

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.882:54.022:546.12:546.03

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА БИОКТАЭДРИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА $Cs_3Nb_2I_9$ С.Б. Артёмкина^{1,2}, Н.Г. Наумов^{1,2}, А.В. Вировец¹, В.А. Далецкий¹,
С.Г. Козлова^{1,2}, В.Е. Фёдоров^{1,2}¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

E-mail: artem@niic.nsc.ru

²Новосибирский государственный университет

Статья поступила 7 февраля 2012 г.

Кластерный комплекс $Cs_3Nb_2I_9$ получен по высокотемпературной реакции ниобия, иода и иодида цезия. Расшифрована его кристаллическая структура: тригональная пр. гр. $R\bar{6}_3/mmc$, $a = 8,2463(3)$, $c = 19,5419(14)$ Å, $V = 1150,84(10)$ Å³, $R(F) = 0,0614$. Полученное соединение в области температур 70—290 К характеризуется температурно-независимым парамагнетизмом.

Ключевые слова: ниобий, кластер, синтез, кристаллическая структура, магнитные свойства, спин-орбитальное взаимодействие.

Синтез, структурные и магнитные исследования комплексов $Cs_3Nb_2X_9$ ($X = Cl, Br, I$) впервые были представлены в работе [1]. Авторы определили параметры элементарных ячеек и длины связей металл—металл методом порошковой дифракции. Основным результатом магнитных измерений оказалось существование двух неспаренных электронных спинов. Однако в родственном соединении $(Et_4N)_3[Nb_2Cl_9]$ было обнаружено, что соединение также обладает парамагнитными свойствами, но парамагнетизм является температурно-независимым и характеризуется синглетным спиновым состоянием [2].

В настоящей работе уточнена методика синтеза $Cs_3Nb_2I_9$, проведено исследование кристаллической структуры методом рентгеноструктурного анализа на монокристалле с занесением полученных данных в структурную базу данных ICSD; определены магнитные свойства $Cs_3Nb_2I_9$. Расчеты электронного строения комплекса $[Nb_2I_9]^{3-}$, которые позволили прояснить природу парамагнетизма, стали доступны только с появлением современных подходов квантовой химии.

Синтез $Cs_3Nb_2I_9$. 158 мг (1,70 ммоль) порошка ниобия, 647 мг (2,55 ммоль) иода и 662 мг (2,55 ммоль) иодида цезия помещали в откачанную и запаянную кварцевую ампулу. Ампулу (длина 15 см, внутренний диаметр 0,9 см) нагревали в печи до 630 °С в течение 10 ч, держали 3 суток. Охлаждали печь со скоростью 50°/ч. Выход 1280 мг (87 %). Порошковая дифрактограмма образца имеет хорошее совпадение с расчетом по рентгеноструктурным данным.

Рентгеноструктурный анализ. Значения интенсивности отражений измерены на автоматическом дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex с детектором 4K CCD при комнатной температуре с использованием излучения MoK_α ($\lambda = 0,71073$ Å) графитового монохроматора [3]. Поглощение учтено эмпирически по программе SADABS [4] (коэффициент поглощения 17,721 мм⁻¹). Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении по программам SHELXS-97/SHELXL-97 [5]. Полные структур-

ные данные депонированы в Inorganic Crystal Structures Database (CSD-421295), а также могут быть получены у авторов.

Кристаллографические данные и основные параметры уточнения соединения 1. Форма и размер кристалла: коричневая гексагональная пластинка размером 0,21×0,15×0,08 мм, тригональная сингония, $a = 8,2463(3)$, $c = 19,5419(14)$ Å, $V = 1150,84(10)$ Å³, пр. гр. $P6_3/mmc$, $Z = 2$, $d_{\text{выч}} = 4,983$ г/см³, $2\theta_{\text{max}} = 31,09^\circ$, измерено 5849 F_{hkl} , в том числе 682 независимых наблюдаемых ($R_{\text{int}} = 0,0331$) в области индексов $-10 < h < 11$, $-11 < k < 9$, $-20 < l < 28$. Окончательные значения факторов расходимости: $R(F) = 0,0614$, $wR(F^2) = 0,1317$ для 630 $F_{hkl} > 4\sigma(F)$, $R(F) = 0,0697$, $wR(F^2) = 0,1352$ для всех 682 независимых отражений. GOOF = 1,291 для всех независимых рефлексов; $\Delta\rho_{\text{max}}$ и $\Delta\rho_{\text{min}}$ равны 1,201 е·Å⁻³ и -2,611 е·Å⁻³ соответственно.

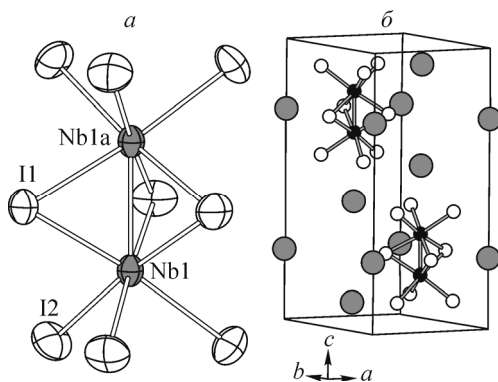
Магнитные измерения. Магнитные измерения выполнены методом Фарадея при напряженности магнитного поля ~11 кЭ в температурном интервале 80—360 К. Во время экспериментов образец Cs₃Nb₂I₉ находился в герметически закрытой ампуле.

Квантово-химические расчеты. Электронное строение комплекса $[\text{Nb}_2\text{I}_9]^{3-}$ с симметрией D_{3h} исследовали методом теории функционала плотности (DFT), реализованного в программном комплексе ADF2010 [6]. Расчеты проводили при использовании слэтеровского типа орбиталей (STO) базиса TZ2P/ADF [6]. В качестве функционалов использовали функционалы локальной плотности LDA=VWN [7] и градиентной аппроксимации GGA=BP86 [8, 9]. Релятивистские эффекты учитывали методом ZORA [10].

Результаты и их обсуждение. Кристаллическая структура соединения Cs₃Nb₂I₉ представляет собой упаковку кластерных комплексов $[\text{Nb}_2\text{I}_9]^{3-}$ и катионов цезия (рис. 1). Координационное окружение атомов Cs включает 12 атомов иода от трех соседних кластерных комплексов. В комплексе $[\text{Nb}_2\text{I}_9]^{3-}$ (см. рис. 1, а) атомы ниобия находятся на расстоянии 2,839(4) Å. Отметим, что длина связи Nb—Nb, полученная в работе [1], была определена как более длинная и составляла 2,96±0,09 Å. Три атома иода связаны с кластером по μ_2 -типу, длина связи Nb—I1 составляет 2,8433(14) Å. Дополнительно каждый атом ниобия связан с тремя терминальными атомами иода, длина связи Nb—I2 равна 2,8350(14) Å. В кластерном ядре $\{\text{Nb}_2\text{I}_3\}^{3+}$ треугольные фрагменты Nb1...Nb1a...I1 очень близки к правильным треугольникам, угол Nb1—Nb1a—I1 составляет 60,05(4)°, Nb1—I1—Nb1 — 59,89(7)°. Координационное окружение каждого атома ниобия в кластере представляет собой октаэдр из шести атомов иода, величины углов на атоме ниобия: *цис*: I1—Nb1—I1 97,25(5)°, I1—Nb1—I2 86,541(17)°, I2—Nb1—I2 89,36(5)°; *транс*: I1—Nb1—I2 174,23(7)°.

Кристаллическая упаковка Cs₃Nb₂I₉ типична для соединений типа A₃M₂X₉ с близкими радиусами A⁺ и X⁻ [11] и представляет собой плотноупакованную структуру со слоями состава CsI₃, расположенными вдоль плоскости *ab*. Пáры соседних октаэдрических пустот между атомами цезия и иода занимают атомы ниобия в составе частиц $[\text{Nb}_2\text{I}_9]^{3-}$. В кристаллической упаковке кластерных комплексов и катионов цезия (см. рис. 1, б) атомы Cs1 находятся на ребрах элементарной ячейки (координаты 0, 0, 0,25), атомы Cs2 — внутри ячейки (координаты 0,3333, 0,6667, 0,07013(10)).

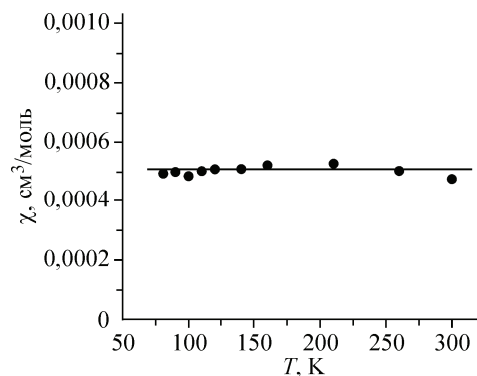
На рис. 2 представлены результаты измерений магнитной восприимчивости Cs₃Nb₂I₉. В исследованном интервале температур магнитная восприимчивость Cs₃Nb₂I₉ не зависит от температуры с величиной $\chi_{\text{вф}} = 1100 \cdot 10^{-6}$ см³/мол с учетом диамагнитной составляющей магнитной восприимчивости $\chi_{\text{диа}} = -581 \cdot 10^{-6}$ см³/мол.



исследованном интервале температур магнитная восприимчивость Cs₃Nb₂I₉ не зависит от температуры с величиной $\chi_{\text{вф}} = 1100 \cdot 10^{-6}$ см³/мол с учетом диамагнитной составляющей магнитной восприимчивости $\chi_{\text{диа}} = -581 \cdot 10^{-6}$ см³/мол.

Рис. 1. Кристаллическая структура Cs₃Nb₂I₉: строение кластерного комплекса $[\text{Nb}_2\text{I}_9]^{3-}$ (тепловые эллипсоиды 90%-й вероятности) (а), упаковка кластерных комплексов $[\text{Nb}_2\text{I}_9]^{3-}$ и катионов цезия (показаны крупными темно-серыми кругами) в пределах элементарной ячейки (б)

Рис. 2. Температурная зависимость молярной магнитной восприимчивости χ для комплекса $\text{Cs}_3\text{Nb}_2\text{I}_9$



Температурно-независимый парамагнетизм или парамагнетизм Ван-Флека предполагает, что основное состояние исследуемых систем должно быть синглетным [12]. Проявление парамагнетизма Ван-Флека, например в PtF_6 , явилось следствием спин-орбитального взаимодействия [13]. Поэтому, предполагая, что спин-спаренное состояние комплекса $[\text{Nb}_2\text{I}_9]^{3-}$ может быть связано со спин-орбитальным взаимодействием, было рассчитано электронное строение с учетом и без учета спин-орбитального взаимодействия. Оказалось, что с учетом спин-орбитального взаимодействия основное состояние комплекса $[\text{Nb}_2\text{I}_9]^{3-}$ является спин-спаренным (полный спин $S = 0$ и расщепление между верхней заполненной и нижней свободной молекулярными орбиталями составляет 0,109 эВ). В этом случае система может быть охарактеризована как система с ван-флековским температурно-независимым парамагнетизмом, что качественно согласуется с нашими экспериментами по измерению магнитной восприимчивости. Если спин-орбитальное взаимодействие не учитывать, то система должна быть парамагнитной с полным спином $S = 2$, что предполагает температурную зависимость магнитной восприимчивости по закону Кюри—Вейса.

Таким образом, проведен рентгеноструктурный анализ $\text{Cs}_3\text{Nb}_2\text{I}_9$ на монокристалле, и исследование магнитной восприимчивости показало, что соединение $\text{Cs}_3\text{Nb}_2\text{I}_9$ является парамагнетиком с температурно-независимым парамагнетизмом, аналогично данным [2].

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований 09-03-00964-а, 12-03-00158-а и на средства Государственного контракта № 02.740.11.0628.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Broll A., von Schnering H.G., Schaefer H. // J. Less-Common Met. – 1970. – **22**. – P. 243 – 245.
2. Maas E.T., McCarley R.E. // Inorg. Chem. – 1973. – **12**, N 5. – P. 1096 – 1101.
3. Bruker. SMART Version 5.054 Data Collection and SAINT-Plus Version 6.22 Data Processing Software for the SMART System. 2000, Madison, WI, USA: Bruker Analytical X-Ray Instruments, Inc.
4. Bruker AXS Inc. SADABS (Version 2.11). Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA, 2004.
5. Bruker AXS Inc. (2004). SHELXTL (Version 6.12). Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA, 2004.
6. Amsterdam Density Functional (ADF) program, Release 2006.02; Vrije Univ.: Amsterdam, The Netherlands, 2006.
7. Vosko S.H., Wilk L., Nusair M. // Canad. J. Phys. – 1980. – **58**, N 8. – P. 1200 – 1211.
8. Becke A.D. // Phys. Rev. A. – 1988. – **38**, N 6. – P. 3098 – 3100.
9. Perdew J.P. // Phys. Rev. B. – 1986. – **33**, N 12. – P. 8822 – 8824.
10. van Lenthe E., Ehlers A., Baerends E.J. // J. Chem. Phys. – 1999. – **110**, N 18. – P. 8943 – 8953.
11. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. 5-е изд. Структурная неорганическая химия. Т. 2. – М.: Мир, 1987.
12. Van Vleck J.H. The theory of electric and magnetic susceptibilities. The international series of monographs on physics. – Oxford: The Clarendon press. xi, [1], 1932, 384 p.
13. Габуда С.П., Козлова С.Г., Икорский В.Н., Никитин П.С. // Письма в ЖЭТФ. – 2001. – **73**, № 1. – P. 41 – 44.