

# Проявление эффекта Яна–Теллера в спектре ЭПР металлоорганического комплекса $[\text{Cu}(\text{en})2\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4$

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

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

A. Feher, M. Orendáč, A. Orendáčová, M. Kajnakova, and J. Černak

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

Статья поступила в редакцию 4 марта 2002 г.

Исследована температурная зависимость резонансного спектра монокристаллов  $[\text{Cu}(\text{en})2\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4$  в интервале температур 2,3–60 К на частоте  $\sim 73$  ГГц. При температуре  $T > 15$  К угловая зависимость спектра описывается спин-гамильтонианом аксиальной симметрии. Понижение симметрии до ромбической и расщепление резонансной линии при ориентации поля  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ , наблюдаемые при  $T < 15$  К, обсуждаются в модели двух неэквивалентных ян-теллеровских центров, динамические искажения которых взаимно связаны в ячейке. Низкотемпературное поведение резонансной линии определяется критическим уширением в области ближнего магнитного порядка.

Досліджено температурну залежність резонансного спектра монокристалів  $[\text{Cu}(\text{en})2\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4$  в інтервалі температур 2,3–60 К на частоті  $\sim 73$  ГГц. При температурі  $T > 15$  К кутова залежність спектра описується спин-гамільтоніаном аксіальної симетрії. Пониження симетрії до ромбічної і розщеплення резонансної лінії при орієнтації поля  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ , які спостерігалися при  $T < 15$  К, обговорюються в моделі двох нееквівалентних ян-теллівських центрів, динамічні спотворення яких взаємно зв'язані в комірці. Низькотемпературна поведінка резонансної лінії визначається критичним уширенням в області ближнього магнітного порядку.

PACS: 71.70.Ej

## 1. Введение

Особенности магнитного резонанса октаэдрических комплексов двухвалентной меди стимулировали широкие исследования разнообразных проявлений эффекта Яна–Теллера, в основном в кристаллах с высокой (кубической) симметрией локального окружения магнитного иона. В системах же с локальной симметрией ниже кубической, приводящей к снятию вырождения дублетного и триплетного электронных состояний основного орбитального термина  ${}^2D_{5/2}$ , эффект

Яна–Теллера исследован значительно меньше. Тем не менее было установлено [1–3], что если низкосимметричные компоненты кристаллического поля невелики, то ЭПР спектр этих центров при низких температурах характеризуется спин-гамильтонианом ромбической симметрии, а сами центры продолжают демонстрировать характерное ян-теллеровское поведение.

Большой интерес представляют системы, содержащие более одного ян-теллеровского центра в ячейке, а также высококонцентрированные и магнитонеразбавленные соединения, содержащие

ян-теллеровские комплексы, поскольку в таких объектах возможно проявление кооперативных эффектов [4,5]. В этом случае свойства центров с псевдовырожденным электронным состоянием также могут во многом определять результирующую структуру и магнитное поведение таких кристаллов.

В настоящей работе представлены результаты исследований спектра ЭПР кристалла  $[\text{Cu}(\text{en})2\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4$ , проявляющего при низких температурах свойства ян-теллеровской системы наряду с характерным поведением магнетоконцентрированного магнетика в области ближнего магнитного порядка.

## 2. Особенности кристаллической структуры $[\text{Cu}(\text{en})2\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4$ и техника эксперимента

Кристаллическая структура  $[\text{Cu}(\text{en})2\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4$  (en – этилендиамин  $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ ) при комнатной температуре моноклинная, характеризуется пространственной группой  $C2/c$  ( $C_{2h}^6$ ) и содержит четыре формульных единицы в ячейке с параметрами  $a = 7,232 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,725 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,768 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 105,5^\circ$  [6]. Структура составлена цепочками искаженных октаэдров, заключающих в себе ионы двухвалентной меди. Цепочки располагаются вдоль направления  $a$  ячейки, октаэдры заметно вытянуты вдоль этого направления, а вершинные ионы кислорода принадлежат также комплексам  $\text{SO}_4^{2-}$ , которые соединяют октаэдры в цепочках. Базисная плоскость октаэдров составлена двумя ионами кислорода, принадлежащими также молекулам воды, и двумя ионами азота этилендиаминного комплекса, составляющими равнобедренную трапецию. Таким образом, локальное окружение иона  $\text{Cu}^{2+}$  обладает, как минимум, ромбической симметрией. Проекция структуры на плоскость  $ab$  представлена на рис. 1.

Основные измерения резонансных спектров проведены в интервале температур 2,3–60 К при длине волны  $\lambda = 4 \text{ мм}$ . Такой высокочастотный диапазон выбран для повышения разрешающей способности спектрометра по  $g$ -фактору, которая составляла  $10^{-4}$ . Погрешность измерения температуры не более 0,1 К в интервале 2,3–15 К и ~ 0,5 К при  $T > 15 \text{ К}$ . Измерение проводили на монокристаллах с типичными размерами  $2 \times 0,3 \times 0,5 \text{ мм}$ . Погрешность в ориентации кристалла относительно внешнего поля при исследованиях угловых зависимостей не превышала  $2^\circ$ .

Ряд проверочных экспериментов выполнен при  $\lambda \approx 8, 6, 3$  и  $2 \text{ мм}$ .

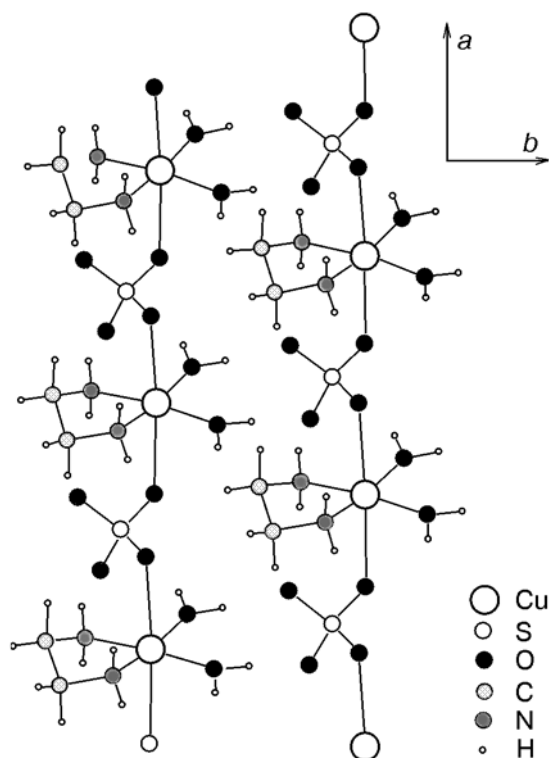


Рис. 1. Проекция структуры  $[\text{Cu}(\text{en})2\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4$  на плоскость  $ab$ .

## 3. Результаты эксперимента

При сравнительно высоких температурах ( $T \geq 20 \text{ К}$ ) спектр ЭПР  $[\text{Cu}(\text{en})2\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4$  состоит из одиночной симметричной линии, угловая зависимость которой во внешнем поле  $H$  описывается аксиальным спиновым гамильтонианом

$$\hat{H} = g_{\parallel} \mu_B H_z S_z + g_{\perp} \mu_B (H_x S_x + H_y S_y)$$

со значениями эффективного  $g$ -фактора:  $g_{\parallel} = 2,2909$ ,  $g_{\perp} = 2,0671$ . Здесь  $\mu_B$  – магнетон Бора, спин иона  $\text{Cu}^{2+}$   $S = 1/2$ , значению  $g_{\parallel}$  соответствует ориентация внешнего поля  $H \parallel a$ .

Сверхтонкая структура спектра, определяемая наличием у иона  $\text{Cu}^{2+}$  ядерного момента  $I = 3/2$  и обычно наблюдаемая в системах с малой концентрацией ионов меди, в  $[\text{Cu}(\text{en})2\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4$  отсутствует, что естественно связать со значительной ролью спин-спиновых взаимодействий, формирующих при 20 К довольно узкую линию шириной  $\Delta H \approx 25 \text{ Э}$ .

При понижении температуры ( $T < 15 \text{ К}$ ) происходят существенные изменения спектра ЭПР.

1. Симметрия спектра становится ромбической и характеризуется тремя экстремальными значениями  $g$ -фактора. Направления главных осей  $z$  и  $x$  тензора эффективного  $g$ -фактора совпадают

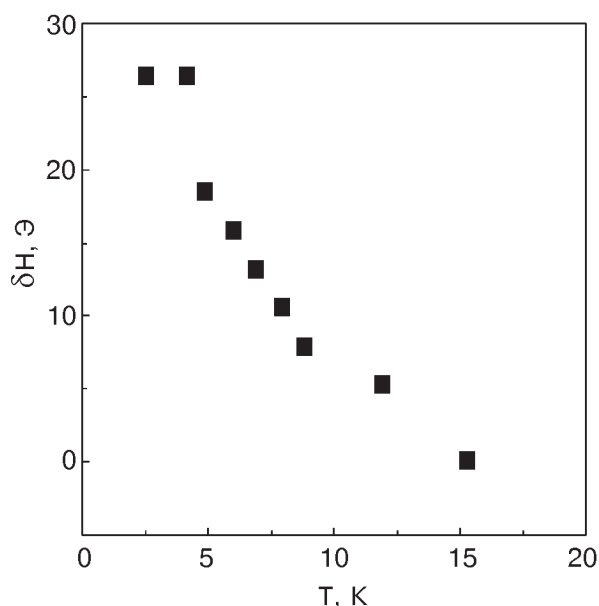


Рис. 2. Температурная зависимость расщепления резонансной линии  $[\text{Cu}(\text{en}) 2\text{H}_2\text{O}] \text{SO}_4$  при ориентации внешнего поля  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ .

соответственно с направлениями  $a$  и  $b$  ячейки, магнитная ось  $y$  близка к направлению  $c$  и составляет с ним угол  $\beta - \pi/2$ .

2. При  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{x}$  происходит плавное расщепление резонансной линии на две компоненты (рис. 2) с примерно равной интенсивностью, что свидетельствует об образовании в системе двух неэквивалентных центров ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . Значение эффективного  $g$ -фактора для этих центров при  $T \leq 4,2$  К составляет  $g_{x1} = 2,0560$  и  $g_{x2} = 2,0528$ .

3. При ориентации  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{z}$  и  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{y}$  расщепление резонансной линии не наблюдается. При  $T = 4,2$  К

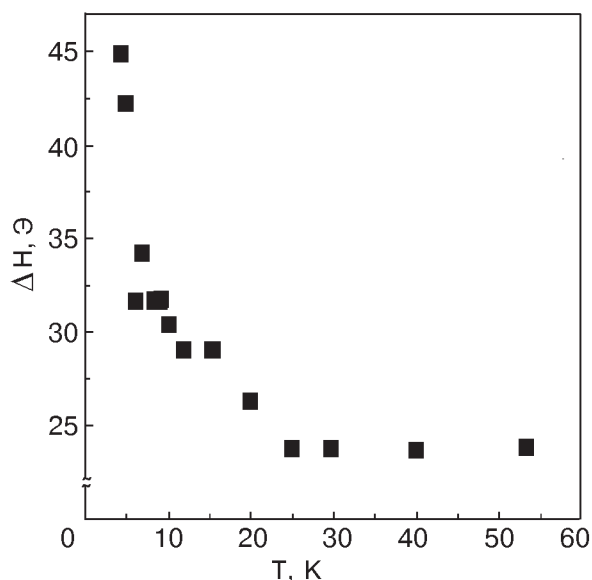


Рис. 3. Температурная зависимость ширины резонансной линии  $[\text{Cu}(\text{en}) 2\text{H}_2\text{O}] \text{SO}_4$  при  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ .

значения эффективного  $g$ -фактора для этих направлений составляют  $g_z = 2,2725$ ,  $g_c = 2,0663$ .

4. Понижение температуры приводит к заметному уширению резонансной линии при всех ориентациях. Для  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{z}$  эта зависимость представлена на рис. 3.

#### 4. Обсуждение результатов

Наблюдаемые особенности резонансного спектра  $[\text{Cu}(\text{en}) 2\text{H}_2\text{O}] \text{SO}_4$  можно попытаться объяснить, используя представления об особенностях потенциальной энергии ромбической ян-теллеровской системы. В работе [2] при описании эффекта Яна–Теллера в тунтоновых солях использована модель, в которой ромбическое искажение локального октаэдрического окружения приводит, как и тетрагональное, к трехъямной форме потенциала комплекса, однако энергия дна этих ям становится различной. При этом делаются следующие допущения: направления главных осей тензоров эффективного  $g$ -фактора, «привязанные» к пространственным диагоналям октаэдра локального окружения, сохраняются для состояний во всех потенциальных ямах; значения соответствующих экстремальных значений  $g$ -фактора этих состояний равны, а направления искажений локального октаэдра при переходе от одного состояния к другому меняются циклической перестановкой. При низкой температуре система локализована в состоянии, соответствующем нижней потенциальной яме, и параметры спектра ЭПР характеризуют «статический» эффект Яна–Теллера. Повышение температуры приводит к заселению высоколежащих состояний и возможности переходов между ними, что соответствует переориентации дисторсионных осей комплексов.

Скорость переходов между состояниями  $1/\tau$  возрастает при повышении температуры, и, поскольку спектр ЭПР наблюдается на фиксированной частоте  $\nu$ , при некоторой температуре при выполнении соотношения  $\nu \ll 1/\tau$  происходит полное усреднение спектров. Спектр становится изотропным, определяя «динамический» ян-теллеровский режим. Процесс усреднения занимает некий температурный интервал, в котором наблюдаемые магнитные параметры, и в первую очередь значения компонент  $g$ -фактора, изменяются в соответствии с весовыми множителями бoльцмановского распределения заселенностей потенциальных ям.

С помощью этой модели в работах [2,7] количественно описана температурная зависимость компонент эффективного  $g$ -фактора и параметров

сверхтонкого взаимодействия иона двухвалентной меди, проявляющегося в динамическом эффекте Яна–Теллера. Альтернативная модель динамической вибронной связи использована также для описания зависимостей  $g(T)$  в целом ряде туттоновых солей и других соединений, где в результате эффекта Яна–Теллера при низких температурах реализуются резонансные спектры одиночных центров ромбической симметрии [8].

Следует заметить, что специфическая особенность потенциальной энергии ян-теллеровских комплексов в туттоновых солях такова, что верхняя потенциальная яма расположена существенно выше средней. Поэтому в исследованном температурном интервале наблюдаемые и анализируемые эффекты определяются перераспределением заселенности фактически только двух нижних ям, а зависимость от температуры и динамическое усреднение наблюдаются только для двух компонент  $g$ -фактора и параметра сверхтонкой структуры. При повышении температуры их значения сближаются, и спектр демонстрирует явную тенденцию к аксиальной симметрии.

Спектр ЭПР  $[\text{Cu(en)}2\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4$  во многом подобен спектрам ЭПР туттоновых солей, содержащих медь. Как отмечалось в разд. 3, в них также при увеличении температуры наблюдается плавный переход от ромбической симметрии к аксиальной, при котором изменяются только две компоненты  $g$ -фактора, что свидетельствует о доминирующей роли двух нижних потенциальных ям в динамике центров. Существенным же отличием является появление при низких температурах двух неэквивалентных центров с совпадающими экстремальными направлениями эффективного  $g$ -фактора, но явно отличающимися значениями этого параметра вдоль направления  $b$ , в то время как для остальных направлений  $g$ -факторы совпадают и линия поглощения остается одиночной.

Этот эффект свидетельствует о реализации в системе  $[\text{Cu(en)}2\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4$  фазового перехода при низких температурах. Если в результате этого перехода динамические искажения образовавшихся ян-теллеровских центров  $i$  и  $j$  взаимно не связаны, то в соответствии с многоямной моделью потенциала [2,7] можно ожидать температурную зависимость  $g$ -факторов этих центров следующего вида:

$$g_{xi,j}(T) = g_{xi,j}^0 \frac{K}{K+1} + g_{yi,j}^0 \frac{1}{K+1};$$

$$g_{yi,j}(T) = g_{yi,j}^0 \frac{K}{K+1} + g_{xi,j}^0 \frac{1}{K+1},$$

где  $g_{xi,j}^0$  и  $g_{yi,j}^0$  — значения  $g$ -факторов в соответствующих направлениях для обоих состояний центра при минимальной температуре эксперимента,  $K = n_1/n_2 = \exp(\Delta E/kT)$  — отношение заселенностей потенциальных ям с разностью энергий  $\Delta E$ .

При этом выражение для температурной зависимости  $\Delta g_x(T)$ , определяющей расщепление линии при  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ , принимает вид

$$\Delta g_x(T) = g_{xi}(T) - g_{xj}(T) = \Delta g_x^0 (1 + e^{-\frac{\Delta E}{kT}})^{-1},$$

согласно которому при повышении температуры величина  $\Delta g_x(T)$  должна уменьшиться вдвое. Это не совпадает с наблюдаемой экспериментальной зависимостью, изображенной на рис. 2, где расщепление линии при увеличении температуры уменьшается до нуля. Таким образом, модель изолированных ромбических ян-теллеровских комплексов не согласуется с экспериментом.

Поэтому можно предположить для исследуемой системы  $[\text{Cu(en)}2\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4$  модель двух неэквивалентных октаэдрических комплексов локального окружения иона  $\text{Cu}^{2+}$ , динамические искажения которых взаимно связаны в ячейке. Центры обладают ромбической симметрией спектра с немного отличающимися параметрами  $g_b$  и различной величиной энергии потенциальных ям. Заметим, что centrosymmetric ячейка  $[\text{Cu(en)}2\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4$ , содержащая четыре узла, допускает их попарную неэквивалентность относительно оси второго порядка  $b$ , что согласуется с наблюдаемым спектром.

В этом случае температурная зависимость значений  $g_x$  центров  $i$  и  $j$  приобретает вид

$$g_{xi}(T) = g_{bi}^0 \frac{K}{K+1} + g_{bj}^0 \frac{1}{K+1};$$

$$g_{xj}(T) = g_{bj}^0 \frac{K}{K+1} + g_{bi}^0 \frac{1}{K+1},$$

а температурная зависимость расщепления линии при  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$  соответствует

$$\Delta g_x(T) = \Delta g_x^0 \operatorname{th} \left( -\frac{\Delta E}{2kT} \right),$$

т.е. различие  $g$ -факторов исчезает при увеличении температуры. На рис. 4 представлен график экспериментальной зависимости  $\operatorname{arctg}(\Delta g_x(T)/\Delta g_x^0)$  от обратной температуры. Расположение точек, близкое к прямой линии, согласуется с больцмановским распределением заселенности потенциальных ям. Полученная из этой зависимости величина энергетического расщепления ям  $\Delta E$  состав-

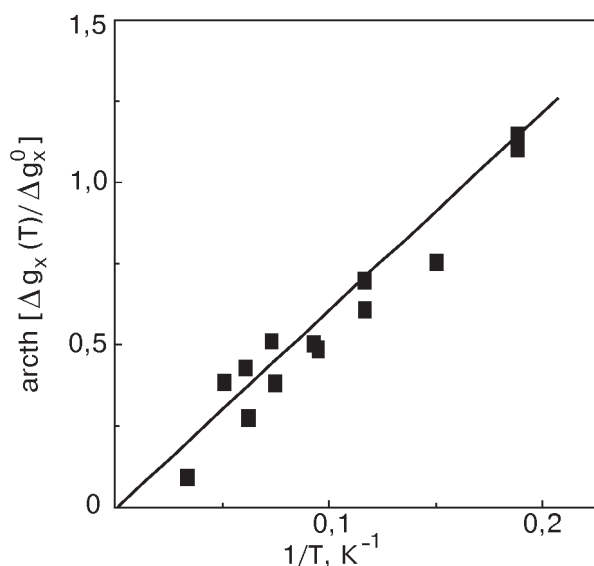


Рис. 4. Зависимость  $\text{arctanh}(\Delta g_x(T)/\Delta g_x^0)$  от  $1/T$ . Прямая линия соответствует величине  $\Delta E = 12,2$  К.

ляет 12,2 К, и в целом модель динамического эффекта Яна–Теллера для связанных центров более точно описывает экспериментальные результаты, полученные для  $[\text{Cu}(\text{en})2\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4$ .

Следует заметить, что в многоямных моделях ян-теллеровских центров уширение резонансной линии при повышении температуры может быть использовано для получения информации о динамике кристаллической решетки и, в частности, для оценки величины потенциального барьера между ямами. Для  $[\text{Cu}(\text{en})2\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4$  такая возможность отсутствует из-за низкотемпературного уширения резонансной линии, отмеченного на рис. 3, которое может свидетельствовать о приближении к точке магнитного упорядочения. Действительно, оценка энергии обменного взаимодействия в системе может быть получена из данных о величине второго момента  $M_2$  и ширины резонансной линии  $\Delta H$ , наблюдаемой в эксперименте, в соответствии с известными выражением [9]:

$$H_e = \frac{2M_2}{\Delta H}.$$

При  $T > 30$  К, когда ширина линии становится температурно-независимой и практически изотропной, эти параметры составляют  $M_2 = 5540 \text{ Э}^2$  и  $\Delta H = 23,7 \text{ Э}$ , что приводит к значению эффективного обменного поля  $H_e = 0,466 \text{ кЭ}$ . Это соответствует температуре магнитного упорядочения кристалла  $T_N = 0,071 \text{ К}$ , которая находится ниже рабочего диапазона температур.

Таким образом, при  $T < 15$  К в системе  $[\text{Cu}(\text{en})2\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4$  реализуется область ближне-

го магнитного порядка, в которой наблюдается критическое уширение резонансной линии, предшествующее точке магнитного фазового перехода в магнитоконцентрированном кристалле.

## 5. Выводы

Результаты исследований при низких температурах спектра ЭПР магнитоконцентрированного соединения  $[\text{Cu}(\text{en})2\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4$  позволяют сделать следующие выводы.

1. Наблюдаемые изменения спектра при  $T < 15$  К, выражающиеся в понижении его симметрии от аксиальной до ромбической и расщеплении резонансной линии в ориентации внешнего поля  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ , можно связать с проявлениями эффекта Яна–Теллера, демонстрирующего переход от динамического к статическому режиму искажений октаэдрических комплексов локального окружения ионов  $\text{Cu}^{2+}$ .

2. Плавное расщепление резонансной линии, наблюдаемое при  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ , является следствием образования двух неэквивалентных ян-теллеровских центров с различающейся потенциальной энергией комплексов, что, в свою очередь, свидетельствует о реализации в системе фазового перехода второго рода при  $T_c = 15$  К.

3. Температурная зависимость ширины резонансной линии при  $T < 15$  К соответствует уширению в критической области, предшествующей установлению дальнего магнитного порядка в кристалле.

В заключение авторы считают своим приятным долгом поблагодарить академика В. В. Еременко за содействие в развитии сотрудничества ФТИНТ НАН Украины и Университета П. И. Шафарика в Кошице (Словакия) в области исследований низкотемпературного магнетизма.

Мы признательны И. С. Брауде за рентгенографическое ориентирование монокристалла и М. И. Кобцу за проведение измерений спектра на высоких частотах.

1. Г. Л. Бир, *ФТТ* **18**, 1627 (1976).
2. В. Silver and D. Getz, *J. Chem. Phys.* **61**, 638 (1974).
3. И. Б. Берсукер, *Электронное строение и свойства координационных соединений*, Химия, Ленинград (1987).
4. К. И. Кугель, Д. И. Хомский, *УФН* **136**, 621 (1982).
5. М. D. Kaplan and B. G. Vekhter, *Cooperative Phenomena in Jahn–Teller Crystals*, Plenum Press, New York (1995).
6. V. Menriques, M. Campos-Vallette, N. Lara, N. Gonzalez Tejada, O. Wittke, G. Diaz, S. Diez,



- R. Muffoz, and L. Kriskovic, *J. Chem. Crystallogr.* **26**, 15 (1996).
7. V. E. Petrashen, Yu. V. Yablokov, and R. L. Davidovich, *Phys. Status Solidi* **B101**, 117 (1980).
8. M. J. Riley, M. A. Hitchman, and A. W. Mohammed, *J. Chem. Phys.* **87**, 3766 (1987).
9. P. W. Anderson and P. R. Weiss, *Rev. Mod. Phys.* **25**, 269 (1953).

Manifestation of Jahn–Teller effect in EPR  
spectrum of metal-organic complex  
[Cu(en)2H<sub>2</sub>O]SO<sub>4</sub>

A. G. Anders, A. I. Kaplienko, O. V. Kravchina,  
V. S. Bondarenko, A. Feher, M. Orendáč,  
A. Orendáčová, M. Kajnakova, and J. Černak

The temperature dependence of the resonance spectrum of single crystal [Cu(en)2H<sub>2</sub>O]SO<sub>4</sub> has been investigated in

the temperature range 2,3–60 K at the frequency ~73 GHz. At  $T > 15$  K the angular dependence of the spectrum is described by the spin-Hamiltonian of axial symmetry. The decrease in the symmetry of the spectrum to the rhombic one and the splitting of the resonance line when the field  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$  is applied were observed at  $T < 15$  K. These effects are discussed within the model of two nonequivalent Jahn–Teller centers with interrelated dynamic distortions in the cell. The behavior of the resonance line at low temperatures is determined by the critical broadening in the short-range magnetic order region.