

УДК: 535.375.54

PACS: 36.20.Ng; 78.30.-j

Анализ колебательного спектра сульфатного комплекса SO_4 в металлоорганическом кристалле $(\text{CuSO}_4)(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

А.В. Ванькевич, В.П. Гнездилов*, И.А. Таранова, А.Г. Андерс

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина, физический факультет,

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

В работе методом рамановского рассеяния проанализировано температурное поведение колебательного спектра кристалла $(\text{CuSO}_4)(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в области частот внутренних и либрационных колебаний сульфатного комплекса SO_4 . Обнаружено аномальное поведение частот и полуширин линий данных колебаний. Установлено, что такое аномальное поведение параметров линий связано с фиксацией хелатного комплекса $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$.

Ключевые слова: Рамановское рассеяние, фонон, этилендиамин.

В роботі за допомогою метода раманівського розсіювання проаналізовано температурну поведінку коливального спектру кристалу $(\text{CuSO}_4)(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ у діапазоні частот внутрішніх та вібраційного коливань сульфатного комплексу. Виявлено аномальну поведінку частоти та напівширини відповідних ліній. Встановлено, що така аномальна поведінка параметрів ліній пов'язана з фіксацією хелатного комплексу $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$.

Ключові слова: Раманівське розсіювання, фонон, етилендіамін.

The temperature behavior of the $(\text{CuSO}_4)(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ crystal vibration spectrum in the region of the sulfate complex intrinsic and librational vibrations have been analyzed by Raman scattering. The abnormal behavior of the frequency and half-width of the corresponding bands was found. It has been established that such abnormal behavior of the band parameters is related to the helate complex $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ fixation.

Key words: Raman scattering, phonon, ethylenediamine.

Введение

Металлоорганические кристаллы $(\text{CuSO}_4)(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (в дальнейшем Cu(en) , где en – этилендиамин $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$) являются хорошими модельными системами для изучения различных свойств низкоразмерных, в частности квазиодномерных, систем [1].

Согласно данным работы [2], в металлоорганическом соединении Cu(en) при комнатной температуре межцепочечный обмен между ионами Cu^{2+} не обнаружен. При низких же температурах такой межцепочечный обмен, согласно данным ЭПР, реализуется. Обменное межцепочечное взаимодействие между ионами Cu^{2+} , по мнению авторов, происходит с участием водородной связи. Дальнейшие ЭПР исследования [3], связанные с заменой кристаллизационной воды H_2O на D_2O , при которой не изменяется основное орбитальное состояние магнитного иона Cu^{2+} , подтвердили возможность как внутрицепочечного, так и межцепочечного направления основного обмена в системе через водородную связь. Возможные пути межцепочечного обмена посредством водородной связи представлены на рисунке 1.

Для подтверждения возможности реализации

такого межцепочечного обмена нами в работах [3,4] методом рамановского рассеяния света изучено температурное поведение колебательного спектра этилендиамина $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ в кристалле Cu(en) . Результаты экспериментов позволили установить, что при комнатной температуре в кристалле Cu(en) имеется два равновероятных положения этилендиамина. При понижении температуры реализуется структурный фазовый переход типа порядок-беспорядок, который связан с фиксацией этилендиамина в одном из таких положений. При этом общая симметрия кристалла не изменяется.

В данной работе проведены исследования температурного поведения колебательного спектра кристалла Cu(en) в области внутренних и либрационных колебаний сульфатного комплекса SO_4 с целью дальнейшего уточнения схемы реализации межцепочечного обменного взаимодействия.

Методика эксперимента

Методом рамановского рассеяния света исследовались монокристаллы $(\text{CuSO}_4)(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Линейные размеры образцов в проведенных экспериментах составляли $0,5 \times 0,5 \times 1$ мм, при этом

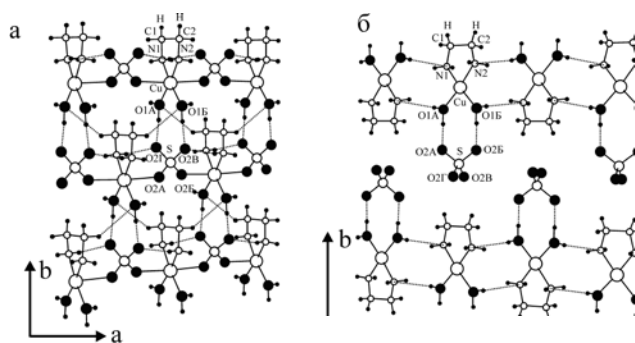


Рис.1. Проекция кристаллографической структуры соединения Cu(en) , на плоскости ab (а) и bc (б). Пунктирные линии – возможный межцепочечный обмен с участием водородной связи.

лабораторная система координат относительно кристаллографических осей выбиралась следующим образом: $x||a$, $y||b||C_2$, z^*a,b (ось z лежит в плоскости zx , угол $b=105,5^\circ$). Измерения проводились на рамановском спектрометре DILOR XY. Рассеянное излучение регистрировалось охлаждаемым CCD приемником. Источник возбуждения – аргонный лазер мощностью 20 мВт, рабочая длина волны 514,5 нм. Измерения проводились в "backscattering" конфигурации, при этом лазерный луч фокусировался на образце в пятно диаметром 0,1 мм. Низкотемпературные измерения проводились в оптическом гелиевом криостате, образец находился в гелиевой атмосфере.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Согласно рентгеноструктурным данным [6], при комнатной температуре металлоорганические кристаллы Cu(en) , имеют моноклинную симметрию с пространственной группой C_{2h}^6 и четырьмя

формульными единицами в элементарной ячейке. Тетраэдрический сульфатный комплекс SO_4 в свободном состоянии относится к точечной группе T_d .

На рисунке 2 представлены формы нормальных колебаний тетраэдрической молекулы XY_4 . В общей сложности для такой молекулы возможны 9 типов внутренних колебаний. Колебания ν_2 – дважды вырождены, а колебания ν_3 и ν_4 – трижды. Также возможны 3 либрационных колебания (заторможенное вращение). При такой низкой пространственной симметрии кристалла локальная симметрия сульфатного комплекса SO_4 понижается до C_1 [3,4]. Такое понижение симметрии приводит к полному снятию вырождения, и колебания всех типов должны наблюдаться для всех компонент тензора рассеяния. На рисунке 3 представлен рамановский спектр кристалла Cu(en) при комнатной температуре для $\text{XX}+\text{XY}$ компонент тензора рассеяния.

На рисунке 3 стрелками отмечены линии

рамановского спектра, соответствующие различным типам колебаний сульфатного комплекса SO_4 . Идентификация линий спектра проводилась подобно методике, описанной в [8-9], и на основании анализа аналогичных измерений для тетраэдрических комплексов PO_4 и NH_4 , проведенных нами в работах [10-12].

При понижении температуры количество линий и их форма практически не изменяются. На рисунках 4 и 5 представлены температурные зависимости частот и полуширин линий внутренних колебаний сульфатного комплекса SO_4 . Подгонка линий рамановского спектра для каждого типа колебаний проводилась одиночными линиями лоренцевского типа. Как видно из рисунков, частоты линий всех внутренних колебаний сульфатного комплекса SO_4 практически не меняются, наблюдается лишь их незначительный линейный рост. То есть фиксация этилендиамина практически не оказывает влияния на частотное положение колебательных полос. Такое частотное поведение внутренних колебаний комплекса SO_4 можно объяснить тем, что комплекс SO_4 имеет достаточно «жесткую» конструкцию, и стабилизация этилендиамина практически не влияет на упругие силовые константы комплекса.

Как видно из рисунков 4,5, при понижении температуры, начиная от комнатной до температуры порядка $\sim 75\text{K}$ полуширины линий всех внутренних колебаний сульфатного комплекса SO_4 уменьшается

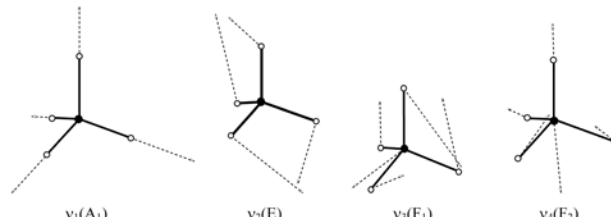


Рис.2. Формы нормальных колебаний тетраэдрической молекулы XY_4 .

по закону, близкому к экспоненциальному. При дальнейшем понижении температуры полуширины линий всех внутренних колебаний комплекса SO_4 практически не меняются. Наиболее ярко такой характер температурного поведения полуширины линии отмечается для колебания ν_3 типа. Как известно, ширина линии является мерой времени жизни колебательного возбуждения. Поэтому полуширина линии колебания ν_3 типа, которое, как видно из рис. 2, является колебанием типа растяжение-сжатие, где векторы нормальных колебаний направлены в сторону этилендиаминового кольца, наиболее «чувствительна» к его температурной фиксации.

На рисунке 6 представлены температурные зависимости частоты и полуширины линии либрационного колебания сульфатного комплекса SO_4 в кристалле Cu(en) . Как видно из рисунка, при понижении температуры частота линии

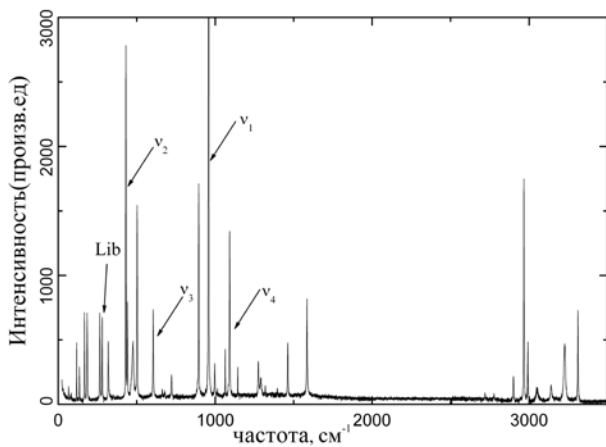


Рис.3. Рамановский спектр XX+XY компонент тензора рассеяния в кристалле $(\text{CuSO}_4)(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{H}_2\text{O}$ при комнатной температуре. Спектральное разрешение 2 см^{-1} .

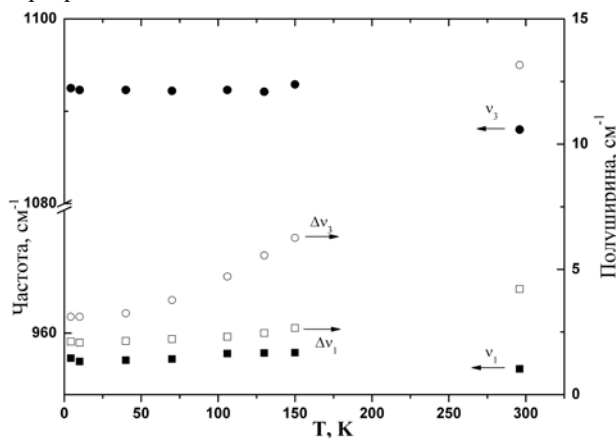


Рис.4. Температурная зависимость частоты и полуширины линий внутренних колебаний ν_1 и ν_3 типа сульфатного комплекса SO_4 в кристалле $(\text{CuSO}_4)(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{H}_2\text{O}$.

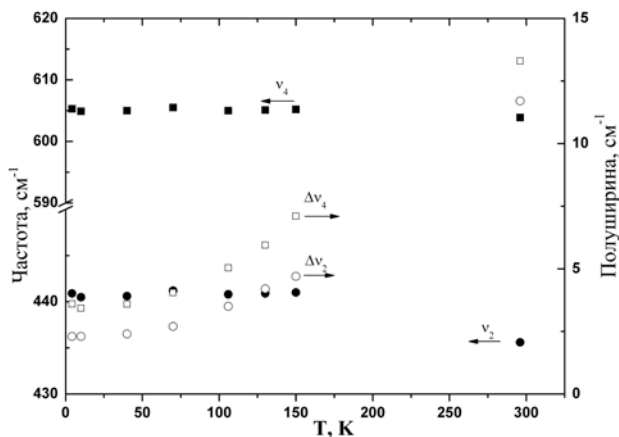


Рис.5. Температурная зависимость частоты и полуширины линий внутренних колебаний ν_2 и ν_4 типа сульфатного комплекса SO_4 в кристалле $(\text{CuSO}_4)(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{H}_2\text{O}$.

линейно растет до температур порядка 75K. При дальнейшем понижении температуры частота линии стабилизируется, то есть остается практически постоянной до температур жидкого гелия. Полуширина

же либрационного колебания при понижении температуры экспоненциально уменьшается до той же температуры 75K и при дальнейшем понижении температуры остается практически постоянной. Такое anomальное температурное поведение частоты и полуширины либрационного колебания сульфатного комплекса SO_4 в кристалле Cu(en) мы связываем, как было показано в работах [4,5], с упорядоченной фиксацией этилендиамида $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$. Подобное поведение частоты и полуширины линии либрационного колебания фосфатного комплекса PO_4 наблюдалось нами в смешанной системе $\text{K}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{H}_2\text{PO}_4$, когда при понижении температуры происходила фиксация аммонийного комплекса NH_4 [10-12]. Температуры, при которых происходит фиксация этилендиамида, совпадают с температурами, при которых наблюдается аномалии в температурном поведении частоты и полуширины либрационного и внутренних колебаний сульфатного комплекса SO_4 .

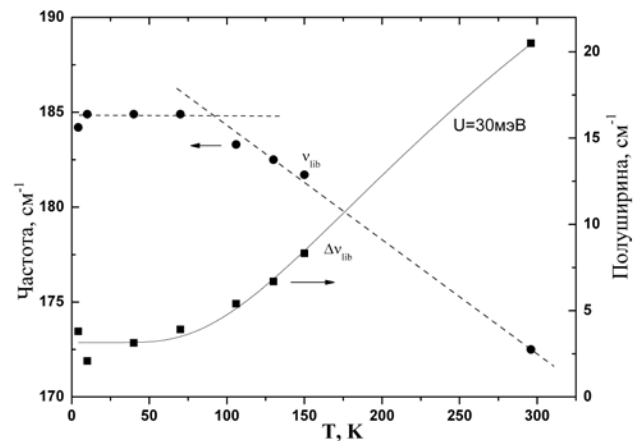


Рис.6. Температурная зависимость частоты и полуширины линии либрационного колебания сульфатного комплекса SO_4 в кристалле $(\text{CuSO}_4)(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{H}_2\text{O}$.

Для аппроксимации температурного поведения полуширины линии либрационного колебания SO_4 использовалось выражение [9], учитывающее процессы термоактивационного переориентационного движения молекул:

$$\delta = \delta_{ang} + \delta_{per} = AT + B \exp\left(-\frac{U}{kT}\right)$$

где A и B константы, а U – величина энергии активации переориентационных процессов. Первое слагаемое описывает обычное уширение линий рамановского рассеяния из-за фонон-фононных взаимодействий, второе определяет переориентационный вклад в ширину линии. Расчет по приведенной формуле дает хорошее совпадение с экспериментом при значении энергии активации порядка 30 мэВ. Полученные значения энергии активации имеют достаточно низкие величины

и близки к значениям энергии активации, полученным нами ранее из анализа температурного поведения линий колебательного спектра этилендиамина [4,5].

Выводы

Результаты, полученные в работе на основании анализа температурного поведения частот и полуширин линий внутренних и либрационного колебания сульфатного комплекса SO_4 в кристалле $Cu(en)$, дают основания утверждать, что при температурах порядка 75K в металлоорганическом кристалле реализуется структурный фазовый переход. Данный переход мы связываем с упорядочением положения хелатного комплекса.

1. Kajnakova M., Orendach M., Orendachova A., et.al. // Phys. Rev.B. 2005. N 71, P. 014435.
2. А. Г. Андерс, А. И. Каплиенко, О. В. Кравчина, В. С. Бондаренко, А. Feher, М. Orendáč, А. Orendáčová, М. Kajnakova, and J. Černak // ФНТ. 2002. N28. С. 890.
3. Кравчина О.В., Каплиенко А.И., Андерс А.Г., и др.// ФНТ. 2004. N30. С.198.
4. Ванькевич А.В., Гнездилов В.П., Таранова И.А., Андерс А.Г., Кравчина О.В. // Вестник Харьковского национального университета, серия "Физика", - 2007, №783, вып.10, с.121.
5. Ванькевич А.В., Гнездилов В.П., Таранова И.А., Андерс А.Г., Кравчина О.В. Вестник Харьковского национального университета, серия «Физика», - 2008, №821, вып.11, с.128.
6. Manriquez V., Campos-Vallette M., Lara N., Gonzalez-Tejeda N., Wittke O., Diaz G., Diez S., Munoz R., Kriskovic L., // J. Chem. Crystallogr.-1996.-Vol.26,№1.-P.15.
7. Rousseau D.L., Bauman R.P., Porto S.P.S. Normal mode determination in crystals // J.Raman spectra. -1981.- V.10.-P.253.
8. Накамото К. // ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений.- М.: Мир, 1991.-536с.
9. Сушинский М.М.// Спектры комбинационного рассеяния света молекул и кристаллов. - М.: Наука, 1969.-576с.
10. Ванькевич А.В., Попков Ю.А., Таранова И.А. // Вестник Харьковского госуниверситета, серия «Физика».- 1999.-№440.-С.52.
11. Ванькевич А.В., Попков Ю.А., Савченко Е.М., Таранова И.А., // ФНТ.- 1996.-Т.22.- С.1216.
12. Ванькевич А.В., Попков Ю.А., Таранова И.А. // ФНТ.- 2001.- Т.27, N1.- С.80.