

Особенности магнитного и диэлектрического поведения мезофаз комплексов хрома (III) с ациклическими лигандами

© Н.Е. Домрачева, И.В. Овчинников, А. Туранов, Г. Латтерманн*, А. Фачер*

Казанский физико-технический институт Российской академии наук,
420029 Казань, Россия

* Universität Bayreuth,

D-95440 Bayreuth, Germany

E-mail: domracheva@sci.kcn.ru

(Поступила в Редакцию 17 октября 2000 г.)

Методами ЭПР, магнитной восприимчивости и диэлектрической спектроскопии исследованы два (1, 2) парамагнитных металломезогена хрома, обладающие полиморфизмом жидкокристаллических колончатых фаз. Для мезогена 1 методом ЭПР в колончатой CoI_{xd} -фазе обнаружен необратимый структурный фазовый переход. Зафиксирована аномальная, нелинейная температурная зависимость положения резонансных линий ЭПР и параметра D тонкой структуры в мезофазах соединения 1. Показано, что эта аномалия обусловлена влиянием мягкой моды спектра колебаний кристаллической решетки. Данные диэлектрической спектроскопии подтверждают наличие мягкой моды связанной, по-видимому, с переходом системы из параэлектрического в дипольно-упорядоченное состояние. Структура колончатой пластической фазы мезогена 2 образована одним типом мономерных парамагнитных центров хрома и не проявляет специфических особенностей.

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку работы (грант № 99-03-32716).

1. Создание мезогенных молекул, содержащих атомы металла (металломезогены), [1–3] заметно обогатило физические (оптические, магнитные, электрические) свойства жидких кристаллов. В частности, получены парамагнитные мезофазы с большой магнитной анизотропией [4], ведутся поиски жидкокристаллических полярных ахиральных систем [5].

Методом ЭПР исследованы два парамагнитных металломезогена хрома (III) **L1** $CrCl_3$ (**1**) и **L2** $CrCl_3$ (**2**) с ациклическими лигандами 1, 4, 7-три(3, 4-дидецилоксибензил)-1, 4, 7-триазоциклононан **L1** и 1, 3, 5-три(3, 4-дидецилоксибензил) гексагидро-1, 3, 5-триазин **L2**, имеющие близкое геометрическое строение координационного узла (рис. 1, *a*), но проявляющие существенно различные физические свойства.

Для мезогена **L1** $CrCl_3$ наблюдается необычный полиморфизм жидкокристаллических колончатых фаз (температуры фазовых переходов указаны в °C): $K 42.0 CoI_{xd} 68.5 CoI_{hd} 167 CoI_{rd} 223.5 I$, где K — кристаллическая фаза, CoI_{xd} — неидентифицированная, CoI_{hd} — гексагональная и CoI_{rd} — прямоугольная колончатые мезофазы, I — изотропная фаза. Комплекс **L2** $CrCl_3$ имеет только одну стабильную мезофазу (CoI_{hp}) — колончатую гексагональную пластическую фазу $K36 CoI_{hp} 233.5 I$.

Для выяснения различий в электронном строении металломезогенов **1, 2** был использован ЭПР — один из наиболее чувствительных методов исследования электронного строения веществ и изменения локальных кристаллических полей при фазовых переходах.

Спектры ЭПР снимались в X - и Q -диапазонах длин волн в кристаллическом, изотропном и различных мезоморфных состояниях, а также в застеклованном ани-

зотропном растворителе — эвтектической смеси нематических жидких кристаллов МББА + ЭББА. В последнем случае анизотропный раствор комплексов предварительно ориентировался магнитным полем, а затем застекловывался резким охлаждением. Спектры ЭПР регистрировались на спектрометре Bruker ER 200E-SRC в X -диапазоне длин волн в температурном интервале -130 – 240 °C и на спектрометре Varian (E-line) в Q -диапазоне.

2. Спектр ЭПР (X -диапазон) соединения **2** (**L2** $CrCl_3$) во всей области существования колончатой пластической фазы и в застеклованном анизотропном растворителе (эвтектической смеси МББА + ЭББА) имел идентичную форму и состоял из двух линий с эффективными g -факторами $g_{ef} \approx 2$ и 4 (рис. 1, *b*). Наблюдаемый тип порошкообразного спектра (реализуется случай сильных кристаллических полей) хорошо изучен в литературе, в частности, он идентичен спектру трис-хелатного ацетил-ацетонатного комплекса хрома $Cr(acac)_3$ [6]. Регистрируемые линии тонкой структуры принадлежат переходу $1/2 \rightarrow -1/2$ в параллельной ($g_{ef} \approx 2$) и перпендикулярной ($g_{ef} \approx 4$) ориентациях магнитного поля относительно выделенной молекулярной оси C_3 комплекса. Спектры ЭПР ионов хрома описываются спин-гамильтонианом с $S = 3/2$

$$H = g_{\parallel} \beta H_Z S_Z + g_{\perp} \beta (H_X S_X + H_Y S_Y) + D [S_Z^2 - S(S+1)(1/3)] + E (S_X^2 - S_Y^2), \quad (1)$$

где D и E — параметры тонкой структуры, характеризующие величины аксиального и ромбического искажений

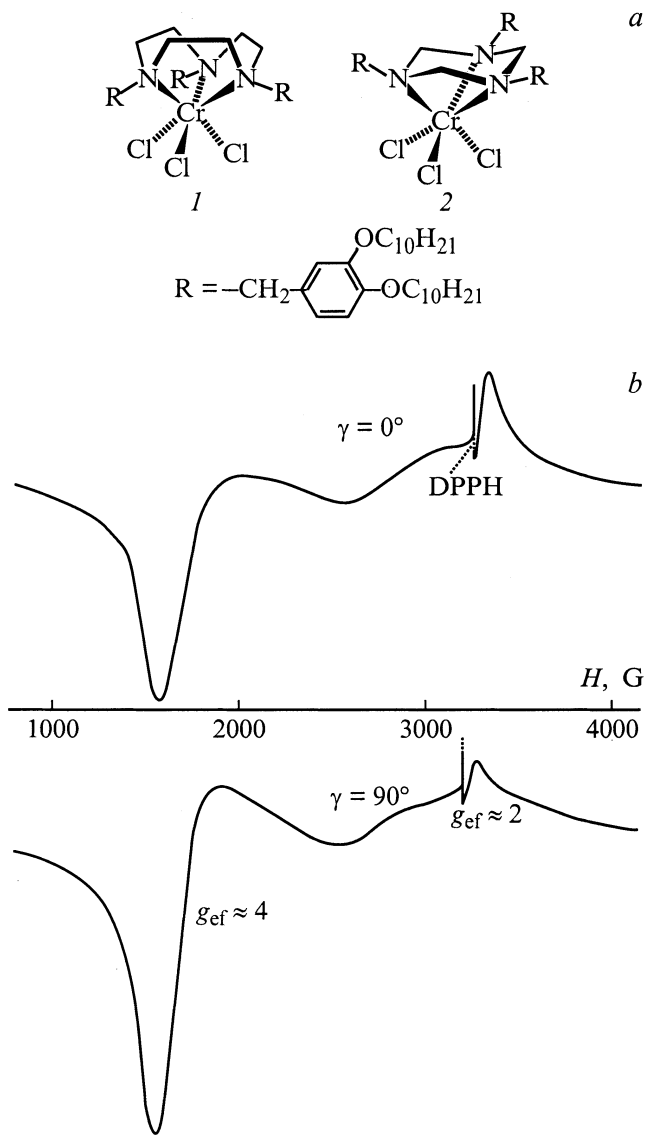


Рис. 1. *a* — структурные формулы металлозогенов **1** и **2**, *b* — ЭПР спектр соединения **2**, ориентированного в смеси нематических жидких кристаллов при $\gamma = 0$ и 90° .

октаэдрической симметрии локального поля на центральном ионе. В Q -диапазоне длин волн ($\nu = 36.5$ GHz) сдвиг линии, обусловленный перпендикулярной ориентацией, позволил определить величины параметров тонкой структуры: $D = 0.6$ cm^{-1} , $E = 0.008$ cm^{-1} , $g = 1.98$, где $g = (g_{\parallel} + 2g_{\perp})/3$. Ориентирование соединения **2** в анизотропной жидкокристаллической матрице — эвтектической смеси МББА + ЭББА — показало, что способ ориентирования комплекса L2CrCl_3 также аналогичен способу ориентирования $\text{Cr}(\text{acac})_3$ [6] в этой матрице (рис. 1, *b*), а именно осью C_3 вдоль направления директора. При таком способе ориентирования параллельная компонента спектра ЭПР с $g_{\text{ef}} \approx 2$ максимальна по интенсивности при $\gamma = 0$, где γ — угол между внешним магнитным полем и направлением директора.

Следовательно, структуру колончатой пластической фазы соединения **2** формирует один тип мономерных парамагнитных центров хрома. В этих центрах выделенной молекулярной осью симметрии является ось C_3 (вдоль нее направлена магнитная ось z D -тензора); октаэдрическая симметрия координационного узла иона хрома имеет достаточно сильное аксиальное ($D = 0.6$ cm^{-1}) и незначительное ($E = 0.008$ cm^{-1}) ромбическое искажение.

3. В зависимости от полиморфного состояния вещества наблюдаются несколько типов спектров ЭПР мезогенного комплекса **1**. Спектры ЭПР в кристаллической фазе при комнатной температуре в X - и Q -диапазонах длин волн представлены (сплошные линии) на рис. 2. Грубую оценку величины параметра D в кристаллической фазе соединения **1** (без расчета спектра) можно получить по положению пика дополнительного поглощения (CP), соответствующего линии промежуточной ориентации в спектре ЭПР Q -диапазона. Спектр ЭПР в Q -диапазоне состоит из линии с $g_{\text{ef}} \approx 2$, соответствующей переходу $1/2 \rightarrow -1/2$ [7]. Резонансные значения поля H_{\parallel} и H_{\perp} для этого перехода близки; несколько дальше от них (в области более высоких полей) расположен пик CP. Анизотропное расщепление

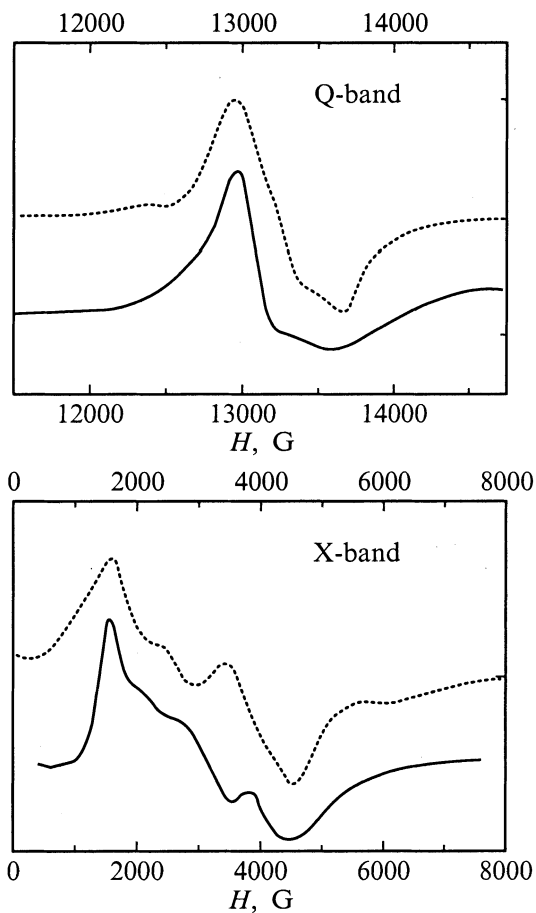


Рис. 2. Экспериментальные и теоретические спектры ЭПР соединения **1** в кристаллической фазе.

для пика CP Δ) равно [7]

$$\Delta = H_{CP} - H_{\parallel} \approx (D^2 [4S(S+1) - 3] \cdot 7) / (64(g\beta)^2 H_0). \quad (2)$$

Подставив значение резонансного поля пика CP в выражение (2), получаем грубо-оценочное значение параметра D порядка 0.2 cm^{-1} . Теоретическая симуляция спектров в X -, Q -диапазонах длин волн (пунктирные линии на рис. 2) с помощью спин-гамильтониана (1) дает следующие значения параметров тонкой структуры: $D = 0.17 \text{ cm}^{-1}$, $E = 0.03 \text{ cm}^{-1}$, $g = 1.99$.

Таким образом, кристаллическую фазу соединения **1** формирует только один тип парамагнитных комплексов хрома (III) (назовем его A -тип), который характеризуется более высокой симметрией локального кристаллического поля на ионе хрома по отношению к **2**.

4. Для сравнения величин ковалентной связи металл-лиганд в **1** и **2** воспользуемся приближенным выражением для g -факторов [8]

$$g = 2.0023 - \alpha_{\sigma}^2 \alpha_{\pi}^2 8\lambda / 10Dq. \quad (3)$$

Тогда отношение параметров ковалентности α для комплексов **1** и **2** составляет величину $\alpha_{\sigma}^2(1)\alpha_{\pi}^2(1)/\alpha_{\sigma}^2(2)\alpha_{\pi}^2(2) \approx 0.6$, где значения $10Dq$, полученные по результатам оптических исследований [9], равны $15\,700$ и $14\,300 \text{ cm}^{-1}$ для **1** и **2** соответственно. Следовательно, ковалентный характер связей металл-лиганд для мезогена **1** заметно выше, чем для **2**, в полном соответствии с данными импульсной ИК спектроскопии (частоты валентных колебаний CrN_3 выше в **1** по сравнению с **2** приблизительно на 100 cm^{-1} [9]). Большая гибкость азоциклического лиганда в мезогене **1** и соответственно более сильная ковалентная связь, по-видимому, и определяют различия в структуре и поведении мезофаз комплексов **1** и **2**.

Определить способ ориентирования комплекса **1** в анизотропной матрице (эвтектической смеси МББА + ЭББА) не удалось из-за присутствия в ней двух типов (A и B) парамагнитных центров, речь о центрах B -типа пойдет далее. Однако близкое геометрическое строение соединений **1** и **2** позволяет предположить, что направления главных магнитных и молекулярных осей в них идентичны.

5. Перейдем к рассмотрению ЭПР (X -диапазон) соединения **1** в различных колончатых мезофазах. Перевод образца из кристаллической фазы в неидентифицированную колончатую мезофазу в процессе первого нагревания сопровождается необратимым структурным фазовым переходом (рис. 3), при котором резко меняется симметрия ближайшего окружения иона хрома и парамагнитные центры A -типа трансформируются в новые (назовем их B -типом) парамагнитные центры.

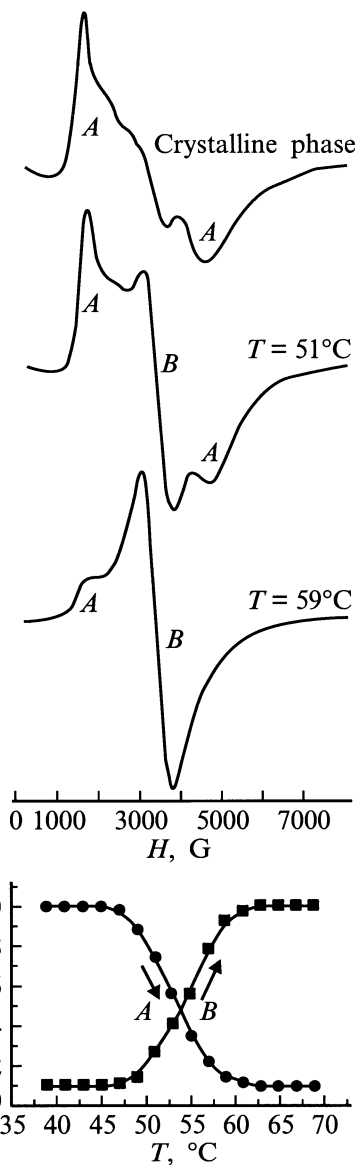


Рис. 3. Трансформация спектра ЭПР при структурном $A \rightarrow B$ фазовом переходе соединения **1**.

Спектр ЭПР B -типа парамагнитных центров представляют собой почти симметричную линию (крестики на рис. 4,а) с эффективным g -тензором $g_{ef} = 2.08$ и наблюдаемой (пик-пиковой) шириной 680 G . Расчет спектра B -типа центров после фазового $K \rightarrow \text{Col}_{\text{hd}}$ перехода (сплошная кривая на рис. 4,а) с помощью спин-гамильтониана (1) дает следующие параметры: $D = 0.05 \text{ cm}^{-1}$, $E = 0$, $g = 2.08$ для индивидуальной лоренцевой формы линии с шириной $\Delta H_{\parallel} = 500$ и $\Delta H_{\perp} = 450 \text{ G}$ соответственно для параллельной и перпендикулярной ориентаций внешнего магнитного поля относительно оси C_3 . Температурная зависимость изменения нормированных интегральных интенсивностей спектров A - и B -типов парамагнитных центров при структурном фазовом переходе приведена на вставке

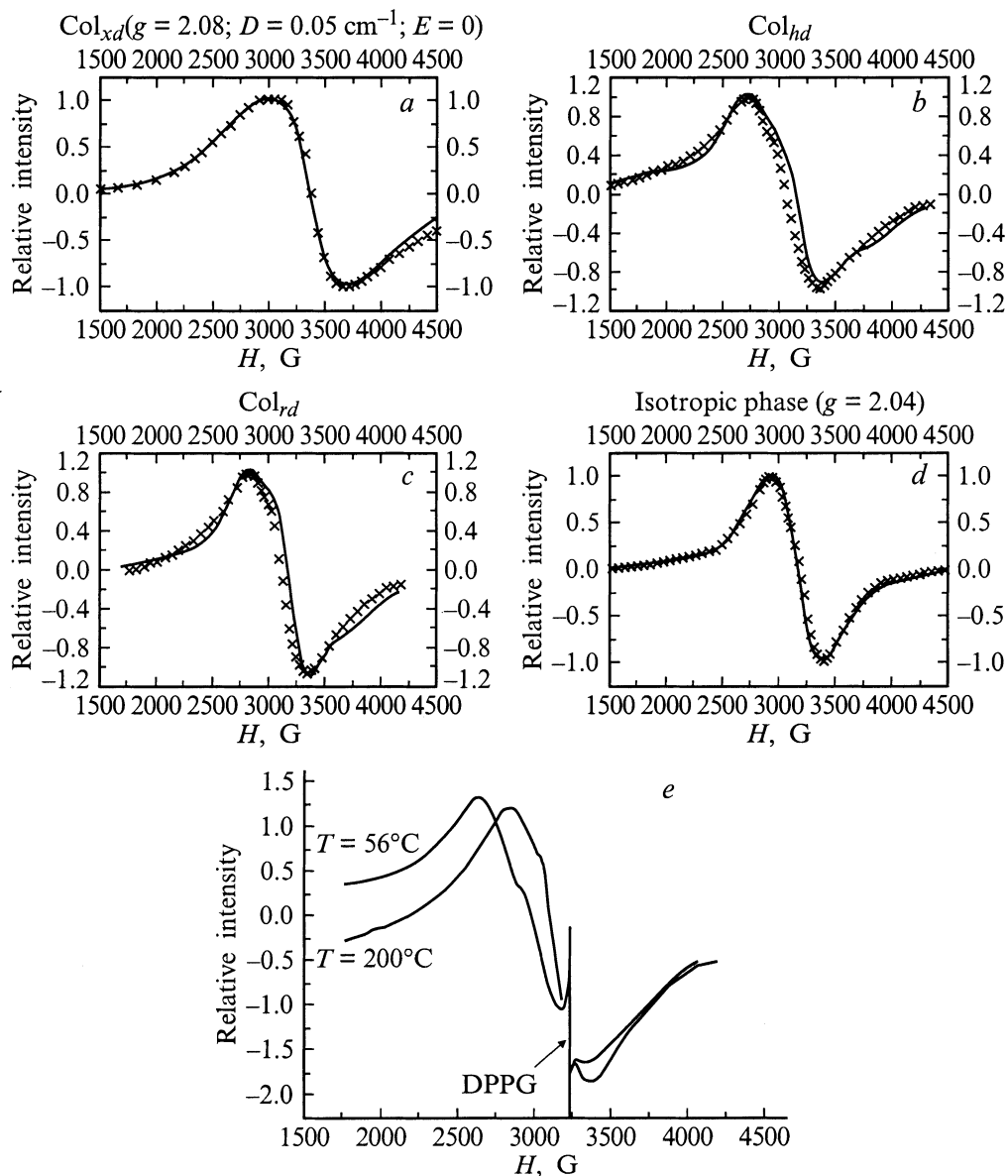


Рис. 4. Экспериментальные и расчетные спектры ЭПР металлохромена **1** в Col_{xd} (a), Col_{hd} (b), Col_{rd} (c) и изотропной (d) фазах. Температурное смещение линии ЭПР перехода $3/2 \rightarrow 1/2$ (e).

рис. 3. Скорость изменения температуры вблизи области перехода составляла порядка 1° в минуту. Отметим, что переход от одного спектра к другому на $\sim 90\%$ совершается в области температур $47\text{--}63^\circ\text{C}$, однако как выше, так и ниже этой области, содержатся следы обоих спектров. Характерное значение температуры структурного фазового перехода (т.е. температуры, при которой интенсивности спектров A- и B-типов одинаковы) равно 54°C . Степень размытости фазового перехода, характеризуемая температурным интервалом, в пределах которого интенсивность изменяется на 90% , равна $18\text{--}20^\circ\text{C}$. Гистерезисный характер фазового перехода наблюдать не удалось, так как при охлаждении образца замораживается высокотемпературная B-фаза.

Из найденных значений параметров тонкой структуры следует, что октаэдрическая конфигурация окружения иона хрома (III) при структурном $A \rightarrow B$ фазовом переходе изменяется от аксиально вытянутого (вдоль оси C_3) октаэдра с ромбическим искажением к слабо искаженной октаэдрической конфигурации. При последующем нагревании (охлаждении) колончатые мезофазы формируются исключительно B-типом парамагнитных центров.

Колончатые мезофазы (Col_{rd} , Col_{hd} , Col_{xd}) были исследованы при медленном охлаждении соединения **1** из изотропной фазы, поскольку именно при такой процедуре, согласно данным поляризационной микроскопии, наиболее четко различаются текстуры фаз. В изотропной фазе спектр ЭПР представляет собой одну симме-

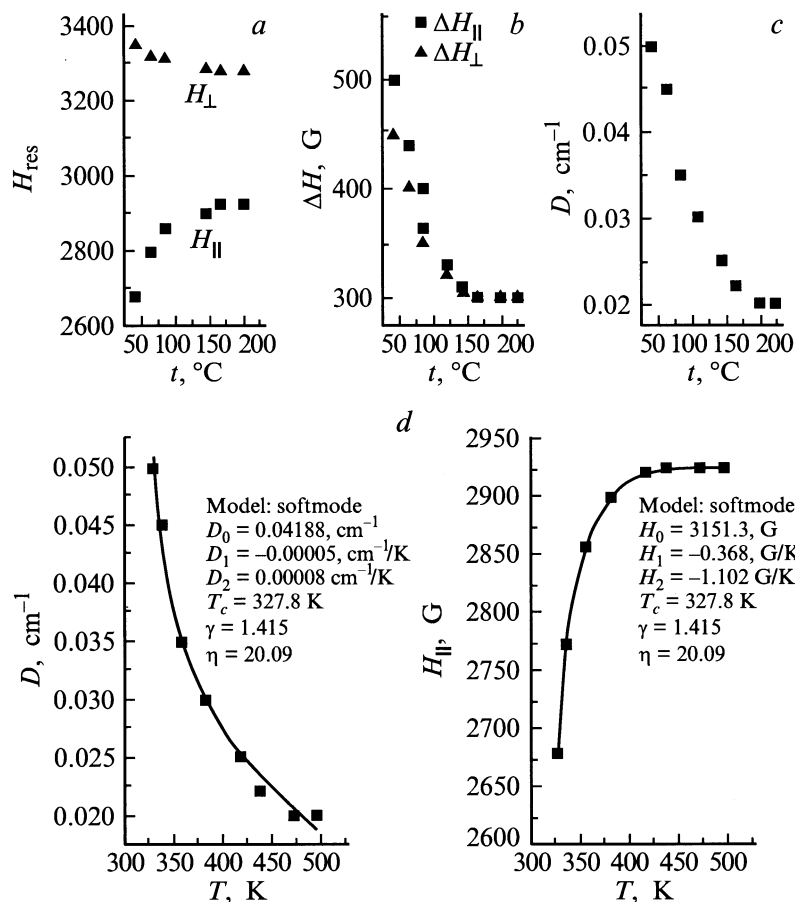


Рис. 5. Температурная зависимость резонансных полей (а), ширин линий (b) и параметра D (c) в колончатых фазах мезогена **1**. Аппроксимация (d) согласно формулам (7), (8) температурной зависимости параметра тонкой структуры и положения H_{\parallel} . Параметры аппроксимации приведены на вставке.

тричную линию (рис. 4, d) с g -фактором, равным 2.04. В колончатых мезофазах ЭПР линия становится асимметричной (рис. 4, b, c), и в тонкой структуре спектра наблюдается линия, обязанная переходу $3/2 \rightarrow 1/2$. При понижении температуры левое крыло асимметричной линии (переход $3/2 \rightarrow 1/2$) смещается в область низких полей относительно центрального перехода $\pm 1/2$ на величину порядка ~ 250 G в интервале 185°C (рис. 4, e). При приближении к точке фазового перехода $\text{Col}_{\text{hd}} \rightarrow \text{K}$ ЭПР линия существенно уширяется, вновь становится симметричной и описывается теми же параметрами g , D , E и ΔH , как в процессе первого нагрева (при $\text{K} \rightarrow \text{Col}_{\text{hd}}$ фазовом переходе).

Спектры ЭПР симулировались с помощью спин-гамльтониана (1) для различных видов колончатых фаз. Были рассчитаны значения микроволновых резонансных полей H_{res} , индивидуальных ΔH ширин линий (для параллельной $\{H \parallel z(C_3)\}$ и перпендикулярной ориентаций внешнего магнитного поля относительно оси C_3) и параметра D тонкой структуры. Температурные зависимости этих величин приведены соответственно на рис. 5, a–c. Как видно из рис. 5, a, поведение микроволновых ре-

зонансных полей для параллельной и перпендикулярной ориентаций в области существования колончатых фаз различно. Кроме того, температурная зависимость H_{\parallel} резонансного поля, ширин линий и параметра D при переходе из Col_{rd} , Col_{hd} фаз в колончатую Col_{xd} фазу нелинейны.

Поведение сдвигов резонансных полей и ширин линий аналогично поведению этих величин в анизотропных ферромагнетиках [10] и антиферромагнетиках [11] выше точки магнитного упорядочения, которое объясняется ростом спиновых корреляций [10].

Для выяснения природы данных аномалий были проведены измерения магнитной восприимчивости, диэлектрической проницаемости и времени релаксации соединения **1** в стандартных температурных режимах (охлаждения, нагрева) образца.

Магнитная восприимчивость (рис. 6 a) подчиняется закону Кюри–Вейса, $\chi = (C/T - \Theta) + \chi_{\text{dia}}$, в температурном интервале (4.2–400) K с константой C , соответствующей значению спина $S = 3/2$, $\chi_{\text{dia}} = -1023$ cm³/mol и $\Theta = 0.65$ K, что указывает на слабые ферромагнитные обменные взаимодействия ($J/k = 0.13$ K) между ионами

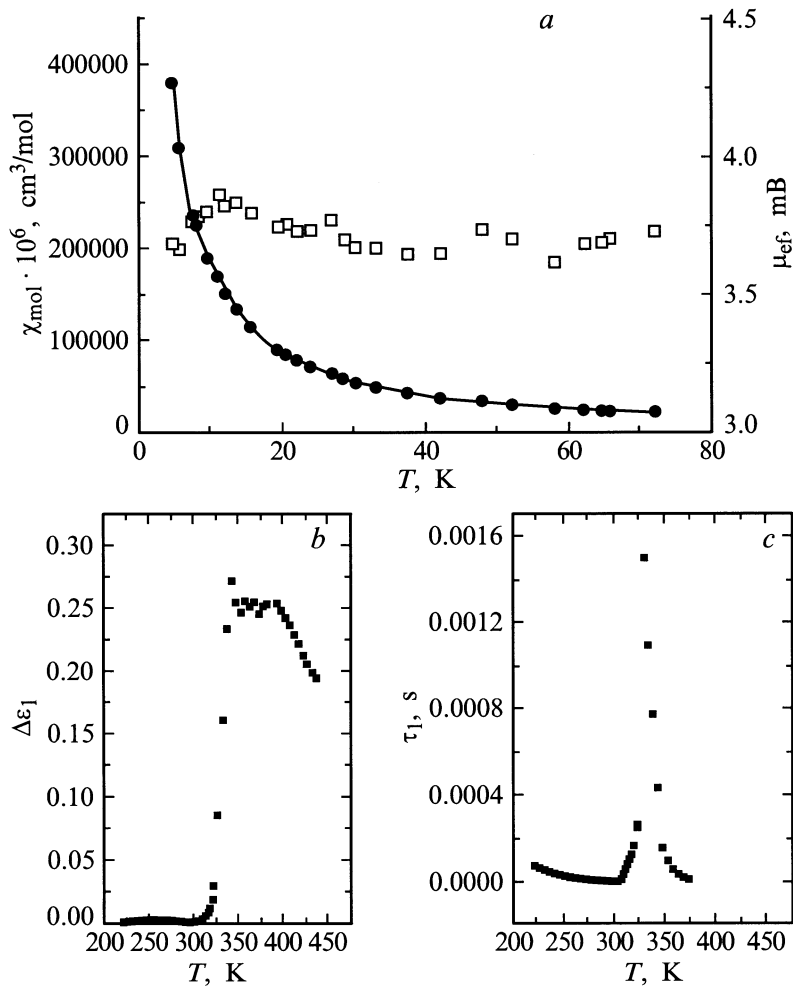


Рис. 6. Температурная зависимость молярной магнитной восприимчивости и магнитного момента соединения **1** (а). Температурная зависимость изменения действительной части диэлектрической проницаемости (b) и времени релаксации (c) в CoI_{xd} фазе.

хрома (III). Столь малое значение обменного интеграла явно недостаточно для объяснения (за счет магнитного упорядочения) обнаруженных аномальных изменений положения резонансного поля H_{\parallel} и параметра D тонкой структуры в высокотемпературных колончатых фазах.

Природа ЭПР регистрируемых аномалий, по-видимому, связана с присутствием внутреннего электрического поля на ионе хрома. Для подтверждения данного предположения в группе Фельдмана были проведены диэлектрические измерения. При температуре $T_c = 54.8^\circ\text{C}$ ($T_c = 327.9\text{ K}$) зафиксирован фазовый переход (рис. 6, b, c) из параэлектрического в дипольно-упорядоченное состояние, связанный с конденсацией мягкой моды.

В работах [12–14] показано, что нелинейная температурная зависимость положения линий ЭПР и параметра D тонкой структуры могут быть связаны с влиянием мягкой моды (оптической ветви спектра колебаний кристаллической решетки, чья частота стремится к нулю в точке фазового перехода для некоторой точки зоны Бриллюэна).

Зависимость частоты мягкой моды от температуры, волнового вектора и направления выражается формулой [12,13]

$$\omega_q^2 = \alpha^2 \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right)^\gamma + \beta^2 q^2 + q^2 \lambda^2 \cos^2 \theta, \quad (4)$$

где θ — угол между направлением спонтанной поляризации и направлением распространения фононов.

Представим вклад мягкой моды через $U(t)$ — смещение иона Cr^{3+} относительно окружающей решетки — аналогично [12]

$$D(t) = D^0 + \Delta D(U(t)), \quad (5)$$

где D^0 — член, связанный со статическим вкладом окружающих ионов. Раскладывая ΔD по малым смещениям $U(t)$ и усреднив по времени, получим

$$\langle D(t) \rangle = D^0 + \sum (K^2 d / \omega_q) (2n_q + 1), \quad (6)$$

где d — коэффициент разложения $U(t)^2$ в $D(U(t))$, n_q — оператор числа фононов, K — константа, а ω_q — частота мягкой моды с волновым вектором q .

При приближении к T_c , $\omega_q \rightarrow 0$, вклад мягкой моды возрастает и параметр D , согласно (6), значительно увеличивается. В работах [12,13] уравнение (6) было проинтегрировано по q и θ в пределах зоны Бриллюэна с учетом (4) и линейного теплового расширения кристалла в высокотемпературном приближении

$$D(T) = D_0 + D_1 T + D_2 T \times \left[1 - \frac{|T - T_c|^{\gamma/2}}{\eta} \operatorname{arctg} \left(\frac{\eta}{|T - T_c|^{\gamma/2}} \right) \right], \quad (7)$$

где $\eta = (\beta q_m / \alpha)$ и q_m — максимальное значение волнового вектора q .

Аномальные сдвиги резонансных полей тесно связаны с изменением D -тензора. Учет линейной связи между резонансным значением положения линии ЭПР и величиной D [14,15] приводит к выражению для температурной зависимости положения резонансных полей иона Cr^{3+} в параэлектрических фазах

$$H(T) = H_0 + H_1 T + H_2 T \times \left[1 - \frac{|T - T_c|^{\gamma/2}}{\eta} \operatorname{arctg} \left(\frac{\eta}{|T - T_c|^{\gamma/2}} \right) \right]. \quad (8)$$

Температурные зависимости H_{\parallel} и D были аппроксимированы с использованием выражений (7) и (8) (рис. 5, d). Как видно из рисунка, такая аппроксимация хорошо описывает экспериментальные данные, что подтверждает влияние мягкой моды на спектры ЭПР ионов хрома соединения **1** в параэлектрической фазе. Значения параметров γ и η близки к значениям, характерным для ферроэлектрических фазовых переходов, фиксируемых методом ЭПР [13,14].

Таким образом, аномальные температурные зависимости параметра D и резонансного значения поля H_{\parallel} соединения **1** в параэлектрической фазе обусловлены влиянием мягкой моды спектра колебаний кристаллической решетки.

Проявление в спектрах ЭПР мезофаз комплекса хрома мягкой моды обусловлено динамическим процессом дипольного упорядочения в системе. Конкретная структура, приводящая к модели двухъямной потенциальной энергии, необходимой для объяснения динамического процесса, так же как и необычные для соединения хрома (III) значения g -фактора, будут обсуждены в отдельной работе.

Полученный результат независимо от объясняющей его конкретной структурной модели представляет интерес в связи с проблемой поиска жидкокристаллических надмолекулярных структур с коллективными дипольными свойствами.

Авторы выражают глубокую признательность Ю. Фельдману и Э. Галстяну из Иерусалимского университета за проведение диэлектрических измерений, Марку Нилгесу и Иллинойсовскому центру ЭПР исследований (США) за предоставление программы расчета порошкообразных спектров ЭПР, Б.З. Малкину за полезное обсуждение результатов.

Список литературы

- [1] A.M. Giroud-Godquin, P.M. Maitlis. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **30**, 375 (1991).
- [2] S.A. Hudson, P.M. Maitlis. *Chem. Rev.* **93**, 3, 861 (1993).
- [3] *Metallomesogens: synthesis, properties and applications* / Ed. by J.L. Serrano. VCH, Weinheim–N. Y.–Basel–Cambridge (1996).
- [4] Y. Galyametdinov, G. Ivanova, I. Ovchinnikov, A. Prosvirin, D. Guillon, B. Heinrich, D. Dunmur, D. Bruce. *Liq. Cryst.* **20**, 6, 831 (1996).
- [5] L.M. Blinov. *Liq. Cryst.* **24**, 2, 143 (1998).
- [6] И.Г. Бикчантаев, И.В. Овчинников. *ФТТ* **18**, 5, 1479 (1976).
- [7] Н.М. Жидомиров, Я.С. Лебедев, С.Н. Добряков, М.Я. Штейншейдер, А.К. Чирков, В.А. Губанов. *Интерпретация сложных спектров ЭПР*. Наука, М. (1975).
- [8] B.R. McGarvey. *J. Chem. Phys.* **41**, 12, 3743 (1964).
- [9] A. Facher. *Dissertation. Universität Bayreuth* (2000).
- [10] D.L. Huber, M.S. Seehra. *Phys. Stat. Sol. (b)* **74**, 1, 145 (1976).
- [11] Y. Yokozawa. *J. Phys. Soc. Jap.* **31**, 5, 1590 (1971).
- [12] K. Tzuchida, R. Abe. *J. Phys. Soc. Jap.* **46**, 4, 1225 (1979).
- [13] D. Barb, N.M. Grecu, V.V. Grecu, F.F. Popescu. *Chem. Phys. Lett.* **56**, 2, 355 (1978).
- [14] G.V. Mamin, V.N. Efimov. *Ferroelectrics* **233**, 1–2, 111 (1999).
- [15] G. Burns. *J. Appl. Phys.* **32**, 9, 2048 (1961).