

Н. А. АРТЮХОВА, Г. В. РОМАНЕНКО

Молекулярные магнетики,

или Кристаллы, которые дышат, прыгают и меняют цвет

Еще не так давно термин «магнитноактивные материалы» ассоциировался почти исключительно с макрообъектами вроде кусков чистого железа, никеля, кобальта или сплава из этих металлов, чей магнетизм определяется атомарным уровнем, но никак не с отдельными сложными молекулами. Тем не менее термин «молекулярные магнетики» прочно вошел в широкое употребление не только в научных кругах. Эти материалы представляют огромный интерес и для современных высоких технологий в разных областях: от фотоники, развивающейся на стыке оптики и электроники, до тераностики, создающей фармпрепараты сразу с двумя функциями – диагностической и терапевтической. Среди молекулярных магнетиков есть и такие, кристаллы которых способны, причем обратимо, менять свою форму при магнитном фазовом переходе. Необычное сочетание свойств не только делает их уникальными исследовательскими объектами, но и открывает перспективы практического использования



АРТЮХОВА Наталья Андреевна – кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории многоспиновых координационных соединений Международного томографического центра СО РАН (Новосибирск). Автор и соавтор 7 научных работ и 1 патента

Магнетизм, который в быту воспринимается как притяжение или отталкивание между телами, – фундаментальное свойство материи, известное с глубокой древности. Еще в III веке до н.э. китайцы использовали кусочки постоянных магнитов при создании первого компаса – прибора для ориентации, учитывающего земной магнетизм. Физики определяют магнетизм как особую форму взаимодействия, возникающего между движущимися электрически заряженными частицами. Сегодня устройства, основанные на электромагнитных явлениях, распространены настолько широко, что представить себе современную жизнь без них просто невозможно.

При этом с внешним магнитным полем способны так или иначе взаимодействовать не только постоянные магниты (*ферромагнетики*), но и все остальные вещества. Часть из них (а это подавляющее большинство органических и высокомолекулярных соединений) ослабляет поле (*диамагнетики*), другая – усиливает (*парамагнетики*).

Магнетизм – явление, присущее макрообъекту как фазе. Однако его природа определяется магнитными свойствами отдельных частиц, атомов или молекул. Диамагнетики имеют заполненные электронные оболочки: все электроны у них спарены, при этом их *спины* направлены в противоположные стороны и компенсируют друг друга. Следовательно, в обычных условиях такие тела не имеют собственного магнитного момента. Под действием внешнего магнитного поля электроны, которые можно представить как маленькие проводники, начинают *прецессировать* (условно говоря, менять направление оси вращения), а, как известно, любое движение электрического заряда порождает магнитное поле. Можно представить, что в неоднородном магнитном поле на диамагнетик действует сила, как бы выталкивающая его из поля, а вот на парамагнетик, напротив, – втягивающая.



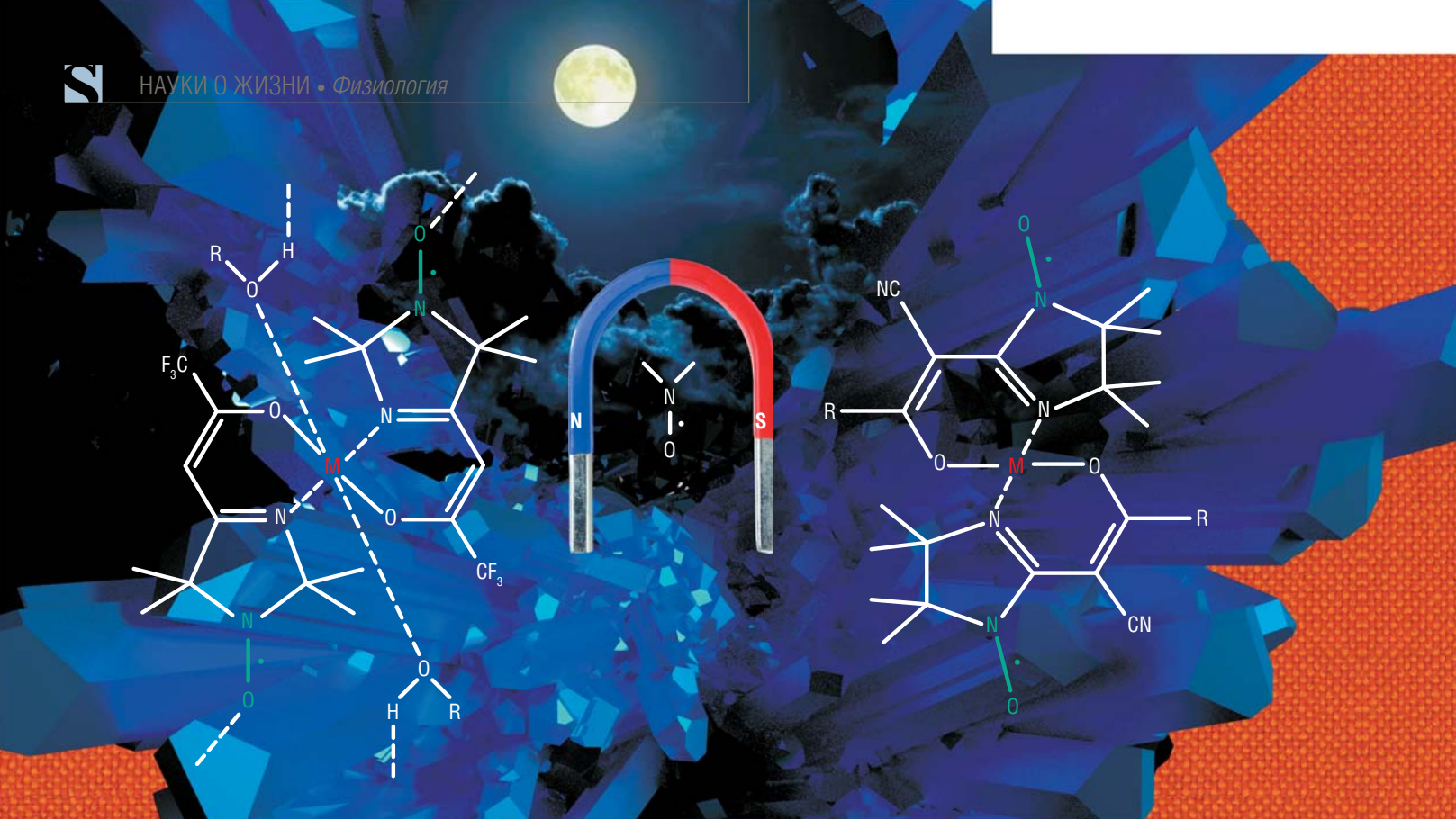
РОМАНЕНКО Галина Владиславовна – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории многоспиновых координационных соединений Международного томографического центра СО РАН (Новосибирск). Автор и соавтор 330 научных работ и 1 патента

Вверху – кристаллы, выращенные в растворе из молекулярных магнетиков, комплексов меди с нитроксильными радикалами. Такие кристаллы способны обратимо менять свои размеры и цвет в зависимости от условий

Ключевые слова: молекулярные магнетики, нитроксильные радикалы, комплексы меди (II), дышащие кристаллы.

Key words: molecular magnets, nitroxides radicals, Cu (II) complexes, breathing crystals

© Н. А. Артюхова, Г. В. Романенко, 2020



Электрон, помимо заряда, обладает и собственным моментом импульса (механическим моментом количества движения), который был назван спином, и, как следствие, собственным магнитным моментом. «Многоспиновыми» называют молекулы, у которых есть два неспаренных электрона (спина) или более. Термин «гетероспиновые» используется по отношению к координационным соединениям, в которых носителем неспаренных электронов являются как ионы металлов, так и органические лиганды – нитроксильные радикалы. У этих соединений в образовании химической связи между переходным металлом и лигандом участвуют электроны с разных энергетических подуровней. Особенности взаимодействия электронов в таких соединениях обуславливают их необычные физико-химические свойства

Нитроксильные радикалы, в отличие от «традиционных», обладают высокой стабильностью и могут существовать сколь угодно продолжительное время как индивидуальные вещества. В состав этих органических молекул входит нитроксильная группа N–O, на которой локализован неспаренный электрон, обеспечивающий их парамагнетизм, из-за чего их используют в качестве «спиновых меток». Особенность координационных соединений с нитроксильными радикалами в том, что между их парамагнитными центрами (группами N–O и ионом металла) существует сильное спин-спиновое взаимодействие. Следовательно, даже без приложения внешнего магнитного поля в веществе идет магнитное упорядочивание структуры: спины выстраиваются в пространстве определенным образом, «чувствуя» присутствие друг друга. В результате объект, созданный на основе таких молекулярных магнетиков, сохраняя диэлектрические свойства, становится магнитным, подобно металлу. По: (Резников, 2011)

Парамагнетики характеризуются наличием неспаренных электронов, поэтому их собственный магнитный момент ничем не уравновешен. Во внешнем магнитном поле спины этих «одиночек» стремятся выстроиться по направлению поля, усиливая его, хотя этот порядок и нарушается хаотическим тепловым движением. Следовательно, парамагнитная восприимчивость зависит от температуры: чем она ниже, тем выше будет намагнитченность.

Если же говорить о молекулярных магнетиках, то второе слово используется в обычном смысле, а вот первое отражает методологию подхода. В случае молекулярных магнетиков исходные отдельные молекулы (и/или ионы) должны обладать таким строением, чтобы при

образовании твердой фазы сформировать пространственную структуру, благоприятную для реализации магнитного фазового перехода, т. е. изменения магнитной подсистемы твердого тела как целого.

Другими словами, из исходных молекулярных компонентов должен сразу получиться макрообъект (к примеру, кристалл) с магнитными свойствами, не присущими отдельно взятой молекуле. В этом случае оказываются равноправно значимыми как внутримолекулярные, так и межмолекулярные взаимодействия и связи. При этом магнитный фазовый переход макрообъекта может сопровождаться изменением его структурных характеристик.

От молекулы – к кристаллу

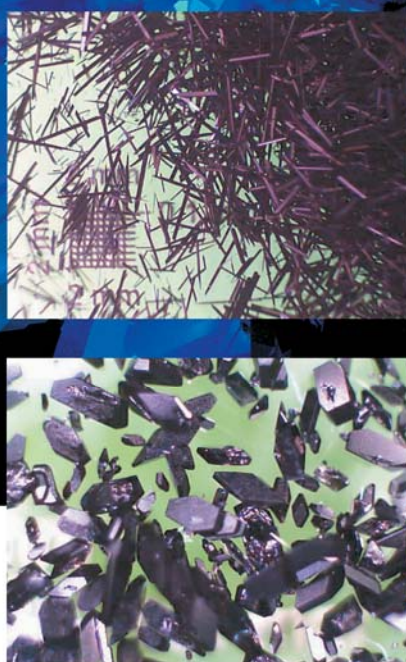
Исследования в области молекулярных магнетиков связаны в первую очередь с синтезом органических, металлоорганических или координационных соединений, твердые фазы которых образуются из отдельных, подчас достаточно сложных молекул или ионов, первоначально существовавших в растворе. Но прежде чем создать материал с нужными свойствами, необходимо проанализировать весь путь до этого продукта: просчитать, и не на один раз, какими должны быть эти молекулы; предусмотреть возможные желательные и нежелательные взаимодействия между ними; представить их упаковку в кристалле; детально изучить возможные подходы к синтезу и т. д.

На практике процесс создания новых магнитноактивных материалов начинается с синтеза уникального органического соединения, каждая молекула которого содержит неспаренный электрон (спиновую метку). Затем в результате химического связывания таких спин-меченых молекул с другими типами носителей электронов (ионами металлов) образуются гетероспиновые комплексы, в которых одновременно сосуществует несколько парамагнитных центров разной природы. При определенных условиях неспаренные электроны могут взаимодействовать друг с другом (обменное взаимодействие), что приводит к выстраиванию спинов (магнитных моментов) на молекулярном уровне.

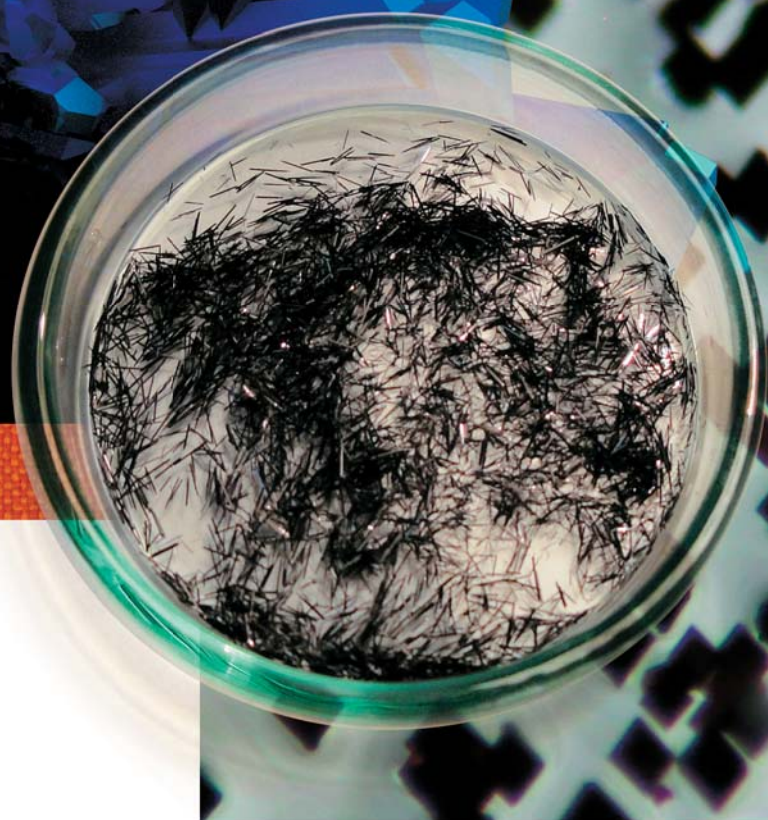
В лаборатории многоспиновых координационных соединений МТЦ СО РАН научились получать «мягкими» (без использования высоких температур и давлений) методами достаточно сложные гетероспиновые молекулы, из которых в растворе вырастают монокристаллы. Эти уникальные макрообъекты не только демонстрируют оригинальное магнитное поведение, но и способны «дышать», менять свою окраску под действием температуры или давления и даже прыгать.

Кристаллы, которые «дышат»

Создание и исследование новых гетероспиновых комплексов со спиновыми метками сопровождаются открытием их необычных свойств. Одной из таких непредсказуемых находок стали так называемые дышащие



Кристаллы комплекса $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$, демонстрирующие наряду с изменением магнитных свойств рекордные изменения объема и линейных размеров



кристаллы – это название они получили из-за сходства своего поведения с движениями (расширением-сжатием) грудной клетки при дыхании.

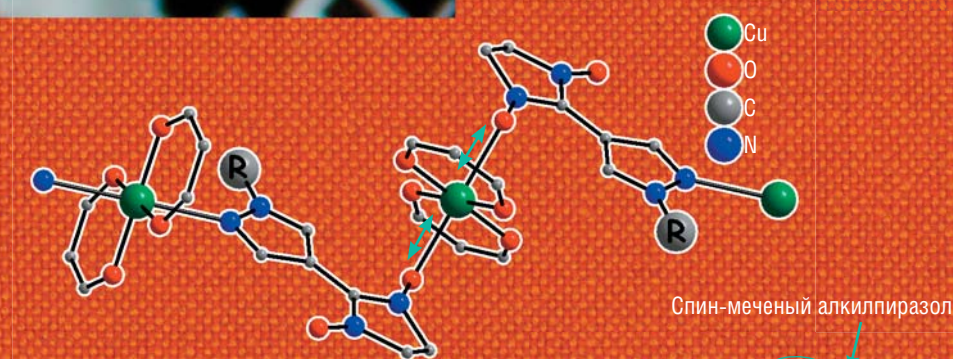
Дышащие кристаллы выращивают в растворе из комплексов меди с нитроксильными радикалами. При изменении температуры они не только меняют магнитные свойства, но и претерпевают фазовые превращения в виде ярко выраженных (до 12%) изменений объема и линейных размеров. Эти кристаллы сами по себе довольно хрупкие, но демонстрируют аномальную эластичность, не разрушаясь при многократных фазовых переходах, вызванных циклами нагревания и охлаждения. Представьте, что вы несколько раз подряд сжимаете 10-сантиметровый карандаш до 9-сантиметрового и он при этом не ломается!

Изучение изменений структуры дышащих кристаллов в температурном диапазоне 30–300 К позволило объяснить наблюдаемые аномалии в их магнитном поведении. Выяснилось, что при охлаждении-нагревании в этих гетероспиновых комплексах значительно меняется расстояние между ионами меди и нитроксильными

радикалами (в так называемом обменном кластере «металл – радикал»), в то время как для большинства обычных веществ эта величина как минимум меньше на порядок. Одновременно происходит резкое изменение величины и/или знака обменного взаимодействия между неспаренными электронами парамагнитных центров – на это указывает характер поведения эффективного магнитного момента кристалла в окрестности точек перехода.

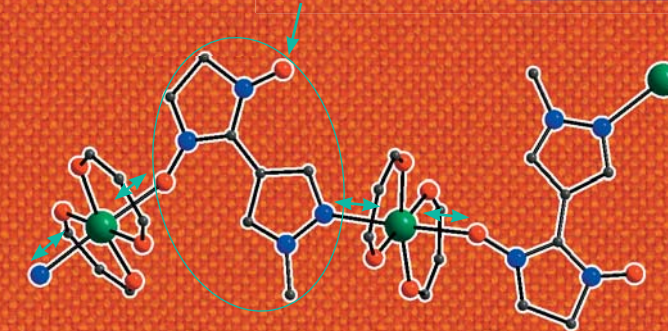
Кстати сказать, прежде считалось, что величина обменного взаимодействия в гетероспиновых системах «металл – нитроксил» не зависит от температуры. Однако именно в существенном изменении энергии взаимодействия в этом обменном кластере при разных температурных условиях и заключается суть необычного явления «дыхания» кристалла.

Эти работы показали принципиальную возможность существования систем, в которых барьер между разными энергетическими состояниями носителей неспаренных электронов может быть настолько мал, что даже незначительное изменение температуры может



Фрагменты полимерной цепи в $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$

Структурная трансформация «дышащих» кристаллов характеризуется изменением расстояний между ионами меди и спин-мечеными нитроксильными радикалами. Зеленые стрелки указывают на расстояния между носителями неспаренных электронов

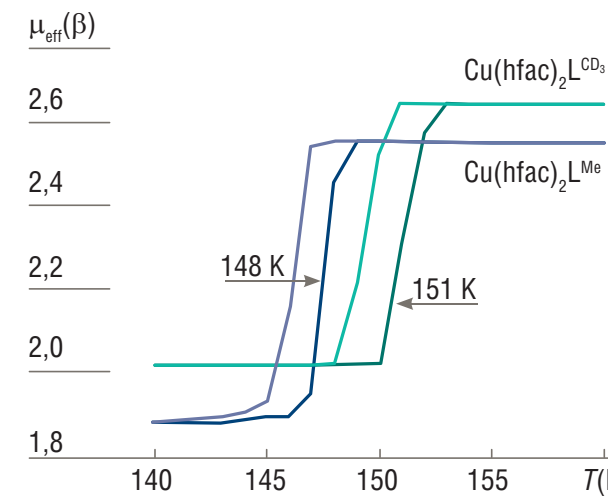


спровоцировать существенное изменение величины обменного взаимодействия.

Важно, что дизайн гетероспиновых систем подразумевает возможность влиять на магнитные свойства дышащих кристаллов путем модификации молекулярных магнетиков. Показательный пример: при изотопном замещении атомов в парамагнитном лиганде происходит изменение температуры магнитной аномалии. Так, замена всего трех атомов обычного водорода на дейтерий приводит к повышению температуры фазового перехода на три градуса. И хотя этот эффект невелик, он воспроизводимо регистрируется.

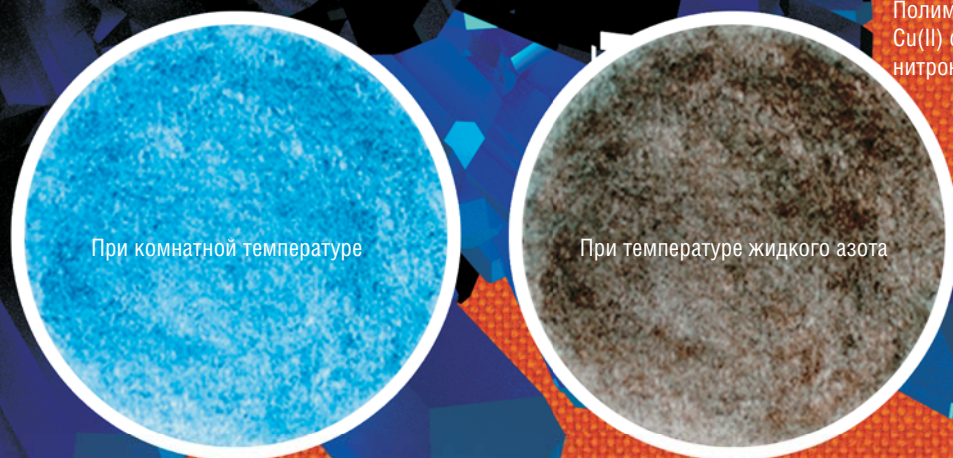
Еще одно необычное свойство дышащих кристаллов – это обратимое изменение окраски при прохождении циклов «охлаждение – нагревание». В нашей жизни при понижении температуры все вокруг обычно становится более бледным (вспомним краски лета и зимы), но у дышащих кристаллов все наоборот: их цвет с охлаждением только углубляется.

Дело в том, что при понижении температуры органические парамагнитные центры «подходят» ближе



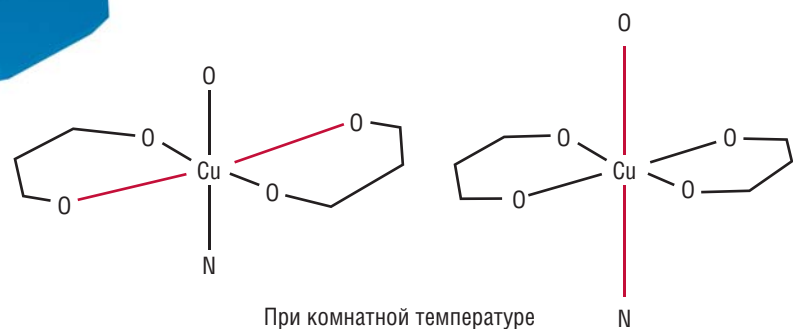
При фазовом переходе происходит резкое изменение величины и/или знака обменного взаимодействия между неспаренными электронами парамагнитных центров, о чем можно судить по характерным изменениям кривых зависимости эффективного магнитного момента от температуры в окрестности точек перехода. На графиках показаны температурные зависимости эффективного магнитного момента (μ_{eff}) для одного и того же гетероспинового комплекса с разными изотопами

Полимерно-цепочечный комплекс Cu(II) с пиразолил-замещенным нитронилнитроксидом



При комнатной температуре

При температуре жидкого азота



При комнатной температуре

N



При температуре жидкого азота (77 К, или -196 °С)

При прохождении циклов «охлаждение – нагревание» дышащие кристаллы, созданные на основе комплексов нитронилнитроксильных радикалов с Cu(II), способны обратимо менять не только форму и размер, но и цвет. Это свойство связано с изменением расстояний между органическими парамагнитными центрами этих молекулярных магнетиков и ионом металла (слева вверху). Слева внизу – «палитра» изменений окраски разных комплексов меди с нитроксильными радикалами в зависимости от температуры окружающей среды

к металлу, появляется мощная полоса переноса заряда, что сопровождается интенсивным поглощением в видимой области спектра.

Это свойство может пригодиться при создании индикаторных устройств для работы при очень низких температурах. Если, к примеру, подобными пленками, устойчивыми к действию радиации, покрыть перчатки и другие детали костюма космонавта, находящегося вне орбитальной станции, а также рабочие устройства, то человек сможет контролировать ситуацию, просто

следа за изменением окраски поверхностей. При этом очень важно, что сенсоры на дышащих кристаллах не требуют специальных источников питания.

...И прыгают

В представлении большинства людей кристаллы – это нечто стабильное, прочное и устойчивое к внешним воздействиям. Макрообъекты, созданные в МТЦ СО РАН, также имеют кристаллическую структуру,

но, как было показано выше, ведут себя довольно активно в отличие от своих «стабильных родственников». И это еще не конец...

Представьте себя на месте ученого-химика, который вырастил в колбе кристаллы, отобрал несколько штук в чашку Петри, чтобы изучить их в микроскоп, а они ... шевелятся! И списать такой эффект на головокружение нельзя: он заметен любому. Вот так в лаборатории многоспиновых координационных соединений были открыты еще одни удивительные кристаллы – прыгающие.

Такие кристаллы образует молекулярный комплекс двухвалентной меди с нитронилнитроксильным радикалом. Они способны перемещаться и даже активно прыгать под действием света или другого облучения. В обычных условиях (например, на столе) они могут самопроизвольно прыгать в течение двух-трех месяцев. Если же такие кристаллы поместить в холодильник или просто в темное прохладное место, то они перестанут двигаться, а при возвращении в обычные условия эффект восстановится спустя некоторое время.

В чем же причина такого необычного поведения? Предположительно, в полостях этих кристаллов, как в контейнерах, накапливается кислород, который отщепляется под действием света в ходе реакции дезоксигенирования, при которой нитронилнитроксильный радикал постепенно превращается в иминонитроксильный. Постепенно в этих маленьких резервуарах нарастает напряжение, и они буквально взрываются с высвобождением кислорода. «Прыжки» – это следствие резкого растрескивания кристаллов и последующего быстрого разлета образующихся осколков.

Позднее выяснилось, что такое необычное поведение кристаллов сохраняется и в том случае, если ион меди будет заменен на ион другого металла – марганца, кобальта или никеля. На основе всех этих металлов были получены молекулярные комплексы, кристаллы которых обладают практически идентичным строением и могут совершать такие же перемещения в пространстве.

Благодаря уникальному сочетанию физико-химических свойств прыгающие кристаллы можно использовать в качестве сенсоров, которые будут реагировать, к примеру, на световое излучение, так как в темноте «эффект прыжков» исчезает.

Разработка принципов получения молекулярных магнетиков и выявление природы свойственных им сопряженных магнитно-структурных изменений являются фундаментальной научной проблемой. Ученые, работающие в этой области, фактически бросают вызов природе, которая ограничивает круг природных магнитноактивных соединений небольшим количеством переходных металлов и их оксидов.

И в этом смысле исследования, проводимые в новосибирском МТЦ СО РАН, позволяют существенно расширить круг магнитных материалов.

Кроме того, поскольку дизайн молекулярных магнетиков допускает использование «мягких» синтетических подходов, типичных для органической химии и химии координационных соединений, это открывает принципиальную возможность создания новых магнитноактивных материалов с помощью технологий, альтернативных традиционным энергоемким методам.

Современная химия не стоит на месте, и любой, даже самый маленький шаг в фундаментальной науке – это не только вклад в копилку человеческих знаний, но и новые материалы с необычными свойствами, которые могут быть востребованы в самых разных областях и производствах.

Молекулярные магнетики, полученные в лаборатории многоспиновых координационных соединений МТЦ СО РАН, перспективны для использования в разнообразных электронных и магнитных устройствах, предназначенных для записи информации и магнитной визуализации. Их можно применять в защитных экранах от низкочастотных полей, в качестве контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии и в рабочих телах квантовых компьютеров.

Вероятно, что уже в недалеком будущем такие магнитноактивные материалы станут основой сенсоров и индикаторов нового поколения, способных выдерживать арктические и даже сверхнизкие космические температуры. В частности, интерес к новой российской разработке уже проявили японские специалисты: они предполагают создать на их базе чувствительные сейсмические датчики. В дальнейшем в лаборатории планируется расширить ряд соединений с необычными магнитными свойствами, в том числе претерпевающих переходы при температуре, близкой к комнатной.

Литература

Овчаренко В. И., Марюнина К. Ю., Фокин С. В. и др. Спиновые переходы в неклассических системах // Изв. АН. Сер. хим. 2004. Т. 11. С. 2304–2325.

Artukhova N. A., Romanenko G. V., Letyagin G. A. et al. Spin transition characteristics of molecular solvates of Cu(II) complexes with nitroxides: sensitivity to the packing type // Russ. Chem. Bull. 2019. V. 68. P. 732–742.

Ovcharenko V. I., Fokin S. V., Fursova E. Y. et al. «Jumping Crystals»: Oxygen-Evolving Metal-Nitroxide Complexes // Inorg. Chem. 2011. V. 50. P. 4307–4312.