

УДК 548.737:541.49

МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В ГЕТЕРОСПИНОВЫХ ЦЕПОЧЕЧНО-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСАХ $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$

© 2006 Г.А. Петраковский¹, А.М. Воротынов^{1*}, Д.А. Великанов¹, Я.Г. Шиян²,
В.И. Овчаренко³, В.Н. Икорский³, Г.В. Романенко³, Е.Ю. Фурсова³, Р. Шимчак⁴

¹Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск

²Красноярский государственный университет

³Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск

⁴Институт физики ПАН, Варшава, Польша

Статья поступила 25 мая 2005 г.

С доработки — 22 ноября 2005 г.

Методом магнитного резонанса исследованы гетероспиновые цепочечно-полимерные комплексы $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с пиразолзамещенными нитронилнитроксилами (L^{R} , где $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) состава $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$, твердым фазам которых при понижении температуры присущи структурные перестройки, сопровождающиеся магнитными эффектами. Показано, что в зависимости от типа заместителя спектр магнитного резонанса существенно меняется. Полученные результаты обсуждаются в рамках кластерного подхода, обусловленного спецификой кристаллической структуры исследованных соединений.

Ключевые слова: магнитный резонанс, магнитные кластеры, анизотропия.

ВВЕДЕНИЕ

Магнетизм как поле изучения переживает новый подъем во многом благодаря появлению молекулярных магнетиков (ММ). "Строительным" материалом для них служат органические парамагнитные молекулы (стабильные радикалы и полирадикалы, высокоспиновые молекулы — карбены) или парамагнитные комплексы, в которых ионы металлов, носители магнетизма, заключены в лигандную оболочку из органических молекул.

Дешевый низкотемпературный (например, комнатная температура) синтез, новые возможности обработки, легкий вес, прозрачность, механическая гибкость, явление фотоиндуцированного магнетизма, совместимость с полимерами для композитных материалов — вот только несколько причин изучения ММ. В связи с достижением комнатных температур магнитного упорядочения открылись возможности для практического использования ММ в микроэлектронике, различных электронных и магнитных устройствах, для записи информации, магнитной визуализации, защиты от низкочастотных магнитных полей и т.д.

Дизайн молекулярных магнитных систем требует поиска парамагнитных компонентов органической, металлоорганической или неорганической (координационные центры металлов) природы и такого расположения их в кристаллической структуре, чтобы в результате обменных взаимодействий между спинами возникало их упорядочение во всем объеме.

Настоящая работа стимулирована полученными ранее результатами исследования структуры и магнитных свойств семейства гетероспиновых цепочечно-полимерных комплексов $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с пиразолзамещенными нитронилнитроксилами (L^{R} , где $\text{R} = \text{Me}-(\text{CH}_3), \text{Et}-(\text{C}_2\text{H}_5)$) состава $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$, твердым фазам которых при понижении температуры присущи структурные перестройки, сопровождающиеся магнитными эффектами. В [1] было показано, что магнитные свойства исследованных систем определяются обменно-связанными кластерами, при-

* E-mail: sasa@iph.krasn.ru

чем величина и даже знак внутрикластерного обмена сильно изменяются при понижении температуры, что обусловлено значительной перестройкой кристаллической структуры. В связи с этим было интересно исследовать эти объекты методом магнитного резонанса, проследить динамику влияния изменения обменных взаимодействий на резонансные спектры.

ОБРАЗЦЫ И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования магнитного резонанса проводили на поликристаллических образцах $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ в X -диапазоне (частота 9,4 ГГц) при температурах $4,2 < T < 300$ К. При измерениях использовали стандартный спектрометр X -диапазона производства польской фирмы RADIOPAN с цилиндрическим резонатором и линейной поляризацией поля СВЧ-модуляции с частотой 100 МГц. При охлаждении образца сам резонатор оставался при комнатной температуре. Интегральную интенсивность линий определяли как произведение квадрата полуширины производной линии поглощения и ее амплитуды.

Методика синтеза образцов, детальная расшифровка параметров кристаллической структуры и ее изменений при понижении температуры приведена в [1].

Полимерные цепи с мотивом "голова—голова" ($\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}$) или "голова—хвост" ($\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$) образуются в результате мостиковой координации L^{R} через иминный атом N пиразола и одного из атомов O нитронилнитроксильного фрагмента [1]. Молекулярные структуры комплексов $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et,Me}}$ и их мотив "голова—голова" и "голова—хвост" приведены на рис. 1.

Симметрия структуры $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}$ с понижением температуры не меняется (пространственная группа $C/2c$). Наиболее важной особенностью строения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}$ при 293 К являются короткие аксиальные расстояния Cu—O и Cu—N (2,237(4) и 2,375(5) Å) в центросимметричных кристаллографически независимых узлах CuO_6 и CuO_4N_2 соответственно. С понижением температуры в узлах октаэдра CuO_6 происходит постепенное увеличение аксиальных расстояний Cu—O_L до 2,260(3) при 188 К и до 2,281(3) Å при 115 К. При этом изменяются и расстояния $\text{Cu—O}_{\text{hfac}}$ в узлах CuO_6 . В процессе увеличения аксиальных расстояний вдоль "оси" $\text{O}_L\text{—Cu—O}_L$ одновременно происходит сжатие на сопоставимую величину ($\sim 0,043(9)$ Å) у каждой из связей $\text{Cu—O}_{\text{hfac}}$ вдоль одного из направлений $\text{O}_{\text{hfac}}\text{—Cu—O}_{\text{hfac}}$. Сокращение расстояний $\text{Cu—O}_{\text{hfac}}$ от 2,028(5) до 1,985(4) Å приводит к выравниванию всех длин связей $\text{Cu—O}_{\text{hfac}}$ в узлах CuO_6 при понижении температуры.

В узлах CuO_4N_2 уже при 188 К фактически происходит смена расположения длинной оси Cu -бипирамиды: координированные атомы N пиразольных гетероциклов переходят в экваториальное положение ($d_{\text{Cu—N}}$ 2,375(5) \rightarrow 2,079(4) Å), вытесняя два атома O_{hfac} в аксиальные позиции ($d_{\text{Cu—O}}$ 1,996(4) \rightarrow 2,269(3) Å). При дальнейшем понижении температуры в узлах CuO_4N_2 расстояния Cu—N_L продолжают сокращаться, а расстояния Cu—O_L в узлах CuO_6 — удлиняться. В целом всю структурную динамику, происходящую в твердой фазе $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}$ при понижении температуры, следует считать локализованной преимущественно внутри координационных узлов CuO_6 и CuO_4N_2 , поскольку величины углов и расстояний внутри координированных hfac -анионов и L^{Et} в рамках экспериментальной погрешности практически не изменяются.

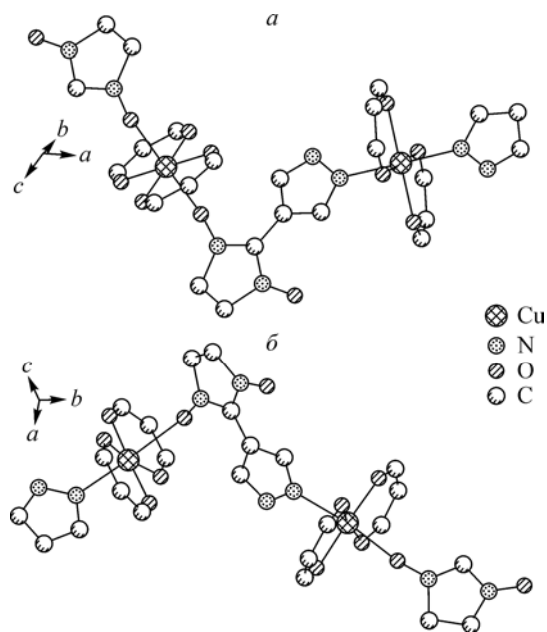


Рис. 1. Молекулярные структуры комплексов $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}$ (а) и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ (б) и их мотив "голова—голова" и "голова—хвост".

Триформетильные группы, атомы водорода и некоторые атомы азота опущены для облегчения восприятия

Исследование структуры $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ при 293 К [1] обнаружило цепочечно-полимерное строение соединения. Однако мотив цепей для $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ принципиально отличается от такового для $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}$. В $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ они построены по типу "голова—хвост". Окружение атома меди образуют в экваториальной плоскости два hfac-лиганда с короткими расстояниями $\text{Cu—O}_{\text{hfac}}$, в аксиальных позициях — атом кислорода группы NO и атом азота пиразольного гетероцикла, принадлежащие различным мостиковым L^{Me} . Расстояние Cu—O_L до аксиального атома кислорода нитроксильной группы составляет 2,484 Å. При комнатной температуре все координационные узлы CuO_5N идентичны (пространственная группа $P2_1/n$). Однако, как было установлено в [1], при понижении температуры характер изменения кристаллической структуры $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ существенно отличается от $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}$. При температурах 141—146 К в *половине* узлов CuO_5N координированных атомов O_1 нитроксильных групп происходит переход из аксиального положения в экваториальное, приводящий к формированию двух структурно различных координационных узлов CuO_5N . Симметрия элементарной ячейки при этом понижается до триклинной.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Температурная эволюция спектра магнитного резонанса в $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}$ показана на рис. 2. При комнатной температуре спектр представляет собой одиночную линию. Ширина линии $\Delta H_{\text{pp}}(300 \text{ К}) \cong 245 \text{ Э}$, резонансное поле $H_{\text{res}}(300 \text{ К}) \cong 3111 \text{ Э}$. В диапазоне температур $T < 50 \text{ К}$ проявляется асимметрия низкополевого крыла линии поглощения, что, по-видимому, связано с анизотропным g -фактором иона меди. Интегральная интенсивность линии магнитного резонанса растет при понижении температуры.

Ширина линии уменьшается с понижением температуры с аномальным поведением при $T = 220 \text{ К}$ (рис. 3). В отличие от $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}$ спектр магнитного резонанса в $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ более нетривиален (рис. 4).

Наиболее яркими особенностями являются две линии поглощения: низкополевая с параметрами $\Delta H_{\text{pp}}(300 \text{ К}) \cong 108 \text{ Э}$, $H_{\text{res}}(300 \text{ К}) \cong 1710 \text{ Э}$ и вторая с параметрами $\Delta H_{\text{pp}}(300 \text{ К}) \cong 256 \text{ Э}$, $H_{\text{res}}(300 \text{ К}) \cong 3170 \text{ Э}$. Температурная зависимость ширины линии и интегральной интенсивности низкополевой линии представлена на рис. 5.

При понижении температуры положение низкополевой линии смещается в сторону слабых полей, ее ширина монотонно возрастает, при этом интенсивность достигает максимального значения при температурах порядка 160 К и затем спадает практически до нуля. Необходимо также отметить, что в диапазоне комнатных температур низкополевая линия имеет выраженную "тонкую" структуру, интенсивность которой явно превышает шумы спектрометра (см. рис. 4).

Ширина ΔH_{pp} второй линии магнитного резонанса ($g = 2,086$) монотонно уменьшается с понижением температуры, ее резонансное поле практически не зависит от температуры, а интенсивность растет (спектры на рис. 4 записаны при одинаковом усилении, так что амплитуд-

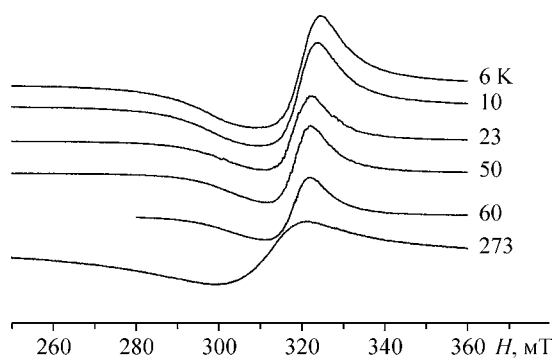


Рис. 2. Температурная эволюция спектра магнитного резонанса в $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}$

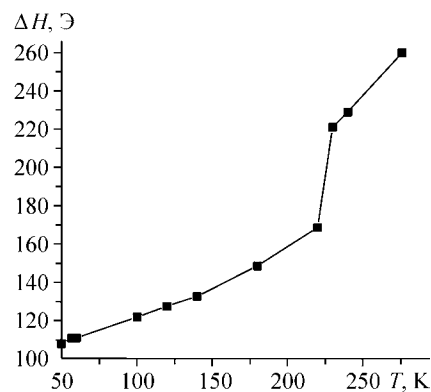
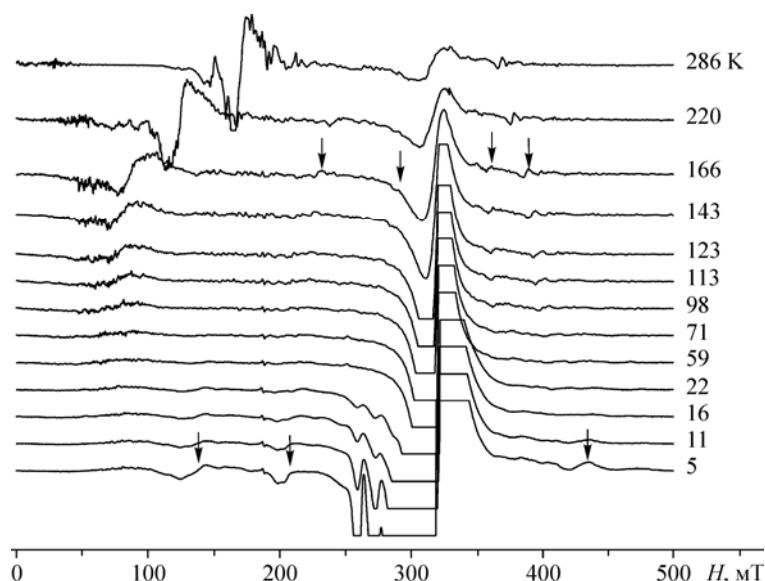


Рис. 3. Температурное поведение ширины линии магнитного резонанса в $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}$

Рис. 4. Температурная эволюция спектра магнитного резонанса в $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Mc}}$

ные значения линии вырезаны). При температурах ниже 30 К на левом крыле линии становятся разрешенными четыре линии сверхтонкой структуры (СТС) равной интенсивности с постоянной $A_{\text{СТС}}$, равной 135 Э, характерной для одиночного иона меди. Кроме того, на спектрах имеются дополнительные слабые линии, отмеченные стрелками (см. рис. 4).



ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как было сказано выше, структурную динамику, происходящую в твердой фазе $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}$ при понижении температуры, следует считать локализованной преимущественно внутри координационных узлов CuO_6 и CuO_4N_2 . Поскольку полимерные цепи в структуре $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}$ имеют мотив "голова—голова", то при обсуждении резонансных свойств можно ограничиться рассмотрением обменно-связанного кластера $>\text{N}-\bullet\text{O}-\text{Cu}(\text{II})-\text{O}-\bullet\text{N}<$, состоящего из магнитного момента иона меди Cu^{2+} ($S = 1/2$) и двух магнитных моментов нитроксила $\text{O}-\bullet\text{N}$, спин каждого из которых $S = 1/2$. Вследствие специфики кристаллической структуры эти кластеры можно рассматривать как не взаимодействующие, поскольку они отделены друг от друга посредством протяженного мостика из диамагнитных ионов. Суммарный спин такого кластера равен $S_{\Sigma} = 3/2$. В зависимости от знака обменного взаимодействия в основном состоянии такой кластер будет иметь величину спина либо $1/2$ (антиферромагнитный обмен), либо $3/2$ (ферромагнитный обмен). Величина расщепления между основным и возбужденным состояниями определяется величиной обменного взаимодействия в кластере. В [1] было установлено, что при понижении температуры вследствие искажения октаэдрического окружения иона меди, описанного выше, происходит скачкообразное изменение обменного взаимодействия в класте-

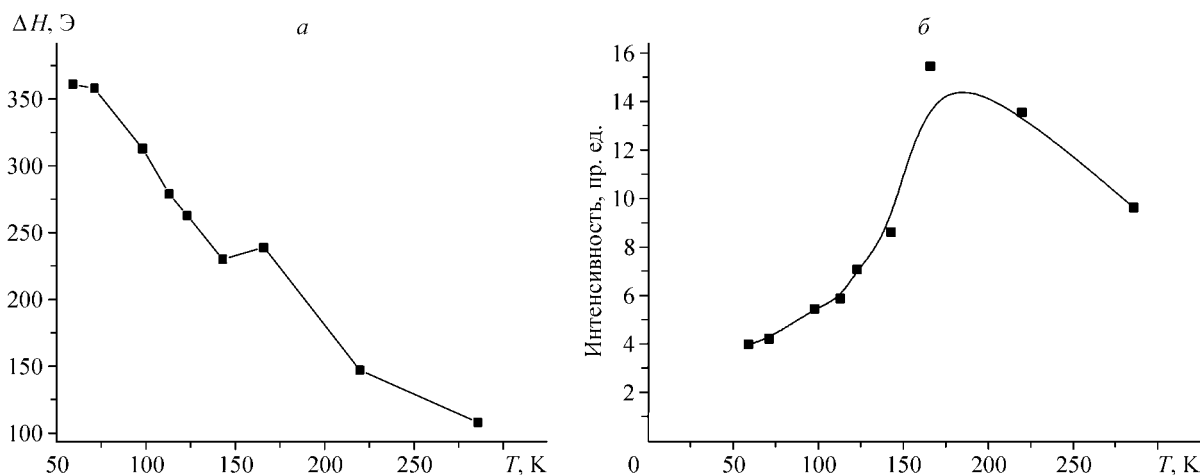


Рис. 5. Температурные зависимости ширины линии (а) и интегральной интенсивности (б) низкополевой линии

ре $>N—O—Cu(II)—O—N<$ от слабого антиферромагнитного при T 225—300 К до ферромагнитного при $T < 220$ К. Данный факт проявляется скачкообразным уменьшением ширины линии магнитного резонанса при $T = 220$ К (см. рис. 3), что может быть объяснено эффектом обменного сужения резонансной линии. Отсутствие в спектре линий тонкой структуры от переходов $\Delta M_S = \pm 1$ в поворотных точках поля позволяет предположить, что параметр тонкой структуры D кластеров мал по сравнению с естественной шириной линии и составляет менее 100 Э.

В отличие от мотива "голова—голова", в $Cu(hfac)_2L^{Me}$ реализуется мотив "голова—хвост", что позволяет рассматривать в магнитном отношении молекулу $Cu(hfac)_2L^{Me}$ как обменно-связанный кластер $Cu(II)—O—N<$ с суммарным спином $S_{\Sigma} = 1$. В этом случае в зависимости от знака обменного взаимодействия в основном состоянии такой кластер будет иметь величину спина либо $S = 0$ (антиферромагнитный обмен), либо $S = 1$ (ферромагнитный обмен). Авторами [1] было показано, что в диапазоне температур 4,2—300 К в таком кластере преобладает обменное взаимодействие ферромагнитного типа. В то же время при $T \sim 145$ К обнаружено резкое уменьшение величины эффективного магнитного момента молекулы $Cu(hfac)_2L^{Me}$ в $\sqrt{2}$ раза, что соответствует "исчезновению" половины спинов. Проведенный анализ динамики кристаллической решетки $Cu(hfac)_2L^{Me}$ показал, что при понижении температуры появляются два типа структурно различных координационных узлов CuO_5N с существенно различным характером (анти- и ферромагнитный) обменных взаимодействий в обменных кластерах $Cu(II)—O—N<$.

Анализ спектров магнитного резонанса позволяет сделать следующие выводы. Низкополевая линия магнитного резонанса, по-видимому, обусловлена так называемыми "запрещенными" переходами $\Delta M_S = \pm 2$ в области $g \approx 4$ антиферромагнитно-связанного кластера $Cu(II)—O—N<$. Такие переходы достаточно часто наблюдаются в неупорядоченных средах [2—4] при определенных соотношениях изотропного, анизотропного обменных взаимодействий и внешнего магнитного поля. Сравнительно большая амплитуда линии $\Delta M_S = \pm 2$ связана со слабой угловой зависимостью ее резонансного поля [4]. Уменьшение интегральной интенсивности низкополевой линии при понижении температуры (см. рис. 5) однозначно свидетельствует об антиферромагнитном характере обменных взаимодействий в данном типе координационных узлов CuO_5N . В диапазоне температур, при которых наблюдается низкополевая линия, в спектре магнитного резонанса проявляются более слабые линии (отмеченные на рис. 4 стрелками), характерные для линий тонкой структуры кластеров со спином $S_{\Sigma} = 1$. Они исчезают одновременно с исчезновением низкополевой линии. В поликристаллических образцах эти линии проявляются в поворотных точках поля. Судя по температурной зависимости интенсивности этих линий их можно отнести к антиферромагнитному кластеру $Cu(II)—O—N<$. Расстояние между крайними компонентами таких линий соответствует удвоенному параметру тонкой структуры кластера D , определяемому величиной анизотропии обмена и диполь-дипольным взаимодействием спинов в кластере. Величина D ($T = 166$ К), оцененная таким образом, составляет порядка 800 Э и, как видно из спектров, зависит от температуры.

Вторая линия обусловлена обычными переходами $\Delta M_S = \pm 1$ и, судя по температурному поведению интегральной интенсивности, принадлежит одиночным парамагнитным ионам меди. Данный факт подтверждается появлением при низких температурах на левом крыле линии четырех линий сверхтонкой структуры от одиночного ядра меди. Очевидно, в исследуемом образце могут существовать такие ионы благодаря каким-либо дефектам кристаллической структуры.

В диапазоне температур 5—20 К на спектрах также появляются слабые линии, интенсивность которых растет, а расстояние между крайними компонентами практически не изменяется при понижении температуры, что позволяет идентифицировать их как линии "тонкой" структуры ферромагнитного кластера. Ширина этих линий растет при повышении температуры, что делает их труднонаблюдаемыми. Величина параметра тонкой структуры D ($T = 5$ К) такого ферромагнитного кластера составляет порядка 2230 Э.

Таким образом, анализ спектров магнитного резонанса свидетельствует об одновременном сосуществовании двух типов структурно различных координационных узлов CuO_3N в $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ в широком температурном диапазоне.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом магнитного резонанса исследованы гетероспиновые цепочечно-полимерные комплексы $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с пиразолзамещенными нитронилнитроксилами (L^{R} , где $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) состава $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$, твердым фазам которых при понижении температуры присущи структурные перестройки, сопровождающиеся магнитными эффектами. Показано, что магнитные свойства исследованных соединений определяются обменными взаимодействиями в кластерах $\text{Cu}(\text{II})$ — нитроксильный радикал. В зависимости от типа заместителя R в боковой цепи лиганда структурная динамика комплексов существенно различна, что приводит к формированию и одновременному сосуществованию как ферро-, так и антиферромагнитных кластеров. Получена оценка параметров тонкой структуры для ферро- и антиферромагнитных кластеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Овчаренко В.И., Фокин С.В., Романенко Г.В. и др. // Журн. структур. химии. – 2002. – **43**, № 1. – С. 163 – 179.
2. Альтиулер С.А., Козырев Б.М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. – М.: Наука, 1972. – 672 с.
3. Лоу В. Парамагнитный резонанс в твердых телах. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1962. – 242 с.
4. Вертц Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. – М.: Мир, 1975. – 548 с.