

ПАРАМАГНИТНЫЕ И АНТИФЕРРОМАГНИТНЫЕ МЕТАЛЛОМЕЗОГЕНЫ: МЕССБАУЭРОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ.

В.Я.Рочев, В.Г.Бекешев, Ю.Г. Галяметдинов¹
Н.Н.Савватеев², В.Вагнер, Г.Гроссе³

Проведено мессбауэровское исследование парамагнитного мезогенного комплекса железа (3+) $FeClL_2$ (L-бидентатный азометиновый лиганд) в области температур 4.2К - 300К, а также во внешнем магнитном поле 6Т. Показано, что при комнатной температуре данный комплекс содержит два различных типа атомов высокоспинового железа (3+), образуя изолированные молекулы и цепочки молекул за счет мостиковых связей через атом хлора. Переход из парамагнитного состояния в антиферромагнитное происходит в широком интервале температур 140К - 4.2К. При 4.2К во внешнем магнитном поле 6Т около 94% полной площади спектра соответствует магнитно расщепленной структуре с внутренним полем 278 - 330 кЭ и только 6% — квадрупольному дублету с расщеплением 0.46 мм/с.

Среди синтезированных в последние годы наиболее интересных и перспективных жидкокристаллических систем особую роль играют металлосодержащие жидкие кристаллы (или металломезогены). Металломезогены (ММ) — металлоорганические соединения или комплексы металлов с органическими лигандами сочетают в себе широкие синтетические возможности химии координационных соединений и необычные свойства жидких кристаллов (ЖК) [1, 2]. Введение в молекулы жидкого кристалла атома металла позволяет широко варьировать их свойства и подойти к созданию ЖК с необычными электрическими, магнитными и оптическими свойствами. Например, введение переходных d-металлов типа Fe дает возможность получить парамагнитные и ферромагнитные ЖК, тогда как обычные "безметалльные" жидкие кристаллы диамагнитны.

Так как существенные отличия ММ от "безметалльных" ЖК связаны, прежде всего, с высокой и легкополяризуемой электронной плотностью, вносимой в молекулу ЖК атомом металла, наиболее актуальными задачами в этой области становятся изучение электронных и магнитных свойств атомов металла в молекуле ММ, его координационного состояния, внутри- и межмолекулярных взаимодействий, динамики атомных и молекулярных движений в матрицах ММ при различных температурах.

¹Рочев Валерий Яковлевич, Бекешев Валентин Геннадьевич, Галяметдинов Ю.Г. Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

²Савватеев Николай Николаевич. Институт металлургии им. А.А. Байкова РАН

³Вагнер Фриц, Герхард Гроссе. Физический факультет Мюнхенского технического университета

В случае, если атом металла в молекуле ММ является "мессбауэровским" атомом (например, Fe, Sn), то одним из наиболее эффективных методов исследования всех этих задач становится метод мессбауэровской спектроскопии.

Ранее в наших работах [3, 4] были исследованы диамагнитные жидкокристаллические ди- и монозамещенные производные ферроцена с общей формулой I (рис.1,а). Изучение этих соединений методом мессбауэровской спектроскопии (в сочетании с методами оптической поляризационной микроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии) позволило сделать заключения об их структурных свойствах и динамических особенностях в различных фазовых состояниях и сопоставить эти свойства с соответствующими характеристиками для различных типов "безметалльных" ЖК; определить термодинамические характеристики фазовых переходов и схемы фазовых превращений в зависимости от термической предыстории; сделать заключения о термической стабильности и механизме терморазложения исследуемых ММ в области температур нематической и изотропно-жидкой фаз.

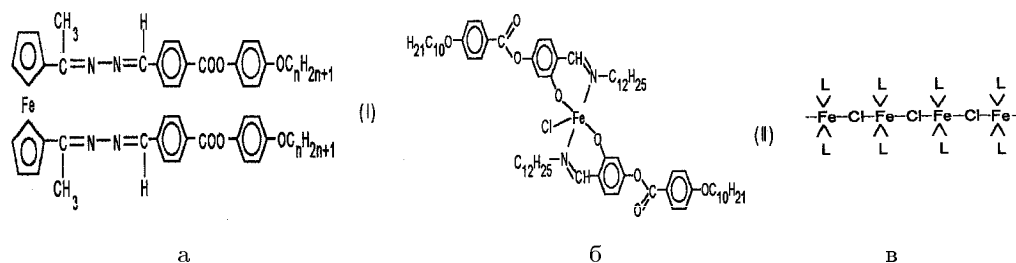


Рис. 1. Структурные формулы:

а) ЖК-комплексов ферроцена; б) комплекса $FeClL_2$ (комплекс II); в) структура смектической-А фазы парамагнитного комплекса II

Первые парамагнитные железосодержащие мезогены были синтезированы Ю.Г. Галяметдиновым [5]. Они представляют собой бис-хелатные комплексы $Fe(3+)$ с азометиновыми лигандами. Как уже отмечалось, парамагнитные ЖК являются перспективными объектами для разработки систем с коллективными магнитными свойствами.

Мы изучили один из таких комплексов общей формулы $FeClL_2$, обогащенный до 90% по изотопу Fe^{57} , специально синтезированный для наших исследований (рис.1,б).

Методами поляризационной микроскопии и ДСК установлено, что размытый переход из кристаллической в смектическую-А мезофазу начинается при $120^{\circ}C$, а при $150^{\circ}C$ вещество II переходит в изотропно-жидкую фазу.

Мессбауэровские спектры порошка II были изучены в интервале температур от 4.2K до комнатной, в том числе - во внешнем магнитном поле 6Т. Использовался источник $Co^{57}(Cr)$ при комнатной температуре.

При комнатной температуре мессбауэровский спектр II состоит из двух парамагнитных дублетов с одинаковым изомерным сдвигом (ИС), равным 0.63 ± 0.01 мм/с (относительно нитропруссиды Na) и с разными величинами квадрупольного расщепления (КР), равными 0.51 ± 0.01 мм/с и 0.86 ± 0.01 мм/с соответственно (рис.2). Такие параметры мессбауэровского спектра отвечают двум видам химически неэквивалентных ионов высокоспинового $Fe(3+)$ в структуре комплекса II. Соотношение площадей, соответствующих этим двум высокоспиновым $Fe(3+)$ формам равно 53% и 47% соответственно.

Измерения магнитной восприимчивости комплекса II дают величину эффективного магнитного момента $5.9\mu_B$ при 300K, что соответствует высокоспиновым ($d5$, $S=5/2$) ионам железа.

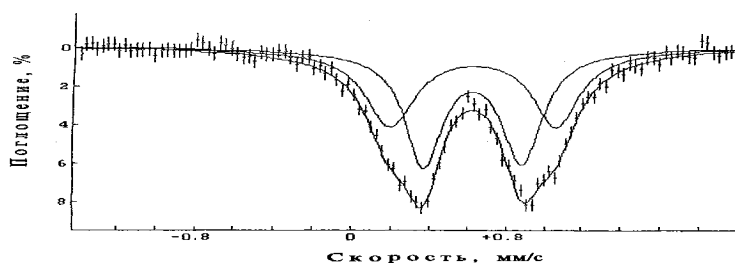


Рис. 2. Мессбауэровский спектр комплекса II при комнатной температуре (малые скорости движения источника)

При понижении температуры мессбауэровские спектры комплекса II проявляют типичное релаксационное поведение (рис.3). При температурах близких к 80K в спектре возникает магнитная сверхтонкая структура, проявляющаяся более четко при дальнейшем понижении температуры образца. Полное магнитное упорядочение происходит лишь при наложении внешнего продольного магнитного поля 6Т при 4,2K. Согласно мессбауэровским данным около 36% полной площади мессбауэровского спектра, измеренного при 4,2K, – это магнитно расщепленные секстеты с $H_{int} = 312$ кЭ и 375 кЭ, а основная часть спектра (64%) показывает парамагнитную релаксационную структуру (рис.3,в). Наложение внешнего магнитного поля (6Т, параллельно направлению гамма-лучей) приводит к дальнейшему магнитному упорядочению комплекса II: преобладающая часть спектра (около 94%) становится магнитно расщепленными секстетами с $H_{int} = 330.2 \div 278.3$ кЭ и только 6% спектра соответствует уширенному квадрупольному дублету с ИС = 0.38 мм/с и КР = 0.46 мм/с.

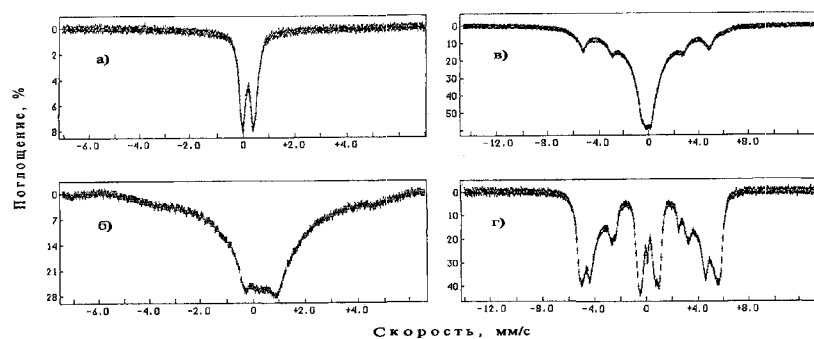


Рис. 3. Мессбауэровские спектры комплекса II: а) $T = 300K$; б) $T = 80K$; в) $T = 4,2K$; г) $T = 4,2K$, продольное внешнее магнитное поле 6Т

Из этих данных видно, что магнитное расщепление комплекса II не изменяется сильно при наложении внешнего магнитного поля, что позволяет предположить наличие антиферромагнитного упорядочения для данного соединения. Согласно мессбауэровским данным переход из парамагнитного в антиферромагнитное состояние происходит в широком интервале температур от 140K до 4.2K. Исследование температурной зависимости магнитной восприимчивости для комплексов данного типа также подтверждает данное заключение [6].

Существование двух типов высокоспиновых атомов железа $Fe(3+)$ в комплексе II при комнатной температуре может быть связано с их различным химическим

окружением внутри молекулярной структуры, в частности с образованием изолированных молекул комплекса и цепочек молекул за счет мостиковых связей через атом Cl. Наши предварительные ЭПР данные подтверждают такое предположение: ЭПР спектр при 200K состоит из двух линий $sg_1 = 4.2$ и $g_2 = 2.0$. Анизотропная линия с g_1 типична для изолированных высокоспиновых ионов железа, а изотропная линия с g_2 может быть связана с линейными цепочками молекул за счет мостиковых связей через атом Cl (рис.1,в), которые образуют смектические слои. Такая "цепочная" структура характерна для смектической-А фазы парамагнитного комплекса II.

Следующим шагом в развитии химии ММ является использование при синтезе парамагнитных комплексов типа II не органических лигандов типа азометинов (см. выше), а ферроценовых ММ типа I. Использование ферроценовых производных ЖК как хелатообразующих лигандов позволяет варьировать структуру органической части комплексных ММ и тем самым существенно расширить совокупность получаемых мезогенов. Таким образом открывается новый путь создания ММ - при использовании металлоорганических лигандов для синтеза комплексов.

Ряд гомо- и гетерополиядерных комплексных ММ такого типа был получен О.Н. Кадкиным [6]. Установление пространственной и химической структур этих ЖК-комплексов, а также ЖК-полимеров с соответствующими металлосодержащими основаниями Шиффа в боковых цепях, изучение их полиморфизма, электронных, координационных и магнитных свойств атомов железа в различных структурных позициях проводится нами в настоящее время.

Работа выполнена при финансовой поддержке МНФ (проект 95-MKL300) и РФФИ (проект 96-03-33812а).

Литература

- [1] A.M.Giroud-Goodwing, P.M.Maitlis, Angew. Chem, Int.Ed.Engl., 30(1991)375.
- [2] S.A.Hadson, P.M.Maitlis. Chem.Revs., 93(1993)861.
- [3] V.Ya.Rochev, V.G.Bekeshev, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 265(1995)9.
- [4] V.Ya.Rochev, V.G.Bekeshev, J.Radioanal. Nucl. Chem., 190(1995)333.
- [5] Ю.Г. Галяметдинов, О.Н. Кадкин, А.В. Просвирин, Изв. Рос. АН, сер. хим., 5(1994)941.
- [6] О.Н. Кадкин, Дис. канд. наук, Казанский ГХТУ, Казань, 1995.

PARAMAGNETIC AND ANTIFERROMAGNETIC MESOGENIC: MOSSBAUER RESEARCH

V.J.Rochev, V.G.Bekeshev, U.G.Galamettdinov, ⁴
N.N. Savvatejev, ⁵ F. Vagner, G. Grosse ⁶

Mossbauer spectra of paramagnetic mesogenic iron (3+) complex $FeClL_2$ (L - bidentate azometine ligand) were measured at 4.2K- 300K so as in external magnetic field 6T. It was shown that at room temperature this complex contains two different kinds of high-spin iron (3+) atoms forming the isolated and chlorine- bonded chain complex units. The transition from paramagnetic to antiferromagnetic state for this complex realised in a wide temperature interval between 140K and 4.2K. At 4.2K and $H_{ext} = 6T$ about 94split structure with $H_{int} = 278 \div 330$ kOe and only 6% - to quadrupole doublet with splitting 0.46 mm/s.

⁴V.J.Rochev, V.G. Bekeshev, U.G. Galamettdinov. Semenov institute of chemical physics

⁵N.N. Savvatejev. Baikov institute of metallurgy

⁶F. Vagner, G. Grosse. Munich technical university physical departament