

PACS: 64.90.-i, 81.40.Vw, 82.80.Ch

С.А. Терехов<sup>1</sup>, Л.В. Бережная<sup>1</sup>, И.М. Макмак<sup>1</sup>, Г.Г. Филимонов<sup>2</sup>

## ЭФФЕКТ ВЛИЯНИЯ ДАВЛЕНИЯ НА МАГНЕТИЗМ МОЛЕКУЛЯРНОПОДОБНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

<sup>1</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

<sup>2</sup>Донецкий национальный университет

Статья поступила в редакцию 26 июня 2018 года

*Исследована возможность управления магнитными свойствами молекулярноподобного соединения  $K_{0.5}Mn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 6H_2O$  (MnFe), содержащего два магнитных иона, высоким гидростатическим давлением. Проведены измерения температурной и магнитно-полевой зависимостей намагниченности под давлением до 11 kbar. Показано, что намагниченность соединения растет в окрестности магнитного упорядочения при неизменности температуры установления магнитного порядка. Исследовано увеличение магнитного момента для семейства цианидов переходных металлов. Наблюдаемый эффект объясняется переносом электронов с одного магнитного иона на другой и спиновым переходом. Показано, что изменение соотношения величин спинов до и после приложения давления является причиной увеличения и уменьшения намагниченности.*

**Ключевые слова:** давление, спиновый переход, берлинская лазурь, магнитное упорядочение

### Введение

Влияние давления на магнитное поведение материалов является важным фактором, который позволяет получать необходимые для их практического применения свойства [1–5]. Долгое время воздействие давления на магнетизм рассматривалось как влияние его на расстояние между магнитными ионами и соответственно на обменные взаимодействия, которые определяют температуру магнитного упорядочения и свойства материалов. В последнее время в результате интенсивного изучения явления спинового кроссовера [6] и благодаря установлению природы влияния давления на спиновый переход [7] существенно вырос интерес к исследованию воздействия давления на магнитные свойства материалов.

При изучении влияния давления на магнитное упорядочение берлинской лазури был обнаружен квантовый пьезомагнитный эффект [8–10]. Он заключается в изменении спинового состояния  $3d$ -ионов, что приводит к изменению намагниченности и даже к исчезновению магнитного порядка без существенного изменения температуры магнитного упорядочения. В ука-

занных работах этот эффект проявляется лишь в уменьшении намагниченности и в исчезновении упорядочения в соединениях берлинской лазури. Было бы весьма интересно, особенно с прикладной точки зрения, получить эффект роста намагниченности под давлением в этих перспективных материалах.

Семейство биметаллических аналогов берлинской лазури имеет общую формулу  $M_xA_y[B(CN)_6]_b \cdot nH_2O$  (M – щелочной катион; A, B – ионы переходных металлов) и представляет собой класс молекулярных материалов, которые обладают рядом свойств прикладного характера, такими как ионный обмен, ионное детектирование, электрохромизм, биосенсинг, электро- и фотокатализ и др. Большинство этих свойств обусловлено делокализацией электронов между позициями металлов при посредничестве мостикового цианидного аниона. Действительно, аналоги берлинской лазури являются соединениями со смешанной валентностью, которые демонстрируют относительно высокую электрическую проводимость через транспорт как ионов, так и электронов [9–16].

В настоящее время повышенное внимание уделяется магнетизму этих материалов, важным свойством которых является магнитное упорядочение. Они имеют ферри- и ферромагнитное упорядочение при температурах от гелиевых до превышающих комнатную. Магнитное поведение биметаллических цианидов можно объяснить, используя приближение локализованных орбиталей [17], что позволяет исследовать молекулярные соединения с высокотемпературным молекулярным магнетизмом [18,19].

Вторая генерация магнитных материалов, базирующихся на аналогах берлинской лазури, характеризуется присутствием комбинации электроактивности и переноса заряда с сильными магнитными взаимодействиями при посредничестве цианидного аниона. Исследования этих материалов были начаты в работах по фотоиндуцируемой намагниченности в цианиде кобальта и железа [20–25]. В дальнейшем было обнаружено обратное переключение намагниченности, или инверсия магнитного полюса, с помощью разнообразных физических и химических воздействий (видимого света [26,27], рентгеновских лучей [28], давления [8–10], температуры [29], степени сольватации [30,31]) и была установлена ключевая роль в них электронного переноса. К настоящему времени группа биметаллических цианидов широко изучена и является весьма удобной для исследования пьезомагнитного эффекта.

В данной работе представлены результаты изучения пьезомагнитного эффекта на примере исследования поведения биметаллического цианидного комплекса  $K_{0.5}Mn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 6H_2O$  под давлением. Изучено влияние давления на температурную зависимость намагниченности и магнитного поля на магнитный момент в упорядоченном состоянии при разных давлениях.

### 1. Материалы и методики исследования

Синтез исследуемого соединения и анализ его элементарного состава и структуры проведены методом порошковой рентгеновской дифракции в со-

ответствии с [24,25]. Методом электронной микроскопии установлено, что синтезированное вещество имеет формулу  $K_{0.5}Mn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 6H_2O$ .

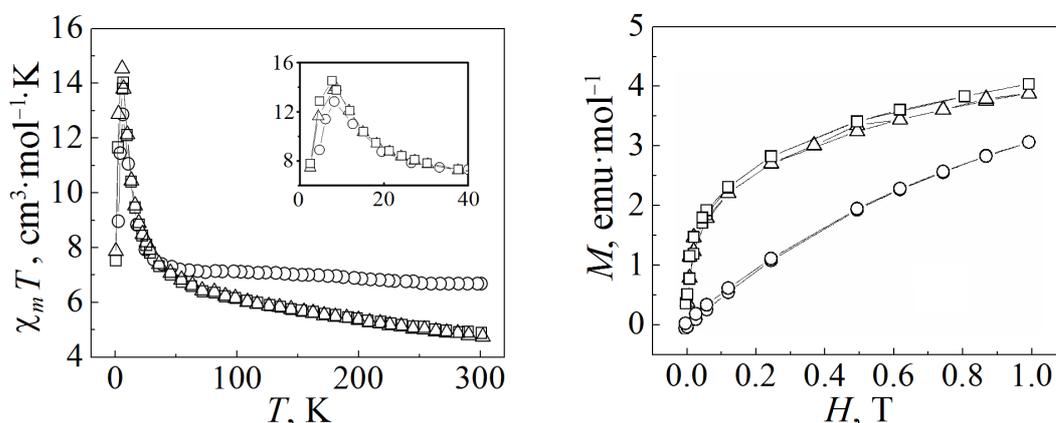
Магнитный момент MnFe при разных температурах измеряли на фонеровском магнитометре с криостатом, который имел рабочий диапазон температур 2–300 К. В камере гидростатического давления, изготовленной из закаленной бериллиевой бронзы, в качестве среды, передающей давление, использовали силиконовое масло, что позволяло создавать давления до 1500 МПа. Конструкция такой камеры описана ранее в [32]. Все измерения осуществляли в магнитном поле 1 Т. Вблизи температуры упорядочения повторно проводили измерения в поле 0.005 Т.

Порошковый образец цилиндрической формы имел диаметр 1 мм и длину 5–7 мм. Давление измеряли встроенным датчиком, изготовленным из олова высокой чистоты. С помощью констант Паскаля определяли наличие диамагнетизма в образце.

Измерения магнитного поля проводили при гелиевой температуре ( $T = 4.2$  К), при которой исследуемое соединение находится в упорядоченном состоянии.

## 2. Результаты исследования

Результаты температурных измерений для MnFe при атмосферном и прикладываемых гидростатических давлениях представлены на рис. 1 в виде зависимостей молярной магнитной восприимчивости  $\chi_m T$  от температуры  $T$ . В условиях атмосферного давления и критической температуры  $T_{cr} \sim 8$  К кривые зависимости  $\chi_m T(T)$  демонстрируют ферромагнитное упорядочение. При  $P = 330$  МПа величина  $\chi_m T$  практически не изменяется с изменением температуры, а при  $P = 1050$  МПа наблюдается ее уменьшение уже при комнатной температуре.



**Рис. 1.** Температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\chi_m T$  для  $K_{0.5}Mn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 6H_2O$  в магнитном поле 1 Т при разных давлениях  $P$ , МПа:  $\circ$  – 0.1,  $\Delta$  – 330,  $\square$  – 1050

**Рис. 2.** Зависимость магнитного момента  $M$  соединения  $K_{0.5}Mn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 6H_2O$  от напряженности магнитного поля  $H$  при температуре 4.2 К при разных давлениях  $P$ , МПа:  $\circ$  – 0.1,  $\Delta$  – 330,  $\square$  – 1050

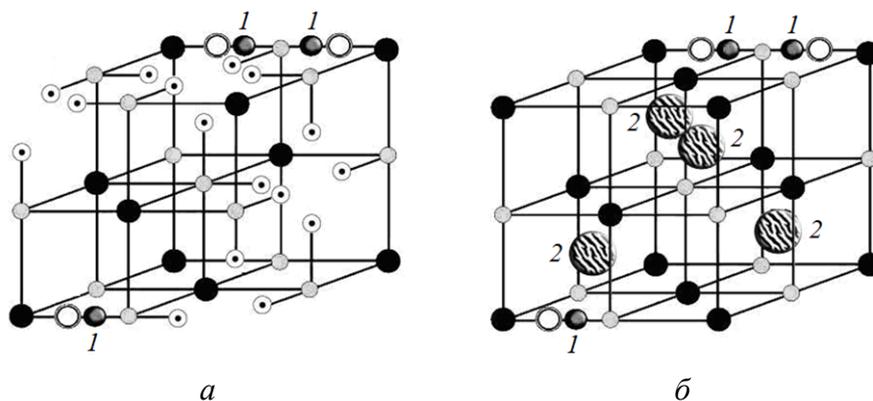
Результаты измерений в магнитном поле при температуре 4.2 К в условиях атмосферного и прилагаемых давлений показаны на рис. 2 как функция  $M(H)$ , где  $M$  – магнитный момент образца,  $H$  – напряженность прилагаемого магнитного поля.

С ростом напряженности магнитного поля при атмосферном давлении поведение магнитного момента MnFe демонстрирует ферромагнитное упорядочение. Очень малый гистерезис свидетельствует о слабой анизотропии в соединении. В противоположность CoFe [8] магнитный момент MnFe увеличивается с повышением давления до 330 МПа. Дальнейший рост давления существенно не увеличивает магнитный момент.

### 3. Обсуждение результатов

Для понимания наблюдаемого поведения MnFe под давлением нужно рассмотреть структуру и состав аналогов берлинской лазури. Синтез порошковых образцов является по существу реакцией замещения молекул воды гексаводных комплексов  $[A^{2+}(H_2O)_6]^{2+}$  (где  $A$  –  $3d$ -ионы) молекулами цианида  $(CN)_6$ .

В гранцентрированной кубической (fcc) структуре аналогов берлинской лазури стехиометрия требует, чтобы около 33% позиций  $[Fe(CN)_6]$  были замещены вакансиями, где молекулы воды окружают другие  $3d$ -ионы. На рис. 3,а показано замещение окружения  $A$ -металла четырьмя атомами азота от цианида и двумя атомами кислорода от воды.

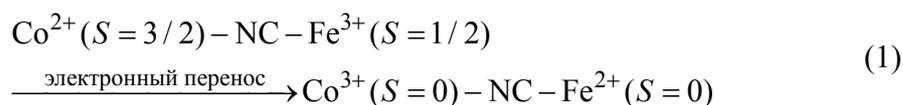


**Рис. 3.** Структуры биметаллических цианидных комплексов  $M_xA_y[B(CN)_6]_{b-n} \cdot nH_2O$ : а – при  $x = 0$  и 33% стехиометричных вакансий, заполненных молекулами воды; б – при  $x = 4$ ;  $\odot$  –  $H_2O$ ,  $\circ$  –  $A$ ,  $\bullet$  –  $B$ ,  $\circ$  –  $C$ , 1 –  $N$ , 2 –  $M$  ( $Na, K, Rb, Cs$ )

При введении разных количеств катионов щелочных металлов  $M^+$  в тетраэдрические позиции fcc-структуры усредненное окружение  $A$ -ионов изменяется до  $A(NC)_6$  в укомплектованной структуре  $M_4A_4[Fe(CN)_6]_4$  (рис. 3,б) [33,34]. Структуры комплексов берлинской лазури, показанные на рис. 3, отличаются содержанием нанокластеров  $A$ -комплексов с различным окружением от  $AN_4O_2$  до  $A(CN)_6$ . Как известно [8], распределение комплексов

$AN_nO_{6-n}$  не является случайным, и четко определить содержимое кластеров невозможно. Кроме того, количество ионов Mn превышает количество ионов Fe. Поэтому поведение аналогов берлинской лазури под давлением, в частности фазовый переход из кубической в тетрагональную фазу в соединениях типа MnFe [35], зависит от многих неизвестных переменных.

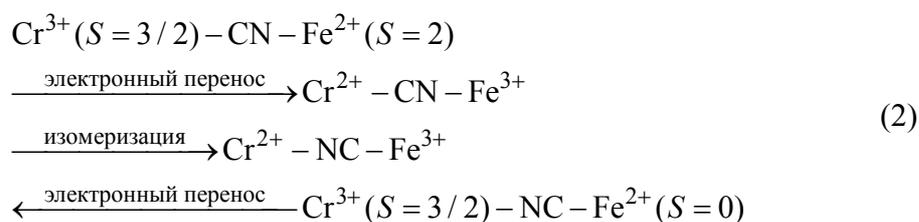
Как правило, рассматриваются два механизма квантового пьезомагнитного эффекта: 1) перенос электрона и спиновый переход, 2) изомеризация и спиновый переход. Первый объясняет влияние давления на намагниченность CoFe с различным количеством щелочного металла [8]. Перенос электронов от кобальта к железу и переход обоих ионов от высоко- к низкоспиновому состоянию происходит по схеме:



(где  $S$  – спин ионов).

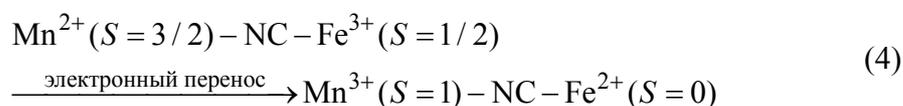
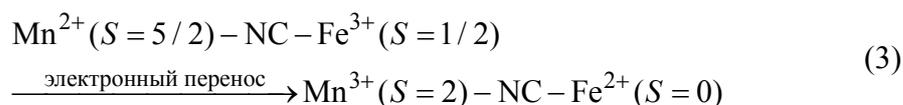
В результате этих превращений ионы Co и Fe становятся диамагнитными, и магнитное упорядочение исчезает. Парамагнитное поведение CoFe, которое наблюдается после исчезновения перехода, является результатом включения нанокластеров разных комплексов и избыточного количества ионов кобальта в соединении, которые не берут участия в зарядовом обмене и остаются в парамагнитном состоянии.

Второй механизм базируется на явлении изомеризации под давлением, когда звенья NC поворачиваются на  $180^\circ$  [9,10]. Этот механизм объясняет уменьшение намагниченности  $K_{0.4}Fe_4[Cr(CN)_6]_{2.8} \cdot 16H_2O$  и спиновый переход под давлением. Поворот NC-звеньев и спиновый кроссовер ионов Cr и Fe происходят по схеме [10]:



Результатом изомеризации является уменьшение суммарного момента ионов железа и хрома и соответственно понижение намагниченности под давлением.

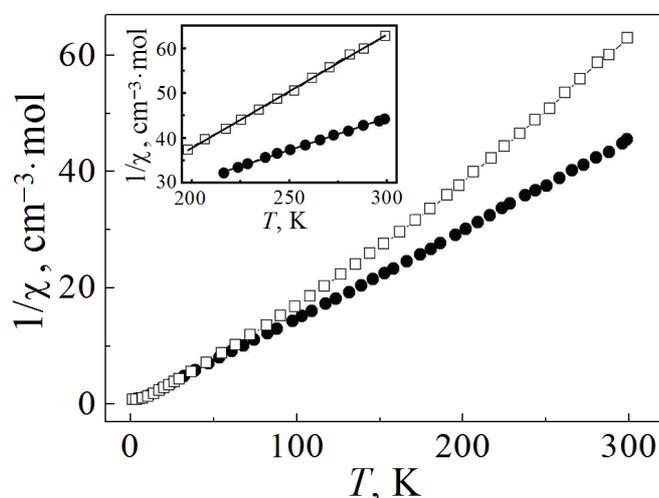
В случае MnFe можно рассматривать две схемы механизмов влияния давления:



В этих схемах при атмосферном давлении ионы  $\text{Mn}^{2+}$  находятся в высокоспиновом состоянии со спином  $S = 5/2$  и в промежуточном с  $S = 3/2$ , а ионы  $\text{Fe}^{3+}$  – в низкоспиновом с  $S = 1/2$ . Под приложенным гидростатическим давлением электроны переносятся от  $\text{Mn}^{2+}$  к  $\text{Fe}^{3+}$ . В то же время в обеих схемах наблюдается переход высокий спин–низкий спин только для ионов  $\text{Fe}^{2+}$ .

Как было показано на рис. 1, при комнатной температуре магнитный момент  $\text{MnFe}$  под давлением меньше, чем его значение при атмосферном давлении, и при температуре выше комнатной давление индуцирует переход высокий спин–низкий спин. Однако при снижении температуры магнитный момент соединения под давлением растет вблизи температуры перехода и становится больше своего значения при атмосферном давлении. Увеличение магнитного момента может обуславливаться изменением разницы значений магнитных моментов двух ионов при спиновом переходе.

Рис. 4 демонстрирует зависимость обратной восприимчивости  $\text{MnFe}$  от температуры. При атмосферном давлении в температурном интервале 200–300 К наблюдаем поведение зависимости по закону Кюри–Вейса с  $\Theta = -8.8$  К и  $C = 7.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  (где  $\Theta$  – температура перехода Кюри,  $C$  – постоянная Кюри). С понижением температуры влияние ферромагнитного взаимодействия отмечается вплоть до упорядочения при 8 К. Подгонка при давлении 1050 МПа дает  $\Theta = 51$  К и  $C = 3.9 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , что означает появление ферромагнитного взаимодействия. Таким образом, под давлением имеет место изменение взаимодействий от антиферромагнитного к ферромагнитному. Это происходит потому, что после спинового перехода в соответствии со схемами (3), (4) магнитный момент железа становится равным нулю и осуществляется взаимодействие только между ионами марганца, которое является ферромагнитным.



**Рис. 4.** Температурные зависимости обратной восприимчивости  $1/\chi$  в соединении  $\text{K}_{0.5}\text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при разных давлениях  $P$ , МПа: ● – 0.1, □ – 1050. На вставке представлены эти зависимости в интервале температур 200–300 К, соответствующие закону Кюри–Вейса

Для определения спинового состояния марганца были рассчитаны постоянные Кюри для всех возможных состояний марганца и железа до и после приложения давления. Сравнение экспериментального значения  $C = 7.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  с рассчитанными позволяет сделать вывод, что наилучшее совпадение при атмосферном давлении получается при состоянии  $\text{Mn}^{2+} (S = 3/2) - \text{Fe}^{3+} (S = 1/2)$ , которое дает величину  $C = 6.98 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Сравнение экспериментального значения  $C = 3.9 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  при давлении  $P = 1050 \text{ МПа}$  с рассчитанными при всех возможных состояниях под давлением позволяет сделать вывод, что наилучшее совпадение имеет место при реализации состояния  $\text{Mn}^{3+} (S = 1) - \text{Fe}^{2+} (S = 0)$  с рассчитанным значением  $C = 3.85 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Эти расчеты показывают, что как до сдавливания образца, так и после ионы марганца находятся в промежуточном состоянии, но изменяется их валентность. Наличие промежуточного состояния марганца вполне совпадает с результатами работ [36,37].

### Заключение

Поведение биметаллического комплекса  $\text{K}_{0.5}\text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  под давлением определяется квантовым пьезомагнитным эффектом, который заключается в росте магнитного момента и изменении типа магнитного упорядочения при повышении давления. Квантовый пьезомагнитный эффект в  $\text{MnFe}$  скорее всего происходит по схеме (4).

Сравнение поведения  $\text{CoFe}$ ,  $\text{MnFe}$  и  $\text{FeCr}$  [9,10] под давлением обнаруживает разные пути преобразований, однако общим для них является наличие зарядового переноса и спинового перехода при квантовом пьезомагнитном эффекте. В отличие от  $\text{CoFe}$  и  $\text{FeCr}$  суммарный спин ионов  $\text{Mn}$  и  $\text{Fe}$  в соединении  $\text{MnFe}$  растет в окрестности магнитного упорядочения после зарядового переноса и спинового перехода. Это приводит к повышению намагниченности  $\text{MnFe}$  под давлением. В то же время переход  $\text{Fe}$  в низкоспиновое состояние вызывает изменение характера магнитного упорядочения от антиферромагнитного к ферромагнитному.

Наше исследование показывает, что квантовый пьезомагнитный эффект предоставляет новые возможности радикального изменения магнитных свойств веществ путем изменения температуры и внешнего давления и создания внутреннего давления химическим способом.

1. *M. Baran, V.P. Dyakonov, L. Gladczuk, G. Levchenko*, JMMM **140–144**, 1327 (1995).
2. *M. Drillon, P. Pannissod, P. Rabu, J. Souletie, V. Ksenofontov, Ph. Gutlich*, Phys. Rev. **B65**, 104404 (2002).
3. *G. Levchenko, V.N. Varyukhin, L.V. Berezhnaya, V.F. Rusakov*, J. Phys.: Condens. Matter **24**, 166002 (2012).
4. *A.A. Karyakin*, Current Opinion in Electrochemistry **5** (1), 92 (2017).
5. *Feng-Chen Zhou, Yan-Hui Sun, Jie-Qiong Li, Jun-Min Nan*, Applied Surface Science **444**, 650 (2018).

6. P. Gütllich, Eur. J. Inorg. Chem. **2013**, 581 (2013).
7. G. Levchenko, A.V. Khristov, V.N. Varyukhin, Citation: Low Temperature Physics **40**, 571 (2014).
8. V. Ksenofontov, G. Levchenko, S. Reiman, P. Gutlich, A. Bleuzen, V. Escax, M. Verdaguer, Phys. Rev. **B68**, 024415 (2003).
9. E. Coronado, M.C. Gimenez-Lopez, G. Levchenko, F.M. Romero, V. Garcia-Baonza, A. Milner, M. Paz-Pasternak, J. Am. Chem. Soc. **127**, 4580 (2005).
10. E. Coronado, M.C. Gimenez-Lopez, T. Korzeniak, G. Levchenko, F.M. Romero, A. Segura, J. Am. Chem. Soc. **130**, 15519 (2008).
11. K. Itaya, I. Uchida, V.D. Neff, Acc. Chem. Res. **19**, 162 (1986).
12. N.R. De Tacconi, K. Rajeshwar, R.O. Lezna, Chem. Mater. **15**, 3046 (2003).
13. F. Ricci, G. Palleschi, Biosensors and Bioelectronics **21**, 389 (2005).
14. R. Mortimer, Chem. Soc. Rev. **26**, 147 (1997).
15. S.S. Kaye, J.R. Long, Chemical Communications **43**, 4486 (2007).
16. Xiaofei Bie, Kei Kubota, Tomooki Hosaka, Kuniko Chihara, Shinichi Komaba, Journal of Power Sources **378**, 322 (2018).
17. M. Verdaguer, Polyhedron **20**, 1115 (2001).
18. S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahes, P. Veillet, M. Verdaguer, Nature **378**, 701 (1995).
19. R. Garde, F. Villain, M. Verdaguer, J. Am. Chem. Soc. **124**, 10531 (2002).
20. O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, Science **272**, 704 (1996).
21. O. Sato, Y. Einaga, A. Fujishima, K. Hashimoto, Inorg. Chem. **38**, 4405 (1999).
22. N. Shimamoto, S. Ohkoshi, O. Sato, K. Hashimoto, Inorg. Chem. **41**, 678 (2002).
23. A. Bleuzen, C. Lomenech, V. Escax, F. Villain, F. Varret, J. Am. Chem. Soc. **122**, 6648 (2000).
24. Ch. Cartier dit Moulin, F. Villain, A. Bleuzen, M.-A. Arrio, C. Saintavit, C. Lomenech, V. Escax, F. Baudalet, E. Dartyge, J.-J. Gallet, M. Verdaguer, J. Am. Chem. Soc. **122**, 6653 (2000).
25. V. Escax, A. Bleuzen, C. Cartier dit Moulin, F. Villain, A. Goujon, F. Varret, M. Verdaguer, J. Am. Chem. Soc. **123**, 12536 (2001).
26. A. Goujon, O. Roubeau, F. Varret, A. Dolbecq, A. Bleuzen, M. Verdaguer, Eur. Phys. J. **B14**, 115 (2000).
27. H. Tokoro, T. Matsuda, K. Hashimoto, S. Ohkoshi, J. Appl. Phys. **97**, 508 (2005).
28. S. Margadonna, K. Prassides, A.N. Fitch, Angewandte Chemie International Edition **43**, 6316 (2004).
29. S. Ohkoshi, H. Tokoro, K. Hashimoto, Coordination Chemistry Reviews **249**, 1830 (2005).
30. Y. Sato, S. Ohkoshi, K. Arai, M. Tozawa, K. Hashimoto, J. Am. Chem. Soc. **125**, 14590 (2003).
31. S. Ohkoshi, K. Arai, Y. Sato, K. Hashimoto, Nature Materials **3**, 857 (2004).
32. M. Baran, V. Dyakonov, L. Gładczuk, G. Levchenko, S. Piechota, H. Szymczak, Physica **C241**, 383 (1995).
33. O. Sato, Y. Einaga, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, J. Electrochem. Soc. **144**, L11 (1997).
34. O. Sato, Y. Einaga, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, J. Phys. Chem. **B101**, 3903 (1997).
35. S. Bonhommeau, N. Pontius, S. Cobo, L. Salmon, Frank M.F. de Groot, G. Molnár, A. Bousseksou, H.A. Dürr, W. Eberhardt, Phys. Chem. Chem. Phys. **10**, 5882 (2008).

36. S. Ohkoshi, H. Tokoro, M. Utsunomiya, M. Mizuno, M. Abe, K. Hashimoto, J. Phys. Chem. **B106**, 2423 (2002).  
 37. G.G. Levchenko, L.V. Berezhnaya, G.G. Filimonov, Wei Han, J. Phys. Chem. **B122**, 6846 (2018).

S.A. Terekhov, L.V. Berezhnaya, I.M. Makmak, G.G. Filimonov

## PRESSURE EFFECT OF ON THE MAGNETISM OF MOLECULE-LIKE COMPOUNDS

We have studied a possibility of modification of the magnetic properties of a Prussian blue analogue  $K_{0.5}Mn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 6H_2O$  that contains two magnetic ions, with using high hydrostatic pressure. The temperature and magnetic-field dependence of magnetization are measured under pressure up to 11 kbar. It is shown that the magnetization of the compound is increased. At the same time, the temperature of the magnetic ordering stays stable. An increase of the magnetic moment in the family of cyanides of transition metals is tested. The observed behavior is explained on the base of a charge transfer between two magnetic ions and a spin transition. It is demonstrated that a change of the ratio of the spin values before and after pressure application causes an increase or a decrease in magnetization.

**Keywords:** pressure, spin transition, Prussian blue, magnetic ordering

**Fig. 1.** Temperature dependence of magnetic susceptibility  $\chi_m T$  in  $K_{0.5}Mn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 6H_2O$  in magnetic field of 1 T under varied pressure  $P$ , MPa:  $\circ$  – 0.1,  $\Delta$  – 330,  $\square$  – 1050

**Fig. 2.** Magnetic field dependence of magnetization  $M(H)$  in  $K_{0.5}Mn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 6H_2O$  at the temperature of 4.2 K under varied pressure  $P$ , MPa:  $\circ$  – 0.1,  $\Delta$  – 330,  $\square$  – 1050

**Fig. 3.** Structures of bimetallic cyanide complexes  $M_x A_y [B(CN)_6]_{b-n} \cdot H_2O$ :  $a$  – at  $x = 0$  and 33% of stoichiometric vacancies filled with water molecules;  $\bar{o}$  – at  $x = 4$ ;  $\odot$  –  $H_2O$ ,  $\circ$  – A,  $\bullet$  – B,  $\circ$  – C,  $?$  – N,  $?$  – M (Na, K, Rb, Cs)

**Fig. 4.** Temperature dependences of the reverse susceptibility  $1/\chi$  in  $K_{0.5}Mn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 6H_2O$  under varied pressure  $P$ , MPa:  $\bullet$  – 0.1,  $\square$  – 1050. The inset demonstrates these dependences within the temperature range of 200–300 K that correspond to Curie–Weiss law