

# Влияние хиральности на электронный спиновый резонанс в молекулярных магнетиках $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})][\text{Mn}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с хиральными лигандами $L$

© Р.Б. Моргунов<sup>\*,\*\*</sup>, Ф.Б. Мушенок<sup>\*,\*\*</sup>, М.В. Кирман<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup> Институт проблем химической физики Российской академии наук, 142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

<sup>\*\*</sup> Оренбургский государственный университет, 460018 Оренбург, Россия

E-mail: morgunov20062006@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 22 октября 2007 г.)

В окончательной редакции 28 ноября 2007 г.)

Обнаружено различие спектров электронного спинового резонанса ниже температуры Кюри 21 К в хиральных и рацемических молекулярных ферримангнетиках  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})][\text{Mn}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , где для хиральных образцов  $L = S$ -,  $R$ -1,2-диаминопропан ( $S$ - $pn$ ,  $R$ - $pn$ ), для рацемических  $L = rac$ - $pn$ . В рацемических образцах на температурной зависимости интегральной магнитной восприимчивости  $\chi$ , рассчитанной из двойного интегрирования линии с центром в отрицательном поле  $-250$  Ое, наблюдается уширение максимума зависимости  $\chi(T)$  по сравнению с зависимостями в энантиомерах хиральных образцов „правой“ ( $R$ ) и „левой“ ( $S$ ) симметрии. Исследованные нами новые соединения отличаются от ранее синтезированных кристаллов сильным спин-орбитальным взаимодействием ионов  $\text{Mn}^{3+}$ , что приводит к зависимости их магнитных свойств от хиральности структуры.

Работа поддержана грантом РФФИ (№ а 07-03-00370).

PACS: 75.50.Xx, 75.30.Fv

## 1. Введение

Возможности синтеза хиральных молекулярных магнетиков открывают новую степень свободы в управлении магнитными свойствами твердых тел и создании новых магнитных материалов, не существующих в природе в естественной форме. Отсутствие центра инверсии и геликоидальное распределение спиновой плотности в кристаллах снимает запреты на возникновение коллективных спиновых возбуждений нового типа. В [1] сообщалось об экспериментальном обнаружении спиновых солитонов в объеме кристаллов методом электронного спинового резонанса. Предсказаны теоретически [2] и обнаружены экспериментально [3] и другие свидетельства влияния хиральности кристаллов на их магнитные свойства. Хиральность атомной структуры образца не является достаточным условием спиновой хиральности. Для того чтобы химический атомный дизайн геликоидальных структур был управляющим фактором спиновой хиральности, необходимы внутрикристаллические взаимодействия, обеспечивающие выстраивание спинов в соответствии с внутрикристаллическими электрическими локальными полями. Релятивистские квантовые эффекты взаимодействия спиновых и орбитальных магнитных моментов являются посредниками между кристаллическими полями и ориентацией спинов. В [1–4] роль посредника, обеспечивающего хиральные спиновые эффекты в магнетизме кристаллов, играло антисимметричное обменное взаимодействие Дзялошинского–Мория. При

этом спин-орбитальное взаимодействие в кристаллах, построенных на магнитных ионах  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$ , было мало (одноионная анизотропия ионов  $\text{Mn}^{2+}$  составляет  $D \sim 0.004 \text{ cm}^{-1}$  [5]) и не могло приводить к различиям в спектрах электронного парамагнитного резонанса хиральных и рацемических кристаллов. В [6] сообщалось о синтезе новых кристаллов с общей формулой  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})][\text{Mn}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , где  $L$  — асимметричные лиганды, обеспечивающие хиральность (для хиральных образцов  $L = S$ -,  $R$ -1,2-диаминопропан ( $S$ - $pn$ ,  $R$ - $pn$ ), для рацемических  $L = rac$ - $pn$ ). Атомная структура этих кристаллов подобна ранее синтезированным образцам на основе ионов  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  с той разницей, что позиции ионов  $\text{Cr}^{3+}$  были заняты ионами  $\text{Mn}^{3+}$  с высоким значением одноионной анизотропии  $D \sim 10 \text{ cm}^{-1}$  [7]. Такая замена дает уникальный шанс усилить эффекты спиновой хиральности и обнаружить различия магнитных свойств между хиральными и рацемическими кристаллами. Этот подход вполне оправдал себя в [6], поскольку было обнаружено, что температурные зависимости АС-магнитных восприимчивостей в хиральных и рацемических кристаллах значительно отличаются друг от друга. Новый фундаментальный эффект влияния хиральности на магнитные свойства образцов, обнаруженный в [6], представляет собой новое физическое явление. Однако он до сих пор не получил объяснения и требует дальнейших исследований.

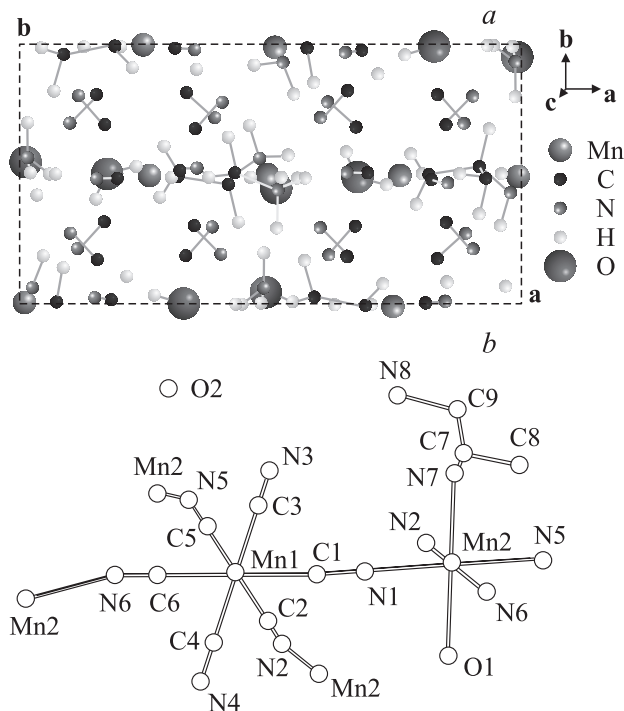
В отличие от [6], где для измерения магнитной восприимчивости использована СКВИД-магнетометрия, в настоящей работе магнитные

свойства хиральных и рацемических кристаллов  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})][\text{Mn}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  были исследованы с помощью электронного спинового резонанса, представляющего собой эффективный метод для разделения вкладов различных магнитных подсистем в магнитные свойства материалов. При этом мы не надеялись получить спектры, подобные спин-солитонному резонансу, описанному в [1], поскольку в нашем распоряжении не было монокристаллов и анизотропия спектров магнитного резонанса должна была бы смешать линии спектра спин-волнового процесса. Кроме того, согласно теоретическим представлениям, развитым в [2], большие значения спин-орбитального взаимодействия должны препятствовать возбуждению спиновых солитонов в наших кристаллах.

Цель настоящей работы заключалась в идентификации вкладов спиновых подсистем  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{3+}$  в спектры электронного спинового резонанса в хиральных и рацемических кристаллах, а также в обнаружении различий, инициируемых хиральностью кристаллов и высокими значениями спин-орбитального взаимодействия.

## 2. Методика

Соединения „правой“  $R$  и „левой“  $S$  хиральных форм были получены в виде темно-красных кристаллов в реакции  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $L\text{-}2\text{HCl}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{K}_3(\text{Mn}(\text{CN})_6)$  в молярном соотношении 1:3:5:1. Все стадии синтеза проводились в водном растворе без кислорода, с охлаждением и световым экранированием, чтобы не допустить окисления и разложения  $(\text{Mn}(\text{CN})_6)^{3-}$ . Процедура получения этих кристаллов подробно описана в [6]. Обоим соединениям соответствуют две полосы ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ) 2140 и 2129  $\text{cm}^{-1}$ , указывающие на существование связанных и конечных цианидных групп в решетке. Рентгеноструктурный анализ показал, что  $R$  ( $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HR-}pn)(\text{H}_2\text{O})][\text{Mn}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) и  $S$  ( $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HS-}pn)(\text{H}_2\text{O})][\text{Mn}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , рис. 1,  $a$ ) являются зеркальными (правыми и левыми) изомерами. Асимметричный элемент для  $S$ -соединения состоит из одного катиона  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HS})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ , одного аниона  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$  и молекул воды в решетке (рис. 1,  $b$ ). В кристаллической решетке в плоскости  $ab$  сформирована двумерная 2D-листовая структура посредством соединения ионов марганца через цианидную связь  $\text{Mn}^{\text{II}}-\text{CN}-\text{Mn}^{\text{III}}$ . Эта структура подобна структуре кристаллов  $[\text{Mn}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})][\text{Cr}(\text{CN})_6](\text{H}_2\text{O})$  [3] и отличается от нее только отсутствием нескольких молекул воды в решетке. Соединение  $Rac$  образует такую же 2D-листовую структуру, как и  $R$ , и  $S$ , с центросимметричной пространственной группой  $P2_1/m$ . Таким образом, структурные данные свидетельствуют о том, что какие-либо различия, будучи обнаруженными в магнитных свойствах исследуемых образцов



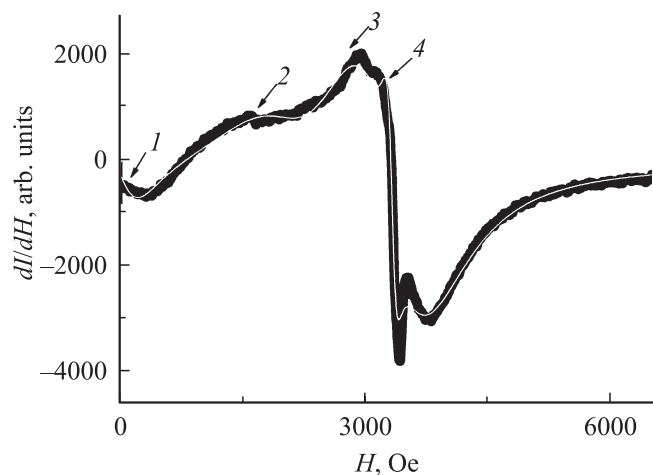
**Рис. 1.**  $a$ ) Атомная структура хиральных кристаллов  $S$  —  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HS-}pn)(\text{H}_2\text{O})][\text{Mn}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , вид вдоль оси  $c$ .  $b$ ) Асимметричный элемент структуры 1S.

$[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})][\text{Mn}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , могут быть интерпретированы с точки зрения влияния спиновой хиральности на них.

В экспериментах использовали спектрометр ЭПР X-диапазона частоты микроволнового магнитного поля ( $\sim 9.5$  GHz) Bruker EMX с прямоугольным резонатором типа  $H_{102}$ , частотой модуляции 100 kHz и диапазоном развертки постоянного магнитного поля  $B_0 = 0-1.5$  T. Исследуемые образцы помещали в пучность магнитной составляющей микроволнового поля. Добротность резонатора  $Q \sim 4000$  оставалась постоянной в процессе измерений как хиральных, так и рацемических соединений. Температуру варьировали в диапазоне  $T = 4-50$  K с точностью 0.1 в криостате ESR900 Oxford Instruments. Исследуемые образцы в виде порошка были помещены в запаянные кварцевые ампулы, наполненные аргоном.

## 3. Экспериментальные результаты

В спектрах электронного спинового резонанса наблюдается четыре линии 1–4 при всех температурах в диапазоне 4–50 K (рис. 2, 3). Трём широким линиям 2–4 соответствуют  $g$ -факторы вблизи значений 2, 3 и 4. Центр узкой линии 1 расположен в отрицательном поле при  $-250$  Oe, а ее ширина сильно отличается от других линий малой величиной (рис. 2). При температурах, больших температуры Кюри  $T_c = 21.2$  K, все эти линии соответствуют электронному парамагнитному резонансу. Аппроксимация спектра суммой четырех лоренцевых

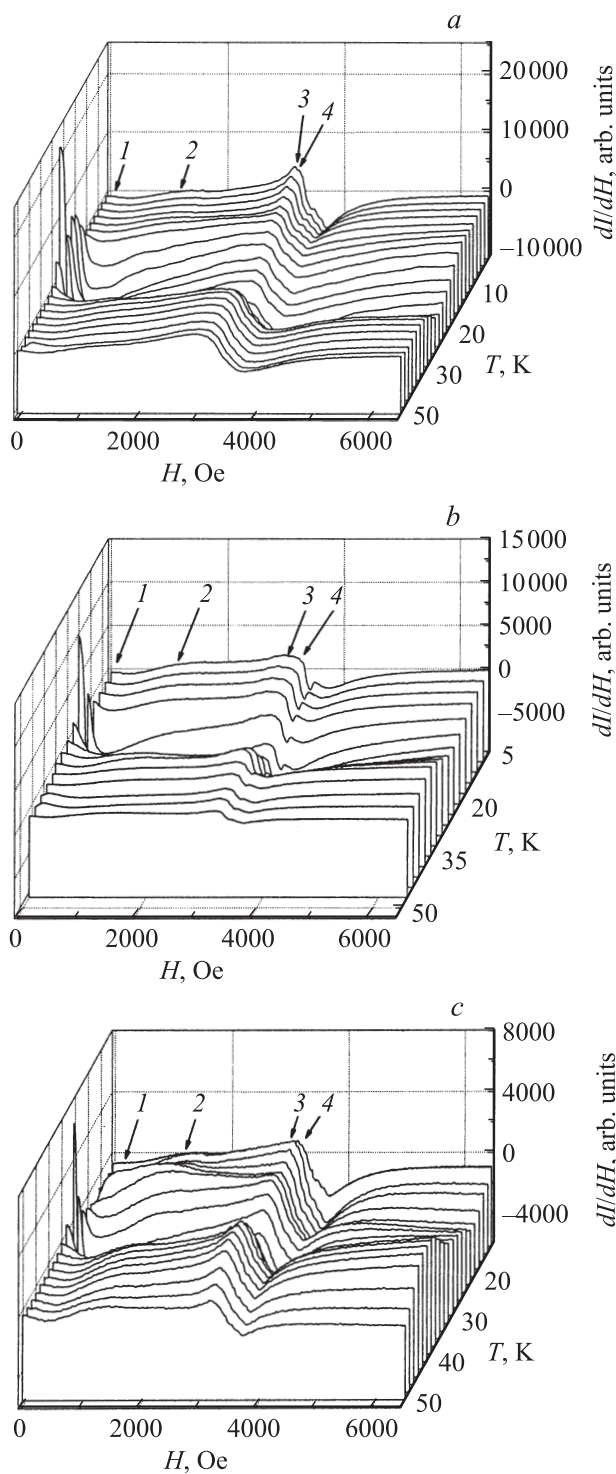


**Рис. 2.** Спектр электронного спинового резонанса хирального образца *R* при  $T = 8.3$  К. Светлой линией показана аппроксимация спектра четырьмя линиями лоренцевой формы.

линий (рис. 2) позволила определить значения резонансных полей и ширин линий при каждой температуре.

В районе критической температуры  $T_c$  наблюдается резкое преобразование спектра магнитного резонанса во всех типах образцов *R*, *S* и *Rac*, которое выражается в возрастании интенсивности линии *I* (рис. 3). При этом температурные зависимости интенсивностей линии *I* сходны в хиральных образцах *R* и *S* и отличаются от соответствующей зависимости в рацемических образцах *Rac* тем, что в последних наблюдается более широкая температурная область существования интенсивной линии *I*. Для того чтобы количественно охарактеризовать это различие, линия *I* для каждого типа образцов была аппроксимирована лоренцевой линией с центром при  $\sim -250$  Oe и было рассчитано значение соответствующего второго интеграла этой линии при каждой температуре. Двукратное интегрирование спектра ЭПР дает действительную часть магнитной восприимчивости образца  $\chi$  или вклада в нее частиц, на которых возбуждается резонанс, отвечающий данной линии спектра. На рис. 4 приведены температурные зависимости величины  $\chi$  в рацемических и хиральных образцах *R* и *S*. Температурные зависимости  $\chi$  в хиральных образцах *R* и *S* совпадают друг с другом и характеризуются максимумом при  $T \sim 21.9$  К. В рацемических кристаллах этот максимум при  $T \sim 21.9$  К также имеет место, однако левое (низкотемпературное) плечо зависимости  $\chi(T)$  сильно уширено (рис. 4). Погрешность в определении магнитной восприимчивости, соответствующей отдельным линиям, составляет 10–15% и значительно меньше различий, наблюдаемых для шести точек в низкотемпературной области в хиральных и рацемических кристаллах. Подобное различие было обнаружено на температурных зависимостях магнитной восприимчивости всего образца в целом в [6], однако оно не могло быть отнесено к вкладу каких-либо определенных частиц в

магнитную восприимчивость, интегрально измеряемую СКВИД-магнитометром. В нашей работе обнаружено, что дополнительный пик на зависимости  $\chi(T)$  возникает вследствие особенностей температурного поведения линии *I* в спектре электронного спинового резонанса.



**Рис. 3.** Спектры электронного спинового резонанса рацемических (а), хиральных *R* (б), хиральных *S* (с) образцов при различных температурах в окрестности магнитного фазового перехода при 21 К.

Из рис. 3 также видно, что линии 2 и 3 в хиральных кристаллах значительно возрастают при понижении температуры ниже  $T_c$ , в то время как в рацемических кристаллах при  $T < T_c$  амплитуда этих линий остается такой же, как и в парамагнитном состоянии при  $T > T_c$ .

Помимо перечисленных различий в спектрах исследованных образцов имеются небольшие различия для хиральных образцов  $R$  и  $S$ . К ним можно отнести острый дополнительный максимум вблизи  $g = 2$ , который присутствует во всех трех типах образцов, но различается по амплитуде, а также фон, на котором располагаются пики, обсуждаемые выше (рис. 3). Эти особенности не повторяются в хиральных энантиомерах и потому могут быть отнесены на счет дефектов структуры и дополнительных плохо контролируемых факторов, зависящих от условий роста кристаллов и т.п. Поэтому в дальнейшем мы не будем принимать эти факторы во внимание.

#### 4. Обсуждение

В наших экспериментах часть спектров была получена для температуры выше температуры Кюри 21.2 К, т.е. в парамагнитном состоянии исследуемого соединения. Известно, что в электронном парамагнитном резонансе ионы  $Mn^{3+}$  с электронной конфигурацией  $3d^4$  и электронным спином  $S = 2$  в спектрометре  $X$ -диапазона не могут быть обнаружены, поскольку из-за сильного спин-орбитального взаимодействия линии оказываются смещенными в область очень сильных магнитных полей, находящихся за пределами возможностей ЭПР-спектрометра. Ионы  $Mn^{2+}$  с конфигурацией  $3d^5$  и электронным спином  $S = 5/2$  в электронном парамагнитном резонансе в самых различных системах дают спектры, весьма сходные с теми, которые наблюдаются в наших экспериментах [8,9], т.е. содержат три набора линий с  $g$ -факторами вблизи значений 2, 3 и 4. Эти три набора линий возникают из-за разброса в величине расщепления в нулевом кристаллическом поле в порошкообразном образце, спектры которого сходны со спектрами ЭПР  $Mn^{2+}$  в силикатных стеклах [8,9], где имеется случайное распределение молекулярных осей. Линия при  $g = 2$  в парамагнитном состоянии образца обычно содержит шесть линий, расщепленных сверхтонким взаимодействием с ядерным спином  $I = 5/2$ . В наших экспериментах эти линии не разделяются.

В дополнение к описанным трем широким линиям в наших образцах наблюдается линия  $I$  с центром при отрицательном поле  $-250$  Ое. Эта линия имеет значительно меньшую ширину по сравнению с остальными линиями. Поэтому вклад соответствующих этой линии частиц (или переходов) в магнитную восприимчивость образца на два порядка величины меньше, чем от остальных линий. Однако именно для этой линии наблюдается наиболее заметное различие в поведении температурных зависимостей второго интеграла для рацемических

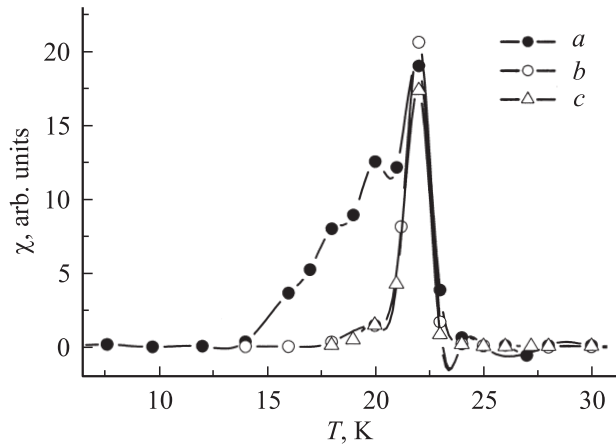


Рис. 4. Зависимости магнитной восприимчивости, рассчитанной двукратным интегрированием линии  $I$ , от температуры в рацемических ( $a$ ), хиральных  $R$  ( $b$ ) и хиральных  $S$  ( $c$ ) образцах.

и хиральных образцов (или соответствующего вклада в  $\chi$ ) (рис. 4). Отрицательное значение резонансного поля для линии  $I$  близко по абсолютной величине к коэрцитивному полю 120 Ое [6] и может соответствовать анизотропной намагниченности образца, сдвигающей резонансное значение поля от нулевого значения в сторону отрицательных полей. Поэтому кратко остановимся на описанных в литературе физических механизмах формирования линии микроволнового поглощения вблизи нулевого поля.

В [8] было предложено два типа возможных интерпретаций линии в системе  $Mn^{2+}$  и  $Mn^{3+}$  в нулевом поле: 1) нерезонансный сигнал магнитосопротивления; 2) выжженная дырка спиновых состояний, отражающая эффект блокады электронной спиновой релаксации через ядерную подсистему. В [10,11] описаны эффекты возникновения линии ЭПР в нулевом поле в сверхпроводящих системах. Однако, на наш взгляд, из-за прозрачности исследуемых нами кристаллов и явных диэлектрических свойств наиболее правдоподобная интерпретация сигнала в нулевом поле может быть дана на основе рассмотрения спектров синглетных состояний для некрамерсовских ионов [12]. Ион  $Mn^{3+}$  имеет четный спин  $S = 2$ , поэтому магнетизм синглетных состояний этого иона может быть индуцирован внешним магнитным полем. Согласно [12], расстояние между уровнями синглетного состояния квадратично зависит от магнитного поля, а физический механизм поглощения микроволновой мощности заключается в передаче энергии через диполь-дипольное взаимодействие от резонансных спинов ко всем спином пакета. Таким образом, линия  $I$ , вероятнее всего, соответствует возбуждению электронного парамагнитного резонанса в синглетных состояниях ионов  $Mn^{3+}$ . А линии 2–4 соответствуют электронному парамагнитному резонансу при температурах выше  $T_c$  и ферромагнитному резонансу при

температурах ниже  $T_c$ , в котором принимают участие только спины  $Mn^{2+}$  и, возможно, триплетные состояния ионов  $Mn^{3+}$ .

Принимая, что линия  $I$  относится к резонансу некрамерсовых ян-теллеровских ионов  $Mn^{3+}$ , можно непротиворечиво объяснить различия ее температурных зависимостей в хиральных и рацемических кристаллах (рис. 4). В самом деле, ионы  $Mn^{2+}$  имеют весьма малое спин-орбитальное взаимодействие, характеризующееся одноионной анизотропией  $D \sim 0.004 \text{ cm}^{-1}$ . Данное обстоятельство означает, что окружение этих ионов и структурная хиральность весьма слабо влияют на ориентацию спина в кристаллической решетке и электронный спиновый резонанс, возбуждаемый в них. В ионах  $Mn^{3+}$ , напротив, имеется сильное спин-орбитальное взаимодействие, способное обеспечить выстраивание спинов в хиральную спиновую структуру в соответствии с хиральной атомной структурой кристалла. Разумеется, синглетные состояния, дающие линию ЭПР в нулевых полях, не могут быть вовлечены в формирование дальнедействующего спинового порядка и коллективные спиновые возбуждения. Однако они должны быть весьма чувствительны к локальным магнитным полям и ориентации спина иона относительно локальных молекулярных осей. Вероятно, этот фактор играет решающую роль в инициировании различий температурных зависимостей интегральной интенсивности линии  $I$  в хиральных и рацемических кристаллах.

## 5. Заключение

В спектрах электронного спинового резонанса хиральных и рацемических образцов  $[Mn^{II}(HL)(H_2O)][Mn^{III}(CN)_6] \cdot 2H_2O$  идентифицированы вклады ионов  $Mn^{2+}$  (три широкие линии с  $g$ -факторами вблизи значений 2, 3 и 4), а также ионов  $Mn^{3+}$  (узкая линия с отрицательным резонансным полем  $-250 \text{ Oe}$  вблизи нулевого значения). Обнаружены различия температурных зависимостей спектров электронного спинового резонанса ионов  $Mn^{3+}$  в хиральных и рацемических кристаллах. Температурная зависимость соответствующей магнитной восприимчивости линии  $Mn^{3+}$  в рацемических образцах имеет уширенный асимметричный максимум в отличие от хиральных образцов, где наблюдается узкий максимум при  $21.9 \text{ K}$ . Наличие сильной одноионной анизотропии ионов  $Mn^{3+}$  в исследуемом соединении делает его магнитные свойства чувствительными к хиральности структуры в отличие от ранее исследованных изоструктурных образцов с ионами  $Cr^{3+}$ , в которых температурные зависимости магнитной восприимчивости в хиральных и рацемических кристаллах были одинаковыми.

Авторы признательны доктору М. Ohba (Hiroshima University) за помощь в понимании химических аспектов работы и предоставленные образцы.

## Список литературы

- [1] Р.Б. Моргунов, В.Л. Бердинский, М.В. Кирман, К. Иное, Ж. Кишине, И. Йошида, И. Танимото. Письма в ЖЭТФ **84**, 524 (2006).
- [2] J. Kishine, K. Inoue, Y. Yoshida. Progr. Theor. Phys. Suppl. **159**, 82 (2005).
- [3] И.В. Блохин, А.С. Маркосян, Р.Б. Моргунов, К. Inoue, Y. Tanimoto, Y. Yoshida. ФТТ **47**, 2019 (2005).
- [4] Р.Б. Моргунов, Y. Tanimoto, K. Inoue, Y. Yoshida, М.В. Кирман. Хим. физика **26**, 5, 84 (2007).
- [5] A. Edgar, E. Siege, W. Urban. J. Phys. C: Solid State Phys. **13**, 6649 (1980).
- [6] M. Ohba, W. Kaneko, S. Kitagawa. J. Am. Chem. Soc. Commun. **129**, 248 (2007).
- [7] L.J. Challis, A.A. Chazi, K.J. Maxwell. J. Phys. C: Solid State Phys. **12**, 2303 (1979).
- [8] R.R. Rahimov, D.E. Jones. J. Phys. Chem. **113**, 1575 (2000).
- [9] R. Rakhimov, H. Ries, D. Jones, L. Glebov, L. Glebova. Appl. Phys. Lett. **76**, 751 (2000).
- [10] Z. Min-Guan, Z. Xiao-Ning, Z. Xiao-Lan. Z. Phys. B: Cond. Matter **73**, 3 (1988).
- [11] B. Hou, W. Cal, S. Jin, Y. Zhan. Supercond. Sci. Technol. **3**, 207 (1990).
- [12] В.Ф. Тарасов. Письма в ЖЭТФ **68**, 370 (1998).