

Слабые обменные взаимодействия в гетероядерном кристалле $\text{CuPr}_2(\text{CCl}_3\text{COO})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

© В.К. Воронкова, Ю.В. Яблоков, Я. Легенджевич*, М. Божеховска*

Казанский физико-технический институт Российской академии наук,
420029 Казань, Россия

* Вроцлавский университет,
50-383 Вроцлав, Польша

E-mail: vio@dionis.kfti.kcn.ru

(Поступила в окончательном виде 27 мая 1999 г.)

Синтезирован и изучен методом ЭПР на частоте 9.3 GHz в температурном интервале от комнатной до 10 К новый гетероядерный кристалл $\text{CuPr}_2(\text{CCl}_3\text{COO})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, построенный из цепочек, содержащих ионы меди и празеодима. При температурах $T \sim 300\text{--}130$ К наблюдаются спектры ЭПР, характерные для изолированных полиэдров ионов меди с $g_z = 2.330 \pm 0.005$, $g_{x,y} = 2.053 \pm 0.005$, $A_z = 139 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_{x,y} < 26 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. В области $T < 130$ К наблюдается сложный спектр, связанный с проявлением слабых обменных взаимодействий между ионами меди в цепочке ($J_{\text{Cu-Cu}} \sum S_i \cdot S_{i+1}$), сравнимых по величине со сверхтонкими $J_{\text{Cu-Cu}} = 0.015 \text{ cm}^{-1}$ при $T = 10$ К. Величина обменного взаимодействия плавно уменьшается с повышением температуры. Сделано предположение об участии орбиталей ионов празеодима в процессе косвенного обмена между ионами меди.

С целью изучения характера и особенностей взаимодействия ионов группы железа и редкоземельных ионов, проведены исследования взаимодействий ионов двухвалентной меди и трехвалентных редкоземельных ионов в квазиодномерных гетероядерных соединениях $\text{CuRe}_2(\text{CCl}_3\text{COO})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Re^{3+} — редкоземельные ионы) [1,2]. В данной работе представлены результаты исследования методом ЭПР соединения с ионом празеодима ($\text{Re}^{3+} = \text{Pr}^{3+}$), который является некрамерсовым ионом [3,4].

1. Экспериментальные результаты

Полные структурные исследования выполнены для кристалла $\text{CuNd}_2(\text{CCl}_3\text{COO})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [1]; для кристалла $\text{CuPr}_2(\text{CCl}_3\text{COO})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ установлено, что он изоструктурен первому (триклинная пространственная группа $P1$, $Z = 2$). Определены параметры его элементарной ячейки: $a = 1180.5(2)$, $b = 1219.0(2)$, $c = 2001.7(2)$ pm, $\alpha = 98.94(1)$, $\beta = 106.68(1)$, $\gamma = 102.05(1)^\circ$. Кристаллы состоят из гетероядерных цепочек. Фрагмент цепочки кристалла $\text{CuNd}_2(\text{CCl}_3\text{COO})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [1] представлен на рис. 1. Цепочка построена из двух структурно неэквивалентных полиэдров редкоземельных ионов Re_1 и Re_2 , которые объединены фрагментом CuO_4 . Две молекулы воды полиэдров ионов Re_1 и Re_2 достраивают полиэдр иона меди до искаженного октаэдра.

Исследования методом ЭПР проведены на монокристалле $\text{CuPr}_2(\text{CCl}_3\text{COO})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на частоте 9.3 GHz в области температур от комнатной до 10 К.

При комнатной температуре наблюдается спектр, характерный для одиночных центров меди ($3d^9$, $I = 3/2$) с разрыхленной сверхтонкой структурой. Угловая зависимость спектров ЭПР при комнатной температуре описывается параметрами: $g_z = 2.330 \pm 0.005$ (0.230, 0.287, 0.930 — направляющие косинусов для g_z в системе

координат XYZ, выбранной с осью Z вдоль b и осью X в плоскости bc), $A_z = 139 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $g_{x,y} = 2.053 \pm 0.005$, $A_{x,y} < 26 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

На рис. 2 представлена температурная зависимость спектров ЭПР кристалла $\text{CuPr}_2(\text{CCl}_3\text{COO})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ для ориентации магнитного поля вдоль оси z g -тензора. При понижении температуры от комнатной до 130 К форма спектра существенно не изменяется (рис. 2, a и b). При $T < 130$ К картина сверхтонкого расщепления начинает изменяться: четыре компонента сверхтонкой структуры распадаются на ряд компонент и появляются симметрично-боковые сигналы за пределами спектра, характерного для высоких (290–130 К) температур. Спектры на рис. 2, c – g иллюстрируют плавность наблюдаемой трансформации спектров. Расстояние до боковых сигналов от центра спектра увеличивается с понижением температуры (рис. 2, d – g). Для ориентаций магнитного поля вдоль других осей, для которых проявляется сверхтонкое расщепление, наблюдается аналогичная картина, хотя форма результирующего спектра изменяется в зависимости от ориентации (рис. 3). Боковые сигналы сохраняются для всех ориентаций, включая ориентацию магнитного поля вдоль осей X , Y g -тензора, где сверхтонкие расщепления не наблюдаются. Как видно из рис. 3, отношение интенсивностей боковых сигналов и основного спектра уменьшается при отклонении магнитного поля от оси Z g -тензора. Следует отметить, что спектры на рис. 2 представлены при разных условиях записи, поэтому не отражают наблюдаемое увеличение интенсивности спектров ЭПР с понижением температуры. Чтобы наглядно продемонстрировать изменение положения сигналов в низкотемпературном спектре по сравнению с высокотемпературным, на рис. 2, g стрелками отмечено положение четырех компонент сверхтонкой структуры в соответствии с расщеплениями на рис. 2, a – b . Расстояния между боковыми сигналами в низкотемпературном спектре

и крайними стрелками, соответствующими сигналам с $m = \pm 3/2$ (m — проекция ядерного спина иона меди), равны 14 мТ для ориентации, представленной на рис. 2, и увеличиваются в единицах поля при отклонении от этой ориентации, но сохраняются неизменными в единицах энергии и составляют 0.015 cm^{-1} .

Как будет показано далее, наблюдаемая трансформация спектров в зависимости от температуры указывает на проявление слабого обменного взаимодействия между ионами меди при $T < 130 \text{ K}$ и плавное уменьшение этого взаимодействия до нуля в области 130–290 К.

2. Обсуждение результатов

Исследованное соединение построено из цепочек, в которых фрагменты ионов меди чередуются с димерными фрагментами ионов празеодима (рис. 1). Для редкоземельных ионов характерны короткие времена парамагнитной релаксации [3–5], взаимодействие с быстро релаксирующими ионами может приводить к уширению спектра ЭПР от ионов меди. В [6,7] были экспериментально установлены и теоретически исследованы особенности температурной зависимости спектров кристалла $[\text{CuNd}_2(\text{C}_4\text{O}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_{16}]2\text{H}_2\text{O}$, построенного

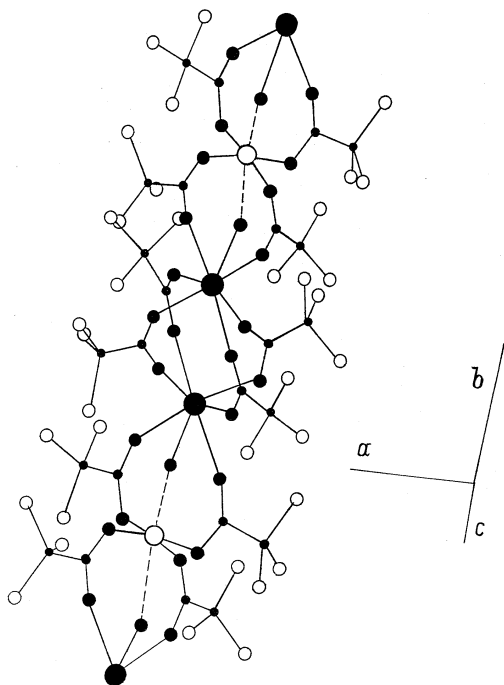


Рис. 1. Фрагмент цепочки соединения $\text{CuNd}_2(\text{CCl}_3\text{COO})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, изоструктурного кристаллу $\text{CuPr}_2(\text{CCl}_3\text{COO})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [1]. Лигандные атомы углерода С, кислорода О и атомы неодима (Nd_1 , Nd_2) обозначены маленькими, средними и большими затемненными кружками соответственно, незаполненные большие и средние кружки — атомы меди Сu и хлора Cl соответственно. На рисунке не представлены две молекулы воды, по одной из каждого полиэдра неодима, направления связей Nd–O для которых практически перпендикулярны плоскости рисунка.

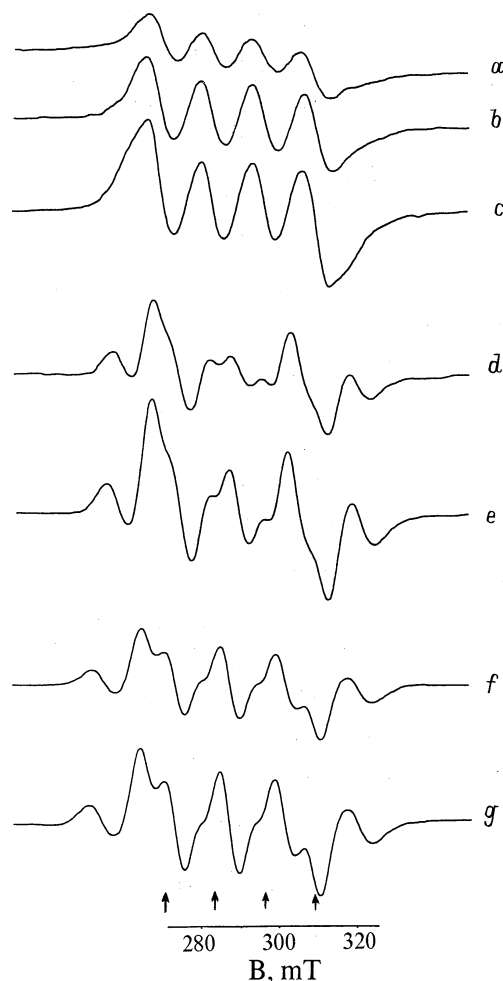


Рис. 2. Температурная зависимость спектров ЭПР ($\nu = 9.3 \text{ GHz}$) кристалла $\text{CuPr}_2(\text{CCl}_3\text{COO})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ для ориентации магнитного поля вдоль оси Z g -тензора ($g_z = 2.330$, $A_z = 13 \text{ mT}$): a — $T = 290 \text{ K}$ (16), b — 190 K (8), c — 127 K (8), d — 73 K (4), e — 40 K (4), f — 18 K (1), g — 10 K (1). В скобках указаны величины относительного усиления спектров, амплитуда модуляции равна 2.4 G и 1.4 G для спектров (a – e) и (f – g) соответственно.

из ионов меди и неодима, за счет изменения скорости парамагнитной релаксации неодима. Было показано, что форма и положение спектра существенно зависят от соотношения величины обменного взаимодействия между этими ионами и скорости парамагнитной релаксации иона неодима. За счет этого спектр может изменяться от спектра, характерного для центров иона меди при высоких температурах, до спектра, соответствующего Cu–Nd фрагменту при низких температурах. При понижении температуры от комнатной трансформация спектра проявляется главным образом в уширении ”медного” спектра и последующем его сдвиге. Уширение ”медного” сигнала с понижением температуры обнаружено также в кристалле $\text{CuNd}_2(\text{CCl}_3\text{COO})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, изоструктурном кристаллу $\text{CuPr}_2(\text{CCl}_3\text{COO})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [8]. Для медь-празеодимового кристалла уширение сигнала с понижением температуры отсутствует.

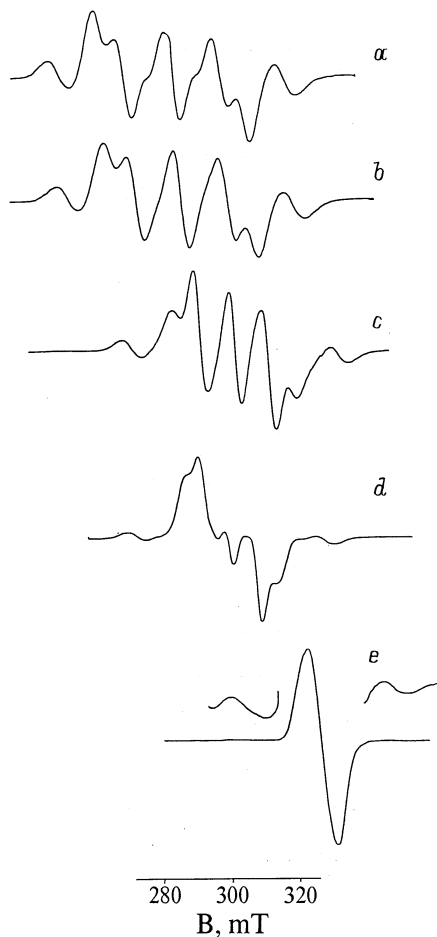


Рис. 3. Угловая зависимость спектров ЭПР ($\nu = 9.3 \text{ GHz}$) кристалла $\text{CuPr}_2(\text{CCl}_3\text{COO})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при $T = 10 \text{ K}$, $\Theta = 0$ (a), 20 (b), 55 (c), 70 (d), 90 (e). $\Theta = 0$ соответствует ориентации магнитного поля вдоль оси Z g -тензора.

Трехвалентный празеодим является некрамерсовым ионом и основным состоянием этого иона может быть некрамерсовый дублет или уединенный синглет [4,9]. Если предположить, что в данном кристалле реализуется последняя ситуация, когда основным состоянием иона празеодима является уединенный немагнитный синглет, то становится понятным отсутствие взаимодействия между ионами празеодима и меди при низких температурах.

В то же время изменение картины сверхтонкого расщепления при низких температурах по сравнению с высокотемпературным спектром указывает на наличие слабого обменного взаимодействия между ионами меди в цепочке. В [10] исследованы особенности спектров ЭПР для цепочки ионов меди, связанных слабым обменным взаимодействием, меньшим по величине (или сравнимым), чем сверхтонкое расщепление, на примере соединения $[\text{N}(n\text{-Bu})_4]_2[\text{Cu}(\text{mnt})_2]$. В этом кристалле триклинной симметрии плоские анионы $[\text{Cu}(\text{mnt})_2]^{2-}$ ($\text{mnt} = (\text{C}_4\text{N}_2\text{S}_2)^{2-}$) образуют цепочки, которые эффективно изолируются друг от друга катионами. Внутри-цепочечное расстояние между ионами меди составляет 9.403 \AA . Экспериментально и теоретически для этого со-

единения показано, что слабое обменное взаимодействие между ионами меди может приводить не к усреднению сверхтонкой структуры, а к появлению дополнительных расщеплений и наличию боковых сигналов в спектре, расстояние до которых от исходных крайних компонент сверхтонкой структуры порядка величины изотропного обмена J .

Для одномерной системы изотропное обменное взаимодействие описывается гамильтонианом $H_{ex} = J \sum S_i S_{i+1}$, где $S_i = 1/2$ для иона меди в i -й позиции цепочки.

Обменное взаимодействие между ионами в цепочке, значительно большее по величине, чем сверхтонкое, приводит к усреднению сверхтонкого расщепления и возникновению в спектре одиночного обменно-суженного сигнала. Если обменное взаимодействие меньше сверхтонкого расщепления, то взаимодействие между соседними центрами вдоль цепочки будет различаться в зависимости от того, какое соотношение между проекциями ядерного спина для соседних позиций выполняется: $m_i = m_{i+1}$ или $m_i \neq m_{i+1}$, где $m = 3/2, 1/2, -1/2, -3/2$. Такая ситуация подробно проанализирована в [10]. С учетом указанной неэквивалентности цепочку можно рассматривать как построенную из статистически распределенных эквивалентных и неэквивалентных ионов. Поэтому цепочка может быть представлена состоящей из фрагментов, внутри которых все центры имеют одну и ту же величину проекции ядерного спина m . В [10] было показано, что, поскольку вероятность возникновения фрагмента длиной N уменьшается с увеличением величины N , для моделирования спектра цепочки со слабым взаимодействием достаточно рассмотреть фрагменты с $N \leq 3$. Учет изотропного обменного взаимодействия между спинами внутри фрагмента не изменяет положение сигнала с заданной величиной m . Сигналы расщепляются после рассмотрения взаимодействия суммарного спина S_N N -мерного фрагмента со спинами соседних фрагментов. Взаимодействие с двумя ближайшими соседями описывается гамильтонианом $H = J(S_{N-1}S_N + S_N S_{N+1})$.

Модельные спектры от каждого фрагмента зависят от того, какие фрагменты расположены справа и слева от данного фрагмента. Все ситуации проанализированы в [10] с учетом вероятности их возникновения и авторы ограничились учетом трех ситуаций, которые обеспечивают 60% всего спектра: (m, m, m) , (m, d, m) и (d, m, m) или (m, m, d) , где m — мономер, d — димер.

Анализ модельного спектра показал, что боковые линии в спектре в этом случае связаны с расщеплением компонент $m = \pm 3/2$ сверхтонкой структуры на три составляющие: $h\nu - J, h\nu, h\nu + J$. Это максимальное расщепление связано с обменным взаимодействием в последовательности (m, m, m) . Расщепляется каждая компонента сверхтонкой структуры, но в центральной части спектра расщепления от разных последовательностей фрагмента накладываются друг на друга, давая сложную картину спектра в целом. Наблюдаемые спектры ЭПР при низких температурах в $\text{CuPr}_2(\text{CCl}_3\text{COO})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ качественно согласуются с модельными спектрами, представленными

в [10], не оставляя сомнения в том, что природа сложной картины расщепления связана со слабым обменным взаимодействием между ионами меди в данной цепочке аналогично соединению $[\text{N}(n\text{-Bu})_4]_2[\text{Cu}(\text{mnt})_2]$, хотя величина обменного взаимодействия в исследованном нами соединении практически сравнима с величиной сверхтонкого расщепления в параллельной ориентации и выполняется только соотношение $A < J < 2A$. В [10] показано, что в этом случае необходимо рассматривать не фрагменты с одинаковыми m , а фрагменты, для которых $|m_i - m_{i+1}| \leq 2$, и так же, как для $J < A$, расщепление от положения, соответствующего $m = \pm 3/2$ в отсутствие взаимодействия, до боковых сигналов определяется величиной обменного взаимодействия J . Для исследованного нами соединения величина взаимодействия не зависит от ориентации и при $T = 10 \text{ K}$ равна 0.015 cm^{-1} .

Детектируемое взаимодействие очень мало по величине, но сопоставимо по величине с другими примерами слабых обменных взаимодействий [11], обнаруженных между ионами меди на расстояниях не меньше, чем в исследованном соединении (расстояние между взаимодействующими ионами меди в данной цепочке составляет $R = 12.7 \text{ \AA}$). В принципе расстояние между ионами меди в соседних цепочках меньше, чем внутри цепочки, но отсутствие мостиковых элементов, связывающих ионы меди из двух соседних цепочек, позволяет утверждать, что детектируемое взаимодействие реализуется внутри цепочек.

Как видно из температурной зависимости спектров на рис. 2, величина обменного взаимодействия плавно увеличивается с понижением температуры. При комнатной температуре взаимодействие не детектируется. Зависимость обменного взаимодействия от температуры обнаружена для многих соединений со слабым ($J < 0.1 \text{ cm}^{-1}$) обменным взаимодействием между ионами меди, имеется даже пример изменения знака J от температуры [11]. Хотя в большинстве случаев температурную зависимость обмена связывают с тепловым расширением кристалла при повышении температуры, есть основания считать, что и другие механизмы в принципе могут быть ответственны за этот эффект, и возможно в разных кристаллах их роли различаются [11].

В кристалле $\text{CuPr}_2(\text{CCl}_3\text{COO})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ближайшие ионы меди в цепочках связаны димерным фрагментом ионов празеодима (рис. 1). Строение цепочки позволяет сделать предположение о возможном влиянии празеодимовой подсистемы на температурную зависимость величины взаимодействия между ионами меди. Следует отметить, что спектры ЭПР изоструктурного кристалла $\text{CuNd}_2(\text{CCl}_3\text{COO})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ указывают на отсутствие температурной зависимости параметров спин-спинового взаимодействия в этом кристалле в области температур 20–5 К, в то время как обменное взаимодействие в кристалле с празеодимом в указанном температурном интервале продолжает расти. Можно ожидать, что орбитали ионов празеодима участвуют в процессе косвенного обмена между ионами меди и эффективность взаимодействия увеличивается с понижением температуры, когда

уменьшается заселенность возбужденных магнитных состояний иона празеодима. При высоких температурах, когда заселены возбужденные магнитные состояния празеодима, быстрые флуктуации в празеодимовой подсистеме, как например, обсуждается в [12], модулируют обменное взаимодействие между ионами меди, делая его практически равным нулю при комнатной температуре. Ожидаемое изменение свойств ионов празеодима в области температур от комнатной до 10 К за счет изменения заселенности основного немагнитного состояния и возбужденных магнитных состояний, отвечает плавному изменению эффективности взаимодействия между ионами меди. Следует отметить, что в литературе уже высказывалось предположение относительно участия орбиталей редкоземельного иона с диамагнитным основным состоянием в косвенном обмене между ионами меди [13].

Таким образом, хотя спектры ЭПР от ионов празеодима не детектируются, можно предполагать, что исследование гетероядерного кристалла $\text{CuPr}_2(\text{CCl}_3\text{COO})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ демонстрирует влияние празеодимовой подсистемы на эффективность косвенного обмена между ионами меди и возможность выступать в роли регулятора этого взаимодействия. В исследованном соединении величина взаимодействия мала, и речь идет об изменении очень малых величин. Но именно за счет того, что величина взаимодействия не превышает сверхтонкие взаимодействия, из спектров ЭПР получена точная величина этого взаимодействия и ее изменение.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 98-02-16588).

Список литературы

- [1] I. Kutlu, G. Meyer, G. Oczko, J. Legendziewicz. Eur. J. Solid State Inorg. Chem. **34**, 231 (1997).
- [2] G. Oczko, J. Legendziewicz, J. Mrozinski, G. Meyer. Eur. J. Solid State Inorg. Chem. **38** (1998).
- [3] А. Абрагам, Б. Блини. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Т. 1. Мир, М. (1973). 651 с.
- [4] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс. Наука, М. (1972). 672 с.
- [5] И.Н. Куркин. Парамагнитный резонанс. Изд-во Казан. ун-та, Казань **5**, 31 (1969).
- [6] В.К. Воронкова, Е. Гусковска, Я. Легенжевич, Ю.В. Яблоков. ФТТ **39**, 11, 2057 (1997).
- [7] К.М. Salikhov, R.T. Galeev, V.K. Voronkova, Yu.V. Yablokov, J. Legendziewicz. Appl. Magn. Res. **14**, 4, 457 (1998).
- [8] V.K. Voronkova, J. Legendziewicz, G. Oczko, Yu.V. Yablokov. Third European ESR Meeting. Abstract, P128 Leipzig (1997).
- [9] K.R. Lea, M.J.M. Leask, W.P. Wolf. J. Phys. Chem. Solids **23**, 1381 (1962).
- [10] K.W. Plumlee, B.M. Hoffman, J.A. Ibers. J. Chem. Phys. **63**, 1926 (1975).
- [11] S.K. Hoffmann, W. Hilczler, J. Goslar. Appl. Magn. Res. **7**, 289 (1994).
- [12] D. Davidov, V. Zevin, R. Levin, D. Shaltiel, K. Babersckhe. Phys. Rev. **B15**, 5, 2771 (1977).
- [13] O. Guillou, O. Kahn, R.L. Oushoorn, K. Boubekeur, P. Batail. Inorg. Chim. Acta **198–200**, 110 (1992).