Перспективы применения мономолекулярных магнитов (МММ)

(single molecule magnets – SMM)

Подготовил студент 2 курса магистратуры Кисин Алексей.

Клатрохелаты

Клатрохелаты — класс соединений, обладающих необычными физико-химическими свойствами. Доступность этих соединений, их химическая (кинетическая и термодинамическая) и фотохимическая устойчивость, интенсивная окраска, низкая токсичность, способность к обратимым редокс-превращениям определяют практическую ценность клеточных комплексов металлов в качестве функциональных материалов, красителей, люминесцентных меток, биологически-активных соединений и переносчиков электронов в каталитических редокс-системах.

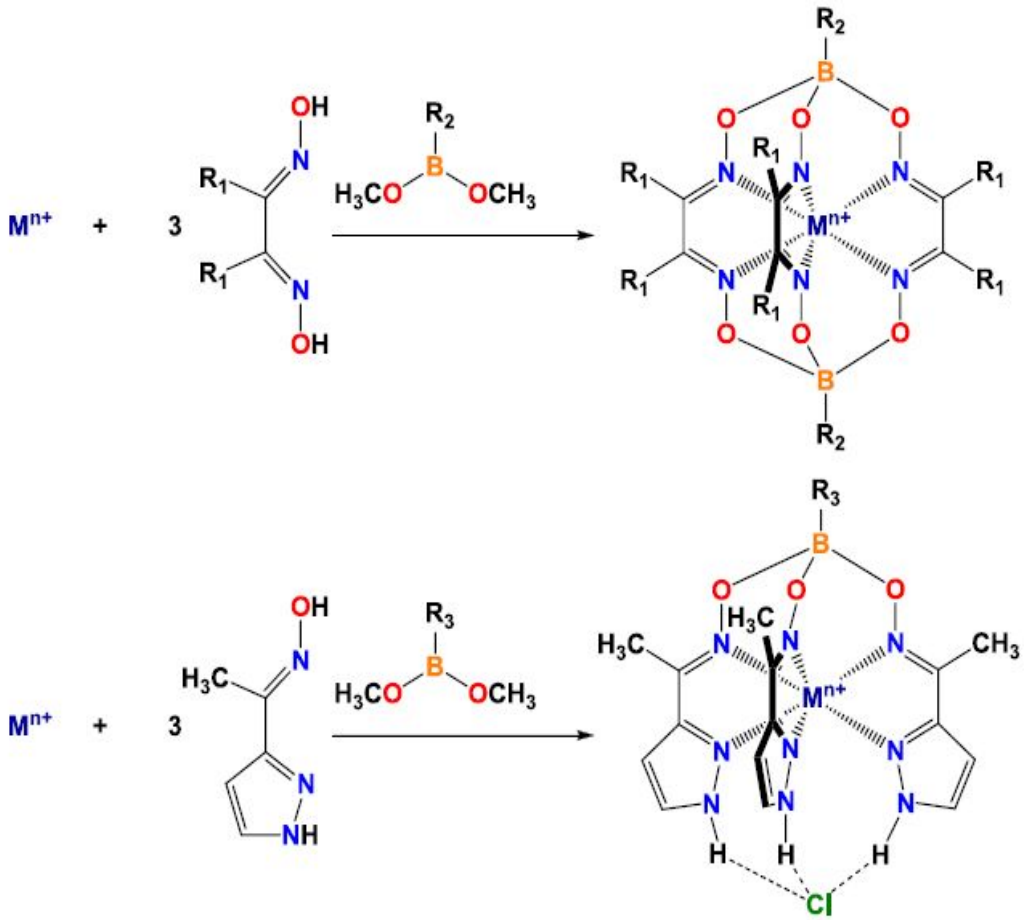


Схема синтеза клатрохелатов (сверху) и псевдоклатрохелатов (снизу).

Уникальность строения клатрохелатов — наличие металлоцентра практически полностью изолированного от внешних воздействий — делает их привлекательными объектами исследований в таких областях как фотохимия, магнитометрия и электрохимия.

Явление мономолекулярного магнетизма. Расщепление в нулевом поле

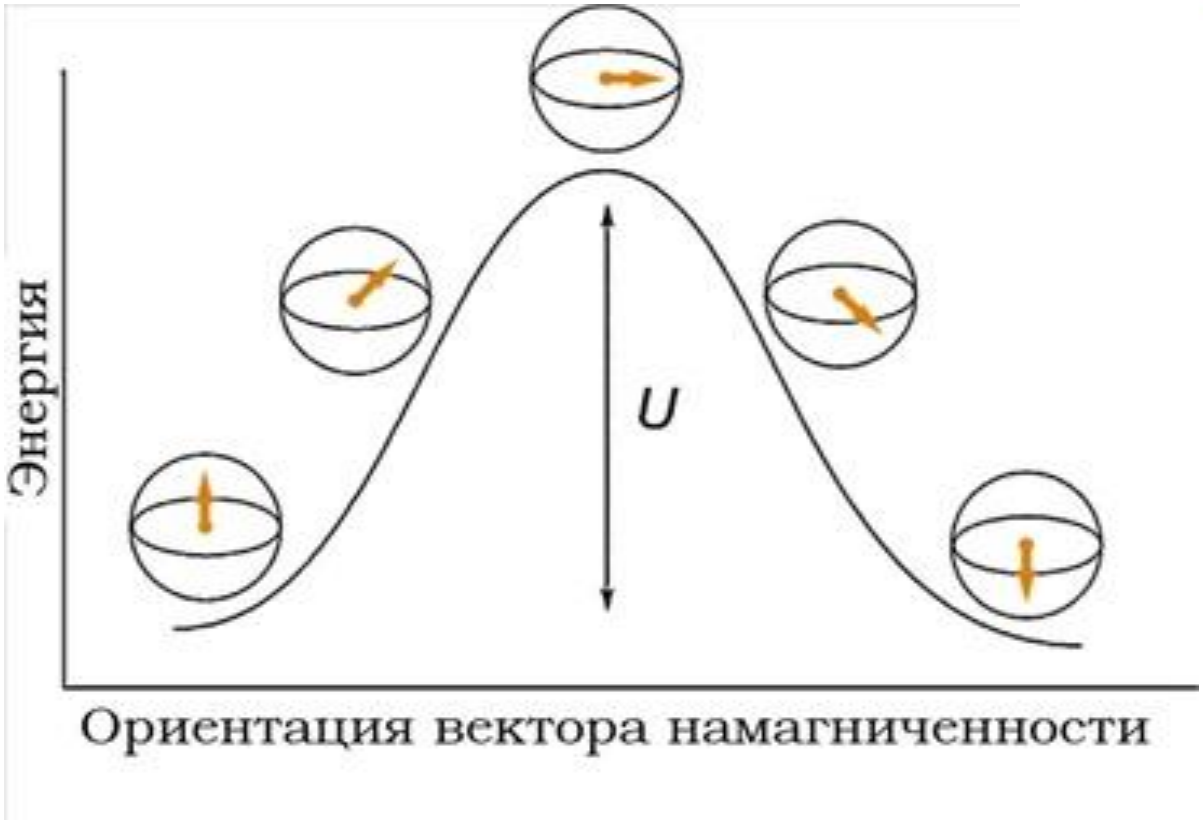
спиновое квантовое число M_S

энергетически выгодное значение $\pm S$

энергетический барьер U

Относительные энергии уровней с различными значениями M_S в случае аксиальной симметрии комплекса описываются след

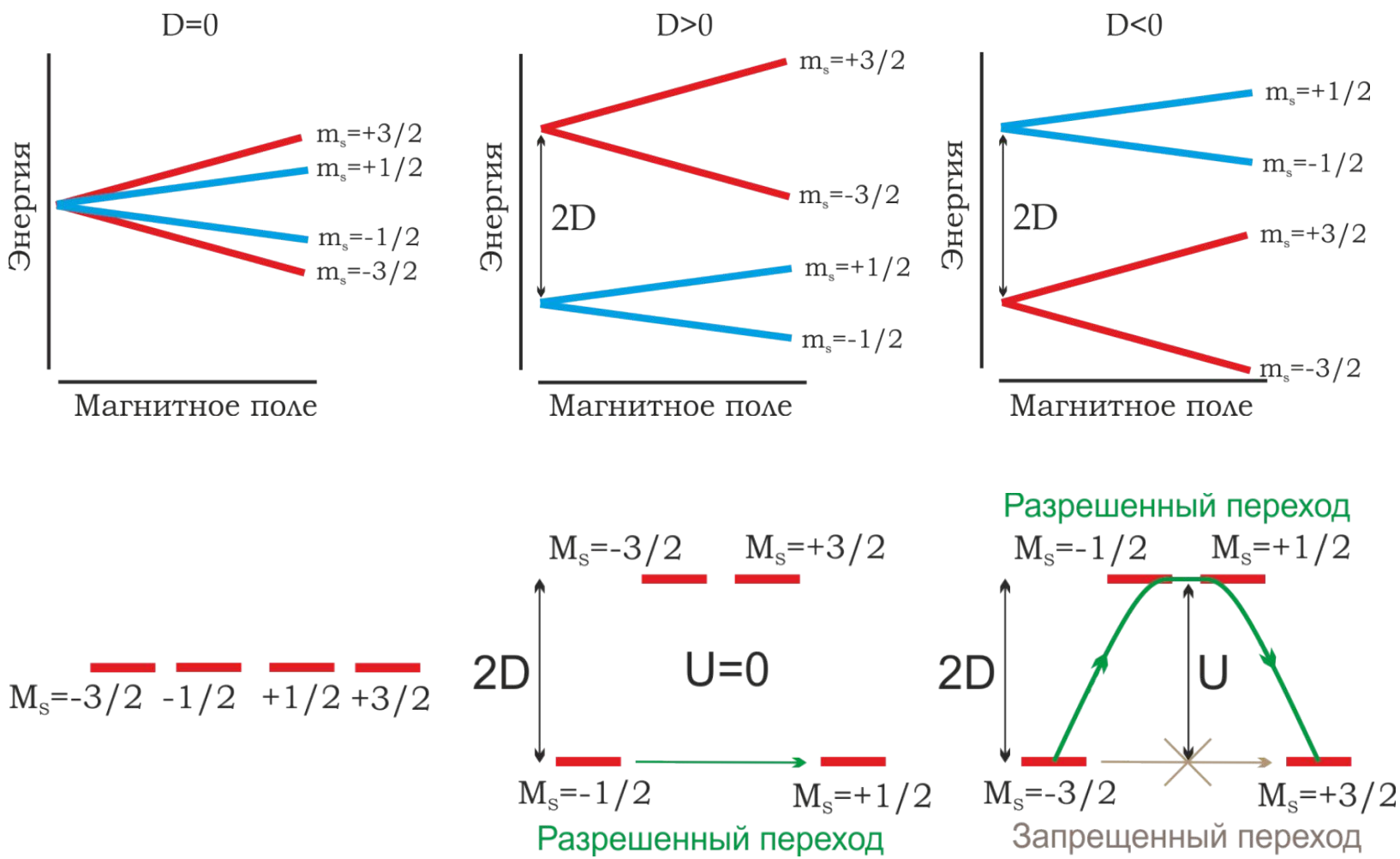
$$E_{m_S} = D\left(S_Z^2 - \frac{S(S+1)}{2}\right)$$



Медленная релаксация намагниченности ввиду энергетической предпочтительности определенных состояний спина.

переход $M_S = +1/2 \leftrightarrow -1/2$ разрешен правилами отбора

переход $M_S = +3/2 \leftrightarrow -3/2$ запрещен



Расщепление энергетических уровней при различных значениях расщепления в нулевом поле *D* в случае системы *S* = 3/2 (сверху), энергии уровней с различным значениями M_S (снизу) при *D* = 0 (*а*), *D* > 0 (*б*) и *D* < 0 (*в*)

Таким образом, одним из критериев мономолекулярного магнетизма является отрицательное значение расщепления в нулевом поле

Принцип работы мономолекулярного магнита состоит в том, что при помещении его в постоянное магнитное поле практически полностью заселяется уровень наименьшей энергии (в случае системы $S = 3/2$ и $D < 0$ это уровень $M_S = -3/2$), после снятия внешнего поля заселенности уровней $M_S = +3/2$ и $-3/2$ выравниваются не сразу, так как для это необходимо преодолеть барьер U, что приводит к тому, что молекула сохраняет намагниченность подобно постоянному магниту.

Первым соединением, для которого был открыто явления мономолекулярного магнетизма, был комплекс смешанной валентности

$$\mathbf{[Mn^{III}8Mn^{IV}_4O_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4]\cdot 2CH_3COOH\cdot 4H_2O}$$

Методы изучения мономолекулярных магнитов

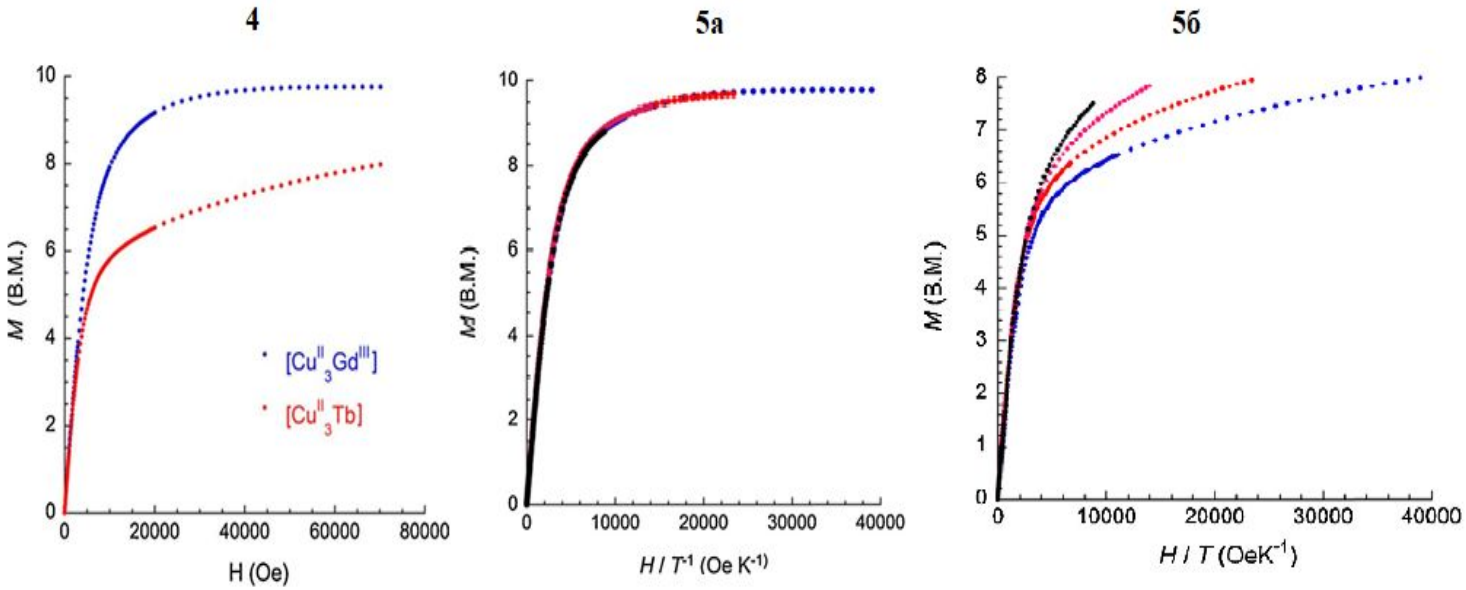
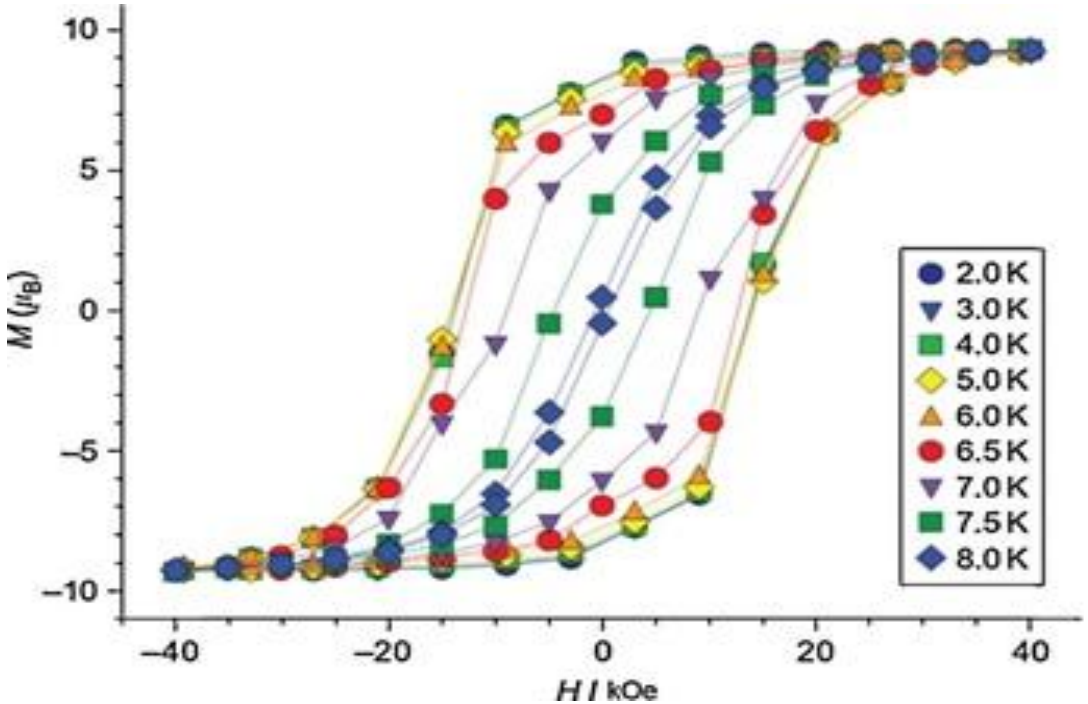


Рисунок 4. Зависимость намагниченности от силы приложенного магнитного поля комплексов, содержащих ионы Gd^{III} и Tb^{III}.
Рисунок 5. Зависимость намагниченности от силы приложенного магнитного поля при разных температурах в координатах *M-H/T* для комплексов, содержащих ионы Gd^{III} (а) и Tb^{III} (б)

Анализ зависимостей намагниченности M и магнитной восприимчивости χ от приложенного поля и температуры, полученных магнитометрически позволяет оценить значение *D (магнитная анизотропия* $D \approx 1/S^2$*)*.



Пример гистерезиса намагниченности при разных температурах

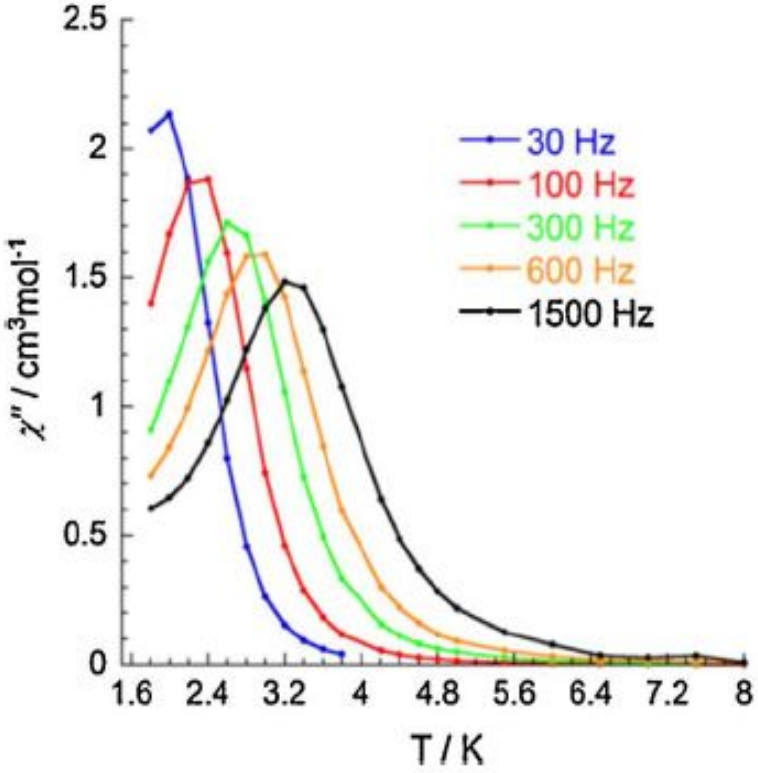
Как правило, подобный гистерезис можно наблюдать только при достаточно низких температурах (до 15 К), температура, при которой гистерезис перестает наблюдаться, называется запирающей температурой

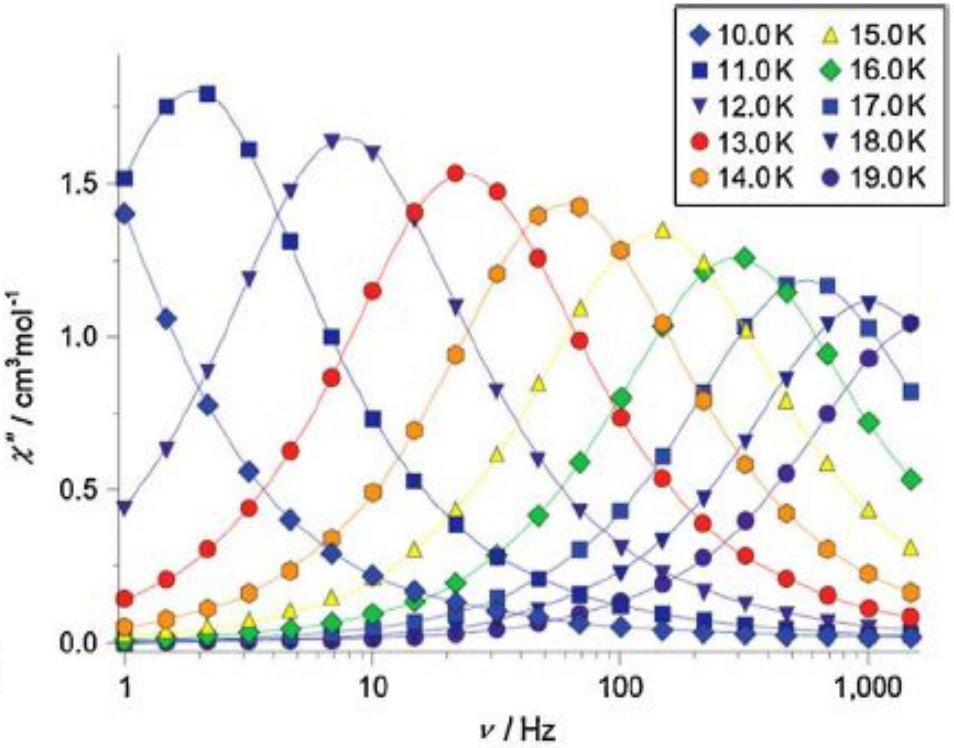
мнимая компонента - χ''
действительная компонента χ'

Построение зависимости χ'' от частоты поля ν позволяет найти время релаксации намагн

$$\tau = {}^{1}/_{2\pi\nu_{max}}$$

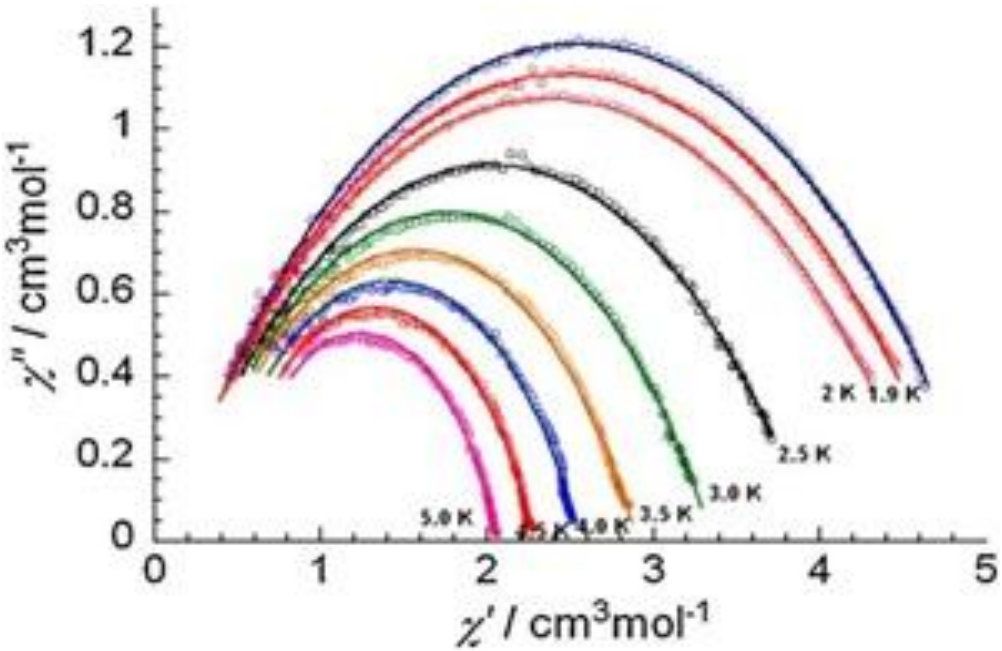
где ν_{max} — значение частоты ν в точке максимума, так как в этой точке частота поля находится в одной фазе со скоростью релаксации.





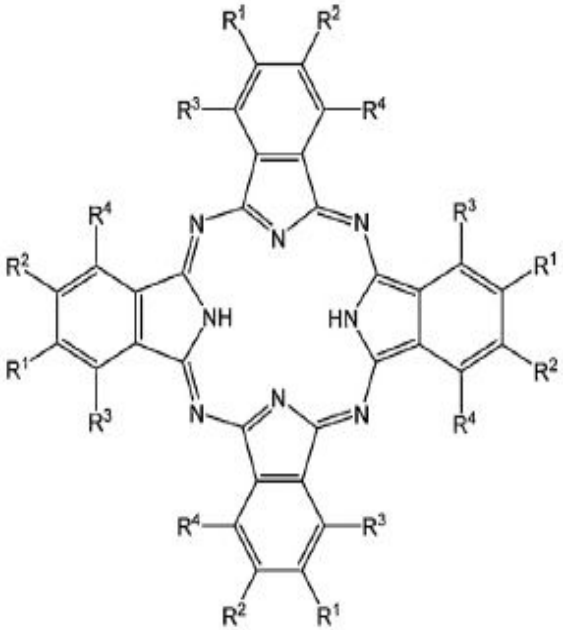
Пример зависимости мнимой компоненты магнитной восприимчивости от температуры (слева) и частоты приложенного магнитного поля (справа).

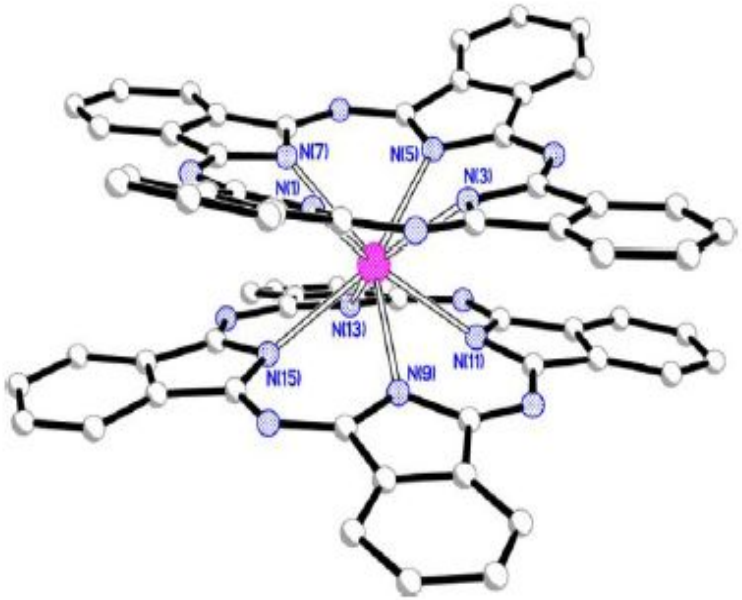
Информацию о числе релаксационных процессов можно получить при анализе зависимости χ'' *(мнимой компоненты)* от χ' *(действительной)*, называемой Коул-Коул- зависимостью



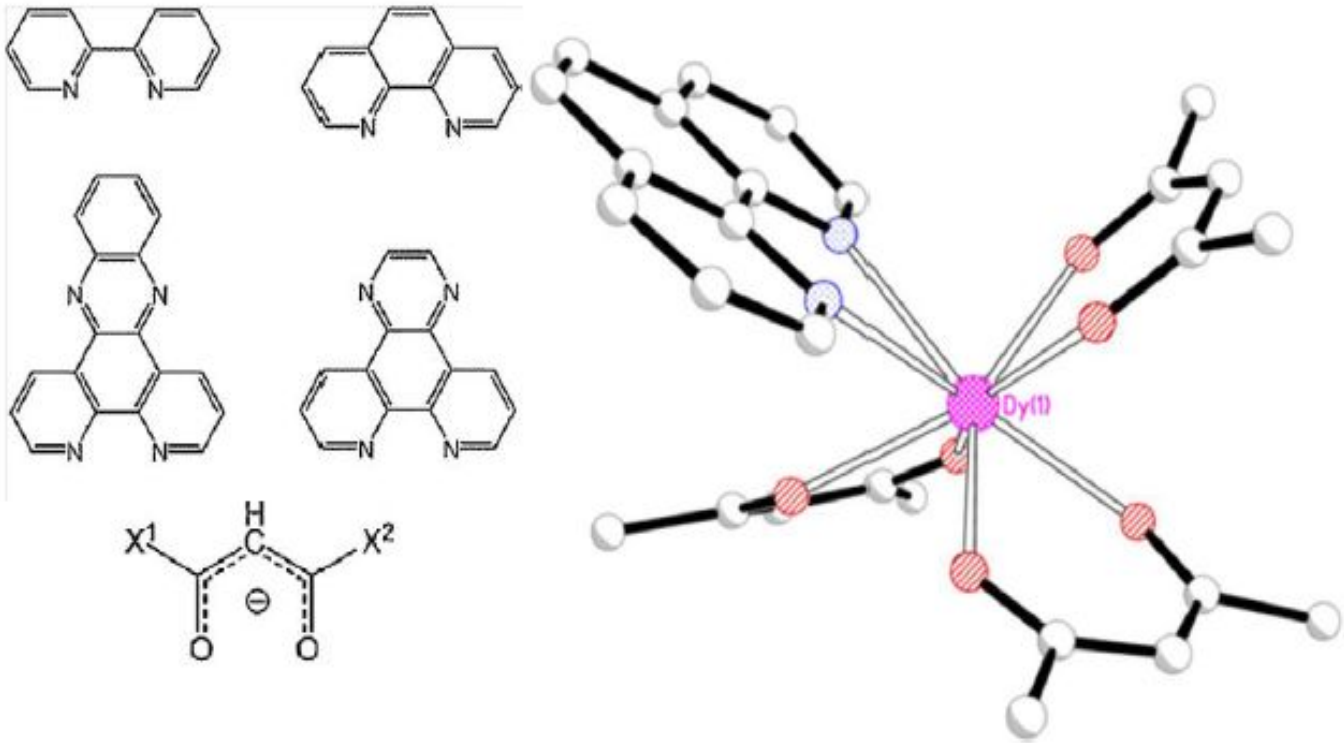
Пример Коул-Коул-зависимостей при различных температурах

Мономолекулярные магниты на основе лантаноидов и переходных металлов



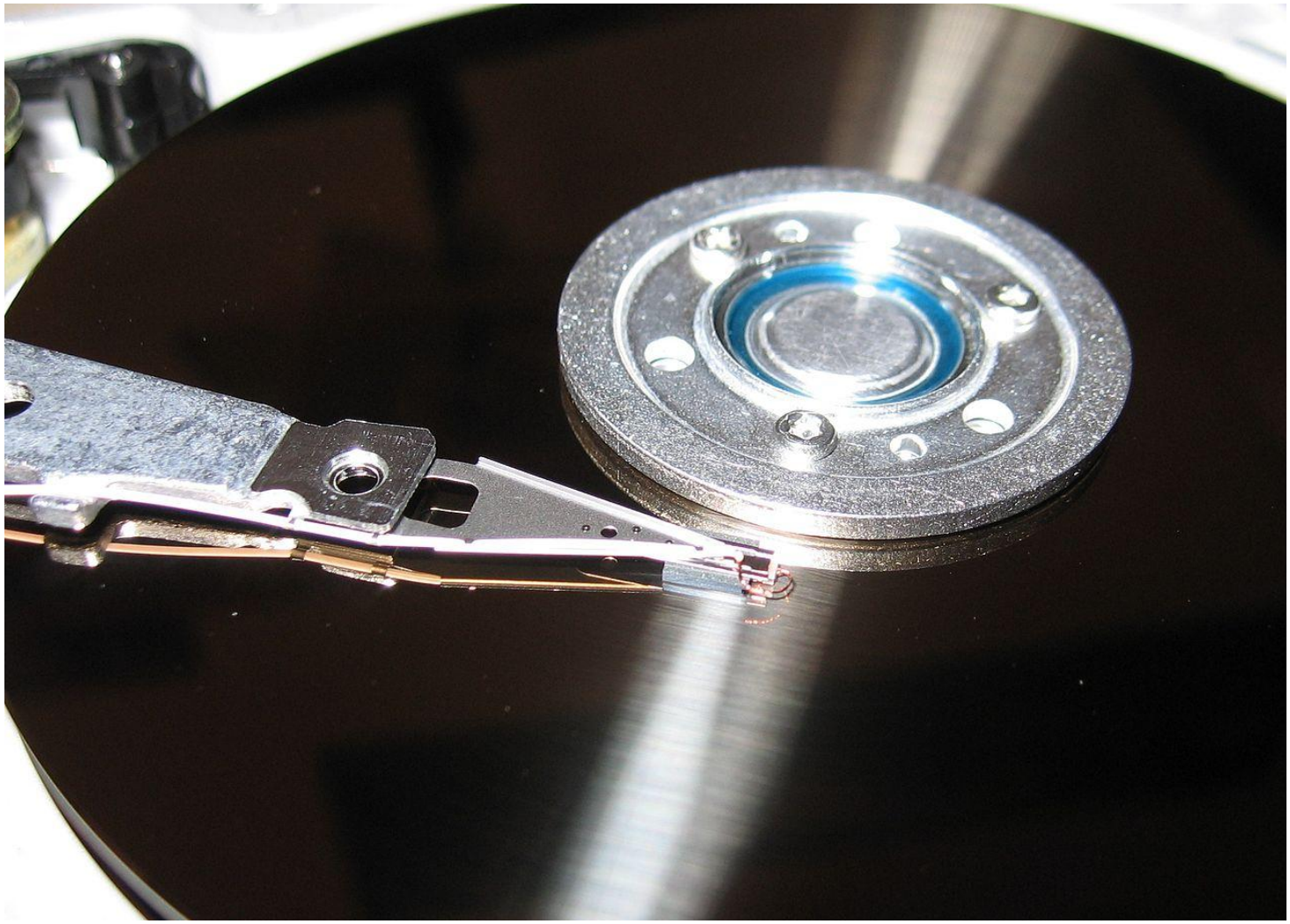


Строение лигандов на основе фталоцианина (слева). Пример структуры бифталоцианинатного комплекса тербия(III) (справа). Синим, розовым и белым цветами показаны атомы азота, тербия и углерода соответственно, атомы водорода не показаны.



Строение бидентатных лигандов (слева). Структура комплекса диспрозия(III), содержащего три дикарбанил-анионных лиганда и один терпиридиновый (справа). Синим, розовым, красным и белым цветами показаны атомы азота, диспрозия, кислорода и углерода соответственно, атомы водорода не показаны.

Одним из возможных применений МММ являются магнитные тонкие пленки для покрытия жестких дисков.



Спасибо за внимание