

# Спектры ЭПР четырехъядерного молекулярного комплекса симметрии $D_{4h}$

А.В. Журавлев

Донецкий физико-технический институт НАН Украины, пр. Науки, 46, г. Киев, 03680, Украина

E-mail: alexander.zhuravlev01@gmail.com

Статья поступила в редакцию 27 апреля 2018 г., опубликована онлайн 26 сентября 2018 г.

Исследованы спектры ЭПР четырехъядерного молекулярного магнетика симметрии  $D_{4h}$  с ферромагнитным взаимодействием ближайших соседей и локальными взаимодействиями: Дзялошинского–Мория (ВДМ), аксиальной и азимутальной анизотропией с учетом симметрии комплекса  $s = 1/2$  ионов. Описана эволюция спектров ЭПР спинового тетрамера в зависимости от величин параметров спин-спиновых взаимодействий. Рассмотрено влияние спинового смешивания на расщепление линий спектра как внутримультиплетных, так и межмультиплетных переходов. Получены простые соотношения, связывающие параметры изотропного обменного взаимодействия, ВДМ и локальной анизотропии с соотношениями частот определенных линий спектра.

Ключевые слова: спиновый тетрамер, мультиплет, анизотропия, спин-спиновое взаимодействие.

## 1. Введение

В работе [1] нами проведены подробные исследования энергетических спектров и состояний  $s = 1/2$  четырехъядерных молекулярных магнетиков (спиновых тетрамеров) симметрии  $D_{4h}$  при наличии взаимодействия Дзялошинского, аксиальной и азимутальной (двухосной) анизотропии в представлении локальных спин-спиновых взаимодействий. Большой интерес представляет сравнение выводов [1] с результатами экспериментальных исследований спиновых  $s = 1/2$  тетрамеров. Одним из методов, позволяющих восстанавливать энергетические спектры и спиновые состояния, являются анализ спектров ЭПР молекулярных комплексов.

Спиновые кластеры, содержащие четыре иона с  $s = 1/2$ , исследованы теоретически [2–6] с использованием теории представлений группы вращений и техники неприводимых тензорных операторов. Построены схемы расщепления уровней энергии и формирования спиновых состояний тетрамеров под влиянием аксиальной и двухосной анизотропии, антисимметричного и альтернированного обменного взаимодействия. Используемые ограничения приближения сильного обмена [2–5] или изучение отдельно взятых мультиплетов [6] не позволили выявить эффекты смешивания спиновых состояний, и смешивания волновых функций состояний разных мульт

типлетов [1]. Влияние спин-спиновых взаимодействий на энергию уровней со спиновым смешиванием, при правильном описании остальных уровней, либо проигнорировано [6], либо описано некорректно [2–5].

К настоящему времени синтезировано и экспериментально исследовано большое количество комплексных металлоорганических соединений — тетрамеров меди,  $\text{Cu}(\text{II})_4$ , [7–15]. К сожалению, только небольшое число из них имеют ядро в форме правильного квадрата или близкую к ней [8–12, 14], что позволяет провести сравнение экспериментальных данных с теоретическими результатами [1–6].

Четырехъядерный комплекс  $\{[\text{Cu}(\mu\text{-L}^4)(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)\}_4$  (1) ( $\text{HL}^1$  — 4-аминомасляная кислота) [8] с ядром, искажения которого находятся на линии  $D_{4h}-T_d$ , ближе к  $D_{4h}$ , имеет одну практически изотропную линию 3-см порошкового ЭПР без особенностей на ней, с фактором спектроскопического расщепления  $g = 2,12$ . Аналогичный спектр с  $g = 2,11$  получен для соединений  $[\text{Cu}_4(\text{PyPzOAP})_4](\text{NO}_3)_4$  (2),  $[\text{Cu}_4(\text{PzOAP})_4](\text{ClO}_4)_4$  (3), (на основе бидентантных лигандов пиразола (PzOAP) с ядром  $\text{Cu}(\text{II})_4$  в форме квадрата [9]. Радикал нитронил нитроксида ( $\text{HLnit}$ ) и амидиноксид (L2) формируют вытянутый тетраэдр с четырьмя ионами  $\text{Cu}(\text{II})$  (4) в углах квадрата и строго перпендикулярными орбиталями  $d_{x^2-y^2}$  [10]. Наблюдаемый в 8-мм диапазоне спектр соответствует  $g \cong 2,13$  при сложной форме линии. Ком-

плекс четырех лигандов бис(бипиридил)пиримидина с несколькими дополнительными радикалами и четырех ионов  $\text{Cu(II)}$ , образующих почти идеальный квадрат для метилового и  $\text{H}$ -радикала (**5**), показывает в 8-мм диапазоне орторомбический спектр ( $g_x = 2,209$ ,  $g_y = 2,180$  и  $g_z = 2,014$ ) с линией сложной формы [11]. Обнаружена слабая линия ЭПР сложной формы с удвоенным фактором спектроскопического расщепления [11]. В 3-см диапазоне для этих соединений наблюдается одна линия ЭПР без особенностей, что позволяет предположить отсутствие достаточного разрешения на данных частотах, возможно, как и в других соединениях с «изотропным» спектром [8,9].

В данной работе проведено исследование спектров ЭПР  $s = 1/2$  спинового тетрамера симметрии  $D_{4h}$  (СТ- $D_{4h}$ ) в переменных локальных обменных и обменно-релятивистских спин-спиновых взаимодействиях. Для СТ- $D_{4h}$  вследствие его высокой симметрии сохраняется лишь 4 члена локально-анизотропного гамильтониана [16] не выше второго порядка по спину: изотропный обмен, взаимодействие Дзялошинско-Мория (ВДМ), аксиальная и локальная азимутальная (двухосная) составляющие магнитной анизотропии. Спектры ЭПР исследованы для ориентации радиочастотного магнитного поля вдоль связи первой пары ионов комплекса.

## 2. Спиновый гамильтониан в компонентах локальных взаимодействий с учетом симметричных ограничений

Гамильтонианы СТ- $D_{4h}$  и в представлении лабораторной или молекулярной системы координат (МСК), и в представлении локальных систем (ЛСК) выглядят аналогично:

$$\hat{H} = \sum_i \hat{H}_i = \hat{H}_{is} + \hat{H}_{ax} + \hat{H}_{az} + \hat{H}_{as} + \hat{H}_Z, \quad (1)$$

где все  $\hat{H}_i$  ( $i$  — индекс вида взаимодействия) соответствуют по порядку изотропному спин-спиновому взаимодействию, аксиальной и двухосной (ромбической или азимутальной) анизотропии, антисимметричному обменному и зеемановскому взаимодействиям. В первом случае подразумевается, что члены (1) выписаны в МСК, во втором — ЛСК. В локально-анизотропном гамильтониане все  $\hat{H}_i$  описывают локальные взаимодействия, зависящие от ориентации локальных осей  $\tilde{\mathbf{x}}_i^{(k)}$ ,  $\tilde{\mathbf{y}}_i^{(k)}$  и  $\tilde{\mathbf{z}}_i^{(k)}$  ( $k = 1-4$ ) каждой из связей тетрамера. Приведение гамильтониана в представлении ЛСК к представлению МСК, согласно [16], через углы Эйлера с учетом симметрии комплекса дает ограничения на параметры локальных взаимодействий и значения углов Эйлера. Для СТ- $D_{4h}$  преобразованный к МСК (1) имеет вид [16]

$$\hat{H}_{is} = \sum_{k=1}^4 \left( \tilde{J}_0 \hat{\mathbf{s}}^{(k)} \hat{\mathbf{s}}^{(k+1)} + \Lambda_{ax} \hat{\mathbf{s}}_z^{(k)} \hat{\mathbf{s}}_z^{(k+1)} + (-1)^{(k+1)} \Lambda_{az} \left( \hat{\mathbf{s}}_x^{(k)} \hat{\mathbf{s}}_x^{(k+1)} - \hat{\mathbf{s}}_y^{(k)} \hat{\mathbf{s}}_y^{(k+1)} \right) + \left( \hat{\mathbf{s}}^{(k)} \times \hat{\mathbf{s}}^{(k+1)} \right) \cdot d_z \mathbf{z} + \mu_B \mathbf{B} \hat{\mathbf{s}}^{(k)} \right), \quad (2)$$

где суммирование выполняется по связям ближайших соседей  $k$ ,  $\hat{\mathbf{s}}^{(k)}$  — спиновые операторы,  $\hat{\mathbf{s}}^{(k)} = \hat{s}_x^{(k)} \mathbf{x} + \hat{s}_y^{(k)} \mathbf{y} + \hat{s}_z^{(k)} \mathbf{z}$ ,  $x, y, z$  — единичные векторы МСК ( $\mathbf{z}$  перпендикулярна плоскости СТ- $D_{4h}$ ,  $\mathbf{x}$  направлена вдоль связи  $\hat{\mathbf{s}}^{(1)} - \hat{\mathbf{s}}^{(2)}$ ). Константы в (2) являются компонентами тензора локальных взаимодействий и описывают:  $\tilde{J}_0$  — изотропное взаимодействие,  $\Lambda_{ax}$  и  $\Lambda_{az}$  — аксиальную и азимутальную (двухосную) анизотропию, а также взаимодействие с магнитным полем  $\mathbf{B}$ ,  $\mu_B$  — магнетон Бора. Антисимметричный обмен представлен взаимодействием Дзялошинско-Мория, имеющим только одну компоненту с неизменным знаком константы ВДМ ( $d_z$ ).

В СТ- $D_{4h}$  ориентация всех  $\tilde{\mathbf{z}}_i^{(k)}$  одинакова, соответственно, локальные аксиальная анизотропия и ВДМ, зависящие в данном случае только от  $\tilde{\mathbf{z}}_i^{(k)}$ , одинаковы для всех пар ионов тетрамера. Переменной, действительно имеющей локальный характер в СТ- $D_{4h}$ , является только угол ориентации осей  $\tilde{\mathbf{x}}_i^{(k)}$  локальной азимутальной анизотропии, направленных вдоль диагоналей квадрата при неизменной величине  $\Lambda_{az}$  [1,16]. Далее в работе параметры (2),  $\Lambda_{ax}$ ,  $\Lambda_{az}$  и  $d_z$  нормируются на константу изотропного обменного взаимодей-

ствия ближайших соседей  $\tilde{J}_0$ , т.е. результаты работы приводятся в безразмерных «энергетических» единицах. Энергетические спектры СТ- $D_{4h}$ , как и спиновые состояния, подробно исследованы ранее [1] и в данной работе приводятся лишь схематически, по необходимости анализа спектров поглощения.

## 3. Частотозависимые спектры тетрамера с аксиальной и локальной азимутальной анизотропией

$$(\Lambda_{ax} \neq 0, \Lambda_{az} \neq 0, d_z = 0, B = 0)$$

В ферромагнитном спиновом тетрамере ( $\tilde{J}_0 < 0$ ) с изотропным спин-спиновым взаимодействием (ИССВ) энергетический спектр представлен уровнями с энергией (и кратностью вырождения, в скобках):

$$E_{\tilde{S}=2} = -1(5), \quad E_{\tilde{S}=1}^{(1,2)} = 0(6), \quad E_{\tilde{S}=1}^{(3)} = 1(3),$$

$$E_{\tilde{S}=0}^{(1)} = 0(1), \quad E_{\tilde{S}=0}^{(2)} = 2(1) \quad (3)$$

в обозначениях мультиплетов ИССВ.

Локальная азимутальная анизотропия смешивает состояния  $|0\rangle$  и  $|2\rangle$  на уровнях  $E_1$  и  $E_7$  (рис. 1 (б)), их

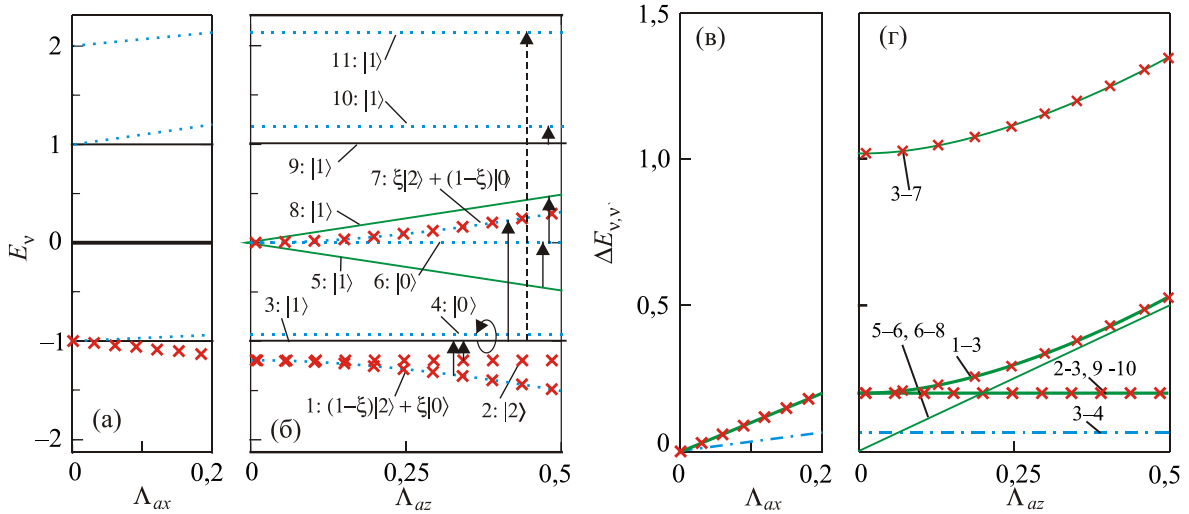


Рис. 1. (Онлайн в цвете) Энергетический спектр СТ- $D_{4h}$  (а), (б) и спектр ЭПР (в), (г) в зависимости: (а), (в) от аксиальной анизотропии, (б), (г) от локальной азимутальной анизотропии при  $\Lambda_{ax} = 0,2$ . Обозначены на энергетических спектрах: пунктиром (голубым онлайн) состояния  $|0\rangle$ , сплошными линиями (зелеными онлайн) — состояния  $|1\rangle$ , (x) (красными онлайн) — состояния  $|2\rangle$ , полностью или частично заполняющие уровень. Пунктирная стрелка — ненаблюдаемый переход. На спектрах ЭПР обозначены: значками (x) (красными) — переходы с участием уровней с состояниями  $|2\rangle$ , штрихпунктиром (голубым) — переходы  $|0\rangle \leftrightarrow |1\rangle$ , жирным — линии низкотемпературного спектра.

усредненные магнитные квантовые числа  $\langle M \rangle$  становятся нецелочисленными (подробности см. [1]), при этом обозначения (3) становятся некорректными. Смешанные спиновые состояния в этом случае будем обозначать  $M < 2$  и  $M > 0$ .

Спектр ЭПР аксиально-анизотропного СТ- $D_{4h}$  в нулевом магнитном поле представлен только внутримultipлетными переходами:  $E_{\tilde{S}=2,M=2} \leftrightarrow E_{\tilde{S}=2,M=1}$  и  $E_{\tilde{S}=1,M=1}^{(3)} \leftrightarrow E_{\tilde{S}=1,M=0}^{(3)}$ , совпадающими по частоте, а также  $E_{\tilde{S}=2,M=2} \leftrightarrow E_{\tilde{S}=2,M=1}$  (в обозначениях по номерам уровней рис. 1(б): « $2 \leftrightarrow 3$ », « $9 \leftrightarrow 10$ » и « $3 \leftrightarrow 4$ » соответственно). Частота верхней линии (« $2 \leftrightarrow 3$ » и « $9 \leftrightarrow 10$ » в «энергетических» единицах строго равна  $\Lambda_{ax}$ .

Азимутальная анизотропия, появляющаяся в дополнение к аксиальной ( $\Lambda_{ax} \neq 0$ ,  $\Lambda_{az} \neq 0$ ,  $d_z = 0$ ), вызывает отделение уровней со спин-смешанными состояниями:  $E_{\tilde{S}=2,M<2}$  от  $E_{\tilde{S}=2,M=2}$  ( $E_1$  от  $E_2$ ) и  $E_{\tilde{S}=0,M>0}^{(1)}$  от  $E_{\tilde{S}=1,M=0}^{(1,2)}$  ( $E_7$  от  $E_6$ ). На рис. 1(б) они отмечены крестиками  $|2\rangle$ , наложенными на пунктирную линию  $|0\rangle$ . Первое расщепление приводит к появлению линии ЭПР  $E_{\tilde{S}=2,M<2} \leftrightarrow E_{\tilde{S}=2,M=1}$  (« $1 \leftrightarrow 3$ ») с нелинейной зависимостью от  $\Lambda_{az}$  (рис. 1(г). Второе — к возникновению межmultipлетного перехода  $E_{\tilde{S}=2,M=1} \leftrightarrow E_{\tilde{S}=0,M>0}^{(1)}$  (« $3 \leftrightarrow 7$ ») с вероятностью, стремящейся к нулю при  $\Lambda_{az} \rightarrow 0$  и растущей линейно вплоть до  $\cong 0,1$  при

$\Lambda_{az} = 0,5$ . Примечательно, что экспериментально азимутальную анизотропию можно определить не только по положению, как для  $E_{\tilde{S}=2,M<2} \leftrightarrow E_{\tilde{S}=2,M=1}$  (« $1 \leftrightarrow 3$ »), но и по интенсивности линии  $E_{\tilde{S}=2,M=1} \leftrightarrow E_{\tilde{S}=0,M>0}^{(1)}$  (« $3 \leftrightarrow 7$ »). Частоты переходов  $E_{\tilde{S}=1,M=1}^{(1,2)} \leftrightarrow E_{\tilde{S}=1,M=0}^{(1,2)}$  (« $5 \leftrightarrow 6$ » и « $6 \leftrightarrow 8$ ») линейно зависят от  $\Lambda_{az}$  при довольно значительной интенсивности. Появляется также крайне слабая, ненаблюдаемая линия  $E_{\tilde{S}=2,M=1} \leftrightarrow E_{\tilde{S}=0}^{(2)}$  (« $3 \leftrightarrow 11$ ») с  $\Delta E_{3,11}(\Lambda_{ax} = 0,2) = 3,156$  и вероятностью перехода  $P_{3,11}(\Lambda_{ax} = 0,2) \cong 1,4 \cdot 10^{-4}$  (не показана на рис. 1), растущей с увеличением  $\Lambda_{ax}$ .

В спектрах поглощения при очень низких температурах наблюдаемыми окажутся либо линии « $1 \leftrightarrow 3$ » и « $2 \leftrightarrow 3$ », если  $\Lambda_{az}$  мало, либо только « $1 \leftrightarrow 3$ » в противном случае. При повышении температуры, в области  $kT \approx \Lambda_{ax}$  появятся « $3 \leftrightarrow 4$ » и « $3 \leftrightarrow 7$ ». Следует учитывать малую разность заселенности уровней перехода « $3 \leftrightarrow 4$ », из-за чего ожидается слабая интенсивность соответствующей линии.

#### 4. Частотозависимые спектры тетрамера с взаимодействием Дзялошинского

$$(\Lambda_{ax} \neq 0, \Lambda_{az} = 0, d_z \neq 0, B = 0)$$

Взаимодействие Дзялошинского не влияет на основное состояние СТ- $D_{4h}$  как в случае  $\tilde{J}_0 < 0$ , так и

$\tilde{J}_0 > 0$  [6]. ВДМ расщепляет уровень  $E_{\tilde{S}=1}^{(1,2)}$  на состояния с различным  $M$  ( $E_4, E_6$  и  $E_7$ ), и кроме того, выделяется  $E_{\tilde{S}=0, M>0}^{(1)}$  ( $E_5$ ) — рис. 2(а). Уровень  $E_{\tilde{S}=1, M=0}^{(3)}$  ( $E_9$ ), отщепляемый аксиальной анизотропией от  $E_{\tilde{S}=1}^{(3)}$  ( $E_8$ ), дополнительно смещается ВДМ.

В спектре ЭПР СТ- $D_{4h}$  с аксиальной анизотропией и ВДМ ( $\Lambda_{ax} \neq 0, d_z \neq 0, \Lambda_{az} = 0$ , рис. 2(б)) в нулевом магнитном поле переход  $E_{\tilde{S}=1, M=1}^{(3)} \leftrightarrow E_{\tilde{S}=1, M=0}^{(3)}$  («8 ↔ 9») совпадает с переходом «1 ↔ 3» случая  $\Lambda_{ax} \neq 0, \Lambda_{az} \neq 0, d_z = 0$  (рис. 1(г)). Тем не менее он является переходом между другими, высоколежащими уровнями из-за чего в низкотемпературном спектре отсутствует. Линии «4 ↔ 6» («6 ↔ 7») и «8 ↔ 9» переходов  $E_{\tilde{S}=1, M=0}^{(1,2)} \leftrightarrow E_{\tilde{S}=1, M=1}^{(1,2)}$  не пересекаются. Все остальные линии спектра относятся к переходам между теми же уровнями, что и в случае  $\Lambda_{ax} \neq 0, \Lambda_{az} \neq 0, d_z = 0$ , с учетом изменения нумерации уровней. Рассуждения предыдущего раздела относительно спектра при конечных температурах для них сохраняются.

### 5. Частотно-зависимые спектры тетрамера с ВДМ, аксиальной и локальной азимутальной анизотропией

$$(\Lambda_{ax} \neq 0, \Lambda_{az} \neq 0, d_z \neq 0, B = 0)$$

Рассмотрим случай воздействия всех трех спиновых взаимодействий СТ- $D_{4h}$  на энергетический спектр при изменяющейся величине  $d_z$  и фиксированных  $\Lambda_{ax} = 0,2, \Lambda_{az} = 0,5$  (рис. 3). Тогда зависимости рис. 3 является продолжением рис. 1. ВДМ дополнительно расщепляет уровни  $E_{\tilde{S}=1, M=1}^{(1,2)}$  (рис. 3(а)), образованные

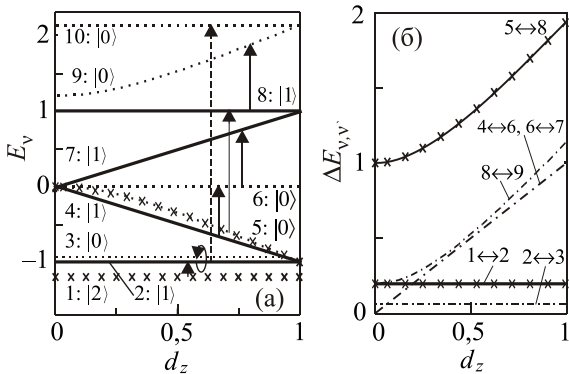


Рис. 2. Энергетический спектр (а) и спектр ЭПР (б) СТ- $D_{4h}$  в зависимости от константы взаимодействия Дзялошинского–Мория. Номера уровней энергии указаны цифрами у линий, спиновые состояния — полуугловыми скобками. Обозначения на рисунке соответствуют рис. 1.

азимутальной анизотропией из  $E_{\tilde{S}=1}^{(1,2)}$  ИССВ (рис. 1(б)).

Переходы  $E_{\tilde{S}=1, M=0}^{(1,2)} \leftrightarrow E_{\tilde{S}=1, M=1}^{(1,2)}$  в тетрамере с  $\Lambda_{az} = 0$ , дающие линии «5 ↔ 6» и «6 ↔ 8») (рис. 1(г)), расщепляется ВДМ на 2 линии, нижнюю «7 ↔ 6», «7 ↔ 9» и верхнюю «7 ↔ 5», «7 ↔ 10». Остальные линии СТ- $D_{4h}$  с  $\Lambda_{az} = 0$  переходят в спектр с  $\Lambda_{az} \neq 0$  без принципиальных изменений («2 ↔ 3», «3 ↔ 4», «8 ↔ 11», «11 ↔ 12», рис. 3).

Довольно интенсивная линия  $E_{\tilde{S}=2, M=2} \leftrightarrow E_{\tilde{S}=2, M=1}$  («2 ↔ 3») связана только с азимутальной анизотропией (см. рис. 1),  $\Delta E_{2,3} = \Lambda_{az}$ . А вот переход  $E_{\tilde{S}=2, M=1} \leftrightarrow E_{\tilde{S}=0}^{(1)}$  «3 ↔ 8» с вероятностью  $P_{2,3} \sim 0,1$  не наблюдается в системе с  $\Lambda_{ax} \neq 0, \Lambda_{az} = 0, d_z \neq 0$  (рис. 2). В отличие от тетрамера с  $\Lambda_{ax} \neq 0, \Lambda_{az} \neq 0, d_z = 0$  соответствующий переход («3 ↔ 7») имеет монотонно возрастающую, а не падающую зависимость от  $\Lambda_{az}$ . Кроме того, существует 3 ненаблюдаемых линии (на рис. 3 не показаны):  $\Delta E_{1,11} = 2,562$  ( $P_{1,11} \cong 7 \cdot 10^{-3}$ ),  $\Delta E_{3,12} = 2,2-2,562$  ( $P_{3,12} \cong 7 \cdot 10^{-3}$ ) и  $\Delta E_{3,13} = 3,136$  ( $P_{3,13} \cong 1,4 \cdot 10^{-4}$ ).

Низкотемпературный спектр представлен одной линией, «1 ↔ 3». С повышением температуры вначале возникает резонанс «2 ↔ 3», а затем, в области  $kT \approx \Lambda_{ax}$ , «3 ↔ 8» и «низкочастотный» «3 ↔ 4». Отметим, что в антиферромагнитном тетрамере ( $J_0 > 0$ ) как при  $\Lambda_{ax} \neq 0, \Lambda_{az} \neq 0, d_z \neq 0$ , так и в частных случаях основное состояние является «немым», и до температур  $kT \approx J_0$  спектр ЭПР не наблюдается.

### 6. Полевые зависимости спектров тетрамера с ВДМ, аксиальной и локальной азимутальной анизотропией

$$(\Lambda_{ax} \neq 0, \Lambda_{az} \neq 0, d_z \neq 0, B \neq 0)$$

Расщепление уровней спектра в магнитном поле, ориентированном вдоль оси  $z$  МСК, показано на рис. 3(б), (г), как продолжение спектров рис. 3(а), (в) для  $B = 0, d_z = 0,2$ . Всего 2 уровня энергии  $E_{\tilde{S}=1, M=1}^{(1,2)}$  расщепляются магнитным полем:  $E_3$  и  $E_{11}$  (рис. 3(б)). Дублет  $E_{\tilde{S}=1, M=0}^{(1,2)}$  ( $E_7$ ) не расщепляется и не смещается, а остальные уровни и при  $B = 0$  расщеплены до синглетов.  $E_{\tilde{S}=2, M=2}$  и  $E_{\tilde{S}=2, M<2}$  ( $E_1$  и  $E_2$ ) испытывают сильное разнонаправленное смещение с нелинейной зависимостью от  $B_z$ . Усредненное значение  $\langle M \rangle$  для  $E_{\tilde{S}=2, M<2}$ , уменьшенное азимутальной анизотропией ( $|1\rangle$ ), стремится к значению  $\langle M \rangle = 2$  с ростом магнитного поля, поэтому наклон зависимостей  $E_1(B_z)$  и  $E_2(B_z)$  приближается



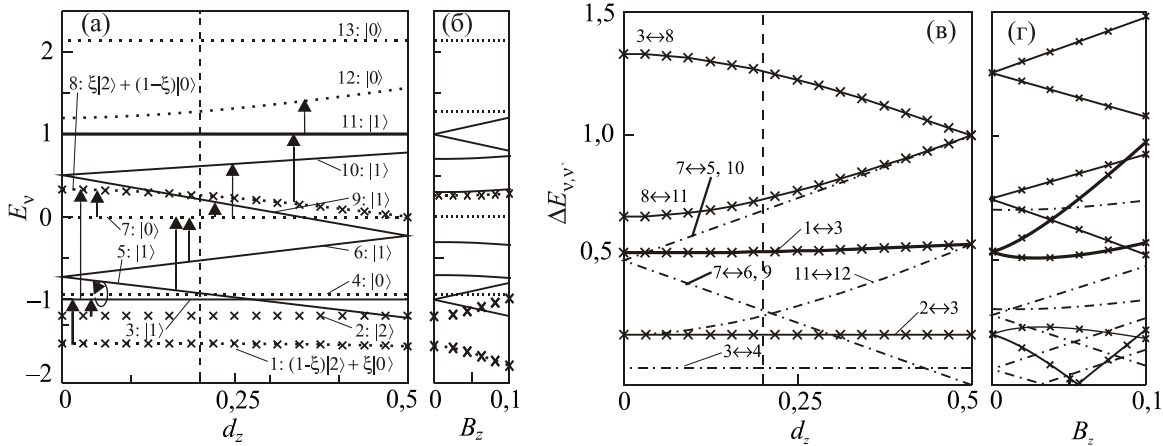


Рис. 3. Энергетический спектр (а), (б) и спектр ЭПР (в), (г) СТ- $D_{4h}$  при  $\Lambda_{ax} \neq 0$ ,  $\Lambda_{az} \neq 0$ ,  $d_z \neq 0$ . Магнитное поле  $B_z = 0$  (а), (в) и  $B_z \neq 0$  при  $d_z = 0,2$  (отмечено вертикальными штриховыми линиями) (б), (г). Номера уровней энергии указаны цифрами у линий, спиновые состояния — полуугловыми скобками. Обозначения уровней и переходов соответствуют рис. 1, ненаблюдаемые переходы не показаны.

к свойственному  $E_{\tilde{S}=2, M=2}$ . Сдвиги остальных уровней, кроме  $E_{12}$  и  $E_{13}$ , не реагирующих на магнитное поле невелики и слабо нелинейны.

$B_z$ -компонента магнитного поля расщепляет 6 линий спектра ЭПР тетрамера с  $\Lambda_{ax} \neq 0$ ,  $\Lambda_{az} \neq 0$ ,  $d_z \neq 0$  (рис. 3(г)), определяющихся переходами с уровнями (на уровне)  $E_3(B_z = 0)$  и  $E_{11}(B_z = 0)$ . Расщепляются все переходы с участием состояний  $|2\rangle$  (линии с крестиками на рис. 3(в), (г)), а также переходы  $\langle 3 \leftrightarrow 4 \rangle$  и  $\langle 11 \leftrightarrow 12 \rangle$ . Всего в спектре имеется 14 линий, ветвь нулевой частоты отсутствует.

Единственная линия  $\langle 1 \leftrightarrow 3 \rangle$  низкотемпературного спектра при  $B_z = 0$  расщеплена магнитным полем на 2. При повышении температуры переходы  $\langle 2 \leftrightarrow 3 \rangle$  и далее  $\langle 3 \leftrightarrow 4 \rangle$ ,  $\langle 3 \leftrightarrow 8 \rangle$  дают также по 2 линии ЭПР. Но в магнитном поле область температур проявления переходов  $\langle 2 \leftrightarrow 3 \rangle$ ,  $\langle 3 \leftrightarrow 8 \rangle$ ,  $\langle 3 \leftrightarrow 4 \rangle$  смещается:  $kT \cong \Lambda_{ax} + \mu_B B_z$ . Последнее происходит из-за смещения вниз поэм основного состояния ферромагнитного СТ- $D_{4h}$   $E_{\tilde{S}=2M<2}$ . Уровни  $E_{\tilde{S}=1, M=1}^{(1,2)}$ , довольно далеко разнесенные ВДМ от  $E = 0$ , дополнительно смещаются магнитным полем. В результате совпадающие по частоте  $\langle 7 \leftrightarrow 5 \rangle$  и  $\langle 7 \leftrightarrow 10 \rangle$ , а также  $\langle 7 \leftrightarrow 6 \rangle$  и  $\langle 7 \leftrightarrow 9 \rangle$  могут иметь очень разные интервалы температур, при которых они наблюдаемы.

### 7. Заключение

Поскольку все особенности частных случаев отражаются в спектрах ЭПР тетрамера с  $\Lambda_{ax} \neq 0$ ,  $\Lambda_{az} \neq 0$ ,  $d_z \neq 0$ , ограничимся обсуждением именно данной системы (рис. 3).

Наиболее интересной особенностью спектра является точное соответствие частоты умеренно низкотем-

пературного ( $kT \approx \Lambda_{az}^2$ ) перехода  $\langle 2 \leftrightarrow 3 \rangle$  и аксиальной анизотропии (в «энергетических» единицах):

$$\Lambda_{ax} = \Delta E_{2,3}. \quad (4)$$

Следующее характерное свойство спектра позволяет по линиям переходов  $\langle 7 \leftrightarrow 6, 9 \rangle$  и  $\langle 7 \leftrightarrow 5, 10 \rangle$  вычислить параметры  $\Lambda_{az}$  и  $d_z$ :

$$\Lambda_{az} = (\Delta E_{7,5} + \Delta E_{7,6})/2, \quad d_z = (\Delta E_{7,5} - \Delta E_{7,6})/2. \quad (5)$$

Переход  $\langle 3 \leftrightarrow 8 \rangle$ , наблюдаемый при температурах выше  $kT \approx \Lambda_{ax} + \Lambda_{az}^2$ , и высокотемпературный  $\langle 8 \leftrightarrow 11 \rangle$  позволяют найти величину параметра ИССВ:

$$J_0 = (\Delta E_{3,8} + \Delta E_{8,11})/2, \quad (6)$$

Таким образом, без сложных вычислений, симуляции и подгонки спектров оказывается возможным определить основные параметры спинового тетрамера симметрии  $D_{4h}$ . Кроме того, для анализа экспериментальных спектров можно использовать аналитические выражения для уровней со спин-смешанными состояниями ([1]) и остальных уровней ([2–6]). Например, разность частот  $\Delta E_{2,3} - \Delta E_{3,4}$  однозначно определяется величиной  $\Lambda_{az}$ , но зависимость нелинейна, что предполагает использование формул [1].

Приведенные соотношения справедливы в рамках ограничений данной работы. Влияние анизотропии  $g$ -фактора и членов гамильтониана 4-го порядка по спину может существенно исказить описанную выше картину спектра СТ- $D_{4h}$ , что особенно критично при интерпретации порошковых спектров. Тем не менее исследования ЭПР на монокристаллах в магнитном поле различной ориентации позволили бы вычленивать подобные факторы.

Экспериментальные исследования ЭПР молекулярных комплексов  $Cu(II)_4$  симметрии  $D_{4h}$  или близкой к

ней, приведенные во Введении, позволяют сделать ряд выводов о спин-спиновых взаимодействиях в магнитных молекулярных комплексах. В исследованиях на порошках соединений **1**, **2**, **3** и **4** [8–10] обнаружена одна практически изотропная линия, в **1**, **2**, **3** (3-см ЭПР) — простой формы, в **4** (8-мм диапазон, [10]) — сложной. В дополнительных исследованиях показано, что орбитали  $d_{x^2-y^2}$  всех ионов Cu(II) 4 строго перпендикулярны плоскости комплекса, что предполагает необходимость учета локальной анизотропии. А вот 8-мм ЭПР **5** показывает в 8-мм диапазоне орторомбический спектр с линией сложной формы, а также линию с удвоенным  $g$ -фактором [11]. При этом 3-см ЭПР показывает одну линию ЭПР без особенностей, что позволяет авторам сделать заключение о неэффективности 3-см ЭПР в молекулярных магнетиках. Последнее, вероятно, справедливо и для исследований **1**, **2**, **3**, **4**.

Формальное прочтение спектров **1**, **2**, **3** подводят к выводу о сугубо изотропном спектре данных комплексов (в пределе  $\Lambda_{ax} \rightarrow 0$ , рис. 1 (в) остается только линия изотропного спектра). Спектр **4** может указывать на некоторые дополнительные, очень слабые взаимодействия, порядок величины которых соответствует расстоянию между компонентами спектра, т.е.  $\approx 10^{-3} \cdot J_0$  и меньше. Какие спин-спиновые взаимодействия ответственны за сложную структуру линии ЭПР **4**? Это невозможно установить без дополнительных исследований, в частности, в высокочастотной области, вплоть до  $1,5 J_0$ . То же самое относится и к ЭПР соединений **1**, **2**, **3**.

Интерпретация спектров **5** позволяет соотнести 2 линии с влиянием аксиальной анизотропии — рис. 1(в). Следует отметить, что даже аксиально-анизотропный спектр во внешнем поле предполагает 4 линии, обнаружение которых требует подробного исследования частотно-полевой зависимости спектра монокристаллов в магнитном поле, параллельном оси  $z$  комплексов. При отличии параметров  $\Lambda_{ax}$ ,  $\Lambda_{az}$ , и  $d_z$  в несколько раз (а они могут отличаться и на порядки) линии, связанные с сильным взаимодействием, располагаются, в основном, на гораздо более высоких частотах (в диапазонах выше 8-мм) — рис. 3(г). А то, что отдельные, более слабые линии спектра могут быть не обнаружены, говорит сравнение 3-см и 8-мм спектров состава **5** [11].

Следует отметить, что данные [8–11] получены в исследованиях вновь синтезированных молекулярных комплексов, в которых основное внимание уделяется синтезу соединений, их основным химическим свойствам и структуре молекул. Измерения ЭПР выполнены не более чем в рамках стандартных исследований, характерных для таких работ. В целях вычленения основных составляющих спин-спиновых взаимодействий, в том числе локальных, необходимы более подробные исследования частотно-полевых зависимостей спектров ЭПР монокристаллов спиновых тетрамеров Cu(II) в широком диапазоне частот и полей.

1. А.В. Журавлев, *ФНТ*, **41**, 244 (2015) [*Low Temp. Phys.* **41**, 186 (2015)].
2. M. Mackowiak and M. Kurzynski, *Phys. Status Solidi B* **51**, 841 (1972).
3. M. Kurzynski, *Phys. Status Solidi B* **55**, 755 (1973).
4. M. Kurzynski and L. Kowalewski, *Phys. Status Solidi B* **68**, 97 (1975).
5. M.I. Belinskii and B.Ya. Kuyavskaya, *Fiz. Tverd. Tela* **18**, 1822 (1976).
6. О.В. Кравчина, А.И. Каплиенко, А.Г. Андерс, Д.А. Червинский, Ю.Г. Пашкевич, А. Orendachova, and M. Kajnakova, *ФНТ* **33**, 1298 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 987 (2007)].
7. J. Stankowsky and M. Mackowiak, *Phys. Status Solidi B* **51**, 449 (1972).
8. E. Colacio, M. Ghazi, R. Kivekäs, and J. M. Moreno, *Inorg. Chem.* **39**, 2882 (2000).
9. T.N. Mandal, S. Roy, S. Konar, A. Jana, S. Ray, K. Das, R. Saha, M.S. El Fallah, R. J. Butcher, S. Chatterjee, and S. Kumar Ka, *Dalton Trans.* **40**, 11866 (2011).
10. K.V. Shuvaev, S. Sproules, J.M. Rautiainen, E.J.L. McInnes, D. Collison, C.E. Ansona, and A.K. Powell, *Dalton Trans.* **42**, 2371 (2013).
11. W. Bietsch, A. Mirea, T. Kamleiter, M. Weiss, U.S. Schubert, C.H. Weidl, C. Eschbaumer, I. Ovchinnikov, and N. Domracheva, *Mol. Phys.* **100**, 1957 (2002).
12. Y. Singh, R.N. Patel, Y.P. Singh, A.K. Patel, N. Patel, R. Singh, R.J. Butcher, J.P. Jasinsk, E. Colacio, and M.A. Palacios, *Dalton Trans.* **46**, 11860 (2017).
13. N. Karabocek, A. Kucukdumlu, E. Senses, S. Karabocek, and R. Ozcimder, *R. Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano-Met. Chem.* **41**, 1095 (2011).
14. M.A. El-Sayed, H.A. Elwakeil, A.H. Abdel Salam, and H.A. Elbadawy, *Open J. Inorganic Chemistry* **6**, 66 (2016).
15. M.S. Ray, A. Ghosh, A. Das, M.G.B. Drew, J. Ribas-Ariño, J. Novoa, and J. Ribas, *Chem. Commun.* 1102 (2004).
16. R.A. Klemm and D.V. Efremov, *Phys. Rev. B* **77**, 184410 (2008).

## Спектри ЕПР чотирьохъядерного молекулярного комплексу симетрії $D_{4h}$

О.В. Журавльов

Досліджено спектри ЕПР чотирьохъядерного молекулярного магнетика симетрії  $D_{4h}$  з феромагнітною взаємодією найближчих сусідів та локальними взаємодіями: Дзялошінського-Морія (ВДМ), аксіальної та азимутальної анізотропії з урахуванням симетрії комплексу  $s = 1/2$  іонів. Описана еволюція спектрів ЕПР спінового тетрамера в залежності від величин параметрів спин-спинових взаємодій. Розглянуто вплив спінового змішування на розщеплення ліній спектра як внутрі-

мультиплетних, так і міжмультиплетних переходів між рівнями тетрамера. Отримано прості співвідношення, що зв'язують параметри ізотропної обмінної взаємодії, ВДМ та локальної анізотропії із співвідношеннями частот певних ліній спектра.

Ключові слова: спіновий тетрамер, мультиплет, анізотропія, спин-спінова взаємодія.

### EPR spectra of $D_{4h}$ symmetry four-nuclear molecular complex

A.V. Zhuravlev

EPR spectra of spin  $s=1/2$  four-nuclear single molecular magnet of  $D_{4h}$  symmetry were studied for the nearest neighbors isotropic ferromagnetic exchange and Dzyaloshinskii-Moria interac-

tion as well as axial and local azimuthal anisotropy. Dependence of EPR spectra on Hamiltonian parameters of a spin tetramer is described. Influence of spin mixing on the splitting of spectral lines was considered for inter-multiplet and intra-multiplet transitions. This study resulted in obtaining simple relations between resonance frequencies of particular spectral lines and parameters of local Hamiltonian.

Keyword: spin tetramer, multiplet, anisotropy, spin-spin interaction.