

研究快讯

Mn₁₂-Ac 磁性分子团簇单晶的热重-差热分析与结构转变*

刘 颖¹⁾²⁾ 葛培文¹⁾ 苏少奎¹⁾ 张丽娟²⁾ 王云平¹⁾

¹⁾中国科学院物理研究所,北京 100080)

²⁾北京化工大学理学院,北京 100029)

(2004 年 5 月 31 日收到,2004 年 8 月 9 日收到修改稿)

通过热重-差热分析(TG-DTA)考察了 Mn₁₂-Ac 磁性分子晶体从室温到 270℃的热失重过程.结合 x 射线粉末衍射分析,认为在第一个失重阶段,即 25—110℃,Mn₁₂-Ac 失去了处于团簇分子间隙的结晶乙酸和结晶水,同时失去了团簇分子中与 4 个 Mn³⁺ 配位的 4 个 H₂O, Mn₁₂-Ac 单晶结构被破坏,但是团簇分子的基本结构依然存在;在第二个失重阶段,即 180—230℃,Mn₁₂-Ac 转变为 γ-Mn₂O₃,其中混有少量 Mn₃O₄.

关键词: Mn₁₂, 分子团簇, 热重-差热分析, x 射线衍射

PACC: 6146, 6110, 7340G

1. 引 言

自从 1980 年 Lis^[1]首先提出用化学合成方法制备 Mn₁₂-Ac 磁性分子团簇以来, Mn₁₂-Ac 成为迄今为止研究得最多的单分子磁体. Mn₁₂-Ac 的分子式为 [Mn₁₂(CH₃COO)₁₆(H₂O)₄O₁₂]·2CH₃COOH·4H₂O, 其内部核心是 4 个 Mn⁴⁺ 离子(*d*³, *S* = 3/2), 通过 μ₃-O 桥联成正四面体结构, 外围 8 个 Mn³⁺ 离子(*d*⁴, *S* = 2)通过 μ₃-O 桥联构成一个环并与内层相连. 外围 8 个 Mn³⁺ 提供了 *S* = 16, 核心 4 个 Mn⁴⁺ 提供了 *S* = 6, 但方向与外围相反, Mn³⁺-Mn⁴⁺ 间有强烈的反铁磁耦合, 因此基态的总自旋 *S* = 10^[2]. 该磁性分子团簇结构的另一个特点是, 每一个 Mn 都与 CH₃COO⁻ 或者 H₂O 中的 O 相连, 使得每一个团簇分子外部被 CH₃COO⁻ 和 H₂O 包围, 这样的结构令该磁性分子团簇之间的相互作用非常微弱, 具有良好的单分散性, 因此, 可以通过宏观测量获得单个团簇分子的性质, 该分子团簇被公认是研究磁性宏观量子效应的理想

材料.

Mn₁₂-Ac 在 0.46T 整数倍的磁场下展现出反常的台阶式的磁滞回线, 这些台阶证明了宏观量子隧穿过程的存在. 鉴于此, Mn₁₂ 成为研究磁隧穿效应的模型系统. 人们对于 Mn₁₂ 的研究兴趣主要源自以下两方面原因: (1) 通过宏观测量研究量子物理效应^[3]; (2) 在量子存储和量子计算方面存在应用的可能^[4].

本文在 Lis 的制备方法基础上稍加改进, 制备出了 *c* 轴方向尺寸通常在 3mm 左右的单晶, 大块单晶的获得对于其量子效应方面的研究十分有利. 获得大块单晶后, 本文着重对 Mn₁₂-Ac 进行了热重-差热分析(TG-DTA), 探讨了在升温过程中 Mn₁₂-Ac 的相变过程, 这对研究 Mn₁₂-Ac 的使用和保存条件具有重要意义^[5]. 同时, 对于研究结构与量子效应的关系也有很大帮助. 在文献[1]的最后, 对 Mn₁₂-Ac 的热失重效应也有所提及, 但相当简单. 本文给出了更为具体的研究结果, 并通过 x 射线衍射(XRD)和电感耦合等离子体(ICP)发射光谱分析, 确定失重

* 国家自然科学基金重点项目(批准号: 10334080)和中国科学院知识创新工程重要方向性项目(批准号: KJCX2-SW-W05-4)资助的课题.

产物.

2. 实 验

本文采用以下几种分析方法对 Mn_{12} -Ac 分子晶体的热失重效应及结构转变进行研究:

1) TG-DTA: 使用北京光学仪器厂生产的微机差热天平, 型号为 WCT-2A.

2) XRD: 使用日本 MacScience 的 XRD 仪, 型号为 M18XHF (Cu $K\alpha$, $\lambda = 0.154018\text{nm}$), 扫描速率为 $8^\circ/\text{min}$.

3) ICP 分析: 使用 Thermal Garrell Ash 公司生产的全谱直读等离子体发射光谱仪, 型号为 IRIS/AP.

4) 磁滞回线测量: 使用美国 Quantum Design 公司生产的低温测试系统 (PPMS), 扫场速率为 0.001T/s .

3. 结果与讨论

3.1. Mn_{12} -Ac 的 TG-DTA

通过对合成出的样品进行 XRD 谱图分析和等离子体发射光谱分析, 确定其为 Mn_{12} -Ac. 对该样品进行 TG-DTA, 考察其热分解性质, 图 1 为 Mn_{12} -Ac 的 TG-DTA 曲线.

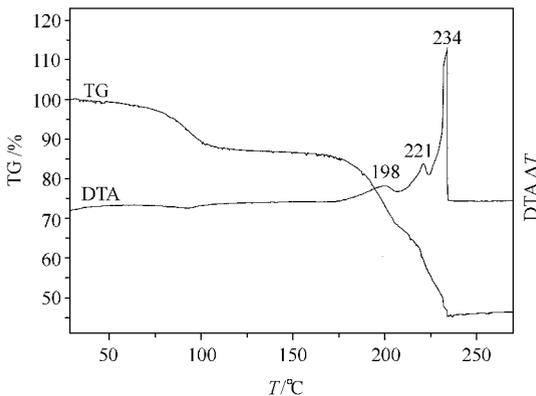


图1 Mn_{12} -Ac 的 TG-DTA 曲线 升温范围为 25—270°C, 升温速率为 $1.25^\circ\text{C}/\text{min}$

从图 1 看到, 以 $1.25^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率, 将 Mn_{12} -Ac 从室温 (25°C) 加热到 270°C 过程中主要有两个失重过程, 分别是 $25\text{—}110^\circ\text{C}$ 和 $180\text{—}230^\circ\text{C}$. 从 DTA 曲线上看, 第一个失重过程伴随着吸热, 这一阶

段主要是失去水和乙酸; 第二个失重过程伴随剧烈放热, 这是因为在这一阶段, Mn_{12} 中的 4 个 Mn^{4+} 被还原成 Mn^{3+} , 为了保持体系的电荷平衡, Mn_{12} -Ac 中与 Mn 相连的 CH_3COO^- 会发生氧化反应, 同时也有可能被空气中的 O_2 氧化生成 CO_2 和 H_2O . 这样的氧化过程, 使得反应剧烈放热, 而且在此阶段 DTA 曲线上有三个放热峰, 说明在失重过程中有三个不同的放热阶段, 前两个阶段可能代表着 Mn_{12} -Ac 在转化过程中的中间态, 最后的峰对应着 Mn_{12} -Ac 完全转化, 形成一种稳定的新相.

从图 1 的 TG 曲线上, 可以根据失重量粗略地估算 Mn_{12} -Ac 每一步失重后的产物, 亦即可以判断失重的来源和形成的新相. 表 1 为 Mn_{12} -Ac 在 $25\text{—}270^\circ\text{C}$ 的温度范围内, 经历两个明显失重阶段后对其产物的判断, 并给出理论失重量与根据 TG 曲线得出的实际失重量的比较. 图 2 为 Mn_{12} -Ac 焙烧前后, 团簇分子结构的变化.

表 1 Mn_{12} -Ac 在 $25\text{—}270^\circ\text{C}$ 升温过程中理论失重量与实验结果的比较

	失重后产物	理论失重量/%	实验失重量/%
第一阶段 $25\text{—}110^\circ\text{C}$	$[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_6]$	12.8	13.4
第二阶段 $180\text{—}230^\circ\text{C}$	Mn_2O_3	41.2	42.0

从表 1 和图 2 中可以看出, 我们根据 TG 曲线, 认为 Mn_{12} -Ac 经第一阶段失重, 失去结晶乙酸、结晶水和与外层 8 个 Mn^{3+} 中的 4 个配位相连的 4 个 H_2O . 继续焙烧到 230°C 后, Mn_{12} -Ac 团簇结构塌陷, 并转化为新相 Mn_2O_3 (根据 XRD 谱图分析得知, 为 $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$).

但是, 我们在改变升温速率进行加热的实验中, 发现随着升温速率的减慢, 所有的热失重过程均向低温方向移动, 这可以解释为 (1) 由于升温速率减慢, 物质在某一温度发生的反应更充分, 迟滞效应减小, 响应更加及时. (2) DTA 曲线由于从峰的曲线上开始返回基线的温度是时间和温差 ($T_s - T_r$, T_s 为样品温度, T_r 为参比温度) 的函数, 所以返回温度也就随着升温速率的减小而移向更低温度^[6]. 表 2 为 Mn_{12} -Ac 在 $150\text{—}270^\circ\text{C}$ 温度范围内, 各个不同升温速率下的 DTA 曲线峰的位置, 升温速率分别为 5 , 1.25 , 0.6 和 $0.33^\circ\text{C}/\text{min}$.

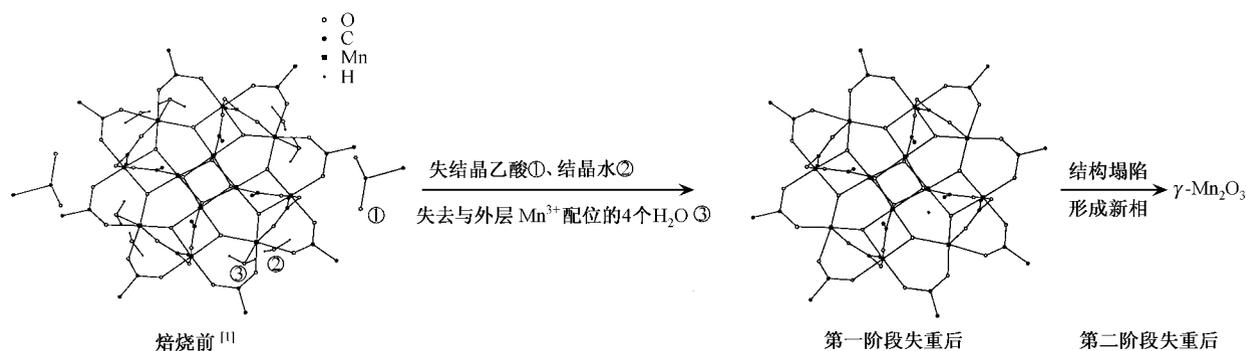


图2 Mn_{12} -Ac 焙烧前后, 团簇分子结构的变化(图中所有 H_2O 中的 H 已画出, CH_3COOH 和 CH_3COO^- 中的 H 均未画出)

表2 不同升温速率下, Mn_{12} -Ac 在 150—270°C 升温范围内 DTA 曲线峰的位置

升温速率/(°C/min)	峰位置/°C		
	1	2	3
5	214	230	250
1.25	198	221	234
0.6	190(不明显)	213	220
0.33	-	-	204

从表2还可以明显地看到,在150—270°C温度范围内,随着升温速率的降低,不但DTA曲线的峰位置逐渐向低温方向移动,而且在0.6°C/min的曲线上,第一个峰几乎消失,在0.33°C/min的曲线上,第一和第二个峰均消失,只在200°C有一个放热峰,这并不代表 Mn_{12} -Ac 转变的中间过程消失,只是由于在十分低的升温速率时,峰的面积变得十分小,甚至在一些类型的仪器上不出现^[6],因此,在今后继续考察 Mn_{12} -Ac 转化过程及机理的实验中,升温速率不能控制得过慢.这部分内容目前还在研究中.

3.2. XRD

通过对 Mn_{12} -Ac 进行热失重分析,从TG曲线上看到有两个明显的失重阶段,通过对失重量的估算,初步判断了失重后的产物,我们通过XRD方法,在热重图的两个平台区分别挑选了130°C和270°C来检测失重后样品的结构,以进一步研究确定了焙烧后 Mn_{12} -Ac 转变成何种晶相.图3为 Mn_{12} -Ac 未焙烧、焙烧130°C和270°C后的XRD谱图.

从图3可以看到 Mn_{12} -Ac 以及它在TG曲线上两个平台区的XRD谱图.首先,可以看出,焙烧到130°C后样品的XRD谱图与未焙烧样品的XRD谱图的差别很小,主要衍射峰,即110,101等晶面衍射

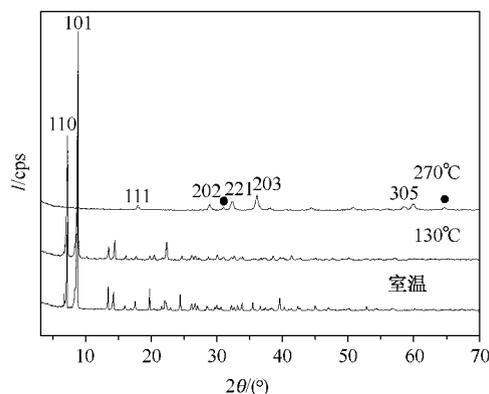


图3 Mn_{12} -Ac 未焙烧、焙烧130°C和270°C时的XRD谱图 扫描速率为8°C/min

峰没有发生改变,说明第一阶段的失重并未对 Mn_{12} -Ac 的团簇结构造成严重破坏.根据图1TG曲线失重量,我们判断第一阶段失重后产物为 $[Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_6]$,也就是 Mn_{12} -Ac 把结晶乙酸和结晶水失去,同时,失去了与 Mn^{3+} 配位的4个 H_2O .之所以这样判断,除了依据TG计算结果,还有以下几个原因:

1) 从Lis最早给出的单晶结构图来看, Mn_{12} -Ac 的结晶乙酸和结晶水并未与团簇分子成键,只是随机地填充在晶格中,在加热过程中,这一部分最容易失去,但是失去结晶乙酸和结晶水并没有影响到团簇分子的骨架结构,只是造成晶格中分子排列紧密性降低,团簇分子的取向发生变化,单晶结构被破坏,并逐渐向多晶转变.

2) 第一阶段的失重还失去了团簇分子中的4个 H_2O ,这4个 H_2O 与团簇分子中外层8个 Mn^{3+} 中的4个相连接,即 Mn^{3+} 与 H_2O 中的O原子配位连接.这种Mn—O配位,使得 H_2O 并未对支撑团簇结构起到重要作用,只是满足了Mn原子的六配位要

求. 在加热过程中, 团簇分子中的这部分 H_2O 首先失去也是合理的.

3)之所以考虑失去团簇分子中的 H_2O 而不是部分 $(CH_3COO)^-$, 首先由于每个 $(CH_3COO)^-$ 中都有两个 O 原子与 Mn 配位, 因此 $(CH_3COO)^-$ 在团簇分子中的结合力要比 H_2O 大得多, 此外, 由于 $(CH_3COO)^-$ 对于支撑团簇结构有重要作用, 一旦失去, 势必造成团簇分子结构的塌陷, 晶体结构也将不复存在, 而这与 XRD 谱图相悖.

综上所述, 我们认为在第一阶段的失重过程中失去了结晶乙酸、结晶水和团簇分子中与 Mn^{3+} 配位的 H_2O , 但并未造成 Mn_{12} -Ac 团簇结构的严重损坏, 只是破坏了其单晶结构, 使其逐渐转变为多晶. 因此, 在 XRD 谱图上, 焙烧 $130^\circ C$ 前后的样品衍射峰 d 值十分相近.

图 3 还给出 Mn_{12} -Ac 样品焙烧 $270^\circ C$ 后的 XRD 谱图. 根据与标准卡片的比对, 认为经过 $270^\circ C$ 焙烧后, 产物主要为 γ - Mn_2O_3 , 图 3 给出主要衍射峰的晶面指标. 但是, 还有一些峰与 γ - Mn_2O_3 的标准卡片不能严格符合, 如图中圆点标记的峰, 说明其中可能混有少量其他相, 经过进一步比对, 认为可能混有 Mn_3O_4 . Mn_3O_4 的 XRD 谱图与 γ - Mn_2O_3 的十分相似, 两者的最强峰、次强峰及较强峰的峰位和强度都很接近, 这说明二者有一定的结构联系. Mn_3O_4 为斜尖晶石型体心立方晶格, 晶格单位为 $Mn_4Mn_8O_{16}$ ^[7], 它与 γ - Mn_2O_3 的结构联系同 Fe_3O_4 与 γ - Fe_2O_3 之间的结构联系类似, 可以认为 γ - Mn_2O_3 的结构相当于在 Mn_3O_4 的尖晶石结构中, 发生了 Mn^{3+} 取代了 Mn^{2+} 的局部规整反应而产生 Mn 离子空位的结构, 但是在这个过程中晶体结构并未发生变化, 因此, 可将 γ - Mn_2O_3 看成是具有阳离子空位的缺陷型尖晶石结构^[8]. 在这种情况下, 为了进一步确定产物, 我们对样品进行了等离子体发射光谱分析, 测定了 Mn 的含量, 得出的结果为 Mn 在样品中含量为 68.5%, 非常接近于 γ - Mn_2O_3 中的 Mn 含量 69.6%, 而低于 Mn_3O_4 中 Mn 的含量 72.1%. 因此, 判断样品主要成分为 γ - Mn_2O_3 .

3.3. 磁滞回线测量

对焙烧 $130^\circ C$ 前后的 Mn_{12} -Ac 样品分别进行低温磁滞回线测量, 从图 4 可以清楚地看到焙烧前 Mn_{12} -Ac 单晶在特定磁场下发生共振隧穿, 在图中表

现为磁滞回线中的台阶效应. 焙烧 $130^\circ C$ 后, 台阶效应消失.

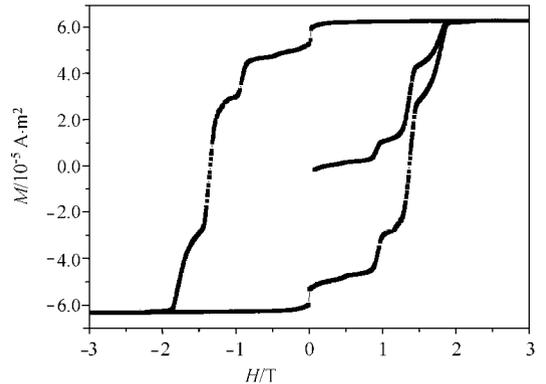


图 4 Mn_{12} -Ac 磁性分子簇在 2.2K 时的磁滞回线

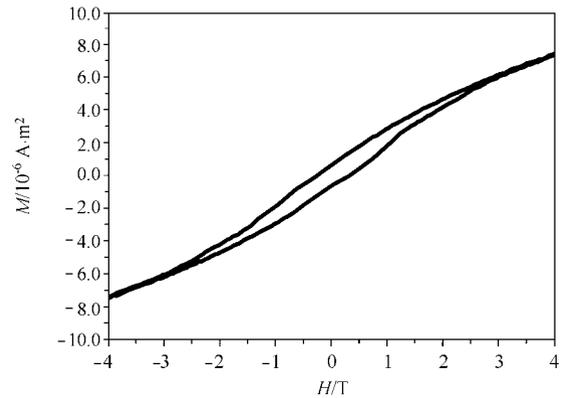


图 5 Mn_{12} -Ac 焙烧 $130^\circ C$ 后样品的磁滞回线

图 4 为 2.2K 时 Mn_{12} -Ac 磁性分子簇的磁滞回线, 呈现出明显的“台阶”状, 由交替的陡峭区和平台区组成. 在磁滞环的平台区, 磁化弛豫速度跟不上磁场扫描速度, 在陡峭区, 弛豫明显增快, 速度与扫描速度可比. 在零场时, 分子自旋有两个简并的基态, 这两个基态被各向异性的势垒分割, 相当于对于 c 轴自旋平行 ($m = S$) 或反自旋平行 ($m = -S$), 此时可以发生共振隧穿, 图中表现为磁场为零时的台阶效应. 当有外加磁场时, 这种对称关系被打破, 原本两个简并的基态一边能量升高, 另一边能量降低, 当外加磁场为 0.46T 的整数倍时, 即两边的能级再次对准时, 可发生热辅助的共振隧穿, 弛豫时间达到极小值, 在图 4 中表现为出现陡峭区. 在外加磁场远离 0.46T 的整数倍时, 两边的能级不能对准, 共振隧穿不能发生, 需通过热激活的方式, 使自旋跨越各向异性的势垒, 由亚稳态到达基态, 这个过程弛豫

时间超越测量范围,在图中表现为平台区^[9].

但是,将 Mn_{12} -Ac 样品焙烧 130℃,再对其进行磁性测量,见图 5,发现焙烧后样品的磁滞回线不再具有台阶效应,但仍具有磁滞现象,这说明分子内部仍具有各向异性势垒,但是该晶体由于失去了结晶水和结晶乙酸,晶格规整性降低,团簇分子在晶格中的取向变得杂乱,一些原本 c 轴方向顺排的团簇分子发生偏转,使得其磁滞回线上难以再观察到台阶效应,并且导致磁滞变小,磁矩饱和区也不再呈水平状.

4. 结 论

本文通过 TG-DTA 和 XRD 分析,主要考察了 Mn_{12} -Ac 以 1.25℃/min 的升温速率,从室温升至 270℃ 过程中经历的热失重过程,得出以下几点

结论:

1. 在 25—270℃ 范围内, Mn_{12} -Ac 经历了两个主要的失重阶段,第一个阶段从 25—110℃,之后经历一个平台区;第二个阶段从 180—230℃, Mn_{12} -Ac 完全分解,形成新相.

2. 第一个失重阶段, Mn_{12} -Ac 失去处于团簇分子间隙的结晶乙酸和结晶水,同时失去团簇分子中与 4 个 Mn^{3+} 配位的 4 个 H_2O 分子,在这一阶段, Mn_{12} -Ac 完整的单晶结构被破坏,逐渐转变为多晶.

3. 第二个失重阶段, Mn_{12} -Ac 转变成 γ - Mn_2O_3 晶相,同时掺有少量 Mn_3O_4 .

4. Mn_{12} -Ac 经过第一阶段的失重后,单晶结构被破坏,样品的磁滞变小,并不再具有台阶效应.

感谢中国科学院物理研究所周棠老师、陈红老师对实验测试提供的帮助.

-
- [1] Lis T 1980 *Acta Cryst.* B **36** 2042
- [2] Wang T W *et al* 2002 *Chin. J. Inorg. Chem.* **18** 1071 (in Chinese) [王天维 等 2002 无机化学学报 **18** 1071]
- [3] Thomas L *et al* 1996 *Nature* **383** 145
- [4] Robinson R A *et al* 2000 *J. Phys. : Condes. Matter* **12** 2805
- [5] Rong C B *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2235 (in Chinese) [荣传兵 等 2001 物理学报 **50** 2235]
- [6] Chen J H and Li C R 1985 *Thermal Analysis and Applications* (Beijing : Science Press) p234 (in Chinese) [陈镜泓、李传儒 1985 热分析及其应用 (北京 : 科学出版社) 第 234 页]
- [7] Japanese Chemical Society , Translated by H M Cao , W C Bao and J J An 1983 *Handbook on the Synthesis of Inorganic Compound* (Beijing : Chemical Industry Press) vol 1 , p 300 (in Chinese) [日本化学会编,曹惠民、包文淦、安家驹译 1983 无机化合物合成手册 (北京 : 化学工业出版社) 第一卷,第 300 页]
- [8] Lai Q Y *et al* 1999 *Chin. J. Appl. Chem.* **16** 56 (in Chinese) [赖琼玉 等 1999 应用化学 **16** 56]
- [9] Friedman J R *et al* 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 3830

Thermal analysis and structure transformation of Mn_{12} -Ac magnetic molecular crystals^{*}

Liu Ying^{1,2)} Ge Pei-Wen¹⁾ Su Shao-Kui¹⁾ Zhang Li-Juan²⁾ Wang Yun-Ping¹⁾

¹⁾(Institute of Physics ,Chinese Academy of Sciences ,Beijing 100080 ,China)

²⁾(School of Science ,Beijing University of Chemical Technology ,Beijing 100029 ,China)

(Received 31 May 2004 ; revised manuscript received 9 August 2004)

Abstract

The thermal stability of Mn_{12} -Ac [$\text{Mn}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_4\text{O}_{12}$] · 2 CH_3COOH · 4 H_2O magnetic molecular crystals was investigated by TG-DTA from room temperature to 270°C . According to the results of XRD and TG , we found that Mn_{12} -Ac lost the crystal water and the acetic acid molecules of solvation which were located between the adjacent molecules in the temperature range from 25°C to 110°C . At the same time , 4 H_2O which were linked with 4 Mn^{3+} were lost . The crystalline structure of Mn_{12} -Ac single crystal was destroyed during this course . However , the core structure in the molecule was well preserved . From 180°C to 230°C , a further transformation took place , Mn_{12} -Ac lost all the CH_3COO^- ions and turned into $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$, with a little amount of Mn_3O_4 .

Keywords : Mn_{12} , molecular cluster , TG-DTA , XRD

PACC : 6146 , 6110 , 7340G

^{*} Project supported by the Major Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10334080) , and the Major Project of Knowledge Innovation Program of Chinese Academy of Sciences (Grant No. KJCX2-SW-W05-4) .