

Электронный парамагнитный резонанс в порошковых образцах металлоорганических соединений меди

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

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

M. Orendach, A. Orendachova, M. Kajnakova, and A. Feher

*Department of Experimental Physics Faculty of Sciences, P. J. Safarik University
Park Angelinum 9, 04154, Košice, Slovakia
E-mail: feher@kosice.upjs.sk*

Статья поступила в редакцию 4 июля 2003 г.

Исследованы спектры ЭПР порошковых образцов ряда металлоорганических соединений, содержащих ионы Cu^{2+} . Эти соединения характеризуются наличием идентичных цепочек октаэдров локального окружения Cu^{2+} , но сильно различаются межцепочечной лигандной структурой. Полосы резонансного поглощения позволили определить компоненты эффективного g -фактора и ширину линии индивидуальных частиц порошка, а также их температурные зависимости. Установлено, что орбитальный синглет $|x^2 - y^2\rangle$ является основным состоянием иона меди во всех соединениях, для которых также оценены параметры обменных взаимодействий. Максимальный обмен наблюдается в системе с самой простой геометрией межцепочечной структуры в исследованном ряду.

Досліджено спектри ЕПР порошкових зразків ряду металоорганічних сполук, котрі містять іони Cu^{2+} . Ці сполуки характеризуються наявністю ідентичних ланцюжків октаєдрів локального оточення Cu^{2+} , але дуже розрізняються міжланцюжковою лігандною структурою. Полоси резонансного поглинання дозволили визначити компоненти ефективного g -фактора і ширину лінії індивідуальних частинок порошку, а також їх температурні залежності. Встановлено, що орбітальний синглет $|x^2 - y^2\rangle$ є основним станом іона міді у всіх сполуках, для яких також оцінено параметри обмінних взаємодій. Максимальний обмін спостерігається у системі з найпростішою геометрією міжланцюжкової структури у дослідженому ряді.

PACS: 76.30.Fc, 81.05.Lg

Введение

В кристаллах металлоорганических соединений часто формируются явно выраженные цепочки или плоскости металлических ионов со сравнительно простым локальным окружением, в то время как соответственно межцепочечное или межплоскостное пространство заполняется сложными фрагментами органических комплексов. Если ионы металла принадлежат к элементам переходных групп, это может привести к появлению квазиодномерной или квазидвумерной магнитной системы с высокой степенью низкоразмерности. Такие металлоорганические

комплексы представляют интерес для магнитных, координационно-химических, биологических, биохимических и т.п. исследований, однако использование для этого информативных магниторезонансных методов имеет определенную специфику, поскольку подобные соединения синтезируются, как правило, в виде мелкодисперсных порошков.

В данной работе методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) изучен ряд металлоорганических комплексов меди. Членами ряда являются соединения с общей структурной формулой $[\text{Cu}(\text{SO}_4)\text{L}(\text{H}_2\text{O})_2]$, в числе которых $[\text{Cu}(\text{SO}_4)(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]$ — в дальнейшем

Cu(en) ; $[\text{Cu}(\text{SO}_4)(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2] - \text{Cu}(\text{nad})$; $[\text{Cu}(\text{SO}_4)(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})_2] - \text{Cu}(\text{phen})$. Эти соединения имеют весьма сходное локальное окружение парамагнитного иона и резко различаются строением органических лигандов. Анализ магниторезонансных свойств такого ряда позволяет выделить общие черты спектров ЭПР, сформированных локальным окружением, а также найти корреляции в различиях их структур и магнитных характеристик.

Таким образом, цель работы — сравнение свойств парамагнитных центров в порошковых образцах в данном ряду соединений для выяснения как влияния деформаций локального окружения на параметры резонансного спектра, так и роли лигандных структур в формировании взаимодействий между магнитными центрами.

Структурные характеристики исследованных систем и методика измерений

Несмотря на существенные различия химического состава, все исследованные в работе соединения объединены общим структурным мотивом — наличием цепочек октаэдров, образующих локальное окружение ионов двухвалентной меди и расположенных вдоль минимального параметра ячейки. Октаэдры в цепочке связаны между собой через вершинные ионы кислорода O2, принадлежащие также тетраэдрическим сульфатным группам SO_4^{2-} . Базисная плоскость октаэдров образована двумя атомами кислорода O1, принадлежащими двум молекулам воды, и двумя атомами азота, принадлежащими лигандным группам. Расположение ионов в ячейке соединения Cu(en) с самой простой лигандной группой схематически показано на рис. 1, а основные структурные параметры исследованных соединений приведены в табл. 1.

Базисная плоскость октаэдров во всех этих соединениях имеет конфигурацию, близкую к квадратной, с расстоянием от центрального иона $\approx 2\text{Å}$, в то время как расстояние до вершинных ионов O2 со-

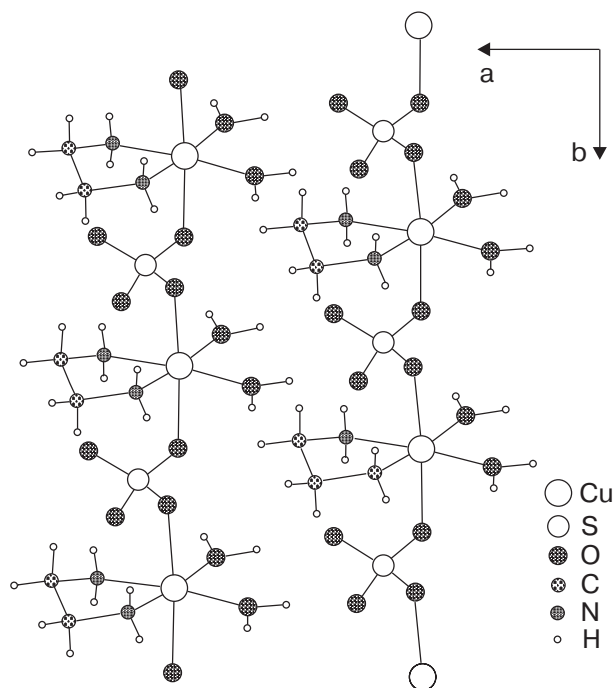


Рис. 1. Проекция кристаллографической структуры соединения Cu(en) на плоскость ab .

ставляет $\approx 2,4-2,5\text{Å}$. Заметная вытянутость октаэдра вдоль направления цепочек должна привести к появлению существенной аксиальной компоненты внутрикристаллического поля, нарастающей по мере изменения длины связи $r_{\text{Cu-O}2}$. Следовательно, спектры ЭПР иона меди в этих соединениях, определяемые во многом именно локальным окружением, должны обладать как минимум аксиальной анизотропией.

В отличие от простой геометрии октаэдрических цепочек, межцепочечное пространство в соединениях этого ряда устроено довольно сложно. Оно заполнено фрагментами молекул указанных соединений, представляющих собой пяти- и шестичленные кольца органических лигандных групп. В этих условиях межцепочечное взаимодействие может осуществляться скорее всего посредством водород-

Таблица 1

Некоторые структурные характеристики медноорганических комплексов, исследованных в работе

Комплекс	Структурные характеристики									
	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\beta, \text{град}$	Простр. группа	$r_{\text{Cu-N}}, \text{Å}$	$r_{\text{Cu-O}1}, \text{Å}$	$r_{\text{Cu-O}2}, \text{Å}$	Число молекул в ячейке	Литература
Cu(nad)	11,019	6,844	21,424	93,80	$P2_1/c$	2,016	1,986	2,418	4	[1]
						2,018	1,989	2,421		
Cu(phen)	14,889	13,843	7,019	108,60	$C2/c$	2,009	1,970	2,486	4	[2]
Cu(en)	7,232	11,725	9,768	105,50	$C2/c$	1,984	1,976	2,498	4	[3]

ных связей по сложному пути, включающему молекулы воды или атомы водорода этих лигандных групп. Его величина плохо поддается прогнозированию и должна определяться в эксперименте.

Соединения Cu(nad) и Cu(phen), исследованные в работе, синтезировались в виде мелкокристаллических порошков. Для Cu(en) вначале были получены мелкие игольчатые монокристаллы, для которых особенности низкотемпературных резонансных спектров исследованы нами в работе [4]. Затем из этих монокристаллов были приготовлены порошковые образцы. Сравнение данных, полученных на образцах обоих типов, подтвердило правильность нашей методики измерений и обработки результатов при работе с порошковыми образцами.

Спектры ЭПР исследованы в диапазоне длин волн $\lambda \approx 4$ мм для увеличения разрешающей способности по магнитному полю. Значительная интенсивность сигнала позволила регистрировать интегральную форму полосы резонансного поглощения. Во избежание влияния процессов спин-решеточной релаксации, уширяющих резонансную линию, температурный диапазон измерений составлял $\sim 2-30$ К. Это позволило проследить наиболее интересные особенности низкотемпературного поведения резонансных спектров, связанные с процессами межионных взаимодействий. Точность стабилизации и измерения температуры составляла 0,1 К на участке 2,3–15 К и $\sim 0,5$ К при $T > 15$ К.

Общая характеристика резонансных спектров порошковых образцов

Спектр ЭПР порошка представляет собой суперпозицию спектров мелких монокристаллических частиц с хаотической и равновероятной ориентацией относительно направления внешнего магнитного поля \mathbf{H} . Интенсивность суммарной огибающей линии в каждой точке будет определяться как числом частиц, обладающих данной ориентацией, так и вероятностью перехода для данной ориентации.

Для аксиальной симметрии внутрикристаллического поля индивидуальных частиц, а следовательно, и их резонансных спектров угловая зависимость эффективного g -фактора имеет вид

$$g^2 = g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta, \quad (1)$$

где $g_{\parallel} = g_z$, $g_{\perp} = g_x = g_y$, θ — угол между направлением внешнего поля и осью анизотропии. Вероятность перехода для линейно поляризованного высокочастотного поля пропорциональна величине

$$K \sim g_{\perp}^2 [(g_{\parallel}/g)^2 + 1] \quad (2)$$

при малой анизотропии g -фактора. Число частиц, ось кристаллографической анизотропии которых составляет угол θ с направлением поля, равно

$$dN = 2\pi N_0 \sin \theta d\theta, \quad (3)$$

где N_0 — полное число частиц в образце.

Для спектров со спином $S = 1/2$, используя основное резонансное соотношение $h\nu = g\mu_B H'$, где H' — резонансное поле, можно ввести поля

$$H_{\parallel} = h\nu/g_{\parallel}\mu_B \text{ и } H_{\perp} = h\nu/g_{\perp}\mu_B, \quad (4)$$

определяющие границы спектра порошка по полю для крайних ориентаций $\theta = 0$ и $\theta = \pi/2$ соответственно. Здесь h — постоянная Планка, ν — рабочая частота, μ_B — магнетон Бора.

Тогда при учете соотношений (2),(3) выражение для зависимости интенсивности сигнала от поля в полосе поглощения, где реализуются все ориентации, принимает вид

$$I(H) \sim \int_0^{\pi/2} Kf(H) \sin \theta d\theta, \quad (5)$$

где форма резонансной линии индивидуальных частиц $f(H)$ предполагается лоренцевой и не зависящей от ориентации:

$$f(H) \sim [(H - H')^2 + (\Delta H/2)^2]^{-1}. \quad (6)$$

Здесь $\Delta H/2$ — полуширина линии на половине высоты. Заменяя в выражении (5) переменную интеграла

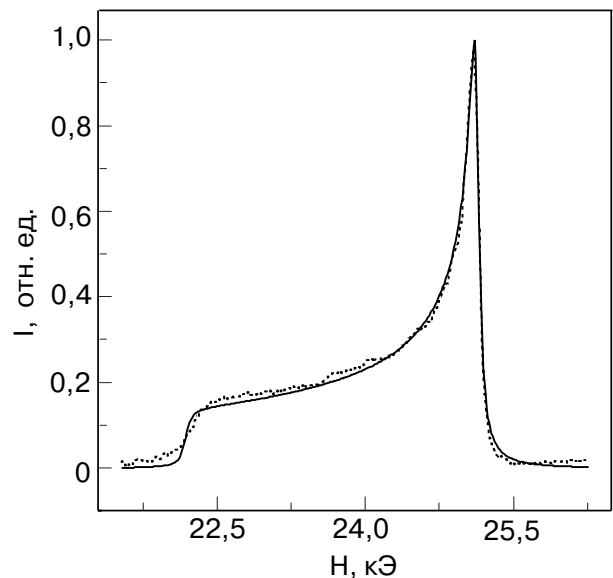


Рис. 2. Низкотемпературный спектр ЭПР порошкового образца Cu(phen) на частоте $\nu = 72,81$ ГГц. Сплошная линия — расчет в соответствии с выражением (7) при значениях параметров $g_{\perp} = 2,067$, $g_{\parallel} = 2,342$, $\Delta H = 38,35$ Э.

рирования, при учете (1) и (2) окончательно получаем [5]

$$I(H) \sim \int_{H_{\parallel}}^{H_{\perp}} \frac{(1 + H_{\parallel}^2 H'^2) dH'}{[(H - H')^2 + (\Delta H/2)^2] H'^2 (H_{\perp}^2 - H'^2)^{1/2}} \quad (7)$$

для $H_{\parallel} < H_{\perp}$.

Форма полосы поглощения, определяемая этим выражением, имеет специфический вид. Поскольку в соответствии с выражением (3) основная масса частиц ориентирована перпендикулярно полю, при малой величине ΔH на краю полосы вблизи H_{\perp} образуется довольно узкий пик, в то время как вблизи H_{\parallel} интенсивность полосы должна быть хотя и минимальной, но конечной, образуя узкую полку. Увеличение ΔH размывает эти особенности вплоть до полного исчезновения перегиба при H_{\parallel} . Поэтому в эксперименте желательно использовать максимально возможную рабочую частоту ν , поскольку расстояние $H_{\parallel} - H_{\perp}$ линейно возрастает при ее увеличении.

Для всех исследуемых систем форма полосы резонансного поглощения соответствует описанной выше. В качестве примера на рис. 2 показана полоса поглощения для Cu(phen), снятая при $T = 6$ К на частоте 72,81 ГГц. Там же приведена ее расчетная зависимость в соответствии с выражением (7).

Результаты экспериментов

Для всех систем, исследованных в работе, расчет формы полосы также проведен согласно (7) по методу наименьших квадратов с использованием параметров g_{\parallel} , g_{\perp} и ΔH как подгоночных. Компьютерная программа предусматривала прекращение итерационной процедуры подгонки параметров, когда изменение суммы квадратов отклонений, рассчитанное по 100 точкам, составляло менее 0,1%. Наблюдение формы полос в широком интервале температур позволило определить температурные зависимости этих параметров. Результаты эксперимента приведены на рис. 3.

1) Cu(en), рис. 3,а. Компоненты эффективного g -фактора имеют величину $g_{\parallel} = 2,31$; $g_{\perp} = 2,06$ и от температуры не зависят, в то время как ширина резонансной линии резко возрастает при понижении температуры $T < 15$ К. Такое поведение параметров резонансного поглощения порошка полностью согласуется с результатами [4], полученными для монокристалла этого соединения, где на этом же температурном участке наблюдалось слабое (~1%) изменение g_{\parallel} и еще более слабое (~0,5%) изменение g_{\perp} , что связывалось с проявлением эффекта Яна—Теллера. Значения g -факторов, полученные на порошке, имеют, естественно, существенно боль-

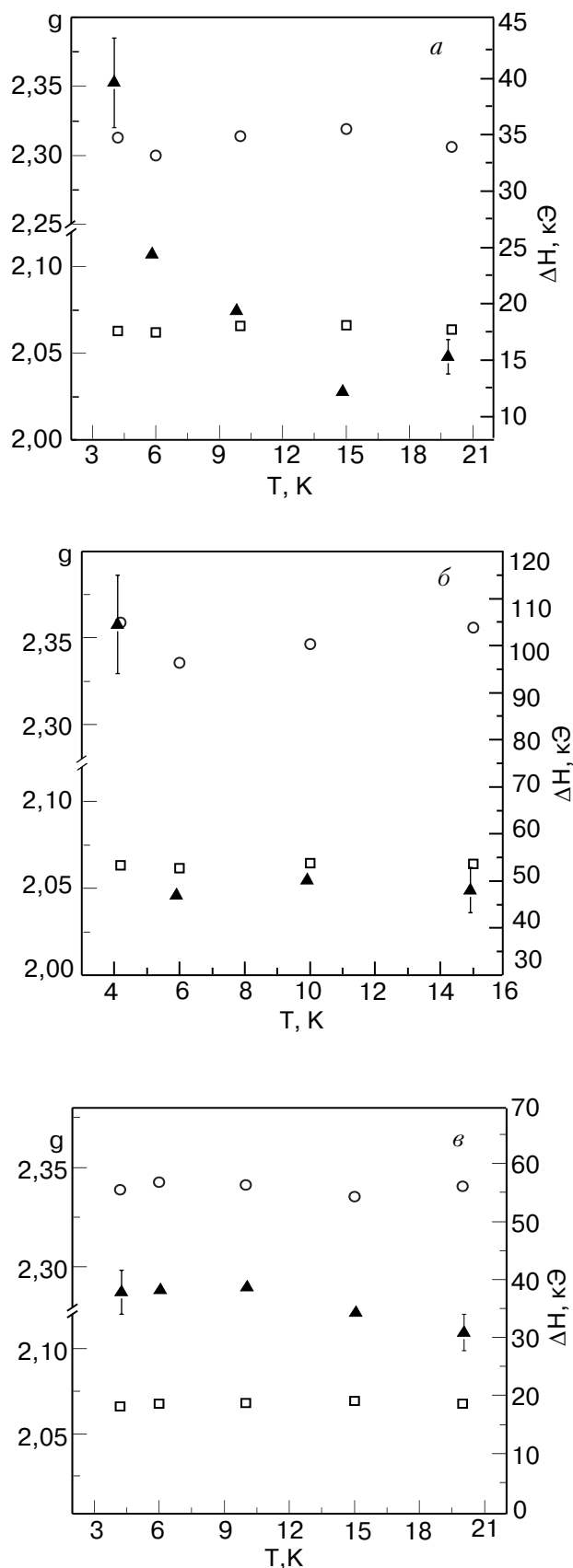


Рис. 3. Температурная зависимость компонент эффективного g -фактора g_{\parallel} (○) и g_{\perp} (□) и ширины резонансной линии ΔH (▲) для соединений Cu(en) (а); Cu(nad) (б); Cu(phen) (в).

шую погрешность определения этих величин, связанную с процессом компьютерного расчета, которая вуалирует такие слабые изменения.

В то же время процесс низкотемпературного уширения линии при $T < 15$ К, который связывался в монокристалле с установлением ближнего магнитного порядка при приближении к точке Нееля, полностью воспроизводится и в случае порошка. Следует отметить, что высокотемпературное (при $T > 15$ К) значение ширины линии в порошке оказалось примерно вдвое ниже, чем в монокристалле. По-видимому, это можно объяснить значительным неоднородным уширением линии в монокристалле за счет внутренних напряжений. В порошке, полученном измельчением этих монокристаллов, напряжения снимаются при механических деформациях, и, несмотря на возрастание количества дефектных центров на развитой поверхности частиц порошка, в целом ширина линии оказывается уже.

2) Cu(nad), рис. 3,б. Для этого соединения значения компонент g -фактора составляют $g_{\parallel} = 2,35$; $g_{\perp} = 2,065$ и от температуры не зависят. Наблюдается заметное низкотемпературное уширение линии при $T < 6$ К, которое также можно связать с установлением ближнего магнитного порядка в предпорошковой области.

3) Cu(phen), рис. 3,в. Значения компонент g -фактора близки к полученным для предыдущих соединений, $g_{\parallel} = 2,34$; $g_{\perp} = 2,07$, и также не наблюдается их температурная зависимость. Ширина резонансной линии зависит от температуры заметно слабее, чем в предыдущих случаях.

Полученные значения эффективного g -фактора и ширины резонансной линии в высокотемпературной части исследованного диапазона представлены в табл. 2.

Обсуждение результатов

Как известно [6], в октаэдрическом кристаллическом поле основной орбитальный D -терм иона Cu^{2+} расщепляется на дублет и триплет, причем дублет оказывается нижним. При совместном воздействии аксиальной компоненты кристаллического поля и

спин-орбитального взаимодействия вырождение дублета снимается, причем знак аксиальной компоненты определяет, какое из состояний $|z^2\rangle$ или $|x^2 - y^2\rangle$ (они же крамерсовы дублеты) окажется основным. Для спинового дублета $|z^2\rangle$ компоненты эффективного g -фактора, полученные в первом порядке теории возмущений, имеют вид

$$g_{\parallel} = 2; \quad g_{\perp} = 2 - 6\lambda/\Delta,$$

где λ — параметр спин-орбитальной связи (для свободного иона $\lambda = -830 \text{ см}^{-1}$), Δ — энергетическое расщепление терма кубическим полем. Для типичного значения отношения $\lambda/\Delta = -0,05$ в этом случае следует ожидать выполнения соотношения $g_{\parallel} < g_{\perp}$ при величине $g_{\perp} \cong 2,3$.

Для крамерсового дублета $|x^2 - y^2\rangle$ компоненты g -фактора выглядят как

$$g_{\parallel} = 2 - 8\lambda/\Delta; \quad g_{\perp} = 2 - 2\lambda/\Delta,$$

т.е. должно выполняться обратное неравенство $g_{\parallel} > g_{\perp}$, причем $(g_{\parallel} - 2)/(g_{\perp} - 2) \approx 4$.

Как видно из результатов наших экспериментов, для всех исследуемых систем последние соотношения выполняются довольно хорошо. Это свидетельствует о том, что орбитальный синглет $|x^2 - y^2\rangle$ во всех случаях является основным.

Для этого орбитального состояния угловое распределение электронной плотности лежит в базисной плоскости октаэдра с максимумами в направлениях лигандных атомов. Такое распределение должно способствовать реализации косвенных обменных взаимодействий между ионами меди преимущественно в направлениях, перпендикулярных цепочкам октаэдров. Как упоминалось выше, из-за сложности строения лигандных конфигураций обмен в межцепочечных направлениях рассчитать затруднительно. Тем не менее общую оценку обменных взаимодействий можно получить исходя из выражения, связывающего обменное поле H_e со вторым моментом M_2 и шириной резонансной линии ΔH , наблюдаемой в эксперименте [7]:

$$H_e = 2M_2/\Delta H.$$

Таблица 2

Параметры резонансных спектров и обменных взаимодействий исследованных систем

Комплекс	Параметры						
	g_{\parallel}	g_{\perp}	$\Delta H, \text{ Э}$	$M_2, \text{ Э}^2$	$H_{\text{dip}}, \text{ Э}$	$H_e, \text{ Э}$	$T_c, \text{ К}$
Cu(en)	2,31	2,06	12,13	$3,2 \cdot 10^4$	180	$5,35 \cdot 10^3$	0,359
Cu(nad)	2,35	2,06	50,2	$3,64 \cdot 10^4$	191	$1,45 \cdot 10^3$	0,098
Cu(phen)	2,34	2,07	34,4	$8,63 \cdot 10^3$	93	$5,02 \cdot 10^2$	0,034

Второй момент линии для порошка может быть рассчитан численно [8] исходя из межионных расстояний в решетке:

$$M_2 = \frac{3}{5} g^4 \mu_B^4 h^{-2} S(S+1) \sum_k \frac{1}{r_{ik}^6}.$$

Результаты расчета второго момента линии для анализируемых систем, полученные суммированием по 10^6 ячеек решетки, представлены в табл. 2. Там же указаны расчетные значения ширины линии лоренцевой формы (6), соответствующие этой величине второго момента в отсутствие обмена, т.е. при наличии только магнитного диполь-дипольного взаимодействия:

$$\Delta H_{\text{dip}} \approx (M_2)^{1/2},$$

а также значения ширины линии, наблюдаемые в эксперименте, и соответствующие им величины обменного поля.

Анализ табл. 2 показывает, что в исследованном ряду соединений Cu(en) обладает наибольшей величиной обменных взаимодействий, в то время как для Cu(phen) обмен на порядок меньше, а в Cu(nad) занимает промежуточное положение. Это находится в качественном согласии с температурными зависимостями ширины резонансной линии этих соединений. Для них, как указывалось выше, диапазон низкотемпературного уширения линии соответствует критической области ближнего магнитного порядка, предшествующей точке магнитного упорядочения. Значения критической температуры T_c , соответствующие расчетным обменным полям $g\mu_B H_e = kT_c$, также указаны в табл. 2. Соединение Cu(en), обладающее наибольшим значением T_c , демонстрирует, соответственно, и самый широкий диапазон критического уширения.

Следует отметить, что результаты исследований низкотемпературной теплоемкости и магнитной восприимчивости этих соединений [9, 10] показали, что температуры магнитного упорядочения Cu(nad) и Cu(phen) находятся ниже 0,1 К, а для Cu(en) она составляет $T_N = 0,8$ К, причем ей предшествует область ближнего магнитного порядка шириной ≈ 10 К. По порядку величин эти значения хорошо коррелируют с полученными в данной работе.

Как указывалось выше, кристаллическая структура всех трех исследованных соединений характеризуется наличием практически одинаковых цепочек октаэдров локального окружения меди, что должно формировать идентичные внутрицепочечные взаимодействия. Поэтому наблюдаемые столь заметные различия обменных взаимодействий систем должны порождаться особенностями не внутрицепочечных, а межцепочечных взаимодействий, в

которых, скорее всего, должны участвовать межцепочечные водородные связи. Это находится в качественном согласии как с симметрией основного состояния иона меди, способствующей межцепочечному обмену, так и с корреляцией между упрощением геометрии межцепочечной структуры и возрастанием обменных взаимодействий в исследованном ряду соединений.

Выводы

1. Спектры ЭПР образцов в виде мелкодисперсных порошков при спине парамагнитного иона $S = 1/2$ довольно информативны в случае использования достаточно высоких рабочих частот. Они позволяют получать численные значения основных спектроскопических параметров системы и параметры их анизотропии, а также изучать зависимость этих параметров от внешних воздействий, в частности от температуры.

2. Для соединений Cu(en) и Cu(nad) на низкотемпературном участке исследованного диапазона реализуется область ближнего магнитного порядка, предшествующая точке магнитного упорядочения. В этой области компоненты эффективного g -фактора от температуры не зависят, в то время как ширина резонансной линии заметно возрастает при понижении температуры.

3. Основным состоянием иона меди в исследованном ряду металлоорганических соединений, характеризующимся наличием цепочек октаэдров локального окружения, является орбитальный синглет $|x^2 - y^2\rangle$. Угловое распределение электронной плотности для этого состояния способствует реализации межцепочечных обменных взаимодействий.

4. В соединении Cu(en), обладающем самой простой геометрией межцепочечных связей в исследованном ряду, наблюдается максимальная величина обменных взаимодействий. Это также может свидетельствовать о доминировании межцепочечного обмена в исследованных соединениях.

1. B. Kozlevcar, I. Levan, J. Sieler, and P. Segedin, *Acta. Cryst.* **C54**, 39 (1998).
2. P.C. Nealy, J.M. Patrick, and A.H. White, *Aust. J. Chem.* **37**, 1111 (1984).
3. V. Manriquez, M. Campos-Vallette, N. Lara, N. Gonzalez-Tejeda, O. Wittke, G. Diaz, S. Diez, R. Munoz, and L. Kriskovic, *J. Chem. Crystallogr.* **26**, 15 (1996).
4. А.Г. Андерс, А.И. Каплиенко, О.В. Кравчина, В.С. Бондаренко, А. Feher, M. Orendach, A. Orendachova, M. Kajnakova, and J. Cernak, *ФНТ* **28**, 642 (2002).
5. J.A. Ibers and J.D. Swalen, *Phys. Rev.* **127**, 1914 (1962); Т.С. Альтшулер, *ЖЭТФ* **55**, 1821 (1968).
6. А. Абрагам, Б. Блини, *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*, Мир, Москва (1973).

7. P.W. Anderson and P.R. Weiss, *Rev. Mod. Phys.* **25**, 269 (1953).
8. J.H. Van Vleck, *Phys. Rev.* **73**, 1249 (1948).
9. M. Kajnakova, A. Orendachova, M. Orendach, J. Cernak, and A. Feher, *Phys. Status Solidi* **196**, 282 (2003).
10. M. Kajnakova, A. Orendachova, M. Orendach, J. Cernak, M.W. Meisel, and A. Feher, *Proc. 14th Conf. Czech Slovak Physicists*, Plzen (2002), p. 270.

Electron paramagnetic resonance in powder samples of metal-organic complexes of copper

O.V. Kravchyna, A.I. Kapliencko, A.G. Anders, M. Orendach, A. Orendachova, M. Kajnakova, and A. Feher

The EPR spectra of powder samples of some Cu²⁺ ion-containing metal-organic compounds have

been investigated. These compounds are characterized by identical chains of octahedrons of local surrounding of Cu²⁺, but the interchain ligand structures are very different. The resonance absorption bands permit us to determine the components of effective g -factor and the linewidth of individual crystallites and their temperature dependences. The orbital singlet $|x^2 - y^2\rangle$ is found to be the ground state of the copper ion for all compounds. The parameters of exchange interaction for these compounds are estimated. The maximum energy of exchange interactions is observed in a system with the simplest geometry of interchain structure in the series under study.