

# Молекулярні магнітні матеріали

У 1990-х роках було знайдено перші молекулярні феромагніти

Гнучкість молекулярного підходу використовується для створення нових твердофазних матеріалів, у яких є можливим контроль магнітних взаємодій.

Основні напрямки досліджень у галузі молекулярних магнітних матеріалів включають:

- Одержання металовмісних молекулярних магнетиків та органічних магнітів
- Розвиток фізики дискретних молекулярних систем
- Створення систем, що виявляють спінові переходи з великим гістерезисом
- Вивчення нових фотомагнітних процесів (напр., LIESST) та застосування молекулярних систем у магнетооптичних та оптикомагнітних пристроях.

# Молекулярний підхід до створення нанорозмірних магнітів та поліфункціональних матеріалів

**Цілі:** Використання молекулярної та інтеркаляторної хімії для одержання нових матеріалів із заданими властивостями на молекулярному рівні:

□ **Нанорозмірні магнітні об'єкти**, зокрема одиночні молекулярні магніти, нові мезоскопічні матеріали у проміжку між квантовими і класичними системами.

Організація даних об'єктів в 2D/3D мережі

□ **Бі- та поліфункціональні матеріали** поєднують магнетизм та інші фізичні властивості (напр., фотомагнітні матеріали, хіральні магніти).

**Застосування:** Магнітний запис, магнето-оптичні прилади, сенсори, що базуються на магнето-опірних або магнето-оптичних властивостях, нелінійно-оптичні прилади, спінова електроніка.

# Потенційні переваги молекулярних магнітних матеріалів

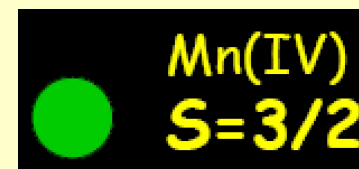
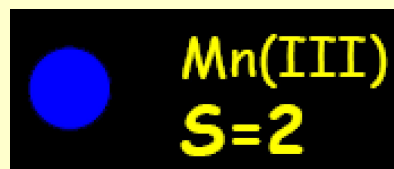
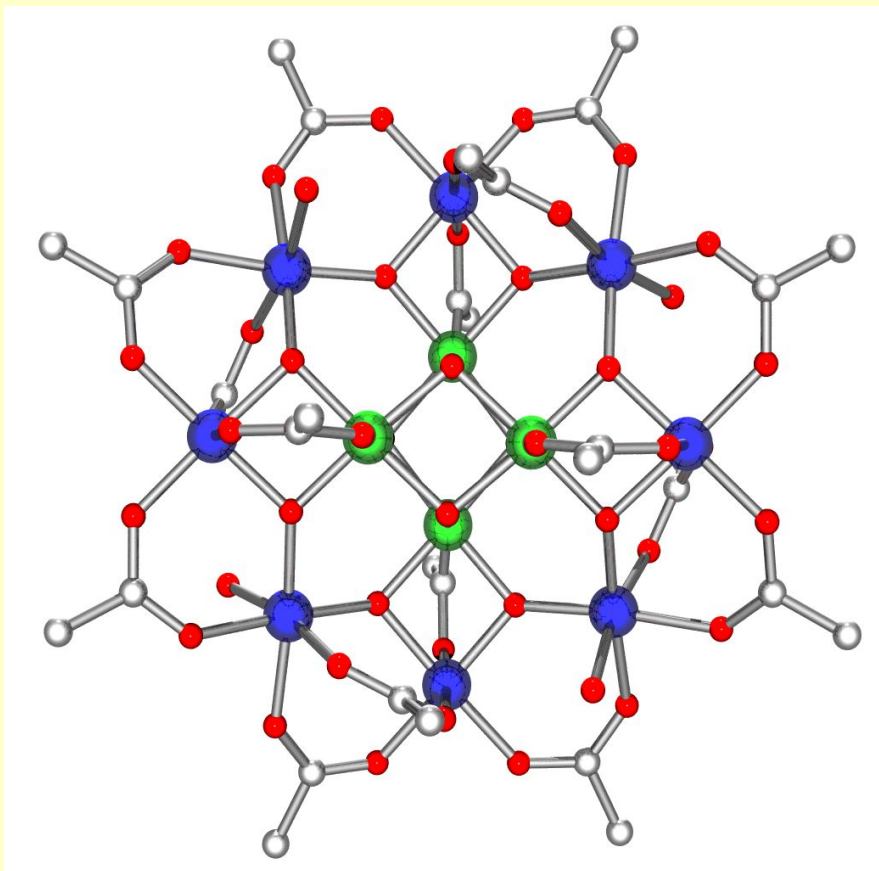
- низька густина
- розчинність у певних розчинниках
- прозорість для оптичного випромінювання
- біосумісність
- широкі можливості для структурної модифікації та кон'югації з іншими функціональними модулями

## Недоліки молекулярних магнетиків

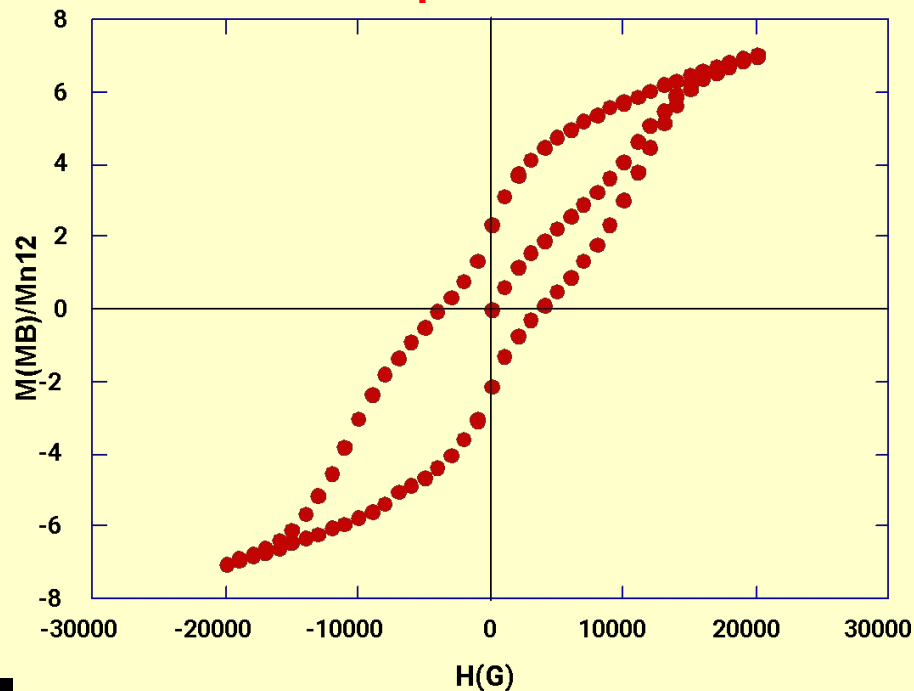
- низькі значення  $T_c$
- низька термічна та хімічна стійкість

висока вартість, низька густина, розчинність...

# Перший молекулярний феромагніт

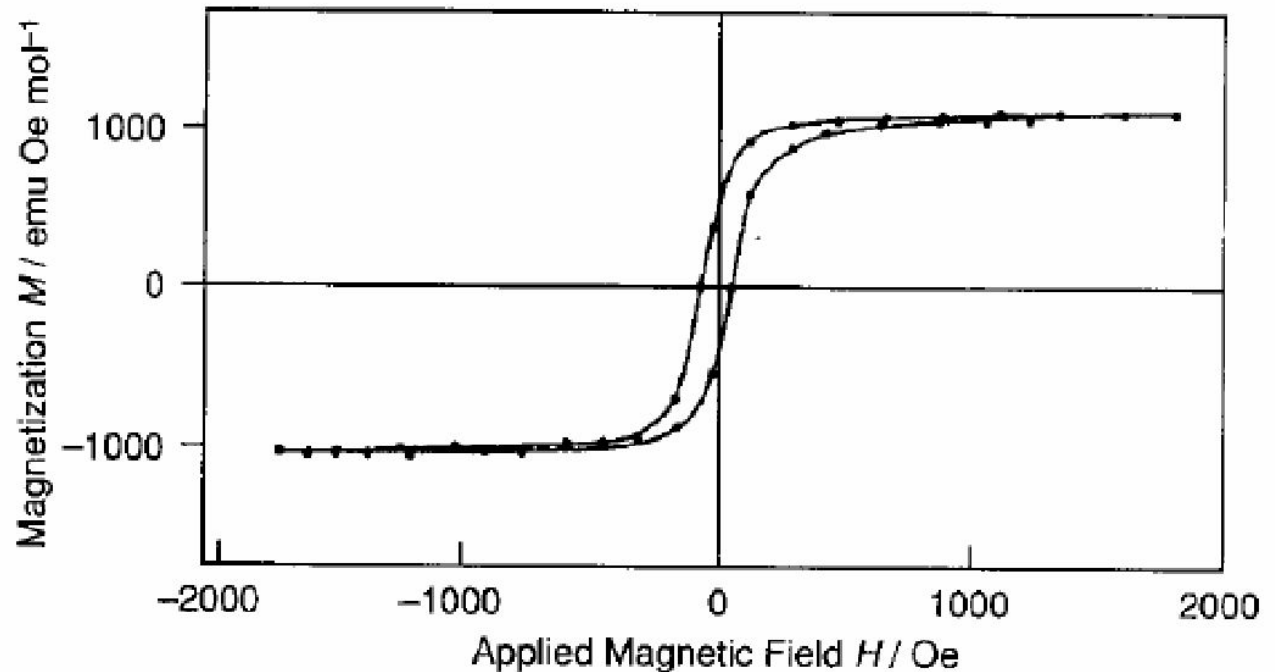
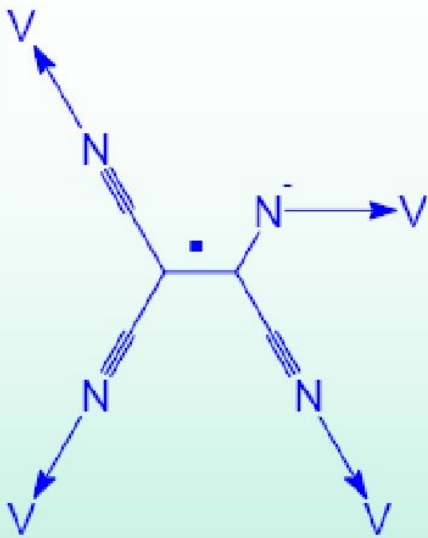


$$S_T = 10$$



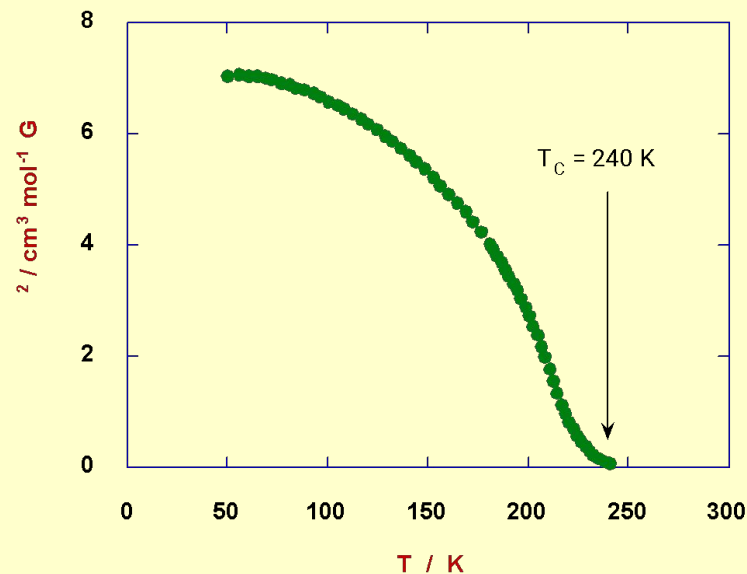
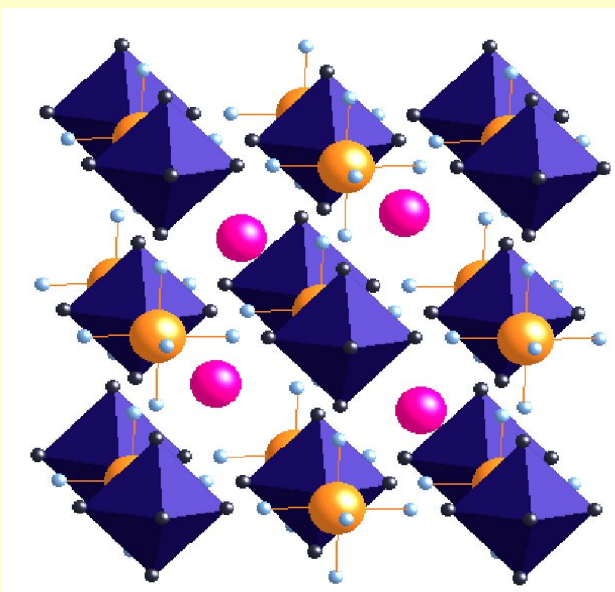
Крива магнетизації

T. Lis *Acta Cryst.* 1980, B36, 2042.  
R. Sessoli et al. *Nature* 1993, 365, 141.



$V(TCNE)_2$  стає неупорядкованим ферімагнітом нижче 350 К

# Молекулярні магніти з високою $T_c$



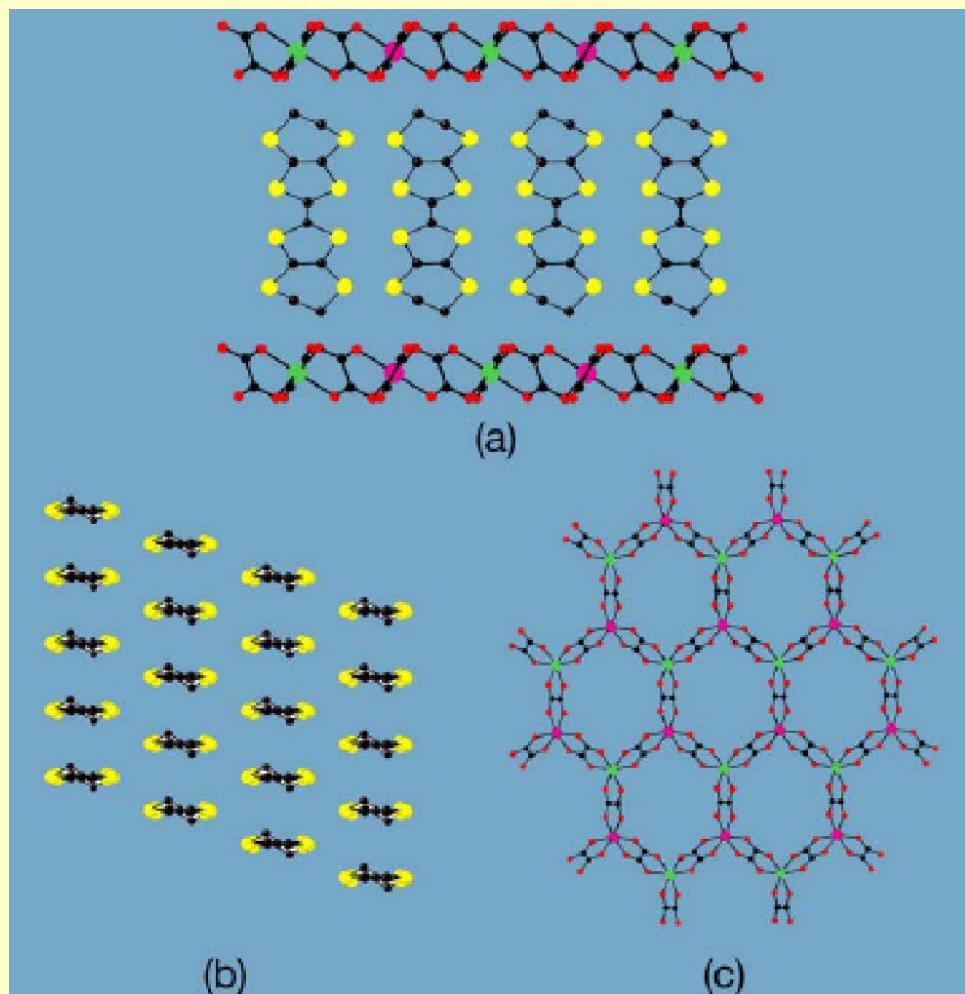
Аналог берлінської лазури



$\text{M} = \text{Cr}, T_c = 240 \text{ K}$

Verdaguer et al., *Science*, 1993.

# Феромагнітні провідники



Неорганічні модулі феромагнітні

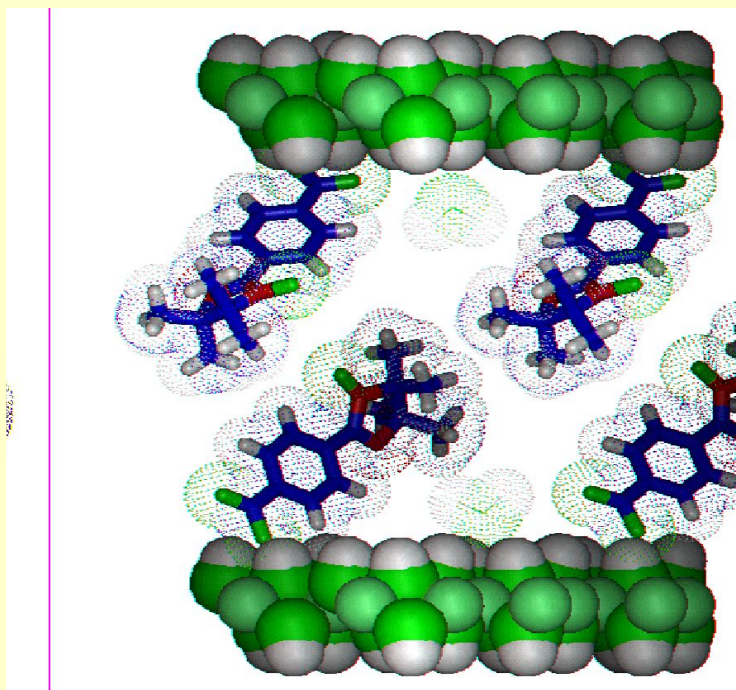
Органічні модулі - провідники

Розділення магнітних електронів  
та електронів провідності

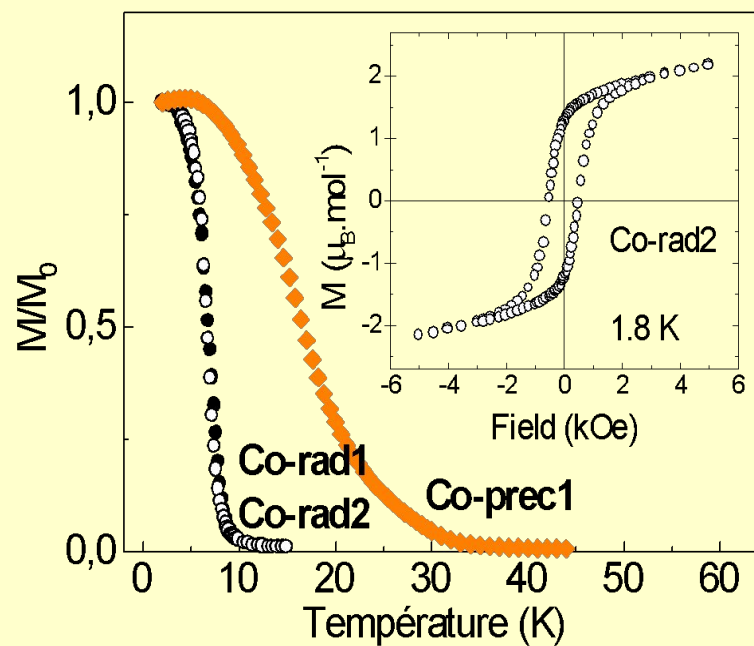
Coronado et al., *Nature*, 2001.



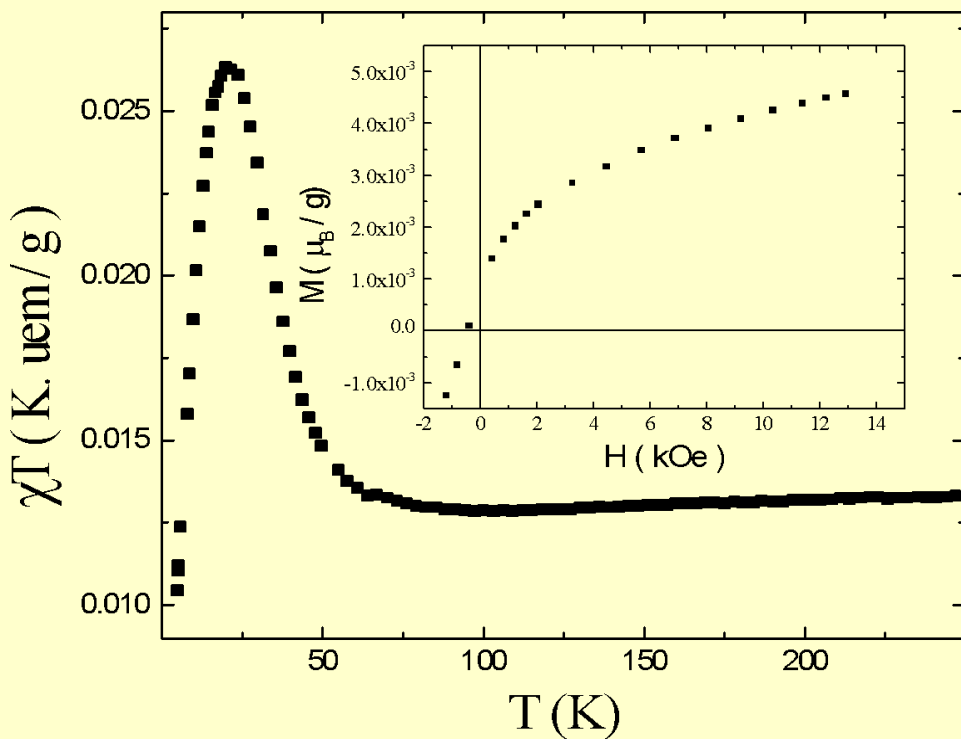
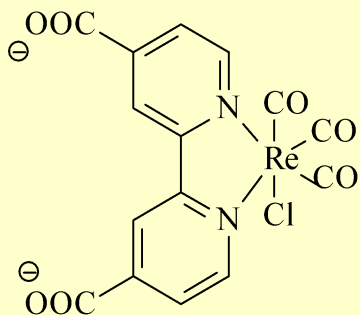
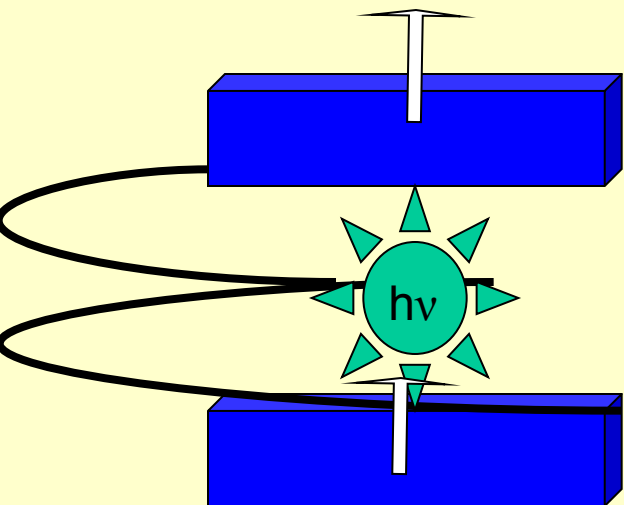
# Метал-радикальні шаруваті магніти



міжшарові відстані  
20.0 Å до 22.0 Å



# Інтеркаляція хромофорів



Модифікація **оптичних властивостей** призводить до збільшення **нелінійно-оптичних властивостей** нижче  $T_c$

# Фотомагнітні матеріали

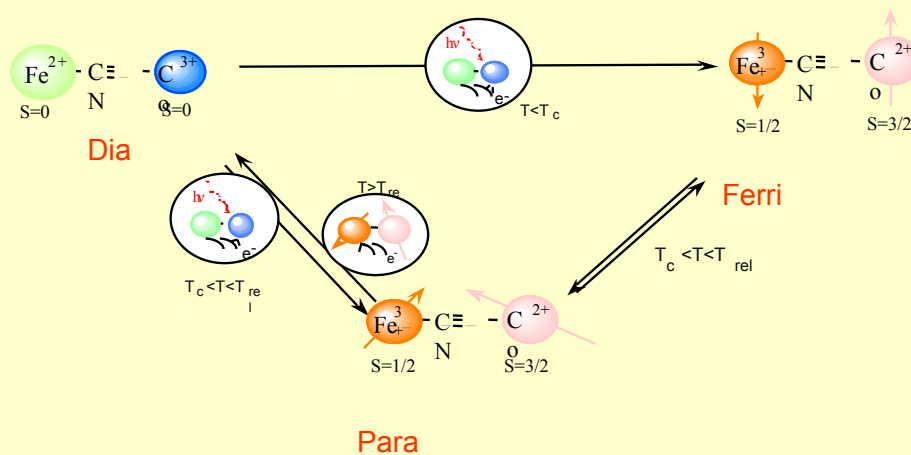
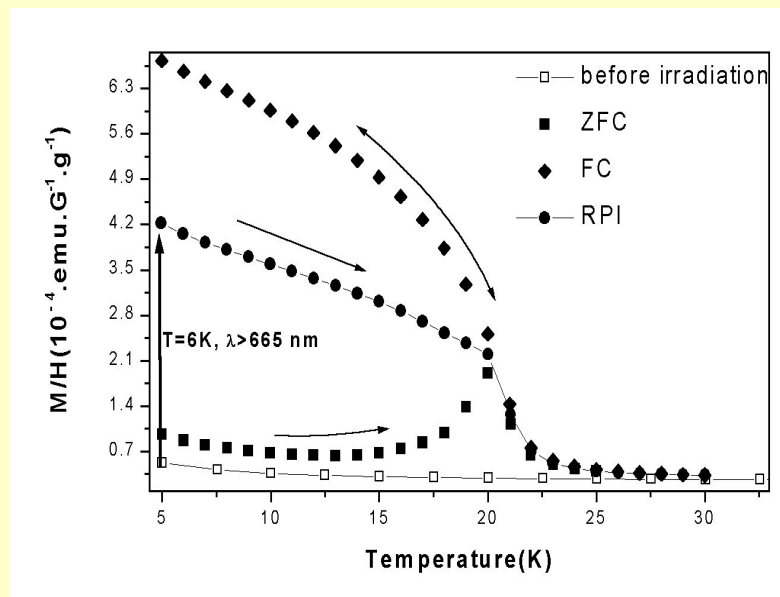
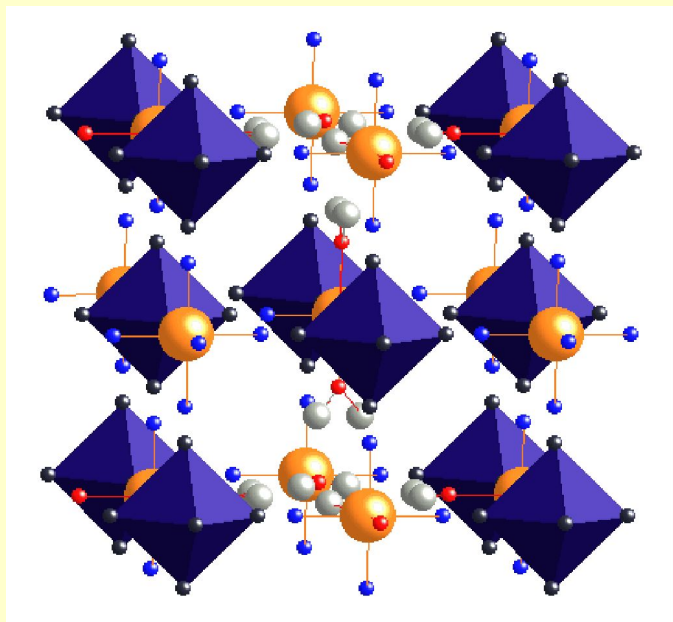
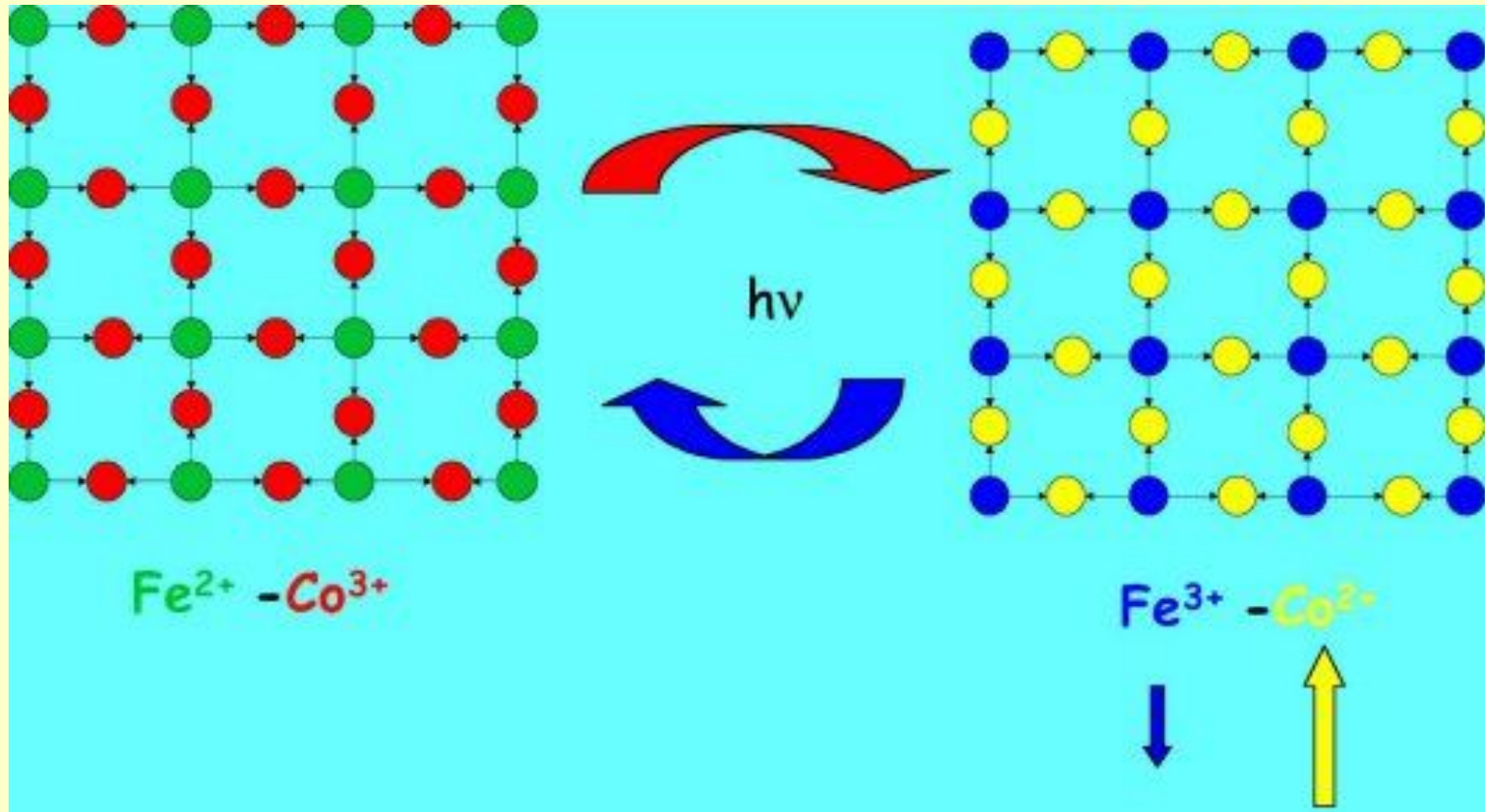


ФОТО-ІНДУКОВАНИЙ МАГНЕТИЗМ

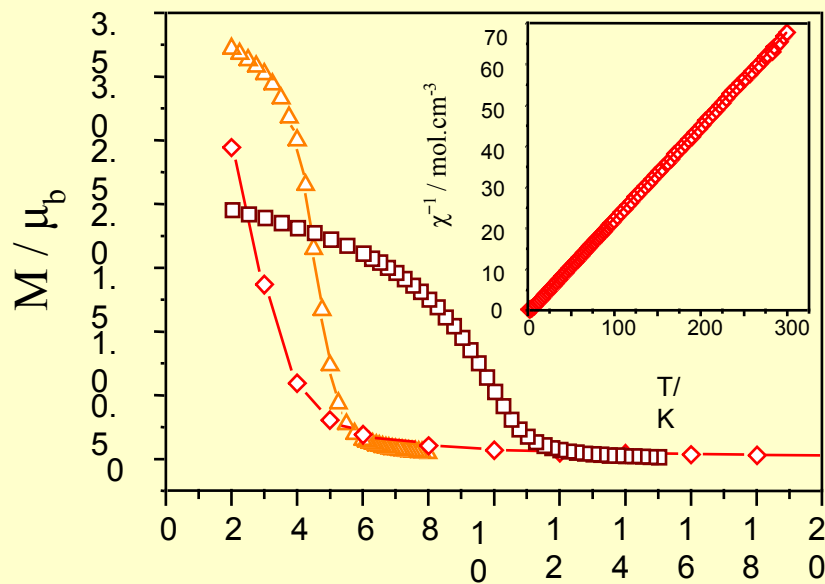
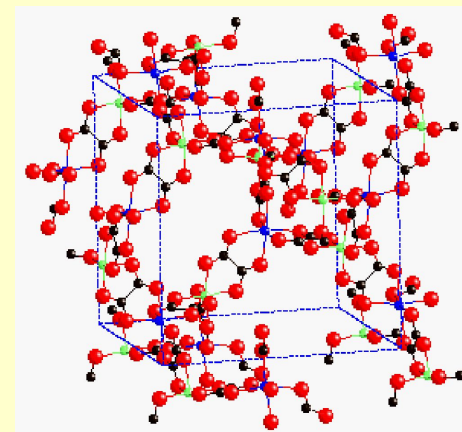
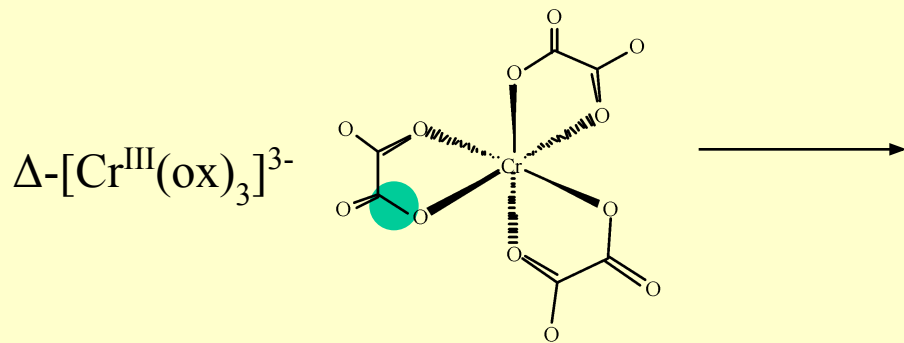
Діа → Феррі

# Валентна таутомерія

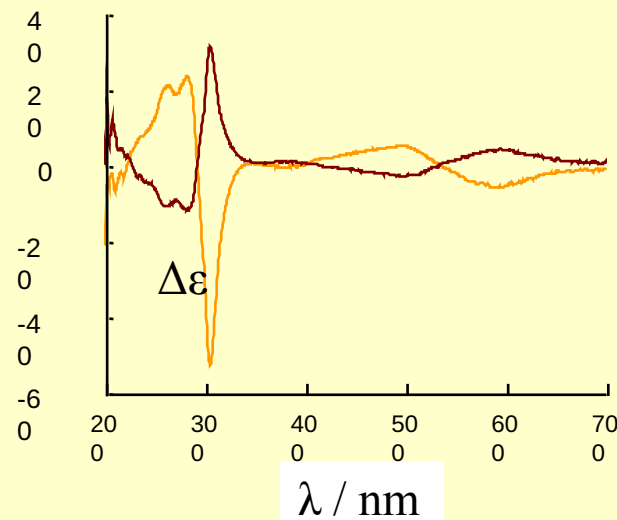


**Індукований світлом обернений  
перехід похідних берлінської лазури**

# Оптически активні магніти

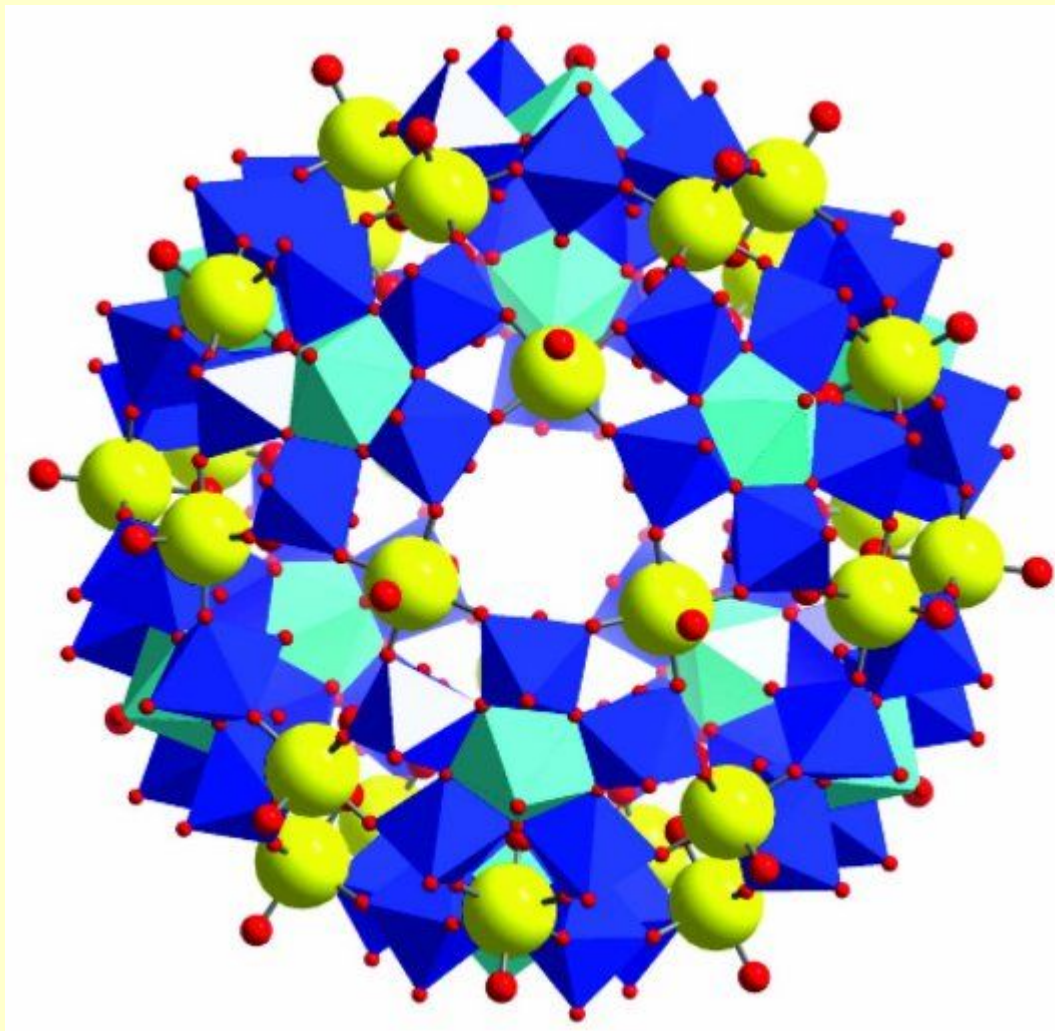


## Спектр кругового дихроїзму



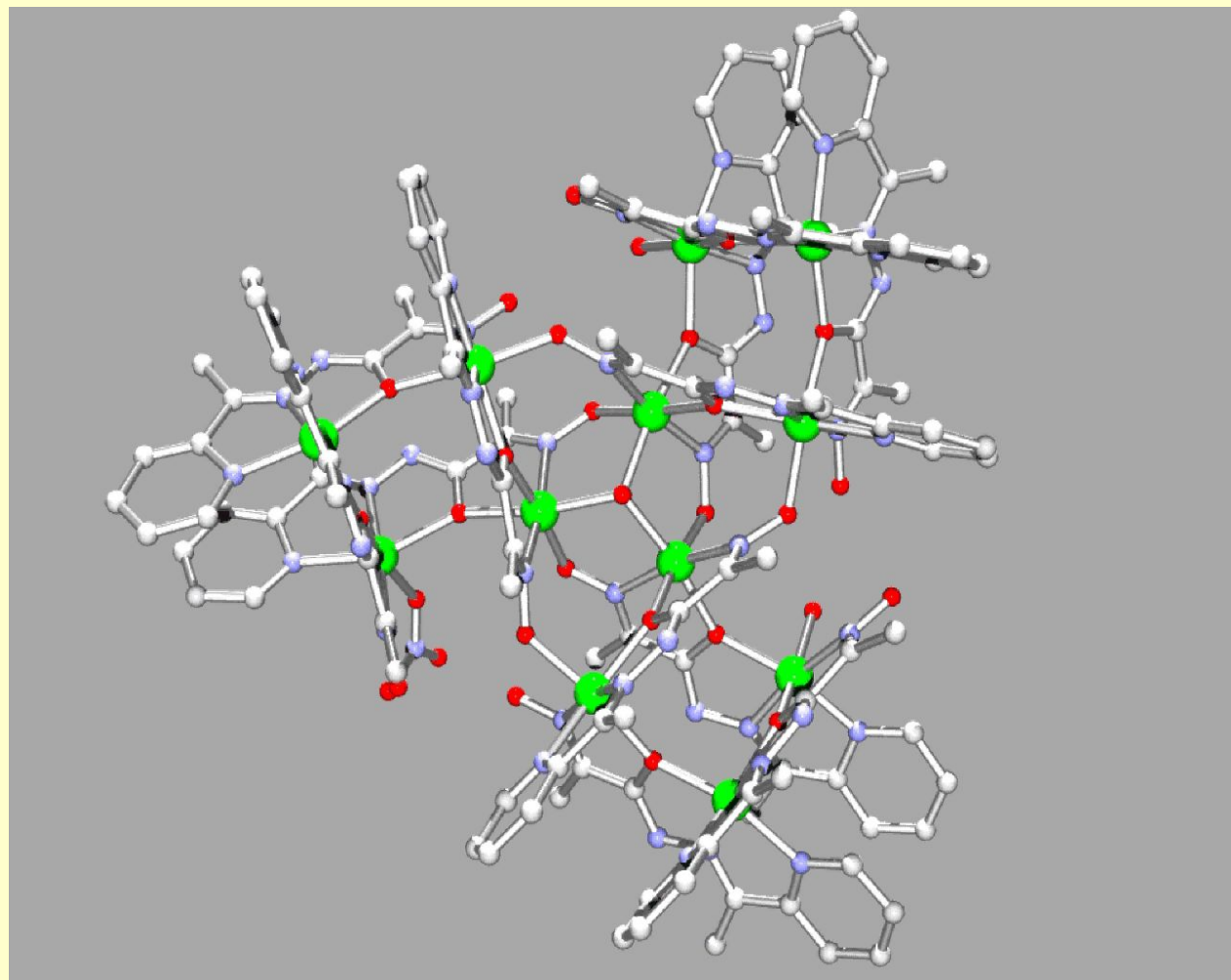
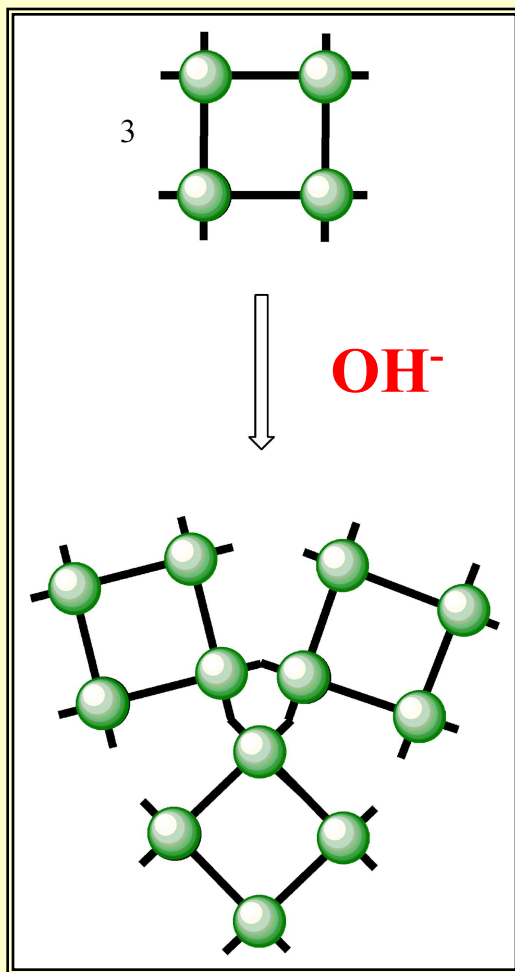
# **Молекулярні наномагнітні матеріали**

# Нанорозмірні магнітні обмінні кластери

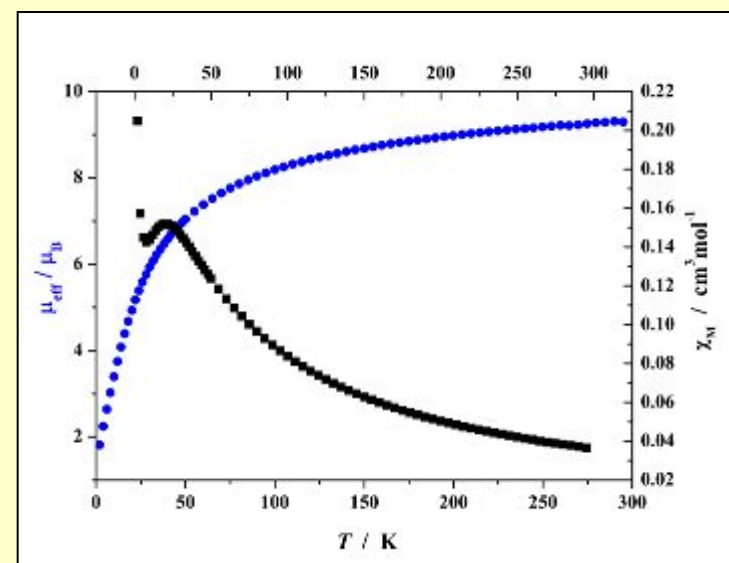
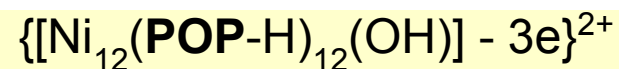
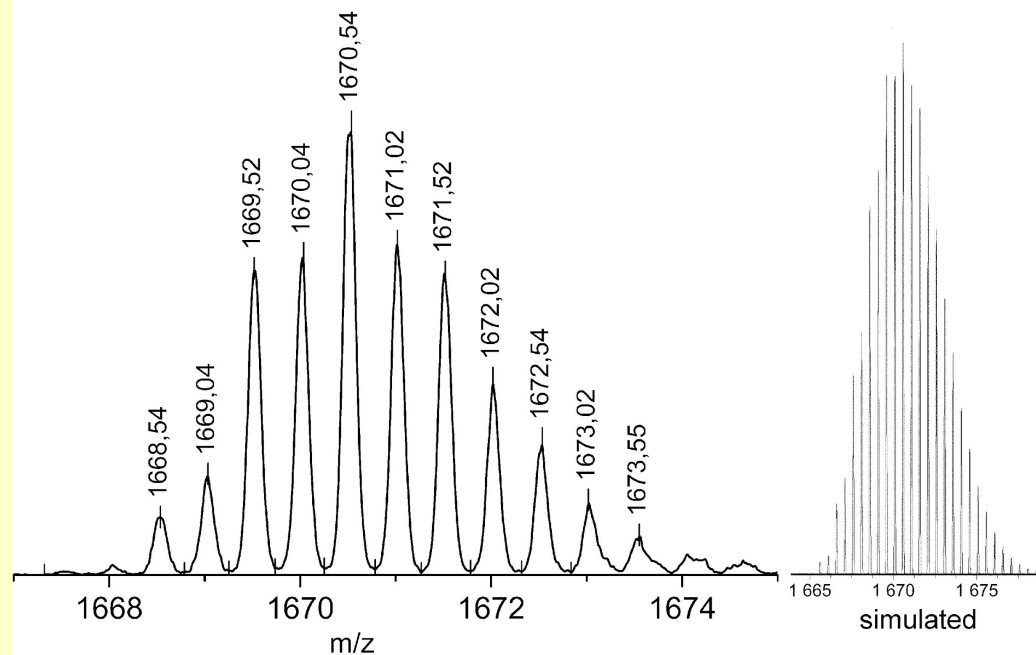
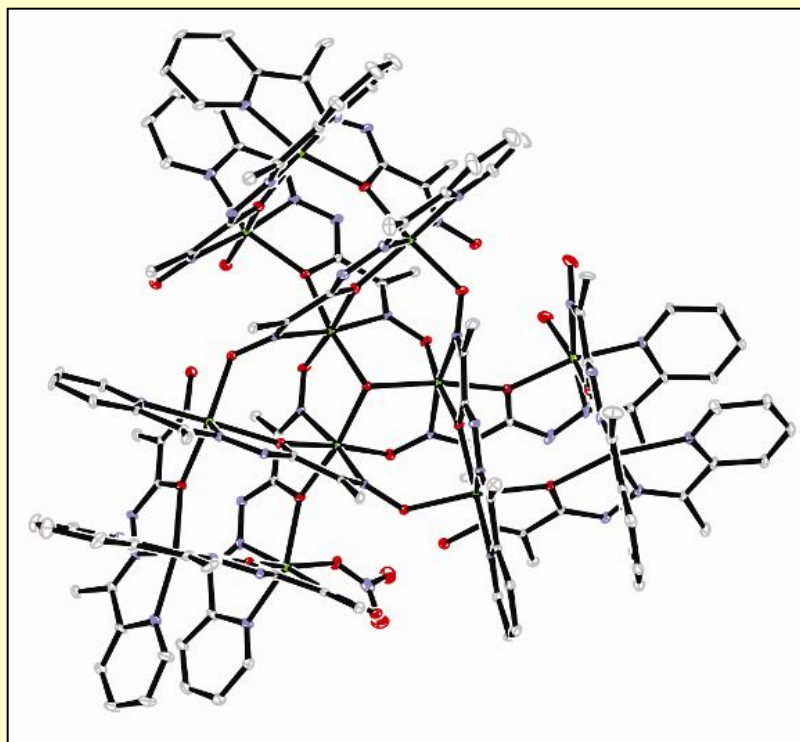


**Будова  $[\text{Mo}_{75}\text{Fe}_{30}]$  кластерів.  
Іони заліза(III) позначені жовтими кулями.**

# Самоорганізація комплексів $[\text{Ni}_4(\text{POP-H})_4]^{4-}$ у 12-ядерну *трис* $[2 \times 2]$ молекулярну ґратку

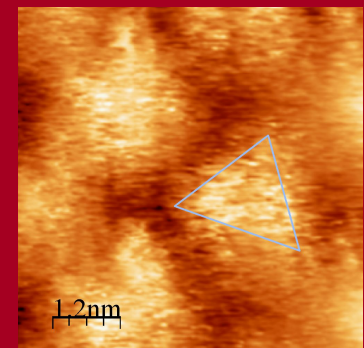
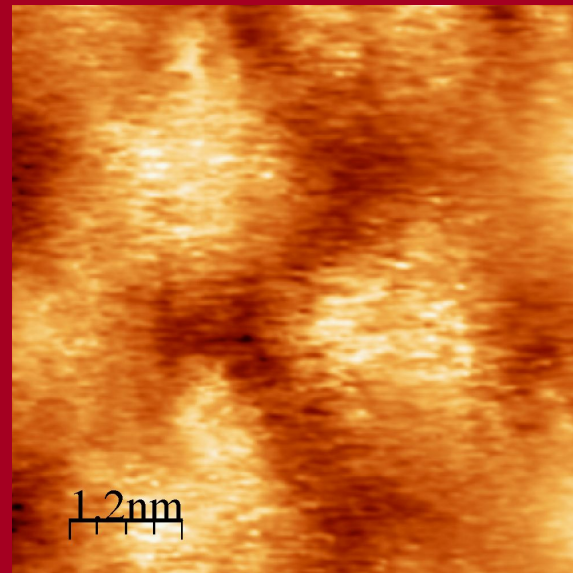
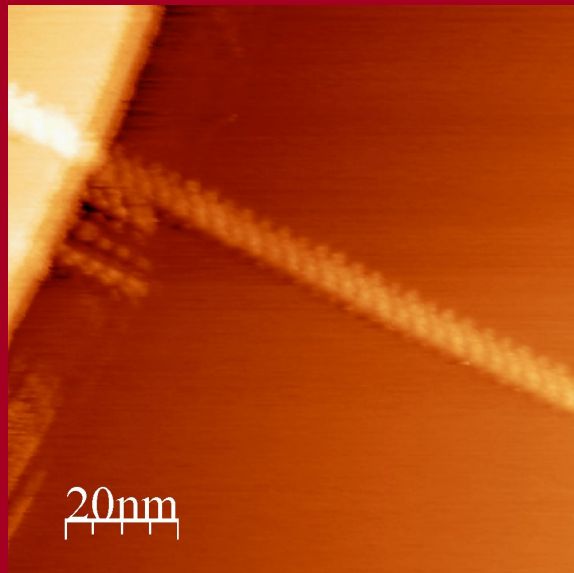
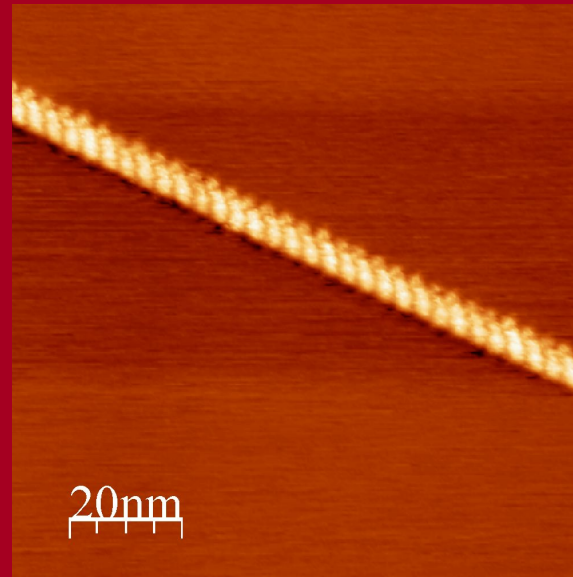
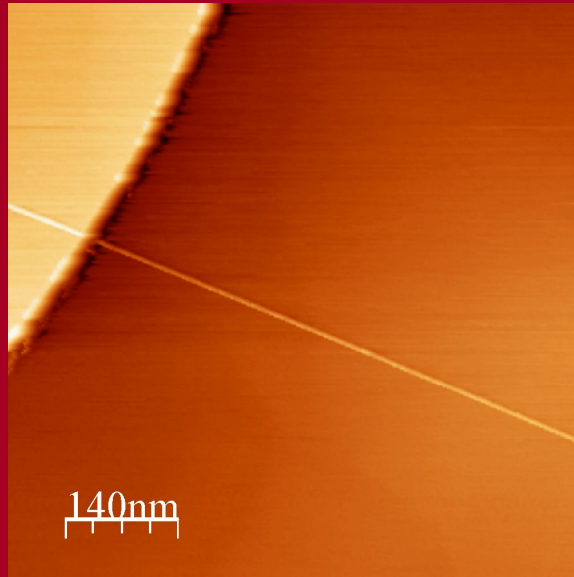




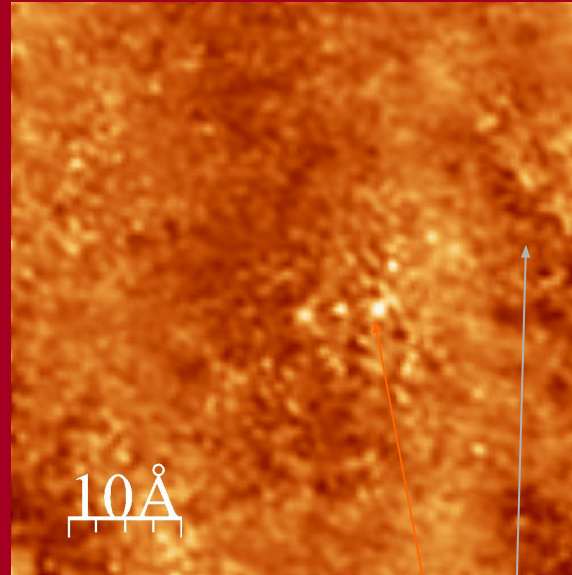
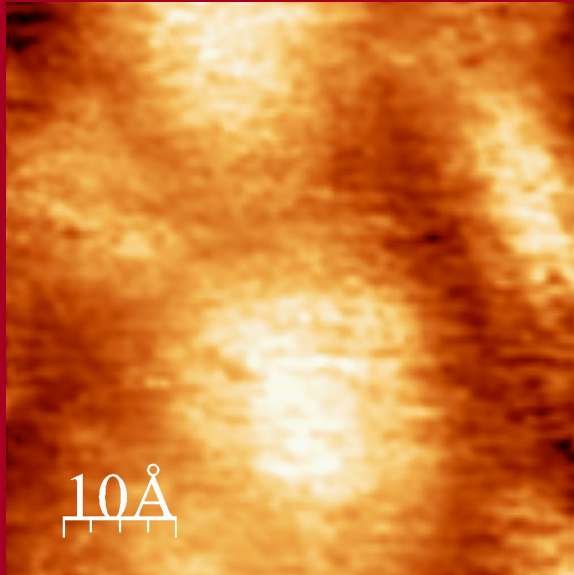


# Скануюча тунельна мікроскопія (STM)

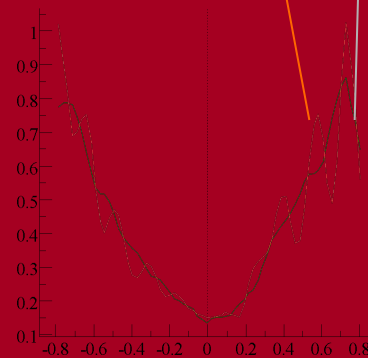
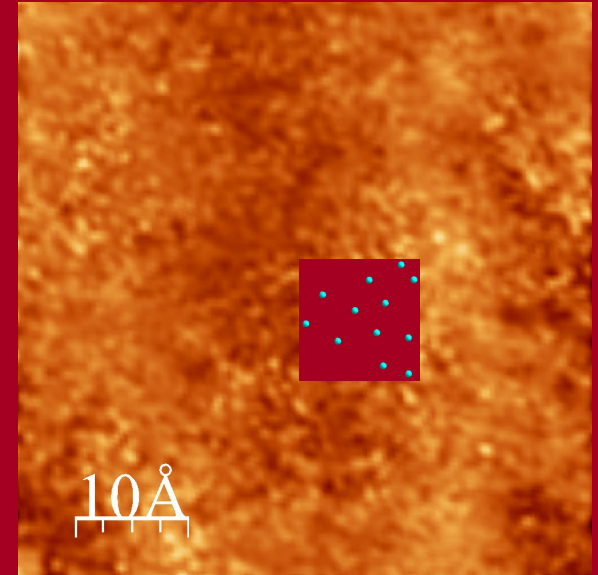
3x[2 x 2] ґратки  $\{\mu_3(\text{O})\text{-}[\text{Ni}_4(\text{PO}_3\text{-H})(\text{PO}_3\text{-2H})_3]\}\text{(NO}_3\text{)}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$



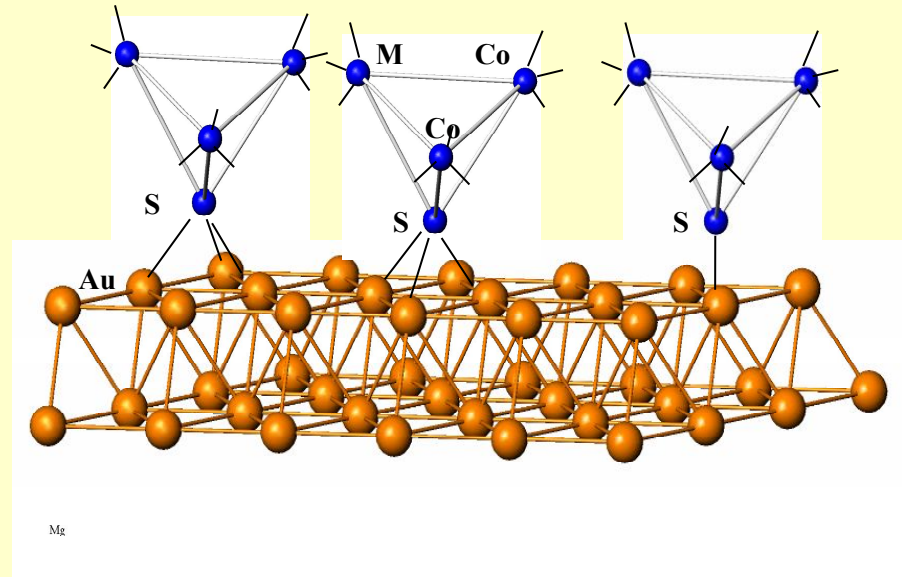
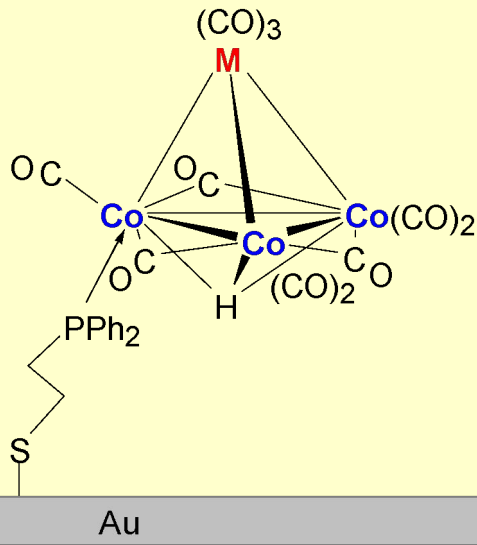
# Індукована струмом тунельна спектроскопія (CITS) 3x[2 x 2] ґратки $\{\mu_3(\text{O})\text{-}[\text{Ni}_4(\text{POP-H})(\text{POP-2H})_3]\}(\text{NO}_3)\cdot 12\text{H}_2\text{O}$



0.782 V

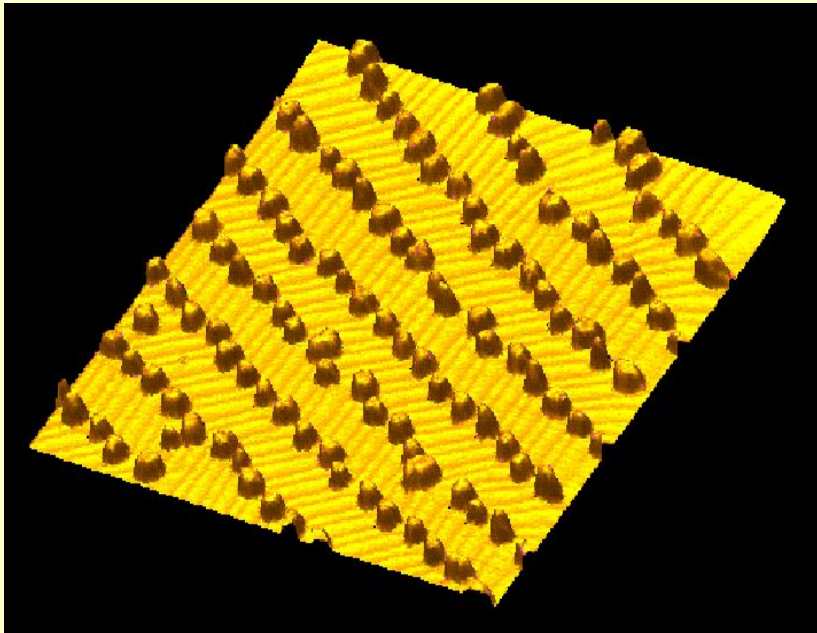


# Самоорганізація магнітних кластерів на поверхні



Тетраедричні кластри  $\text{Co}_2\text{M}(\mu_3\text{-S})(\text{CO})_9$   
(M = Fe, Ru) прищеплені до поверхні  
(111) золота

# Самоорганізація магнітних кластерів кобальту на поверхні (111) золота



Скануюча електронна мікрофотографія  
10 x 10 нм

Кластери  $\approx$  200 атомів Co

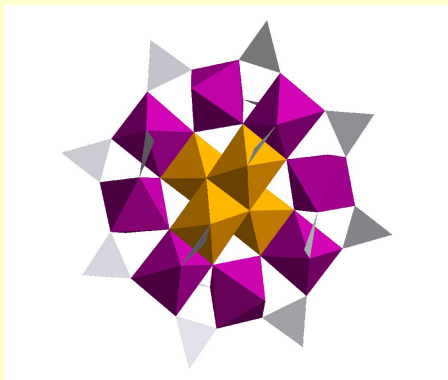
Міжкластерні відстані  $\approx$  7 x 15 нм

Кожний кластер : кобальтовий бішар

## Мезопоруваті носії

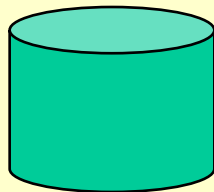


Упорядковані монодисперсні пори  
діаметр 20Å -100Å..... 300Å  
Великий вибір структур



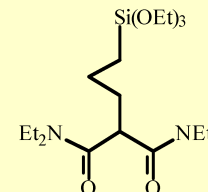
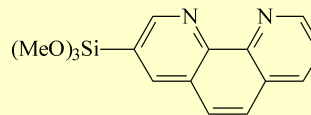
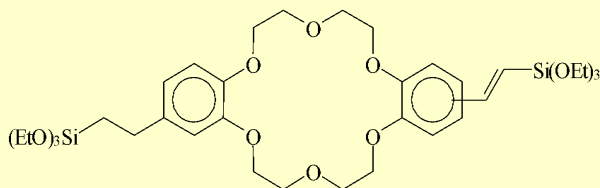
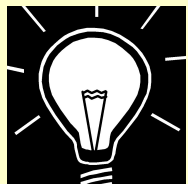
Високоспінові кластери  $[Mn_{12}O_{12}(RCOO)_{16}(H_2O)_4]$  або  $[Cr_{12}O_9(OH)_3(O_2CC(CH_3)_3)_{15}]$

Магнітні наночастинки  $CoFe_2O_4$  шпінелей

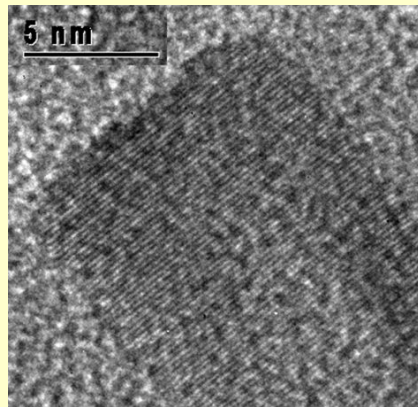


Квантові ячейки, нанодроти...  
Au, Pt..., CdS, CdSe...

Специфічні органічні функції (сенсори, селективні хелатори, каталіз)



# Магнітні властивості кобальтових нанодротів

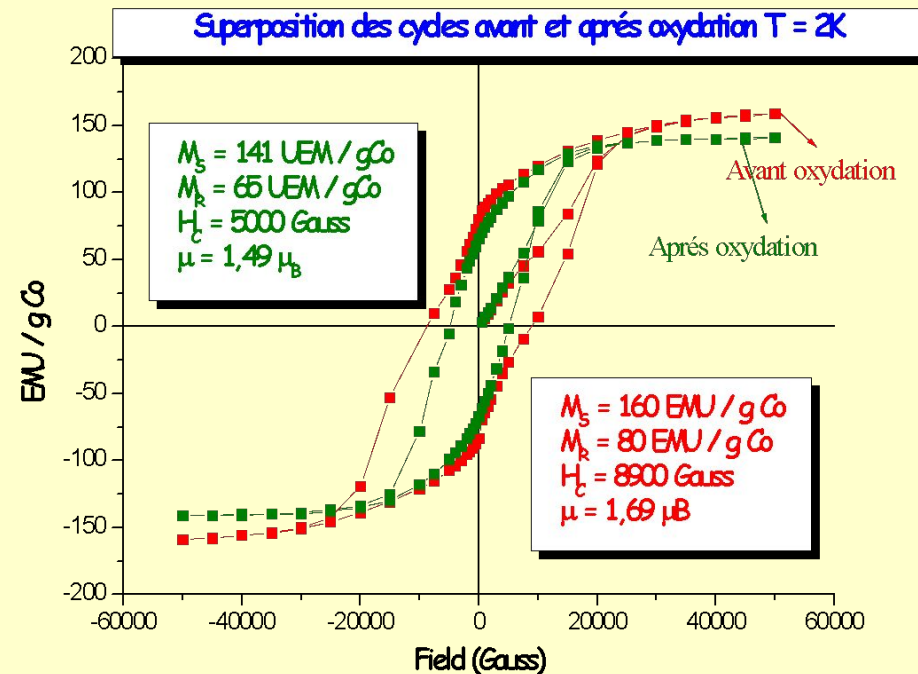
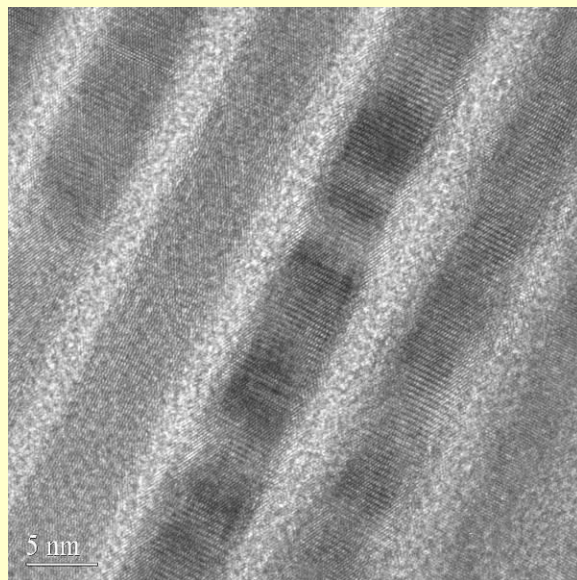


Феромагнітні при кімнатній температурі

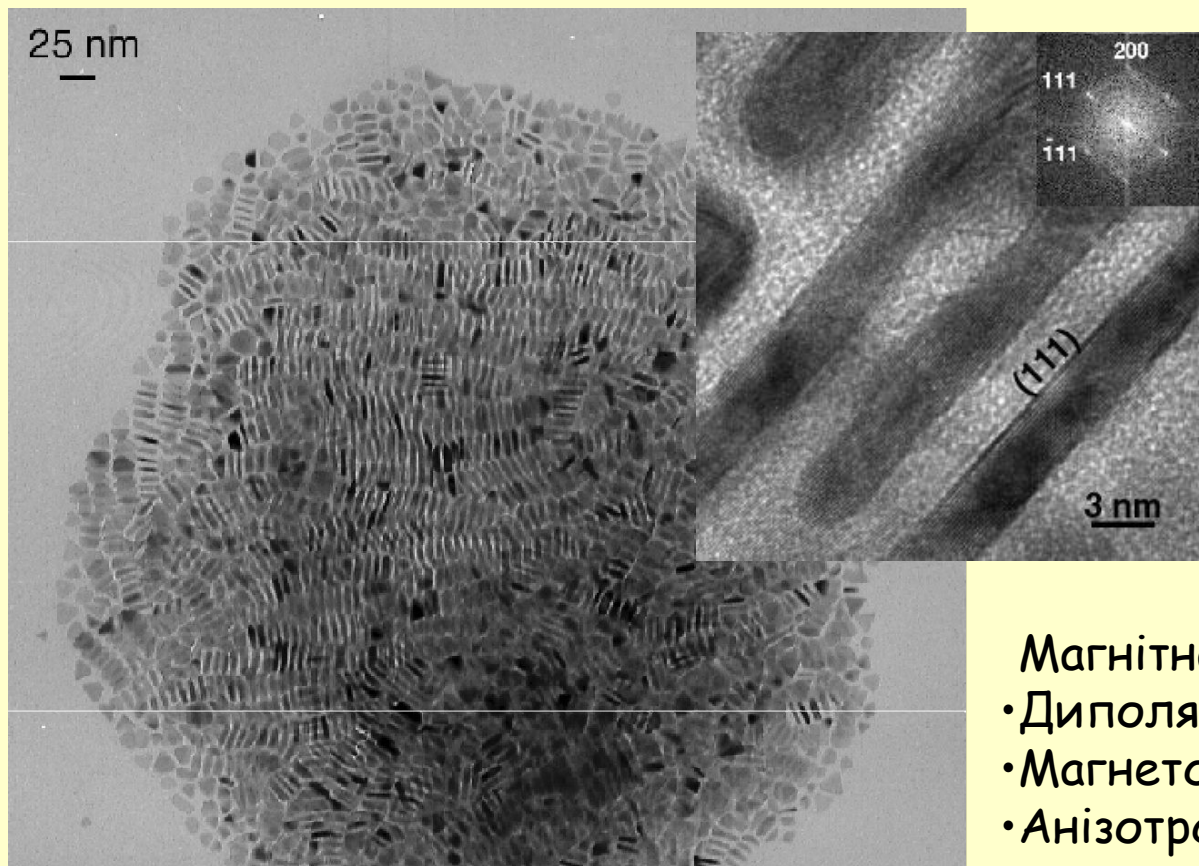
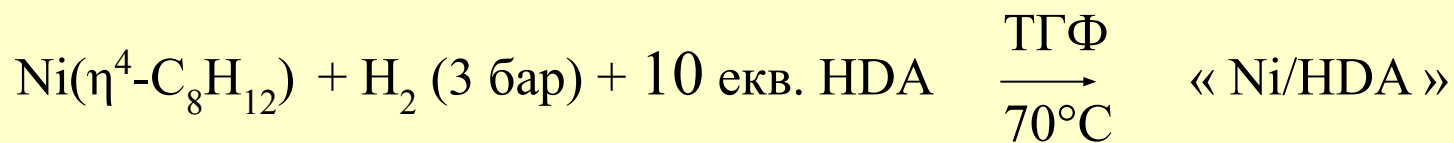
$$M_S = 160 \text{ Emu / г Co}$$

$$M_R = 80 \text{ Emu / г Co}$$

$$H_C = 8900 \text{ G}$$



# Магнітні наноматеріали: нікель



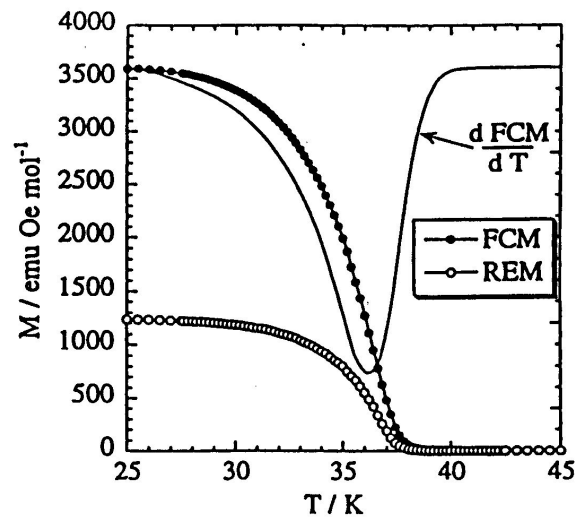
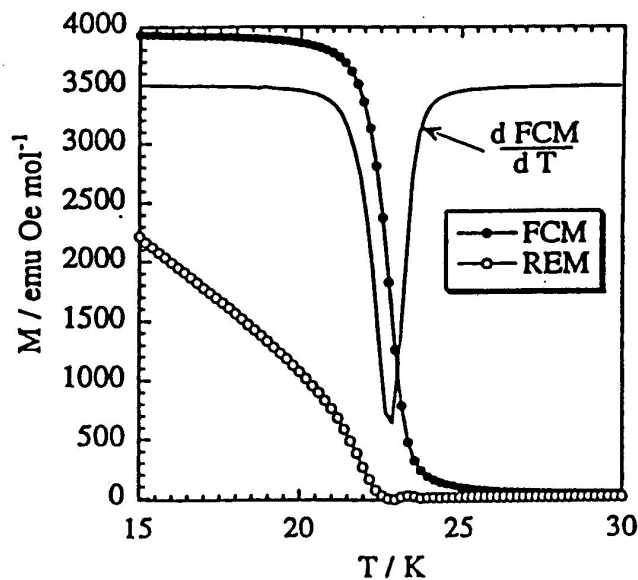
Нанодроти  $\approx 4 \times 15$  нм  
Зазор 2,5 нм

$$M_s = 0.56 m_B$$

- Магнітна анізотропія за рахунок :
- Дипольного розщеплення
  - Магнетокристалічної анізотропії
  - Анізотропії форми

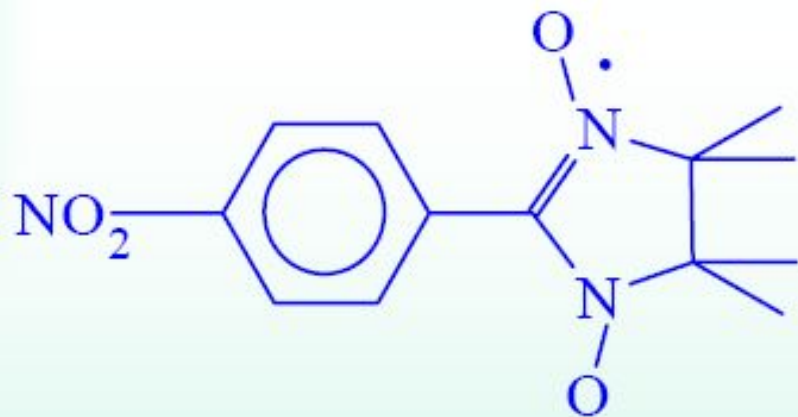


# Дослідження магнетизації молекулярних феромагнетиків

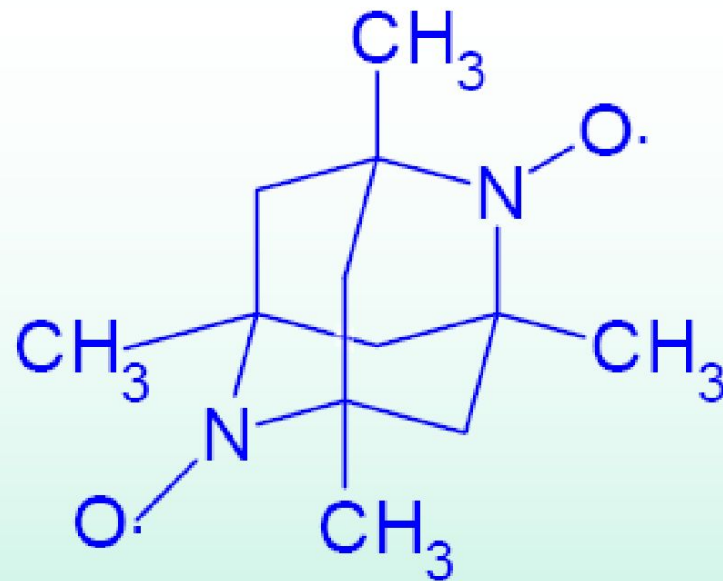


# **Органічні магнітні матеріали**

# Нітроксильні радикали

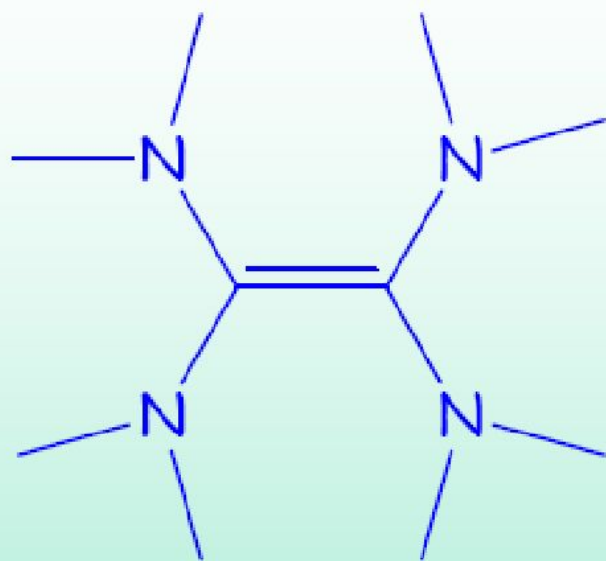


$T_c = 0.6 \text{ K}$



$T_c = 1.5 \text{ K}$

# Фулерени



TDAE

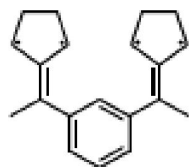
$T_c = 16 \text{ K}$



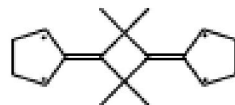


 Is a Spin-Containing Unit.       Is a Ferromagnetic Coupling Unit.

**Figure 6.9:** A schematic model for the design of high-spin organic molecules.



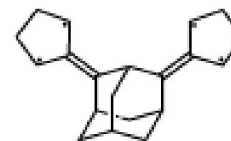
1



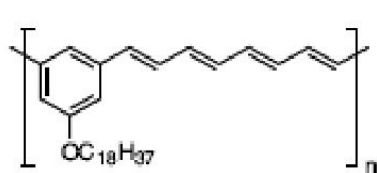
2



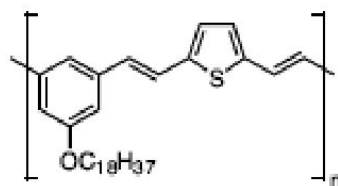
3



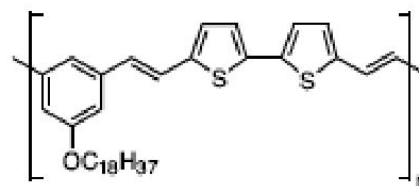
4



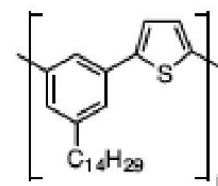
5



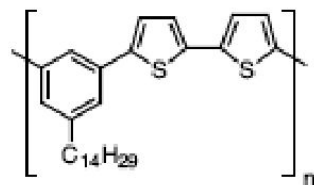
6



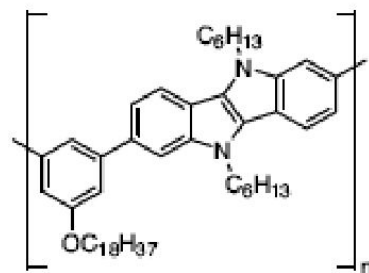
7



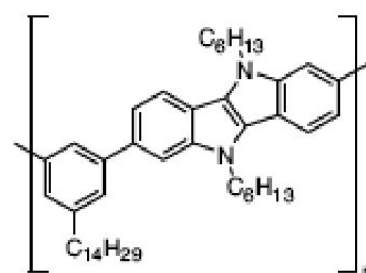
8



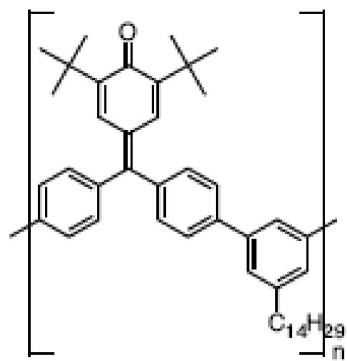
9



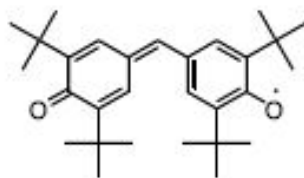
10



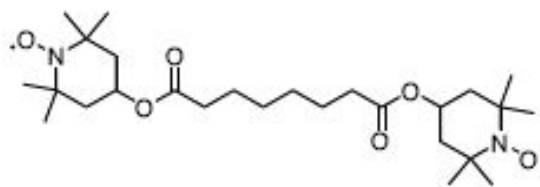
11



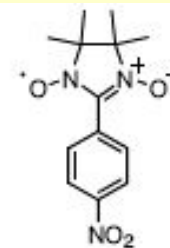
12



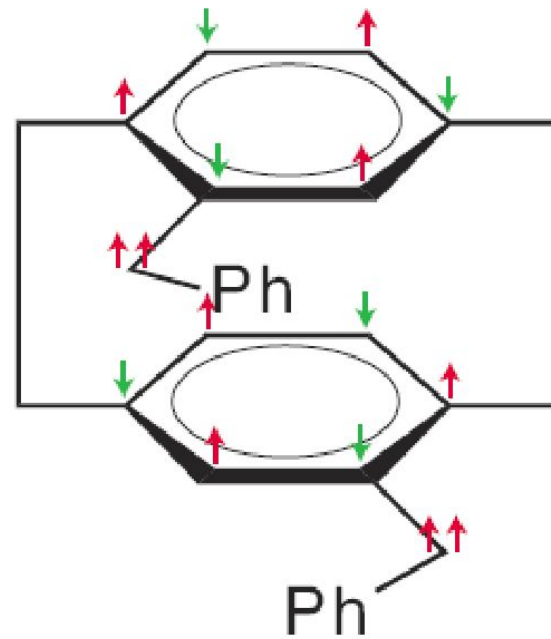
13



14



15



**Figure 6.10:** Spin interactions in a bis(diphenylcarbene)[2,2]paracyclophane system.



# Доделать

- Больше подробностей по  $Mn^{12}$ , точку Кюри
- Больше подробностей по  $V(TCNE)_2$
- Больше подробностей по  $CuMn(L)$
- Из оригинальных публикаций
- Из желтой книги НАТО АСИ