

УДК 538.113;532.78

©1994

## МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ МЕЗОГЕННОГО КОМПЛЕКСА Fe(III)

*Н.Е. Домрачева, Ю.Г. Галяметдинов, Р.А. Манапов, А.В. Просвирин,  
И.В. Овчинников, В. Хаазе,<sup>1</sup> К. Кризар<sup>1</sup>*

Методами ЭПР, магнитной восприимчивости, ЯГР-спектроскопии исследована твердая фаза первого представителя железосодержащих мезогенов  $FeCl_2$ , обладающего смектической фазой. Система неоднородна и содержит два типа высокоспиновых комплексов: изолированных с сильным ромбическим искажением ( $g \approx 4.3$ ) и обменно-связанных ( $g \approx 2$ ) со слабым искажением координационного узла, образующих вероятнее всего цепочки в смектических слоях. Низкая размерность подсистемы проявляется в спектрах ЯГР в виде слабо затухающих спин-корреляционных эффектов.

Жидкокристаллические соединения, содержащие атом переходного металла (металломезогены), интенсивно синтезируются и исследуются в последнее время [1,2]. Наличие атома металла в мезогенной молекуле может сильно изменять жидкокристаллические свойства системы как посредством изменения конформации молекулы [3], так и путем образования дополнительных межмолекулярных взаимодействий через атомы металла. Последнее особенно важно в связи с поисками жидких кристаллов, обладающих электронной проводимостью [4]. Включение атома металла в мезогенную молекулу привело к созданию магнитных (парамагнитных) жидких кристаллов — дискотиков [5,6], смектиков [7,8], нематиков [9,10] — в отличие от диамагнитных жидких кристаллов, образованных органическими молекулами. Парамагнитные жидкие кристаллы [11] являются перспективными объектами для поиска мезогенных систем с коллективными магнитными свойствами. Среди многих представителей жидкокристаллических соединений группы железа комплексов непосредственно с атомом железа чрезвычайно мало, и они практически не исследованы. О синтезе первого комплекса железа (трис- $\beta$ -дикетонат) сообщалось в [12], однако тип мезофазы не установлен до сих пор.

В настоящей работе сообщается об исследовании синтезированного ранее [13] первого парамагнитного бис-хелатного комплекса железа, образующего смектическую фазу (рис. 1).

Методами поляризационной микроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии установлено, что при 70 °С начинается размытый фазовый переход кристалл-смектик А с тепловым эффектом

<sup>1</sup> Технический университет, Дармштадт, Германия.

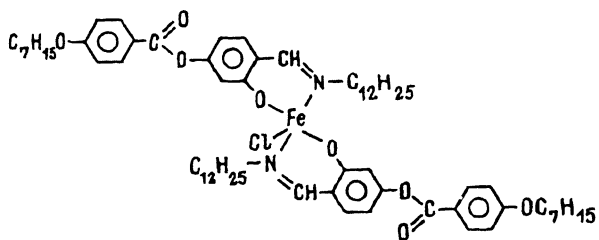


Рис. 1. Мезоморфный комплекс Fe(III).

6.23 J/g; при 151 °С вещество переходит в изотропную фазу (11.6 J/g). Измерения статической магнитной восприимчивости дают значения  $\mu_{\text{эф}} = 5.9 \mu_{\text{В}}$  ( $T = 300 \text{ К}$ ), что свидетельствует о высокоспиновом состоянии ( $d^5$ ,  $S = 5/2$ ) иона Fe(III). Большая величина магнитного момента и принципиальная возможность образования мостиковых структур (через атомы хлора) — главные причины нашего интереса к этому соединению.

Ниже представлены результаты исследования соединения в твердой фазе методами ЭПР ( $X$ - и  $Q$ -диапазоны), гамма-резонансной спектроскопии и статической магнитной восприимчивости.

1. ЭПР-спектр ( $X$ -диапазон,  $h\nu_1 = 0.3 \text{ см}^{-1}$ ) порошка, так же как и затвердевшего расплава, содержит две линии (рис. 2): симметричную ( $a$ ) с эффективным  $g$ -фактором  $g_1 \approx 4.3$  и асимметричную ( $b$ ) с  $g_2 \approx 2$ . Известно, что спектр ЭПР такого типа принадлежит ионам

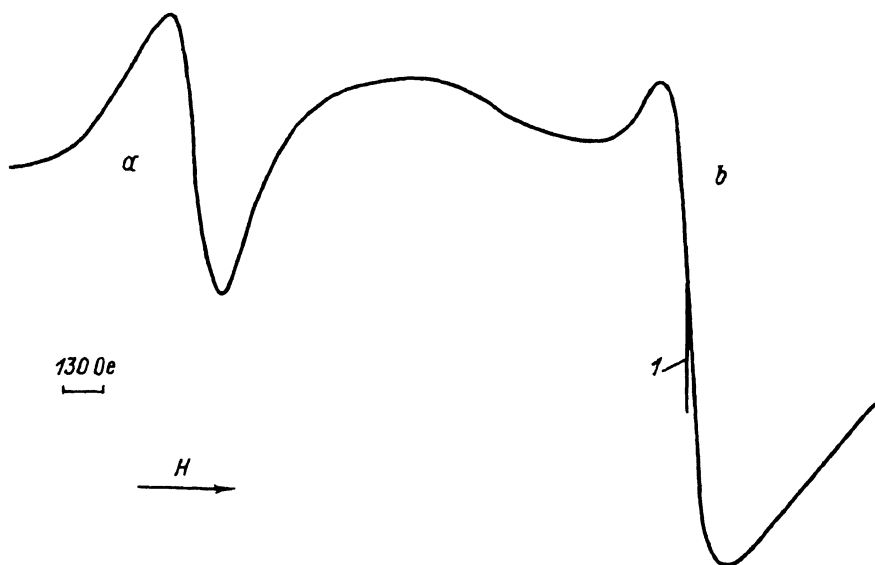


Рис. 2. Спектр ЭПР ( $\nu = 9.1 \text{ GHz}$ ) поликристаллического образца  $\text{FeCl}_2$ ,  $T = 200 \text{ К}$ .  
1 — ДФПГ.

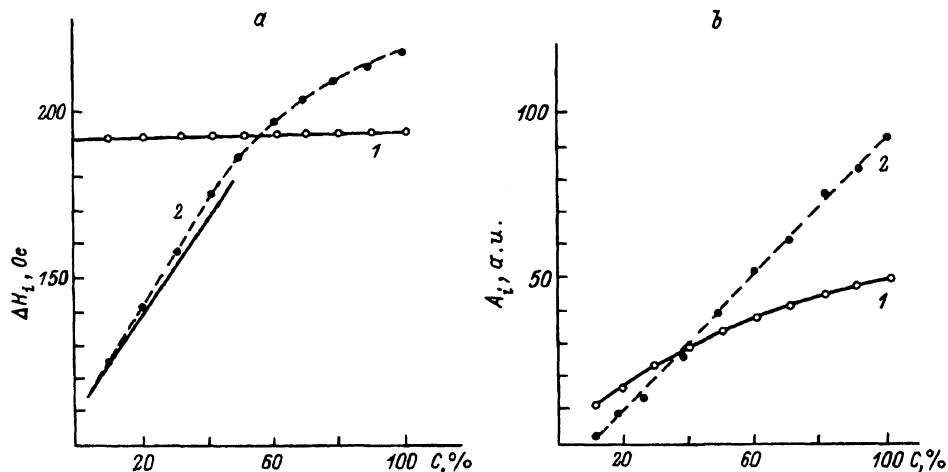


Рис. 3. Зависимость ширины  $\Delta H_i$  линии  $g_i$  ( $i = 1, 2$ ) и интегральной интенсивности  $A_i = I_i \Delta H_i^2$  ( $I_i$  — пиковая высота первой производной) от концентрации  $C$  (весовые проценты)  $\text{FeCl}_2$  в  $LH$ ,  $T = 77 \text{ K}$ .

1 —  $g_1 \approx 4.3$ , 2 —  $g_2 \approx 2$ .

$\text{Fe(III)}$  с основным термом  $^b S$  и описывается спин-гамильтонианом [14]

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

с  $g = 2$ ,  $S = 5/2$ . Параметры  $D$  и  $E$  характеризуют соответственно аксиальную и ромбическую часть искажения кристаллического поля от октаэдрической симметрии, при этом  $0 < E/D \leq 1/3$ . Согласно теории [14],  $g_1$ - и  $g_2$ -линии ЭПР порошкообразного образца  $\text{Fe(III)}$  могут принадлежать как одному, так и разным типам центров.

Для выяснения природы парамагнитных центров, формирующих спектр с наблюдаемыми  $g$ -факторами, исследовалась зависимость ширины и интегральной интенсивности каждой линии от концентрации комплекса в диамагнитной матрице (рис. 3). В качестве диамагнитной матрицы использовалась протонированная форма лиганда  $LH$ , что обеспечивало высокую растворимость соединения.

Как следует из рис. 3, а, ширина линии  $g_1 \approx 4.3$  практически не зависит от концентрации комплекса, а ширина линии  $g_2 \approx 2$  вплоть до концентрации  $C \sim 40\%$  зависит линейно от концентрации и, следовательно, определяется диполь-дипольным взаимодействием

$$\Delta H_2 = \Delta H_2^0 + BC,$$

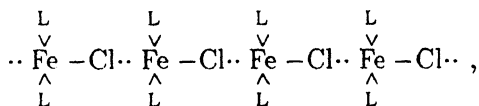
где  $\Delta H_2^0 = 105 \text{ Oe}$  — постоянный вклад в ширину линии (релаксационная ширина, неразрешенная тонкая и сверхтонкая структура), а коэффициент  $B = 1.7 \text{ Oe}/\%$  превышает ожидаемое значение  $B_t = 1.5 \text{ Oe}/\%$  (наклонная прямая рис. 3, а), рассчитанное в предположении равномерного распределения спинов по объему. В области концентраций выше 40% наблюдается обменное сужение этой линии.

Интегральная интенсивность линии с  $g_1 \approx 4.3$  при концентрациях  $C < 40\%$  превышает интенсивность линии с  $g_2 \approx 2$ , однако при дальнейшем увеличении концентрации интегральная интенсивность второй линии становится выше первой.

Полученные результаты позволяют предположить, что исследуемая система содержит парамагнитные центры двух типов: I) хорошо экранированные изолированные комплексы с  $g_1 \approx 4.3$ , слабо чувствительные к межмолекулярным магнитным взаимодействиям; II) комплексы с  $g_2 \approx 2$ , образующие структурированные ассоциаты с заметным спин-спиновым (дипольным и обменным) взаимодействием.

Теоретические расчеты линий ЭПР порошкообразного соединения с  $S = 5/2$  [4] показывают, что сигнал  $g_1 \approx 4.3$  возникает от среднего из трех крамеровских дублетов при наличии сильного ( $D > h\nu_1$ ) низкосимметричного ( $E/D \approx 1/3$ ) кристаллического поля действующего на ион. Спектр ЭПР образца, снятый в  $Q$  ( $h\nu_2 = 1.2 \text{ см}^{-1}$ ) диапазоне, не содержит линии с  $g_1 \approx 4.3$ , что позволяет оценить [14] возможный диапазон изменения параметра аксиального кристаллического поля  $0.3 \text{ см}^{-1} \leq D \leq 0.6 \text{ см}^{-1}$ . Сигнал с эффективным  $g$ -фактором  $g_2 \approx 2$  принадлежит комплексам со слабо искаженным кристаллическим полем ( $h\nu_1 > 2D$ ).

Таким образом, согласно данным ЭПР, в изучаемом нами магнитоконцентрированном ( $C = 100\%$ ) поликристаллическом образце, по-видимому, существует два типа парамагнитных центров: изолированные комплексы железа с сильным ромбическим искажением координационного узла ( $g_2 \approx 4.3$ ) и взаимодействующие комплексы со слабым искажением (от октаэдрической симметрии) координационного узла ( $g_2 \approx 2$ ). Доля первых комплексов, согласно соотношению интегральных интенсивностей, составляет около 28%. Наиболее вероятная структурная организация комплексов второго типа — линейные цепочки



заполняющие плоскости. Именно такая структурная организация комплексов согласуется со строением смектической А-фазы и удовлетворяет требованиям сильного магнитного взаимодействия комплексов и одновременно слабого искажения октаэдрического поля на ионе.

2. Мессбауэровские спектры порошка изучаемого соединения подтверждают наличие двух типов атомов железа в образце. Спектр при 300 К (рис. 4,а) содержит асимметричный квадрупольный дублет и синглетную линию с близкими изомерными сдвигами. Величины изомерных сдвигов составляют при 4.3 К для дублета  $0.305 \text{ мм/с}$ , для синглета —  $0.270 \text{ мм/с}$  относительно  $\alpha\text{-Fe}$ , а величина квадрупольного расщепления дублета  $\Delta E_Q = 1.1 \text{ мм/с}$ .

При температуре порядка 80 К в спектре возникает и более четко проявляется при дальнейшем понижении температуры (рис. 4,б) магнитная сверхтонкая структура ( $H_{ss} = 465 \text{ кОе}$ ), свидетельствующая о процессе магнитного упорядочения, а точнее, — о магнитных спиновых корреляциях с частотой спиновых флуктуаций  $\nu < 10^7 \text{ Нз}$ . При

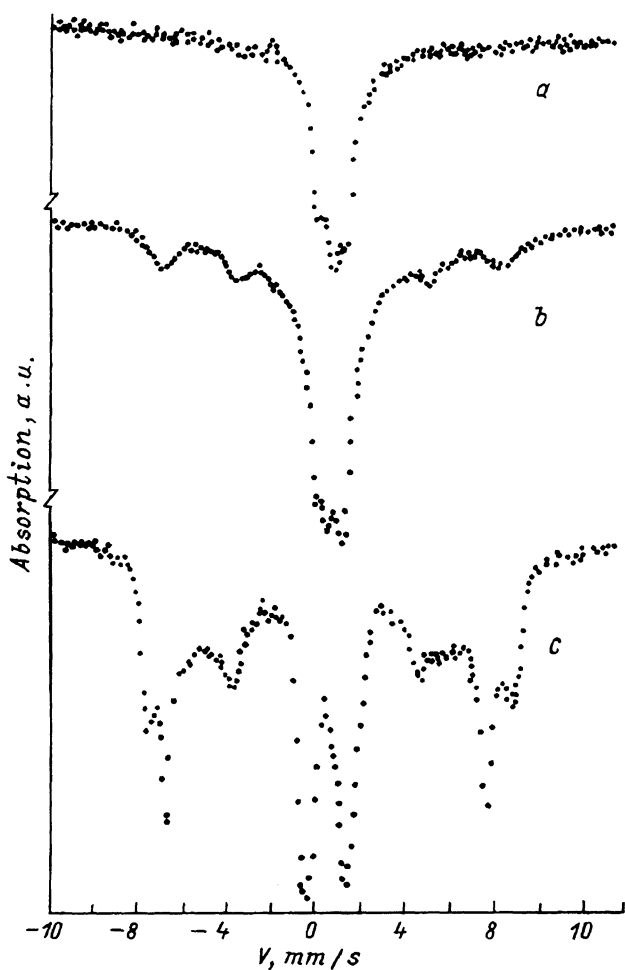


Рис. 4. Гамма-резонансные спектры порошка  $\text{FeCl}_2$  при  $T = 300$  (a), 2 (b), 4.3 К (c) в магнитном поле 40 кОе, наложенном перпендикулярно плоскости образца (в виде таблетки).

этом квадрупольный дублет сохраняется, а интенсивность синглетной линии падает.

Наложение внешнего магнитного поля сверхпроводящего соленоида перпендикулярно плоскости образца приводит к увеличению магнитного упорядочения с ростом магнитного поля. В поле 40 кОе происходит расщепление линий (рис. 4, c), что свидетельствует об антиферромагнитном типе упорядочения (корреляций). Синглет при этом исчезает полностью. Площадь под кривой квадрупольного дублета составляет приблизительно 25% от общей площади мессбауэровского спектра, что хорошо согласуется с процентным содержанием изолированных комплексов ( $g_2 \simeq 4.3$ ) по данным ЭПР.

Все это позволяет считать, что синглет, трансформирующийся при более низких температурах в сверхтонкую структуру, соответствует различной величины кластерам, в которых имеет место обменное

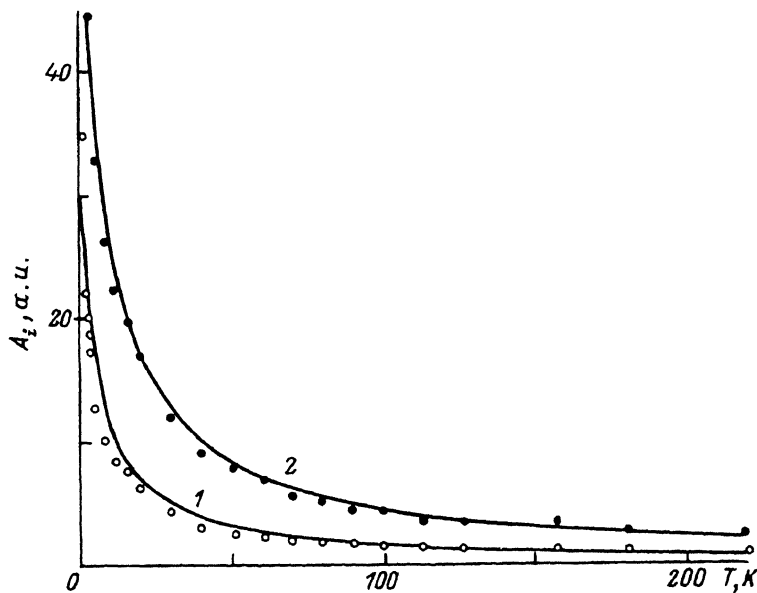


Рис. 5. Экспериментальные и рассчитанные (модель цепочек) температурные зависимости интегральной интенсивности линий ЭПР.

1 —  $A_1$  ( $g_1 \approx 4.3$ ), 2 —  $A_2$  ( $g_2 \approx 2$ ).

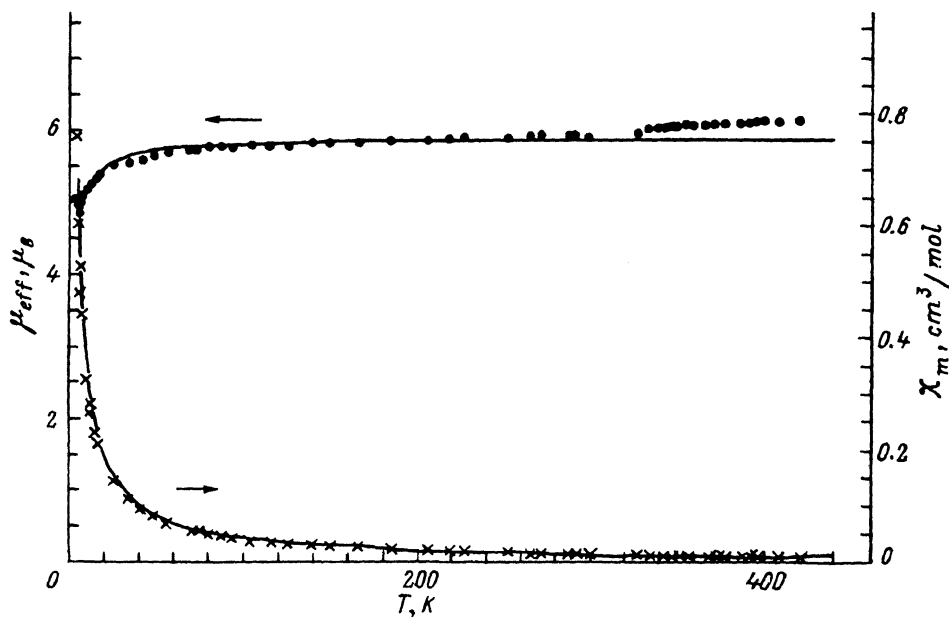


Рис. 6. Экспериментальные и рассчитанные (модель цепочек) магнитная восприимчивость и магнитный момент соединения  $\text{FeCl}_2$ .

взаимодействие антиферромагнитного типа. Наличие слабо затухающих спиновых корреляций (сверхтонкая структура исчезает лишь при  $T > 80$  К) и релаксационный характер сверхтонких компонент, подавляемый лишь полем 40 кОе свидетельствуют в пользу одномерной цепочечной структуры обменных кластеров. Медленное затухание спиновых корреляций, как известно [15,16], является особенностью низкоразмерных ( $1d$  и  $2d$ ) систем. Комплексы, не входящие в такие кластеры, дают на спектрах квадрупольный дублет, что согласуется с данными ЭПР о низкой симметрии изолированных комплексов с  $g_1 \simeq 4.3$ .

3. Величина обменного взаимодействия в подсистеме связанных спинов может быть оценена как из данных по температурной зависимости интегральной интенсивности  $A_2$ -линии ЭПР (рис. 5), так и из измерений статической магнитной восприимчивости  $\chi$  (рис. 6).

Температурная вариация величин  $A_i$  обеих компонент спектра ЭПР описывается законом Кюри-Вейсса

$$A_i = \text{const} / (T - \Theta).$$

Константа  $\Theta_1 = -3.6$  К для низкосимметричных комплексов первого типа ( $g_1 \simeq 4.3$ ) обусловлена расщеплением в нулевом поле [17].

Обработка температурных данных (рис. 5) интегральной интенсивности линии обменно-связанных комплексов ( $g_2 \simeq 2$ ) в рамках моделей димеров [17], линейных цепочек Гейзенберга [18] и плоскостной модели [19] дает величины обменных интегралов  $2J_d = -0.44$ ,  $2J_c = -0.26$  и  $2J_p = -0.15$  см<sup>-1</sup>. Оценка обменного интеграла из величины константы  $\Theta_2 = -3.9$  К по соотношению  $3k\Theta = 2zJS(S+1)$ , где  $z$  — число ближайших соседей, приводит к значениям  $J$ , приблизительно в полтора раза превышающим указанные выше.

Обработка данных статической магнитной восприимчивости с учетом поправок на температурно-независимый парамагнетизм ( $400 \cdot 10^6$  см<sup>3</sup>/mol), диамагнитную восприимчивость ( $-688 \cdot 10^0$  см<sup>3</sup>/mol), наличие 27.8% изолированной формы комплексов и небольшой (5%) примеси свободных диамагнитных лигандов приводит к значениям обменных интегралов, практически совпадающих со значениями, полученными выше из данных ЭПР. При этом модели цепочек и плоскостей дают наилучший (и примерно равный) функционал сходимости по данным как ЭПР, так и магнитной восприимчивости.

Таким образом, представленные выше экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что исследуемая система  $\text{FeCl}_2$  является неоднородной, гетерогенной. Она состоит из изолированных низкосимметричных комплексов и низкоразмерной ( $1d$ ) подсистемы связанных через атомы хлора комплексов с заметным антиферромагнитным взаимодействием между ионами железа. Примеры систем подобного типа известны. Так, структура неорганического соединения  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}]_3\text{Mn}_2\text{Cl}_7$  содержит линейные цепочки октаэдров  $\text{MnCl}_6$  и дискретные тетраэдры  $\text{MnCl}_4^{2-}$  [20]. Однако такая структурная организация комплекса металла с органическим лигандом, обладающая к тому же жидкокристаллической фазой, до сих пор, по-видимому, не встречалась.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 9402-04328-а.

### Список литературы

- [1] Hudson S.A., Maitlis P.M. // *Chem. Rev.* 1993. V. 93. N 3. P. 861-885.
- [2] Bruce D.W. // *Inorganic Materials* / Ed. D.W.Bruce and D.O'Hare. Chichester, England, 1992. P. 405-490.
- [3] Галяметдинов Ю.Г., Бикчентаев И.Г., Овчинников И.В. // *ЖОХ.* 1988. Т. 58. № 6. С. 1326-1331.
- [4] Piechocki C., Simon J., Skoulios A. // *J. Am. Chem. Soc.* 1982. V. 104. N 19. P. 5245-5247.
- [5] Giroud A.M., Billard J. // *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* 1981. V. 66. N 1/4. P. 147-150.
- [6] Ohta K., Ishii A., Muroki H., Yamamoto I., Matsuzaki K. // *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* 1985. V. 116. P. 299-307.
- [7] Овчинников И.В., Галяметдинов Ю.Г., Иванова Г.И., Ягфарова Л.М. // *ДАН СССР.* 1984. Т. 276. № 1. С. 126-127.
- [8] Галяметдинов Ю.Г., Овчинников И.В., Болотин Б.М., Этинген Н.Б., Иванова Г.И., Ягфарова Л.М. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1984. № 10. С. 2379-2381.
- [9] Галяметдинов Ю.Г., Закиева Д.З., Овчинников И.В. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1986. № 2. С. 491.
- [10] Chandrasekhar S., Sadashiva B.K., Ramesha S., Srikanta B.S. // *Pramana J. Phys.* 1986. V. 27. N 5. P. 713-715.
- [11] Овчинников И.В., Галяметдинов Ю.Г., Бикчентаев И.Г. // *Изв. АН СССР. Сер. физ.* 1989. Т. 53. № 10. С. 1870-1879.
- [12] Giroud-Goodquin A.M., Rassat A., Seances C.R. // *Acad. Sci.* 1982. V. 294. Ser. 2. P. 241-243.
- [13] Галяметдинов Ю.Г., Иванова Г.И., Овчинников И.В. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1989. № 8. С. 1931.
- [14] Aasa R. // *J. Chem. Phys.* 1970. V. 52. N 8. P. 3919-3930.
- [15] Richard P.M., Salamon M.B. // *Phys. Rev. B.* 1974. V. 9. N 1. P. 32-45.
- [16] Cheung T.T.P., Soos Z.G. // *J. Chem. Phys.* 1978. V. 69. N 8. P. 3845-3853.
- [17] Карлин Р. // *Магнетохимия.* М.: Мир, 1989. С. 399.
- [18] Dingle R., Lines M.E., Holt S.L. // *Phys. Rev.* 1969. V. 187. N 2. P. 643-648.
- [19] Lines M.E. // *J. Phys. Chem. Solids.* 1970. V. 31. N 1. P. 101-116.
- [20] Caputo R.E., Roberts S., Willett R.D., Gerstein B.C. // *Inorg. Chem.* 1976. V. 15. N 4. P. 820-823.

Казанский физико-технический  
институт КИЦ РАН

Поступило в Редакцию  
12 августа 1993 г.