

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА МОЛЕКУЛЯРНОГО ФЕРРОМАГНЕТИКА $NBu_4[MnCr(C_2O_4)_3]$ ($Bu = n-C_4H_9$)

*Л.О.Атозмян, Г.В.Шилов, Р.Н.Любовская, Е.И.Жилыева, Н.С.Ованесян,
Ю.Г.Морозов*, С.И.Пирумова, И.Г.Гусаковская.*

*Институт химической физики РАН
142432 Московская обл. Черноголовка, Россия*

**Институт структурной макрокинетики РАН
142432 Московская обл. Черноголовка, Россия*

Поступила в редакцию 11 октября 1993 г.

Рентгеноструктурным исследованием монокристалла состава $NBu_4[MnCr(C_2O_4)_3]$ установлено, что его структура является слоистой с упорядоченным распределением ионов Mn^{2+} и Cr^{3+} . Возникающая при этом ферромагнитная система по характеру обменных взаимодействий является квази-двумерной. Согласно данным ориентационной зависимости намагниченности во внешнем поле магнитные моменты Mn^{2+} и Cr^{3+} направлены вдоль оси с кристалла.

Новые магнитные материалы – молекулярные магнетики обладают необычными и малоизученными магнитными свойствами.

Большинство полученных до сих пор молекулярных магнетиков построены на основе одномерных цепочек спинов с ферро- или ферримагнитным упорядочением, связанных между собой слабым межцепочечным взаимодействием [1-3]. Недавно группой японских исследователей получено семейство новых металлокомплексных ферромагнетиков с общей формулой $NBu_4[MCr(C_2O_4)_3]$, где $M=Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$; NBu_4^+ – ион тетра(н-бутил) аммония, $C_2O_4^{2-}$ – оксалат-ион [4]. На основании результатов сравнительной оценки параметров сверхобменного взаимодействия в цепочке $M^{2+} - (O_2C_2O_2)^{2-} - Cr^{3+}$ авторы [4] предположили, что новые соединения по характеру обменных взаимодействий являются трехмерными ферромагнетиками. Для корректной проверки подобного предположения необходимо сравнить результаты структурных и магнитных измерений, выполненных на монокристаллах этих соединений (как в [4], так и во всех известных работах по молекулярным магнетикам исследования проводились на порошках).

В настоящей работе приводятся результаты рентгеноструктурного исследования монокристалла соединения $NBu_4[MnCr(C_2O_4)_3]$. Мы надеемся, что структурные исследования позволят прояснить роль большого по размерам органического катиона NBu_4 в формировании структуры и причины структурного упорядочения магнитных ионов Mn^{2+} и Cr^{3+} , необходимого для обеспечения взаимодействий с параллельной ориентацией магнитных моментов [5]. Параллельно измерены зависимости намагниченности от величины приложенного магнитного поля при различных ориентациях кристалла относительно внешнего поля.

Монокристаллы $NBu_4[MnCr(C_2O_4)_3]$ были получены путем медленной диффузии водных растворов смеси NBu_4Br с $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ и $MnCl_2$ в H -образной трубке в атмосфере аргона в течение двух недель.

На совокупности отобранных монокристаллов с характерным размером 0,3–0,5 мм была измерена зависимость $\chi_{ac}(T)$ ($\nu = 111$ Гц, $h_{max} = 10^{-5}$ Т) (рис.1).

Максимум магнитной восприимчивости при 6 К соответствует температуре перехода в ферромагнитное состояние, что согласуется с данными [4], полученными на поликристаллическом образце.

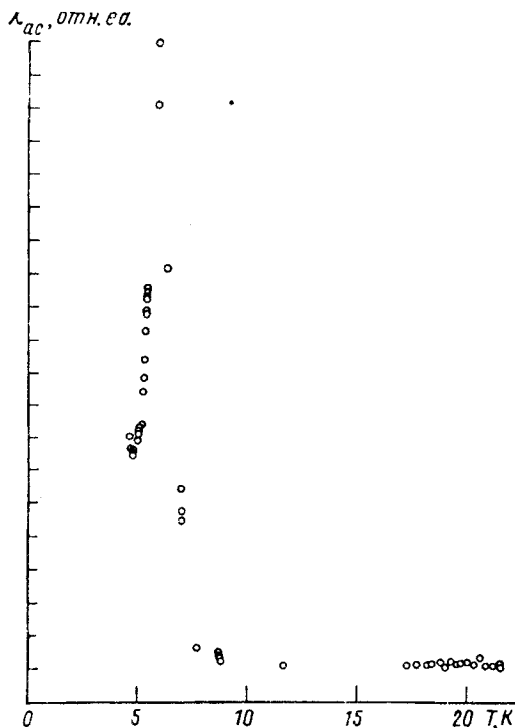


Рис.1. Зависимость магнитной динамической восприимчивости (χ_{ac}) от температуры

Рентгеноструктурное исследование проводилось на монокристалле, имеющем форму правильной усеченной пирамиды (размер стороны треугольника в основании пирамиды – 0,45 мм, высота пирамиды – 0,2 мм), на четырехкружном автоматическом дифрактометре КМ-4 с использованием монохроматизированного $M\alpha$ -излучения.

Молекулярная структура расшифрована и уточнена в пространственной группе $R\bar{3}c$ с использованием комплекса рентгеновских программ AREN. Параметры элементарной ячейки в гексагональной установке: $a = b = 9,414(5) \text{ \AA}$, $c = 53,662(6) \text{ \AA}$, $V = 4125 \text{ \AA}^3$, $d_{cal} = 1,485 \text{ г/см}^3$. В ходе эксперимента было измерено 570 независимых отражений с $I > 3\sigma$, $\sin\theta/\lambda < 0,595 \text{ \AA}^{-1}$. Атомы углерода катиона разупорядочены, уточнить их положение достаточно точно не удалось.

На рис.2 представлено объемное изображение расположения атомов в ячейке. Катион $N\text{Bu}_4^+$ для простоты представлен атомом азота и четырьмя связанными с ним атомами углерода. Ионы металлов располагаются на осях третьего порядка и находятся в искаженном октаэдрическом окружении из ионов кислорода оксалатных групп $(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$. Каждый ион одного сорта связан группами $(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$ с тремя ионами другого сорта и образует слой в виде гексагональной сетки аналогично тому, как было смоделировано в одном из вариантов структуры в [4].

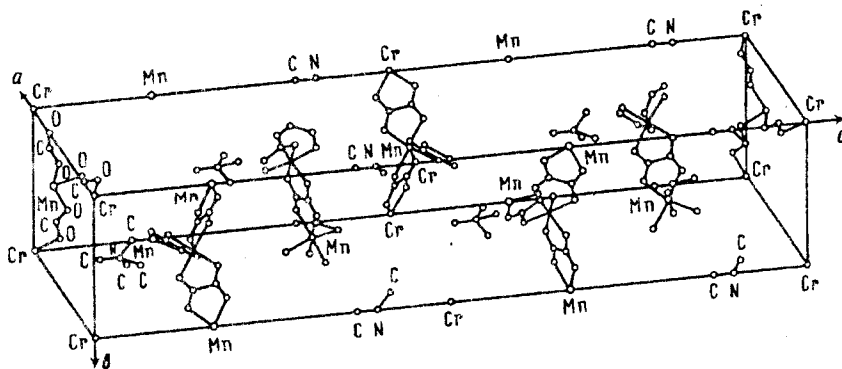


Рис.2. Объемное изображение расположения атомов в ячейке. В целях наглядности и из-за невозможности выбора лучшего ракурса на рисунке обозначены не все атомы

Атомы азота катионов NBu_4^+ также находятся на осях третьего порядка, образуя плоскость над сеткой ближайшего анионного слоя на расстоянии $3,32 \text{ \AA}$. Одна из бутильных групп, расположенных вокруг тройной оси (оси c), пронизывает пустоты соседнего слоя $[\text{MnCr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_{200}$, а три других направлены к ионам Mn^{2+} противоположного слоя, что, по всей видимости, делает позиции Mn^{2+} и Cr^{3+} неравноценными и способствует их упорядоченному расположению по кристаллу. Расстояния $\text{Cr}-\text{O}$ составляют $1,97(2)$ и $2,03(2) \text{ \AA}$, $\text{Mn}-\text{O}$ – $2,14(2)$ и $2,15(2) \text{ \AA}$. Каждый ион металла одного сорта в анионном слое имеет только одного ближайшего соседа – ион другого сорта, расположенный в слоях ниже или выше данного на расстоянии $8,95 \text{ \AA}$.

Таким образом, ввиду структурного упорядочения магнитных ионов, становится возможным ферромагнитное упорядочение спинов вследствие взаимодействия типа $\text{Mn}^{2+} - (\text{O}_2\text{C}_2\text{O}_2) - \text{Cr}^{3+}$ внутри слоя и слабого межплоскостного обмена $\text{Mn}^{2+} - \text{Cr}^{3+}$ на расстоянии $\sim 9 \text{ \AA}$. Усиление этого обмена и ожидаемое при этом увеличение T_c могло бы быть достигнуто при сближении слоев ионов металлов за счет, например, сокращения длины органического "хвоста" катиона при замене одной бутильной группы C_4H_9 на более короткие группы типа C_3H_7 или C_2H_5 . Можно заключить, что по характеру обменных взаимодействий исследованная магнитная система является квази-двумерной. Отметим, что положительный знак прямого или косвенного обмена в паре $d^5 - d^3$ предсказывается полуэмпирическими правилами Гуденафа–Канамори [5] и согласуется с экспериментальными данными [6].

Измерения зависимости намагниченности от величины внешнего магнитного поля $M(H)$ на идентичном монокристалле были выполнены при $4,5 \text{ K}$ на вибрационном магнитометре PARC M4500 при двух ориентациях внешнего поля: вдоль оси c кристалла и перпендикулярно ей. Как оказалось, при ориентации $H \parallel c$ насыщение достигается уже в полях $\sim 0,05 \text{ Тл}$, тогда как при $H \perp c$ в поле $H = 1 \text{ Тл}$ кривая $M(H)$ еще далека от насыщения. По данным [5], в поликристаллическом образце поля насыщения $\sim 3 \text{ Тл}$. Вероятнее всего, что магнитные моменты Mn и Cr выстроены вдоль оси c кристалла (изинговский ферромагнетик), однако такой вывод нуждается в дополнительной проверке.

Авторы благодарят академика А.Л.Бучаченко, инициировавшего настоящее исследование.

-
1. J.S.Miller, A.T.Epstein, and V.M.Reif, *Chem. Rev.* **98**, 201 (1988).
 2. O.Kahn, Y.Pei, M.Verdaguer et al. *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 782 (1988).
 3. A.Caneschi, D.Gatteschi, J.P.Renard et al., *Inorg. Chem.* **28**, 1976 (1989).
 4. H.Tamaki, Z.J.Zhorg, N.Matsumoto et al., *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 6974 (1992).
 5. J.B.Joodenough, *Magnetism and the Chemical Bond*, 1963 (New York: Interscience) p.170; I.Kanamori, *J. Phys. Chem. Solids.* **10**, 87 (1959).
 6. Н.С.Ованесян, В.А.Грухтанов, *Письма в ЖЭТФ* **17**, 98 (1973); A.S.Moskvin, N.S.Ovanesyan, and V.A.Trukhtanov, *Hyperfine Interactions* **1**, 265 (1975).