

PACS: 64.90.-i, 81.40.Vw, 82.80.Ch

Г.В. Букин¹, Г.Г. Левченко¹, А.В. Gaspar², J.A. Real²

СПИНОВЫЙ ПЕРЕХОД В МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОМ
КООРДИНАЦИОННОМ СОЕДИНЕНИИ СО СТРУКТУРОЙ
3D-ХОФМАНОВСКОГО ТИПА $Fe(pz)[Pt^{II}(CN)_4]$

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины

²Institut de Ciència Molecular (ICMol), Universitat de València, Spain

Статья поступила в редакцию 20 декабря 2015 года

Проведены экспериментальные исследования влияния температуры при атмосферном давлении и внешнего гидростатического давления при комнатной температуре 293 К на свойства фазового перехода в металлоорганическом координационном соединении со структурой 3D-хофмановского типа $Fe(pz)[Pt^{II}(CN)_4]$. Показано, что обратимый и завершённый спиновый переход при атмосферном давлении происходит при температуре ~ 292 К с гистерезисом шириной ~ 24 К. При действии внешнего гидростатического давления обратимый и завершённый спиновый переход происходит при 0.062 GPa и имеет особенности в поведении гистерезиса, который возникает при сбросе давления с 0.809 до 0.088 GPa, когда количество низкоспиновой (НС) фазы уменьшается со 100 до 65%, и исчезает при дальнейшем понижении давления. Проведен сравнительный анализ параметра взаимодействия высокоспиновых (ВС) комплексов и изменения энтальпии при спиновом переходе, индуцированном указанными способами. Установлено, что изменение энтальпии при различных воздействиях практически совпадает, в то время как параметр взаимодействия отличается на 30%.

Ключевые слова: координационные соединения, фазовый переход, спиновый кроссовер, высокие давления

Проведено експериментальні дослідження впливу температури при атмосферному тиску та зовнішнього гідростатичного тиску при кімнатній температурі 293 К на властивості фазового переходу в металоорганічній координаційній сполуці зі структурою 3D-хофманівського типу $Fe(pz)[Pt^{II}(CN)_4]$. Показано, що зворотний та оборотний спіновий перехід при атмосферному тиску відбувається при температурі ~ 292 К з гистерезисом шириною ~ 24 К. При дії зовнішнього гідростатичного тиску зворотний та оборотний спіновий перехід відбувається при 0.062 GPa та має особливості в поведінці гистерезису, який виникає при зниженні тиску з 0.809 до 0.088 GPa, коли кількість низькоспинової (НС) фази зменшується зі 100 до 65%, та зникає при подальшому зниженні тиску. Проведено порівняльний аналіз параметра взаємодії високоспинових (ВС) комплексів та зміни ентальпії при спиновому переході, що індукований вказаними способами. Встановлено, що зміна ентальпії при різних впливах практично співпадає, у той час як параметр взаємодії відрізняється на 30%.

Ключові слова: координаційні сполуки, фазовий перехід, спиновий кроссовер, високі

тиски

1. Введение

В последние годы достигнут прогресс в изучении явления спинового кроссовера в металлоорганических координационных соединениях с $3d$ -ионами [1–6]. Изучение свойств спин-кроссоверных систем при спиновом переходе позволило выявить и оценить основные вклады структурных элементов координационных соединений в кооперативность $3d$ -ионов, благодаря чему появилась возможность вести целенаправленный поиск химических структур с заданными спин-кроссоверными свойствами. Так, была синтезирована группа железосодержащих координационных полимеров со спиновым кроссовером в области комнатных температур [7,8], на которой изучались спиновые переходы, индуцируемые разными способами [9–15].

Представляет интерес исследование спин-кроссоверных свойств полимера 3D-хофмановского типа $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ (pz – пиразин). Данная 3D-система обладает ключевыми структурными особенностями для изучения возможности получения гистерезиса в области комнатных температур, а также для образования необходимых связей между слоями.

Целью работы является экспериментальное исследование влияния внешнего гидростатического давления при комнатной температуре 293 К и температуры при атмосферном давлении на свойства спинового перехода ионов Fe^{2+} в металлоорганическом координационном соединении со структурой 3D-хофмановского типа $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$, а также проведение сравнительного анализа параметра взаимодействия ВС-комплексов (Γ) и изменения энтальпии.

2. Структура $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$

Поликристаллические образцы $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ получены в соответствии с методикой, описанной в [7]. Фрагменты элементарной ячейки и объемной 3D-структуры $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ показаны на рис. 1.

Катионы Fe^{2+} находятся в псевдооктаэдрическом окружении атомов С из CN-групп, входящих в состав анионов $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$. Четыре CN-группы занимают экваториальное положение и образуют $\text{Fe}[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ -слой. В остальных осевых положениях находятся молекулы пиразина, которые связывают атомы железа двух смежных $\{\text{Fe}[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}_n$ -слоев.

Объемная 3D-структура $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ обеспечивает pz-мостам вращательную степень свободы, что является важным фактором в механизмах отклика спин-кроссоверной системы на внешнее воздействие.

Экспериментальные параметры кристаллической решетки $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ в ВС- и НС-состояниях [7,16] приведены в таблице. Как видно из таблицы, при спиновом переходе наибольшее изменение расстояний в кристаллической решетке наблюдается в направлении расположения атомов азота в молекулах пиразина (см. рис. 1).

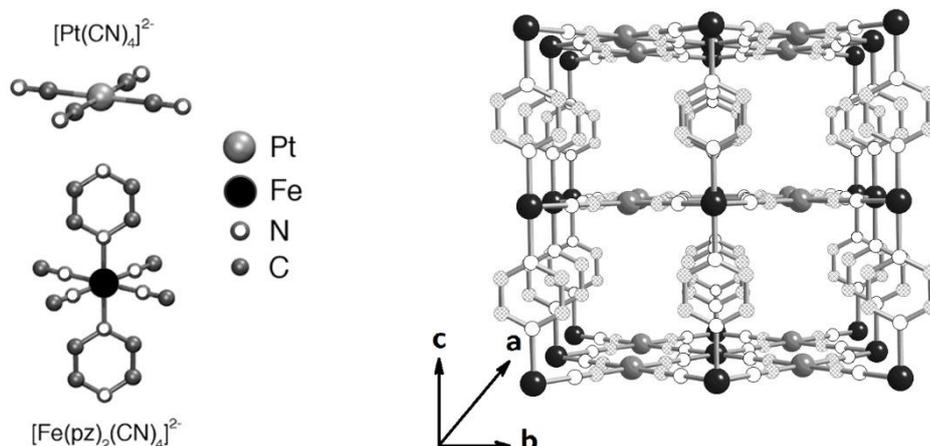


Рис. 1. Фрагменты элементарной ячейки (а) и объемной 3D-структуры $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ (б) (обозначение атомов: Fe – черный; Pt^{II} – серый; C – заштрихованный; N – белый)

Таблица

Экспериментальные параметры кристаллической решетки $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ в ВС- и НС-состояниях

Состояние	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
	Å		
ВС	7.41	7.41	7.21
НС	7.18	7.14	6.76
ВС–НС	0.23	0.27	0.45

3. Эксперимент

Температурная зависимость молярной магнитной восприимчивости $\chi_m(T)$ при атмосферном давлении получена на поликристаллическом образце $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ в магнитном поле напряженностью 1 Т (рис. 2).

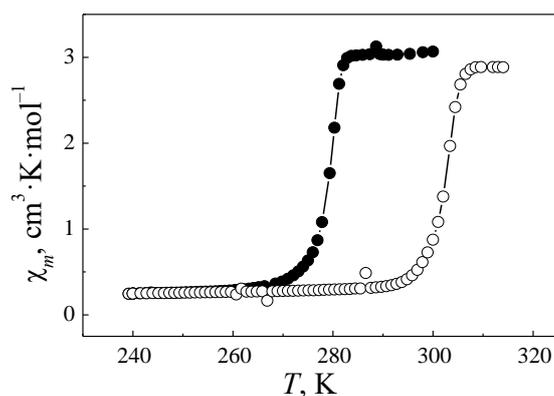


Рис. 2. Температурная зависимость молярной магнитной восприимчивости $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ при атмосферном давлении: ○ – нагрев, ● – охлаждение

Как видно на рис. 2, при атмосферном давлении спиновый переход в $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ происходит при температуре ~ 292 К с гистерезисом шириной ~ 24 К.

Исследование влияния внешнего гидростатического давления на свойства спинового перехода в $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ при постоянной комнатной температуре 293 К проводили в соответствии с методикой, описанной в [17]. Тонкий слой поликристаллического образца загружали в твердотельную оптическую камеру [18]. Давление в камере повышали дискретно с шагом не более 0.3 GPa в диапазоне от атмосферного до 0.809 GPa. Спектры пропускания образца при каждом фиксированном давлении регистрировали при помощи спектрографа PGS-2 (Carl Zeiss и ФЭУ-118) в диапазоне длин волн λ от 400 до 750 nm, где экспериментальная установка имеет максимальную чувствительность. Спектральные зависимости оптической плотности $D(\lambda)$ рассчитывали по измеренным спектрам пропускания. При дискретном понижении давления измерения и расчеты проводили аналогичным образом.

Результаты расчета $D(\lambda)$ для $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ при дискретном повышении и понижении давления представлены на рис. 3. На рисунке видно, что спектр $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ в ВС-состоянии состоит из одной полосы поглощения вблизи 474 nm. С повышением давления в спектре появляется полоса поглощения вблизи 550 nm, и происходит рост $D(\lambda)$, который наблюдается до 0.809 GPa. При сбросе давления $D(\lambda)$ понижается и при атмосферном давлении полностью совпадает со своим первоначальным ходом.

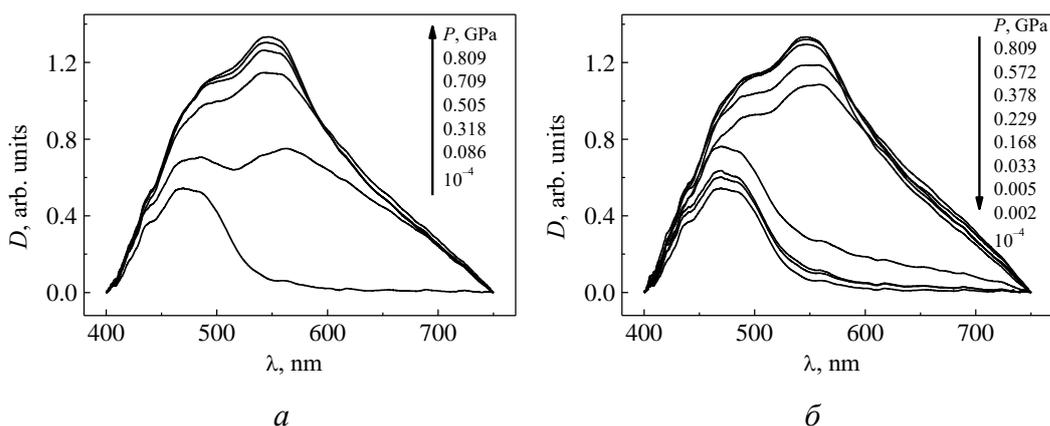


Рис. 3. Зависимость $D(\lambda)$ для $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ при дискретном повышении (а) и понижении (б) давления

Для идентификации наблюдаемых полос поглощения под давлением проводили регистрацию спектров пропускания образца в НС-состоянии при атмосферном давлении и температуре 77 К. Зависимости $D(\lambda)$ для $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ в НС-состоянии при атмосферном давлении и температуре 77 К и при давлении 0.809 GPa приведены для сравнения на рис. 4.

На рис. 4 видно, что спектры имеют подобный характер и содержат полосы поглощения вблизи 474 и 550 nm. Поскольку полоса поглощения вблизи

474 nm наблюдается в обоих спиновых состояниях, ее можно отнести к поглощению лигандов. Полоса поглощения вблизи 550 nm присутствует только в НС-состоянии, поэтому она с большой долей вероятности может быть связана с $d-d$ -переходом ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$ ионов Fe^{2+} из ВС- в НС-состояние [19].

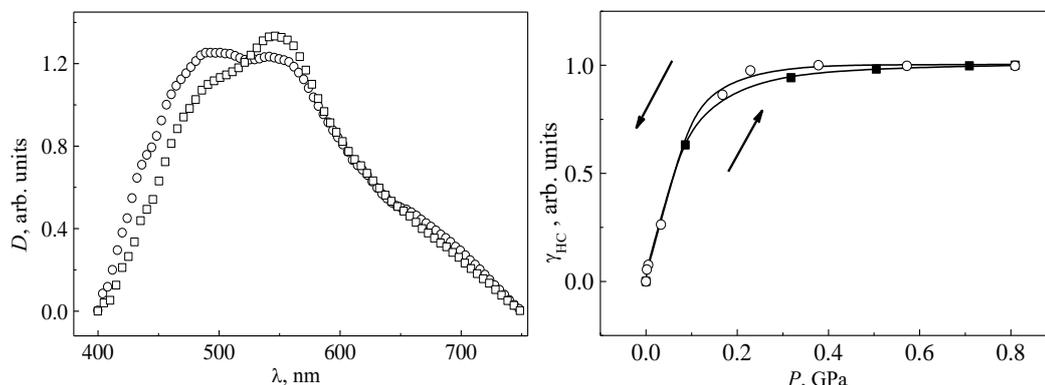


Рис. 4. Зависимость $D(\lambda)$ для $Fe(pz)[Pt^{II}(CN)_4]$ в НС-состоянии при атмосферном давлении и температуре 77 К (○) и при давлении 0.809 GPa (□)

Рис. 5. Зависимость для $Fe(pz)[Pt^{II}(CN)_4]$ при повышении (■) и понижении (○) давления

Относительное количество НС-фазы $\gamma_{НС}$ в $Fe(pz)[Pt^{II}(CN)_4]$ определяли по разности интегральных значений $D(\lambda)$ при текущем и атмосферном давлении в диапазоне длин волн от 400 до 750 nm, где наблюдается полоса поглощения $d-d$ -перехода ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$. Найденная таким образом зависимость $\gamma_{НС}(P)$ при повышении и понижении давления представлена на рис. 5.

На рис. 5 видно, что с повышением давления от атмосферного до 0.809 GPa происходит полный переход из ВС- в НС-состояние при $P_{1/2} \uparrow = 0.062$ GPa, а при сбросе давления наблюдается полный переход из НС- в ВС-состояние при том же давлении $P_{1/2} \downarrow = 0.062$ GPa.

При этом обращает на себя внимание нетрадиционное поведение спинового перехода, которое заключается в том, что при $\gamma_{НС} = 0.5$ гистерезис отсутствует $\Delta P_{1/2} = P_{1/2} \uparrow - P_{1/2} \downarrow = 0$, но он наблюдается в диапазоне давлений $0.809 > P > 0.088$ GPa, где количество НС-фазы уменьшается от 100 до 65%. При дальнейшем понижении давления гистерезис полностью исчезает. Такое поведение фазового перехода не вписывается в рамки существующих традиционных феноменологических моделей и требует своего дальнейшего изучения.

В этой связи необходимо отметить, что для исключения влияния релаксационных явлений на наблюдаемое поведение перехода при каждом фиксированном давлении P проводили серию дополнительных измерений с интервалом в 24 h, по результатам которых находили стабильное значение $\gamma_{НС}$.

Полученные экспериментальные зависимости $\gamma_{\text{НС}}(T)$ на рис. 2 и $\gamma_{\text{НС}}(P)$ на рис. 5 для $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ позволяют определить параметр эффективного взаимодействия ВС-комплексов между собой Γ , изменение энтальпии ΔH и упругую энергию Δ_{elast} .

Уравнение равновесия спиновых состояний запишем в виде [13]:

$$\Delta H - T\Delta S_{\text{BH}} + P\Delta V_{\text{BH}} - 2\gamma_{\text{BC}}\Gamma - k_{\text{B}}T \ln\left(\frac{1-\gamma_{\text{BC}}}{\gamma_{\text{BC}}}\right) = 0. \quad (1)$$

Из уравнения (1) связь между T и γ_{BC} будет следующей:

$$T(\gamma_{\text{BC}}) = \frac{\Delta H + \Delta_{\text{elast}} + P\Delta V_{\text{BH}} - 2\gamma_{\text{BC}}\Gamma}{k_{\text{B}} \ln\left(\frac{1-\gamma_{\text{BC}}}{\gamma_{\text{BC}}}\right) + \Delta S_{\text{BH}}}. \quad (2)$$

Для спинового перехода в $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ при атмосферном давлении $\Delta H \approx 2526$ К, $\Delta S_{\text{BH}} \approx 81$ J/(К·mol) и $\Delta V_{\text{BH}} \approx 53.5$ Å³. Интересующие нас параметры $\Gamma \approx 858$ К и $\Delta_{\text{elast}} \approx 1182$ К определяли подгонкой уравнения (2) к экспериментальной зависимости $\gamma_{\text{BC}}(T)$ с учетом того, что $\gamma_{\text{BC}} = 1 - \gamma_{\text{НС}}$.

Из уравнения равновесия (1) получается так же связь между P и γ_{BC} :

$$P(\gamma_{\text{BC}}) = \frac{T \left[k_{\text{B}} \ln\left(\frac{1-\gamma_{\text{BC}}}{\gamma_{\text{BC}}}\right) + \Delta S_{\text{BH}} \right] - \Delta H_P + 2\gamma_{\text{BC}}\Gamma}{\Delta V_{\text{BH}}}, \quad (3)$$

где ΔH_P – изменение энтальпии при изменении давления, содержащее в себе изменение упругой энергии Δ_{elast} . Подгонкой уравнения (3) к экспериментальной зависимости $\gamma_{\text{НС}}(P)$ определяли $\Gamma \approx 586$ К и $\Delta H_P \approx 2615$ К, как и в предыдущем случае, с учетом того, что $\gamma_{\text{BC}} = 1 - \gamma_{\text{НС}}$.

Сравнение величин найденных параметров показывает, что изменение энтальпии отличается не более чем на 3.4%, в то время как параметр взаимодействия Γ отличается на 30%.

4. Заключение

В работе проведены экспериментальные исследования влияния температуры при атмосферном давлении и внешнего гидростатического давления при комнатной температуре 293 К на свойства спинового перехода в металлоорганическом координационном соединении со структурой 3D-хофмановского типа $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$.

Показано, что обратимый и завершённый фазовый переход происходит при температуре ~ 292 К с гистерезисом шириной ~ 24 К. При действии внешнего гидростатического давления обратимый и завершённый спиновый переход происходит при 0.062 GPa и имеет особенности в поведении гистерезиса, который возникает при сбросе давления с 0.809 до 0.088 GPa, когда количе-

ство НС-фазы уменьшается со 100 до 65%, и исчезает при дальнейшем понижении давления. Такое поведение фазового перехода не вписывается в рамки существующих традиционных феноменологических моделей и требует своего дальнейшего изучения.

В результате сравнительного анализа параметра взаимодействия ВС-комплексов и изменения энтальпии при двух типах спинового перехода установлено, что изменение энтальпии практически совпадает, в то время как параметр взаимодействия Γ отличается на 30%.

1. G.G. Levchenko, A.V. Khristov, V.N. Varyukhin, *Low Temp. Phys.* **40**, 571 (2014).
2. S. Venkataramani, U. Jana, M. Dommaschk, F.D. Sönnichsen, F. Tuczek, R. Herges, *Science* **331**, 445 (2011).
3. S. Thies, H. Sell, C. Schütt, C. Bornholdt, C. Näther, F. Tuczek, R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 16243 (2011).
4. V. Meded, A. Bagrets, K. Fink, R. Chandrasekar, M. Ruben, F. Evers, A. Bernand-Mantel, J.S. Seldenthuis, A. Beukman, H.S.J. van der Zant, *J. Phys. Chem.* **B83**, 245415 (2011).
5. T. Forestier, A. Kaiba, S. Pechev, D. Denux, P. Guionneau, C. Etrillard, N. Daro, E. Freysz, J.-F. Létard, *Chem. Eur. J.* **15**, 6122 (2009).
6. V. Ksenofontov, A.B. Gaspar, G. Levchenko, B. Fitzsimmons, P. Gülich, *J. Phys. Chem.* **B108**, 7723 (2004).
7. V. Niel, J.M. Martinez-Agudo, M.C. Muñoz, A.B. Gaspar, J.A. Real, *Inorg. Chem.* **40**, 3838 (2001).
8. G. Molnár, V. Niel, A.B. Gaspar, J.A. Real, V. Zwick, A. Bousseksou, J.J. McGarvey, *J. Phys. Chem.* **B106**, 9701 (2002).
9. G. Molnár, V. Niel, J.A. Real, L. Dubrovinsky, A. Bousseksou, J.J. McGarvey, *J. Phys. Chem.* **B107**, 3149 (2003).
10. V. Niel, A. Galet, A.B. Gaspar, M.C. Muñoz, J.A. Real, *Chem. Commun.* 1248, (2003).
11. V. Martinez, A.B. Gaspar, M.C. Muñoz, G.V. Bukin, G. Levchenko, J.A. Real, *Chem. Eur. J.* **15**, 10960 (2009).
12. Г.В. Букин, С.А. Терехов, А.В. Gaspar, J.A. Real, Г.Г. Левченко, *ФТВД* **20**, № 2, 31 (2010).
13. G. Levchenko, G.V. Bukin, S.A. Terekhov, A.B. Gaspar, V. Martinez, M.C. Muñoz, J.A. Real, *J. Phys. Chem.* **B115**, 8176 (2011).
14. С.А. Терехов, Г.В. Букин, Г.Г. Левченко, А.В. Gaspar, J.A. Real, *ФТВД* **22**, № 3, 69 (2012).
15. A.B. Gaspar, G. Levchenko, S. Terekhov, G. Bukin, J. Valverde-Muñoz, F.J. Muñoz-Lara, M. Seredyuk, J.A. Real, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2014, 429 (2014).
16. P.D. Southon, L. Liu, E.A. Fellows, D.J. Price, G.J. Halder, K.W. Chapman, B. Moubarak, K.S. Murray, J.F. Letard, C.J. Kepert, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 10998 (2009).
17. Г.В. Букин, Г.Г. Левченко, А. Galet, J.A. Real, *ФТВД* **16**, № 1, 51 (2006).
18. В.А. Волошин, А.И. Касьянов, *ПТЭ* **5**, 170 (1982).
19. J. Jęftić, R. Hinek, S.C. Capelli, A. Hauser, *Inorg. Chem.* **36**, 3080 (1997).

G.V. Bukin, G.G. Levchenko, A.B. Gaspar, J.A. Real

SPIN TRANSITION IN THE ORGANOMETALLIC 3D HOFMAN-LIKE COMPOUND $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$

The influence of the temperature at the ambient pressure and the external hydrostatic pressure at room temperature on the high–low spin phase transition (ST) in an organometallic coordination compound with 3D Hofman-like structure $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ is studied. It has been shown that the reversible and completed ST at atmospheric pressure takes place at the temperature ~ 292 K with the hysteresis width ~ 24 K. At room temperature under external hydrostatic pressure, the reversible and completed ST occurs at 0.062 GPa and the behavior of the transition is unusual, having hysteresis in pressure region 0.809 to 0.088 GPa where the quantity of the low-spin (LS) phase decreases from 100 to 65%. The hysteresis vanishes as the pressure is reduced further. The comparative analysis of the interaction parameter of the high-spin (HS) complexes and the change in enthalpy in the course of the spin transition induced by the mentioned methods is carried out. It is established that a change in enthalpy practically coincides under different influences while the parameter of interaction differs by 30%.

Keywords: coordination compounds, phase transition, spin crossover, high pressure

Fig. 1. Crystal cell structure (a) and a fragment of the 3D coordination network of $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ (b) (atom code: Fe – black, Pt^{II} – grey, C – hollow hatched, N – white)

Fig. 2. Temperature dependence of the molar magnetic susceptibility of $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ at atmospheric pressure: \circ – heating, \bullet – cooling

Fig. 3. Dependence of the $D(\lambda)$ for $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ at discrete increase (a) and decrease (b) of the pressure

Fig. 4. Dependence of the $D(\lambda)$ for $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ in the LS state at atmospheric pressure and the temperature of 77 K (\circ) and at room temperature and the pressure of 0.809 GPa (\square)

Fig. 5. $\gamma_{\text{HC}}-P$ phase diagram for $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ at increase (\blacksquare) and decrease (\circ) of the pressure