

## Низкотемпературный спектр ЭПР в порошковом образце $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})_2\text{SO}_4$

О.В. Кравчина, А.И. Каплиенко

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

М. Kajnakova

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

Статья поступила в редакцию 19 апреля 2004 г., после переработки 11 мая 2004 г.

В интервале температур 2–30 К исследован спектр порошкового образца металлоорганического комплекса  $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})_2\text{SO}_4$ . Установлено, что основным орбитальным уровнем иона  $\text{Cu}^{2+}$  в этом соединении является дублет Крамерса  $|x^2 - y^2\rangle$ . Получены температурные зависимости компонент эффективного  $g$ -фактора и ширины резонансной линии  $\Delta H$  индивидуальных частиц порошка. Обнаружено низкотемпературное уширение резонансной линии, обусловленное установлением ближнего магнитного порядка в системе. Оценена величина обменного взаимодействия в магнитной подсистеме.

У інтервалі температур 2–30 К досліджено спектр порошкового зразка металоорганічного комплексу  $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})_2\text{SO}_4$ . Встановлено, що основним орбітальним рівнем іона  $\text{Cu}^{2+}$  в цій сполуці є дублет Крамерса  $|x^2 - y^2\rangle$ . Одержано температурні залежності компонент ефективного  $g$ -фактора та ширини резонансної лінії  $\Delta H$  індивідуальних часток порошку. Виявлено низькотемпературне розширення резонансної лінії, що обумовлено встановленням ближнього магнітного порядку в системі. Оцінено величину обмінної взаємодії у магнітній підсистемі.

PACS: 76.30.Fc, 81.05.Lg

Металлоорганические соединения, являясь магнитоконцентрированными системами, зачастую демонстрируют свойства низкоразмерных магнетиков из-за особенностей пространственного окружения магнитного иона, формирующего направленные межмолекулярные связи. Информация об основном состоянии магнитного иона в этом соединении, позволяющая во многом прогнозировать его магнитные характеристики, может быть получена из спектра электронного парамагнитного резонанса. В случае монокристаллических объектов исследования резонансный метод весьма информативен. Для порошковых и поликристаллических образцов, которые обычно получают при синтезе металлоорганических соединений, возможности этого метода существенно ограничены. Как правило, его используют

только для комплексов со спином магнитного иона  $S = 1/2$ , спектр которых не имеет тонкой структуры, что позволяет однозначно трактовать результаты.

Целью настоящей работы является определение основного состояния иона  $\text{Cu}^{2+}$  ( $S = 1/2$ ) в поликристалле бипиридинового металлоорганического комплекса  $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})_2\text{SO}_4$  (в дальнейшем  $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$ ) и обменных взаимодействий в его магнитной подсистеме.

Кристаллическая структура этого соединения характеризуется моноклинной пространственной группой  $C2/c$ , ячейка содержит четыре молекулы и определяется параметрами  $a = 15,136 \text{ \AA}$ ,  $b = 12,464 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,999 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 105,97^\circ$  [1]. Эта структура подобна строению соединений, исследованных нами ранее [2]. Они характеризуются наличием цепочек аксиально

искаженных октаэдров, являющихся локальным окружением ионов двухвалентной меди и расположенных в направлении  $s$  ячейки. Между собой октаэдры соединены через вершинные атомы кислорода, которые принадлежат группам  $\text{SO}_4$ . Базисная плоскость октаэдров, образованная двумя ионами кислорода, принадлежащими молекулам воды, и двумя ионами азота из органического комплекса, является почти правильным квадратом.

Резонансные спектры измерены в области длин волн  $\lambda = 4$  мм, что позволило получить повышенное разрешение спектров по значению  $g$ -фактора. Низкотемпературные свойства комплекса исследованы в температурном интервале 4,2–30 К. Точность стабилизации и измерения температуры составила 0,1 К на участке 4,2–15 К и 0,5 К при  $T > 15$  К.

Данное соединение было синтезировано в виде мелкодисперсного порошка. Спектр ЭПР такого образца является суперпозицией спектров мелких монокристаллических частиц, хаотично ориентированных относительно направления внешнего магнитного поля, и представляет собой полосу поглощения, занимающую довольно широкий диапазон полей. В случае аксиальной симметрии локального окружения парамагнитного иона ось симметрии основной массы частиц порошка ориентирована перпендикулярно внешнему полю  $\mathbf{H} \perp \mathbf{c}$ . Это приводит к появлению довольно узкого пика на высокополевом краю полосы поглощения, как показано на рис. 1. Частицы с ориентацией локальных осей  $\mathbf{H} \perp \mathbf{c}$  дают

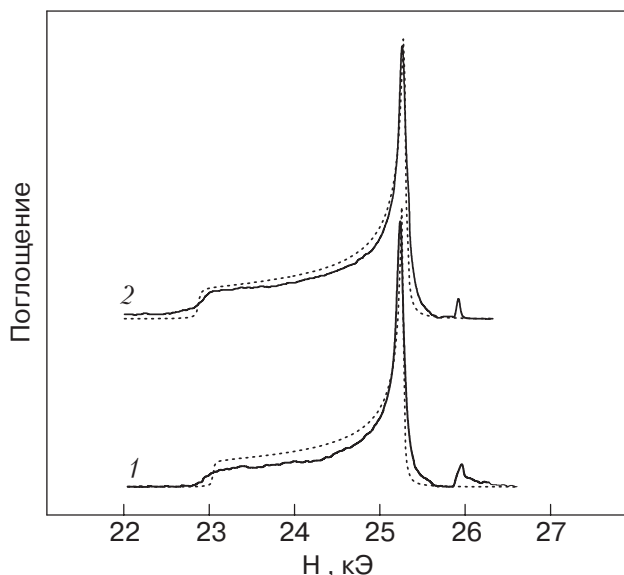


Рис. 1. Полоса ЭПР поглощения в порошковом образце  $\text{Cu}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2\text{SO}_4$  на частоте  $\nu = 72,81$  Гц при  $T$ , К: 15 (1), 8 (2). Пунктирная линия — расчет по (1) при значениях параметров:  $g_{\parallel} = 2,26$ ,  $g_{\perp} = 2,057$ ,  $\Delta H = 13,1$  Э (1);  $g_{\parallel} = 2,27$ ,  $g_{\perp} = 2,055$ ,  $\Delta H = 19,1$  Э (2). Слабый пик поглощения при  $H = 26$  кЭ — сигнал ЭПР эталонного образца.

вклад в интенсивность противоположного края полосы поглощения.

В этих экстремальных ориентациях частиц значения резонансных полей  $H_{\parallel}$  и  $H_{\perp}$  определяются значениями эффективного  $g$ -фактора  $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$ , и при условии лоренцевой формы линии для индивидуальных частиц порошка форма полной полосы поглощения принимает вид [3]

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

Здесь  $H_{\parallel, \perp} = h\nu/g_{\parallel, \perp}\mu_B$ ,  $\nu$  — рабочая частота,  $\mu_B$  — магнетон Бора,  $h$  — постоянная Планка.

Это выражение использовано для компьютерного моделирования экспериментально наблюдаемой полосы поглощения. Подгонка проведена методом наименьших квадратов на всей ширине полосы, значения  $g_{\parallel}$ ,  $g_{\perp}$  и  $\Delta H$  — ширина линии индивидуальных частиц порошка, служили подгоночными параметрами.

Температурные изменения формы полосы поглощения позволили проследить температурные зависимости этих параметров, показанные на рис. 2. Как видно, значения  $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$  почти не зависят от температуры, в то время как наблюдается заметное низкотемпературное уширение линии  $\Delta H$ , которое можно связать с установлением ближнего магнитного порядка в магнитной системе.

На высокотемпературном участке исследуемого диапазона температур значения  $g$ -фактора составляют  $g_{\parallel} = 2,26$  и  $g_{\perp} = 2,05$ . Согласно [4], выполнение соотношений  $g_{\parallel} > g_{\perp}$  и  $(g_{\parallel} - 2)/(g_{\perp} - 2) \approx 4$  означает, что локальное окружение иона меди в этом соединении является октаэдром, вытянутым вдоль оси четвертого порядка, а нижним орбитальным состоянием — дублет Крамерса  $|x^2 - y^2\rangle$ . Тем самым

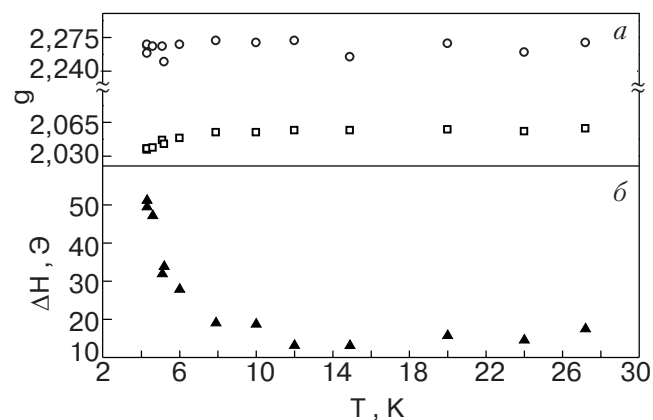


Рис. 2. Температурная зависимость экстремальных значений  $g$ -фактора:  $g_{\parallel}$  (○);  $g_{\perp}$  (□) (а) и ширины резонансной линии  $\Delta H$  (▲) (б).

подтверждаются результаты рентгеноструктурных исследований [1] о структуре локального окружения иона  $\text{Cu}^{2+}$ . Поскольку угловое распределение электронной плотности, характерное для состояния  $|x^2 - y^2\rangle$ , должно лежать в базисной плоскости октаэдра, следует вывод об отсутствии или, по крайней мере, существенном ослаблении обменных взаимодействий вдоль цепочек, образованных этими октаэдрами.

В то же время признаки возможного магнитного упорядочения, проявляющиеся в низкотемпературном уширении резонансной линии, свидетельствуют о наличии обменного взаимодействия в системе, которое должно осуществляться преимущественно в межцепочечных направлениях. Расчет обменного интеграла затруднен из-за сложности лигандной структуры, однако он может быть оценен из выражения, связывающего обменное поле  $H_e = zJ$  со вторым моментом линии  $M_2$  и ее шириной [5]:

$$H_e = 2M_2/\Delta H, \quad (2)$$

здесь  $z$  — число ближайших магнитных соседей данного иона.

Второй момент линии для порошкового образца при малой анизотропии  $g$ -фактора может быть рассчитан численно [6], исходя из межионных расстояний в решетке. Для  $\text{Cu}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2\text{SO}_4$ , при учете прямого суммирования вклада  $10^6$  узлов, эта величина составляет  $1,105 \cdot 10^4$  Э<sup>2</sup>. При значении ширины линии  $\Delta H = 15,7$  Э, полученном в нашем эксперименте для высокотемпературного участка зависимости  $\Delta H(T)$ , величина обменного поля  $H_e = 1,404 \cdot 10^3$  Э будет соответствовать критической температуре магнитного упорядочения 0,094 К. Столь слабое обменное взаимодействие может реализоваться с участием водородных связей, присутствующих в межцепочечных направлениях в структуре этого соединения.

Таким образом, в соединении  $\text{Cu}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2\text{SO}_4$  основное орбитальное состояние иона меди

$|x^2 - y^2\rangle$  должно формировать квазидвумерную магнитную структуру с обменными взаимодействиями в направлениях  $a$  и  $b$  ячейки. О низкоразмерном характере магнитной структуры может также свидетельствовать весьма широкий диапазон критического уширения резонансной линии.

Авторы выражают признательность профессору А.Г. Андерсу за интерес к работе и полезные обсуждения.

1. J.C. Tedenac and E. Philippot, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **37**, 846 (1975).
2. О.В. Кравчина, А.И. Каплиенко, А.Г. Андерс, М. Orendach, А. Orendachova, М. Кажнакова, and А. Feher, *ФНТ* **30**, 198 (2004).
3. James A. Ibers and J.D. Swalen, *Phys. Rev.* **127**, 1914 (1962); Т.С. Альтшулер, *ЖЭТФ* **55**, 1821 (1968).
4. А. Абрагам, Б. Блини, *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*, Мир, Москва (1973).
5. P.W. Anderson and P.R. Weiss, *Rev. Mod. Phys.* **25**, 269 (1953).
6. J.H. Van Vleck, *Phys. Rev.* **73**, 1249 (1948).

#### Low- temperature ESR spectrum in a powder sample of $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})_2\text{SO}_4$

O. Kravchyna, A. Kaplienko, and M. Kajnakova

The spectrum of a powder metal-organic complex  $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})_2\text{SO}_4$  has been investigated in the temperature range 2–30 K. It is found that the Kramers doublet  $|x^2 - y^2\rangle$  is the orbital ground state of the ion  $\text{Cu}^{2+}$  in this compound. The temperature dependences of the effective  $g$ -factor components and the resonance linewidth  $\Delta H$  of individual powder particles are determined. The low-temperature broadening of the resonance line was observed, which is connected with short-range magnetic order. The exchange interaction in the magnetic subsystem was estimated.