

ЭПР в молекулярном магнетике

$\{\text{Cu}_6[(\text{MeSiO}_2)_6]_2\} \cdot 6\text{DMF}$

М.И. Кобец, К.Г. Дергачев, Е.Н. Хацько, В.А. Пащенко, Ю.А. Савина

Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины

пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина

E-mail: khatsko@ilt.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 21 мая 2009 г., после переработки 20 ноября 2009 г.

Проведены резонансные исследования монокристаллов молекулярного магнетика $\{\text{Cu}_6[(\text{MeSiO}_2)_6]_2\} \cdot 6\text{DMF}$ в широком диапазоне частот 18–142 ГГц и магнитных полей 0–7,5 Тл при гелиевой температуре. Обнаружено два неэквивалентных магнитных центра нанокластеров меди с углом разворота локальных осей $(50 \pm 2)^\circ$. Основное состояние каждого из магнитных центров (магнитных молекул, содержащих кольцо из шести ферромагнитно взаимодействующих ионов Cu^{2+} ($S = 1/2$)) может быть представлено как система энергетических уровней эффективной частицы со спином $S = 3$ ($g = (2,28; 2,28; 2,083)$), расщепленных аксиальным полем DS_z^2 ($D/h = 9,76$ ГГц).

Проведено резонансне дослідження монокристалів молекулярного магнетика $\{\text{Cu}_6[(\text{MeSiO}_2)_6]_2\} \cdot 6\text{DMF}$ у широкому діапазоні частот 18–142 ГГц та магнітних полів 0–7,5 Тл при гелієвій температурі. Виявлено два нееквівалентних магнітних центра нанокластерів міді з кутом розвороту локальних осей $(50 \pm 2)^\circ$. Основний стан кожного з магнітних центрів (магнітних молекул, що містять в собі кільце з шістьох феромагнітно взаємодіючих іонів Cu^{2+} ($S = 1/2$)) може бути представлений як система енергетичних рівнів ефективної частинки зі спіном $S = 3$ ($g = (2,28; 2,28; 2,083)$), які розщеплені аксіальним полем DS_z^2 ($D/h = 9,76$ ГГц).

PACS: 75.50.Xx Молекулярные магнетики;

36.40.Cg Электронные и магнитные свойства кластеров;

76.30.-v Электронный парамагнитный резонанс и релаксация;

71.70.-d Расщепление уровней и взаимодействия.

Ключевые слова: ферромагнетик, молекулярный магнетик, нанокластер, магнитный резонанс, частотно-полевая зависимость.

Введение

В последние десятилетия интенсивно исследуются молекулярные магнетики, вещества, образованные органическими молекулами, содержащие магнитные комплексы, как правило, из переходных металлов с ненулевым спином [1–4]. Наибольший интерес представляют соединения, в которых магнитные ионы в молекуле связаны между собой сильным обменным взаимодействием и образуют единый комплекс — нанокластер. Примерами магнитных нанокластеров являются: соединение Mn_{12}ac , в котором конкурирующие антиферромагнитные взаимодействия приводят к образованию ферримагнитной структуры с полным спином молекулы $S = 10$ [2]; антиферромагнитное кольцо Fe_{10} с основным состоянием молекулы $S = 0$ [3] и кольцевая структура Mn_6R_6 с чередующимися ионами Mn^{2+} ($S = 5/2$) и органи-

ческими радикалами R ($S = 1/2$), в которой образуется основное состояние молекулы со спином $S = 12$ [4]. Энергия взаимодействия таких образований, как правило, мала, и вплоть до сверхнизких температур дальний порядок не наблюдается.

Такого класса магнитные материалы вызывают большой научный интерес в связи с исследованиями макроскопической квантовой когерентности, макроскопического квантового туннелирования и других эффектов [5]. Кроме того, такого рода системы имеют перспективы практического использования в магнитных запоминающих устройствах с высокой плотностью записи информации, квантовых компьютерах и других устройствах обработки информации [6].

В настоящей работе проведено исследование высокочастотных резонансных свойств нового молекулярного магнетика с шестью лигандами диметилформа-

мида — $\{Cu_6[(MeSiO_2)_6]_2\} \cdot 6DMF$. Это соединение относится к семейству молекулярных полиметаллоорганосилоксановых комплексов с общей химической формулой $\{M_N[(RSiO_2)_N]_2\} \cdot N(Ligand)$ (где M — двухвалентные ионы переходных металлов, таких как Ni, Mn, Co, Cu, \dots ; $N = 6, 8, 10, \dots$; R — углеводородные радикалы метанола ($Me \equiv CH_3-$), этанола ($Et \equiv C_2H_5-$), бензола (фенил, $Ph \equiv C_6H_5-$), \dots ; $Ligand$ — лиганды метанола ($EtOH$), диметилформаида ($DMF \equiv$

$\equiv(CH_3)_2NCOH$), n -бутанола ($nBuOH$), \dots). Все кристаллы семейства имеют сэндвичеподобную молекулярную структуру, в которой промежуточный слой образует плоское кольцо из N магнитных центров.

Молекулярный комплекс $\{Cu_6[(MeSiO_2)_6]_2\} \cdot 6DMF$ кристаллизуется в моноклинной системе, пространственная группа $P2_1/n$ со следующими параметрами элементарной ячейки: $a = 13,3728(5) \text{ \AA}$, $b = 15,4281(7) \text{ \AA}$, $c = 17,4335(7) \text{ \AA}$, $\beta = 98,932(3)^\circ$ и $Z = 2$ [7,8]. Внутри молекул шесть ионов Cu^{2+} ($S = 1/2$), соединенные парами кислородных атомов, образуют почти правильный плоский шестиугольник (гексагон) (рис. 1, б). Сильный ферромагнитный обмен внутри кольца приводит к образованию кластера со спином $S = 3$.

В кристалле имеется два неэквивалентных положения молекулы $\{Cu_6[(MeSiO_2)_6]_2\} \cdot 6DMF$, отклоненных на угол $\pm 25,76^\circ$ от оси b , которые образуют слои, параллельные кристаллографической плоскости ac . Взаимное расположение локальных осей двух пространственно неэквивалентных молекул $\{Cu_6[(MeSiO_2)_6]_2\} \cdot 6DMF$ в кристалле схематически показано на рис. 1, а. Пунктирными линиями изображены проекции локальных осей на три взаимно перпендикулярные плоскости.

Магнитные свойства молекулярного комплекса $\{Cu_6[(MeSiO_2)_6]_2\} \cdot 6DMF$ исследованы в работах [7,8]. На основании измерений магнитной восприимчивости и намагниченности поликристаллических образцов проведена оценка ферромагнитного обмена в кольце $J \approx 50 \text{ К}$ и из закона Кюри–Вейсса найдена константа $\Theta \approx 25 \text{ К}$, т.е. обмен в соединении носит ферромагнитный характер. Однако в исследованном интервале температур 2–300 К магнитное упорядочение не обнаружено, и образец остается парамагнитным. Кроме того, в работе [8] приведены данные спектров ЭПР монокристаллов соединения $\{Cu_6[(MeSiO_2)_6]_2\} \cdot 6DMF$ для одной частоты 38,816 ГГц, однако их анализ отсутствует.

В настоящей работе проведено детальное исследование спектров электронного парамагнитного резонанса в монокристаллах соединения $\{Cu_6[(MeSiO_2)_6]_2\} \cdot 6DMF$ в широком диапазоне частот при температуре жидкого гелия.

Техника эксперимента

Монокристаллы комплекса $\{Cu_6[(MeSiO_2)_6]_2\} \cdot 6DMF$ были получены в результате двухступенчатой реакции, базирующейся на обменной реакции калиевого органосилоксанолята с хлоридом двухвалентной меди в алкогольной среде, и последующим процессом их рекристаллизации в DMF как растворителе [8].

Измерения резонансного поглощения в монокристаллах комплекса $\{Cu_6[(MeSiO_2)_6]_2\} \cdot 6DMF$ проводились в диапазоне частот 18–142 ГГц при гелиевой температуре. Для наблюдения ЭПР спектров образца использовались спектрометры прямого усиления с различным типом резонаторов (цилиндрические и прямо-

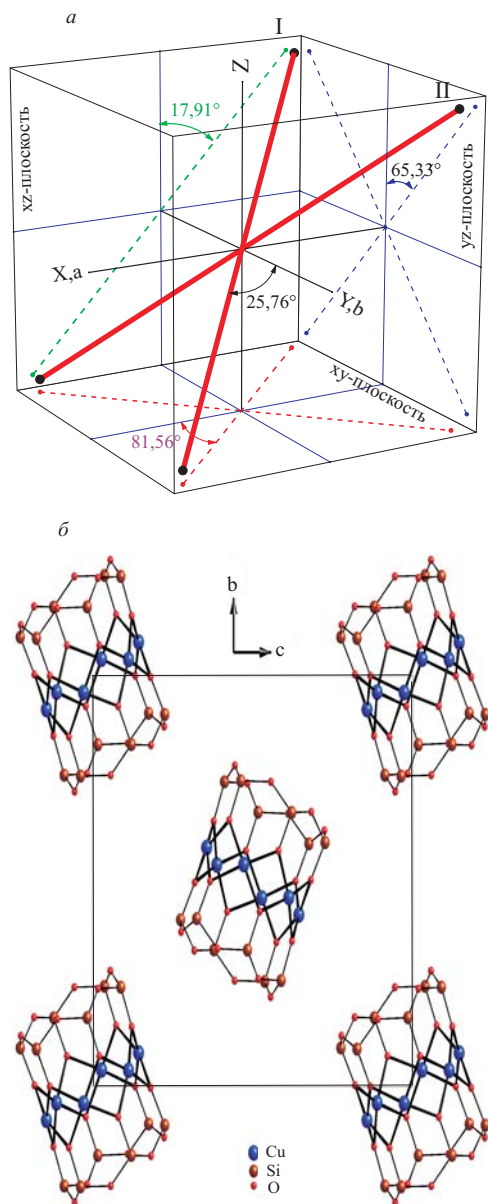


Рис. 1. Взаимное расположение локальных осей двух пространственно неэквивалентных молекул $\{Cu_6[(MeSiO_2)_6]_2\} \cdot 6DMF$ в кристалле (а). Отрезками показаны оси шестого порядка плоского гексагона Cu_6 . Угол разворота между этими направлениями равен $51,52^\circ$. bc -проекция кристаллической структуры кристалла (вид вдоль оси a) (б). Ме и DMF группы молекулярного комплекса для упрощения восприятия картинки не показаны.

угольные) соответствующего частотного диапазона. В конструкции резонаторов использовано диэлектрическое устройство вращения образца вокруг оси, перпендикулярной постоянному внешнему магнитному полю \mathbf{H} . Точность определения угла поворота образца в эксперименте была лучше, чем 1° . На всех частотах использовалась перпендикулярная поляризация высокочастотного магнитного поля $\mathbf{h} \perp \mathbf{H}$. Магнитное поле создавалось сверхпроводящим соленоидом с максимальной величиной поля 7,5 Тл.

Частотно-полевые зависимости в широком интервале частот были получены при ориентации внешнего магнитного поля \mathbf{H} вдоль и перпендикулярно направлению гексагональной оси одного из магнитных центров кристалла в плоскости разворота локальных осей (см. рис. 1).

При анализе экспериментальных данных использована программа «Easyspin» версии 2.7.1 [9].

Экспериментальные результаты

Резонансные измерения монокристалла комплекса $\{\text{Cu}_6[(\text{MeSiO}_2)_6]_2\} \cdot 6\text{DMF}$ показали наличие гораздо большего числа пиков поглощения, чем это предполагается для основного состояния мультиплетта $S = 3$ в аксиальном поле DS_z^2 без учета возбужденных состояний. Поэтому первоочередная задача состояла в классификации наблюдаемых линий поглощения, сопоставлении их модели нанокластера с основным состоянием $S = 3$ и разделении наблюдаемых переходов по различным магнитным центрам. Для этого были изучены угловые зависимости спектра поглощения на разных частотах. На рис. 2 приведены два наиболее характерных спектра поглощения монокристалла $\{\text{Cu}_6[(\text{MeSiO}_2)_6]_2\} \cdot 6\text{DMF}$, полученные при направлении магнитного поля вдоль оси шестого порядка нанокластера и перпендикулярно к ней на частоте $\nu = 76,10$ ГГц при $T = 4,2$ К. На рис. 3 эти направления соответствуют углам 150° и 60° соответственно. Следует отметить, что полностью аналогичная структура спектра поглощения в этой плоскости вращения наблюдается со сдвигом на угол 50° , т.е. в кристалле имеется два неэквивалентных магнитных центра.

При ориентации внешнего магнитного поля вдоль оси шестого порядка C_6 в спектре поглощения кристалла $\{\text{Cu}_6[(\text{MeSiO}_2)_6]_2\} \cdot 6\text{DMF}$ можно выделить шесть интенсивных пиков поглощения, которые расположены строго эквидистантно с интервалом между линиями (632 ± 1) мТл. Ширина линии примерно одинакова для всех переходов этой серии. Частотная зависимость ширины линии резонансного поглощения не обнаружена. По мере увеличения магнитного поля интенсивность переходов в этой группе спектра растет (за исключением двух последних линий), что более ярко выражается на высоких частотах. На рис. 2 эти

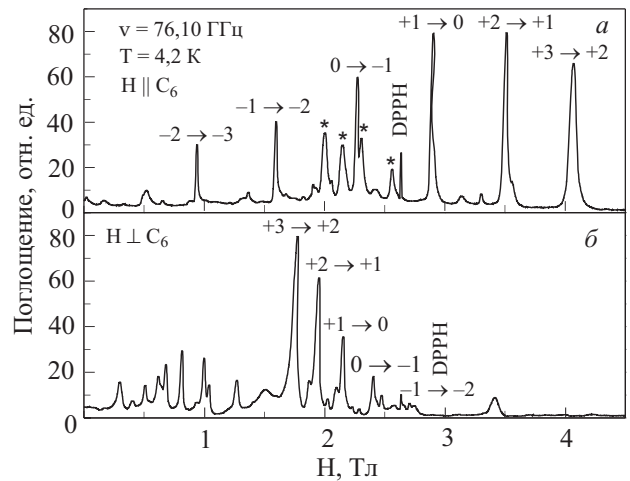


Рис. 2. Вид спектра поглощения монокристалла $\{\text{Cu}_6[(\text{MeSiO}_2)_6]_2\} \cdot 6\text{DMF}$ на частоте 76,1 ГГц ($T = 4,2$ К) при ориентации внешнего магнитного поля вдоль аксиальной оси одного из двух центров $S = 3$ ($\theta = 0^\circ$) (а) и перпендикулярно к ней ($\theta = 90^\circ$) (б). DPPH — сигнал эталонного образца дифенилпикрилгидрозила.

шесть компонент спектра поглощения обозначены в соответствии с разрешенными межуровневыми переходами с $\Delta m_S = \pm 1$ для эффективной частицы с основным состоянием $S = 3$, расщепленным кристаллическим полем преимущественно аксиальной симметрии

$$\hat{H} = D[S_z^2 - S(S+1)/3] + E(S_x^2 - S_y^2) \quad (1)$$

с положительной константой аксиальной анизотропии D ($D \gg E$).

Кроме вышеуказанных переходов, при ориентации внешнего магнитного поля строго вдоль гексагональной оси одной из молекул кристалла $\{\text{Cu}_6[(\text{MeSiO}_2)_6]_2\} \cdot 6\text{DMF}$ хорошо наблюдается другая группа интенсивных пиков поглощения, отдельные компоненты которой отмечены звездочками на рис. 2. В этой дополнительной группе интенсивность пиков поглощения падает при росте магнитного поля. Среднее расстояние между соседними пиками поглощения значительно уменьшается и становится порядка 150 мТл. Следует отметить, что в спектре поглощения имеется также большое количество дополнительных слабоинтенсивных пиков поглощения, расположенных в широком диапазоне полей от 0 до 4 Тл и требующих дальнейшего изучения.

Характерный вид спектра для направления магнитного поля перпендикулярно к гексагональной оси нанокластера ($\mathbf{H} \perp C_6$) приведен на рис. 2, б. Наблюдаемая при этом направлении поля наиболее интенсивная группа линий поглощения имеет обратный (убывающий) порядок следования межуровневых переходов в обозначениях, используемых ранее для $\mathbf{H} \parallel C_6$. По-видимому, в связи с этим нами не обна-

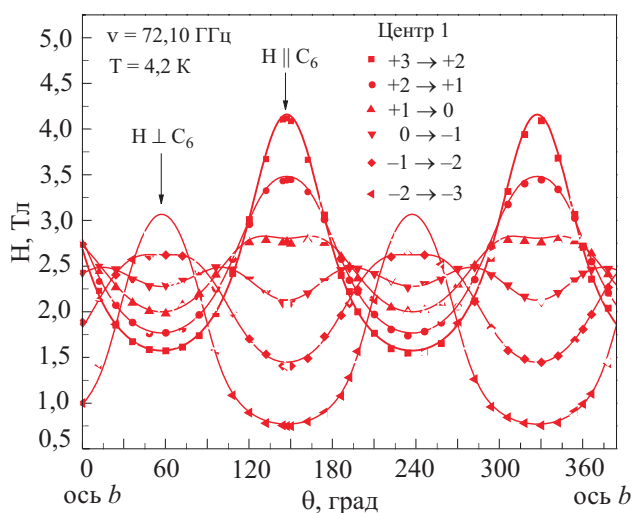


Рис. 3. Угловая зависимость резонансных полей межуровневых переходов для одного из неэквивалентных парамагнитных центров монокристалла $\{\text{Cu}_6[(\text{MeSiO}_2)_6]_2\} \cdot 6\text{DMF}$. Вращение внешнего магнитного поля производилось в плоскости разворота локальных осей двух магнитных молекул. Различными символами обозначены разрешенные межуровневые переходы для двух различных магнитных центров. Сплошными и пунктирными линиями показаны результаты расчета модели $\hat{H} = D[S_z^2 - S(S+1)/3] + E(S_x^2 - S_y^2) - \mu_B \mathbf{S} \cdot \hat{g} \mathbf{H}$ с $S = 3$, $\hat{g} = (g_x, g_y, g_z) = (2,28; 2,28; 2,083)$ и параметрами $D/h = 9,763$ ГГц и $E = 0$.

ружен слабоинтенсивный переход $-2 \rightarrow -3$. Частотно-полевая зависимость резонансных полей межуровневых переходов в диапазоне частот 60–142 ГГц, относящихся к одному магнитному центру, для $\mathbf{H} \perp C_6$ использовалась для уточнения величин перпендикулярных компонент $g_x = g_y = g_{\perp} = 2,28$ g-тензора для кластера с $S = 3$. Мы не приводим ее, так как качественно она мало отличается от приведенной на рис. 4.

Исследование угловых зависимостей спектра ЭПР проводилось в плоскости разворота гексагональных осей двух молекул так, чтобы начальное направление магнитного поля \mathbf{H} совпадало с кристаллографическим направлением оси b (см. рис. 3). Как и ранее, будем полагать, что эффективная частица ($S = 3$) имеет аксиальную симметрию g-тензора спектроскопического расщепления $g_x = g_y = g_{\perp}$ и $g_z = g_{\parallel}$.

Угловая зависимость резонансных полей межуровневых переходов для одного из двух обнаруженных магнитных центров $S = 3$ на фиксированной частоте $\nu = 72,10$ ГГц при $T = 4,2$ К представлена на рис. 3 (Для того чтобы не загромождать рисунок, угловая зависимость второго центра не приводится. Она абсолютно аналогична зависимости для первого центра, но, как уже упоминалась, сдвинута на $(50 \pm 2)^\circ$.) Для построения данной угловой зависи-

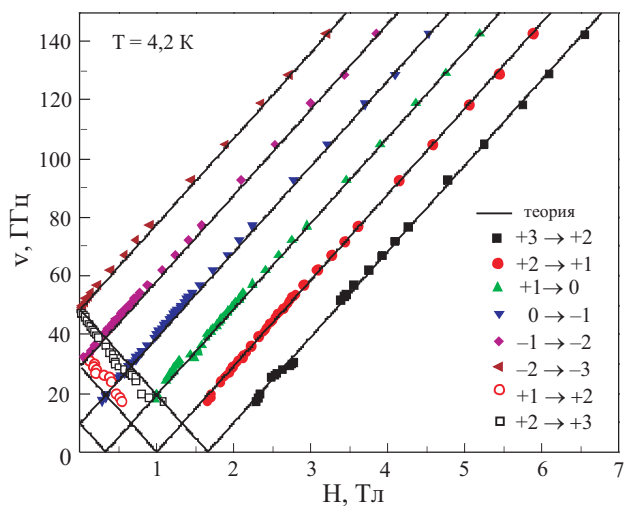


Рис. 4. Частотно-полевая зависимость резонансных полей межуровневых переходов магнитного центра с основным состоянием $S = 3$ при ориентации внешнего магнитного поля вдоль гексагональной оси молекулы $\{\text{Cu}_6[(\text{MeSiO}_2)_6]_2\} \cdot 6\text{DMF}$. Сплошными линиями показаны результаты расчета в рамках аксиальной модели с параметрами $D/h = 9,763$ ГГц и $g_z = 2,0829$.

мости из большого числа резонансных пиков в спектре поглощения использовались лишь те 6 спектральных линий, которые попадают под определение межуровневых переходов и обозначены в соответствии с разрешенными межуровневыми переходами с $\Delta m_S = \pm 1$ для эффективной частицы с основным состоянием $S = 3$ (см. рис. 2). Различными символами на рис. 3 обозначены разрешенные межуровневые переходы магнитного центра. Следует отметить, что угловые зависимости этих резонансных переходов при вращении образца в плоскостях, отличных от выбранной, имели подобный вид во всем интервале углов, однако при этом максимальный размах поля между экстремальными положениями переходов $-2 \rightarrow -3$ и $+3 \rightarrow +2$ давал меньшую амплитуду и даже иногда существенно различную для двух неэквивалентных центров.

В данной работе не проводили специальные измерения температурной зависимости интенсивности резонансных пиков поглощения, что могло бы помочь при идентификации межуровневых переходов на возбужденных состояниях. Такие исследования планируются в будущем.

Частотно-полевая зависимость резонансных полей межуровневых переходов для магнитного центра с основным состоянием $S = 3$ при ориентации внешнего магнитного поля вдоль гексагональной оси молекулы $\mathbf{H} \parallel C_6$ при температуре $T = 4,2$ К в частотном диапазоне от 18 до 142 ГГц представлена на рис. 4. В этой части работы решались следующие задачи:

– экспериментальное определение величины щелей в спектре возбуждений магнитного кластера;

– восстановление частотно-полевых зависимостей всех наблюдаемых межуровневых переходов, анализ линейности этих зависимостей и оценка величины аксиальной компоненты g -тензора;

– проверка наличия связанных колебаний или эффектов расталкивания энергетических уровней в изучаемой магнитной системе.

Была предпринята попытка выяснить отличительные особенности энергетического спектра молекулярного кластера, состоящего из шести ферромагнитно взаимодействующих спинов $S = 1/2$ иона Cu^{2+} , и одночастичным приближением, описывающим резонансное поведение одной эффективной квазичастицы со спином $S = 3$.

В спектре магнитных возбуждений образца $\{\text{Cu}_6[(\text{MeSiO}_2)_6]_2\} \cdot 6\text{DMF}$ были обнаружены щели, равные 9,76, 32,30 и 48,0 ГГц. Две высокочастотные щели определены непосредственно, а нижняя получена линейной аппроксимацией в нулевое поле. Экспериментальная точность определения величин начального расщепления была лучше, чем 0,05 ГГц, что обусловлено относительно узкой спектральной шириной межуровневых переходов. Оценки величин трех энергетических щелей $|D|$, $|3D|$ и $|5D|$ в аксиальном поле DS_z^2 дают возможность оценить среднюю величину параметра аксиальной анизотропии $D/h = -9,763$ ГГц. Экспериментально конечное расщепление между парами состояний $(+3, -3)$ и $(+2, -2)$ не обнаружено. Из этого следует, что для исследуемого комплекса константа ромбической анизотропии $E = 0$. Отношение средних значений величин начального расщепления хорошо демонстрирует выполнение соотношения $1 : 3 : 5$.

Используя линейную аппроксимацию частотно-полевой зависимости, получена оценка аксиальной компоненты g -тензора магнитного нанокластера с основным состоянием $S = 3$; $g_z = 2,0829$. На рис. 4 сплошными линиями показаны расчетные кривые, полученные для эффективной частицы $S = 3$ в аксиальном кристаллическом поле вида DS_z^2 с параметрами $D/h = 9,763$ ГГц и $g_z = 2,0829$.

Повышенное внимание уделялось точкам пересечения ветвей, относящихся к различным межуровневым переходам. Экспериментально доступны четыре точки пересечения ветвей (см. рис. 4): между межуровневыми переходами $-1 \rightarrow -2$ и $+2 \rightarrow +3$, $0 \rightarrow -1$ и $+2 \rightarrow +3$, $+1 \rightarrow 0$ и $+2 \rightarrow +3$, $0 \rightarrow -1$ и $+1 \rightarrow +2$. Во всех этих случаях эффект расталкивания ветвей или какое-либо иное аномальное поведение спектра при прохождении этих положений не обнаружены.

Обсуждение результатов

Энергетическая структура спектра молекулярного нанокластера

Природа основного состояния молекулярного кластера типа ферромагнитное кольцо, состоящее из шести взаимодействующих спинов $S = 1/2$, была полностью выяснена при резонансных исследованиях на поликристаллических образцах изоструктурных фенилсодержащих молекулярных комплексов [10,11]. Было продемонстрировано, например, что на высокой частоте возбуждения (100–200 ГГц) наблюдаемые две группы резонансных линий в спектре ЭПР с эквидистантным положением пиков в каждом из них могут быть приписаны «параллельным» ($\mathbf{H} \parallel C_6$) и «перпендикулярным» ($\mathbf{H} \perp C_6$) переходам для парамагнетика с эффективным спином $S = 3$, ненулевой аксиальной ($D \neq 0$) и нулевой ромбической ($E = 0$) анизотропиями. Положительный знак «эффективной одноосной анизотропии» $D > 0$ соответствует анизотропии типа «трудная ось». Такой тип анизотропии обуславливает основное отличие рассматриваемых систем от других молекулярных магнетиков (Mn_{12}ac [2] или Fe_8 [12]), в которых обнаружено наличие сильной магнитной анизотропии типа «легкая ось» $D < 0$. Результаты спектроскопического анализа показывают, что молекулярный \hat{g} -тензор имеет аксиальную симметрию с необычной особенностью: молекулярный нанокластер имеет «перевернутое» соотношение для компонент \hat{g} -тензора $g_{\parallel} < g_{\perp}$, которое явно не согласуется с ожидаемой корреляцией вида $g_{\parallel} > g_{\perp}$ для локального \hat{g} -тензора иона Cu^{2+} с квадратно-пирамидальным ближайшим окружением магнитного центра [13]. Полученные величины параметров эффективной магнитной анизотропии D/h для поликристаллических образцов имеют весьма близкие значения 8,99 и 9,23 ГГц (0,3 и 0,308 cm^{-1} [10,11]) и демонстрируют тот факт, что начальное расщепление мультиплета $S = 3$ может оставаться почти нечувствительным к анизотропии (неоднородности) обменных взаимодействий в пределах кольца. Отсутствие каких-либо дополнительных резонансных переходов при исследовании высокочастотных спектров поликристаллов в температурном диапазоне до 100 К может указывать на то, что расщепленное основное состояние $S = 3$ ферромагнитного кольца должно быть хорошо энергетически изолировано от других возбужденных мультиплетов молекулярного кластера.

Если предположить, что близко расположенные состояния $S = 3, 2, 1$ исследуемого комплекса расщеплены анизотропией (неоднородностью) обменных взаимодействий, то тогда в энергетическом спектре магнитного кластера ожидается суперпозиция различных энергетических подуровней, связанных с различными состояниями $S(3, 2, 1 \text{ и } 0)$. Такая гипотеза вполне объясняет присутствие большого числа дополнительных

ЭПР активных резонансных пиков в спектре поглощения монокристалла, которые могут быть связаны с межуровневыми переходами как внутри расщепленных $S = 2$ и $S = 1$ состояний, так и их двойников-спутников, возникающих в результате присутствия второй пространственно неэквивалентной молекулы.

Эффективная магнитная анизотропия

Обсудим возможные причины возникновения эффективной магнитной анизотропии D (и E) молекулярного нанокластера, приводящей к расщеплению состояния S , как было обнаружено экспериментально. Одноионная анизотропия невозможна для спина $S = 1/2$ (для Cu^{2+} ионов) и не может быть введена как отдельный дополнительный член для локального центра в микроскопический гамильтониан, а появление эффективной магнитной анизотропии D для магнитной молекулы как целого может возникнуть как результат анизотропии (и/или неоднородностей) обменных взаимодействий в пределах кольца. В этом случае анизотропия обменных связей на микроскопическом уровне между отдельными узлами в кольце приводит к слабому возмущению обменной задачи и возникновению, наряду с основной магнитной частью гамильтониана $\hat{H}_0 = \frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} S_i \cdot S_j$, дополнительного обменного слагаемого вида $\hat{H}_1 = \frac{1}{2} \sum_{i,j} S_i^T \Delta J_{ij} S_j$. Путем преобразований, используя как базис высокоспиновое состояние системы $S_{tot} = Ns$ (N — число узлов в кольце и $s = 1/2$ — спин на одном узле), можно показать, что эффективный гамильтониан принимает следующий вид [14]:

$$\hat{H}_1^{eff} = D(S_{tot}^z)^2 + E \left[(S_{tot}^x)^2 - (S_{tot}^y)^2 \right] + const, \quad (2)$$

что совпадает с классическим представлением (1) для описания магнитной анизотропии одной частицы со спином S_{tot} . Параметр аксиальной анизотропии D связан с межузельной неоднородностью обменных связей следующим образом: $D = [2N(N-1)]^{-1} \sum_{ij} \Delta J_{ij}$.

Для неискаженной гексагональной формы расположения шести спинов ионов Cu^{2+} в кластере упрощенная форма для оценки величины возникающей аксиальной анизотропии может быть получена как $D = -(J^{//} + J^\perp - 2J^z) / 10$, где анизотропными обменными параметрами между двумя соседними узлами обозначены: $J^{//}$ и J^\perp — продольный и перпендикулярный обмены между двумя узлами в плоскости гексагона и J^z — обмен вдоль направления, перпендикулярного как к плоскости гексагона, так и к направлению, связывающему узлы. Для экспериментально определенной величины $D/k_B \approx 0.47$ К возможная анизотропия обменных связей на микроскопи-

ческом уровне может составлять несколько градусов Кельвина. Более точная оценка этих микроскопических обменных параметров затруднительна. Используя аналогичные рассуждения для возбужденных состояний системы $S = 2$ или $S = 1$, можно показать, что подобный подход применим и для объяснения возможного расщепления этих мультиплетов. При этом, с микроскопической точки зрения, величина эффективной магнитной анизотропии возбужденных состояний может оказаться близкой к значению этого параметра для основного состояния $S = 3$ или отличаться незначительным образом.

Вторым вероятным источником возникновения эффективной магнитной анизотропии D ферромагнитного кольца и расщепления энергетических уровней основного мультиплета $S = 3$ могут служить диполь-дипольные взаимодействия, реализуемые в кластере. Диполь-дипольный вклад как слабое возмущение обменной задачи можно рассматривать в виде

$$\hat{H}_1^{dd} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j - 3(\mathbf{m}_i \cdot \hat{\mathbf{n}}_{ij})(\mathbf{m}_j \cdot \hat{\mathbf{n}}_{ij})}{r_{ij}^3},$$

где

$$\mathbf{m}_i = g\mu_B S_i, \quad \hat{\mathbf{n}}_{ij} = \frac{\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad \text{и} \quad r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|.$$

Для кольца, состоящего из N спинов $S = 1/2$, эффективная аксиальная анизотропия будет равна

$$D = \frac{\mu_0 (g\mu_B)^2}{4\pi a^3} \frac{1}{2N(N-1)} \sum_{i \neq j} \left| \frac{\sin\left(\frac{\pi}{N}\right)}{\sin\left(\frac{\pi}{N}(i-j)\right)} \right|^3.$$

Используя для $\{Cu_6[(MeSiO_2)_6]_2\} \cdot 6DMF$ данные $N = 6$, $a = 2.84$ Å и среднее значение величины g -фактора $g = 2.1$, получаем оценку $D/k_B \approx 0.12$ К. Как видно из этой оценки, диполь-дипольное взаимодействие может составлять заметный вклад в формирование анизотропии магнитного кластера.

Угол разворота локальных осей двух магнитных центров

Из угловой зависимости резонансных полей межуровневых переходов для двух магнитных центров при вращении внешнего поля в плоскости их разворота, представленной на рис. 3, можно легко оценить угол между гексагональными осями молекул $\{Cu_6[(MeSiO_2)_6]_2\} \cdot 6DMF$ как $(50 \pm 2)^\circ$. Эта величина хорошо согласуется с имеющимися кристаллографическими данными. Поскольку минимизация среднеквадратичного отклонения между экспериментальными данными и теоретическими кривыми не проводилась, то точность определения угла разворота осей не слишком высока и составляет порядка $\pm 2^\circ$. При

компьютерном моделировании теоретических кривых использовались фиксированные средние значения параметров $D/h = 9,763$ ГГц, $g_{\parallel} = 2,0829$ и определялись величины g_{\perp} и угол разворота между центрами. Наилучшее совпадение с наблюдаемым угловым поведением межуровневых переходов достигалось при $g_{\perp} = 2,28$ и углом разворота магнитных центров равным 50° . Следует заметить, что очень близкий к 50° угловой сдвиг между двумя магнитными центрами можно получить и при вращении внешнего магнитного поля в плоскости yz кристалла (см. рис. 1) или близкой к ней кристаллографической плоскости bc . Но при этом ярко выраженное эквидистантное расположение шести спектральных компонент для экстремальных направлений не реализуется, как показывает эксперимент.

Частотно-полевая зависимость вдоль главных осей

В сильных магнитных полях ($h\nu = g_{\mu B}H \gg D$) соответствующие резонансные поля для «параллельных» ($\mathbf{H} \parallel C_6$) и «перпендикулярных» ($\mathbf{H} \perp C_6$) межуровневых переходов квазичастицы со спином S в аксиальном кристаллическом поле DS_z^2 могут быть рассчитаны по следующим формулам:

$$\begin{aligned} H^{\parallel} &= \frac{h}{g_{\parallel}\mu_B} \left[\nu + (2m_S - 1) \frac{D}{h} \right], \\ H^{\perp} &= \frac{h}{g_{\perp}\mu_B} \left[\nu - (2m_S - 1) \frac{D}{2h} \right], \end{aligned} \quad (3)$$

где $\{g_{\parallel}, g_{\perp}\}$ — компоненты аксиального \hat{g} -тензора, ν — частота и m_S принимает значения от S до $-(S-1)$. В соответствии с приближением сильного поля, резонансные поля межуровневых переходов расположены строго эквидистантно, как и для ориентации магнитного поля вдоль аксиальной оси анизотропии с интервалом $2D/(g_{\parallel}\mu_B)$, так и с интервалом $D/(g_{\perp}\mu_B)$ для направления, перпендикулярного к ней. Следует отметить, что если для аксиального направления поля ($\theta = 0^{\circ}$) такая эквидистантность была подтверждена экспериментально, то для перпендикулярных межуровневых переходов ($\theta = 90^{\circ}$) обнаруживалось заметное отклонение от теории (в нашем случае для частот до 142 ГГц). Результаты теоретических расчетов спектров и частотно-полевых зависимостей его отдельных компонент до 250–300 ГГц при помощи программы «Easyspin» показывают, что такое нарушение еще может регистрироваться в эксперименте и на более высоких частотах. Такая особенность, по-видимому, связана с заметной нелинейностью поведения энергетических уровней как функции магнитного поля для перпендикулярного к аксиальной оси направления. По этой причине мы использовали программное обеспечение для точного расчета ЭПР спектров. Как видно на рис. 4, использование магнитной модели только с

двумя магнитными параметрами $D/h = 9,763$ ГГц и $g_z = 2,0829$ в целом дает хорошее совпадение с экспериментальными данными. Заметное отклонение от теории обнаружено только на двух межуровневых переходах, обозначенных как $+1 \rightarrow +2$ и $+2 \rightarrow +3$. Следует отметить, что точность определения параметров D и g_z может быть понижена до второго знака после запятой, поскольку, как показывает расчет, такая вариация параметров не приводит к существенной трансформации частотно-полевой диаграммы и нарушению описания системы в целом.

Достаточно хорошая степень описания структуры энергетических уровней магнитного нанокластера как для одной квазичастицы со спином $S = 3$ позволяет предсказать три величины характерных магнитных полей, при которых будет происходить смена нижайших энергетических уровней молекулярной системы: 331, 995 и 1658 мТл. В такого рода объектах в магнитных исследованиях при сверхнизких температурах должны наблюдаться скачки намагниченности на μ_B при смене основного состояния магнитной системы.

Возбужденные состояния $S = 2$ и $S = 1$

В результате проведенного анализа спектров поглощения монокристалла $\{\text{Cu}_6[(\text{MeSiO}_2)_6]_2\} \cdot 6\text{DMF}$ мы не смогли «в чистом виде» выделить группы линий поглощения, которые могли бы быть непосредственно интерпретированы как межуровневые переходы внутри близкорасположенных расщепленных возбужденных состояний $S = 2$ и $S = 1$ магнитного нанокластера. Поэтому эффективные магнитные параметры D , E , \hat{g} для этих состояний не приводятся. Это может быть связано с тем, что, во-первых, если симметрия и величины анизотропии для возбужденных состояний совпадают с аналогичными параметрами для состояния $S = 3$, то резонансные поля совпадают с наиболее интенсивными переходами основного состояния кластера и могут быть выделены только из прецизионных температурных зависимостей интенсивностей линий поглощения; во-вторых, если симметрия анизотропных параметров возбужденных состояний значительно отличается от основного мультиплета $S = 3$, то это может дать большой пространственный сдвиг тензоров D , E , \hat{g} , что приведет к слабоанизотропному поведению этих межуровневых переходов (это реализуется в случае, когда плоскость вращения магнитного поля почти перпендикулярна аксиальному направлению магнитного центра). Такое слабое изменение положения резонансных линий при вращении внешнего магнитного поля в плоскости разворота магнитных центров наблюдается для многих обнаруженных дополнительных пиков поглощения в спектре кристалла. Решение этой задачи требует дополнительных исследований.

Заклучение

Исследования электронного парамагнитного резонанса в монокристаллах молекулярного комплекса $\{\text{Cu}_6[(\text{MeSiO}_2)_6]_2\} \cdot 6\text{DMF}$ в широком диапазоне частот 18–142 ГГц при температуре $T = 4,2$ К позволили определить основные магнитные параметры молекулярного нанокластера. Анализ угловой зависимости межуровневых переходов указывает на наличие двух пространственно неэквивалентных магнитных центров в кристалле с углом разворота между локальными осями порядка $(50 \pm 2)^\circ$, что полностью согласуется с кристаллографическими данными. Установлено, что основное состояние ферромагнитного молекулярного кластера может быть хорошо представлено системой энергетических уровней эффективной частицы со спином $S = 3$ и g-тензором $\hat{g} = (g_x, g_y, g_z) = (2,28; 2,28; 2,083)$, расщепленных аксиальным кристаллическим полем DS_z^2 ($D/h = 9,763$ ГГц) с нулевой ромбической анизотропией $E = 0$. Кроме того, в ЭПР спектре монокристаллических образцов комплекса $\{\text{Cu}_6[(\text{MeSiO}_2)_6]_2\} \cdot 6\text{DMF}$ наблюдается значительное количество дополнительных резонансных линий поглощения, что может быть связано с реализацией межуровневых переходов на близкорасположенных возбужденных мультиплеттах ($S = 2$ и $S = 1$) этого молекулярного магнетика. Результаты исследований подтверждают, что при низких температурах рассматриваемый кластерный магнетик типа ферромагнитное кольцо, содержащий шесть ферромагнитно взаимодействующих ионов Cu^{2+} со спином $S = 1/2$, можно хорошо описывать в одночастичном приближении эффективной частицей со спином $S = 3$.

Авторы выражают благодарность Л. Жерлицыной и проф. N. Auner (Institut für Anorganische Chemie, J.W. Goethe-Universität Frankfurt, Germany) за предоставленные образцы. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Украинско-Российского гранта (договора № 8-2008 и 8-2009).

1. D. Gatteschi, A. Caneschi, L. Pardi, and R. Sessoli, *Science* **265**, 105 (1994).
2. R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, and M.A. Novak, *Nature* **365**, 141 (1993).
3. K.L. Taft, C.D. Defts, G.C. Papaefthymiou, S. Foner, D. Gatteschi, and S.J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 823 (1994).
4. A. Caneschi, D. Gatteschi, J. Laugier, P. Rey, R. Sessoli, and C. Zanchini, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 2795 (1988).
5. E.M. Chudnovsky and J. Tejada, *Macroscopic Quantum Tunneling of the Magnetic Moment*, Cambridge: Cambridge Univ. Press (1998).
6. O. Kahn and C.J. Martinez, *Science* **279**, 44 (1998); M.N. Leuenberger and D. Loss, *Nature* **410**, 789 (2001).

7. V. Pashchenko, M. Lang, B. Wolf, L. Zherlitsyna, N. Auner, O. Shchegolikhina, Yu. Pozdnyakova, F. Schütz, P. Kopietz, and M. Kollar, *Comptes Rendus Chimie* **10**, 89 (2007).
8. L. Zherlitsyna, N. Auner, M. Bolte, Yu. Pozdnyakova, O. Shchegolikhina, K. Lyssenko, V. Pashchenko, B. Wolf, M. Lang, F. Schütz, M. Kollar, F. Sauli and P. Kopietz, *Europ. J. Inorg. Chem.* 4827 (2007).
9. S. Stoll and A. Schweiger, *J. Magn. Reson.* **178**(1), 42 (2006), S. Stoll and A. Schweiger, *Biol. Magn. Reson.* **27**, 299 (2007).
10. E. Rentschler, D. Gatteschi, A. Cornia, A.C. Fabretti, A.-L. Barra, O. Shchegolikhina, and A.A. Zhdanov, *Inorg. Chem.* **35**, 4427 (1996).
11. G.L. Abbati, A.-L. Barra, A. Caneschi, A. Cornia, A.F. Costantino, D. Gatteschi, Yu.A. Pozdnyakova, and O.I. Shchegolikhina, *Comptes Rendus Chimie* **6**, 645 (2003).
12. M. Ueda, S. Maegawa, H. Miyasaka, and S. Kitagawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 3084 (2001).
13. A. Bencini, I. Bentini, D. Gatteschi, and A. Scozzafava, *Inorg. Chem.* **17**, 3194 (1978).
14. F. Schütz (private communication).

EPR in $\{\text{Cu}_6[(\text{MeSiO}_2)_6]_2\} \cdot 6\text{DMF}$ molecular magnet

M.I. Kobets, K.G. Dergachev, E.H. Khatsko,
V.A. Pashchenko, and Yu.A. Savina

The resonance investigations of molecular magnet $\{\text{Cu}_6[(\text{MeSiO}_2)_6]_2\} \cdot 6\text{DMF}$ single crystal have been carried out in a wide frequency range 18–142 GHz and magnetic field up to 7.5 T at helium temperature. It is found that there are two nonequivalent magnetic centers in a crystal with a $(50 \pm 2)^\circ$ angle between the local axes. The ground state of the two magnetic centers (magnetic molecules containing a ring of six Cu^{2+} ($S = 1/2$) ions with ferromagnetic interactions) can be represented as a system of energy levels for an effective particle with $S = 3$ ($\hat{g} = (2.28, 2.28, 2.083)$) and the splitting by the axial field DS_z^2 ($D/h = 9.76$ GHz).

PACS: 75.50.Xx Molecular magnets;
36.40.Cg Electronic and magnetic properties of clusters;
76.30.-v Electron paramagnetic resonance and relaxation;
71.70.-d Level splitting and interactions.

Keywords: molecular magnet, ferromagnetic nanocluster, magnetic resonance, frequency-field dependence.