраженного низкополюсового «хвоста» полосы поглощения, остается не выясненным. Поэтому для рассматриваемого четырехузельного кластера был проанализирован более сложный вариант анизотропного обменного взаимодействия.

Анизотропное обменное взаимодействие

В этом случае гамильтониан системы имеет тот же вид (2), но дополненный слагаемыми анизотропии, которая выбрана одноосной и направленной вдоль оси Z для каждой обменно-связанной пары спинов в кластере:

$$\hat{H}_a = a_1(S_1^z S_2^z + S_3^z S_4^z) + a_2(S_2^z S_3^z + S_4^z S_1^z) + a_3 S_1^z S_3^z.$$

Взаимодействие Дзялошинского–Мория для ближайших соседей в кластере учитывалось в модели, когда векторы \mathbf{D} могут быть направлены только по оси Z :

$$\hat{H}_D = D_1 \{[\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2] + [\mathbf{S}_3 \times \mathbf{S}_4]\} + D_2 \{[\mathbf{S}_2 \times \mathbf{S}_3] + [\mathbf{S}_4 \times \mathbf{S}_1]\}.$$

Внешнее поле также ориентировалось вдоль оси Z .

Аналитический расчет уровней энергии имеет обозримый вид только в симметричном случае, т.е. при $J_1 = J_2$, $a_1 = a_2$, $D_1 = D_2$. В других случаях расчет довольно громоздок и возможен только в обменном приближении.

В результате был получен тот же набор уровней, что и в изотропном обменном приближении, т.е. в системе имеются квинтет, три триплета и два синглета, соответствующие состояниям с полным спином $S=2$, $S=1$ и $S=0$ соответственно. При включении анизотропных взаимодействий вырождение в нулевом поле снимается, и можно проследить за расщеплением мультиплетов. Магнитный резонанс в системе определяется переходами между состояниями, для которых матричные элементы операторов S^+ и S^- (полного спина) отличны от нуля. Учет анизотропных слагаемых в гамильтониане приводит к следующим двум эффектам в спектре магнитного резонанса системы.

1. За счет расщепления состояний мультиплета в нулевом поле линии магнитного резонанса, соответствующие переходам внутри мультиплета, расщепляются, т.е. в спектре магнитного резонанса возникают дополнительные пики с близкими резонансными значениями поля, что обусловлено наличием анизотропных взаимодействий. При этом взаимодействие Дзялошинского–Мория дает такой же эффект, но существенно более слабый.

2. Анизотропные взаимодействия приводят к смешиванию состояний с одинаковым S_z , но принадлежащих к разным мультиплетам. Таким образом, возможно появление линий, соответствующих переходам с $\Delta S_z = 1$, но между состояниями из разных мультиплетов. Положение этих дополнительных линий будет,

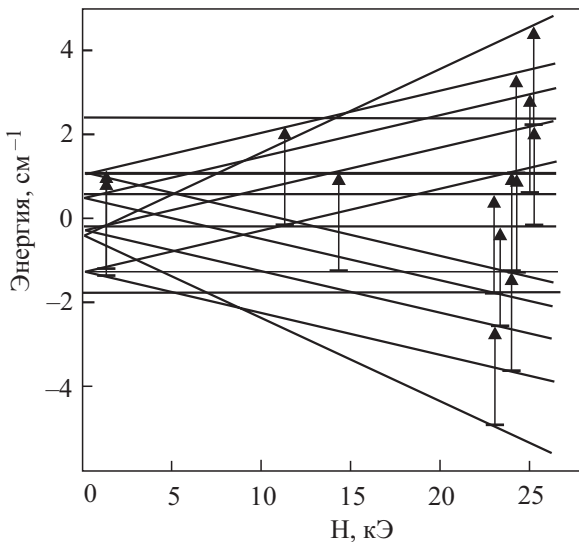


Рис. 4. Энергетический спектр четырехузельного кластера в модели анизотропного обмена для значений обменных параметров, указанных в тексте, при $H \parallel z$. Стрелками (\uparrow) обозначены разрешенные ЭПР переходы на частоте $\nu = 72,8$ ГГц.

естественно, зависеть от энергии кванта, величин обмена и взаимного расположения мультиплетов. Однако этот эффект существенно более слабый по сравнению со смешиванием состояний мультиплетов, существующих уже в обменном приближении.

Для иллюстрации этих следствий проведен расчет энергетического спектра и резонансных переходов в кластере с определенным выше набором обменных параметров $J_1 = 1,54$ см⁻¹, $J_2 = -0,77$ см⁻¹, $J_3 = -0,38$ см⁻¹ и значениями величин анизотропий $a_1 = -0,1$ см⁻¹, $a_2 = -0,1$ см⁻¹, $a_3 = -0,025$ см⁻¹ (рис. 4). Учет величины взаимодействия Дзялошинского–Мория в пределах известной оценки $\Delta g/g \sim D/J$ не приводит к качественным и количественным изменениям спектров. Величины анизотропий были подобраны таким образом, чтобы промоделировать экспериментальную ситуацию, показанную на рис. 2 при 2 К. Отметим, что для данного набора параметров анизотропии два из трех триплетов слабо расщепляются в

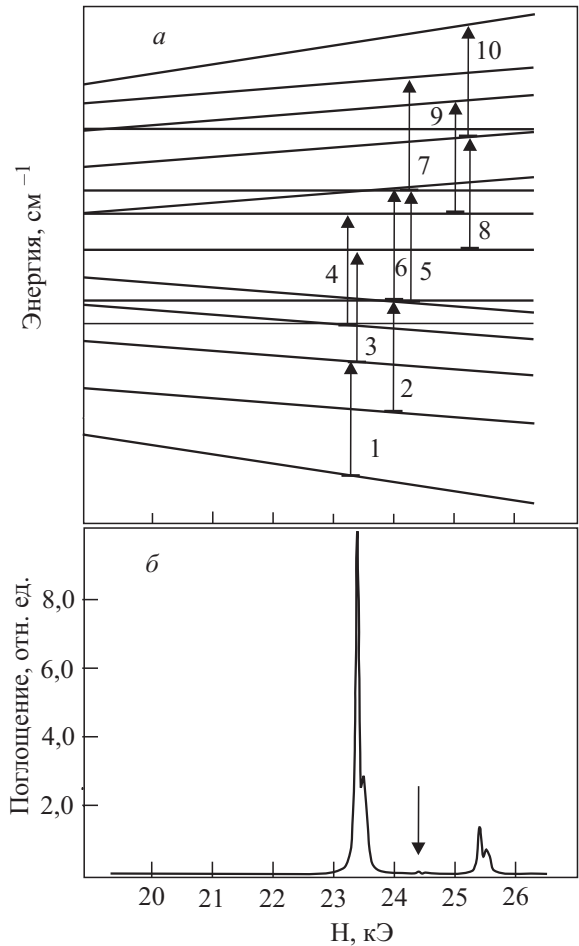


Рис. 5. Резонансные переходы в районе 23–26 кЭ в модели анизотропного обмена (а); мнимая часть высокочастотной восприимчивости четырехузельного кластера в модели анизотропного обмена при значениях параметров, указанных в тексте в области основной линии магнитного резонанса. Температура 2 К, стрелкой указано поглощение, соответствующее переходам 2, 5–7 (б).

нулевом поле. Расположение резонансных переходов в районе 23–26 кЭ, где размещается полоса резонансного поглощения, наблюдаемая в эксперименте, изображено в увеличенном масштабе по полю на рис. 5,а. Для энергии высокочастотного кванта $\nu = 72,8 \text{ ГГц} = 2,42 \text{ см}^{-1}$ рассчитана мнимая часть восприимчивости (рис. 5,б). В этом случае возможно наблюдение переходов между состояниями расщепленных квинтета и одного из триплетов. Для простоты при расчете предполагалось, что ширины линий для всех переходов одинаковы и равны $0,0025 \text{ см}^{-1}$. Две линии при 25,5 кЭ, слабые по интенсивности при 2 К, соответствуют переходам: левая — между состояниями $S^z = 1$ и $S^z = 0$, а также между $S^z = 2$ и $S^z = 1$ квинтета, правая — между $S^z = 1$ и $S^z = 0$ триплета. Остальным переходам внутри триплета и квинтета на рис. 5,а соответствуют линии в малых полях (окрестность 23,5 кЭ). Левая линия отвечает переходам в триplete между $S^z = 0$ и $S^z = -1$, правая — переходам в квинтете из наинизшего состояния в этом поле с $S^z = -2$ на $S^z = -1$ и с $S^z = -1$ на $S^z = 0$. Имеется также слабое по интенсивности поглощение в области 24,5 кЭ, отмеченное на рис. 5,б стрелкой, соответствующее переходам внутри слабодорасщепленных триплетов. Как видно на рисунке, имеется качественное и количественное согласие по частотам и расщеплениям. Отметим, что расщепление обоих — высокополевого и низкополевого — пиков обусловлено анизотропией диагонального обмена, тогда как расстояние между ними определяется анизотропиями обменного взаимодействия между ионами 1–2 и 1–4.

Появление в энергетическом спектре дополнительных переходов между состояниями триплетов и квинтета также может приводить к возрастанию поглощения в районе низкополевого края резонансной полосы, однако требует достаточно экзотических соотношений не только между обменными параметрами, но и между этими параметрами и частотой кванта.

В то же время анизотропия обменов представляет более реальную причину появления дополнительного поглощения на низкополевого края резонансного поглощения в районе $\sim 23,5$ кЭ. Кроме того, учет анизотропии обменов даже в простейшем виде может качественно объяснить расщепление узкого пика полосы ЭПР поглощения порошкового образца системы, состоящей из четырех магнитных ионов. Такое поведение обусловлено расщеплением мультиплетов в нулевом поле и, как следствие, смещенными по полю внутримульт-

типлетными переходами с $|\Delta S_z| = 1$. Данное смещение отсутствует в обменном приближении. Существенной особенностью предлагаемого механизма является то, что это расщепление, являющееся внутренним свойством кластера, будет наблюдаться при любых энергиях кванта излучения (при наличии разрешения спектрометра).

Эту статью авторы посвящают памяти А.И. Звягина, одного из основоположников исследования низкотемпературных магнетиков на Украине.

1. Б.С. Цукерблат, М.И. Белинский, *Магнетохимия и радиоспектроскопия обменных кластеров*, Штиинца, Кишинев (1983).
2. A. Orendáčova, M. Kajňaková, J. Černák, J.-H. Park, E. Čížmá, M. Orendáč, A. Vlček, O.V. Kravchyna, A.G. Anders, A. Feher, and M.W. Meisel, *Chem. Phys.* **309**, 115 (2005).
3. D.C. Mattis, *The Theory of Magnetism*, Harper & Row, New York (1965).
4. J.A. Ibers and J.D. Swalen, *Phys.Rev.* **127**, 1914 (1962).

The low-temperature EPR spectrum of the cluster magnet CENI

O.V. Kravchyna, A.I. Kapliencko, A.G. Anders, D.A. Chervinskii, Yu.G. Pashkevich, A. Orendachova, and M. Kajnakova

The energy spectrum of the cluster and the resonance transitions in the EPR spectra for the tetramer with exchange interaction of nearest neighbors and diagonal coupling were calculated. The isotropic and anisotropic exchange interactions were analyzed. In the latter case the Dzialoshynski–Moria interaction was included. The results of calculation can describe the shape of absorption EPR band of the powder sample of the metal-organic compound CENI. The shape of the band changes considerably with temperature. It is shown that this changing is the result of additional resonance transitions between energy levels the intensity of which increases with lowering temperature.

PACS: **76.30.-v** Electron paramagnetic resonance and relaxation;
75.30.Gw Magnetic anisotropy.

Keywords: tetramer, EPR, energy spectrum, isotropic and anisotropic exchange interaction.