

# Управление магнитной бистабильностью в твердотельных и молекулярных материалах

Михаил Шатрук

*Факультет химии и биохимии*

*и Национальная лаборатория высоких магнитных полей*

*Университет штата Флорида, Таллахасси, Флорида*



# Florida State University, Tallahassee



## Таллахасси

- Столица Флориды
- Население - около 250 000
- Мексиканский залив - 40 мин
- Атлантический океан - 2½ ч
- Средняя температура - 20°C

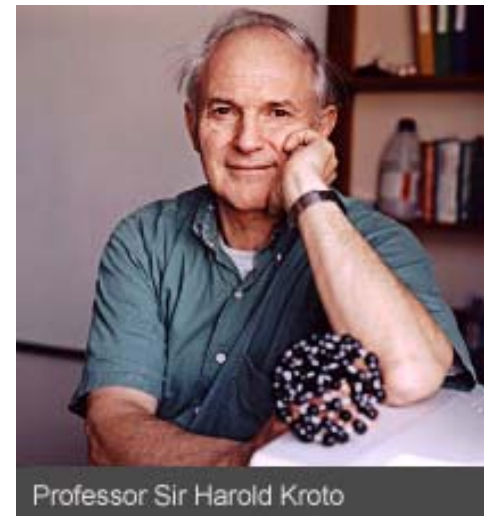


# Florida State University



- Основан в 1851 году
- 33000 студентов
- 8500 аспирантов

- В истории университета – 6 Нобелевских лауреатов, среди них – Пол Дирак
- В настоящее время – сэр Харольд Крото (один из трех открывателей фуллерена,  $C_{60}$ )



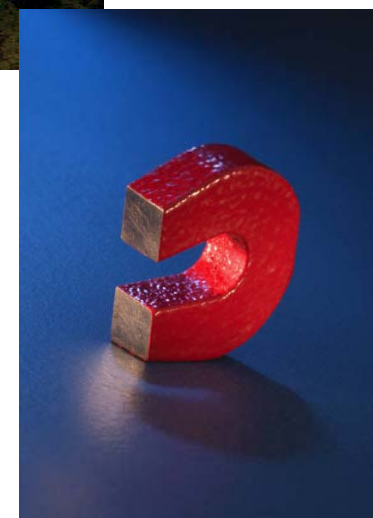
Professor Sir Harold Kroto



# Национальная Лаборатория Высоких Магнитных Полей



- Переведена в Таллахассии в 1990 г. из Массачусетского Технологического Института (MIT)
- Ведущее научное учреждение США в области магнитных исследований

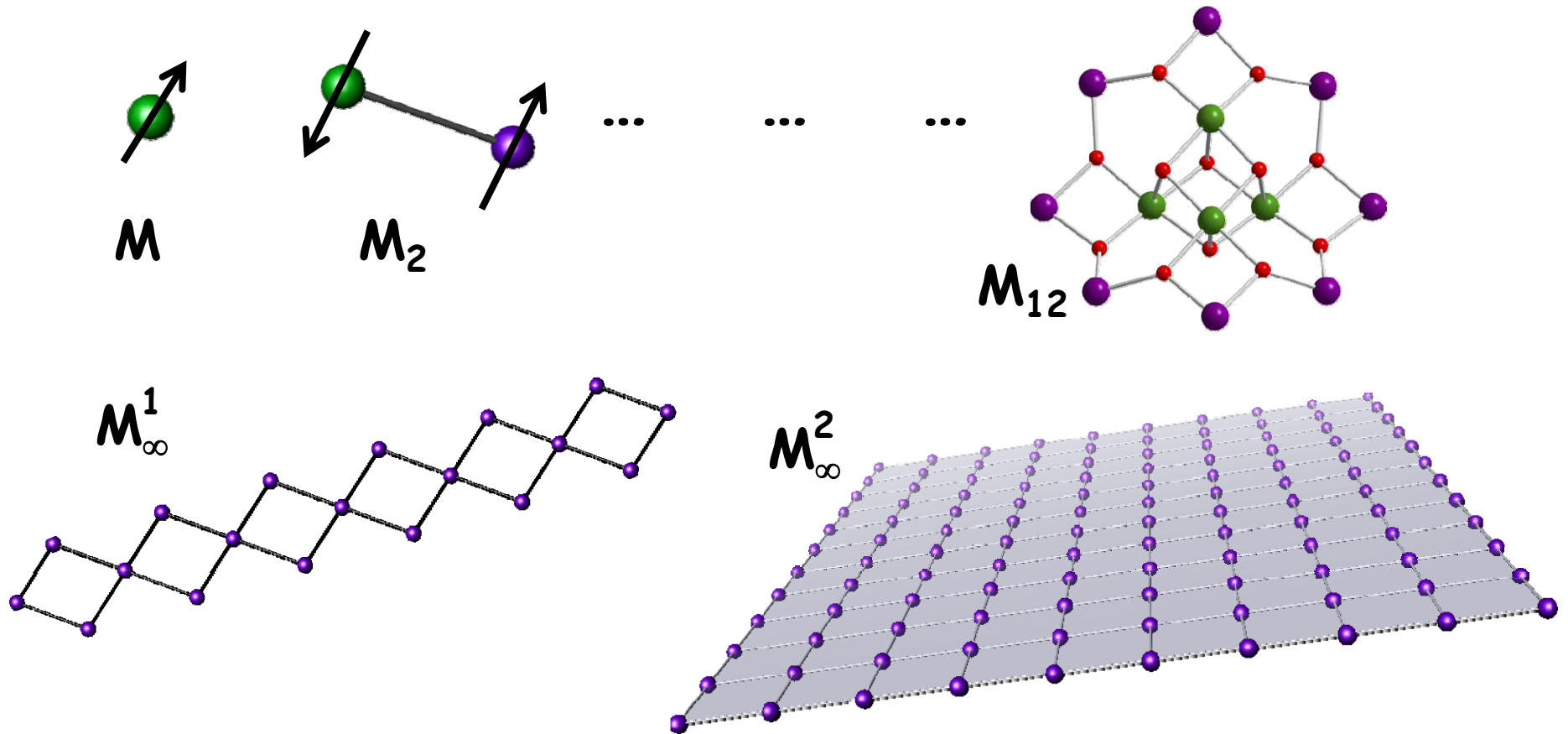


# Часть I

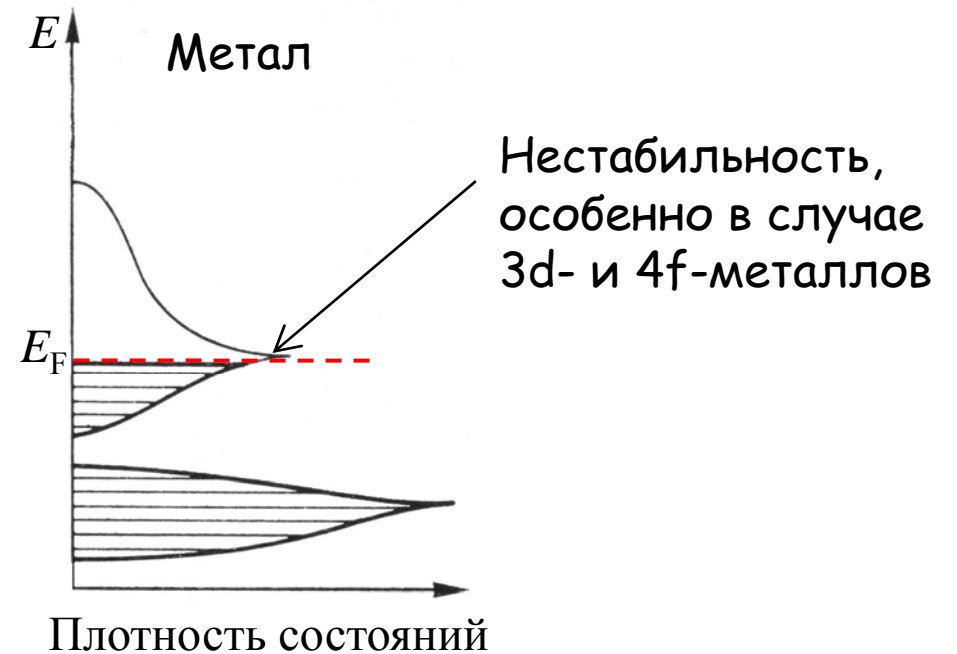
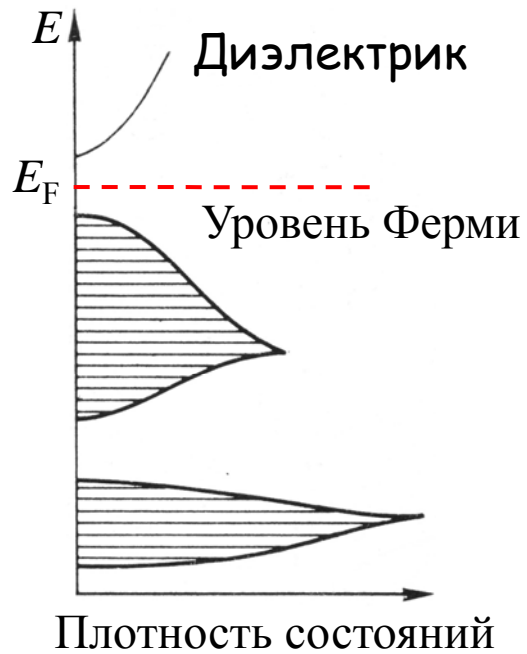
## **Магнитная бистабильность в твердотельных веществах**

# Магнетизм глазами химика

- [Выраженное] изменение магнитных свойств связанное с [небольшими] изменениями в составе или кристаллическом строении исследуемых веществ.
- "Предсказуемость" корреляций между структурой и свойствами основана на анализе взаимодействий между локализованными магнитными орбиталями.

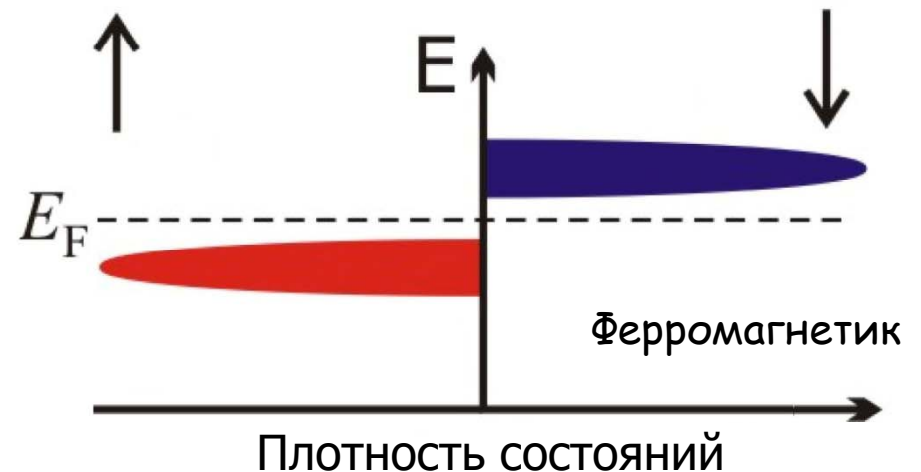


# Зонный магнетизм



# Зонный магнетизм

- Спонтанная намагниченность обусловлена спин-поляризацией зоны проводимости.
- Тип магнитного упорядочения зависит от кривизны плотности состояний как функции энергии на уровне Ферми.
- При высокой плотности состояний на уровне Ферми магнитные свойства проявляют сильную чувствительность к воздействию внешних факторов.



Пример - фазы  $R\text{Co}_2\text{P}_2$

Состав	Температура магнитного упорядочения	Тип магнитного перехода
$\text{LaCo}_2\text{P}_2$	132 К	Ферро
$\text{PrCo}_2\text{P}_2$	304 К	Антиферро

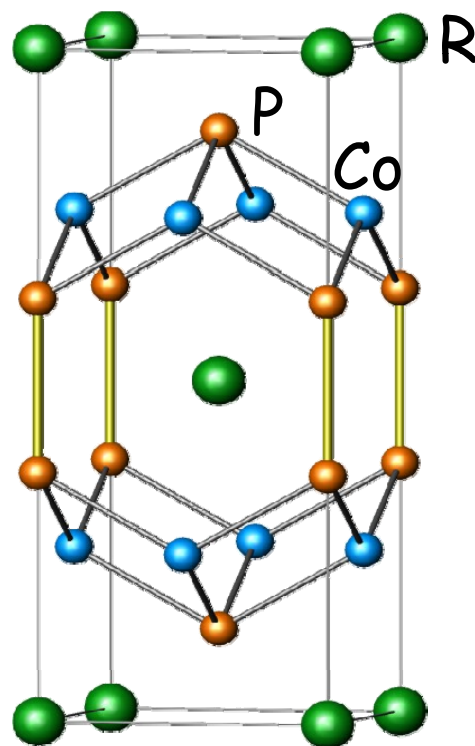
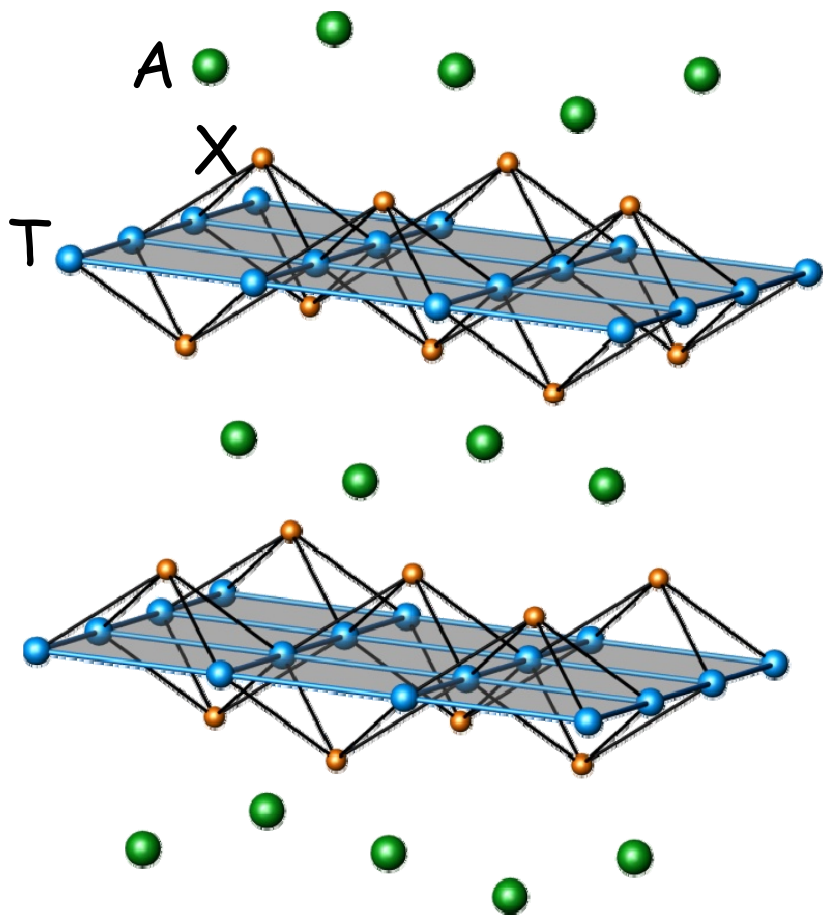
Reehuis, M.; et al. *J. Phys. Chem. Solids* 1993, 54, 469-475.



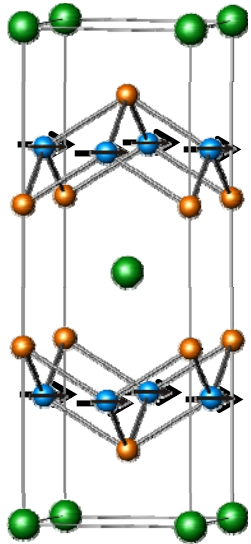
# Структурный тип $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$

$\text{AT}_2\text{X}_2$  (A = РЗЭ, щелочной или щелочноземельный металл;  
T = переходный металл;  
X = Si, Ge, P, As, Se, Te)

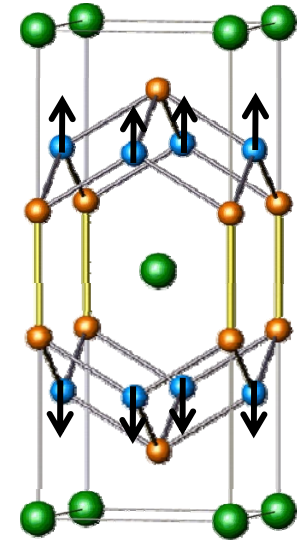
- Около 1,000 известных соединений с разнообразными свойствами
  - Сверхпроводимость ( $\text{AFe}_2\text{As}_2$ )
  - Тяжелые фермионы
  - Метамагнетизм



# Магнитные свойства $R\text{Co}_2\text{P}_2$



Состав	Температура упорядочения	Тип перехода	$d(\text{P-P})^a$ , Å
$\text{LaCo}_2\text{P}_2$	132 К	Ферро	3.16
$\text{CeCo}_2\text{P}_2$	440 К	Антиферро	2.47
$\text{PrCo}_2\text{P}_2$	304 К	Антиферро	2.57
$\text{NdCo}_2\text{P}_2$	309 К	Антиферро	2.49
$\text{SmCo}_2\text{P}_2$	302 К	Антиферро	—



<sup>a</sup>Длина связи P-P: 2.20 Å

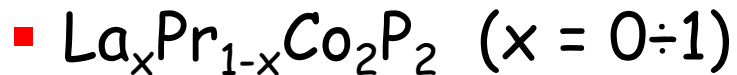
- Изменение в расстоянии P-P не может быть объяснено изменением в ионном радиусе  $R^{3+}$ .

Reehuis, M.; et al. *J. Phys. Chem. Solids* **1993**, *54*, 469-475.

Malaman, B.; Venturini, G.; Pontonnier, L.; Fruchart, D. *J. Magn. Magn. Mater.* **1990**, *86*, 349-362.

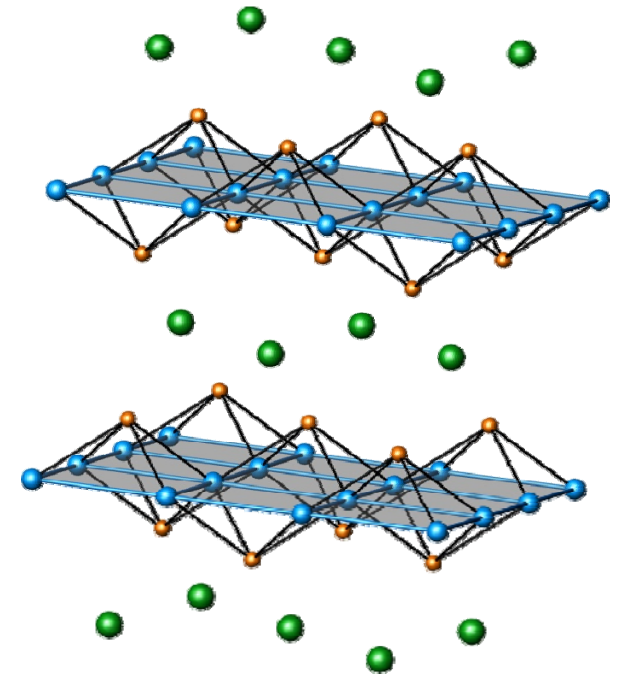
# Ферромагнетизм и Антиферромагнетизм

- Какие факторы определяют тип магнитного упорядочения в этих фазах?
- Ведет ли сжатие структуры вдоль оси  $c$  к неминуемому антиферромагнитному переходу?
- Можно ли наблюдать несколько магнитных переходов при одном и том же составе?



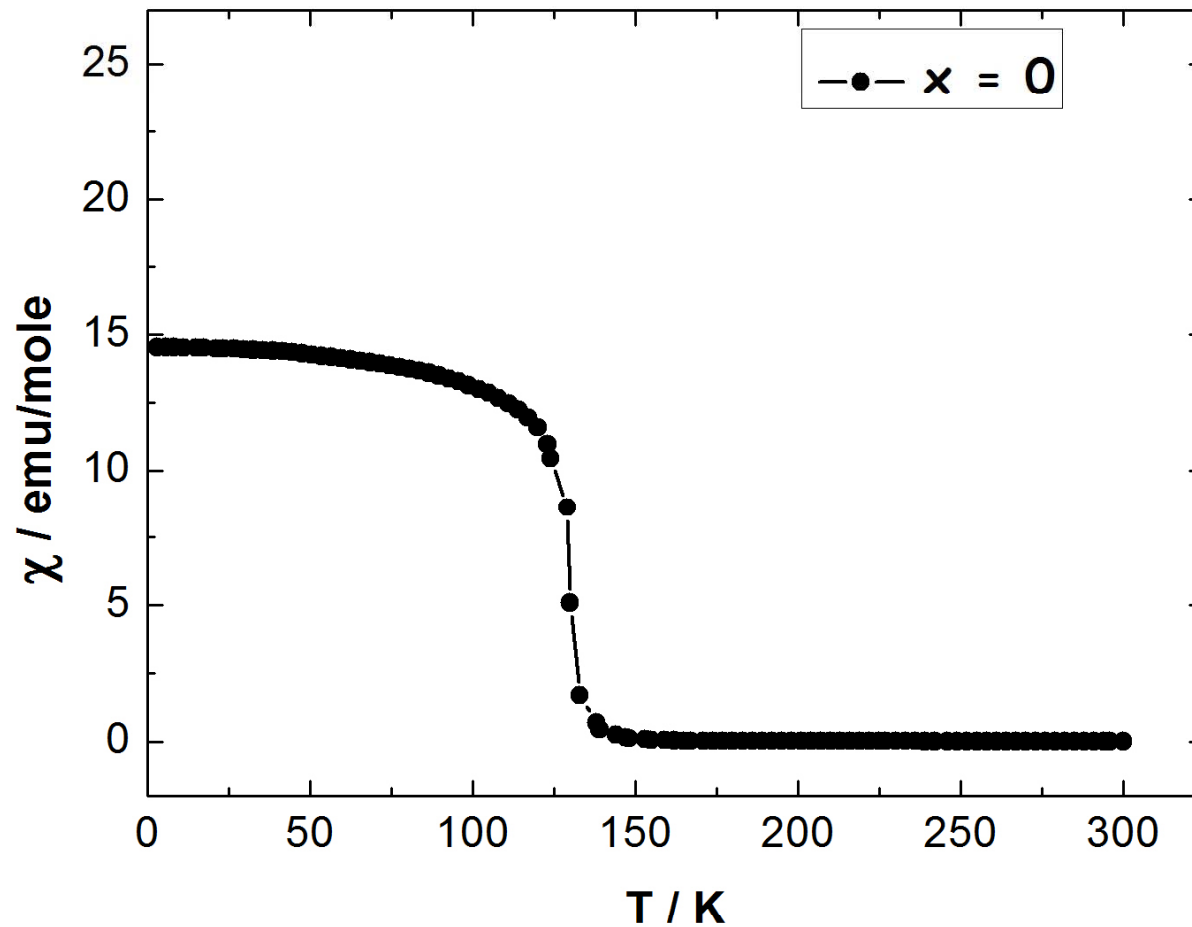
Синтез в расплаве олова при температуре 900-1000°C

Однофазные образцы



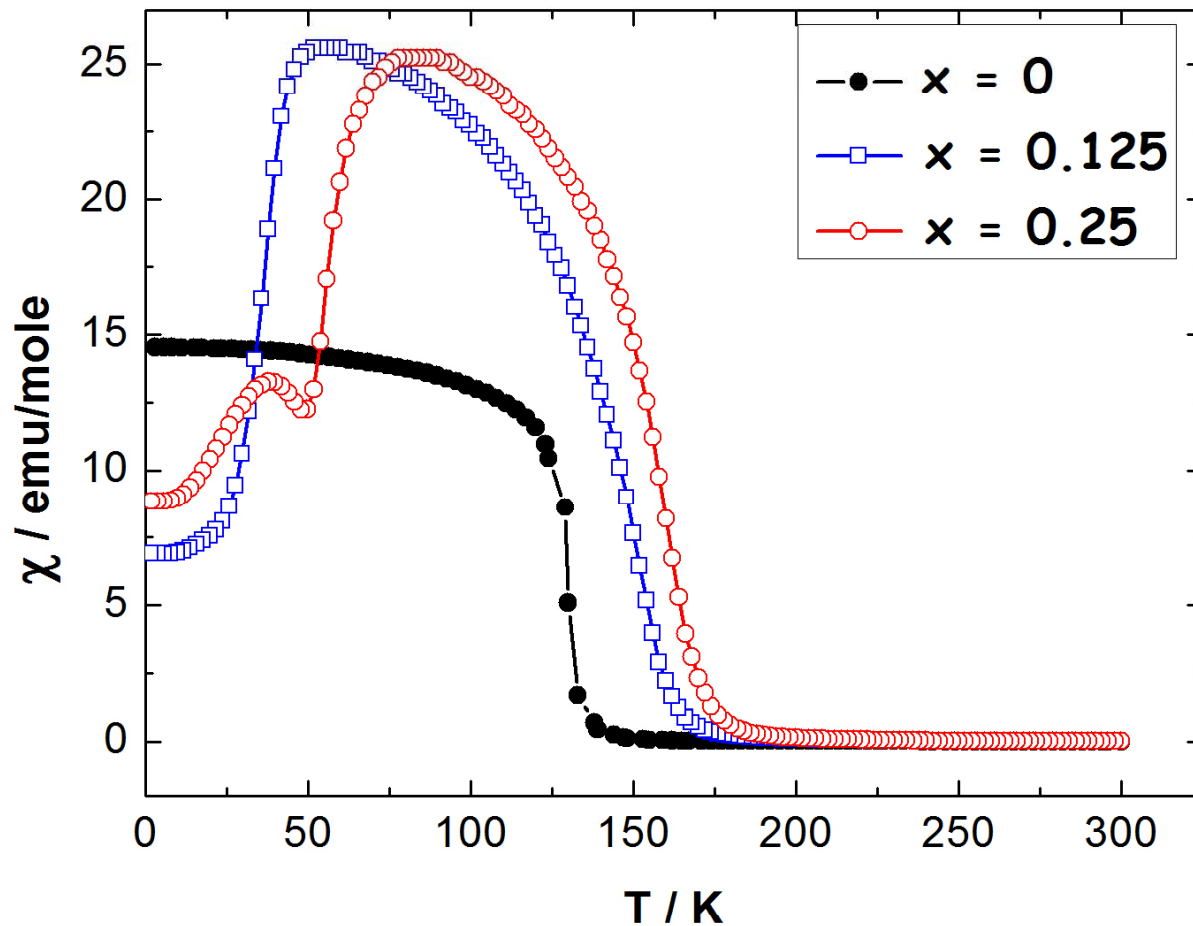
57 <b>La</b> Lanthanum 138.90547	58 <b>Ce</b> Cerium 140.116	59 <b>Pr</b> Praseodymium 140.90765	60 <b>Nd</b> Neodymium 144.242	61 <b>Pm</b> Promethium (145)	62 <b>Sm</b> Samarium 150.36	63 <b>Eu</b> Europium 151.964	64 <b>Gd</b> Gadolinium 157.25
---	--------------------------------------	--	---	--	---------------------------------------	--	---

# Магнитные свойства $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Co}_2\text{P}_2$

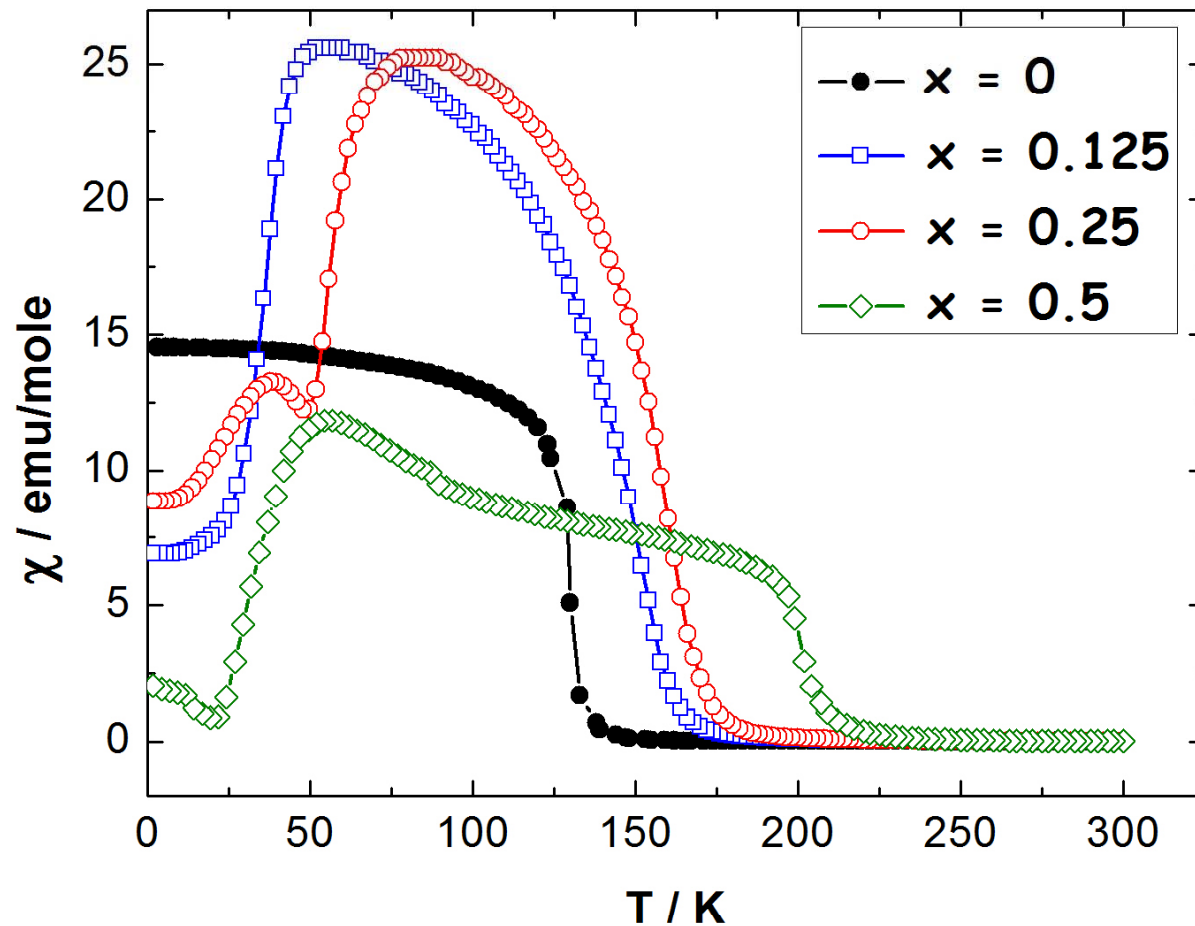




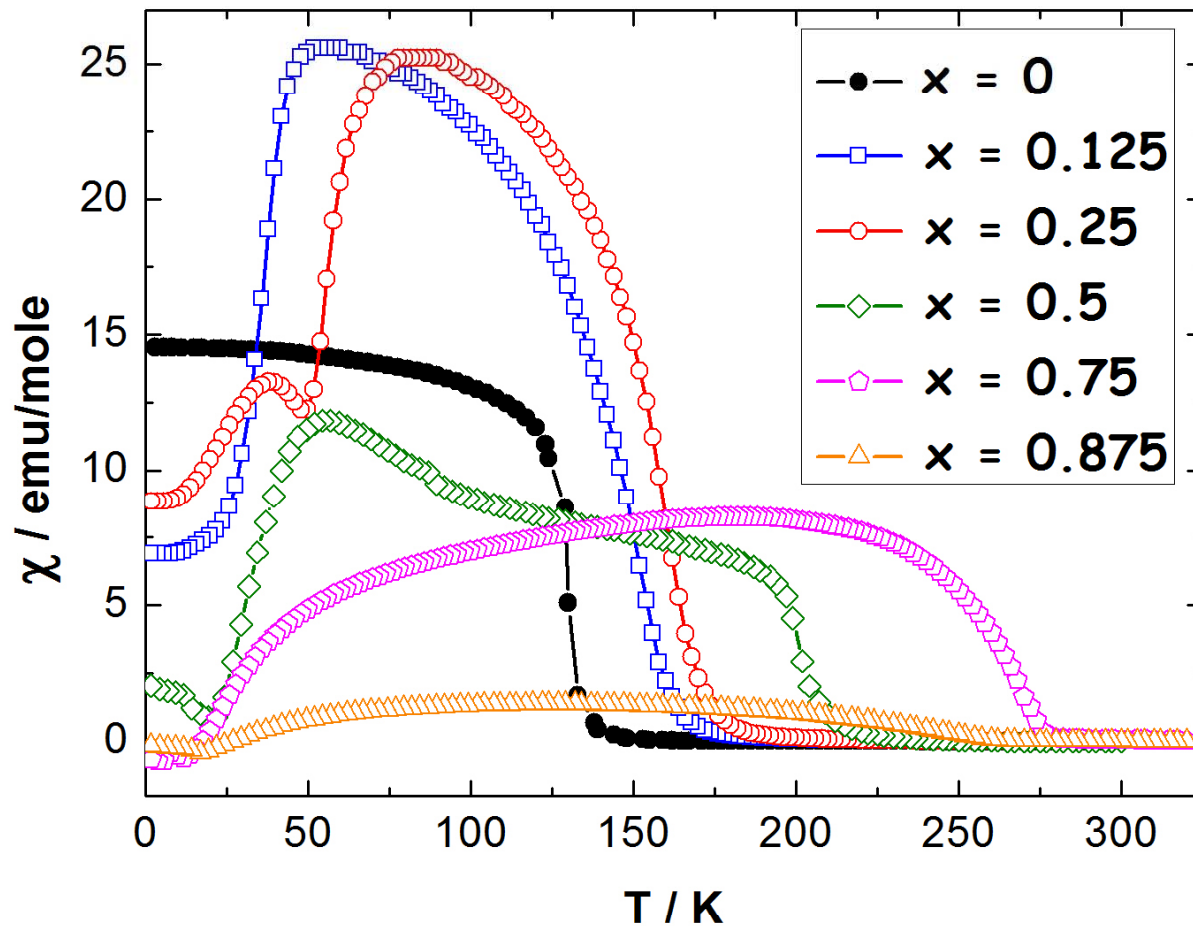
# Магнитные свойства $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Co}_2\text{P}_2$



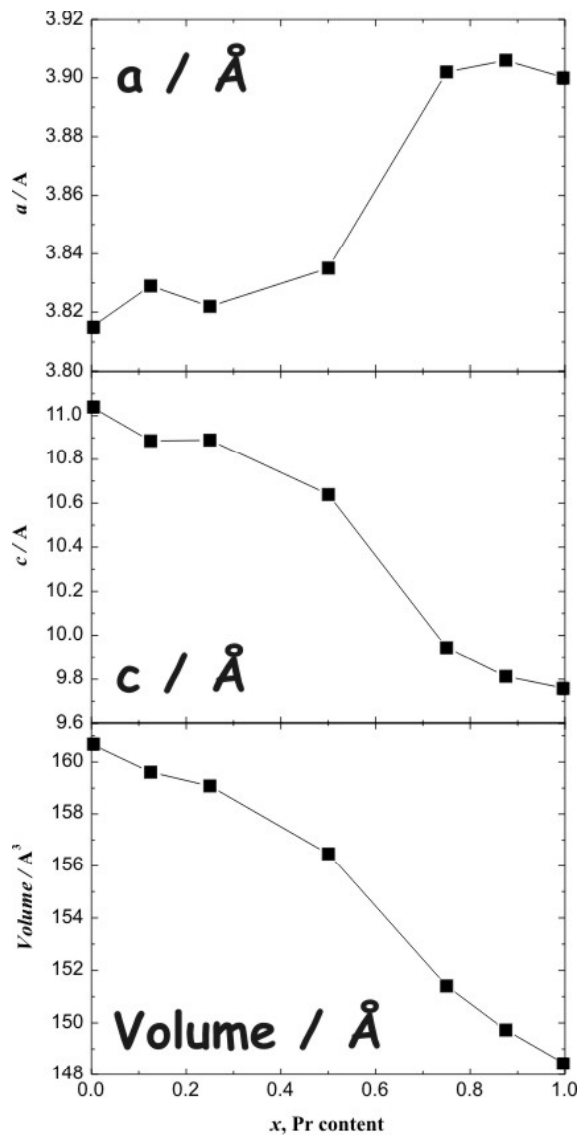
# Магнитные свойства $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Co}_2\text{P}_2$



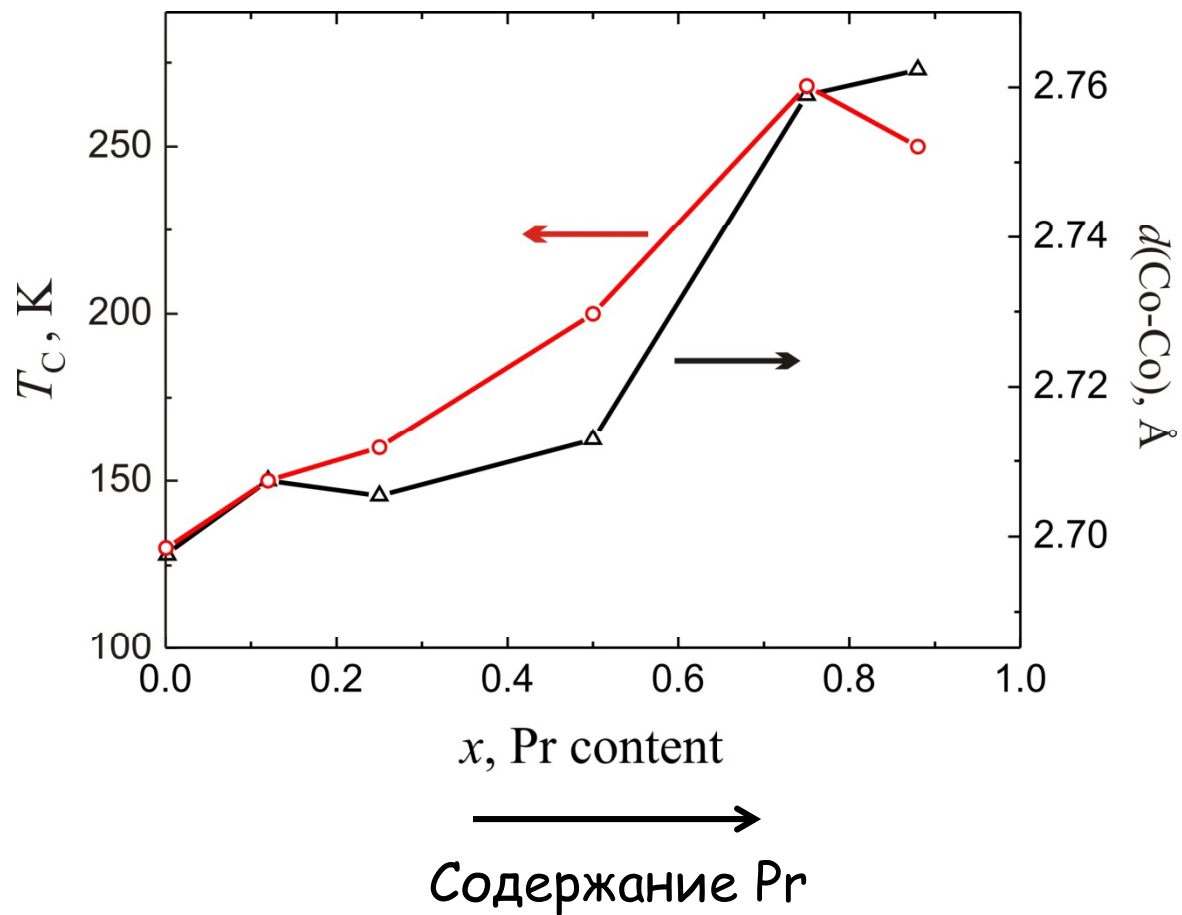
# Магнитные свойства $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Co}_2\text{P}_2$



# Магнитно-структурные корреляции



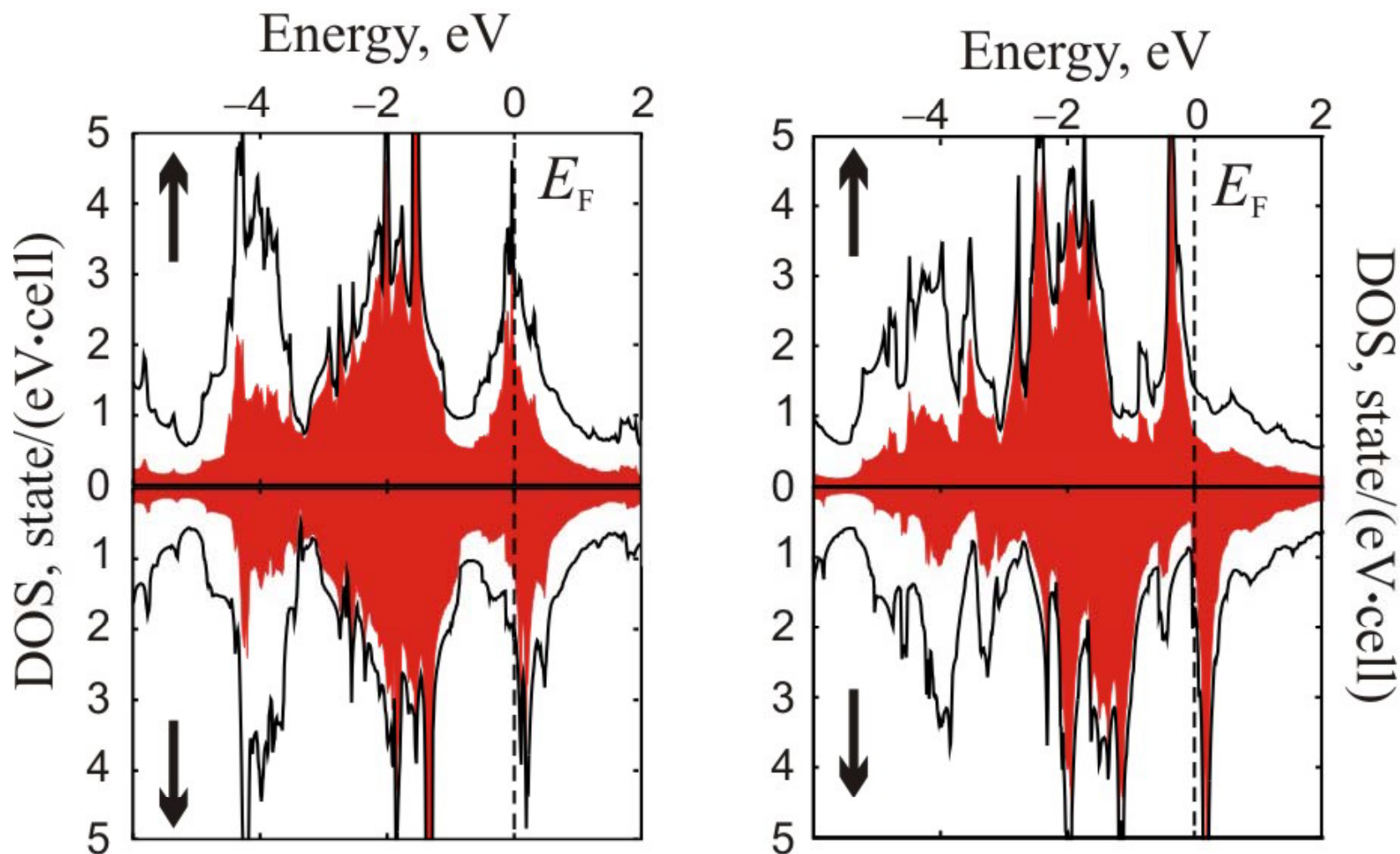
Пр. группа  $I4/mmm$



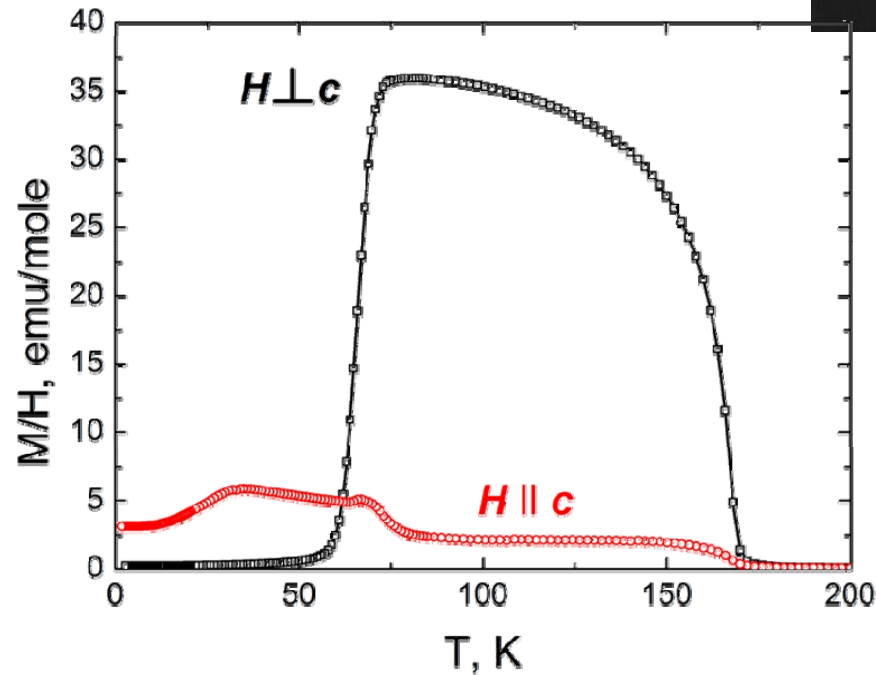
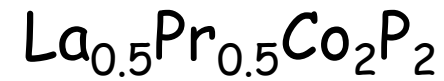
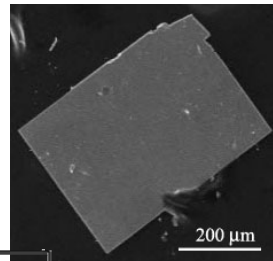
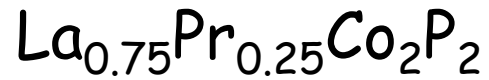


# Электронная структура $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Co}_2\text{P}_2$

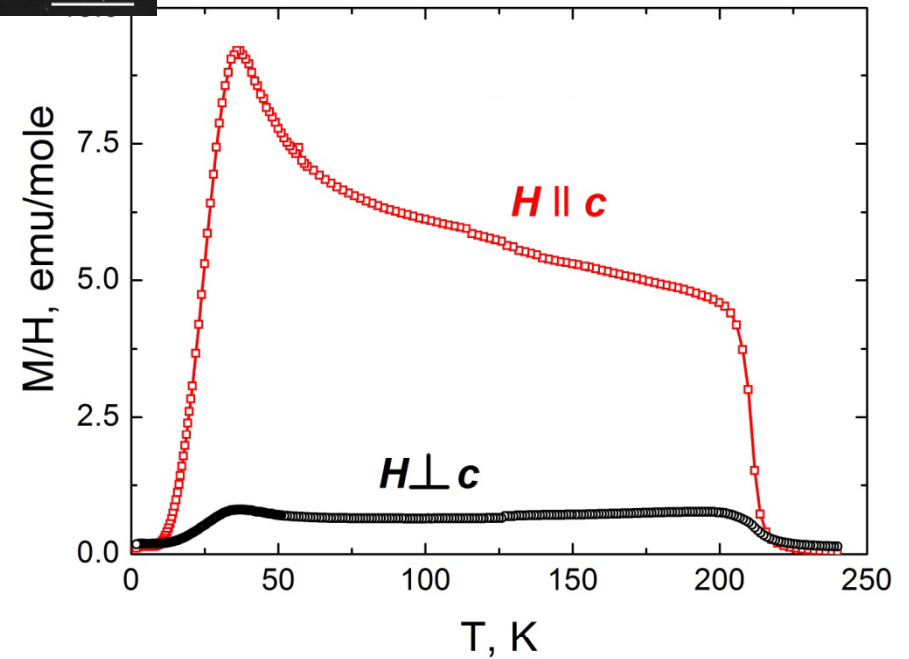
$\text{LaCo}_2\text{P}_2$  ( $d_{\text{Co-Co}} = 2.69 \text{ \AA}$ )    " $\text{La}_{0.12}\text{Pr}_{0.88}\text{Co}_2\text{P}_2$ " ( $d_{\text{Co-Co}} = 2.76 \text{ \AA}$ )



# Магнитные измерения на монокристаллах

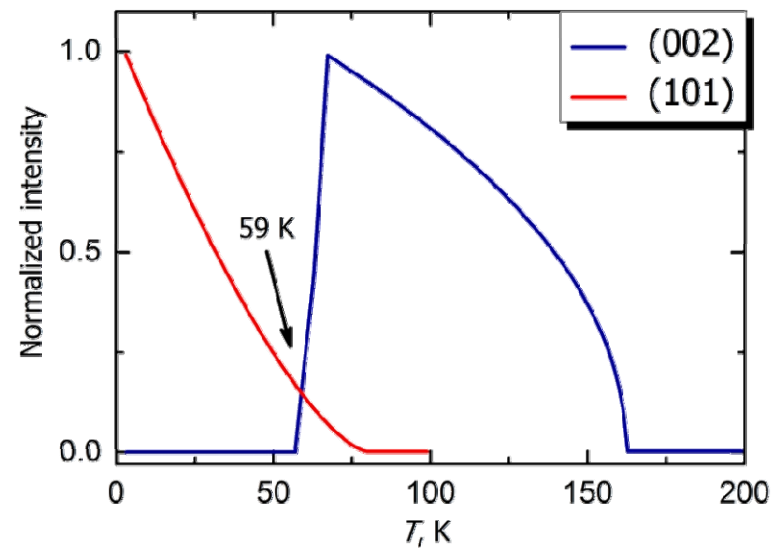
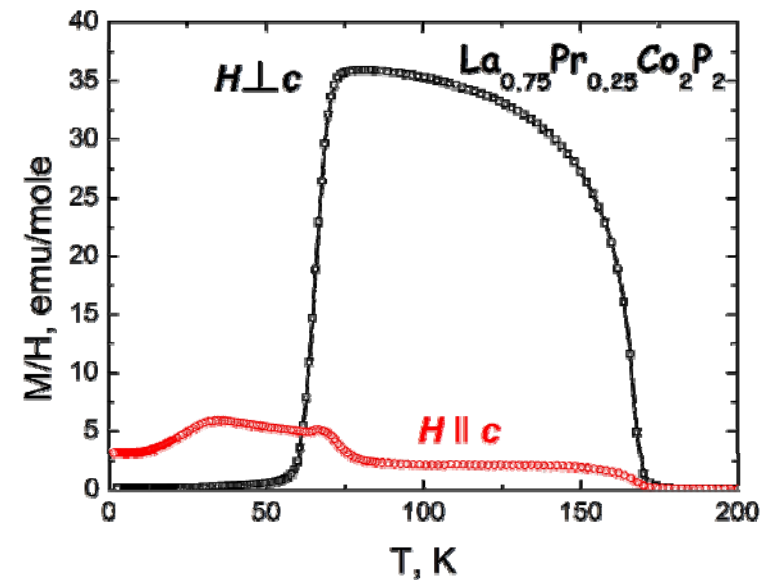
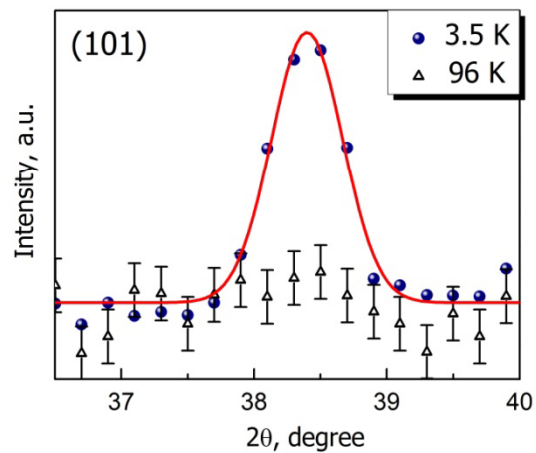
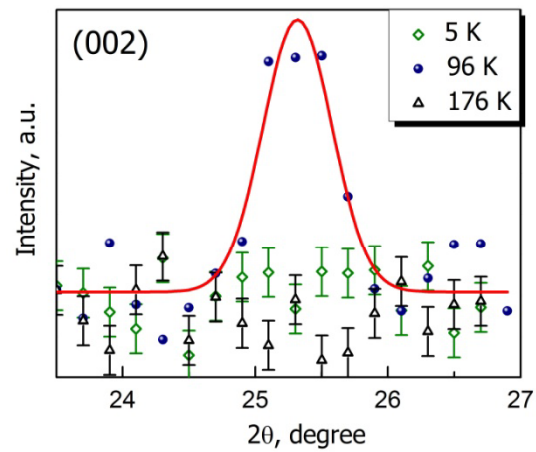
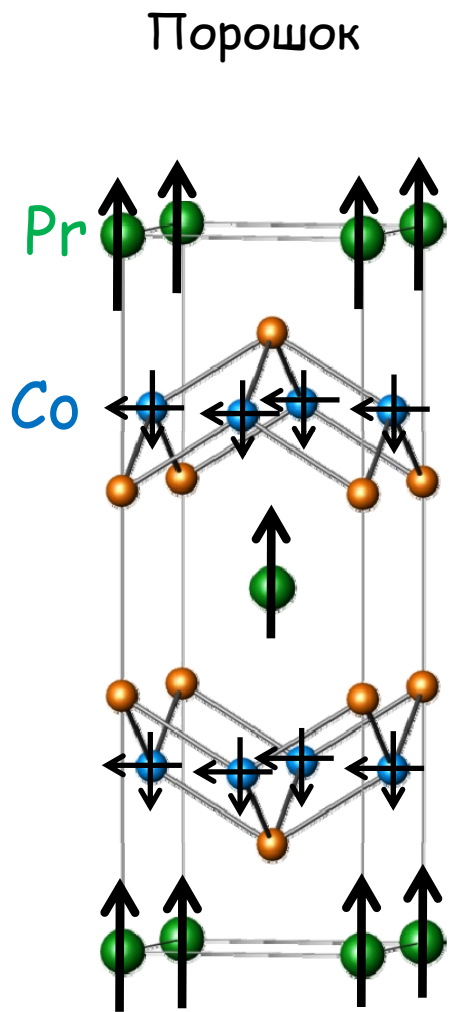


Упорядочение в  
плоскости  $ab$ ,  
подобно  $\text{LaCo}_2\text{P}_2$



Упорядочение  
вдоль оси  $c$ ,  
подобно  $\text{PrCo}_2\text{P}_2$

# Нейтронная дифракция ( $\text{La}_{0.75}\text{Pr}_{0.25}\text{Co}_2\text{P}_2$ )



# Гетеровалентное замещение

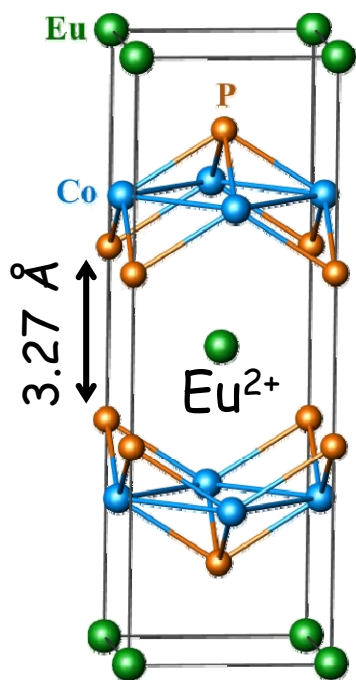


Атм. давление

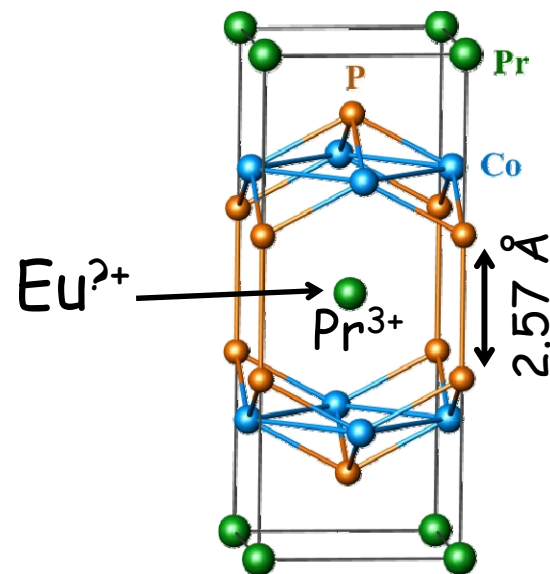
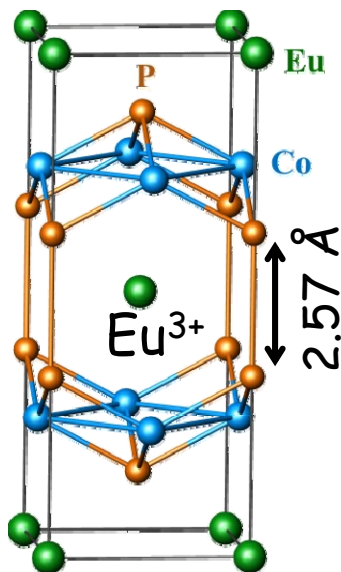
Низкое давление



Атм. давление



3 ГПа



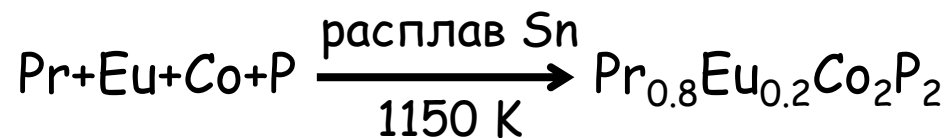
АФМ,  $T_N = 66$  К  
Магнитный  $\text{Eu}^{2+}$   
Немагнитный Co

АФМ,  $T_N = 260$  К  
Немагнитный  $\text{Eu}^{3+}$   
Магнитный Co

АФМ,  $T_N = 304$  К  
Магнитный  $\text{Pr}^{3+}$   
Магнитный Co



# Магнитные свойства $\text{Pr}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Co}_2\text{P}_2$



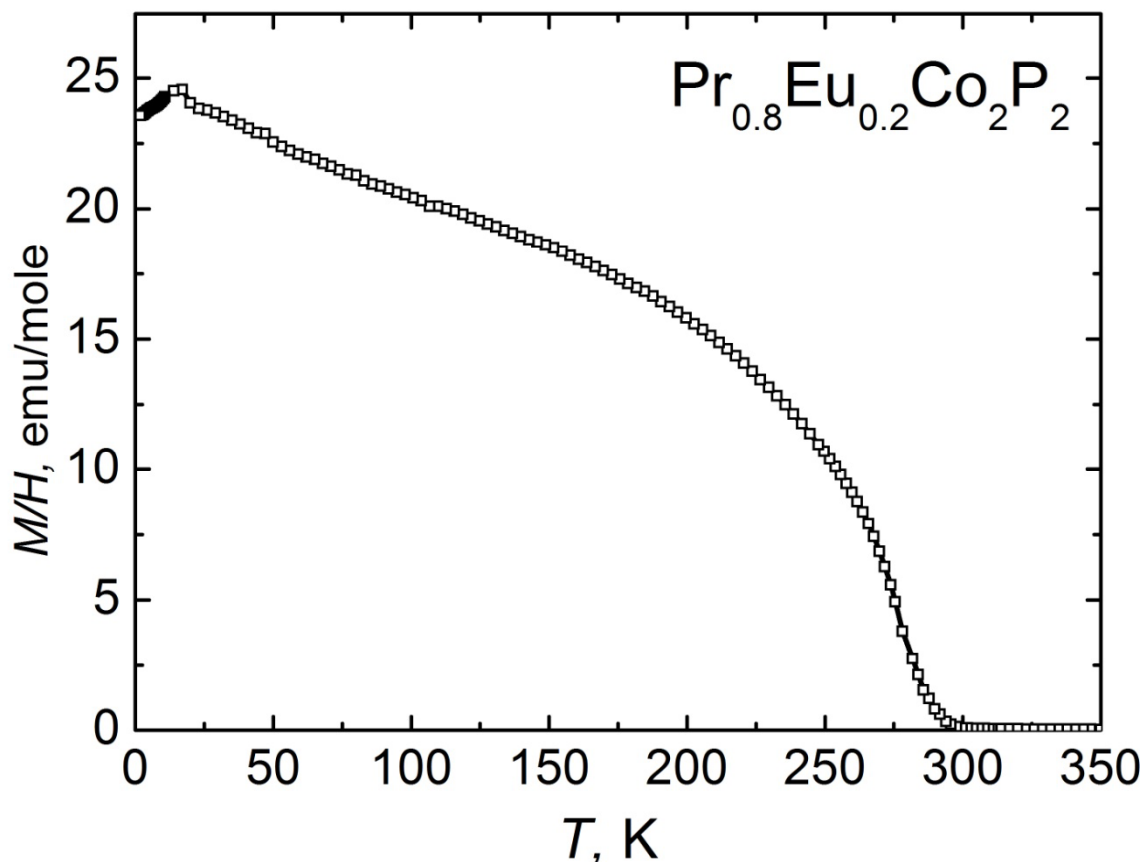
$$d(\text{P-P}) = 2.58 \text{ \AA}$$

$\text{Pr}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Co}_2\text{P}_2$ :  
Ферромагн.,  $T_C = 282 \text{ K}$   
Магнитный Co

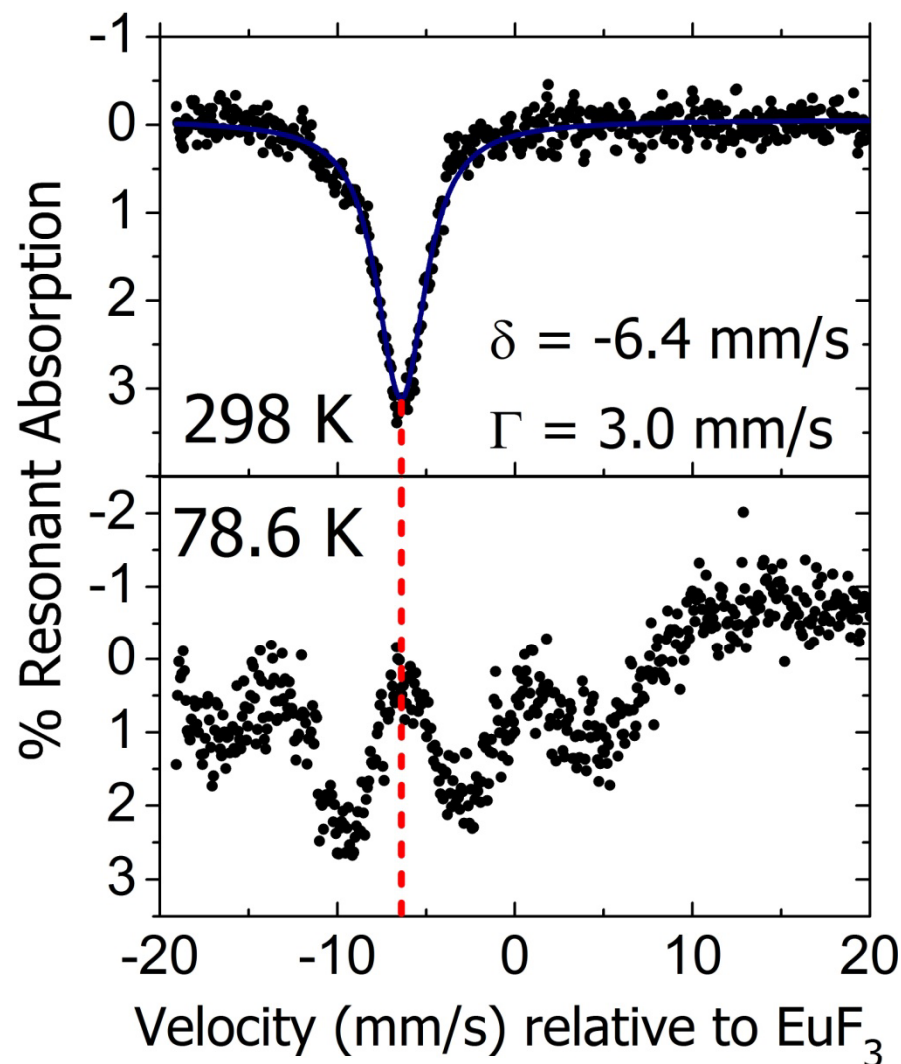
$\text{Pr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Co}_2\text{P}_2$   
обнаруживает  
схожие свойства

⇒ Степень

окисления Eu  $\neq +3$ !



# Мессбауровская спектроскопия $^{151}\text{Eu}$



$\delta = -10$  для  $\text{Eu}^{2+}$  ( $\text{EuCo}_2\text{P}_2$ )

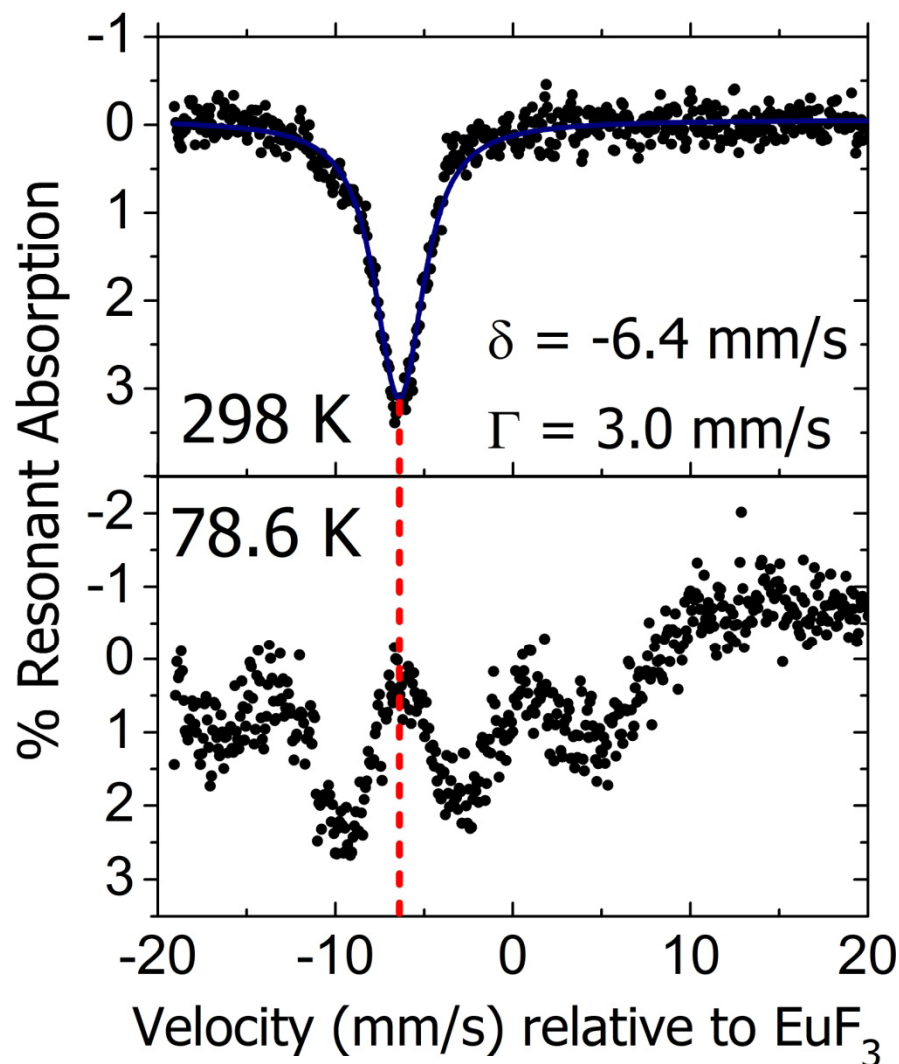
$\delta = 0$  для  $\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{EuF}_3$ )

$\text{Pr}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Co}_2\text{P}_2$ :  $\text{Eu}^{2.4+}$

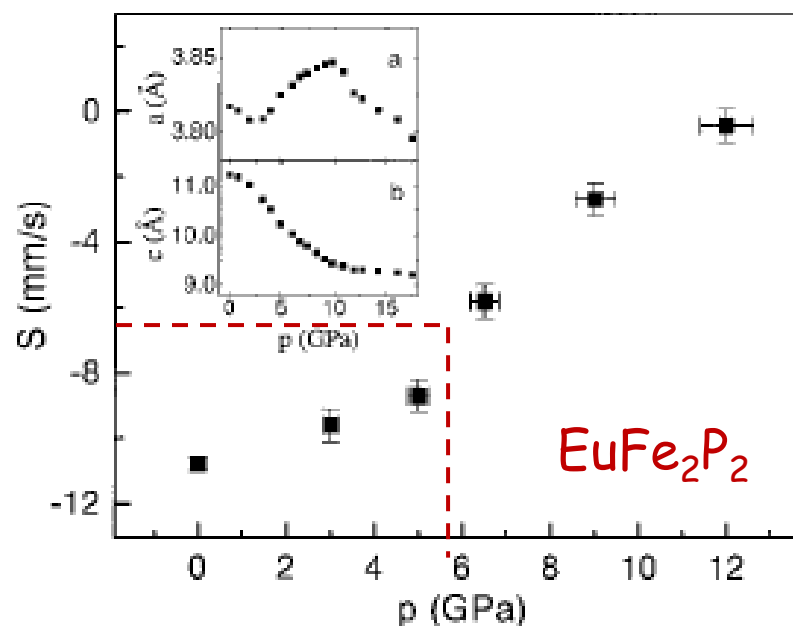
Гомогенное смешанно-валентное состояние ( $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  неразличимы)

Быстрая электронная флуктуация ( $< 10^{-9}$  с) между локализованными 4f уровнями европия и зоной проводимости.

# Мессбауровская спектроскопия $^{151}\text{Eu}$

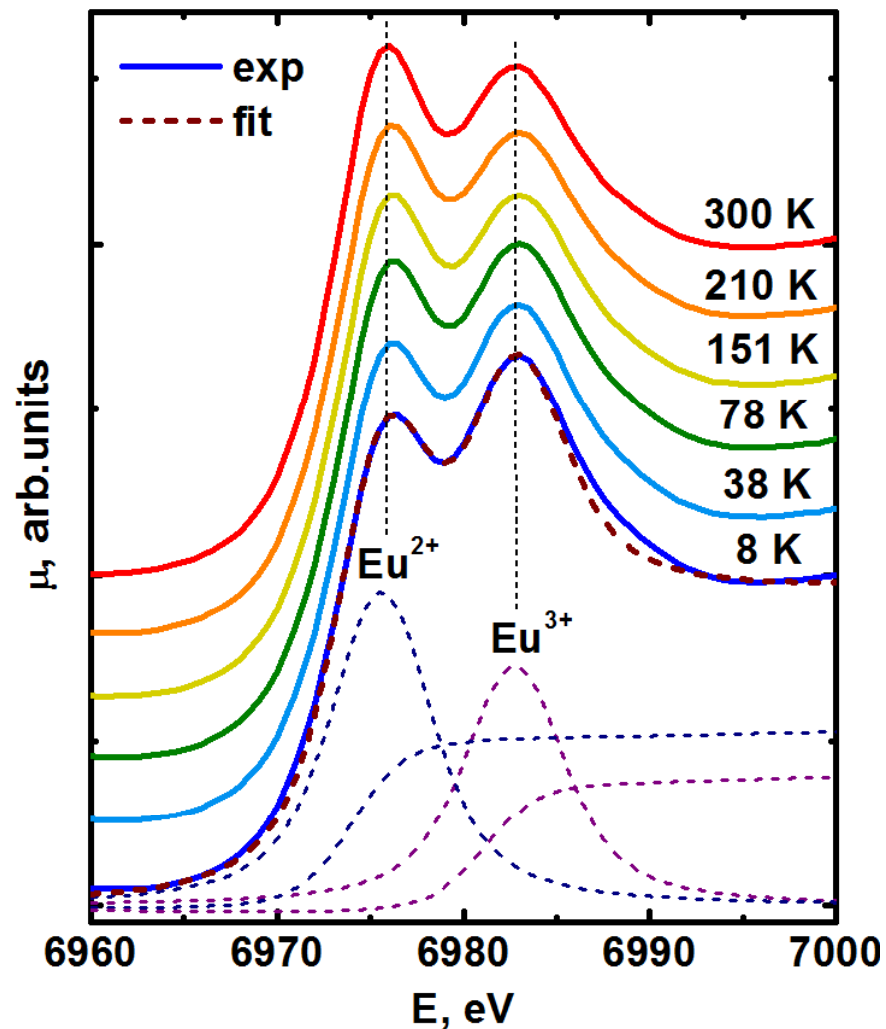


Ион европия в испытывает сильное сжатие в кристаллической решетке  $\text{Pr}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Co}_2\text{P}_2$

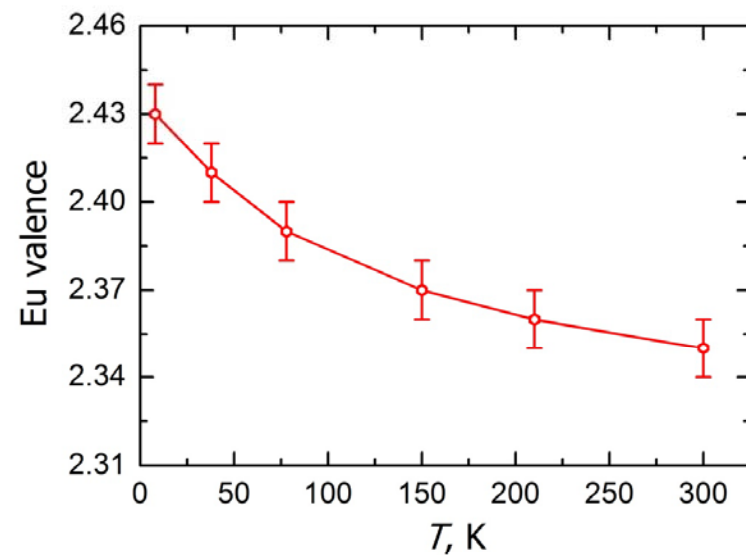


$\delta = -6.4$  mm/s соответствует "химическому давлению" в 5.6 ГПа!

# XANES-спектроскопия Eu-L<sub>3</sub>



Eu<sup>2+</sup> и Eu<sup>3+</sup> различимы на временной шкале XANES ( $\sim 10^{-15}$  с)





# Заключение

- Магнитное упорядочение в фазах  $R\text{Co}_2\text{P}_2$  может варьироваться в значительной степени при незначительном изменении кристаллической и электронной структуры.
- Магнитные свойства сильно анизотропны.
- Электронные факторы играют важнейшую роль в определении магнитных свойств этих материалов. Ферромагнитное состояние может быть достигнуто даже при сильном сжатии вдоль оси  $c$ , например в  $\text{Pr}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Co}_2\text{P}_2$ .
- $\text{Pr}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Co}_2\text{P}_2$  демонстрирует гомогенное смешанно-валентное состояние, вызванное химическим сжатием.

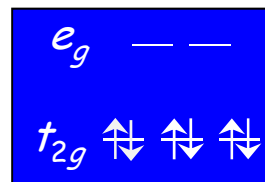
## **Часть II**

# **Магнитная бистабильность в молекулярных кристаллах**

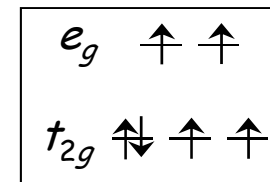
# Спиновые кроссоверы

Энтропийный переход

Наблюдается для ионов  $d^4$ ,  $d^5$ ,  $d^6$ ,  $d^7$   
при изменении температуры,  
давления, или при фотоинициации



HS,  $S = 0$



BS,  $S = 2$

Изменяющиеся параметры:

- магнитный момент
- расстояния металл-лиганд
- спектры поглощения

$\chi T$ , emu·K/mol	0	3.0-3.8
$d(\text{Fe}^{\text{II}}-\text{N})$ , Å	1.95-2.00	2.15-2.20

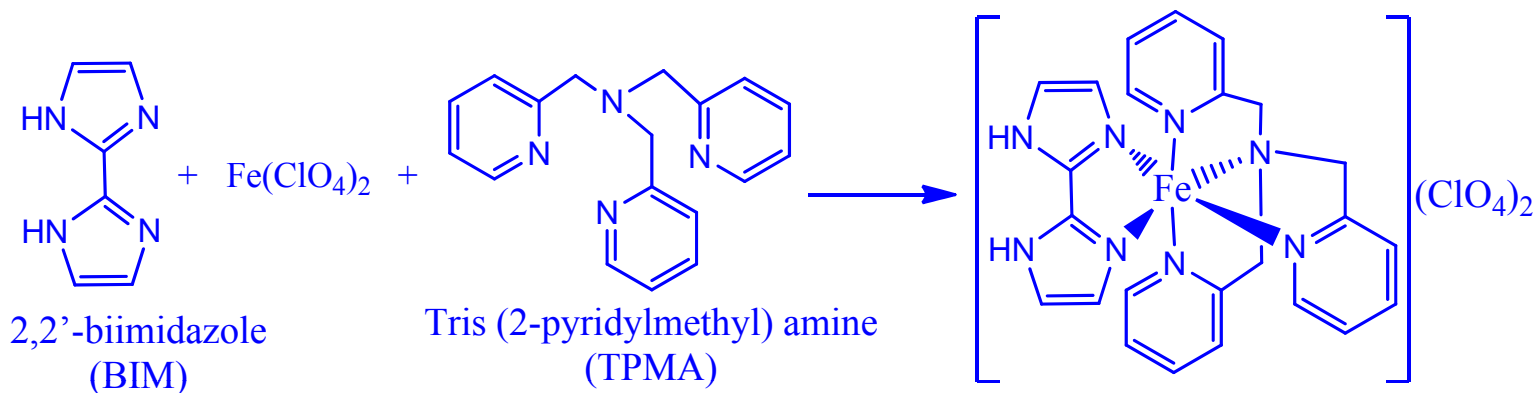
Применение:

- хранение данных
- дисплеи
- нелинейная оптика
- фотомагнетизм

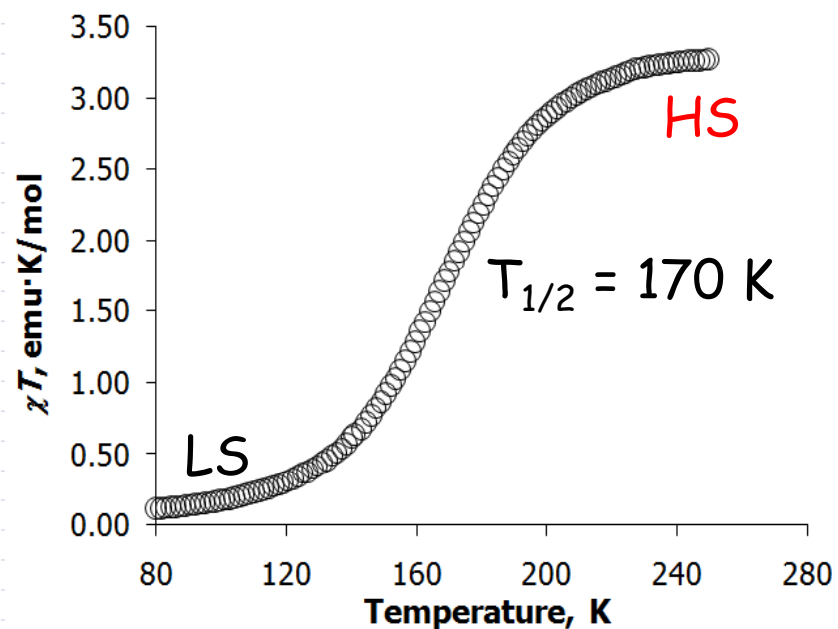
Hauser, A. *Top. Curr. Chem.* **2004**, 233, 49-58.

Létard, J.-F.; Guionneau, P.; Goux-Capes, L. *Top. Curr. Chem.* **2004**, 235, 221-249.

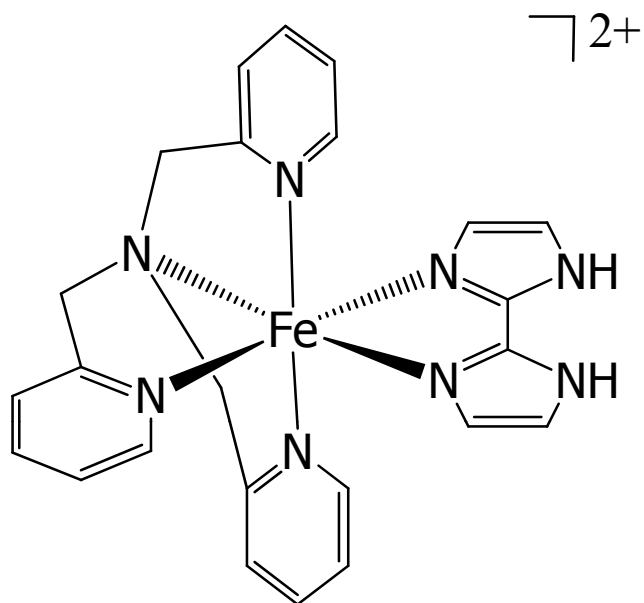
# «Пробный» комплекс



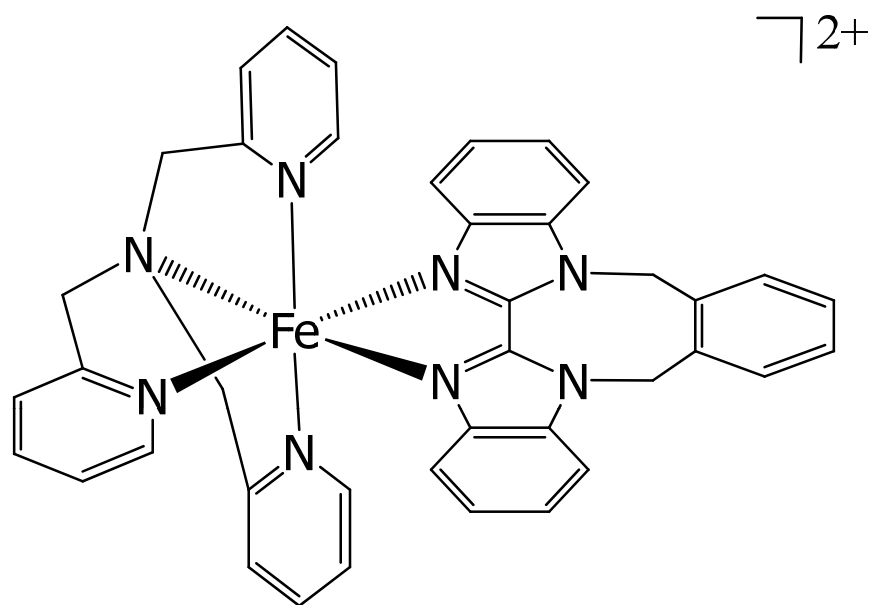
Магнитная  
восприимчивость



# Бисимидазол и бисбензамидазол



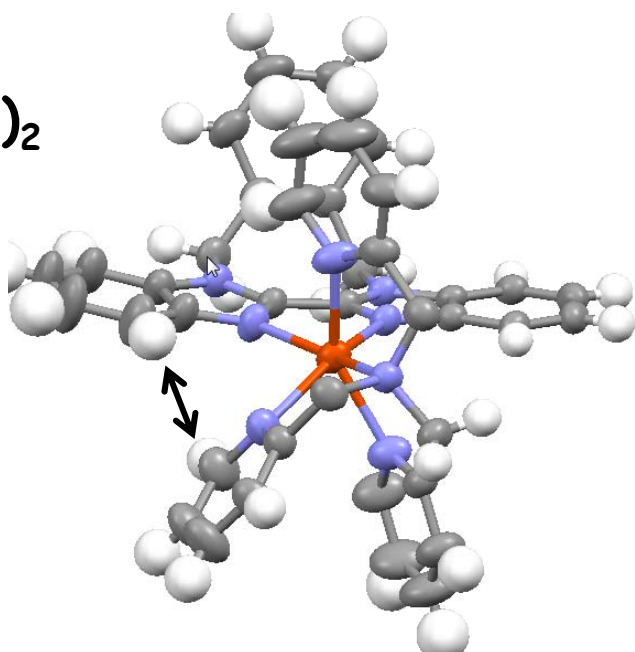
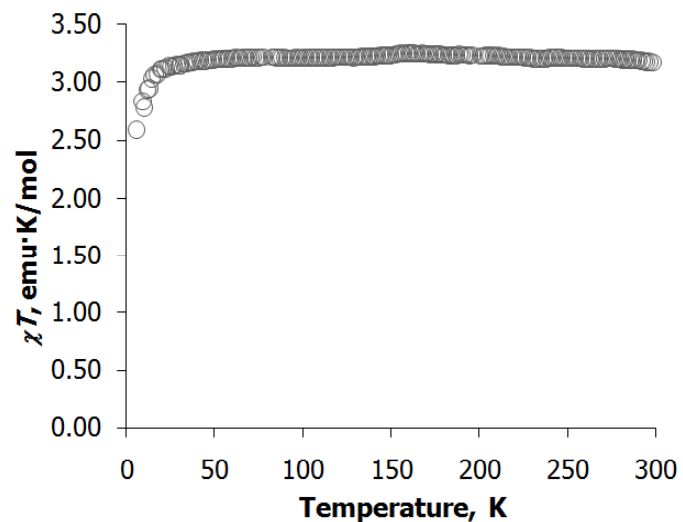
Спиновый кроссовер  
при  $T_{1/2} = 190$  К



Высокоспиновое состояние  
во всем диапазоне  
температур (2-300 К)

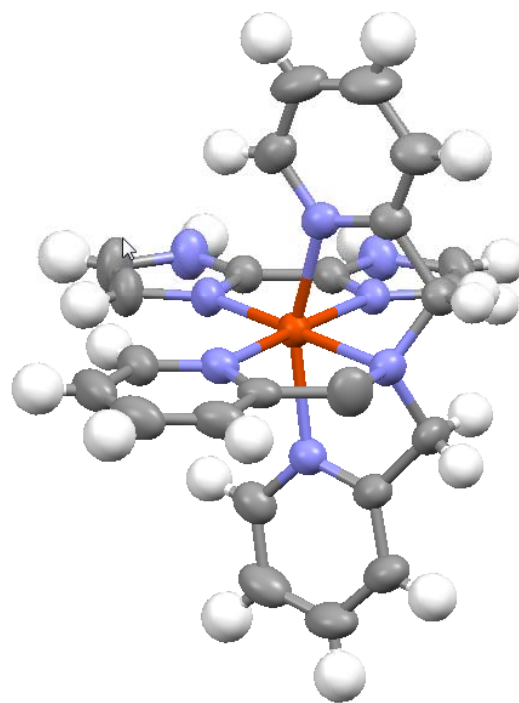
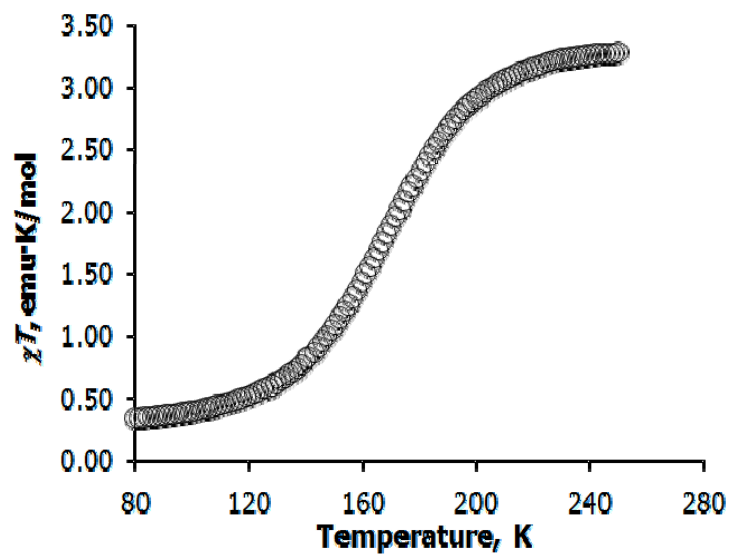
В чем причина:

- N-алкилирование?
- наличие бензольных колец?



Суммарное  
искажение углов  
(от идеальных 90°)

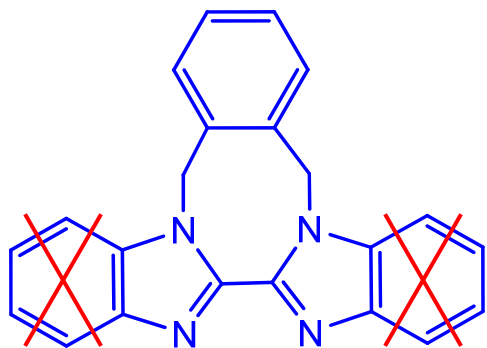
123 K	210 K
166.87°	165.51°



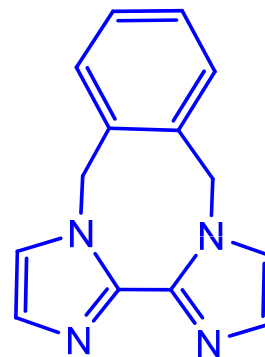
66.55°	100.71°
--------	---------



# Понижение стерического отталкивания

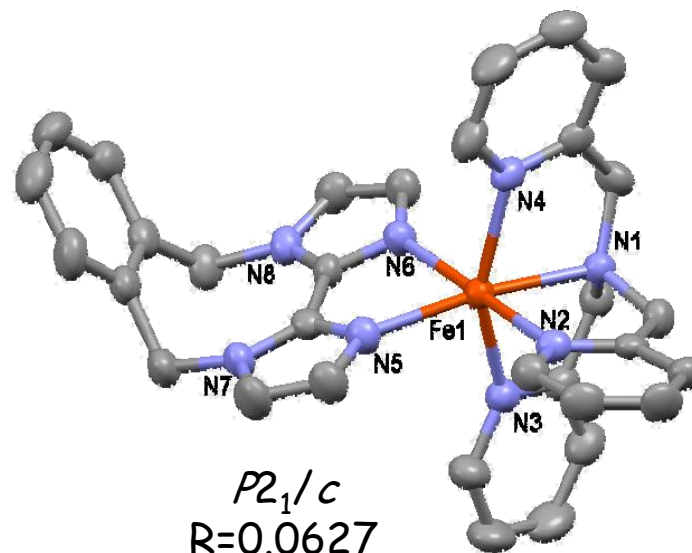


XBVIIM



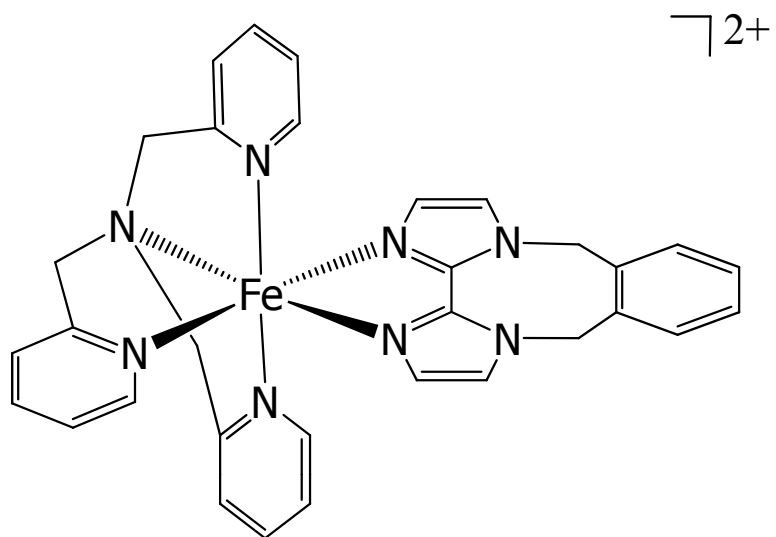
XBIM

Связь	Длина связи, Å	
	123 К (НС)	210 К (ВС)
Fe1-N5	2.049(4)	2.158(4)
Fe1-N4	1.966(4)	2.165(4)
Fe1-N3	1.985(4)	2.169(4)
Fe1-N2	1.973(4)	2.174(4)
Fe1-N6	2.032(4)	2.200(4)
Fe1-N1	2.006(4)	2.240(4)



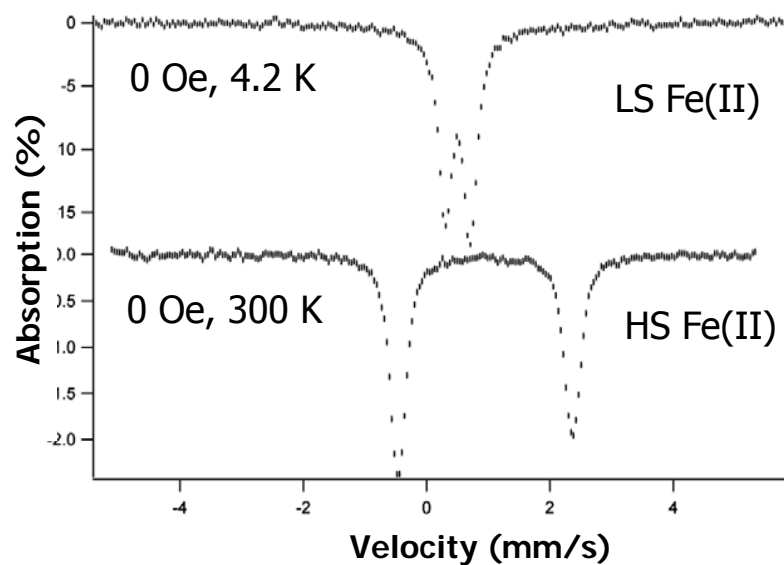
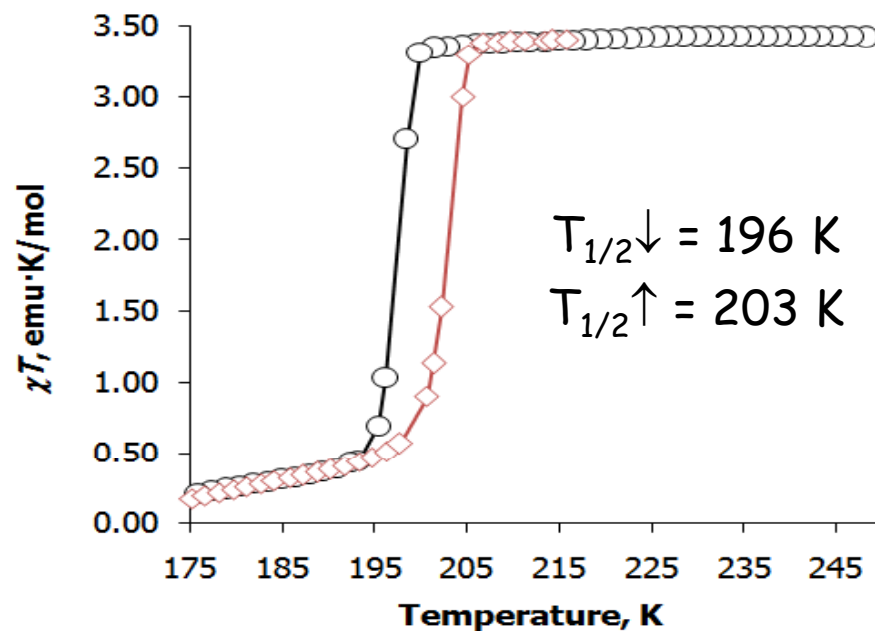
$P2_1/c$   
 $R=0.0627$

# Спиновый кроссовер в алкилированном комплексе



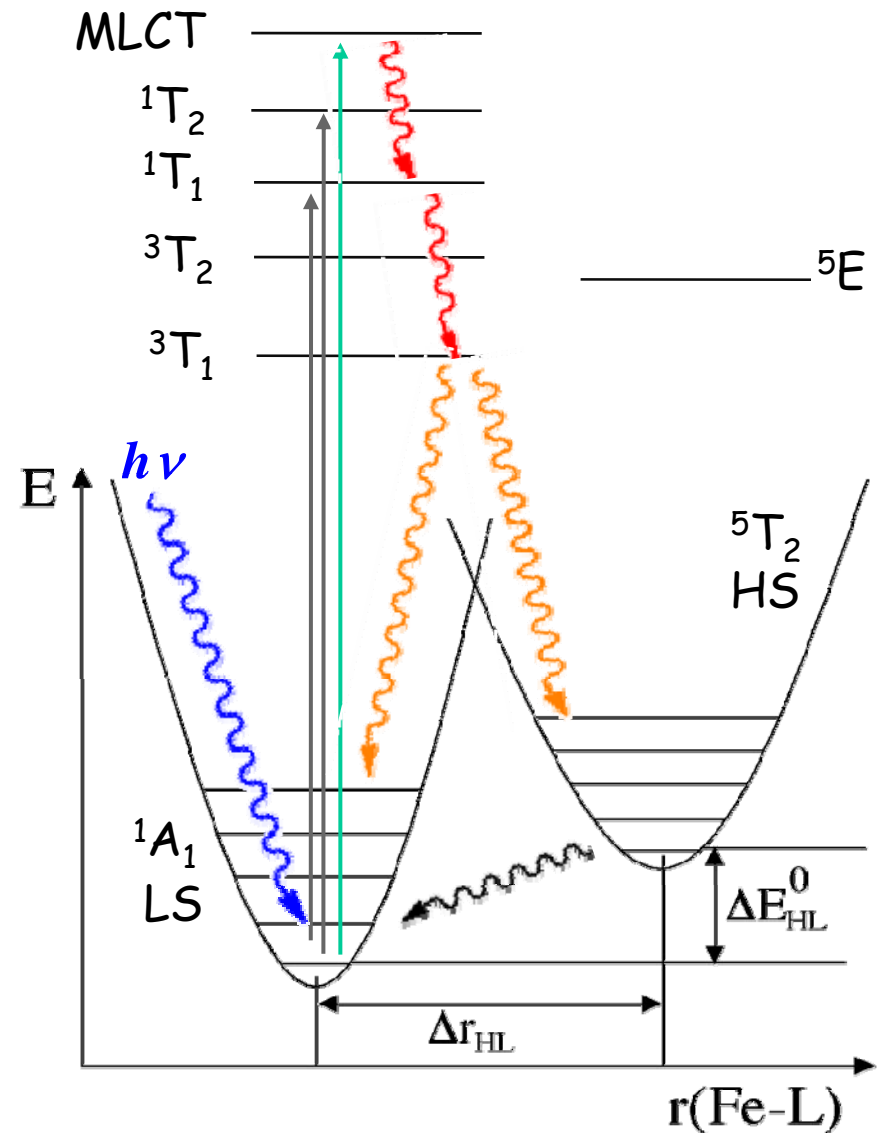
Спиновый переход с гистерезисом ( $\Delta T \sim 7$  K)

- Алкилирование практически не влияет на силу поля бисимидазоловых лигандов.
- Это открывает простой путь к функционализации спин-кроссоверных комплексов.



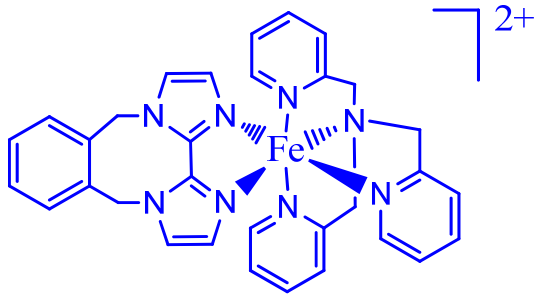
# Фотомagnetизм (LIESST)

Облучение характерической длиной волны, соответствующей полосе поглощения НС комплекса, приводит к стабилизации ВС состояния (light-induced excited spin state trapping)



Электронные переходы в спин-переходных комплексах Fe(II)

# Фотомангнетизм (LIESST)

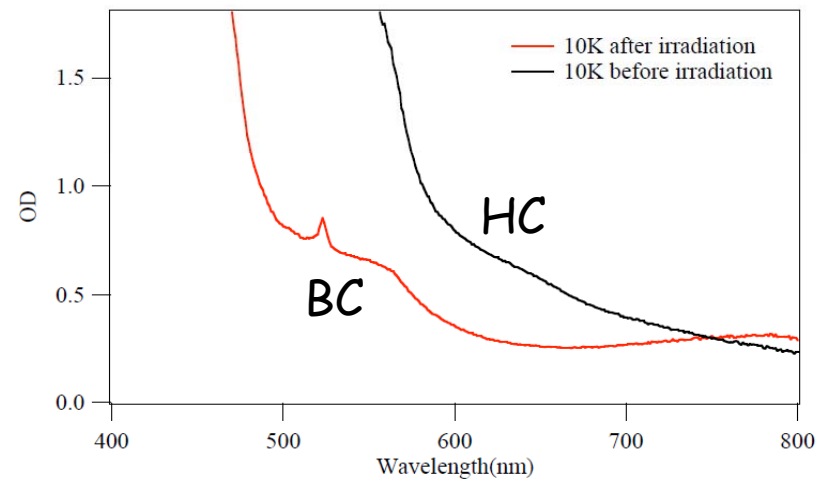
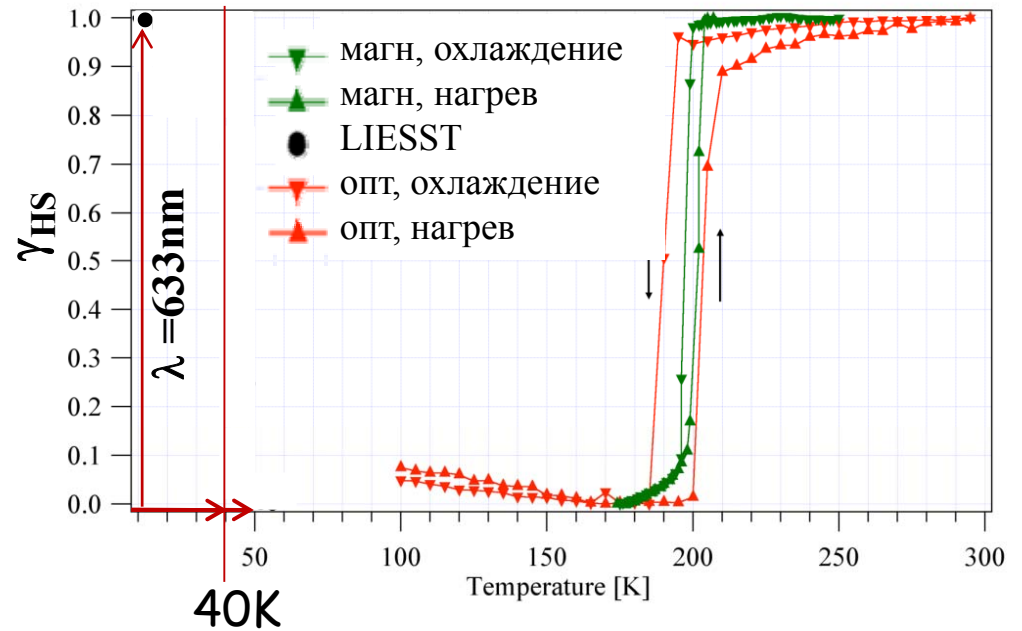


$$\gamma_{BC} = \frac{[Fe^{II}]_{BC}}{[Fe^{II}]_{общ}}$$

Облучение лазером (633 нм)  
после охлаждения до 10 К,

с последующим повышением  
температуры (0.2 К/мин)

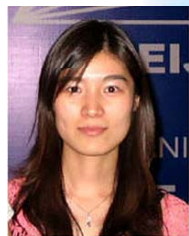
$$T_{LIESST} = 52K$$



## Заключение

- Сочетание ТТМА и 2,2'-бисимидазола создает необходимую силу поля лигандов для получения спин-кроссоверных комплексов
- Один из таких комплексов демонстрирует фотоинициированный спиновый кроссовер
- При алкилировании бисимидазола спин-кроссоверные свойства сохраняются, что позволяет использовать этот тип комплексов для синтеза многофункциональных молекулярных материалов

# Лаборатория



Кирилл Ковнир  
Lipika Ray  
Joseph Gomes  
**Jordan Hoyt**  
Lawrence Keniley  
Guocan Li  
Hoa Phan  
**Corey Thompson**  
Paul Dunk  
Jingfang Wang  
Ali Arico  
Mitchell Herring  
Raechel Irons

## Финансирование



CHE  
DMF (CAREER)

## Сотрудничество

Проф. Андрей Шевельков (МГУ)  
Проф. Алексей Менушков (МИФИ)  
Prof. William Reiff (Northeastern University)  
Dr. Ovidiu Garlea (Oak Ridge National Lab)  
Prof. Catalina Achim (Carnegie Mellon University)  
Prof. Andreas Hauser (University of Geneva)