

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

Г.В. Букин, Л.В. Бережная, И.М. Макмак

## СПИНОВЫЙ ПЕРЕХОД ИОНОВ $Fe^{2+}$ В КООРДИНАЦИОННОМ СОЕДИНЕНИИ С ДВУМЕРНОЙ СТРУКТУРОЙ $Fe[bipy(ttr)_2]_{\infty}^0$

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 4 марта 2017 года

*Проведено экспериментальное исследование спинового перехода (СП) ионов  $Fe^{2+}$  в металлоорганическом координационном соединении с двумерной структурой  $Fe[bipy(ttr)_2]_{\infty}^0$ , индуцированного двумя способами: температурой при атмосферном давлении  $10^{-4}$  ГПа и внешним гидростатическим давлением при постоянной комнатной температуре 301 К. Показано, что в первом случае СП происходит при  $\sim 220$  К с несимметричным гистерезисом шириной  $\sim 8$  К, а во втором – при  $\sim 0.062$  ГПа с несимметричным гистерезисом шириной  $\sim 0.051$  ГПа. Проведен сравнительный анализ параметра эффективного взаимодействия высокоспиновых (ВС) комплексов между собой  $\Gamma$  и суммы изменения энтальпии  $\Delta H$  и упругой энергии  $\Delta_{elast}$  при СП, индуцированном температурой и давлением. Установлено, что при СП, индуцированном температурой,  $\Gamma$  и  $\Delta H + \Delta_{elast}$  соответственно в  $\sim 2.63$  и  $\sim 1.28$  раза меньше, чем при СП, индуцированном давлением.*

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

### Введение

Благодаря прогрессу в исследовании явления спинового кроссовера (СК) в координационных соединениях с ионами переходных металлов [1–6] синтезирована группа металлоорганических координационных полимеров, имеющих СК в области комнатных температур [7,8], в которой изучались СП, индуцируемые разными способами [9–15]. Намеченные на сегодня перспективы использования магнетиков в устройствах магнитной памяти и спинтроники связаны с переходом от монокристаллов металлоорганических координационных соединений к их тонким пленкам и наноразмерным молекулярным комплексам. Для этого направления является актуальным исследование СК-свойств нового нейтрального металлоорганического координационного соединения с двумерной структурой  $Fe[bipy(ttr)_2]_{\infty}^0$  (где bipy – 2,2'-бипиридин, ttr – тетразол) [16], в котором СП при атмосферном давлении наблюдается при температуре  $\sim 220$  К.

Целью работы является экспериментальное исследование СП ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в металлоорганическом координационном соединении с двумерной структурой  $\text{Fe}[\text{bipy}(\text{ttr})_2]_{\infty}^0$ , индуцированного двумя способами: температурой при атмосферном давлении  $10^{-4}$  GPa и внешним гидростатическим давлением при постоянной комнатной температуре 301 K.

### Структура $\text{Fe}[\text{bipy}(\text{ttr})_2]_{\infty}^0$

Поликристаллические образцы  $\text{Fe}[\text{bipy}(\text{ttr})_2]_{\infty}^0$  получены в соответствии с методикой, описанной в [7]. Фрагменты элементарной ячейки и объемной 2D-структуры  $\text{Fe}[\text{bipy}(\text{ttr})_2]_{\infty}^0$  показаны на рис. 1 [17].

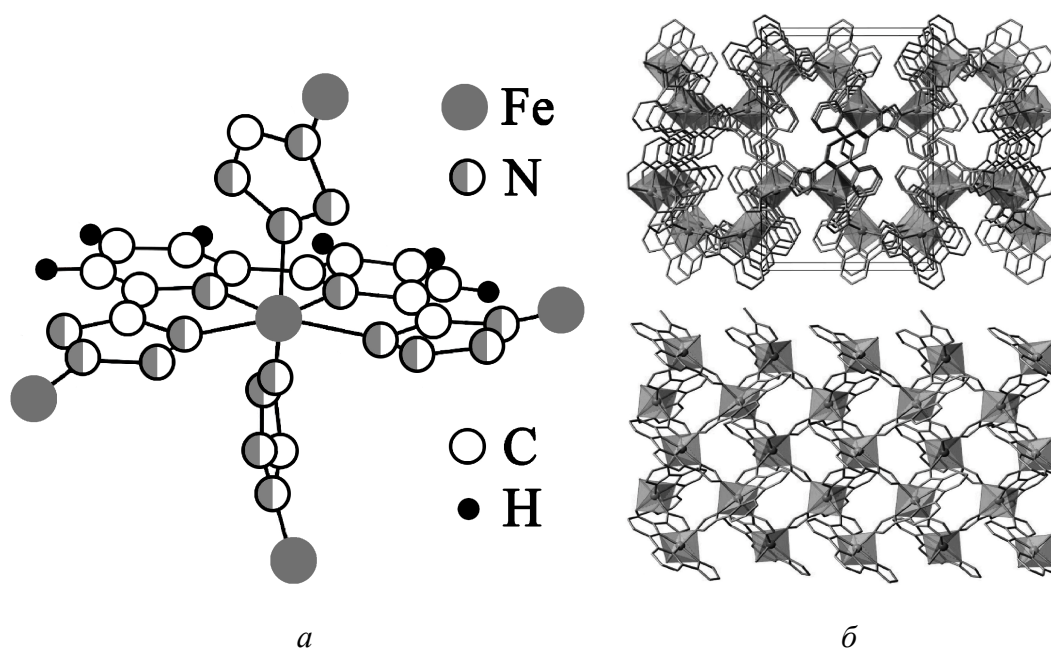


Рис. 1. Фрагменты элементарной ячейки (а) и объемной 2D-структуры (б)  $\text{Fe}[\text{bipy}(\text{ttr})_2]_{\infty}^0$

Симметрия  $\text{Fe}[\text{bipy}(\text{ttr})_2]_{\infty}^0$  относится к орторомбической пространственной группе  $Pbca$ . Центральный ион  $\text{Fe}^{2+}$  находится в сильно искаженном октаэдрическом окружении атомов азота, принадлежащих лиганду  $[\text{bipy}(\text{ttr})_2]_2^-$ . Четыре атома N 2,2'-бипиридина занимают экваториальные позиции, а два остальных расположены в осевом направлении и принадлежат тетразольным группам.

При понижении температуры  $\text{Fe}[\text{bipy}(\text{ttr})_2]_{\infty}^0$  до  $\sim 30$  K 85% ионов  $\text{Fe}^{2+}$  переходят из ВС- в низкоспиновое (НС) состояние. Наибольшее изменение средней длины связи Fe–N при СП наблюдается в экваториальной позиции и составляет  $0.2399 \text{ \AA}$  [17].

### Результаты эксперимента

Спиновый переход в  $\text{Fe}[\text{bipy}(\text{trr})_2]_{\infty}^0$ , индуцированный температурой при  $10^{-4}$  GPa, исследовали методом измерения температурной зависимости молярной магнитной восприимчивости  $\chi_M$  [17,18], которая пропорциональна относительному количеству ВС-фазы  $\gamma_{\text{HS}}$  (относительному количеству ионов  $\text{Fe}^{2+}$ , находящихся в ВС-состоянии). На рис. 2 показана экспериментальная зависимость  $\chi_M(T)$  при  $10^{-4}$  GPa, полученная на поликристаллическом образце  $\text{Fe}[\text{bipy}(\text{trr})_2]_{\infty}^0$  в магнитном поле напряженностью 1 Т [19]. Как видно, СП происходит при  $\sim 220$  К с несимметричным гистерезисом шириной  $\sim 8$  К. В низкотемпературной области СП является более протяженным по сравнению с таковым в области высоких температур.

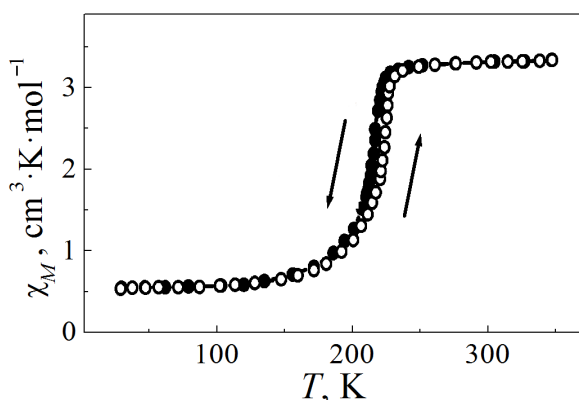


Рис. 2. Температурная зависимость молярной магнитной восприимчивости  $\chi_M$   $\text{Fe}[\text{bipy}(\text{trr})_2]_{\infty}^0$  при  $10^{-4}$  GPa (○ – нагрев, ● – охлаждение)

Исследование СП в  $\text{Fe}[\text{bipy}(\text{trr})_2]_{\infty}^0$ , индуцированного внешним гидростатическим давлением при 301 К, проводили в соответствии с методикой, описанной в [20]. Тонкий слой поликристаллического образца загружали в твердотельную оптическую камеру [21], давление в которой повышали дискретно от  $10^{-4}$  до 1.451 GPa. Спектры пропускания образца при каждом фиксированном давлении регистрировали при помощи спектрографа PGS-2 и ФЭУ-118 в диапазоне длин волн  $\lambda$  от 400 до 750 nm, где экспериментальная установка имеет максимальную чувствительность. Спектральные зависимости натуральной оптической плотности  $D(\lambda)$  рассчитывали по измеренным спектрам пропускания. При дискретном понижении давления измерения и расчеты проводили аналогичным образом.

Результат расчета зависимости  $D(\lambda)$   $\text{Fe}[\text{bipy}(\text{trr})_2]_{\infty}^0$  при дискретном повышении и понижении давления представлен на рис. 3. Видно, что в диапазоне длин волн от 400 до 750 nm  $D(\lambda)$  для ВС-состояния  $\text{Fe}[\text{bipy}(\text{trr})_2]_{\infty}^0$  при  $10^{-4}$  GPa содержит составную полосу поглощения с наиболее выраженными максимумами вблизи 430 и 580 nm, которую мы связываем с поглощением лигандов. При повышении давления от  $10^{-4}$  до 1.451 GPa происходит переход ионов  $\text{Fe}^{2+}$  из ВС- в HS-состояние и наблюдается рост  $D(\lambda)$  в результате

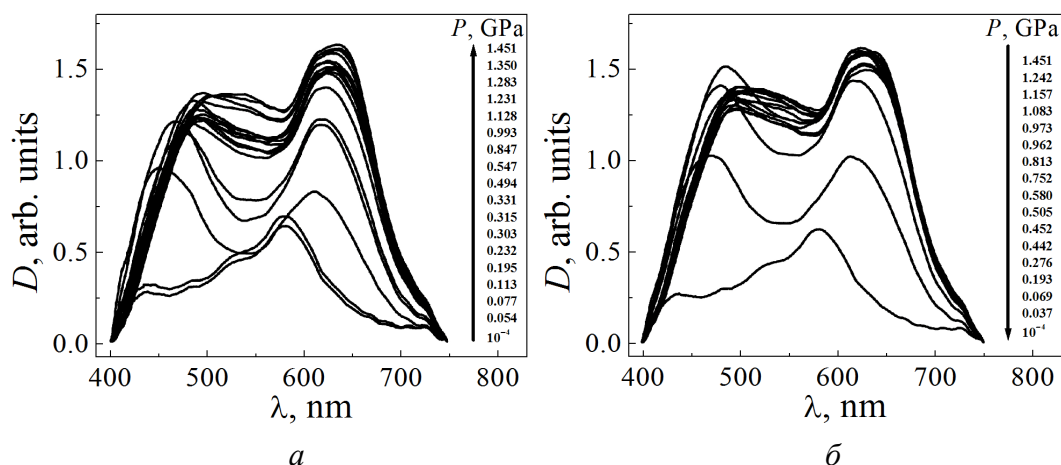


Рис. 3. Зависимость  $D(\lambda)$   $\text{Fe}[\text{bipy}(\text{trr})_2]_\infty^0$  при дискретном повышении давления от  $10^{-4}$  до 1.451 GPa (а) и его понижении от 1.451 до  $10^{-4}$  GPa (б)

возникновения двух новых полос поглощения с максимумами вблизи 480 и 630 nm. При понижении давления наблюдается спад кривой  $D(\lambda)$  и при  $10^{-4}$  GPa ее ход практически совпадает с первоначальным.

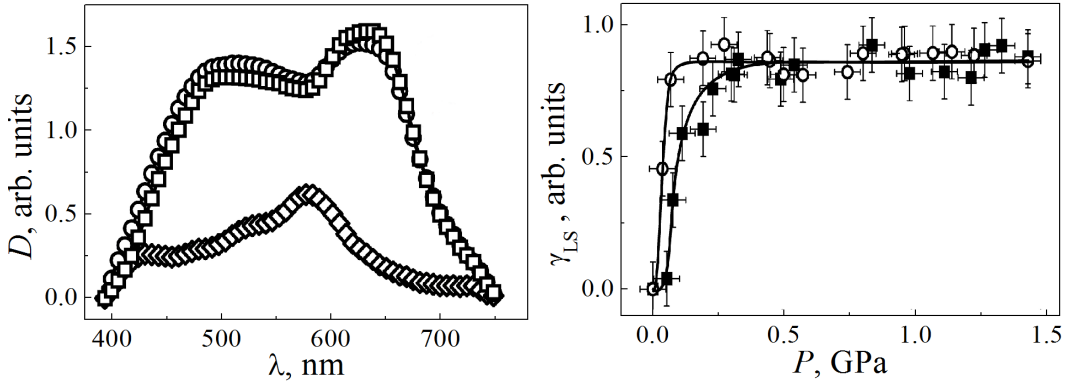
Для идентификации наблюдаемых полос поглощения под давлением проводили регистрацию спектров пропускания образца в ВС- и НС-состояниях соответственно при  $10^{-4}$  GPa и 301 K и при  $10^{-4}$  GPa и 77 K (рис. 4). На рисунке видно, что спектры поглощения  $\text{Fe}[\text{bipy}(\text{trr})_2]_\infty^0$  в НС-состоянии при  $10^{-4}$  GPa и 77 K и при 1.451 GPa и 301 K имеют подобный характер, но не совпадают. Это несовпадение связано с различием параметров полос поглощения, определяющих спектральный состав  $D(\lambda)$ . Так, интенсивность полосы поглощения с максимумом вблизи 480 nm при индуцировании температурой (77 K) больше, чем при индуцировании давлением (1.451 GPa), а с максимумом вблизи 630 nm – наоборот, меньше. Но при этом полуширина полосы при 630 nm заметно меньше, чем при 480 nm, и площадь под кривой  $D(\lambda)$  при 77 K в итоге на  $\sim 4\%$  ( $\sim 13.62$  arb. units) больше, чем при 1.451 GPa.

Проведенный анализ показывает, что дополнительную экспериментальную информацию о свойствах СП можно получить при исследованиях спектрального состава и тонкой структуры полос электронного поглощения и их зависимости от внешнего воздействия.

Полосы поглощения с максимумом вблизи 480 и 630 nm мы связываем с  $d-d$ -переходами соответственно  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$  и  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$  ионов  $\text{Fe}^{2+}$  из ВС- в НС-состояние [22]. Относительное количество НС-фазы  $\gamma_{\text{LS}}$  при СП в  $\text{Fe}[\text{bipy}(\text{trr})_2]_\infty^0$  определяли по разности интегральных значений  $D(\lambda)$  при текущем и атмосферном давлении с учетом того, что  $\gamma_{\text{LS}} + \gamma_{\text{HS}} = 1$ , где  $\gamma_{\text{HS}}$  – относительное количество ВС-фазы.

Экспериментальная кривая относительного содержания НС-фазы в  $\text{Fe}[\text{bipy}(\text{trr})_2]_\infty^0$  при дискретном повышении и понижении давления при 301 K

представлена на рис. 5. Из рисунка видно, что при повышении давления от  $10^{-4}$  до 1.451 GPa  $\sim 85\%$  ионов  $\text{Fe}^{2+}$  переходят из ВС- в НС-состояние, а при сбросе давления – из НС- в ВС-состояние. Таким образом, СП, индуцированный давлением при 301 К, происходит при  $\sim 0.062$  GPa с несимметричным гистерезисом шириной  $\sim 0.051$  GPa. Сравнение кривых  $\chi_M(T)$  на рис. 2 и  $\gamma_{\text{LS}}(P)$  на рис. 5 показывает, что несимметричность гистерезиса более ярко выражена при СП, индуцированном давлением.



**Рис. 4.** Зависимость  $D(\lambda)$   $\text{Fe}[\text{bipy}(\text{ttr})_2]_{\infty}^0$  в НС-состоянии при  $10^{-4}$  GPa и 77 К ( $\circ$ ), при 1.451 GPa и 301 К ( $\square$ ) и в ВС-состоянии при  $10^{-4}$  GPa и 301 К ( $\diamond$ )

**Рис. 5.** Относительное количество НС-фазы в  $\text{Fe}[\text{bipy}(\text{ttr})_2]_{\infty}^0$  при дискретном повышении давления от  $10^{-4}$  до 1.451 GPa ( $\blacksquare$ ) и его понижении от 1.451 до  $10^{-4}$  GPa ( $\circ$ ) при 301 К

Экспериментальные кривые  $\chi_M(T)$  и  $\gamma_{\text{LS}}(P)$  позволяют определить параметр эффективного взаимодействия ВС-комплексов между собой  $\Gamma$ , изменение энтальпии  $\Delta H$  и упругую энергию  $\Delta_{\text{elast}}$  для СП в  $\text{Fe}[\text{bipy}(\text{ttr})_2]_{\infty}^0$ . В рамках модели упругих взаимодействий [13] уравнение равновесия спиновых состояний имеет вид [14]:

$$(\Delta H + \Delta_{\text{elast}}) - T\Delta S_{\text{HL}} + P\Delta V_{\text{HL}} - 2\gamma_{\text{HS}}\Gamma - k_{\text{B}}T \ln\left(\frac{1 - \gamma_{\text{HS}}}{\gamma_{\text{HS}}}\right) = 0, \quad (1)$$

где  $\Delta V_{\text{HL}}$  и  $\Delta S_{\text{HL}}$  – изменения соответственно объема и энтропии при СП.

Связь между  $T$  и  $\gamma_{\text{HS}}$ , полученная из уравнения равновесия (1), будет следующей:

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

Для СП в  $\text{Fe}[\text{bipy}(\text{ttr})_2]_{\infty}^0$  при атмосферном давлении  $\Delta H \approx 1167$  К,  $\Delta S_{\text{HL}} \approx 44.1$  J/(К·mol) и  $\Delta V_{\text{HL}} \approx 230$  Å<sup>3</sup>. Интересующие нас параметры  $\Gamma \approx 601$  К и  $\Delta_{\text{elast}} \approx 688$  К определяли подгонкой уравнения (2) к кривой  $\gamma_{\text{HS}}(T)$ , рассчитанной по экспериментальным данным  $\chi_M(T)$  на рис. 2. В результате сумма изменения энтальпии и упругой энергии  $\Delta H + \Delta_{\text{elast}} = 1855$  К. Из уравнения равновесия (1) аналогично получается связь и между  $P$  и  $\gamma_{\text{HS}}$ :

$$P(\gamma_{\text{HS}}) = \frac{T \left[ k_B \ln \left( \frac{1 - \gamma_{\text{HS}}}{\gamma_{\text{HS}}} \right) + \Delta S_{\text{HL}} \right] - (\Delta H + \Delta_{\text{elast}}) + 2\gamma_{\text{HS}}\Gamma}{\Delta V_{\text{HL}}}. \quad (3)$$

Подгонкой уравнения (3) к кривой  $\gamma_{\text{HS}}(P)$ , рассчитанной по экспериментальным данным  $\gamma_{\text{LS}}(P)$  на рис. 5, определяли  $\Gamma \approx 1582$  К и  $\Delta H + \Delta_{\text{elast}} = 2384$  К. Сравнение величины параметра эффективного взаимодействия ВС-комплексов между собой  $\Gamma$  и суммы изменения энтальпии  $\Delta H$  и упругой энергии  $\Delta_{\text{elast}}$ , полученных из экспериментальных зависимостей  $\chi_M(T)$  и  $\gamma_{\text{LS}}(P)$ , показывает, что при СП, индуцированном температурой, величины  $\Gamma$  и  $\Delta H + \Delta_{\text{elast}}$  соответственно в  $\sim 2.63$  и  $\sim 1.28$  раза меньше, чем при СП, индуцированном давлением.

### Заключение

В работе проведено экспериментальное исследование спинового перехода ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в металлоорганическом координационном соединении с двумерной структурой  $\text{Fe}[\text{bipy}(\text{ttr})_2]_{\infty}^0$ , индуцированного двумя способами: температурой при атмосферном давлении  $10^{-4}$  GPa и внешним гидростатическим давлением при постоянной комнатной температуре 301 К. Показано, что СП, индуцированный температурой при  $10^{-4}$  GPa, происходит при  $\sim 220$  К с несимметричным гистерезисом шириной  $\sim 8$  К. В низкотемпературной области СП является более протяженным, чем в области высоких температур.

Показано, что СП, индуцированный давлением при 301 К, происходит при  $\sim 0.062$  GPa с несимметричным гистерезисом шириной  $\sim 0.051$  GPa. Несимметричность гистерезиса более ярко выражена при СП, индуцированном давлением. По экспериментальным кривым СП в рамках модели упругих взаимодействий определены величины параметра эффективного взаимодействия ВС-комплексов между собой  $\Gamma$  и суммы изменения энтальпии  $\Delta H$  и упругой энергии  $\Delta_{\text{elast}}$ , а также проведен их сравнительный анализ. В результате установлено, что при СП, индуцированном температурой, величины  $\Gamma$  и  $\Delta H + \Delta_{\text{elast}}$  соответственно в  $\sim 2.63$  и  $\sim 1.28$  раза меньше, чем при СП, индуцированном давлением.

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. Bernard-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. Газпар, J.A. Real, Г.Г. Левченко, *ФТВД* **20**, № 2, 31 (2010).
13. C.P. Köhler, R. Jakobi, E. Meissner, L. Wiehl, H. Spiering, P. Gülich, *J. Phys. Chem. Solids* **51**, 239 (1990).
14. 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).
15. С.А. Терехов, Г.В. Букин, Г.Г. Левченко, А.В. Газпар, J.A. Real, *ФТВД* **22**, № 3, 69 (2012).
16. A.B. Gaspar, G.G. Levchenko, S. Terekhov, G.V. Bukin, J. Valverde-Muñoz, F.J. Muñoz-Lara, M. Sedyuk, J.A. Real, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 429 (2014).
17. V. Ksenofontov, H. Spiering, A. Schreiner, G. Levchenko, H.A. Goodwin, P. Gutlich, *J. Phys. Chem. Solids* **60**, 393 (1999).
18. Y. Garcia, V. Ksenofontov, G. Levchenko, P. Gutlich, *J. Mater. Chem.* **10**, 2274 (2000).
19. M. Sedyuk, L. Piñeiro-López, M.C. Muñoz, F.J. Martínez-Casado, G. Molnár, J.A. Rodríguez-Velamazán, A. Bousseksou, J.A. Real, *Inorg. Chem.* **54**, 7424 (2015).
20. Г.В. Букин, Г.Г. Левченко, А. Galet, J.A. Real, *ФТВД* **16**, № 1, 51 (2006).
21. В.А. Волошин, А.И. Касьянов, *ПТЭ* **5**, 170 (1982).
22. J. Jęftić, R. Hinek, S.C. Capelli, A. Hauser, *Inorg. Chem.* **36**, 3080 (1997).

*G.V. Bukin, L.V. Berezhnaya, I.M. Makmak*

## SPIN TRANSITION OF THE $\text{Fe}^{2+}$ IONS IN 2D COORDINATION COMPOUND $\text{Fe}[\text{bipy}(\text{ttr})_2]_{\infty}^0$

Experimental study of the spin transition (ST) of the  $\text{Fe}^{2+}$  ions in metalorganic coordination compound  $\text{Fe}[\text{bipy}(\text{ttr})_2]_{\infty}^0$  characterized by two-dimensional structure that was induced by two methods: the thermal influence at atmospheric pressure of  $10^{-4}$  GPa and the influence of the hydrostatical pressure at room temperature of 301 K was carried out. It is shown that in the first case, the ST takes place at a temperature  $\sim 220$  K and asymmetrical hysteresis with the width equal to  $\sim 8$  K. Under the action of external hydrostatical pressure at room temperature, the ST takes place at  $\sim 0.062$  GPa and asymmetrical hysteresis  $\sim 0.051$  GPa. The comparative analysis of the effective interaction parameters of the high-spin complexes  $\Gamma$  and the sums of change of the enthalpy  $\Delta H$  and elastic energy  $\Delta_{\text{elast}}$  in the course of temperature-induced ST and the pressure-induced one is carried out. It is found that  $\Gamma$  and  $\Delta H + \Delta_{\text{elast}}$  calculated for the pressure induced ST are in  $\sim 2.63$  and  $\sim 1.28$  times higher of the same parameters calculated for the temperature-induced ST.

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

**Fig. 1.** Crystal cell structure (*a*) and a fragment of the 2D coordination structure (*b*) in  $\text{Fe}[\text{bipy}(\text{ttr})_2]_{\infty}^0$

**Fig. 2.** Temperature dependence of the molar magnetic susceptibility  $\chi_M$  of  $\text{Fe}[\text{bipy}(\text{ttr})_2]_{\infty}^0$  at  $10^{-4}$  GPa ( $\circ$  – heating,  $\bullet$  – cooling)

**Fig. 3.**  $D(\lambda)$  dependence for  $\text{Fe}[\text{bipy}(\text{ttr})_2]_{\infty}^0$  at discrete increase of pressure from  $10^{-4}$  to 1.451 GPa (*a*) and decrease from 1.451 to  $10^{-4}$  GPa (*b*)

**Fig. 4.**  $D(\lambda)$  dependence for  $\text{Fe}[\text{bipy}(\text{ttr})_2]_{\infty}^0$  in the LS state at atmospheric pressure and the temperature of 77 K ( $\circ$ ), at the pressure of 1.451 GPa and the temperature of 301 K ( $\square$ ), and in the HS state at atmospheric pressure and the temperature of 301 K ( $\diamond$ )

**Fig. 5.** LS phase fraction in  $\text{Fe}[\text{bipy}(\text{ttr})_2]_{\infty}^0$  at the pressure increase from  $10^{-4}$  to 1.451 GPa ( $\blacksquare$ ) and decrease from 1.451 to  $10^{-4}$  GPa ( $\circ$ ) at room temperature of 301 K