

ЭПР спин-переменных металломезогенов  $[\text{FeL}_2]\text{X}$  ( $\text{X} = \text{PF}_6, \text{SCN}$ )

© И.В. Овчинников, Т.А. Иванова, А.Н. Туранов, Р.Р. Гарипов\*

Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Российской академии наук, Казань, Россия

\* School of Physics and Astronomy, University of Nottingham, Nottingham, U. K.

E-mail: alex@kfti.knc.ru

(Поступила в Редакцию 12 января 2009 г.)

Обнаружены значительные различия проявления в ЭПР спин-переменных свойств мезогенных соединений  $[\text{FeL}_2]\text{X}$  с оксисалицилиден- $N'$ -этил- $N$ -этилендиаминовыми лигандами  $L$  и анионами  $\text{X} = \text{PF}_6^-$  и  $\text{SCN}^-$ . На основании данных ЭПР и квантово-химического расчета методом DFT установлено, что причиной наблюдаемых особенностей является вхождение  $\text{SCN}^-$  в первую координационную сферу иона  $\text{Fe(III)}$ . Выявлена роль перевода вещества в жидкокристаллическую фазу в формировании низкоразмерной (двумерной) структуры с более сильными межмолекулярными взаимодействиями.

Работа частично поддержана грантом РФФИ № 08-02-01348.

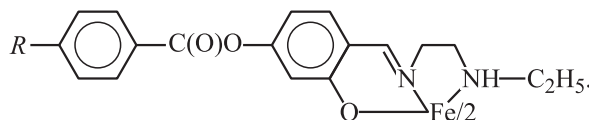
PACS: 75.30.Wx, 76.30.Fc, 64.70.mj

Магнитные, оптические и электрические свойства спин-переменных (СП) соединений, обладающих энергетически близкими электронными термами разной спиновой мультиплетности (высокий спин (ВС)–низкий спин (НС)) могут переключаться слабыми тепловыми, фотоили барическими внешними воздействиями [1]. К этим воздействиям чувствительно и жидкокристаллическое (мезоморфное) состояние. Сочетание СП и мезогенных свойств в одном материале представляет как научный, так и практический интерес (молекулярная электроника, дисплеи). Цепочечные и плоскостные структуры некоторых термотропных и лиотропных металломезогенов обнаруживают физические свойства, присущие низкоразмерным системам (спин-пайерлсовский переход, релаксационная магнитная неустойчивость в  $\gamma$ -резонансе, проявления магнитоэлектрического эффекта). Первое соединение типа  $[\text{FeL}_2]\text{X}$ , показывающее как спин-переменные, так и жидкокристаллические свойства, было получено и исследовано в работах [2,3]. Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в сочетании с другими методами исследования позволяет более детально изучить изменения внутримолекулярных и межмолекулярных взаимодействий, происходящих при переходах ВС–НС [4,5]. Влияние замены аниона  $\text{X}$  при тех же лигандах  $L$  в комплексе  $[\text{FeL}_2]\text{X}$  представляет особый интерес в связи с потенциальной возможностью управлять магнитными свойствами СП-соединений посредством изменения донорной активности аниона. В настоящей работе сравниваются результаты исследования соединения  $[\text{FeL}_2]\text{PF}_6$  [2,3] и нового соединения  $[\text{FeL}_2]\text{SCN}$  и, в частности, специфика проявления замены аниона в спектрах ЭПР. Отмечается роль жидкокристаллического состояния в формировании наноструктурированных объектов.

В табл. 1 представлены состав и жидкокристаллические свойства (температуры фазовых переходов) обсуждаемых соединений  $[\text{FeL}_2]\text{X}$ . Квадратные скобки озна-

чают монотропный (только при охлаждении) характер фазового перехода. Соединение № 3 при плавлении в изотропную фазу частично разлагается.

Два лиганда  $L$ , где  $L$  — оксисалицилиден- $N'$ -этил- $N$ -этилендиаминовый лиганд с заместителем  $R$ , образуют обычно комплекс с квазиоктаэдрической структурой ближайшего окружения иона железа  $\text{FeN}_4\text{O}_2$



Вид заместителей  $R$  и анионов  $\text{X}$  обсуждаемых соединений  $[\text{FeL}_2]\text{X}$ , а также их жидкокристаллические свойства (температуры фазовых переходов) представлены в табл. 1.

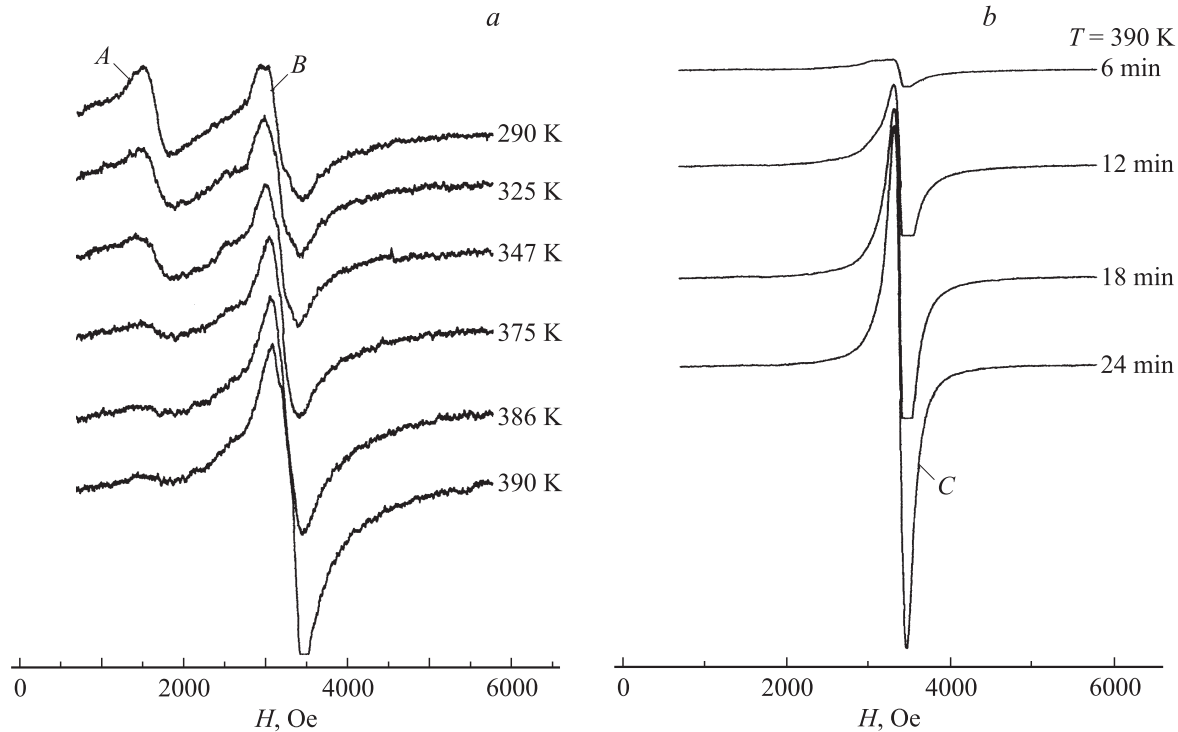
Все соединения охарактеризованы данными элементного анализа, поляризационной термической спектроскопии (текстуры соответствуют смектическим  $S_A$ -фазам), дифференциальной сканирующей калориметрии, магнитной восприимчивости.

При 293 К для образца № 2 (здесь и далее номер образца соответствует номеру соединения в табл. 1) наблюдались два сигнала ЭПР: один с  $g_{\text{eff}} \approx 4.2$ ,

**Таблица 1.** Состав и жидкокристаллические свойства исследованных соединений  $[\text{FeL}_2]\text{X}$

| Номер образца | $R$                                  | $X$           | Температура фазового перехода, К |                     |
|---------------|--------------------------------------|---------------|----------------------------------|---------------------|
|               |                                      |               | $Cr \rightarrow S_A$             | $S_A \rightarrow I$ |
| 1             | $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}$ | $\text{PF}_6$ | 388                              | 419                 |
| 2             | $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}$ | $\text{PF}_6$ | 390                              | 420                 |
| 3             | $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}$ | $\text{SCN}$  | [402]                            | 429                 |

Примечание.  $Cr$  — кристаллическая фаза,  $S_A$  — жидкокристаллическая фаза,  $I$  — изотропная фаза.



**Рис. 1.** Спектры ЭПР образца № 2 при первом нагревании. *a* — при повышении температуры до перехода в жидкокристаллическое состояние, *b* — при температуре фазового перехода  $Cr-S_A$ .  $\nu = 9340$  MHz.

$\Delta H \approx 34$  mT (сигнал *A*), другой с  $g_{\text{eff}} \approx 2$ ,  $\Delta H \approx 45$  mT (сигнал *B*) (рис. 1, *a*). Они описываются спин-гамильтонианом

$$\hat{H} = g\beta H + \frac{1}{3}D [\hat{S}_z^2 - S(S+1)] + E (\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) \quad (1)$$

с  $S = 5/2$  и принадлежат ВС-ионам Fe(III); здесь  $D$  и  $E$  — аксиальный и ромбический параметры расщепления в нулевом поле. Сигнал *A* соответствует сильно искаженной позиции ВС-иона Fe(III) с  $h\nu \ll D$ ,  $E/D = 1/3$ , сигнал *B* — слабоискаженной с  $h\nu \gg D$ . При первом нагревании образца № 2 до температуры фазового перехода кристалл–смектик (при 390 K) сигнал *A* уменьшается вплоть до полного его исчезновения, и соответственно усиливается сигнал *B* (рис. 1, *a*). Наблюдаемые изменения являются результатом того, что для части ВС-комплексов в интервале 293–390 K симметризуется октаэдрическое поле, создаваемое лигандами вокруг иона Fe(III). Как обычно, симметризация вызывается удалением дефектов (примесей, дислокаций и т.д.), искажающих октаэдрическое поле, создаваемое полиэдром  $N_4O_2$  и внешнесферным анионом  $PF_6$ . В этом случае симметризация молекулярной структуры может рассматриваться как результат отжига.

Фазовый переход кристалл–смектик ( $Cr-S_A$ ) при 390 K сопровождается появлением узкой линии с  $g = 2.006$ ,  $\Delta H = 15$  mT (сигнал *C*) на фоне сигнала *B* (рис. 1, *b*). Интенсивность сигнала *C* при 390 K увеличивается примерно в 40 раз в течение 25 min (рис. 1, *b*).

Все последующие циклы нагревания и охлаждения не изменяют положения этой линии, а первоначально наблюдаемые сигналы *A* и *B* не восстанавливаются. С уменьшением температуры ниже  $\sim 150$  K лишь увеличивается ширина сигнала *C* (рис. 2, *a* и 3, *a*).

Сужение линии при фазовом переходе  $Cr-S_A$  объясняется структурной реорганизацией молекулярных слоев в смектической фазе. По данным рентгенофазового анализа соединения № 1 [2], расстояние между слоями молекул возрастает с 2.15 до 3.36 nm при переходе из кристаллической фазы в смектическую. Этот факт интерпретирован как выход длинных концевых цепочек молекул, располагающихся в кристаллической фазе между центрами молекул соседних слоев, в межслоевое пространство. Сближение ионов Fe(III) в слое приводит к усилению обменных взаимодействий и соответственно к возникновению обменно-суженного сигнала с  $g_{\text{eff}} \approx 2$  в смектической фазе. Можно приблизительно оценить увеличение обменного взаимодействия при переходе вещества в смектическую фазу, используя соотношение  $J = h\nu_{\text{ex}} = 2hM_2/\Delta\nu$ , где  $h$  — постоянная Планка,  $M_2$  — второй момент линии поглощения,  $\Delta\nu$  — ширина линии поглощения. Величина  $M_2$  рассчитывалась по формуле (для кристаллического порошка) [6]

$$M_2 = 3/5g^4\beta^4h^{-2}S(S+1) \sum_k r_{jk}^{-6}. \quad (2)$$

Принимая  $\sum_k r_{jk}^{-6} = 8.5d^{-6}$  как для простой кубической решетки и среднее расстояние между ВС-ионами в

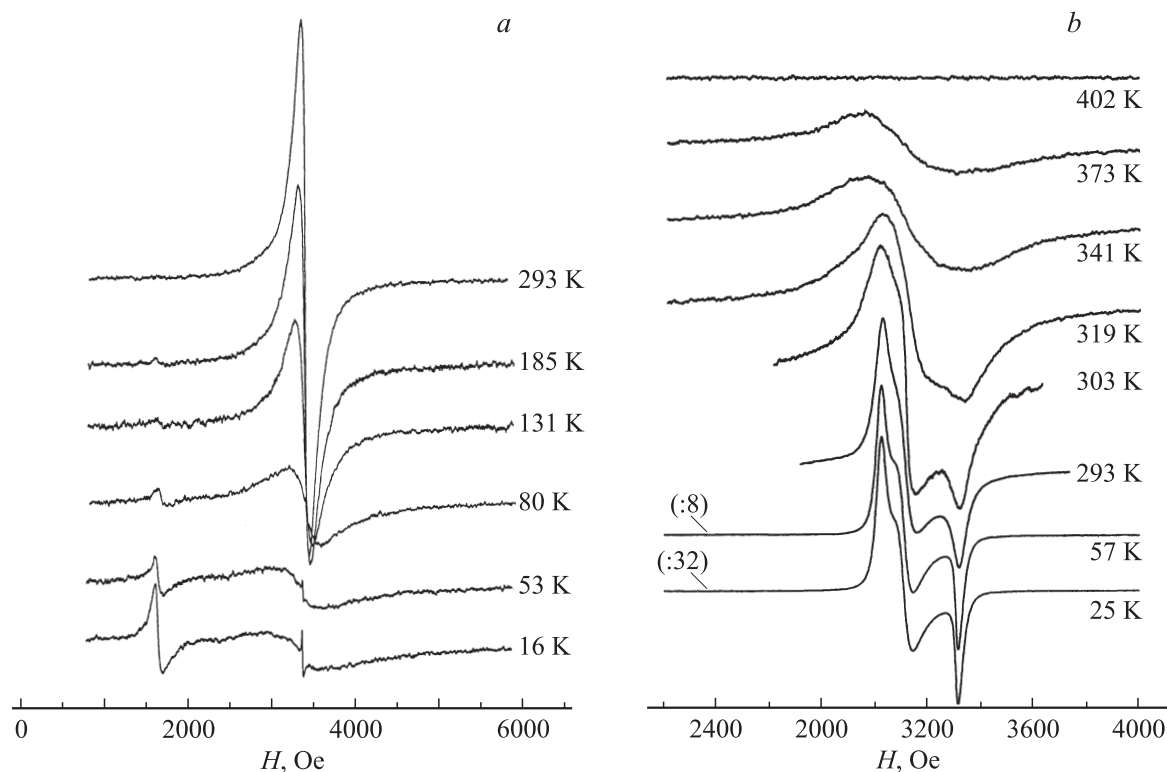


Рис. 2. Спектры ЭПР образца № 2 после предварительного отжига при  $T = 390$  К (а) и образца № 3 (б).  $\nu = 9340$  МГц.

кристаллической фазе равным  $0.65$  нм, для сигнала  $B$  с шириной  $45$  мТ получим величину  $J \sim 0.047$  см $^{-1}$ . Если предположить, что расстояние между ионами Fe(III) в смектической фазе уменьшается примерно в  $1.5$  раза, то ширина сигнала  $C$   $15$  мТ соответствует величине обменного взаимодействия  $J \sim 1.6$  см $^{-1}$ . Гомогенизация образца, вызванная дальнейшим удалением примесных дефектов, также может вносить некоторый вклад в сужение линии. Таким образом, фазовый переход  $Cr-S_A$  приводит к более однородной структурной организации ионов Fe(III) в смектических плоскостях с усилением межмолекулярного взаимодействия. Образуются хорошо заэкранированные двумерные слои магнитных ионов. Эта структура сохраняется при понижении температуры за счет стеклования, свойственного металлomezогенным смектикам.

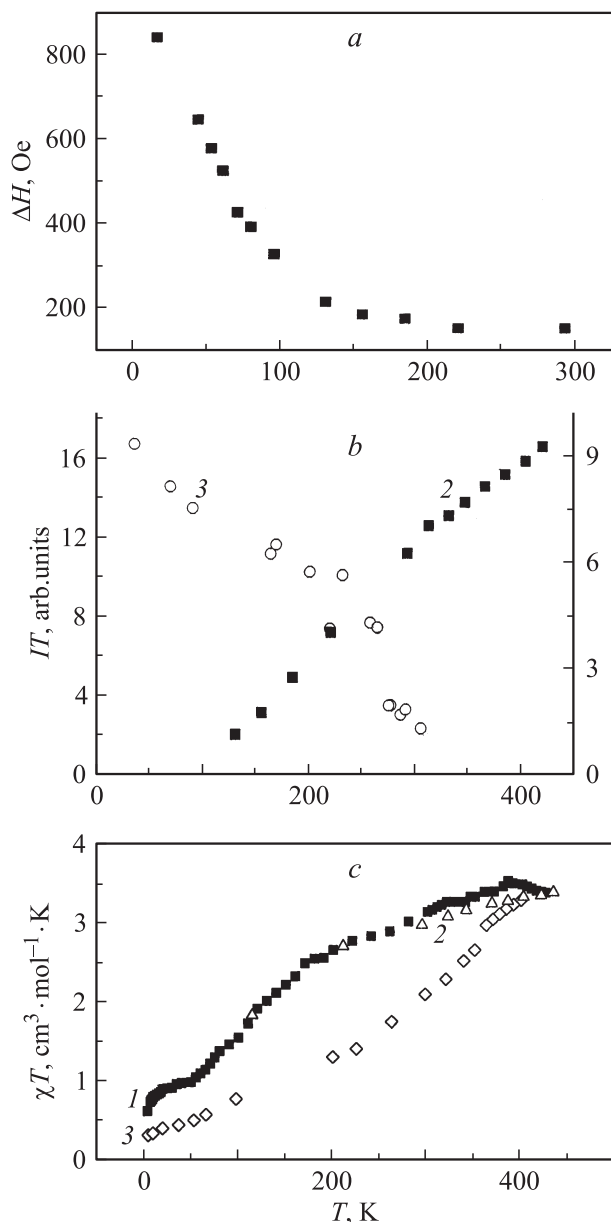
В образце № 3 наблюдается спектр ЭПР Fe(III) в НС-состоянии: форма спектра характерна для центров с  $S = 1/2$  ромбической симметрии; параметры  $g_1 = 2.194$ ,  $g_2 = 2.135$ ,  $g_3 = 1.998$  типичны для НС-комплексов Fe(III). С повышением температуры ширина индивидуальной линии увеличивается, интенсивность линии уменьшается вплоть до полного ее исчезновения при температуре фазового перехода  $Cr-S_A$  —  $402$  К (рис. 2, б).

Произведение интегральной интенсивности линий ЭПР на температуру  $IT$  в обычных (подчиняющихся закону Кюри-Вейсса) парамагнетиках не должно зависеть от температуры. Как видно из рис. 3, б, наши со-

единения являются спин-переменными, т.е. количество парамагнитных центров определенного сорта (с  $S = 1/2$  для образца № 3 или  $S = 5/2$  для образцов № 1, 2) меняется с температурой. Отметим, что противоположный ход величины  $IT$  соединений №1 и 2 по сравнению с соединением № 3 обусловлен тем, что в первых двух соединениях наблюдается сигнал только от ВС-фракций, а в последнем — только от НС-фракций. Величина  $\chi T$ , где  $\chi$  — молярная магнитная восприимчивость, в обычных парамагнетиках также не должна зависеть от температуры, что не выполняется, как следует из рис. 3, с. Преимущественный переход из НС-состояния Fe(III) с  $S = 1/2$  (электронный терм  ${}^2T_2$ ) при низкой температуре к ВС-состоянию с  $S = 5/2$  (электронный терм  ${}^6A_1$ ) подтвержден для соединения № 1 данными мессбауэровской спектроскопии [2].

Таким образом, температурная зависимость интегральной интенсивности линий ЭПР и магнитной восприимчивости, так же как и  $\gamma$ -резонансные спектры соединения № 1, однозначно свидетельствуют о спиновых трансформациях состояний  $S = 1/2 \leftrightarrow S = 5/2$  исследуемых соединений при повышении температуры.

НС-комплексы в соединениях № 1 и 2 в ЭПР не наблюдаются. По нашему мнению, причина этого состоит именно в достаточно высокой симметрии окружения ионов Fe(III). В результате расстояния  $\Delta$  между подуровнями терма  ${}^2T_2$ , расщепленного под действием низкосимметричных компонент кристаллического поля



**Рис. 3.** Температурная зависимость ширины линии ЭПР образца № 2 после предварительного отжига при  $T = 390$  К (а), интегральной интенсивности ( $IT$ ) образцов № 2 и 3 (б) и молярной магнитной восприимчивости ( $\chi T$ ) образцов № 1–3 (с). Номера кривых соответствуют номерам образцов.

и спин-орбитального взаимодействия, оказались незначительными, а времена релаксации, пропорциональные величине  $\Delta^4$  [6], слишком короткими. Однако влияние этих HS-комплексов проявляется в уширении линии ВС-комплексов при  $T < 150$  К (рис. 2, а, 3, а). Если при более высоких температурах усредняемые быстрым движением HS-магнитных диполей поля не сказывались на ширине линий ВС-комплексов, то при понижении температуры уменьшение скорости релаксации и увеличение фракции HS-комплексов приводит к росту ширины линии ВС-комплексов благодаря дипольному

полю, создаваемому HS-ионами, хотя сигналы от HS-комплексов еще не обнаруживаются. Подобный эффект наблюдался ранее для спектра ионов Gd, внедренных в быстро релаксирующий этилсульфат неодима [7].

В соединении № 3 с анионом SCN ситуация иная: октаэдрическое кристаллическое поле вокруг иона Fe(III), как мы полагаем, заметно искажено, и величины расщеплений подуровней  $^2T_2$  термина значительны, т. е. достаточны для наблюдения сигнала ЭПР от HS-комплексов (релаксация замедлена). С другой стороны, сигнал ЭПР от ВС-фракции в соединении № 3 не наблюдается, что связано, по-видимому, с сильными искажениями кристаллического поля ( $h\nu \ll D$ ), приводящими к большой анизотропной ширине спектра и значительному неоднородному уширению, вызванному разбросом локальных кристаллических полей.

**Таблица 2.** Структурные параметры оптимальной конфигурации HS- и ВС-комплексов  $FeN_4O_2$  для соединения № 2

| Межатомное расстояние $r$ | $r_{LS}, \text{Å}$ | $r_{HS}, \text{Å}$ | Угол $\alpha$ | $\alpha_{LS}, \text{deg}$ | $\alpha_{HS}, \text{deg}$ |
|---------------------------|--------------------|--------------------|---------------|---------------------------|---------------------------|
| Fe–O1                     | 1.911              | 1.998              | O1–Fe–O2      | 178.8                     | 173.7                     |
| Fe–O2                     | 1.904              | 1.961              | N1–Fe–N2      | 178.1                     | 172.2                     |
| Fe–N1                     | 1.933              | 2.106              | N3–Fe–N4      | 176.6                     | 171.0                     |
| Fe–N2                     | 1.940              | 2.091              | O1–Fe–N2      | 91.4                      | 93.7                      |
| Fe–N3                     | 1.999              | 2.293              | O1–Fe–N1      | 88.8                      | 85.1                      |
| Fe–N4                     | 1.969              | 2.191              | O1–Fe–N2      | 91.4                      | 93.7                      |
| Fe–P                      | 5.696              | 5.776              | O1–Fe–N1      | 88.8                      | 85.1                      |
| Fe–F1                     | 4.212              | 4.290              | N1–Fe–N4      | 99.3                      | 97.4                      |
|                           |                    |                    | N1–Fe–N3      | 81.2                      | 74.7                      |
|                           |                    |                    | N2–Fe–N3      | 100.7                     | 113.1                     |
|                           |                    |                    | N2–Fe–N4      | 78.8                      | 74.8                      |

Примечание. Разность энергий ВС- и HS-комплексов  $\Delta E(HS-LS) = 68.2$  kJ/mol.

**Таблица 3.** Структурные параметры оптимальной конфигурации HS- и ВС-комплексов  $FeN_4O_2$  для соединения № 3

| Межатомное расстояние $r$ | $r_{LS}, \text{Å}$ | $r_{HS}, \text{Å}$ | Угол $\alpha$ | $\alpha_{LS}, \text{deg}$ | $\alpha_{HS}, \text{deg}$ |
|---------------------------|--------------------|--------------------|---------------|---------------------------|---------------------------|
| Fe–O1                     | 1.911              | 1.999              | O1–Fe–O2      | 176.7                     | 170.9                     |
| Fe–O2                     | 1.923              | 1.989              | N1–Fe–N2      | 173.6                     | 156.2                     |
| Fe–N1                     | 1.932              | 2.115              | N3–Fe–N5      | 120.3                     | 118.2                     |
| Fe–N2                     | 1.980              | 2.149              | O2–Fe–N2      | 93.3                      | 87.4                      |
| Fe–N3                     | 2.019              | 2.502              | O2–Fe–N1      | 88.7                      | 95.1                      |
| Fe–N4                     | 1.885              | 1.956              | O1–Fe–N1      | 88.3                      | 84.1                      |
| Fe–C                      | 3.072              | 3.152              | O1–Fe–N2      | 89.5                      | 89.8                      |
| Fe–S                      | 4.705              | 4.772              | N1–Fe–N3      | 80.3                      | 69.2                      |
| Fe–N5                     | 4.946              | 4.903              | N2–Fe–N3      | 93.8                      | 88.3                      |
|                           |                    |                    | N2–Fe–N5      | 43.4                      | 46.1                      |
|                           |                    |                    | N4–C–S        | 178.5                     | 179.2                     |
|                           |                    |                    | N1–Fe–N5      | 138.3                     | 139.2                     |

Примечание. Разность энергий ВС- и HS-комплексов  $\Delta E(HS-LS) = 6.7$  kJ/mol.

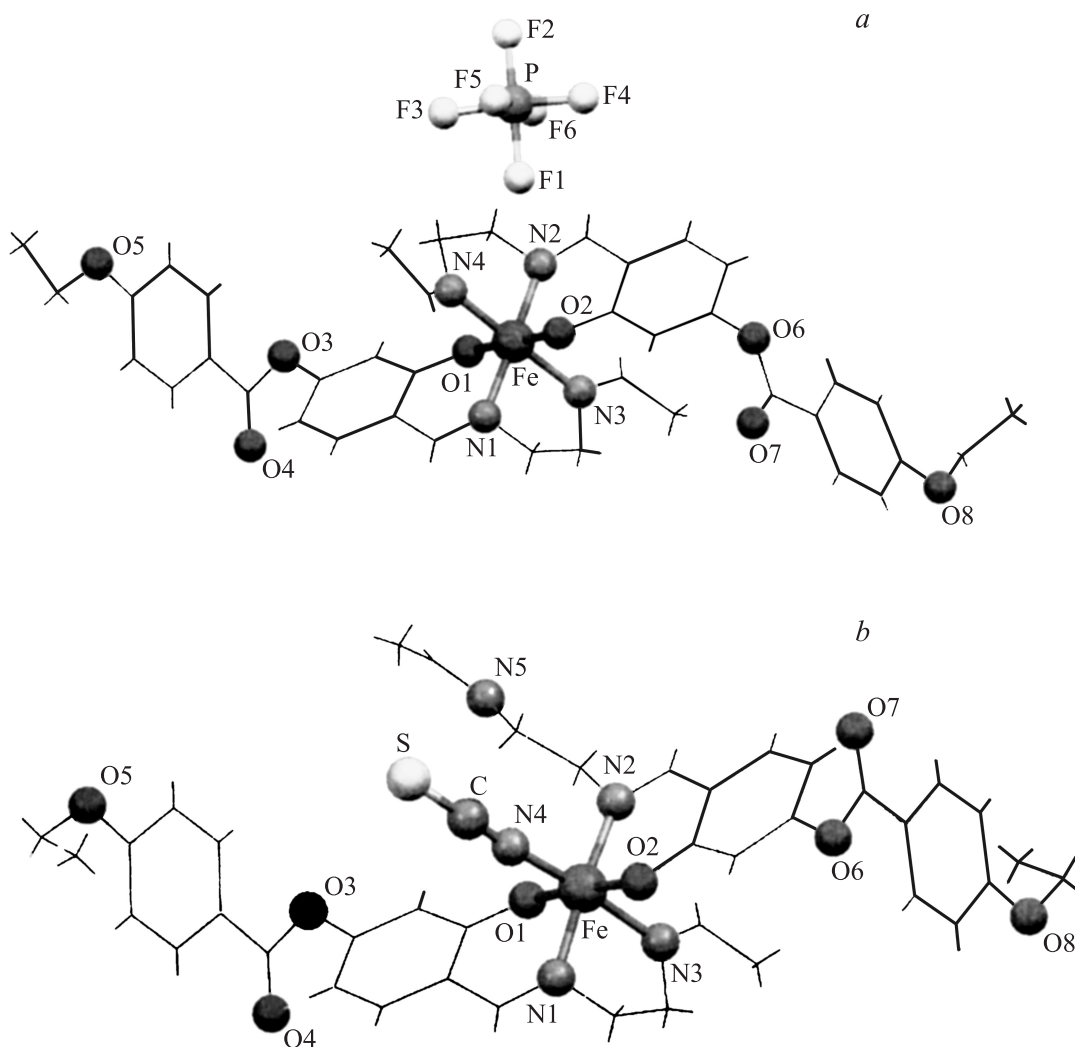


Рис. 4. Фрагменты структуры образцов № 2 (а) и 3 (b).

С целью проверки правильности наших предположений был предпринят квантово-химический расчет возможных структур комплексов в ВС- и НС-состояниях с анионами  $\text{PF}_6^-$  и  $\text{SCN}^-$ , основные результаты которого представлены в табл. 2, 3 и на рис. 4, а, б. Расчет проведен методом функционала плотности (DFT) для нерелятивистской обобщенной градиентной аппроксимации [8] обменно-корреляционного функционала PBE [9]. Оптимизация геометрии индивидуальных структур была проведена по программе PRIRODA [10,11] с релятивистским базисным набором SBK, включающим эффективные остовные потенциалы [12,13], оптимизированные для DFT-вычислений.

Результаты расчета правильно передают основные черты СП-систем: нижнее энергетическое состояние является НС (разность энергий ВС- и НС-комплексов  $\Delta E(\text{HS}-\text{LS})$  в обоих случаях положительна), а при переходе от низкоспинового к высокоспиновому состоянию расстояния металл–лиганд возрастают. Наиболее

существенным результатом является значительная энергетическая выгодность вхождения  $\text{SCN}$ -группы в первую координационную сферу, сопровождающегося разрывом связи с одним из атомов азота лигандной группы. При этом, естественно, происходит сильное искажение кристаллического поля.

Авторы благодарны Г.И. Ивановой за синтез образца № 3.

## Список литературы

- [1] O. Kahn, C.J. Martinez. *Science* **279**, 44 (1998).
- [2] Yu.Galyametdinov, V. Ksenofontov, A. Prosvirin, I. Ovchinnikov, G. Ivanova, P. Gutlich, P. Haase. *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 4269 (2001).
- [3] I.V. Ovchinnikov, T.A. Ivanova, V.E. Petrashen, Yu.G. Galyametdinov, G.I. Ivanova. *Appl. Magn. Res.* **29**, 325 (2005).
- [4] Т.А. Иванова, И.В. Овчинников, А.Н. Туранов. *ФТТ* **49**, 2033 (2007).

- [5] V.V. Zelentsov, Yu.V. Yablokov, M.A. Augustyniak-Jablokow, A. Krupska, J. Mrozinski, V.A. Ulanov. *Chem. Phys.* **301**, 15 (2004).
- [6] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. Наука, М. (1972). 672 с.
- [7] А. Абрагам, Б. Блини. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Мир, М. (1972). С. 595.
- [8] R.G. Parr, W. Yang. *Density-functional theory of atoms and molecules*. University Press, Oxford (1989). 333 p.
- [9] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 18, 3865 (1996).
- [10] D.N. Laikov. *Chem. Phys. Lett.* **281**, 151 (1997).
- [11] Д.Н. Лайков. Автореф. канд. дис. МГУ, М. (2000). 19 с.
- [12] W.J. Stevens, H. Basch, M. Krauss. *J. Chem. Phys.* **81**, 6026 (1984).
- [13] T.R. Cundari, W.J. Stevens. *J. Chem. Phys.* **98**, 5555 (1993).