

УДК 538.915+544.171.6+544.178

ЭЛЕКТРОННОЕ И АТОМНОЕ СТРОЕНИЕ ПОЛИМЕРНОГО НАНОКЛАСТЕРНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО МАГНЕТИКА $Mn_{12}O_{12}(OAc)_{16}(H_2O)_4$

Максимова А.В., Козинкин А.В., Власенко В.Г.

*Южный федеральный университет, Научно-исследовательский институт физики,
Ростов-на-Дону, e-mail: anyuto4ka2006@rambler.ru*

Настоящая статья посвящена исследованию локального атомного и электронного строения молекулярного магнетика $Mn_{12}O_{12}(OAc)_{16}(H_2O)_4$ и синтезированного на его основе нанокompозитного материала $[Mn_{12}O_{12}] + PE$ (PE – полиэтилен) методами рентгеновской спектроскопии поглощения и рентгеновской эмиссионной спектроскопии. Из анализа EXAFS Mn K-краев поглощения показано, что основные особенности локального атомного строения (радиусы и состав координационных сфер, соответствующие координационные числа) исходного молекулярного кристалла в нанокompозитном материале $[Mn_{12}O_{12}] + PE$ сохраняются. Получены рентгеновские эмиссионные Mn K β , β' -спектры, из анализа интегральных интенсивностей которых проведена оценка среднего числа неспаренных 3d- электронов, локализованных на атомах Mn в этих соединениях. Число неспаренных 3d-электронов составило 5 e⁻ в молекулярном комплексе $Mn_{12}O_{12}(OAc)_{16}(H_2O)_4$ и 4,8 e⁻ в нанокompозитном материале.

Ключевые слова: молекулярный магнетик, наночастицы, рентгеновские спектры, электронное строение, локальное атомное строение

ELECTRONIC AND ATOMIC STRUCTURE NANOCUSTER POLYMER MATERIAL BASED MOLECULAR MAGNETS $Mn_{12}O_{12}(OAc)_{16}(H_2O)_4$

Maksimova A.V., Kozinkin A.V., Vlasenko V.G.

*Southern Federal University, Physics Research Institute,
Rostov-on-Don, e-mail: anyuto4ka2006@rambler.ru*

The paper is devoted to the study of local atomic and electronic structures of molecular magnetic $Mn_{12}O_{12}(OAc)_{16}(H_2O)_4$ and derived from it nanocomposite material $[Mn_{12}O_{12}] + PE$ (PE- polyethylene) by X-ray absorption spectroscopy and X-ray emission spectroscopy. The analysis of Mn K-edge absorption spectra showed, that the main parameters of the local atomic structure (radii, composition of coordination shells and corresponding coordination numbers) of the initial molecular crystal preserve in the nanocomposite material $[Mn_{12}O_{12}] + PE$. The average number of uncoupled 3d-electrons, localized on the Mn atoms, has been estimated basing on integral intensities of x-ray emission spectra to be 5 e⁻ for molecular complex $Mn_{12}O_{12}(OAc)_{16}(H_2O)_4$ and 4,8 e⁻ for nanocomposite material.

Keywords: single molecule magnets, nanoparticles, X-ray emission spectra, electronic structure, local atomic structure

Молекулярные магнетики (Single-Molecule Magnets, SMMs), к которым относятся и полиядерный комплекс марганца состава $[Mn_{12}O_{12}(OAc)_{16}(H_2O)_4]$, активно исследуются в последнее время различными теоретическими и экспериментальными методами. Основные данные о взаимосвязи структуры и магнитных свойств таких объектов представлены в монографиях [7, 11]. Синтез, структура и магнитные свойства SMMs $[Mn_{12}O_{12}(OAc)_{16}(H_2O)_4]$, в котором восемь ионов Mn находятся в состоянии окисления +3 (спин $S = 2$) и четыре находятся в состоянии +4 ($S = 3/2$), впервые представлены в [8]. За прошедшие 35 лет опубликовано более сотни научных работ, уточняющих и детализирующих структурные и магнитные свойства этого молекулярного магнетика. Такие материалы, проявляющие магнитный гистерезис в отсутствие магнитного порядка, являются новыми перспективными системами для фундаментальной науки и возможных практических применений, но температура, при которой магнитная память существует,

остается еще довольно низкой. Тем не менее двенадцатионный кластер марганца является наиболее доступным, универсальным и эффективным SMMs на сегодняшний день, на основе которого и его аналогов продолжается поиск новых композитных магнитных материалов [1, 5, 10], в том числе с целью увеличения температуры, сохраняющей магнитную память. Возможные перспективы в области молекулярного наноманетизма также рассмотрены в этих и других работах [1, 5, 7, 8, 11].

В настоящей работе впервые проведено исследование электронного и атомного строения нанокластерного полимерного материала на основе ацетатного двенадцати-ядерного комплекса $Mn_{12}O_{12}(OAc)_{16}(H_2O)_4$, внедренного в полиэтиленовую матрицу, далее $[Mn_{12}O_{12}] + PE$. Основная задача данной работы – исследовать электронное, атомное строение нанокompозитного материала $[Mn_{12}O_{12}] + PE$ и установить возможные структурные изменения кластеров марганца $Mn_{12}O_{12}$ в наноматериале по

сравнению с соответствующими молекулярными кристаллами. Для решения этой задачи использовались методы рентгеновской спектроскопии поглощения (анализ EXAFS – дальней тонкой структуры спектров поглощения) и рентгеновской эмиссионной спектроскопии.

Материалы и методы исследования

Рентгеновские Mn *K*-края поглощения молекулярного кристалла $Mn_{12}O_{12}(OAc)_{16}(H_2O)_4$ и нанокompозитного материала $[Mn_{12}O_{12}] + PE$ были получены на лабораторном EXAFS-спектрометре на базе рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М с фокусирующим кварцевым кристалл-монохроматором (1340) [4].

Полученные рентгеновские спектры поглощения обрабатывали путем стандартных процедур выделения фона, нормирования на величину скачка *K*-края и выделения атомного поглощения μ_0 [8], после чего проводили Фурье-преобразование полученных EXAFS (χ)-спектров в интервале волновых векторов фотоэлектронов *k* от 2,5 до 12 Å⁻¹ с весовой функцией k^3 . Полученные модули Фурье-трансформант (МФТ) χ -спектров с точностью до фазового сдвига соответствовали радиальной функции распределения атомов вокруг поглощающего атома металла. Пороговую энергию ионизации (E_0) выбирали по значению максимума первой производной *K*-края и в дальнейшем варьировали при подгонке.

Точные значения параметров ближайшего окружения атомов марганца в соединениях определяли путем нелинейной подгонки параметров соответствующих координационных сфер (КС) при сопоставлении рассчитанного EXAFS-сигнала и выделенного из полного EXAFS-спектра методом Фурье-фильтрации. Указанную нелинейную подгонку производили с использованием пакета программ IFFEFIT [9]. Необходимые для построения модельного спектра фазы и амплитуды рассеяния фотоэлектронной волны рассчитывали по программе FEFF7 [12]. В качестве модельных соединений были взяты структурно охарактеризованные оксиды марганца и молекулярного кристалла $Mn_{12}O_{12}(OAc)_{16}(H_2O)_4$ [6].

Число параметров, варьируемых при многомерной подгонке, во всех случаях не превышало числа независимых параметров N_{ind} , которое можно достоверно определить из данного EXAFS-спектра в заданных интервалах Δk и Δr , которое определяется по формуле

$$N_{ind} = (2\Delta r\Delta k/p) + 1, \quad (1)$$

где Δk – анализируемая область EXAFS-спектра в пространстве волновых векторов фотоэлектрона; Δr – область *R*-пространства, в которой проводится Фурье-фильтрация.

В процессе подгонки минимизировалась функция

$$\chi^2 = \frac{N_{ind}}{N_{pts} \epsilon^2} \sum_{i=1}^{N_{pts}} \left\{ [Re(\tilde{\chi}_{data}(R_i) - \tilde{\chi}_{th}(R_i))]^2 + [Im(\tilde{\chi}_{data}(R_i) - \tilde{\chi}_{th}(R_i))]^2 \right\}, \quad (2)$$

где N_{pts} – количество точек в подгоняемой области. Абсолютное значение среднеквадратичного отклонения между модельным и экспериментальным спектрами определялось \mathfrak{R} -фактором, который рассчитывался по формуле

$$\mathfrak{R} = \sum_{i=1}^{N_{pts}} \frac{[Re(\chi_{data}(R_i) - \chi_{th}(R_i))]^2 + [Im(\chi_{data}(R_i) - \chi_{th}(R_i))]^2}{[Re(\chi_{data}(R_i))]^2 + [Im(\chi_{data}(R_i))]^2}. \quad (3)$$

Рентгеновские эмиссионные Mn *K* β , β' -спектры получены на аппаратуре и по методике, подробно изложенной в [2]. Для возбуждения флуоресценции атомов марганца в исследуемых соединениях применялась рентгеновская трубка БХВ 7-Cu в режиме 40 кВ и 60 мА. Рентгеновские эмиссионные спектры были получены в первом порядке отражения от плоскости (1340) кварцевого кристалла-анализатора и зарегистрированы на рентгеновскую пленку Agfa.

Результаты исследования и их обсуждение

Локальное атомное строение в полиядерном комплексе $Mn_{12}O_{12}(OAc)_{16}(H_2O)_4$ и нанокompозитном материале $[Mn_{12}O_{12}] + PE$ установлено из анализа EXAFS Mn *K*-краев поглощения этих соединений. На рис. 1 приведены МФТ Mn *K*-краев поглощения рассчитанной и экспериментальной EXAFS-функций $s(k)$ комплекса $Mn_{12}O_{12}(OAc)_{16}(H_2O)_4$ и наноматериала $[Mn_{12}O_{12}] + PE$.

Как видно из рис. 1, МФТ для наноматериала и комплекса близки и содержат два основных пика примерно одинаковой амплитуды при $r = 1,44, 1,50 \text{ \AA}$ и $r = 2,33, 2,43 \text{ \AA}$, соответственно, которые являются проявлением ближайших КС, состоящих из атомов кислорода ацетатных лигандов и атомов Mn полиядерного ядра. Пики МФТ при больших *r* соответствуют последующим КС. Исходя из модели двенадцати-ядерного комплекса Mn [6] установлено, что первый основной максимум МФТ комплекса $Mn_{12}O_{12}(OAc)_{16}(H_2O)_4$ соответствует проявлению КС, состоящей из шести атомов кислорода со средним значением $R = 1,90 \text{ \AA}$ (табл. 1). Широкое варьирование длин связей Mn...O от $R = 1,82 \text{ \AA}$ до $R = 1,97 \text{ \AA}$, как это видно из кристаллографических данных для молекулярного кристалла, приводит к значительному увеличению фактора Дебая – Валлера σ^2 для этой КС в комплексе Mn. Для первой КС $[Mn_{12}O_{12}] + PE$ установлено уменьшение ее радиуса до $1,86 \text{ \AA}$ и значения координационного числа (КЧ) до 5,2. Это может указывать, что при вхождении полиядерных комплексов в полиэлектролитную матрицу часть внешних ионов марганца кластера взаимодействуют напрямую с полимером.

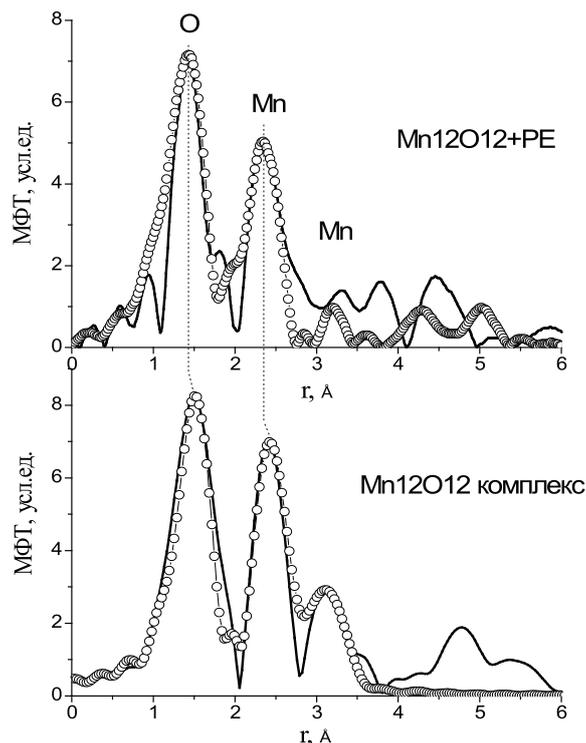


Рис. 1. МФТ EXAFS Mn K-краев поглощения комплекса $Mn_{12}O_{12}(OAc)_{16}(H_2O)_4$ и наноматериала $[Mn_{12}O_{12}] + PE$ (эксперимент – сплошная линия, теория – кружки)

Таблица 1

Структурные характеристики, полученные из многосферной подгонки EXAFS Mn K-края комплекса $Mn_{12}O_{12}(OAc)_{16}(H_2O)_4$ и нанокompозита $[Mn_{12}O_{12}] + PE$

Соединение	$R, \text{Å}$	N	$\sigma^2, \text{Å}$	КС	$\mathfrak{R}, \%$
Комплекс $Mn_{12}O_{12}$	(1,825–1,978)	(6)	–	–	3,0
	1,90	6	0,010	O	
	(2,631, 2,757, 2,919, 3,063)	(4)	–	–	
	2,84	4	0,005	Mn	
	(3,448, 3,453)	(2)	–	–	
	3,43	2	0,007	Mn	
$[Mn_{12}O_{12}] + PE$	1,86	5,2	0,003	O/C	2,0
	2,75	2,8	0,007	Mn	
	3,52	0,6	0,009	Mn	

Примечание. R – межатомные расстояния, N – координационное число, σ^2 – фактор Дебая – Валлера, \mathfrak{R} – функция невязки (форм. (3)), в скобках приведены значения, полученные из рентгеновской дифракции [6].

Второй и третий максимумы обоих МФТ соответствуют проявлению КС, соответствующих Mn...Mn расстояниям, значения которых приведены в табл. 1. Как видно из рис. 1 и данных табл. 1, локальное атомное окружение ионов Mn в наноматериале $[Mn_{12}O_{12}] + PE$ близко к таковому в исходном комплексе $Mn_{12}O_{12}(OAc)_{16}(H_2O)_4$ с учетом влияния полимера-полиэтилена.

Энергетическое положение Mn K-краев образцов комплекса $Mn_{12}O_{12}(OAc)_{16}(H_2O)_4$ и нанокompозита $[Mn_{12}O_{12}] + PE$ практически одинаково и поэтому следует считать, что ион Mn

в исследуемых наночастицах имеет среднюю степень окисления близкую к степени окисления ионов марганца в исходном комплексе.

По рентгеновским эмиссионным Mn $K\beta_1\beta'$ -спектрам проведена оценка числа неспаренных 3d-электронов, локализованных на атомах марганца в исходном комплексе и композитном наноматериале на его основе.

Как показано на рис. 2, рентгеновские эмиссионные Mn $K\beta_1\beta'$ -спектры $Mn_{12}O_{12}(OAc)_{16}(H_2O)_4$, композитного наноматериала $[Mn_{12}O_{12}] + PE$ и MnO, состоят из двух компонент $K\beta_1'$ и $K\beta_1$.

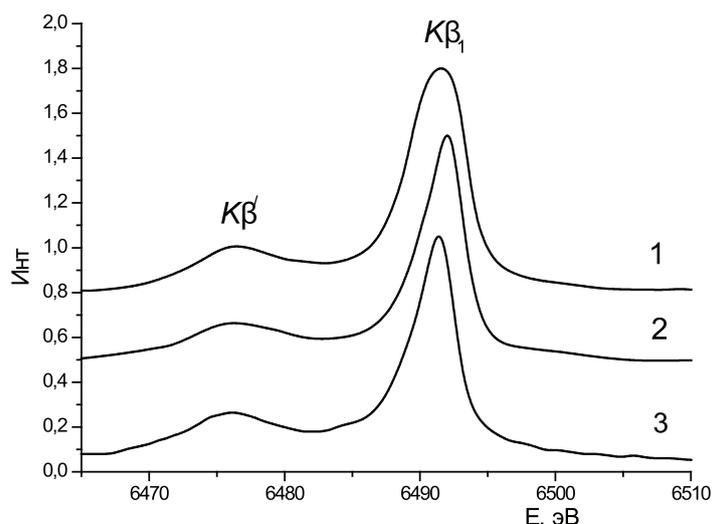


Рис. 2. Рентгеновские эмиссионные Mn Kβ, β'-спектры:

1 – комплекса $Mn_{12}O_{12}(OAc)_{16}(H_2O)_4$;
 2 – композитного наноматериала $[Mn_{12}O_{12}] + PE$; 3 – оксида MnO

Таблица 2

Характеристики Mn Kβ₁β'-спектров $Mn_{12}O_{12}(OAc)_{16}(H_2O)_4$,
 и композитного наноматериала $[Mn_{12}O_{12}] + PE$ и оксидов MnO, Mn₂O₃

Соединение	E_m , эВ	Асимметрия Kβ ₁	Отношение IKβ'/IKβ ₁ (%)	n_e, e^-
$Mn_{12}O_{12}(OAc)_{16}(H_2O)_4$	6491,5	1,4	29	5
$[Mn_{12}O_{12}] + PE$	6491,9	1,6	27	4,8
MnO	6491,6	1,6	29	5
Mn ₂ O ₃	6491,2	1,5	20	4

Примечание. E_m – энергия максимума Kβ₁-спектра, асимметрия Kβ₁-спектра, отношение IKβ'/IKβ₁ (%), n_e – число неспаренных 3d-электронов, локализованных на атомах Mn.

Длинноволновый компонент Kβ', отстоящий от основной Kβ₁ линии на 8–15 эВ, имеет мультиплетную природу, связанную с многоэлектронными переходами, и интенсивность Kβ'-компоненты зависит от числа неспаренных 3d-электронов, локализованных на атоме металла. В табл. 2 приведены основные характеристики Mn Kβ₁β'-спектров исследованных образцов – комплекса $Mn_{12}O_{12}(OAc)_{16}(H_2O)_4$, композитного наноматериала $[Mn_{12}O_{12}] + PE$ и стандартных соединений MnO и Mn₂O₃.

Отношение IKβ'/IKβ₁ позволяет оценить число неспаренных 3d-электронов, локализованных на атомах Mn. Как видно из табл. 2, для комплекса $Mn_{12}O_{12}(OAc)_{16}(H_2O)_4$ средняя величина $n_e \approx 5$, так же, как и для MnO. Немного отличается образец наноматериала $[Mn_{12}O_{12}] + PE$, для которого $n_e \approx 4,8$. Последнее хорошо согласуется с нашими выводами о том, что атомное и электронное строение наноматериала

$[Mn_{12}O_{12}] + PE$ близко к таковому в комплексе $Mn_{12}O_{12}(OAc)_{16}(H_2O)_4$ с учетом влияния полимера-полиэтилена, приводящего к уменьшению зарядовых и спиновых характеристик атомов марганца, взаимодействующих с полиэтиленовой матрицей.

Заключение

Методами рентгеновской спектроскопии поглощения и рентгеновской эмиссионной спектроскопии исследовано локальное атомное и электронное строение молекулярного магнетика $Mn_{12}O_{12}(OAc)_{16}(H_2O)_4$ и синтезированного на его основе нанокompозитного материала $[Mn_{12}O_{12}] + PE$. Показано, что основные особенности атомного и электронного строения исходного молекулярного кристалла в наноматериале сохраняются. Установлено влияние полимерной матрицы на особенности атомного строения исходного комплекса, а также проведена

оценка числа неспаренных 3d-электронов, локализованных на атомах Mn в комплексе и наноматериале.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ, в рамках базовой части внутреннего гранта ЮФУ № 213.01-2014/011-ВГ.

Список литературы

1. Ерёмко И.Л. Химическое конструирование наноразмерных высокоспиновых молекул // Российские нанотехнологии. – 2008. – Т. 3, № 1–2. – С. 6–25.
2. Козинкин А.В., Север О.В., Губин С.П., Шуваев А.Т., Дубовцев И.А. Кластеры в полимерной матрице. Исследование состава и строения железосодержащих кластеров во фторопластовой матрице // Неорг. материалы. – 1994. – Т. 30. – № 5. – С. 678–684.
3. Кочубей Д.И., Бабанов Ю.А., Замараев К.И. и др. Рентгеноспектральный метод изучения структуры аморфных тел: EXAFS-спектроскопия. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд., 1988. – 306 с.
4. Шуваев А.Т., Хельмер Б.Ю., Любезнова Т.А. Лабораторный EXAFS-спектрометр // Приборы и техн. экп. – 1988. – № 3. – С. 234.
5. Cornia A., Costantino A.F., Zobbi L., Caneschi A., Gatteschi D., Mannini M., Sessoli R. Preparation of Novel Materials Using SMMs (In: Struct. Bond. Vol. 122). – Springer Verlag, Berlin, 2006. – P. 133–162.
6. Farrell A.R., Coome J.A., Probert M.R., Goeta A.E., Howard J.A.K., Lemee-Cailleau M.-H., Parsons S., Murrie M., Cryst. Eng. Comm. – 2013. – Vol. 15. – P. 3423.
7. Gatteschi D., Sessoli R., Villain J. Molecular Nanomagnets. – Oxford University Press, Oxford, UK, 2006. – 395 p.
8. Lis T., Acta Cryst. – 1980. – B 36. – P. 2042–2046.
9. Newville M., J. Synchrotron Rad. – 2001. – № 8. – P. 96–100.
10. Sessoli R., Inorg. Chim. Acta. – 2008. – Vol. 361. – № 12–13. – P. 3356–3364.
11. Willet R.D., Gatteschi D., Kahn O. Magneto-structural correlations in exchange coupled systems. Reidel Publ., Dordrecht, 1983. 616 p.

12. Zabinski S.I., Rehr J.J., Ankudinov A., Alber R.C. Phys. Rev. – 1995. – B52. – P. 2995–3009.

References

1. Erjomenko I.L. Himicheskoe konstruirovanie nano-razmerykh vysokospinovykh molekul // Rossijskie nanotehnologii. 2008. T. 3, no. 1–2. pp. 6–25.
2. Kozinkin A.V., Sever O.V., Gubin S.P., Shuvaev A.T., Dubovcev I.A. Klasteri v polimernoj matrice. Issledovanie sostava i stroenija zhelezosoderzhashhih klasterov vo ftoroplastovoj matrice // Neorg. materialy. 1994. T. 30. no. 5. pp. 678–684.
3. Kochubej D.I., Babanov Ju.A., Zamaraev K.I. i dr. Rentgenospektralnyj metod izuchenija struktury amorfnyh tel: EXAFS-spektroskopija. Novosibirsk: Nauka. Sib. otd., 1988. 306 p.
4. Shuvaev A.T., Helmer B.Ju., Ljubeznova T.A. Laboratornyj EXAFS-spektrometr // Pribory i tehn. jeksp. 1988. no. 3. pp. 234.
5. Cornia A., Costantino A.F., Zobbi L., Caneschi A., Gatteschi D., Mannini M., Sessoli R. Preparation of Novel Materials Using SMMs (In: Struct. Bond. Vol. 122). Springer Verlag, Berlin, 2006. pp. 133–162.
6. Farrell A.R., Coome J.A., Probert M.R., Goeta A.E., Howard J.A.K., Lemee-Cailleau M.-H., Parsons S., Murrie M., Cryst. Eng. Comm. 2013. Vol. 15. pp. 3423.
7. Gatteschi D., Sessoli R., Villain J. Molecular Nanomagnets. Oxford University Press, Oxford, UK, 2006. 395 p.
8. Lis T., Acta Cryst. 1980. B 36. pp. 2042–2046.
9. Newville M., J. Synchrotron Rad. 2001. no. 8. pp. 96–100.
10. Sessoli R., Inorg. Chim. Acta. 2008. Vol. 361. no. 12–13. pp. 3356–3364.
11. Willet R.D., Gatteschi D., Kahn O. Magneto-structural correlations in exchange coupled systems. Reidel Publ., Dordrecht, 1983. 616 p.
12. Zabinski S.I., Rehr J.J., Ankudinov A., Alber R.C. Phys. Rev. 1995. B52. pp. 2995–3009.