

ГЕТЕРОСПИНОВЫЙ СЕНСОР ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ

Сагдеев Р.З.¹, Полушкин А.В.¹, Романенко Г.В.¹, Марюнина К. Ю.², Овчаренко В.И.¹
¹ Институт "Международный томографический центр" СО РАН, Новосибирск, Россия
² Отделение химии, Высшая школа науки, Университет Хиросимы, Хиросима, Япония
R.Z.Sagdeev@tomo.nsc.ru

Активный поиск новых типов молекулярных магнетиков, структура и функциональные свойства которых могут изменяться под влиянием внешнего воздействия, например, при изменении температуры, давления, облучения, электромагнитного поля, стимулируется как интересами фундаментальной науки, так и высоким прикладным потенциалом данных объектов [1-7]. При этом наименее изученным остается влияние внешнего давления на физико-химические характеристики многоспиновых соединений. Изучение данного эффекта и сопоставление данных с результатами, получаемых при других воздействиях представляет не только ценную информацию о фундаментальных свойствах изучаемых объектов, но служит основой создания принципиально новых высокочувствительных компрессионных датчиков для космических и сейсмологических исследований, создания принципиально новых устройств, способных функционировать в условиях низких температур, подземных и глубоководных изысканий. Разрабатываются различные типы манометров и детекторов памяти ударных нагрузок, не имевшие прежде аналогов [3-6].

В этом отношении перспективным классом материалов, могут оказаться гетероспиновые координационные соединения Cu(II) с нитроксильными радикалами, для которых зарегистрировано явление, сходное со спин-кроссовером [8-25]. В кристаллах этих соединений в ходе термически индуцируемого структурного фазового перехода происходит реорганизация гетероспиновых обменных кластеров {Cu(II)-O•-N<} или {>N-•O-Cu(II)-O•-N<}, обуславливающая изменение энергии обменного взаимодействия между неспаренными электронами парамагнитных центров и вызывающая появление на кривой температурной зависимости эффективного магнитного момента $\mu_{\text{eff}}(T)$ аномалий, сходных по характеру со спиновыми переходами [3, 4, 10, 26-35]. Данные фазовые переходы часто сопровождаются ярко выраженным изменением окраски соединения [15, 19] и, что особенно важно, могут происходить без разрушения монокристаллов, несмотря на значительные изменения кристаллографических и стереохимических параметров структуры [8-10, 15-21]. При низких температурах спиновые переходы в данных объектах могут быть также индуцированы светом (LIESST эффект) [22, 23].

Влияния давления на магнитные свойства данного семейства соединений практически не исследовалось. В литературе описано лишь влияние давления на магнитные характеристики комплекса Cu(II) с динитроксидом [12], в котором было показано, что при приложении давления ~6 Кбар магнитная аномалия полностью подавлялась [13].

Для изучения компрессионной динамики структуры изначально мы выбрали комплекс гексафторацетилацетоната Cu(II) с метил-замещенным спин-меченым пиразолом [Cu(hfac)₂L], для которого на зависимости $\mu_{\text{eff}}(T)$ регистрировалась узкая петля гистерезиса в области 145-150 К, сопровождающаяся резким скачком величины μ_{eff} от 2,62 до 1,94 μ_B . Твердая фаза [Cu(hfac)₂L] образована полимерными цепями с мотивом "голова-хвост", в которых нитроксил выступает в качестве мостика, связывающего фрагменты {Cu(hfac)₂}, посредством атома O нитроксильной группы и атома N пиразольного цикла (рис. 1) [17,

18]. Однако эти кристаллы даже при незначительном повышении давления разрушались, что не позволило провести структурные исследования.

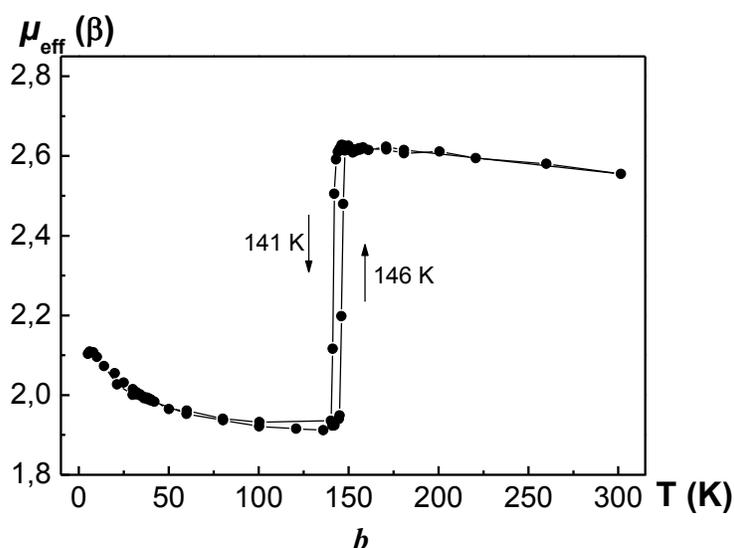
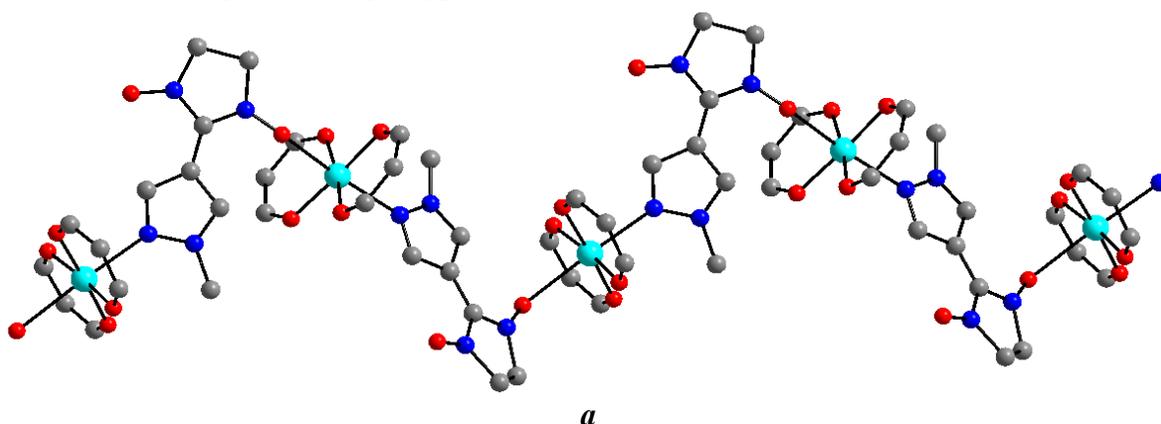


Рис. 1. (a) Цепочка с мотивом «голова-хвост» в структуре $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}]$. Атомы H, CH_3 - и CF_3 -группы не показаны; (b) температурная зависимость эффективного магнитного момента.

По этой причине в дальнейших экспериментах использовали кристаллы другой полиморфной модификации соединения с мотивом полимерной цепочки "голова-голова" - $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}]$ -II, зависимость $\mu_{\text{eff}}(T)$ для которого имеет более плавный характер (рис. 2). В полимерной цепи данного многоспинового соединения чередуются centrosymmetric координационные узлы CuO_6 и CuO_4N_2 .

Проведенные исследования температурной динамики структуры $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}]$ -II показали, что наиболее важной особенностью его строения являются очень короткие расстояния $\text{Cu}-\text{O}_{\text{NO}}$ - 2.336(1) Å при больших расстояниях $\text{Cu}-\text{N}$ (2.557(2) Å). При понижении температуры расстояния $\text{Cu}-\text{O}_{\text{NO}}$ в узлах CuO_6 постепенно уменьшаются, составляя при 65 К уже 2.108(2) Å (табл. 1), то есть за весь температурный интервал связи $\text{Cu}-\text{O}_{\text{NO}}$ сокращаются на 0.228 Å. При этом на сопоставимую величину удлиняются связи на одной из осей $\text{O}_{\text{hfac}}-\text{Cu}-\text{O}_{\text{hfac}}$ - от 1.966(2) при 295 К до 2.200(2) Å при 65 К. Таким образом, в квадратной бипирамиде CuO_6 происходит, фактически, смена длинной оси $\text{Cu}-$

бипирамиды: координированные атомы O нитроксильных групп переходят в экваториальное положение, вытесняя два атома O_{hfac} в аксиальные позиции. В узлах CuO₄N₂ смены оси не происходит: аксиальные расстояния Cu-N укорачиваются, но на значительно меньшую величину – всего на 0.098 Å. Необходимо отметить и сокращение межцепочечных контактов -O...O- между некоординированными NO группами парамагнитных лигандов - от 3.901 при 295 К до 3.600 Å при 65 К.

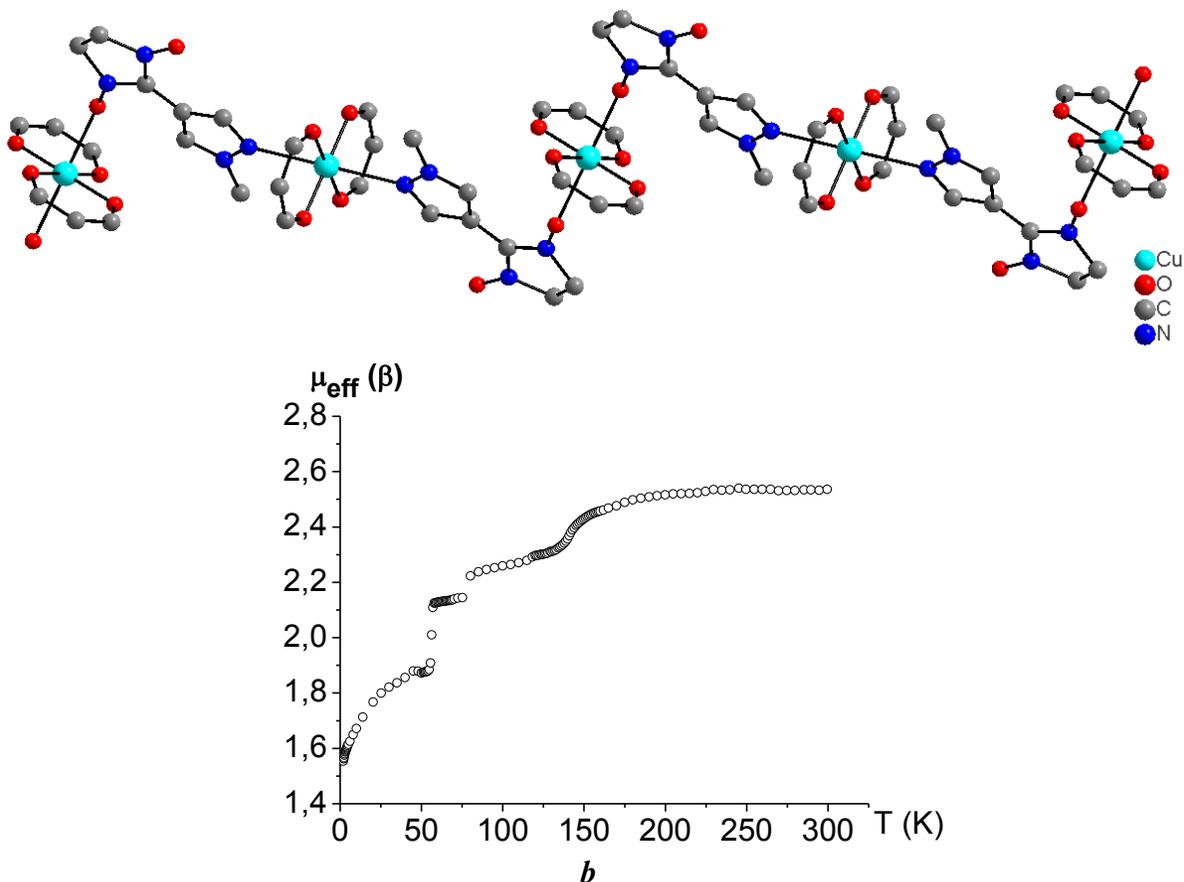


Рис. 2. (a) Цепочка с мотивом «голова-голова» в структуре [Cu(hfac)₂L]-II. Атомы H, геминальные CH₃-группы и CF₃-группы не показаны; (b) температурная зависимость эффективного магнитного момента.

Таблица 1. Температурная динамика кристаллографических параметров, избранных длин связей (Å) и валентных углов (град.) для [Cu(hfac)₂L]-II.

T, K	295	240	180	130	88	65
Cu-O _{NO}	2.336(1)	2.320(1)	2.299(1)	2.183(1)	2.151(2)	2.108(2)
Cu-N	2.557(2)	2.522(1)	2.495(2)	2.477(1)	2.462(2)	2.459(2)
N-O _{Cu}	1.289(2)	1.294(2)	1.295(2)	1.300(2)	1.299(2)	1.305(3)
N-O	1.273(2)	1.276(2)	1.279(2)	1.280(2)	1.280(2)	1.279(3)
Cu-O-N	131.9(1)	130.7(1)	129.9(1)	128.2(1)	127.8(1)	127.3(2)
-O...O-	3.902	3.801	3.720	3.653	3.616	3.600

Исследование динамики кристаллической структуры $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}]$ -II при изменении давления также показало наличие структурных перестроек (табл. 2 и 3). Приложение относительно небольшого гидростатического давления ($P = 0.23$ ГПа) вызывает достаточно большие изменения параметров элементарной ячейки кристалла, что приводит к уменьшению её объема более чем на 7%. Более детальное рассмотрение изменений параметров показывает, что при повышении давления до 0.23 ГПа значение параметра b уменьшается достаточно сильно – практически на 1 Å; значение параметра c сначала возрастает, а при дальнейшем повышении давления также уменьшается. Максимальное изменение объема (V) составило $\sim 12.6\%$ при давлении 0.75 ГПа, что практически вдвое больше вызванного изменением температуры. Это, по-видимому, связано с резким сокращением на 0.709 Å межцепочечных расстояний -O...O- между некоординированными NO группами в области 0.01-0.23 ГПа и затем еще на 0.169 Å в интервале 0.23-0.75 ГПа (в сумме 0.878 Å). Обращает на себя внимание большее, чем при температурном сжатии изменение длин связей Cu-O_{NO} – 0.284 Å за весь интервал изменения давления (рис. 3) и при этом отсутствие заметных сокращений расстояний Cu-N в узлах CuO₄N₂ в интервале 0.01-0.42 ГПа.

Таблица 2. Компрессионная динамика избранных длин связей (Å) и валентных углов (град.) для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}]$ -II.

P, ГПа	0.01	0.23(2)	0.32(2)	0.42(2)	0.75(2)
Cu-O _{NO}	2.336(1)	2.232(12)	2.194(13)	2.163(14)	2.052(12)
Cu-N	2.557(2)	2.566(8)	2.539(8)	2.537(9)	2.481(9)
N-O _{Cu}	1.289(2)	1.340(18)	1.38(2)	1.32(2)	1.298(18)
N-O	1.273(2)	1.351(18)	1.340(18)	1.255(16)	1.262(14)
Cu-O-N	131.9(1)	129.0(11)	126.5(12)	128.4(13)	126.3(12)
-O...O-	3.902	3.193	3.160	3.132	3.024

Таким образом, понижение температуры, как и повышение давления вызывает изменение ориентации ян-теллеровской оси в координационном окружении атомов меди в узлах CuO₆, представляющих собой трехспиновые обменные кластеры $\{>\text{N}-\bullet\text{O}-\text{Cu}^{\text{II}}-\text{O}-\text{N}<\}$, с направления O_{NO}-Cu-O_{NO} на O_{hfac}-Cu-O_{hfac}. Такие структурные трансформации отражаются на кривой зависимости $\mu_{\text{eff}}(T)$, поскольку сокращение расстояний Cu-O_{NO} приводит к изменению усилению антиферромагнитного характера обменных взаимодействий в триадах $>\text{N}-\bullet\text{O}-\text{Cu}^{\text{II}}-\text{O}-\text{N}<$.

Структурная трансформация, вызываемая повышением внешнего давления или охлаждением образца до низких температур (а также сочетание этих воздействий), сопровождается изменением окраски соединения, что может служить фундаментальной основой разработки новых индикаторных средств.

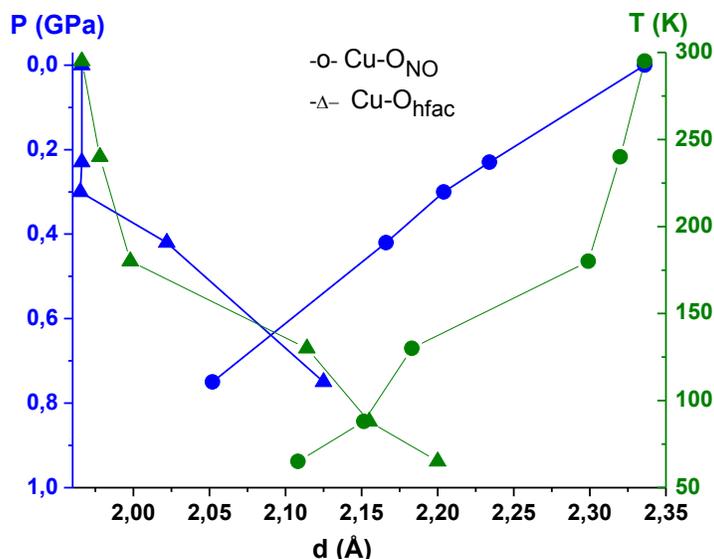


Рис. 3. Динамика расстояний Cu-O_{NO} (●, ●) и $\text{Cu-O}_{\text{hfac}}$ (▲, ▲) в координационных узлах CuO_6 при смене изменении температуры (синий цвет) и давления (зеленый цвет).

ЭКСПЕРИМЕНТ

Рентгеноструктурные эксперименты проводились на автоматическом дифрактометре SMART APEX II (Bruker AXS) с низкотемпературной приставкой Helix (Oxford Cryosystem). Низкотемпературные эксперименты проводились по стандартной методике. В экспериментах при повышенном давлении использовалась ячейка высокого давления с алмазными наковальнями [36], в качестве передающей среды было выбрано фторированное силиконовое масло, давление контролировалось по смещению линии флуоресценции рубина [36, 37].

Структуры решены прямыми методами, уточнены полноматричным МНК в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Положения атомов H асчитаны геометрически и уточнены в модели “наездника”. Все расчеты по решению и уточнению структур проводились по комплексу программ Bruker Shelxtl Version 6.14. Кристаллографические характеристики соединений и детали экспериментов приведены в табл. 3.

Таблица 3. Температурная и компрессионная динамика кристаллографических параметров и детали эксперимента для [Cu(hfac)₂L]-II.

	T, K					T, K / P, ГПа	P, ГПа			
	65	88	130	180	240	295 / 0.01	0.23(2)	0.32(2)	0.42(2)	0.75(2)
<i>a</i> ,	10.1932(4)	10.1954(3)	10.2055(3)	10.2039(2)	10.2219(2)	10.2364(4)	10.1175(8)	10.1156(9)	9.9914(6)	9.8800(11)
<i>b</i>	10.8010(4)	10.8116(2)	10.8467(3)	10.8970(2)	10.9906(2)	11.1110(4)	10.1263(15)	10.1244(18)	10.0827(11)	10.019(2)
<i>c</i> , Å	13.2747(5)	13.3461(3)	13.4202(3)	13.6221(3)	13.7030(3)	13.7642(5)	14.2272(18)	14.2246(19)	14.0907(12)	13.885(3)
α , °	102.394(2)	102.512(1)	102.638(1)	102.980(1)	103.012(1)	102.939(2)	97.061(10)	97.052(11)	97.279(7)	97.597(14)
β , °	96.566(2)	96.534(2)	96.392(1)	96.042(1)	95.659(1)	95.103(2)	104.597(8)	104.617(9)	104.253(6)	103.650(11)
γ , °	102.639(2)	102.630(2)	102.629(1)	102.619(1)	102.688(1)	102.702(2)	101.225(10)	101.209(12)	101.221(7)	101.252(14)
<i>V</i> Å ³	1372.75(9)	1381.23(6)	1394.60(6)	1421.22(5)	1445.44(5)	1472.60(9)	1360.7(3)	1359.9(3)	1326.5(2)	1286.9(4)
<i>D</i> _{выч} г/см ³	1.730	1.719	1.703	1.671	1.643	1.612	1.745	1.746	1.790	1.845
θ_{\max} °	28.62	28.34	30.57	30.26	30.03	29.15	26.39	24.96	24.77	24.77
<i>I</i> _{hkl} изм	23642	27962	26303	28491	26986	26619	8226	6914	8032	7070
<i>I</i> _{hkl} незав	6854	6816	8380	8168	8292	7776	1815	1610	1653	1583
<i>R</i> _{int}	0.0587	0.0546	0.0398	0.0514	0.0310	0.0422	0.2477	0.2494	0.1069	0.2546
<i>N</i>	427	427	454	454	481	481	393	393	393	393
<i>Goof</i>	0.889	0.954	0.965	0.887	0.991	0.855	0.951	0.998	1.084	1.049
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂	0.0433	0.0379	0.0383	0.0387	0.0378	0.0373	0.0835	0.0784	0.0890	0.0764
(<i>I</i> > 2 σ _{<i>I</i>})	0.0900	0.0857	0.0887	0.0809	0.0928	0.0883	0.1902	0.1827	0.2262	0.2006

Исследования проводились при финансовой поддержке Президиума РАН (программа 2, III-I-83).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Multifunctional Molecular Materials*, L. Ouahab, Ed.; Pan Stanford Publishing Pre. Ltd. **2013**.
2. S.A. Moggach, S. Parsons. In: *Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds*, Yarwood, J.; Douthwaite, R.; Duckett Eds., 2009, **40**, 324.
3. J. Linares, E. Codjovi, Y. Garcia. *Sensors*, 2012, **12**, 4479.
4. A. Bousseksou, G. Molnár, G. Matouzenko. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004, 4353.
5. X. Han, Y. Liu, Y. Yin. *Nano Lett.*, 2014, **14**, 2466.
6. K.R. O'Neal, T.V. Brinzari, J.B. Wright, Ch. Ma, S. Giri, J.A. Schlueter, Q. Wang, P. Jana, Zh. Liu, J.L. Musfeldt. *Sci. Rep.*, 2014, **4**, 6054.
7. M.A. Halcrow. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 1784.
8. P. Rey, V. Ovcharenko. In: *Magnetism: Molecules to Materials*, IV; Miller, J. S., Drillon, M., Eds.; Wiley-VCH: New York, 2003, 41.
9. V.I. Ovcharenko. In: *Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds*, Ed. R. Hicks, Wiley-VCH, New York, 2010, 461.
10. *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications*; Halcrow, M. A., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, **2013**.
11. F. Lanfranc de Panthou, E. Belorizky, R. Calemczuk, D. Luneau, C. Marcenat, E. Ressouche, P. Turek, P. Rey. *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 11247.
12. K. Inoue, F. Iwahori, H. Iwamura. *Chem. Lett.*, 1998, 737.
13. Y. Hosokoshi, K. Suzuki, F. Iwahori, K. Inoue. *Ann. Rev. of IMS (Institute for Molecular Science)*, 2001, 113.
14. A. Caneschi, P. Chiesi, L. David, F. Ferraro, D. Gatteschi, R. Sessoli. *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 1445.
15. M. Baskett, P.M. Lahti, A. Paduan-Filho, N.F.Jr. Oliveira. *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 6725.
16. A. Okazawa, D. Hashizume, T. Ishida. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 11516.
17. S. Fokin, V. Ovcharenko, G. Romanenko, V. Ikorskii. *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 969.
18. V.I. Ovcharenko, K.Yu. Maryunina, S.V. Fokin, E.V. Tretyakov, G.V. Romanenko, V.N. Ikorskii. *Russ. Chem. Bull.*, 2004, **53**, 2406.
19. E. V. Tretyakov, S. E. Tolstikov, A. O. Suvorova, A. V. Polushkin, G. V. Romanenko, A. S. Bogomyakov, S. L. Veber, M. V. Fedin, D. V. Stass, E. Reijerse, W. Lubitz, E. M. Zueva, and V. I. Ovcharenko. *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 9385.
20. E. Tretyakov, G. Romanenko, S. Veber, M. Fedin, A. Polushkin, A. Tkacheva, V. Ovcharenko. *Austr. J. Chem.*, 2015, <http://www.publish.csiro.au/paper/CH14422.htm>.
21. V.I. Ovcharenko, S.V. Fokin, E.T. Kostina, G.V. Romanenko, A.S. Bogomyakov, E.V. Tretyakov. *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 12188.
22. M. V. Fedin, S. L. Veber, R. Z. Sagdeev, V. I. Ovcharenko, E. G. Bagryanskaya. *Russ. Chem. Bull.*, 2010, **59**, 1065.
23. M. Fedin, V. Ovcharenko, R. Sagdeev, E. Reijerse, W. Lubitz, E. Bagryanskaya. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, **47**, 6897.
24. V.A. Morozov, N.N. Lukzen, V.I. Ovcharenko. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 13667.
25. V.A. Morozov, N.N. Lukzen, V.I. Ovcharenko. *Dokl. Phys. Chem.*, 2010, **430**, 33.
26. *Spin Crossover in Transition Metal Compounds*; Gütllich, P., Goodwin, H. A., Eds.; *Topics in Current Chemistry*, Springer: Berlin, 2004, vol. 1–3.

27. P. Gülich, V. Ksenofontov, A.B. Gaspar. *Coord. Chem. Rev.*, 2005, **249**, 1811.
28. A. Galet, A.B. Gaspar, M.C. Muñoz, G. Levchenko, J.A. Real. *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 9670.
29. V. Ksenofontov, G. Levchenko, H. Spiering, P. Gülich, J.F. Lètard, Y. Bouhedja, O. Kahn. *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **294**, 545.
30. V. Ksenofontov, H. Spiering, A. Schreiner, G. Levchenko, H.A. Goodwin, P. Gülich. *J. Phys. Chem. Solids*, 1999, **60**, 393.
31. G.G. Levchenko, V. Ksenofontov, A.V. Stupakov, H. Spiering, Y. Garcia, P. Gülich. *Chem. Phys.*, 2002, **277**, 125.
32. A. Galet, A.B. Gaspar, M.C. Muñoz, G. Bukin, G. Levchenko, J.A. Real. *Adv. Mater.*, 2005, **17**, 2949.
33. A. Galet, A.B. Gaspar, G. Agustí, M.C. Muñoz, G. Levchenko, J.A. Real. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 3571.
34. V. García, A.B. Gaspar, M.C. Muñoz, G. Bukin, G. Levchenko, J.A. Real. *Chem.—Eur. J.*, 2009, **15**, 10960.
35. X. Wang, K.V. Kamenev. *Low Temp. Phys.*, 2014, **40**, 735.
36. E.V. Boldyreva, H. Ahsbals, N.E. Kashcheeva, H. Uchtmann. *High Pressure Research*. 2000, **17**, 79.
37. R.A. Forman, G.J. Piermarini, J.D. Barnett and S. Block. *Science*, 1972, **176**, 2845.