

УДК 541.49

ИК-МИКРОСКОПИЯ КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ВНЕШНЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА СПИНОВЫЙ КРОССОВЕР: ПРИМЕР КОМПЛЕКСА Fe(II) С 2,6-бис(ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)ПИРИДИНОМ

© 2020 г. О. В. Минакова^{1,2, *}, С. В. Туманов^{1,2}, М. В. Федин^{1,2}, С. Л. Вебер^{1,2, **}

¹Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

*e-mail: olga.minakova@tomo.nsc.ru

**e-mail: sergey.veber@tomo.nsc.ru

Поступила в редакцию 01.11.2019 г.

После доработки 09.11.2019 г.

Принята к публикации 15.11.2019 г.

Исследовано влияние электрического поля на спиновое состояние монокристалла $[\text{Fe}(\text{1-Vpp})_2][\text{BF}_4]_2$, демонстрирующего явление спинового кроссовера. Магнитное состояние комплекса определялось косвенным образом — методом Фурье-ИК-микроскопии. Результаты эксперимента показали, что приложение внешнего электростатического поля напряженностью 13 кВ/см не влияет в пределах 0.2 К на температуру магнитоструктурного перехода соединения.

Ключевые слова: координационные соединения, спин-кроссовер, железо(II), Фурье-ИК-микроскопия

DOI: 10.31857/S0132344X20040040

В настоящее время наблюдается бурный интерес к поиску альтернатив соединениям кремния и кремниевой электроники в целом. Такой альтернативой могут стать соединения, исследуемые в области молекулярного магнетизма. К ним, в частности, относятся комплексы, демонстрирующие явление так называемого спинового кроссовера (СКО).

Спин-кроссовер — явление изменения полного спина центрального иона переходного металла в координационном соединении под действием каких-либо внешних возмущений. СКО сопровождается значительными изменениями магнитных, оптических и механических свойств координационного соединения, делая такое соединение перспективным для потенциального применения в области высоких технологий, а именно при создании устройств хранения информации, коммутирующих аппаратов, датчиков и дисплеев.

Изменение спиновой мультиплетности иона металла может быть индуцировано разнообразными внешними воздействиями: варьированием температуры, приложением внешнего давления, посредством облучения светом (LIESST-эффект) [1–6]. Тем не менее наиболее практичным и удобным в реализации способом контроля спиновых состояний СКО-центров является воздействие на соединение внешним электрическим полем. Данный подход позволяет значительно упростить техно-

логию создания новых электронных устройств на базе СКО-соединений.

Теоретическое обоснование возможности влияния электрического поля на температуру спинового перехода было сделано в [7]. Для качественного описания и учета взаимодействия с внешним электрическим полем была использована модель Изинга. Гамильтониан такой системы имеет вид

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j - \left[\frac{\Delta}{2} - k_B T \ln \frac{g_{\text{HS}}}{g_{\text{LS}}} \right] \sum_{i=1}^N \sigma_i + H_{\text{элек}},$$

$$H_{\text{элек}}(\{\sigma\}) = -\frac{p_{\text{HS}}^2 - p_{\text{LS}}^2}{6k_B T} E^2 \sum_{i=1}^N \sigma_i,$$

где σ_i — оператор фиктивного спина с собственными значениями ± 1 для высокоспинового (High-Spin state — HS state) и низкоспинового (Low-Spin state — LS state) состояний i -ой молекулы, J — феноменологический параметр, описывающий кооперативность, k_B — константа Больцмана, Δ — сила поля лигандов, $g_{\text{HS}}/g_{\text{LS}}$ — отношение кратностей вырождения двух состояний, p_{HS} и p_{LS} — макроскопические дипольные моменты кристалла, E — напряженность внешнего электрического поля. Если кристалл обладает макроскопическим дипольным моментом, то при помещении его во внешнее поле, данное внешнее электрическое поле взаимодействует с дипольным моментом кристал-

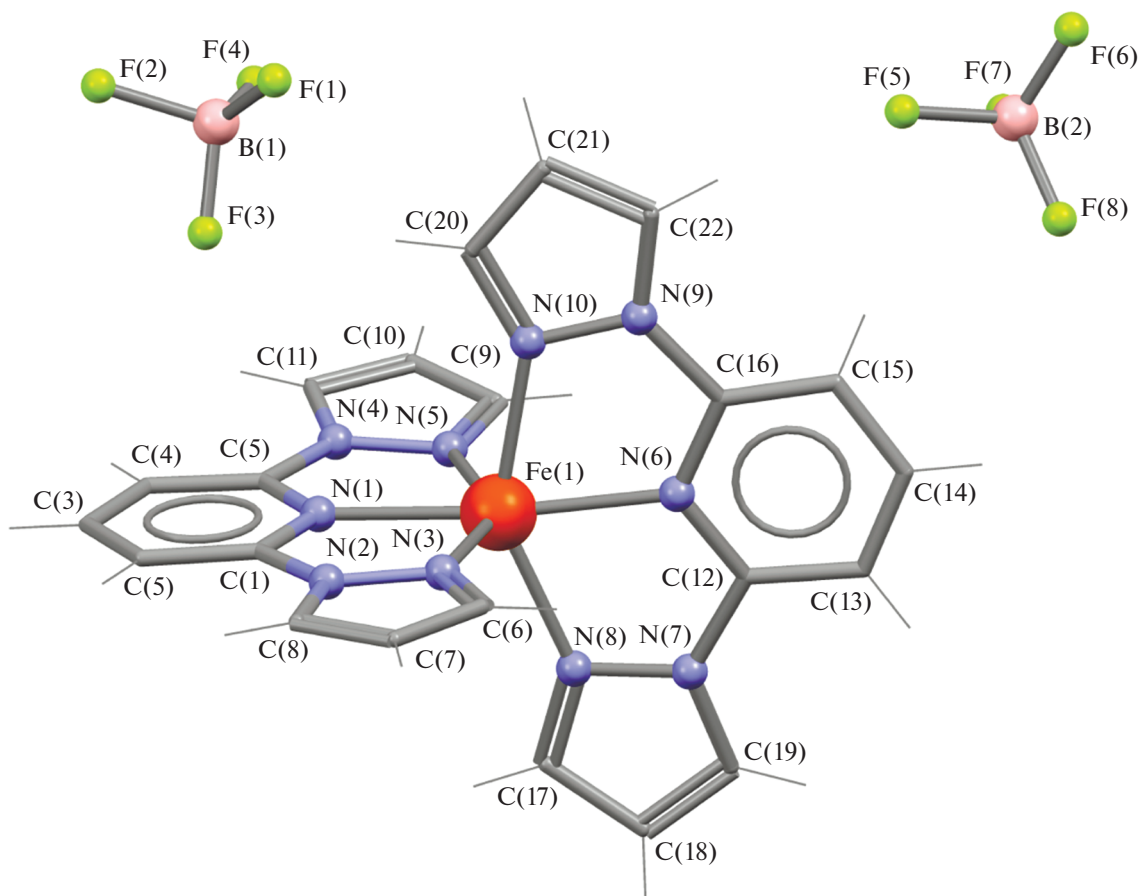


Рис. 1. Молекулярное строение комплекса $[\text{Fe}(\text{1-Bpp})_2][\text{BF}_4]_2$.

ла. Если макроскопические дипольные моменты кристалла исследуемого комплекса отличны для разных его спиновых состояний, то приложение электрического поля приводит к сдвигу температуры магнитоструктурного перехода, оцениваемому как

$$T_{\text{СКО}}(E) \approx T_{\text{СКО}}(E = 0) - \frac{p_{\text{НС}}^2 - p_{\text{LS}}^2}{6k_{\text{Б}}^2 \Delta} E^2. \quad (1)$$

Рассмотренная модель предполагает квадратичную зависимость температуры сдвига спинового перехода от напряженности электрического поля.

Настоящая работа посвящена исследованию методом Фурье-ИК-микроскопии влияния внешнего электростатического поля на температуру магнитоструктурного перехода в комплексе $[\text{Fe}(\text{1-Bpp})_2][\text{BF}_4]_2$ (1-Bpp = 2,6-бис(пиразол-1-ил)пиридин), демонстрирующем СКО-эффект.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объект исследования. В комплексе $[\text{Fe}(\text{1-Bpp})_2][\text{BF}_4]_2$ [8] ион железа $\text{Fe}(\text{II})$ координируется

двумя одинаковыми лигандами 1-Bpp посредством неподеленной электронной пары атомов азота. Комплекс несет положительный заряд, который компенсируется анионами BF_4^- (рис. 1).

Термически индуцируемый магнитоструктурный переход в данном комплексе имеет гистерезис и происходит при температурах $T_{\downarrow} = 260.0 \text{ K}$ и $T_{\uparrow} = 262.5 \text{ K}$ ($T_{\downarrow}$ соответствует температуре перехода при охлаждении образца, $T_{\uparrow}$ — при его нагревании). При более низких температурах возможен светоиндуцированный переход в метастабильное высокоспиновое состояние (LIESST-эффект) [8].

Процесс магнитоструктурного перехода в данном соединении сопровождается изменением цвета кристалла. В низкоспиновом LS-состоянии кристалл имеет красный цвет, а в высокоспиновом HS — желтый.

Исследование влияния внешнего электростатического поля на температуру спинового перехода производилось с помощью ИК-микроскопа HYPERION 2000 совмещенного с ИК-Фурье-спектрометром Bruker Vertex 80v (фирма Bruker, Германия).

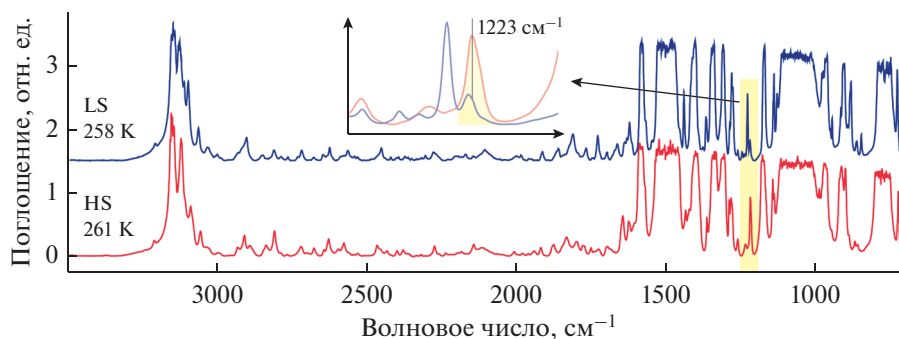


Рис. 2. Спектры поглощения среднего ИК-диапазона монокристалла $[\text{Fe}(\text{1-Bpp})_2][\text{BF}_4]_2$ в двух состояниях: низкоспиновом LS (258 K) и высокоспиновом HS (261 K).

ИК-микроскоп HYPERION 2000 оснащен терморегулируемым предметным столиком Linkam FTIR600, позволяющим изменять температуру исследуемого образца в пределах от 80 до 600 K. Для воздействия на образец внешним электрическим полем на предметное стекло BaF_2 температурного столика устанавливали электроды — плоские пластины, на которые подавали напряжение от высоковольтного источника. Расстояние между пластинами составляло 1.5 ± 0.1 мм. Напряжение пробоя воздуха между электродами при данном расстоянии составляло 3.5 ± 0.2 кВ. В качестве источника высокого напряжения использовали высоковольтный блок питания Sh0105 (фирма Науэл, Россия), обеспечивающий разность потенциалов на его выводах до 30 кВ.

Для проведения измерений был выбран монокристалл $[\text{Fe}(\text{1-Bpp})_2][\text{BF}_4]_2$ с сечением в плоскости зондирующего ИК-луча $\sim 0.2 \times 0.2$ мм. Толщина кристалла менее 0.2 мм.

Перед измерением ИК-спектров проводили циклическую тренировку образца: температуру образца варьировали в области магнитоструктурного перехода в пределах 248–270 K более 100 раз для выявления возможных структурных дефектов кристалла. Многократные термические СКО-переходы, индуцированные в монокристалле $[\text{Fe}(\text{1-Bpp})_2][\text{BF}_4]_2$, не привели к его видимой структурной деградации, что продемонстрировало высокую структурную стабильность комплекса к данного типа переходам.

Измерения спектров проводили в среднем ИК-диапазоне в интервале $550\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. На рис. 2 представлены спектры поглощения монокристалла при температуре ниже (258 K) и выше (261 K) температуры спинового перехода с выделенной областью, наглядно демонстрирующей различия ИК-спектров двух магнитоструктурных состояний комплекса. Спектр, зарегистрированный при 258 K, соответствует низкоспиновому LS-состоянию, спектр при 261 K — высокоспиновому HS-состоянию. В ИК-спектрах монокристалла

была определена полоса поглощения при 1223 см^{-1} , которая при переходе из HS- в LS-состояние сдвигается в 1232 см^{-1} . При переходе из LS- в HS-состояние интенсивность и положение данной полосы поглощения возвращаются к первоначальным значениям. Изменению интенсивности полосы поглощения сопутствует изменение цвета образца. Данная полоса поглощения однозначно характеризует магнитоструктурное состояние исследуемого монокристалла и может выступать в качестве характеристической для определения спинового состояния в температурных экспериментах и экспериментах с внешним электрическим полем.

Процесс зарождения новой фазы в монокристалле СКО-соединения при прохождении температуры магнитоструктурного перехода ($T_{\text{СКО}}$) неповторим и каждый раз имеет уникальный характер. По причине этого температуры переходов $T_{\text{СКО}}$, полученные в разных экспериментах по регистрации петли гистерезиса, также могут отличаться (несмотря на выполненную ранее циклическую тренировку образца). Определение степени воспроизводимости $T_{\text{СКО}}$ в текущей работе крайне важно, поскольку данная величина будет вносить ошибку в определение эффекта влияния внешнего электрического поля на $T_{\text{СКО}}$. Для оценки точности воспроизведения температур магнитоструктурного перехода были выполнены сравнительные эксперименты по регистрации петли гистерезиса в отсутствии внешнего электрического поля с температурным шагом 0.2 K, но со сдвигом температурных точек на 0.1 K для разных экспериментов. На рис. 3 представлены полученные температурные зависимости интенсивности характеристической линии поглощения 1223 см^{-1} , зарегистрированные для одного и того же монокристалла в интервалах 258.0–261.4 и 258.1–261.5 K с температурным шагом 0.2 K. Из представленных графиков видно, что регистрируемая точность воспроизведения $T_{\text{СКО}}$ для микрокристаллов $[\text{Fe}(\text{1-Bpp})_2][\text{BF}_4]_2$ составляет 0.1–0.2 K. Таким

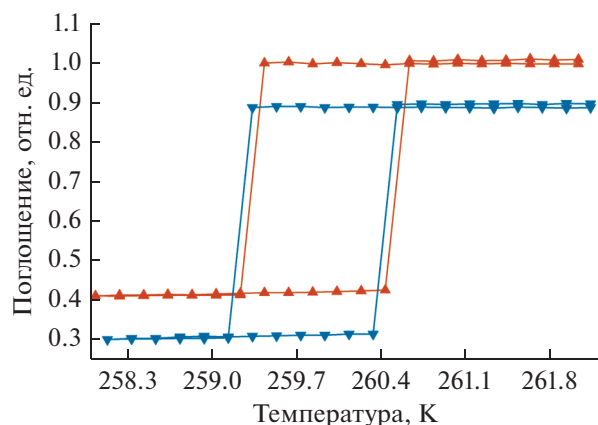


Рис. 3. Температурная зависимость интенсивности линии поглощения при 1223 см^{-1} в двух диапазонах: $\blacktriangledown$ – 258.1–261.5 К с шагом 0.2 К; $\blacktriangle$ – 258.0–261.4 К с шагом 0.2 К. График температурной зависимости, зарегистрированный в интервале 258.0–261.4 К для наглядности сдвинут на 0.1 отн. ед.

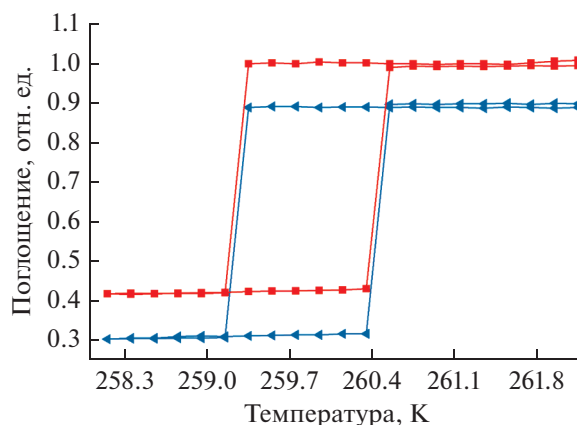


Рис. 4. Температурная зависимость интенсивности линии поглощения при 1223 см^{-1} : $\blacktriangleleft$ – напряженность внешнего электрического поля 0 кВ/см; $\blacksquare$ – напряженность внешнего электрического поля 13 кВ/см. График температурной зависимости при приложении электрического поля для наглядности сдвинут на 0.1 отн. ед.

образом, для надежной регистрации эффекта влияния внешнего электрического поля на $T_{\text{СКО}}$ амплитуда этого влияния должна составлять не менее 0.2 К.

На рис. 4 представлено сравнение температурных зависимостей интенсивности характеристической линии поглощения 1223 см^{-1} в отсутствии и присутствии внешнего электрического поля. Для обоих типов экспериментов был выбран интервал температур 258.1–261.5 К с шагом 0.2 К. Для записи ИК-спектров в присутствии внешнего электрического поля на пластины было подано напряжение $2 \pm 0.2\text{ кВ}$, соответствующее напряженности $13 \pm 1\text{ кВ/см}$ и лимитированное напряжением пробоя зазора между пластинами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основе представленных на рис. 4 данных можно сделать вывод, что внешнее электрическое поле напряженностью $13 \pm 1\text{ кВ/см}$, приложенное к монокристаллу $[\text{Fe}(\text{1-Bpp})_2][\text{BF}_4]_2$, не изменяет температуру его магнитоструктурного перехода, определяемую в выполненных экспериментах с точностью 0.2 К.

В соответствии с приведенным ранее выражением (1), отсутствие регистрируемого влияния внешнего электростатического поля на температуру спинового перехода может быть обусловлено малой разностью квадратов дипольных моментов ($p_{\text{HS}}^2 - p_{\text{LS}}^2$). Действительно, если дипольные моменты образца в высокоспиновом и низкоспиновом состояниях в должной степени близки по своим значениям, то с учетом конечной величины напряженности внешнего электрического поля (13 кВ/см в текущих экспериментах) данная

поправка, вероятно, обуславливает слишком малый сдвиг температуры спинового перехода, не превышающий степень воспроизводимости $T_{\text{СКО}}$.

Дальнейшее изучение влияния внешнего электрического поля на температуру спинового перехода СКО-комплексов целесообразно проводить в полях большей напряженности, добиваясь повышения напряжения пробоя посредством замещения газа азота во внутреннем объеме температурного столика на газ гексафторида серы (элегаз – SF_6). Также авторами планируется исследовать соединения, потенциально имеющие большие значения величины $p_{\text{HS}}^2 - p_{\text{LS}}^2$ по сравнению с комплексом $[\text{Fe}(\text{1-Bpp})_2][\text{BF}_4]_2$, например СКО-соединения на основе кобальта(II), демонстрирующие явление валентного таутомеризма [9, 10].

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность проф. Университета Лидса М. Халкроу (Malcolm Halcrow, University of Leeds, UK) за предоставленные образцы комплекса $[\text{Fe}(\text{1-Bpp})_2][\text{BF}_4]_2$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-13-01412).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Halcrow M.A.* Spin-Crossover Materials Properties and Applications. U.K.: J. Wiley&Sons Ltd., 2013.
2. *Gütlich P., Hauser A., Spiering H.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1994. V. 33. № 20. P. 2024.
3. *Ksenofonov V., Gaspar A.B., Gütlich P.* // *Spin Crossover in Transition Metal Compounds III.* 2004. V. 233. P. 23.
4. *Decurtins S., Gütlich P., Köhler C.P. et al.* // *Inorg. Chem.* 1985. V. 24. P. 2174.
5. *Шакирова О.Г., Лавренова Л.Г., Куратьева Н.В. и др.* // *Коорд. химия.* 2010. Т. 36. С. 275 (*Shakirova O.G., Lavrenova L.G., Kurat'eva N.V. et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2010. V. 36. P. 275).
<https://doi.org/10.1134/S1070328410040068>
6. *Стариков А.Г., Старикова А.А., Чегерев М.Г. и др.* // *Коорд. химия.* 2019. Т. 45. С. 105 (*Starikov A.G., Starikova A.A., Chegerev M.G., Minkin V.I.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2019. V. 45. P. 105).
<https://doi.org/10.1134/S1070328419020088>
7. *Lefter C., Tan R., Dugay J. et al.* // *Chem. Phys. Lett.* 2016. V. 644. P. 138.
8. *Chastanet G., Tovee C.A., Hyatt G. et al.* // *Dalton Trans.* 2012. V. 41. P. 4896.
9. *Bubnov M.P., Skorodumova N.A., Zolotukhin A.A. et al.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2014. V. 640. P. 2177.
10. *Droghetti A., Sanvito S.* // *Phys. Rev. Lett.* 2011. V. 107. P. 047201.