

УДК 541.49'67 + 547.1'13+546.72'74

**Р.О. Кочканян<sup>1</sup>, М.М. Нечитайлов<sup>1</sup>, В.В. Чабаненко<sup>2</sup>, С.В. Васильев<sup>2</sup>,  
А.Н. Заритовский<sup>1</sup>**<sup>1</sup>*Институт физико–органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины,  
83114, Украина, Донецк, ул. Р. Люксембург 70; e-mail: mm\_nech@mail.ru*<sup>2</sup>*Донецкий физико–технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины,  
83114, Украина, Донецк, ул. Р. Люксембург 72; e-mail: vikchabanenko@gmail.com***МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СВЕРХСТРУКТУРНЫХ  
КООРДИНАЦИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ ФУЛЛЕРЕНА C<sub>60</sub>  
С АТОМАМИ ЖЕЛЕЗА И НИКЕЛЯ***Получена 4 ноября 2010 года**Опубликована 7 декабря 2010 года*

02.00.04 – Физическая химия

Исследованы температурные и полевые зависимости намагниченности экзодральных Fe,Ni–содержащих металлофуллеренов. Магнитные свойства соединений обусловлены наличием неспаренных электронов, возникающих при совместной координации атомов Fe и Ni с пентагональными гранями фуллереновых полиэдров. Величина магнитного момента зависит от соотношения и содержания металлов в комплексе. Рассчитанные исходя из состава магнитные моменты формульных единиц находятся в соответствии с экспериментальными, что подтверждает предложенное ранее строение металлофуллеренов.

Ключевые слова: магнитные свойства, связь между структурой и магнитными свойствами, фуллерены, металлофуллерены, π–комплексы железа и никеля, металлоорганические соединения, координационные соединения.

**ВВЕДЕНИЕ**

Металлофуллерены – новейший класс металлоуглеродных соединений, сочетание нанотехнологии с органической и неорганической химией. Благодаря ряду полезных и в чем–то уникальных свойств, например, наличию кругового вращения атомов металлов внутри углеродного каркаса фуллерена, сверхпроводимости, парамагнетизму, способности провести радиоизотопную метку через биомембрану, металлофуллерены привлекают внимание ученых самых разных специальностей. Основной фактор, сдерживающий масштабность исследований и их внедрение – доступность

веществ, которая лимитируется возможностями методов синтеза металлофуллеренов.

Магнитные свойства  $\pi$ -комплексов фуллерена с переходными металлами практически не изучены вследствие малой доступности образцов, обусловленной сложностью их синтеза [1]. Для металлофуллереновых материалов, полученных допированием органических производных фуллерена кобальтоценом, зафиксировано ферромагнитное поведение с  $T_C \sim 15$  К и величиной удельного магнитного момента  $0,045 \mu_B/\text{f.u.}$  при  $H = 30$  кЭ и температуре ниже  $18,5$  К [2]. Авторы также отмечают, что магнитное поведение образцов сильно зависит от условий их получения, а температура Кюри при хранении образцов постепенно снижается.

Для более доступных эндоэдральных металлофуллеренов магнитные свойства изучены лишь для некоторых монометаллических соединений, т.е. содержащих одиночный атом металла внутри фуллерена [3]. Для порошков  $\text{La}@C_{82}$  и  $\text{Gd}@C_{82}$  установлено, что удельная намагниченность убывает в соответствии с функцией Бриллюэна [4, 5]. Образец  $\text{La}@C_{82}$  проявлял температурную зависимость согласно закону Кюри–Вейса лишь при низкой температуре (до 40 К). Наблюдаемый эффективный магнитный момент на молекулу  $\text{La}@C_{82}$  составлял  $0,38 \mu_B$ , что соответствует  $0,22$  спина электрона и совершенно отличается от значения  $1,0$ , ожидаемого для  $\text{La}@C_{82}$  при  $S = 1/2$ . Аналогичные данные получены также для  $\text{Gd}@C_{82}$ ,  $\text{Eu}@C_{74}$  и  $\text{Eu}@C_{82}$  [3]. Образец  $\text{Y}@C_{82}$  демонстрировал электронно–локализованное поведение при температурах около 200 и 90 К, но с различными кривыми Кюри–Вейса. При низкой температуре (90 К) кривая Кюри–Вейса соответствовала  $0,294$  электрона на фуллерен, что подобно для  $\text{La}@C_{82}$  ( $0,22 \bar{e}$ ), с малой константой Кюри, и  $1,01$  электрона при 200 К с экстремально большой константой Кюри. Магнитная восприимчивость при нагревании до 200 К практически не зависела от температуры [3].

Есть данные [6], что фуллерен  $C_{60}$  после обработки давлением 9 ГПа при температуре 800 К приобретает ферромагнитные свойства, и при температуре 10 К в магнитном поле 3 кЭ величина намагниченности составляет 0,045 э.м.е./г.

Настоящая работа посвящена изучению магнитных свойств Fe,Ni-содержащих металлофуллеренов следующего состава:  $C_{60}H_{32}Cl_{1,25}Fe_{0,4}Ni_{0,4}O_{13,7}$  (V);  $C_{60}H_{16}Cl_{1,9}Fe_{4,5}Ni_{3,1}O_{13}$  (VI);  $C_{60}H_{32}Fe_{0,14}Ni_{0,7}O_{14,5}$  (VII);  $C_{60}H_{20}Cl_{2,5}Fe_{0,66}Ni_{4,9}O_8$  (VIII);  $C_{60}H_{22}Cl_{3,07}Fe_{4,51}Ni_{7,27}O_{18,4}$  (IX), и является продолжением статьи «Синтез, строение и свойства сверхструктурных координационных комплексов фуллерена  $C_{60}$  с атомами железа и никеля», из которой мы перенесли нумерацию соединений (V–IX) [7].

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Изучение магнитных свойств проводили с помощью стандартного вибрационного магнитометра Фонера (Foner), объединенного с магнитной системой медных катушек, создающей магнитное поле величиной до 16 кЭ. Величина напряженности внешнего магнитного поля контролировалась калибруемым датчиком Холла, относительная погрешность не превышала 0,1 %. Намагниченность предварительно взвешенных образцов измерялась с относительной погрешностью 0,01 %. Образец продувался газообразным гелием. Система стабилизации его температуры обеспечивала диапазон 4,2 – 290 К с абсолютной погрешностью 0,01 – 0,1 К.

Магнитные свойства образцов и напряженность внешнего магнитного поля приведены в единицах СГСМ ((э.м.е.,  $1 \text{ (э.м.е.)} = 10^{-3} \text{ (А} \cdot \text{м}^2)$ ; emu – electromagnetic unit), поскольку эта система до сих пор применяется в магнитных исследованиях, являясь более удобной для описания малых магнитных величин системой, чем СИ [8, с. 11; 9, с. 7].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

На рисунках 1 – 2 представлены зависимости величин намагниченности гетеробиметаллических металлофуллеренов от напряженности внешнего магнитного поля при температурах 4,2 и 290 К, соответственно. Во всех случаях исследовалась петля гистерезиса для намагниченности – данные регистрировались при возрастающей напряженности внешнего магнитного поля от 0 до 14 кЭ и снижении до нуля. Для всех образцов гистерезис практически отсутствует. Соединения (VI–VIII) демонстрируют явно выраженные процессы магнитного насыщения в полях 2 – 14 кЭ: резкое уменьшение темпов роста намагниченности в магнитном поле. Насыщение намагниченности более ярко выражено при 290 К.

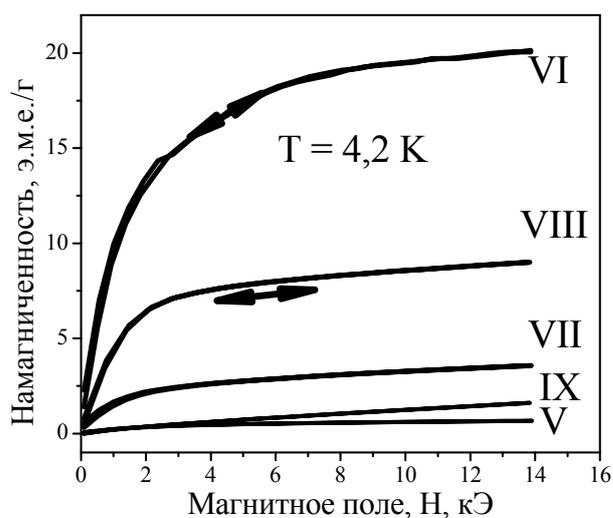


Рис. 1. Зависимость намагниченности от магнитного поля для ряда гетеробиметаллических металлофуллеренов (V–IX) при  $T = 4,2$  К

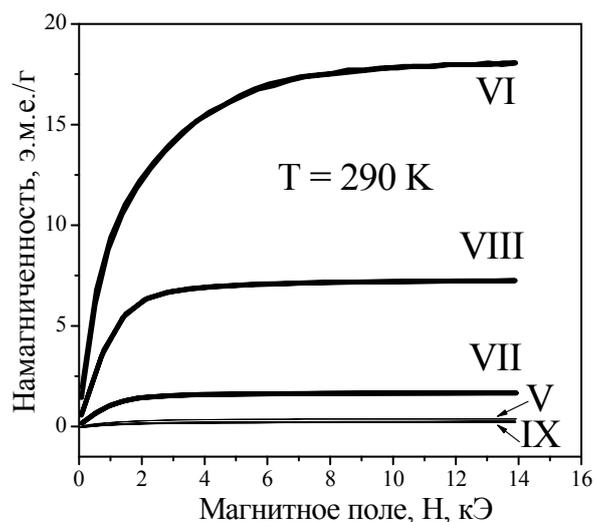


Рис. 2. Зависимость намагниченности от магнитного поля для ряда гетеробиметаллических металлофуллеренов (V–IX) при  $T = 290$  К

На рисунке 3 представлена температурная зависимость намагниченности соединений (V–IX) в интервале температур 4,2 – 150 К при  $H = 1$  кЭ. Для соединений (VI) и (VII) при температурах 19 и 14 К, соответственно, наблюдается магнитный фазовый переход с понижением

намагниченности. Температурная зависимость намагниченности соединения (VI) демонстрирует осцилляции намагниченности. Подобное поведение наблюдается в манганитах в области изменения типа упорядочения магнитной системы [10].

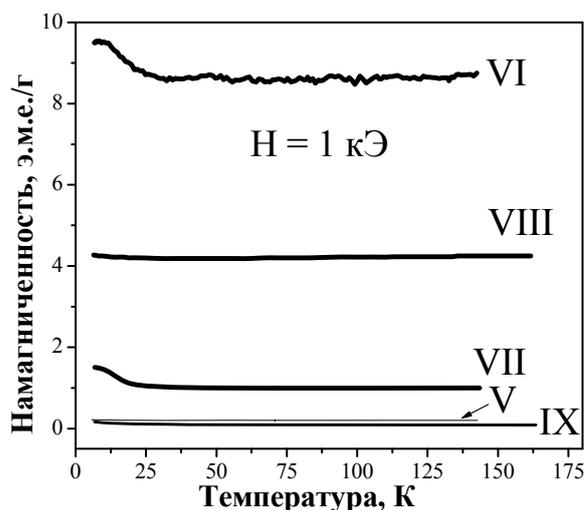


Рис. 3. Температурная зависимость намагниченности гетеробиметаллических металлофуллеренов в магнитном поле  $H = 1$  кЭ.

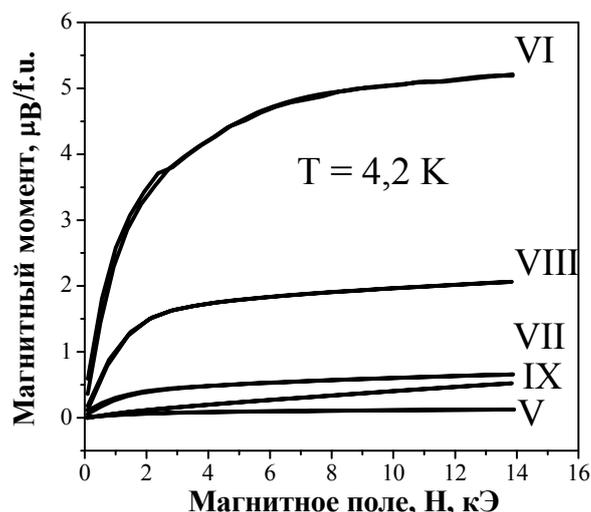


Рис. 4. Зависимость магнитных моментов формульных единиц от магнитного поля для гетеробиметаллических металлофуллеренов при  $T = 4,2$  К.

С помощью экспериментально найденной величины намагниченности образца можно вычислить магнитный момент формульной единицы вещества по формуле (1):

$$\mu_B / f.u. = \frac{M\sigma}{N_A \mu_B}, \quad (1)$$

где  $\mu_B/f.u.$  – магнитный момент формульной единицы в магнетонах Бора;

$M$  – молярная масса формульной единицы, г/моль;

$\sigma$  – намагниченность образца, э.м.е./г;

$N_A$  – число Авогадро ( $6,0249 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>),

$\mu_B$  – магнетон Бора ( $9,2731 \cdot 10^{-19}$  эрг/Гс).

Намагниченность исследуемых образцов существенно зависит от напряженности внешнего магнитного поля, как это показано на рисунках 1-2,

и незначительно – от температуры (рисунок 3). Для вычисления удельных магнитных моментов формульных единиц были использованы величины намагниченности при минимальной температуре (4,2 К), чтобы минимизировать вклад тепловых колебаний. Для каждого образца с помощью формулы (1) можно преобразовать массив данных, представленных на рисунке 1, в массив величин магнитных моментов формульных единиц, зависимость которых от магнитного поля при  $T = 4,2$  К представлена на рисунке 4.

Значительные величины удельных магнитных моментов (0,13 – 5,20  $\mu_B/f.u.$ ), ярко выраженные процессы насыщения для соединений (V–VIII) и магнитные фазовые переходы, индуцированные температурой (для VI и VII), свидетельствуют о том, что соединения (V–VIII) являются магнитоупорядоченными веществами с нескомпенсированными магнитными моментами. Соединение (IX) можно отнести к суперпарамагнетикам или антиферромагнетикам со специфическим соотношением констант анизотропии и обменного взаимодействия.

Если предположить, что основной вклад в магнитный момент вносит спиновый магнитный момент неспаренных электронов, (т.е. будем пренебрегать диамагнитной составляющей, орбитальным и ядерным магнетизмом), то можно оценить количество неспаренных электронов, находящихся в формульной единице образца, по формуле (2) [8]:

$$\mu = \sqrt{n(n + 2)}, \quad (2)$$

где  $\mu$  – магнитный момент, выраженный в магнетонах Бора,

$n$  – количество неспаренных электронов.

При вычислении количества неспаренных электронов по формуле (2) были использованы максимальные значения магнитных моментов  $\mu_{f.u.(max)}$  (при  $H = 14$  кЭ). Результаты вычислений для серии гетеробиметаллических

комплексов фуллерена (V–IX), а также молярные массы формульных единиц образцов, представлены в таблице 1.

Металлические железо и никель являются ферромагнетиками, их высокодисперсные порошки суперпарамагнитны, а соли этих металлов пара- или диамагнитны [8, 11]. Поэтому можно было ожидать, что для железо- и никельсодержащих металлофуллеренов с увеличением содержания металлов будет увеличиваться и магнитный момент соединения. Однако между содержанием металлов в гетеробиметаллических  $\pi$ -комплексах фуллерена и величиной их удельных магнитных моментов (см. таблицу 1) достоверной корреляции не обнаружено. Установлено, что величины магнитных моментов связаны не с концентрацией металлов в соединении, а с количеством неспаренных электронов, образующихся при координации металлов с  $\pi$ -электронными системами фуллереновых полиэдров. Особенности координации атомов железа и никеля с полиэдрами  $C_{60}$ , а также причины образования неспаренных электронов в таких структурах, рассмотрены нами ранее [7]. Большая величина магнитных моментов обусловлена большим количеством атомов в формульных единицах.

Таблица 1. Суммарное содержание металлов и характеристики магнитных свойств ряда гетеробиметаллических металлофуллеренов (V–IX)

<i>Брутто-формула</i>	<i>M, г/моль</i>	<i>[Fe+Ni], %</i>	<i><math>\sigma</math>, э.м.е./г</i>	<i><math>\mu_{f.u. (max)}</math>, <math>\mu_B</math></i>	<i>n</i>	<i>N</i>
<b>V</b> $C_{60}H_{32}Cl_{1,25}Fe_{0,4}Ni_{0,4}O_{13,7}$	1061,3	4,32	0,663	0,126	0,008	0,40
<b>VI</b> $C_{60}H_{16}Cl_{1,9}Fe_{4,5}Ni_{3,1}O_{13}$	1444,7	30,0	20,145	5,20	4,30	2,93
<b>VII</b> $C_{60}H_{32}Fe_{0,14}Ni_{0,7}O_{14,5}$	1032,9	4,74	3,566	0,66	0,198	0,28
<b>VIII</b> $C_{60}H_{20}Cl_{2,5}Fe_{0,66}Ni_{4,9}O_8$	1281,1	25,3	9,000	2,07	1,30	1,32
<b>IX</b> $C_{60}H_{22}Cl_{3,07}Fe_{4,51}Ni_{7,27}O_{18,4}$	1823,9	37,2	1,606	0,523	0,130	0,15

*Примечание.*  
*n* – количество неспаренных электронов, вычисленное по формуле 2;  
*N* – количество неспаренных электронов, вычисленное по формуле 3.

При расчете количества неспаренных электронов было сделано предположение, что содержащиеся в металлофуллереновых комплексах хлорид-ионы, гидроксильные группы и молекулы воды не обуславливают возникновение неспаренных электронов.

Неспаренные электроны образуются лишь в гетеробиметаллических комплексах в объединении трех полиэдров  $C_{60}$  тремя атомами металлов (Fe и Ni), тогда как для гомометаллических железофуллереновых или никельфуллереновых комплексов это не характерно. В гетеробиметаллическом объединении трех атомов металлов (в триаде) с тремя фуллереновыми полиэдрами образуются два неспаренных электрона при любом соотношении атомов металлов ( $2Fe : 1Ni$  или  $1Fe : 2Ni$ ). Этот факт значительно упростил подсчет количества неспаренных электронов в гетеробиметаллических комплексах фуллерена различного состава.

Исходя из предложенной модели строения металлофуллеренов [7], в которой неспаренные электроны возникают в гетеробиметаллических объединениях полиэдров  $C_{60}$ , наибольший магнитный момент должен проявляться у комплексов состава  $C_{60}Fe_2Ni_4$  или  $C_{60}Fe_4Ni_2$ , для которых общее количество неспаренных электронов на  $C_{60}$  будет равно четырем, поскольку координация трех атомов ( $Fe + 2Ni$  или  $2Fe + Ni$ ) приводит к образованию двух неспаренных электронов. Для гетеробиметаллических железо-никелевых комплексов фуллерена различного состава их магнитные моменты определяются количеством гетеробиметаллических объединений, которое вычисляется из соотношения атомов железа и никеля в конкретном комплексе. В гетеробиметаллические объединения, чаще всего, не вовлекаются все атомы металлов, содержащиеся в комплексе. Оставшиеся вне таких объединений атомы металлов одного элемента формируют гомометаллические объединения, которые не образуют неспаренные электроны и, тем самым, не вносят вклад в обобщенный магнитный момент

вещества. Определив количество гетеробиметаллических объединений и умножив их на 2, так как одно объединение формирует два неспаренных электрона, находим общее число электронов в комплексе. Например, в соединении  $C_{60}H_{32}Cl_{1,25}Fe_{0,4}Ni_{0,4}O_{13,7}$  (V) на один полиэдр фуллерена приходится 0,8 атомов металлов ( $Fe_{0,4}Ni_{0,4}$ ), из которых 0,6 атомов ( $0,4Fe + 0,2Ni$  или  $0,2Fe + 0,4Ni$ ) формируют 0,2 триады (0,4 неспаренного электрона на  $C_{60}$ ), а оставшиеся 0,2 атома формируют гомометаллические объединения. В соединении  $C_{60}H_{20}Cl_{2,5}Fe_{0,66}Ni_{4,9}O_8$  (VIII) атомов железа меньше, чем никеля, и количество гетеробиметаллических триад определяется из количества атомов железа:  $0,66Fe$  и  $1,32Ni$  формируют 0,66 триады ( $1,32$  неспаренного электрона на  $C_{60}$ ), оставшиеся  $3,58Ni$  ( $3,58 = 4,9 - 1,32$ ) формируют гомометаллические объединения.

В тех случаях, когда общее содержание атомов металлов на  $C_{60}$  больше шести, в расчет неспаренных электронов вводится поправочная операция, так как дополнительные к шести атомы металлов располагаются в межфуллереновых полостях, перехватывая радикальные центры (неспаренные электроны) на  $d$ -орбиталях и снижая магнитный момент.

Методику расчета количества неспаренных электронов для гетеробиметаллических металлофуллереновых комплексов с атомами железа и никеля можно представить в виде логического выражения (3).

Зависимость количества неспаренных электронов  $N = f(a, b)$ , выраженная формулой (3), в трехмерном пространстве представлена поверхностью с двумя максимумами  $N = 4$ , при  $a = 2, b = 4$  и  $a = 4, b = 2$ , которые соответствуют металлофуллеренам состава  $C_{60}Fe_2Ni_4$  и  $C_{60}Fe_4Ni_2$ , как показано на рисунке 5.

$$N = \left\{ \begin{array}{l} \min(a; 2b); \text{ if } a + b \leq 6, a \geq b; \\ \min(b; 2a); \text{ if } a + b \leq 6, b > a; \\ \max(0; 4 - \frac{2}{3}a + \frac{4}{3}b); \text{ if } 6 < a + b \leq 12, a \geq b, b < 2; \\ \max(0; 4 - \frac{2}{3}b + \frac{4}{3}a); \text{ if } 6 < a + b \leq 12, b > a, a < 2; \\ 4 + \frac{a}{3} - \frac{2b}{3}; \text{ if } 6 < a + b \leq 12, 2 \leq b \leq a < 4; \\ 4 + \frac{b}{3} - \frac{2a}{3}; \text{ if } 6 < a + b \leq 12, 2 \leq a < b < 4; \\ 8 - \frac{2}{3}(a + b); \text{ if } 6 < a + b \leq 12 \text{ and } a \geq 4, b \geq 2 \text{ or } a \geq 2, b \geq 4; \\ 0 \text{ for other } a, b. \end{array} \right. \quad \left. \begin{array}{l} a \geq 0, b \geq 0, N \geq 0 \end{array} \right\}, \quad (3)$$

где  $a, b$  – количество атомов железа и никеля в формуле  $C_{60}Fe_aNi_b$ .

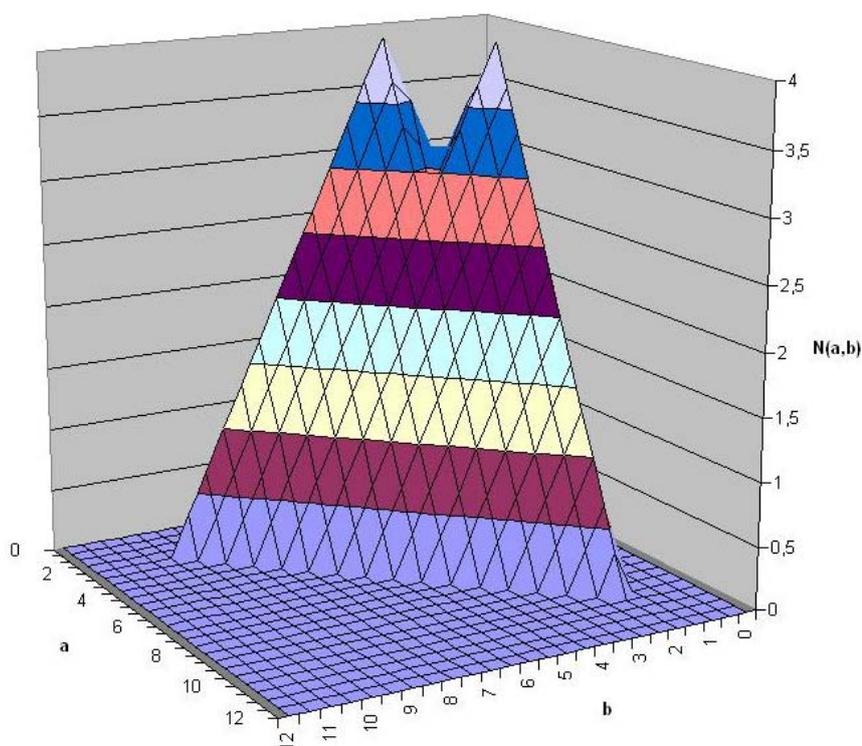


Рис. 5. Графическое представление количества неспаренных электронов  $N$  в зависимости от количества атомов железа  $a$  и никеля  $b$  на основании формулы (3)

## ВЫВОДЫ

Гетеробиметаллические комплексы фуллерена, содержащие атомы Fe и Ni, являются магнитоупорядоченными веществами с нескомпенсированными магнитными моментами. Магнитный момент зависит от количества и соотношения атомов металлов в комплексе. Экспериментально найденные магнитные моменты формульных единиц ряда металлофуллеренов соотносятся с магнитными моментами, вычисленными исходя из состава вещества, что подтверждает предложенную ранее структуру металлофуллеренов и позволяет прогнозировать магнитные свойства подобных соединений и вести направленный синтез веществ с заданными свойствами.

Авторы благодарны доктору физико–математических наук А.Л. Зуеву (Институт прикладной математики и механики Национальной академии наук Украины) за помощь в математической обработке результатов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Губин С. П., Кокшаров Ю. А., Хомутов Г. Б., Юрков Г. Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // Успехи химии. 2005. Т. 42. № 6. С. 539–574.
2. Mihailovic D. Ferromagnetism in metallocene–doped fullerenes // Monatshefte für Chemie. 2003. Vol. 134. P. 137–147.
3. Shinohara H. Endohedral metallofullerenes // Rep. Prog. Phys. 2000. Vol. 63. P. 843–892.
4. Funasaka H., Sakurai K., Oda Y., Yamamoto K., Takahashi T. Magnetic properties of Gd@C<sub>82</sub> metallofullerene // Chem. Phys. Lett. 1995. Vol. 232. № 3. P. 273–277.
5. Funasaka H., Sugiyama K., Yamamoto K., Takahashi T. Synthesis of lanthanum compound encapsulated within carbon nanoparticles // Chem. Phys. Lett. 1995. Volume 236, № 3. P. 277–284.

6. Wood R. A., Lewis M. H., Lees M. R., Bennington S. M., Cain M. G., Kitamura N. Ferromagnetic fullerene // J. Phys.: Condens. Matter. 2002. № 14. P. L385–L391.

7. Кочканян Р. О., Нечитайлов М. М., Заритовский А. Н. Синтез и строение сверхструктурных координационных комплексов фуллерена  $C_{60}$  с атомами железа и никеля. [Электронный ресурс] // Электронный научный журнал «Молекулярные технологии». 2010. Т. 4. Вып. 4.1. С. 44–69. URL : <http://www.niipa.ru/journal/articles/4.1-4.pdf>

8. Калинин В. Т., Ракитин Ю. В. Введение в магнетохимию. Метод статической магнитной восприимчивости. М. : Наука. 1980. 302 с.

9. Карлин Р. Л. Магнетохимия. М. : Мир. 1989. 399 с.

10. Особенности магнитной восприимчивости и магнитно–неоднородное состояние манганитов La–Sr системы / В. Т. Довгий [и др.] // Письма в ЖЭТФ. 2007. Т. 33. № 2. С. 53–61.

11. Вонсовский С. В. Магнетизм. Магнитные свойства диа–, пара–, ферро–, антиферро– и ферримагнетиков. М. : Наука. 1971. 1032 с.