

05

Влияние дегидратации на электронный спиновый резонанс в молекулярном магнетике $\text{Cu}_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2(\text{pyrimidine})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

© О.В. Коплак¹, М.В. Кирман¹, А.И. Дмитриев¹, Н. Tokoro², С. Ohkoshi², Р.Б. Моргунов¹

¹ Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская обл., Россия

² University of Tokyo, Tokyo, Japan

E-mail: morgunov2005@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 15 октября 2012 г.
В окончательной редакции 14 ноября 2012 г.)

Обнаружено влияние дегидратации на спектры электронного спинового резонанса в молекулярном магнетике $\text{Cu}_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2(\text{pyrimidine})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Установлено, что в кристаллах присутствуют две ферромагнитные фазы с температурами Кюри ~ 12 – 17 и ~ 50 К, которым отвечают две различные линии ферромагнитного резонанса. Дегидратация приводит к увеличению температуры Кюри в низкотемпературной фазе с 12 до 17 К и изменению температурных зависимостей параметров спектра высокотемпературной фазы (резонансного поля и ширины линии).

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Президента РФ МК-1764.2011.3, проектов РФФИ № 12-03-90910 мол-снг-нр и 12-07-31072, а также ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ (номер заявки 2012-1.2.2-12-000-2013-005).

1. Введение

Молекулярные магнетики обладают разнообразным сочетанием физических характеристик, нетипичных для классических неорганических магнитных материалов. Магнитными свойствами металлорганических соединений можно управлять воздействием света [1–4], электрического тока [5] и механического давления [6]. Были обнаружены также новые типы молекулярных магнитов, в которых обменное взаимодействие чувствительно к влажности окружающего воздуха, де/регидратации [7]. При повторении циклов гидратации-дегидратации образцы не разрушаются и воспроизводят свои характеристики [7]. В результате гидратации-дегидратации в молекулярных магнетиках происходят структурные преобразования: меняются координационное окружение ионов, симметрия соединения и обменное взаимодействие магнитных центров. При этом структурный фазовый переход сопровождается еще и сменой типа магнитного упорядочения.

Для синтеза таких материалов наиболее предпочтительными представляются молекулярные магнетики на основе цианидных комплексов переходных и редкоземельных металлов. Выбор таких соединений обусловлен рядом преимуществ: возможностью предсказуемого создания определенной атомной структуры и состава соединений, а также валентных состояний ионов во время химического синтеза, относительно высоким значением температуры магнитного упорядочения и др. [8–14]. Величины и знаки обменных взаимодействий в цианидных соединениях могут быть с высокой точностью рассчитаны в рамках теории молекулярного поля.

Примерами соединений, свойствами которых можно управлять с помощью вариаций содержания кристаллизационной воды в образце, являются соли спиropиранов [9], биметаллические соединения на основе кобальта и хрома [11–13], новые молекулярные магнетики на основе цианидных комплексов переходных металлов: $\text{Cu}_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2(\text{pyrimidine})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_2[\text{Nb}(\text{CN})_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [15,16]. В зависимости от содержания кристаллизационной воды в этих соединениях изменялись температура спонтанного магнитного упорядочения, коэрцитивная сила и другие характеристики.

Исследования влияния дегидратации на магнитные свойства $\text{Cu}_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2(\text{pyrimidine})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ранее проводились с помощью СКВИД-магнитометра, который измеряет суммарный вклад магнитных подсистем этого соединения [15]. При этом невозможно разделить вклады гидратированной и дегидратированной фаз и других магнитных подсистем. Например, в [15] было установлено, что в процессе дегидратации магнетика $\text{Cu}_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2(\text{pyrimidine})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ увеличиваются температура Кюри и коэрцитивная сила. Остались неясными физические причины этих изменений и их микроскопические механизмы. Авторы [15] предполагают, что в результате дегидратации изменяется антиферромагнитная составляющая обмена между ионом меди и атомом вольфрама (рис. 1), поскольку меняется координация иона меди. Для целенаправленного контроля магнитных свойств путем ре/дегидратации требуется селективная методика, позволяющая разделить вклады дегидратированной и негидратированной части образца. Цель настоящей работы заключается в идентификации вкладов различных магнитных фаз и установлении

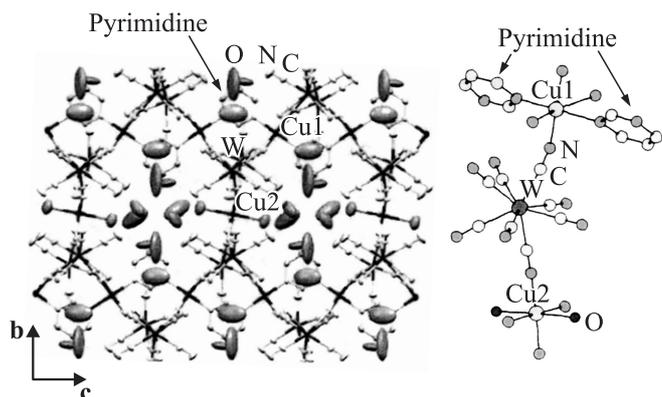


Рис. 1. Кристаллическая структура $\text{Cu}_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2(\text{pyrimidine})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [15].

чувствительности их магнитных свойств к наличию кристаллогидратной воды в молекулярном магнетике $\text{Cu}_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2(\text{pyrimidine})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ методом электронного спинового резонанса.

2. Методика

Методика синтеза кристаллов $\text{Cu}_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2(\text{pyrimidine})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и их кристаллическая структура подробно описаны в работе [15]. Кристаллы имеют орторомбическую сингонию, кристаллографическая группа $Ibam$ с параметрами ячейки $a = 11.419 \text{ \AA}$, $b = 24.830 \text{ \AA}$, $c = 30.005 \text{ \AA}$, $Z = 8$. Ионы Cu^{2+} и W^{5+} связаны между собой цианидными мостиками $-\text{CN}-$ и образуют трехмерную сетку (рис. 1). Ионы вольфрама скоординированы восьмью цианидными группами. Шесть из восьми цианидных групп в окружении вольфрама соединены с ионами меди Cu^{2+} . Остальные две группы свободные.

Ионы меди имеют два типа псевдооктаэдрического окружения (на рис. 1 они обозначены Cu1 и Cu2). Окружение ионов Cu1 состоит из четырех атомов азота цианидной группы и двух атомов азота пиримидиновой молекулы. Ионы меди Cu2 скоординированы четырьмя атомами азота цианидной группы и двумя атомами кислорода молекул воды (в гидратированных кристаллах). В кристаллических пустотах находится цеолитная вода. Вследствие дегидратации часть ионов Cu меняет свое окружение, что ведет к изменению вклада ионов Cu в магнитный момент молекулы. Нашей задачей была попытка разделить вклады этих двух типов магнитных фаз в спектрах электронного спинового резонанса.

Дегидратация молекулярного магнетика проводилась путем его выдерживания при температуре $\sim 300 \text{ K}$ и давлении $\sim 1 \text{ mm Hg}$ в течение 1 h. В работе был использован спектрометр электронного парамагнитного резонанса Bruker E500, работающий в X-диапазоне частоты ($\sim 9.4 \text{ GHz}$), с прямоугольным резонатором типа H_{102} , частотой модуляции 100 kHz , диапазоном развертки по-

стоянного магнитного поля $0-15 \text{ kOe}$. Микроволновая мощность составляла 0.64 mW , добротность резонатора варьировалась в диапазоне $Q = 3800-4100$. Спектры записывались в виде зависимостей первой производной поглощения микроволновой мощности по магнитному полю dP/dH . В экспериментах температура изменялась в диапазоне от 4 K до 265 K с относительной точностью $\pm 0.5 \text{ K}$ в криостате ESR 900 Oxford Instruments.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Для соединения $\text{Cu}_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2(\text{pyrimidine})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ были получены спектры электронного спинового резонанса в диапазоне температур $4-265 \text{ K}$. В интервале температур $4-12 \text{ K}$ наблюдается спектр электронного спинового резонанса, состоящий из двух линий 1 и 2 как до дегидратации (рис. 2, a), так и после нее (рис. 2, b). Линии 1 и 2 после дегидратации отличаются от соответствующих линий до дегидратации. В частности, их интегральные амплитуды, пропорциональные магнитной восприимчивости χ , имеют иные температурные зависимости. Поскольку для парамагнитного материала произведение магнитной восприимчивости на температуру χT пропорционально квадрату эффективного магнитного момента и не зависит от температуры, отклонения

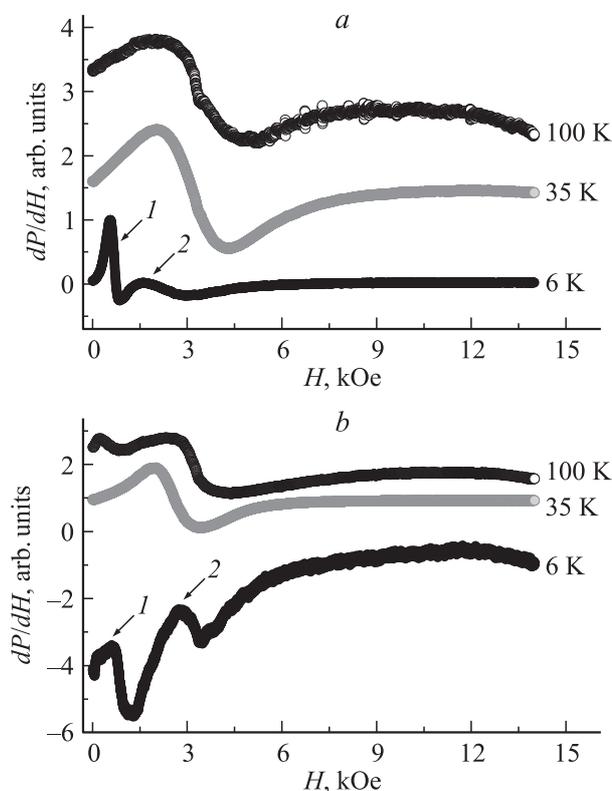


Рис. 2. Спектры электронного спинового резонанса $\text{Cu}_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2(\text{pyrimidine})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ до (a) и после (b) дегидратации.

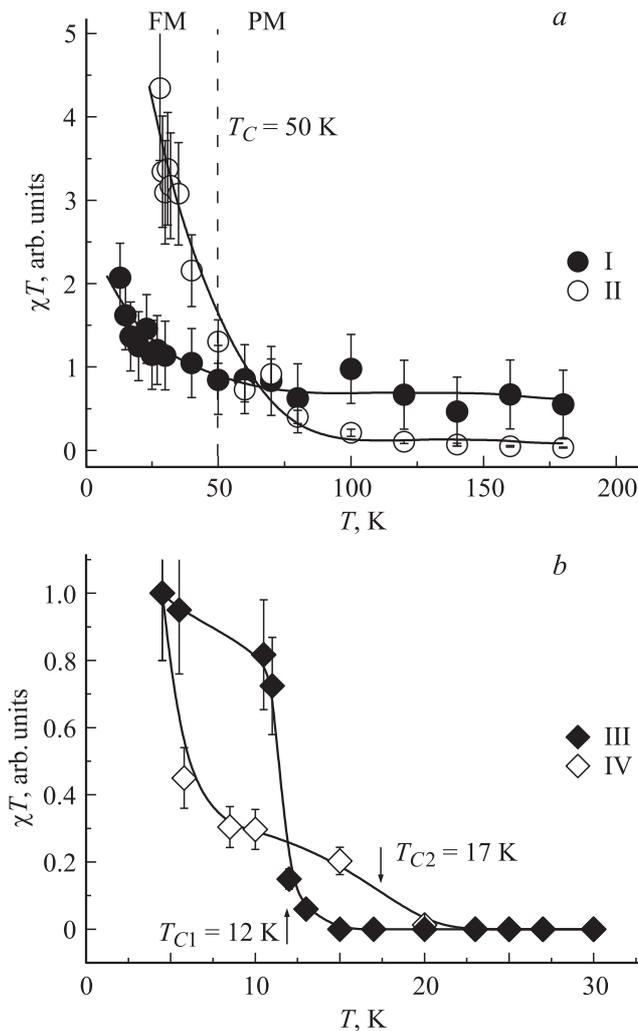


Рис. 3. Температурные зависимости величины χT линии I (a) и линии 2 (b) спектров электронного спинового резонанса образца $\text{Cu}_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2(\text{pyrimidine})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ до (I, III) и после (II, IV) дегидратации. Сплошные линии проведены для облегчения восприятия. FM — ферромагнитная фаза, PM — парамагнитная фаза.

этой величины от постоянного значения характеризуют ферро- и антиферромагнитные взаимодействия в материале. Поэтому мы использовали величину χT , чтобы судить о наличии спин-спиновых взаимодействий (рис. 3). Магнитную восприимчивость с точностью до постоянного множителя определяли как произведение квадрата ширины линий ΔH , определяемой „от пика до пика“, на ее амплитуду A : $\chi \sim \Delta H^2 A$.

Для линии I как до, так и после дегидратации наблюдаются постоянное значение χT при температурах $T_C > 50$ К и резкий рост при охлаждении ниже $T_C \sim 40-50$ К (рис. 3, a). Таким образом, при высоких температурах соединение находится в парамагнитном состоянии, а ниже 50 К в нем начинают проявляться ферромагнитные корреляции. Отметим, что при низких температурах величина χT и интегральная интенсив-

ность линии I в дегидратированном образце оказываются больше, чем в исходном (рис. 3, a), что может означать уменьшение количества данной магнитной фазы в результате дегидратирования по сравнению с исходным образцом.

Линия 2 в дегидратированном образце наблюдалась в диапазоне 4–20 К, а в исходном (до дегидратации) в диапазоне 4–15 К (рис. 3, b). При высоких температурах в образцах обоих типов эти линии исчезали. Соответствующие температуры, определяемые по пересечению касательных к высоко- и низкотемпературным участкам зависимостей $\chi T(T)$ ($T_{C1} = 12$ К и $T_{C2} = 17$ К), были близки к обнаруженным в [15], где они интерпретировались как температуры Кюри, поскольку ниже этих температур наблюдался магнитный гистерезис. Как и в [15], наши данные свидетельствуют о том, что температура Кюри повышается после дегидратации на ~ 5 К. Таким образом, линия 2 относится к еще одной низкотемпературной ферромагнитной фазе, обнаруженной ранее. Интегральная амплитуда этой линии и соответствующая величина χT в дегидратированном образце оказываются меньше, чем в исходном образце (в противоположность интенсивности линии I). Это может означать, что в процессе дегидратации уменьшилась доля фазы, которой отвечает линия 2, и увеличилась доля фазы, которой отвечает линия I. Таким образом, анализ интегральной интенсивности линий ферромагнитного резонанса обеих фаз позволяет предполагать, что в спектрах ферромагнитного резонанса видны две линии, одна из которых отвечает дегидратированному материалу, а другая — исходному гидратированному образцу.

Поскольку в [15] критическая температура $T_C = 40-50$ К не была обнаружена с помощью СКВИД-магнитометра, можно предполагать, что вклад дегидратированной фазы, соответствующей линии I, был мал. Главной причиной этого, по-видимому, следует считать более деликатный режим дегидратирования в [15], не позволяющий сильно изменить концентрации фаз. Поэтому основное внимание в настоящей работе было направлено на исследование этой „высокотемпературной“ фазы.

Резонансное поле H_{res} линии I до и после дегидратации имело сходные температурные зависимости (рис. 4). При температурах выше $T_C = 40-50$ К значение H_{res} было постоянным и близким к 3.2 кОе в дегидратированном образце и 3.5 кОе до его дегидратации. Эти значения соответствуют g -факторам 2.07 и 1.9. Эти значения могут объясняться следующим образом. Ионы W^{5+} обычно имеют g -фактор в области 1.7 [17], в то время как ионы меди Cu^{2+} обладают g -фактором 2.1. В дегидратированном образце ионы меди находятся в равных условиях, и поскольку их вдвое больше, чем ионов вольфрама, их ЭПР-сигнал преобладает. Поэтому усреднение g -фактора, происходящее в результате обменного взаимодействия между ионами меди и вольфрама, дает значение 2.07, близкое к g -фактору меди. До дегидратации, напротив, окружение одного из ионов

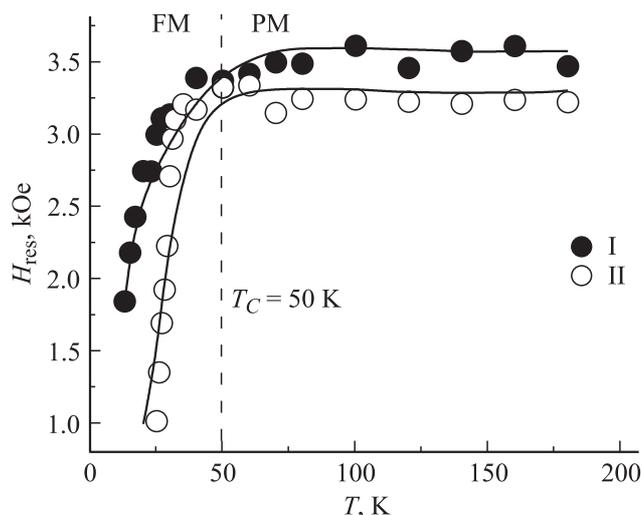


Рис. 4. Температурные зависимости резонансных полей H_{res} линии I спектров электронного спигового резонанса образца $\text{Cu}_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2(\text{pyrimidine})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ до (I) и после (II) дегидратации. Сплошные линии проведены для облегчения восприятия.

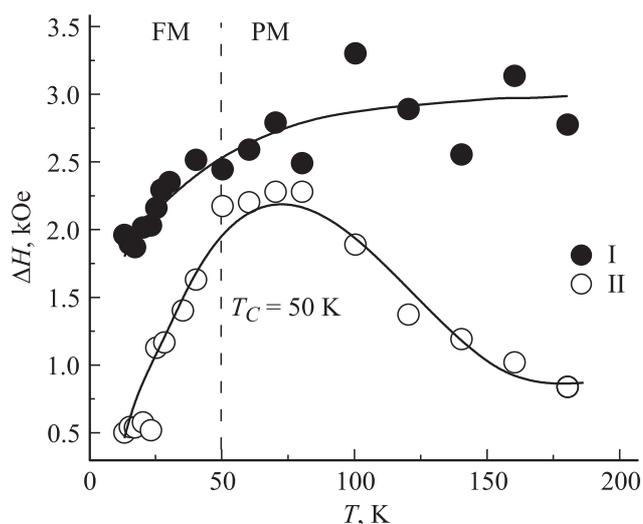


Рис. 5. Температурные зависимости ширин ΔH основной линии I спектров электронного спигового резонанса образца $\text{Cu}_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2(\text{pyrimidine})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ до (I) и после (II) дегидратации. Сплошные линии проведены для облегчения восприятия.

меди, искаженное кристаллогидратной водой, уменьшает его g -фактор, давая значение 1.9. Таким образом, различие g -факторов свидетельствует о смене локального окружения ионов меди и вольфрама, в результате чего к спиновому магнитному моменту примешивается орбитальный магнитный момент. При температурах ниже $T_C = 40\text{--}50\text{ K}$ (как до, так и после дегидратации) наблюдается резкое уменьшение H_{res} , которое вместе с ростом величины χT можно интерпретировать как обменное сужение, возникающее в ферромагнитной фазе.

Дегидратация в большинстве известных случаев происходит в кристаллах неравномерно. Островки дегидратированной фазы обычно сосуществуют с остатками исходной фазы. Поэтому параметры линий ферромагнитного резонанса могут зависеть не только от спиновой динамики соответствующей магнитной фазы (времени релаксации, демпфирования и т.д.), но и от формы и размеров этих островков, представляющих собой нано- и микрочастицы. Этим, на наш взгляд, может объясняться сильное различие H_{res} для одной и той же фазы до и после дегидратации при низких температурах $T < 40\text{--}50\text{ K}$.

В отличие от резонансного поля ширина ΔH линии I сильно различалась в дегидратированной фазе до и после дегидратации (рис. 5). До дегидратации ширина линии I монотонно возрастает с ростом температуры в измеряемом диапазоне (рис. 5). После дегидратации ширина линии, относящейся к той же (дегидратированной) фазе, в диапазоне температур от 4 до 50 K монотонно возрастает с ростом температуры, а при $T > 50\text{ K}$ ширина линии убывает (рис. 5). Поскольку выше 50 K исследуемое соединение находится в парамагнитном состоянии, различие температурного поведения ширин линий электронного парамагнитного резонанса можно рассматривать как следствие локальной перестройки кристаллического окружения парамагнитных центров меди или парамагнитных центров вольфрама. В результате этой перестройки изменяются механизмы спиновой релаксации. После дегидратации линия сужается как при высоких температурах в парамагнитном состоянии, так и при низких температурах в ферромагнитном состоянии. На наш взгляд, это может быть связано с локальным беспорядком, вносимым случайно внедренными в структуру кристалла молекулами воды. Этот беспорядок, очевидно, должен приводить к уширению линий магнитного резонанса в гидратированных кристаллах и уменьшаться в дегидратированных образцах, что и наблюдается в наших опытах (рис. 5).

4. Заключение

Спектры электронного спигового резонанса молекулярного магнетика $\text{Cu}_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2(\text{pyrimidine})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ содержат две линии, резонансные поля и ширины которых чувствительны к дегидратации образца. Одна из этих линий соответствует дегидратированной фазе, а другая — фазе, содержащей кристаллизационную воду. Интегральная интенсивность линии, отвечающей дегидратированной фазе (которая растет по мере дегидратации), резко увеличивается при температуре ниже 40–50 K, что указывает на переход в магнитоупорядоченное состояние. Об этом же свидетельствует ее обменное сужение и изменение резонансного поля. Линия, отвечающая гидратированной фазе, существует при температурах ниже 20 K, а соответствующая температура Кюри этой фазы выше, чем в гидратированных образцах, на 5 K.

Список литературы

- [1] S. Ohkoshi, Y. Einaga, A. Fujishima, K. Hashimoto. *J. Electroanal. Chem.* **473**, 245 (1999).
- [2] O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto. *Science* **272**, 704 (1996).
- [3] O. Sato, Y. Einaga, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto. *J. Electrochem. Soc.* **144**, L11 (1997).
- [4] S. Ohkoshi, S. Yorozu, O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto. *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1040 (1997).
- [5] O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto. *Science* **271**, 49 (1996).
- [6] В.В. Болдырев. *Успехи химии* **75**, 177 (2006).
- [7] Y. Yoshida, K. Inoue, M. Kurmo. *J. Inorg. Chem.* **48**, 267 (2009).
- [8] W.D. Griebler, D. Babel. *Z. Naturforsch* **87**, 832 (1982).
- [9] Ф.Б. Мушенок, Р.Б. Моргунов, Н.А. Санина, С.М. Алдошин, Е.А. Юрьева. *Изв. РАН. Сер. хим.* **7**, 1365 (2011).
- [10] W.R. Entley, G.S. Girolami. *Science* **268**, 397 (1995).
- [11] S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahes, P. Veillet, M. Verdager. *Nature* **378**, 701 (1995).
- [12] O. Hatlevik, W.E. Buschmann, J. Zhang, J.L. Manson, J.S. Miller. *Adv. Mater.* **11**, 914 (1999).
- [13] S. Ohkoshi, M. Mizuno, G.J. Hung, K. Hashimoto. *J. Phys. Chem.* **104**, 9365 (2000).
- [14] Р.Б. Моргунов, Ф.Б. Мушенок. *ФТТ* **51**, 1951 (2009).
- [15] S. Ohkoshi, Y. Tsunobuchi, H. Takahashi, T. Hozumi, M. Shiro, K. Hashimoto. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 3084 (2007).
- [16] K. Imoto, D. Takahashi, Y. Tsunobuchi, W. Kosaka, M. Arai, H. Tokoro, S. Ohkoshi. *Eur. J. Inorg. Chem.* **26**, 4079 (2010).
- [17] A. Punnoose, M.S. Seehra. *Catalys. Lett.* **78**, 157(2002).