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 електроника.

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

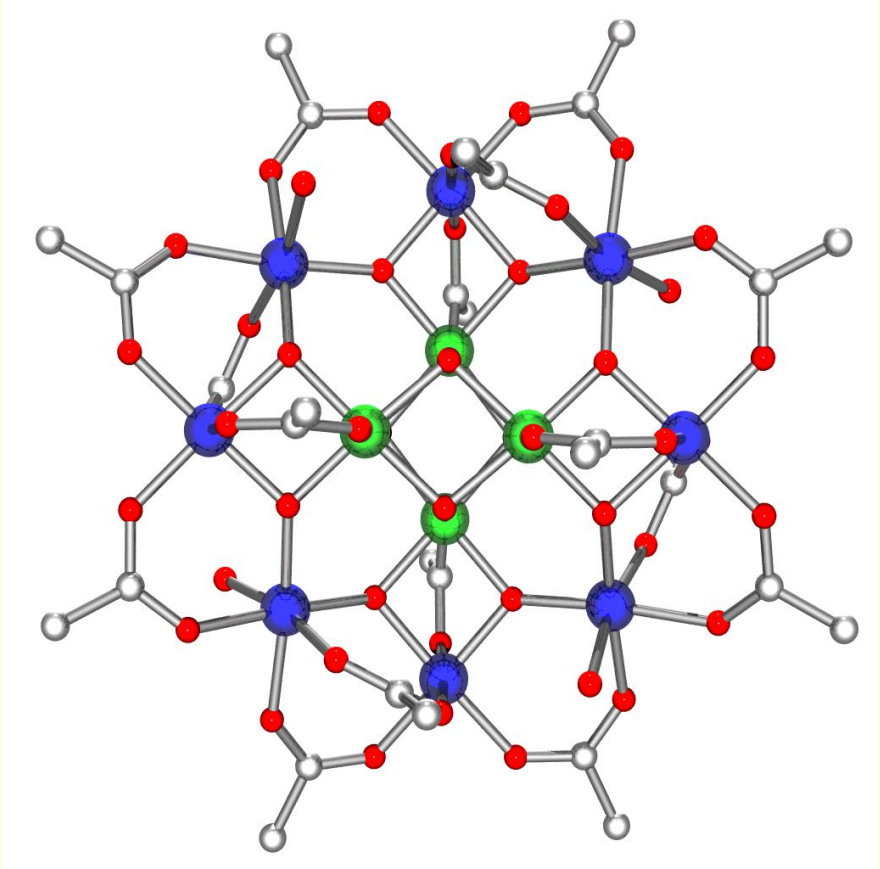
Недоліки молекулярних магнетиків

- низькі значення T_c
- низька термічна та хімічна стійкість

висока вартість, низька густина, розчинність…

Перший молекулярний феромагніт

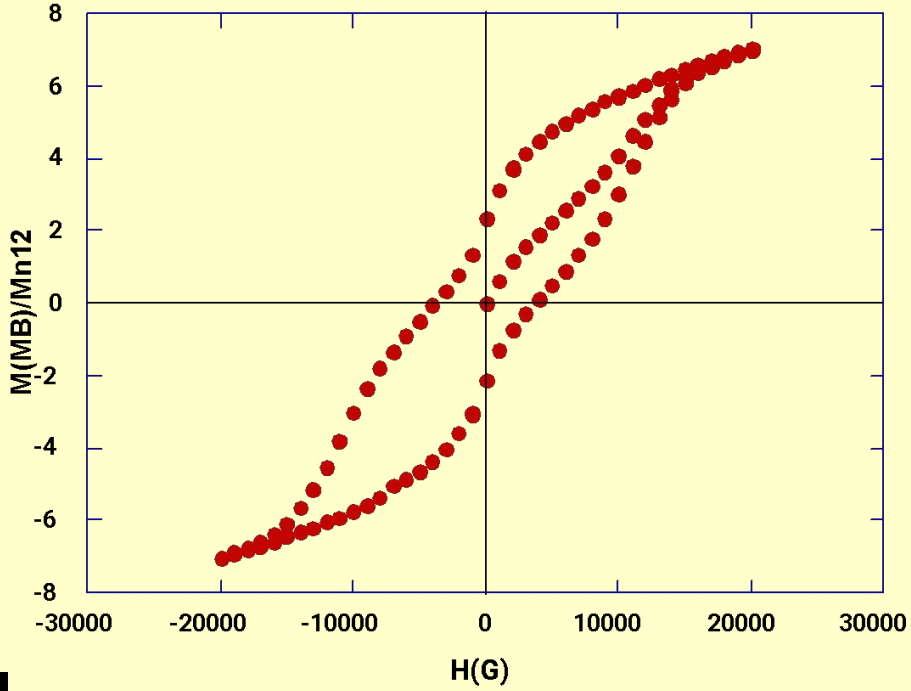
$[Mn_{12}O_{16}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4]\cdot 4H_2O\cdot 2CH_3COOH$



Mn(III) S=2

Mn(IV) S=3/2

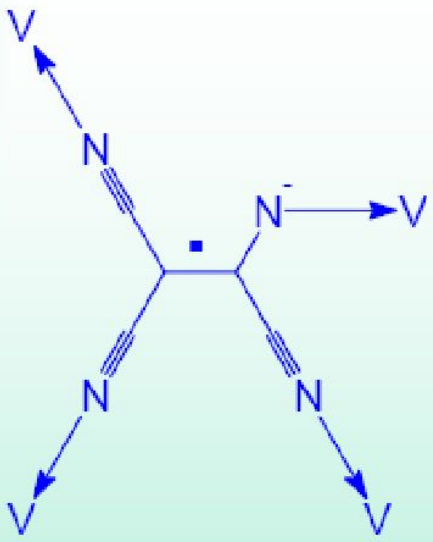
$S_T = 10$

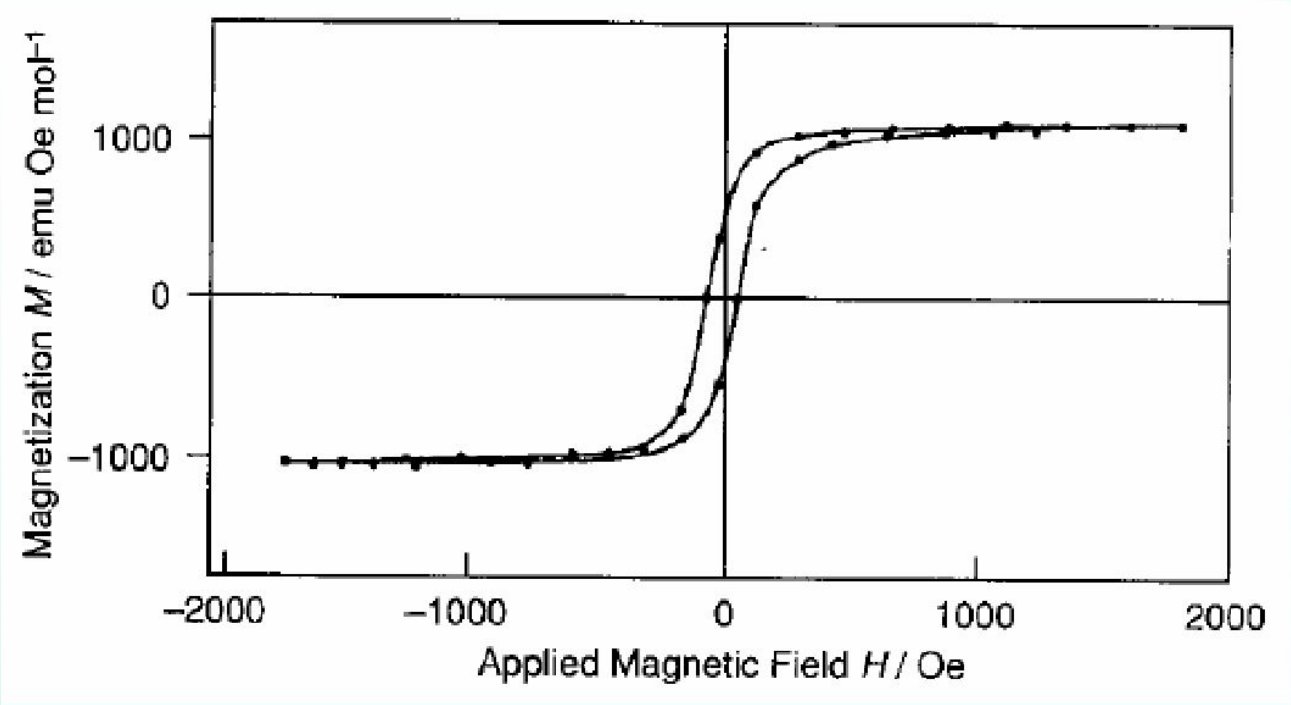


T. Lis *Acta Cryst.* **1980**, *B36*, 2042.
R. Sessoli et al. *Nature* **1993**, 365, 141.

Крива магнетизації

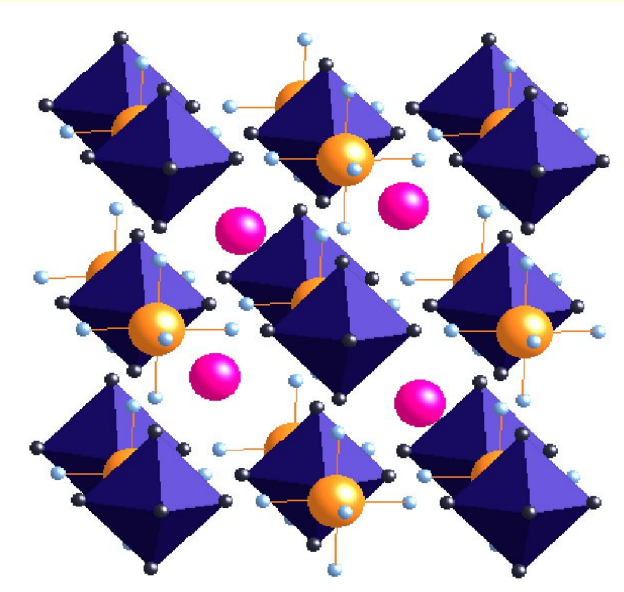
$V(TCNE)_2$

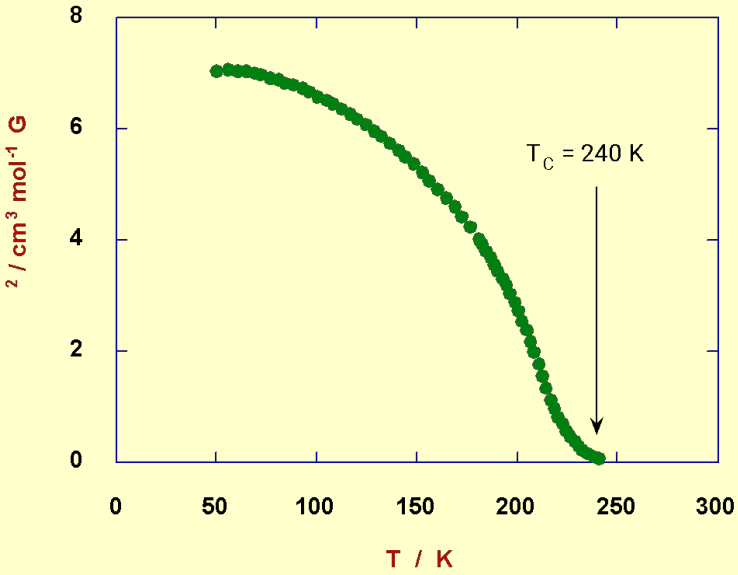




$V(TCNE)_2$ стає неупорядкованим ферімагнітом нижче 350 К

Молекулярні магніти з високою T_c





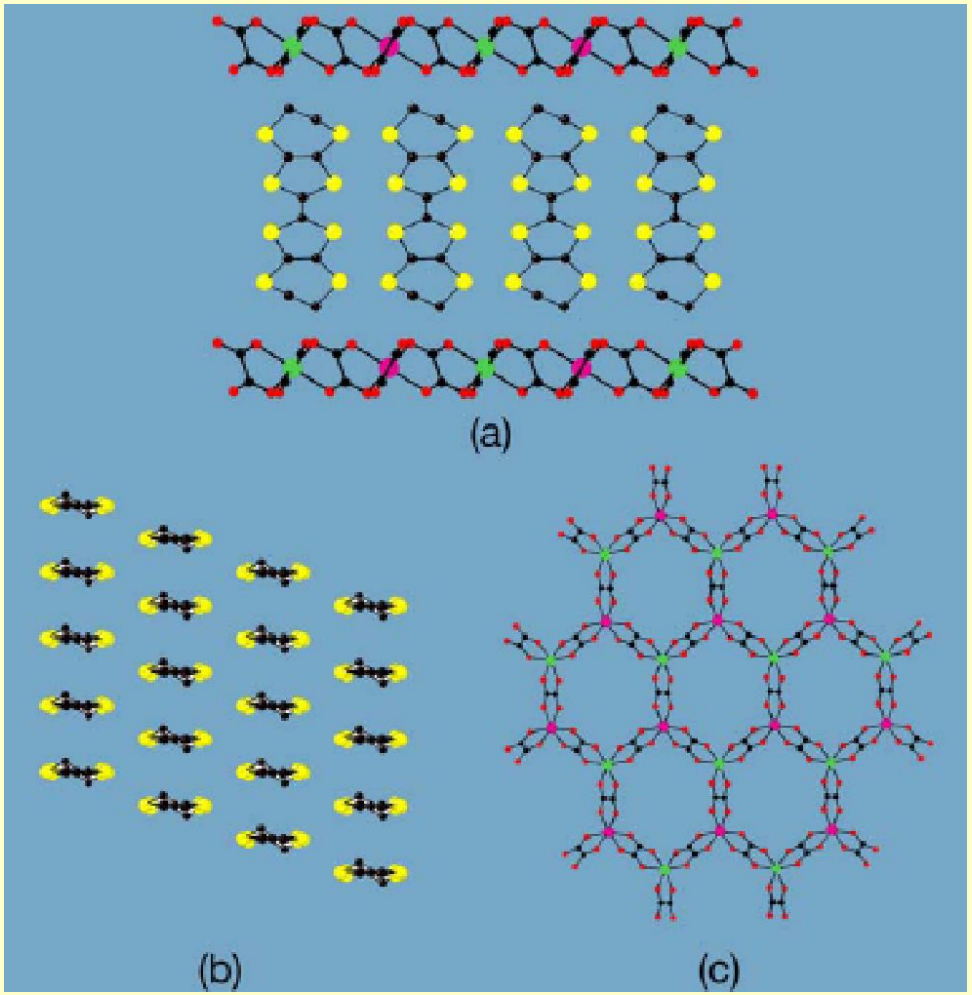
Аналог берлінської лазурі

$CsM[M'(CN)_6].H_2O$

M = Cr, T_c=240 K

Verdaguer et al., *Science*, **1993**.

Феромагнітні провідники



Неорганічні модулі феромагнітні

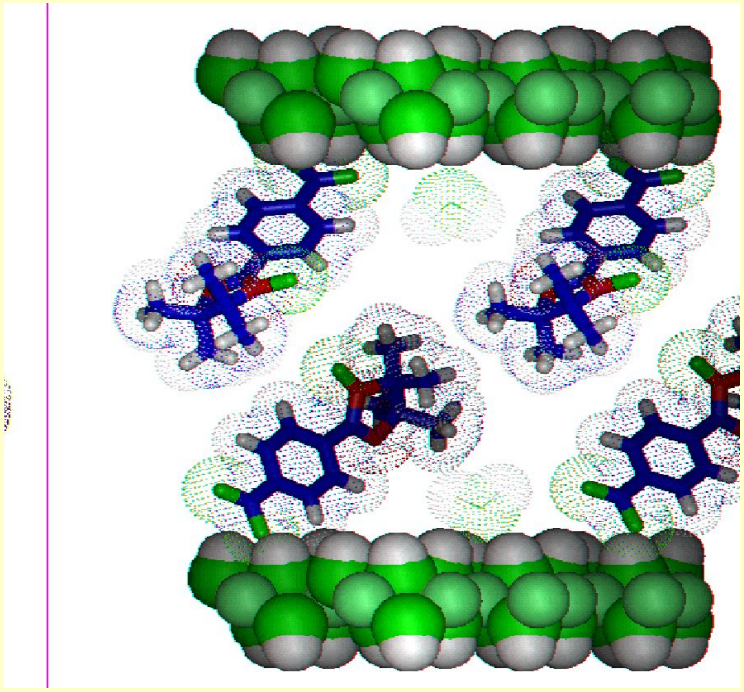
Органічні модулі - провідники

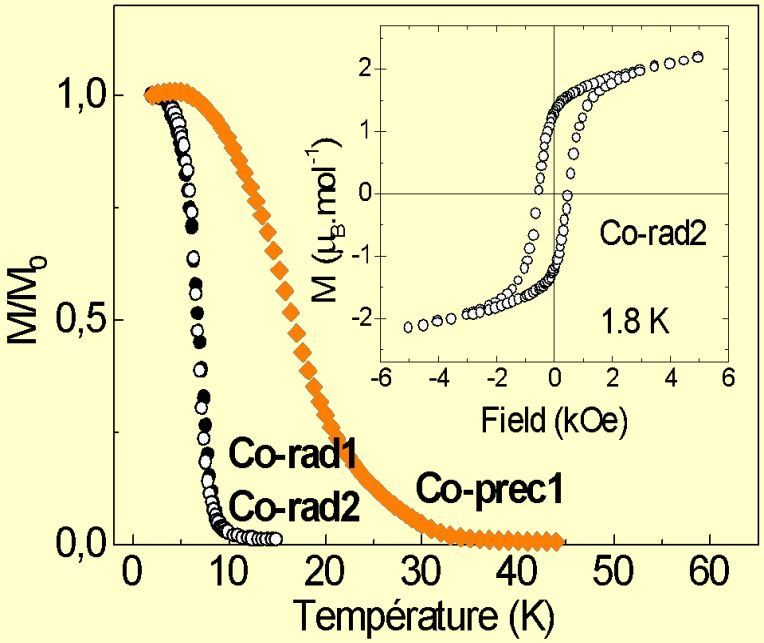
Розділення магнітних електронів та електронів провідності

Coronado et al., *Nature*, **2001**.

Метал-радикальні шаруваті магніти

$Co_2(OH)_{3.5}(imba)_{0.5}$

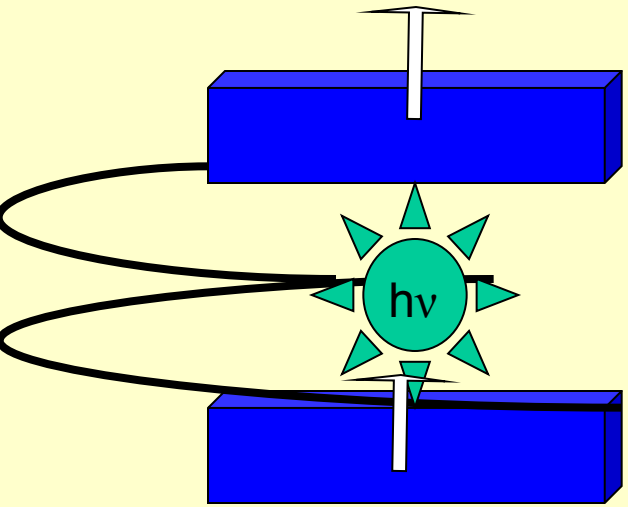


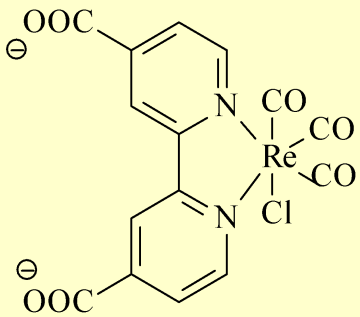


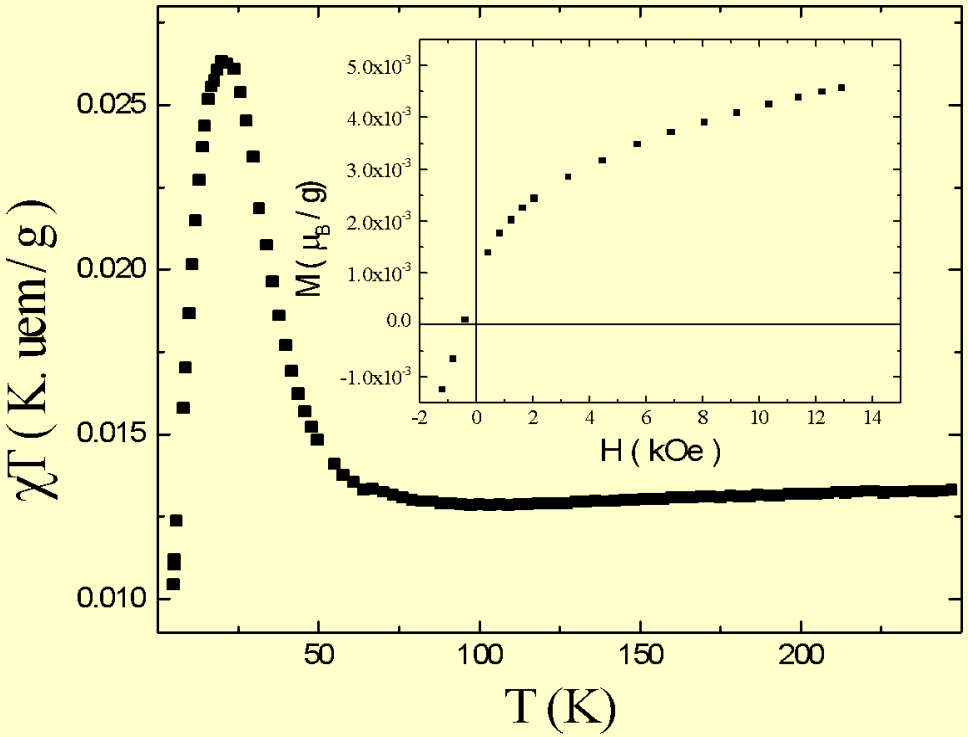
міжшарові відстані

20.0 Å до 22.0 Å

Інтеркаляція хромофорів



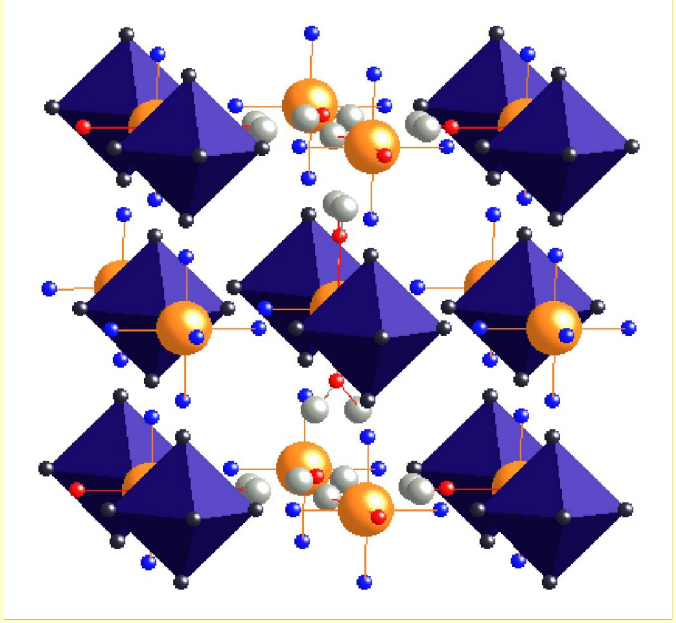


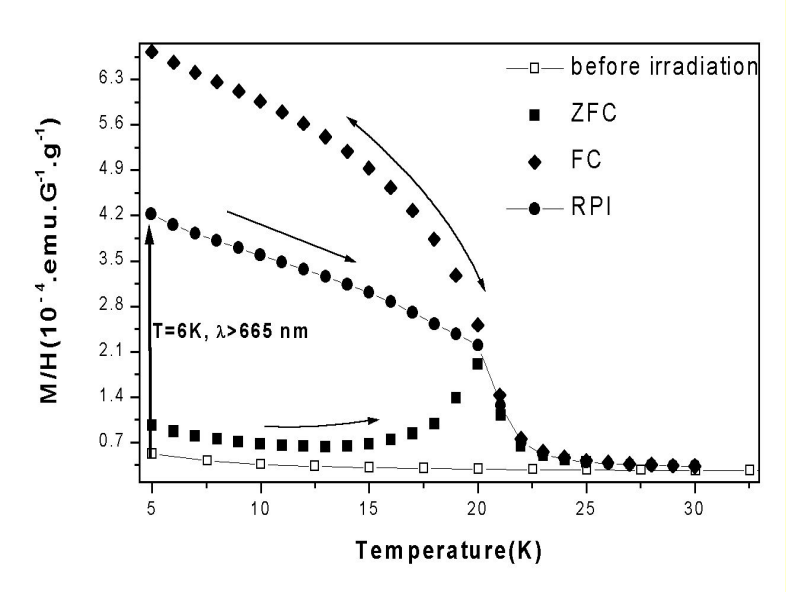


Модифікація **оптичних властивостей** призводить до збільшення **нелінійно-оптичних властивостей** нижче Tc

Фотомагнітні матеріали

$Rb_{1.8}Co_4[Fe(CN)_6]_{3.3}\cdot 3H_2O$





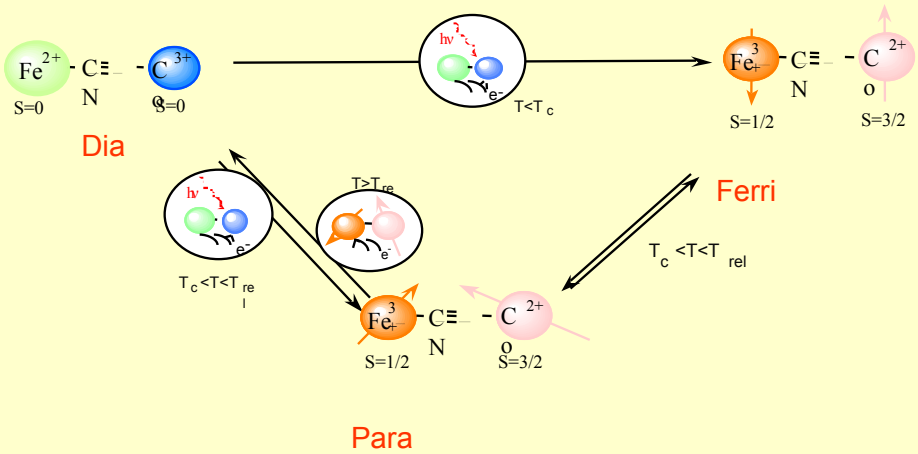
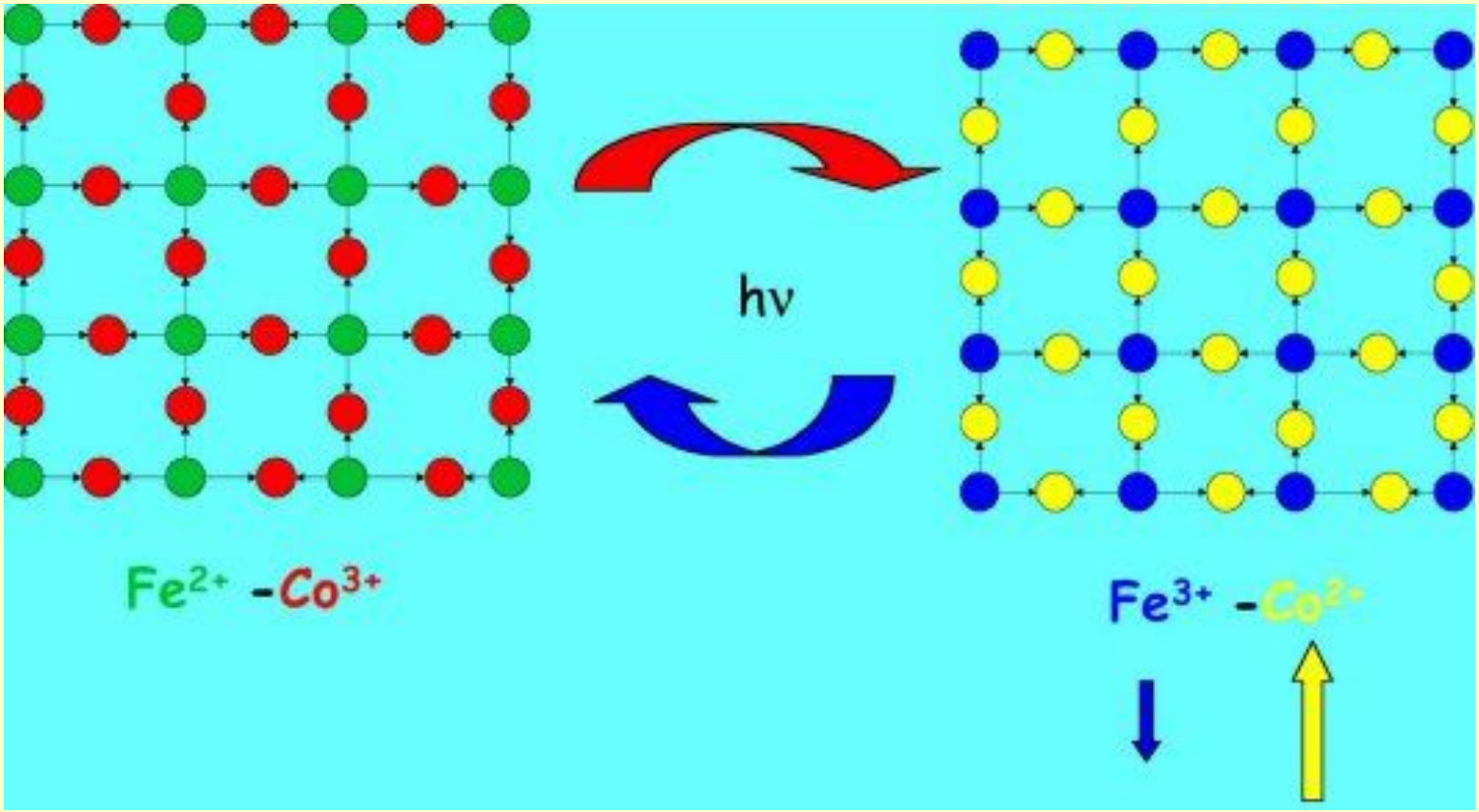


Фото-індукований магнетизм

Діа → Феррі

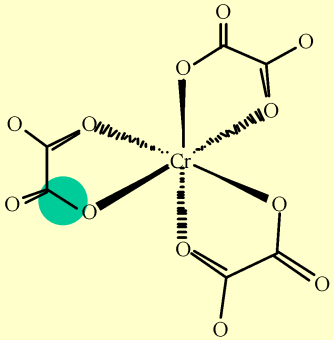
Валентна таутомерія

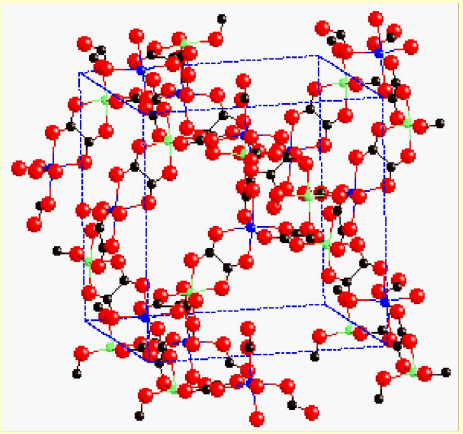


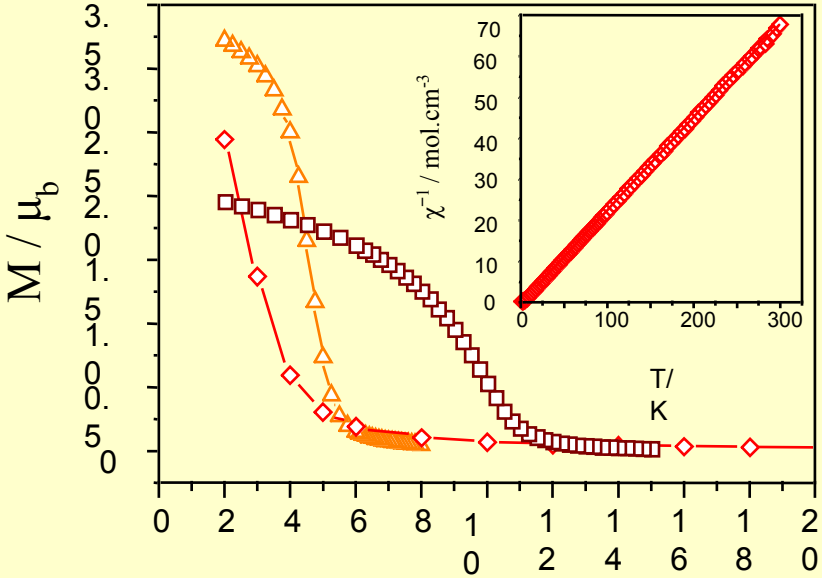
Індукований світлом обернений перехід похідних берлінської лазурі

Оптично активні магніти

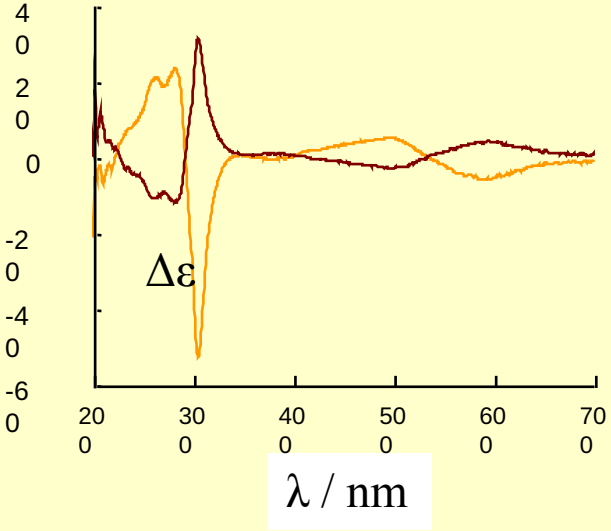
Δ-$[Cr^{III}(ox)_3]^{3-}$





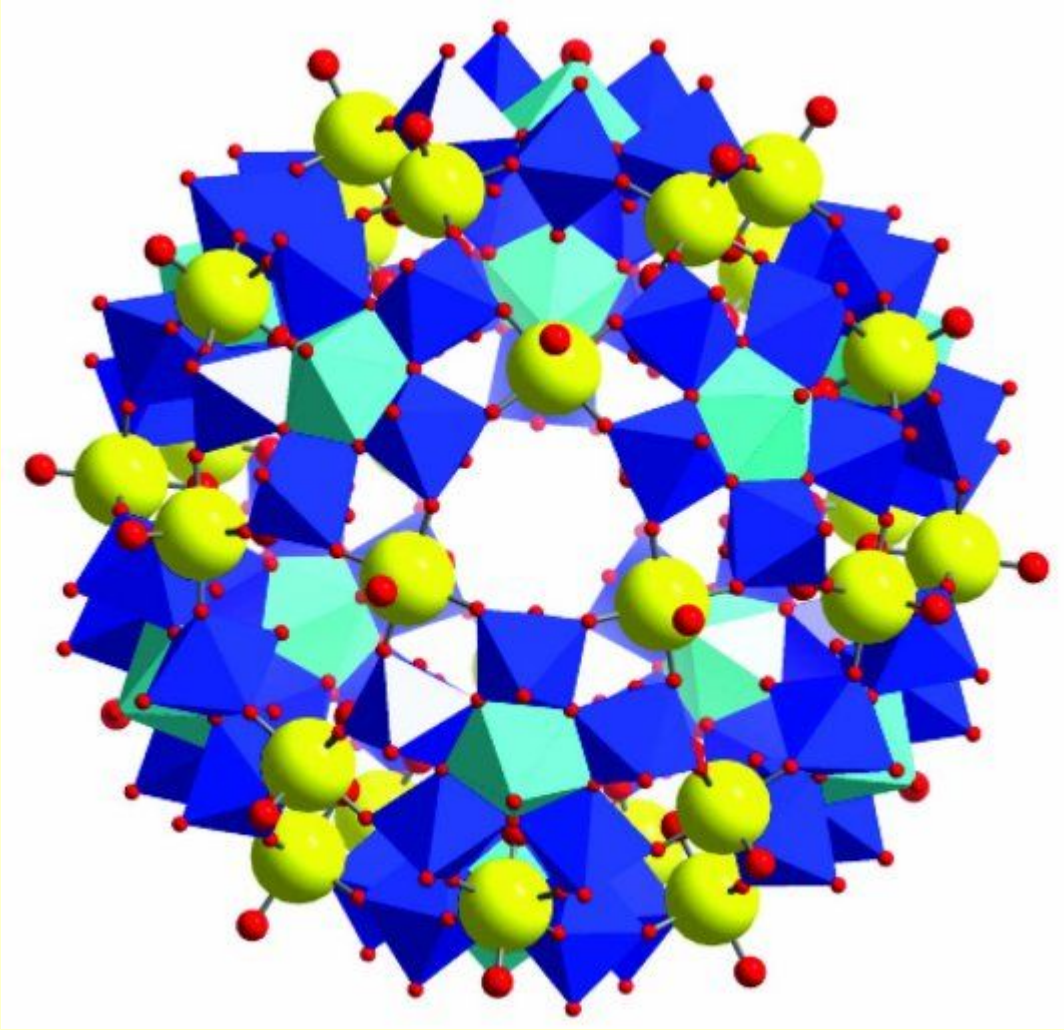


Спектр кругового дихроїзму



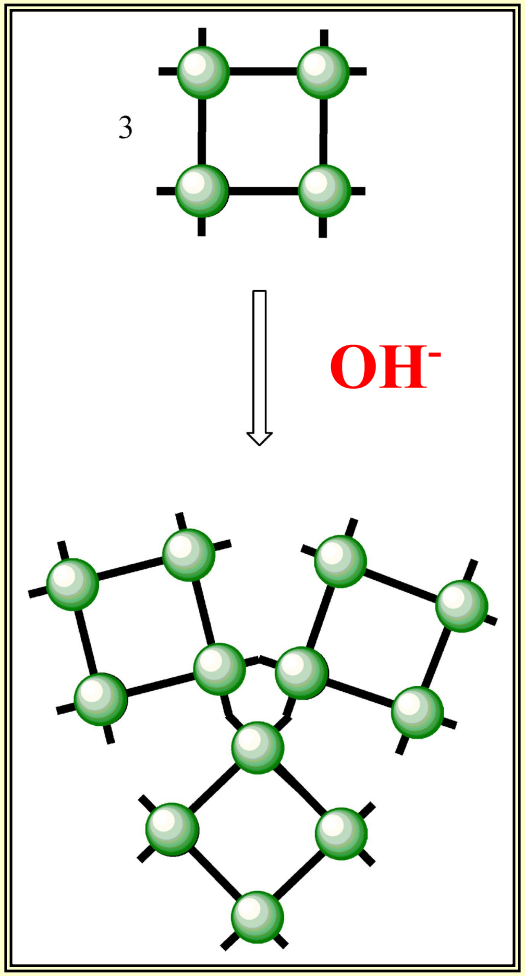
Молекулярні наномагнітні матеріали

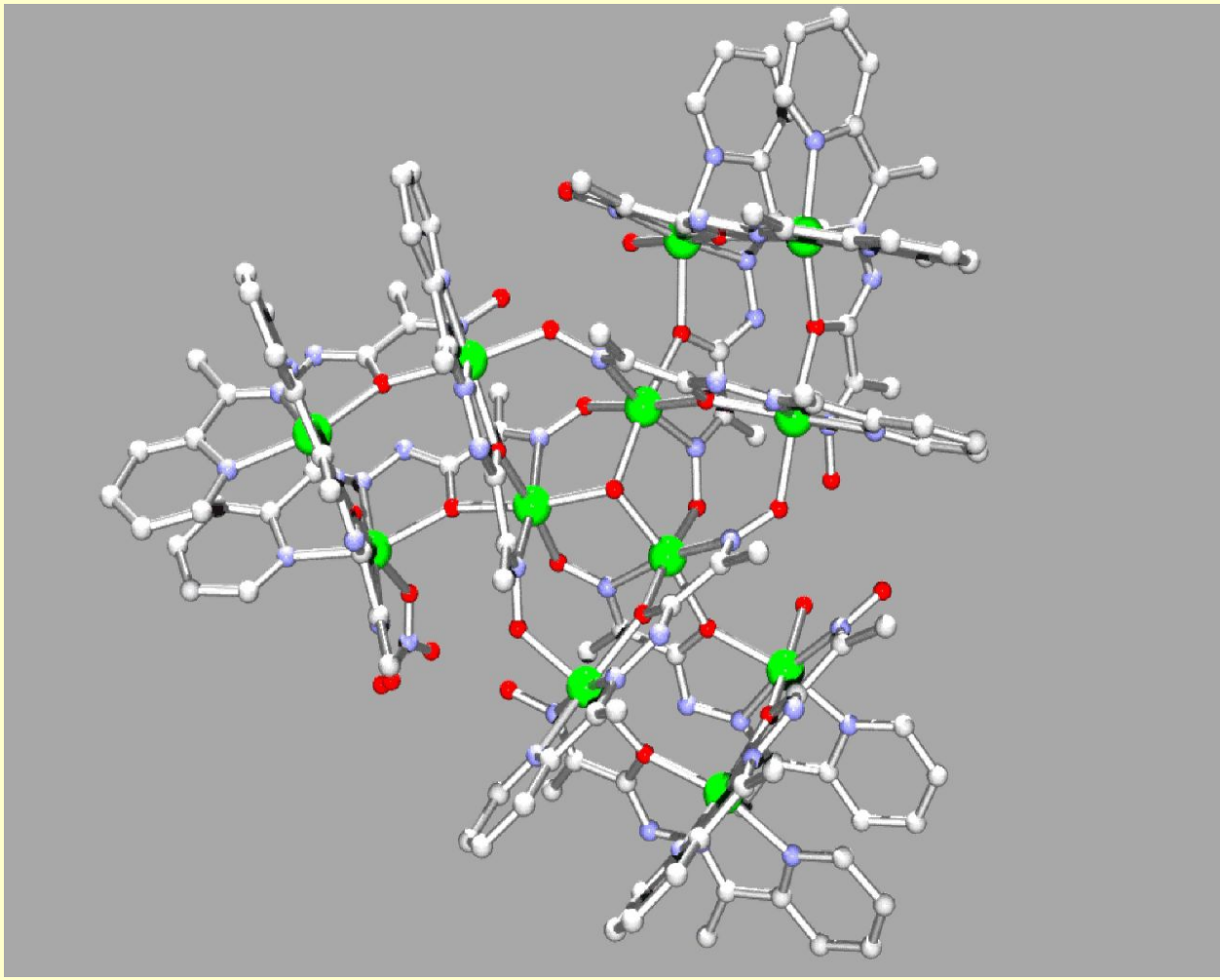
Нанорозмірні магнітні обмінні кластери



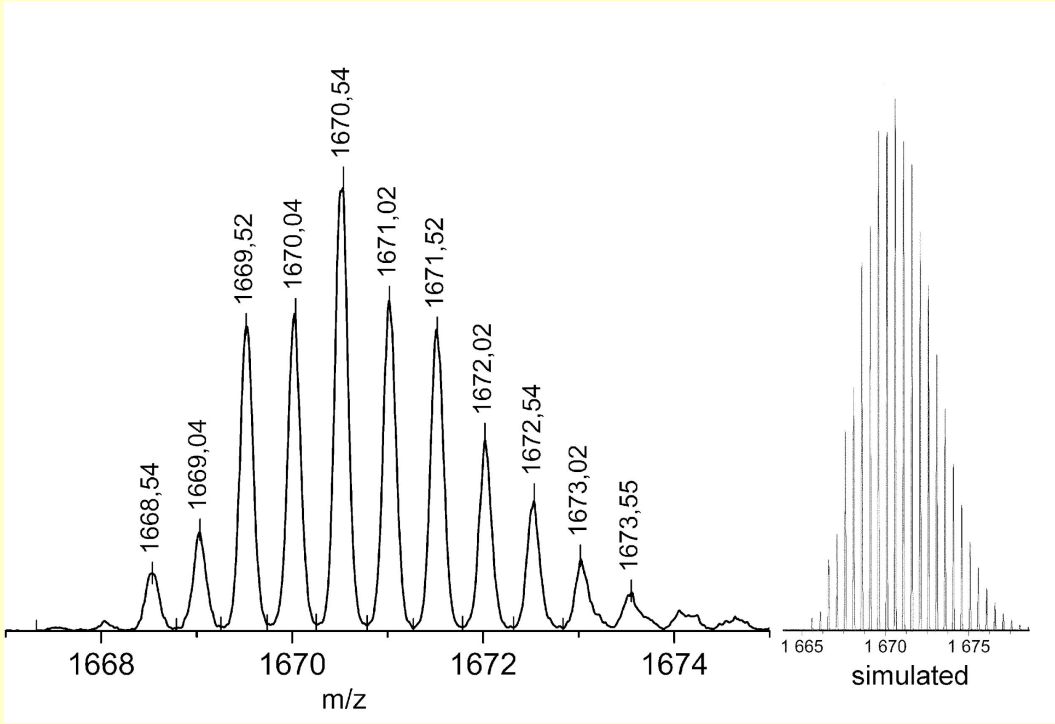
Будова [$Mo_{75}Fe_{30}$] кластерів.
Іони заліза(III) позначені жовтими кулями.

Самоорганізація комплексів $[Ni_4(POP\text{-}H)_4]^{4-}$ у 12-ядерну *трис* [2×2] молекулярну гратку

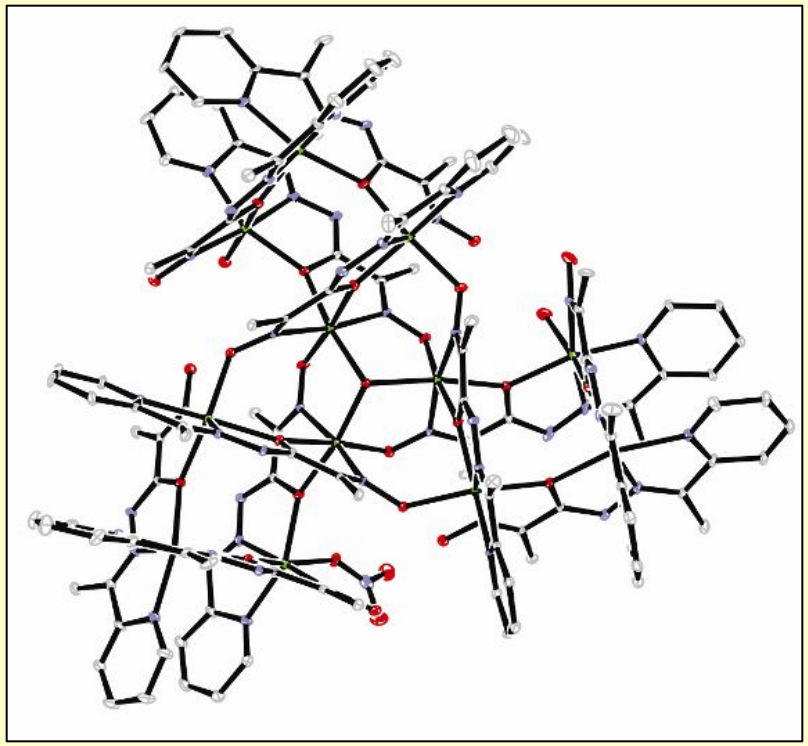


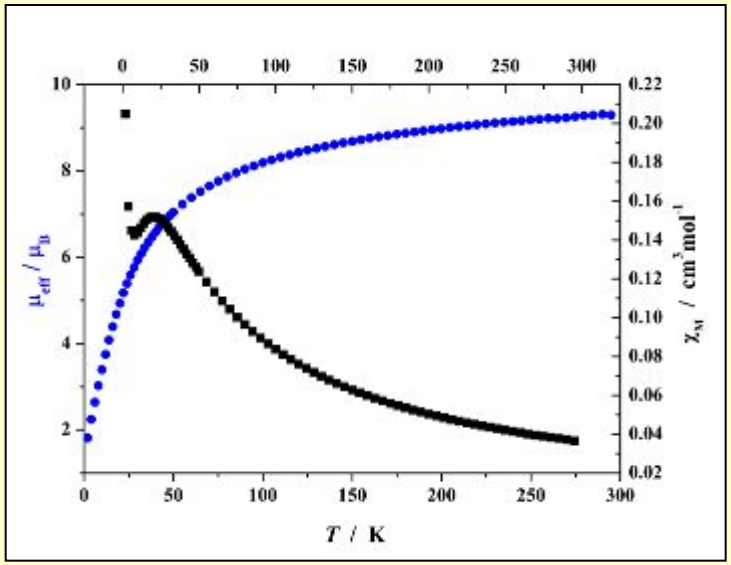


$\{\mu_3(O)\text{-}[Ni_4(POP\text{-}H)(POP\text{-}2H)_3]\}(NO_3)\cdot 12H_2O$



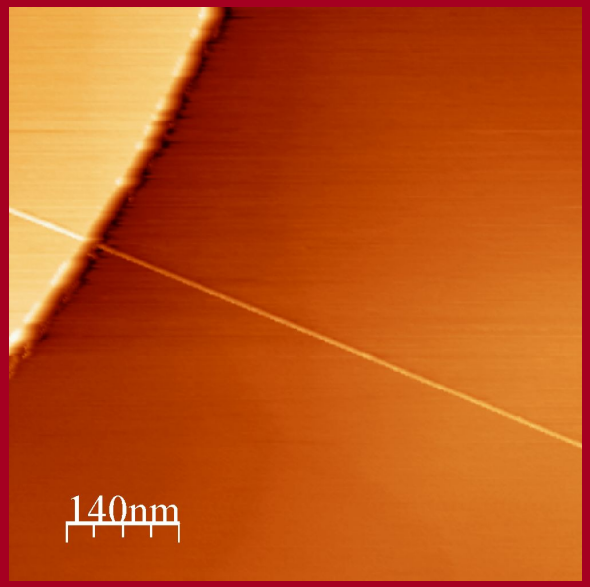
$\{[Ni_{12}(\mathbf{POP}\text{-}H)_{12}(OH)] - 3e\}^{2+}$

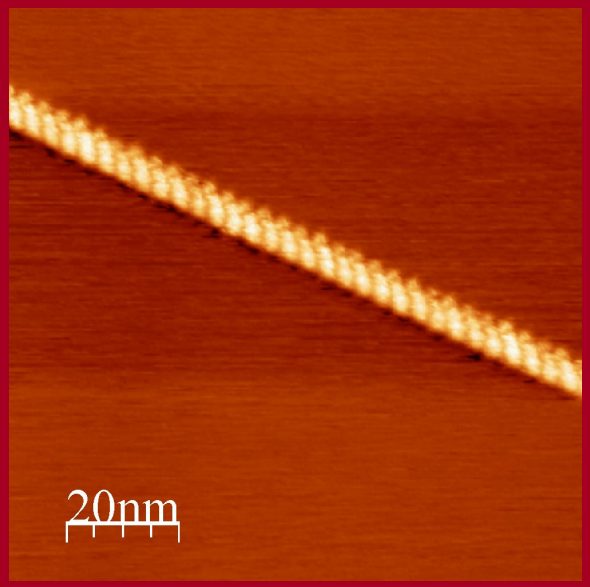


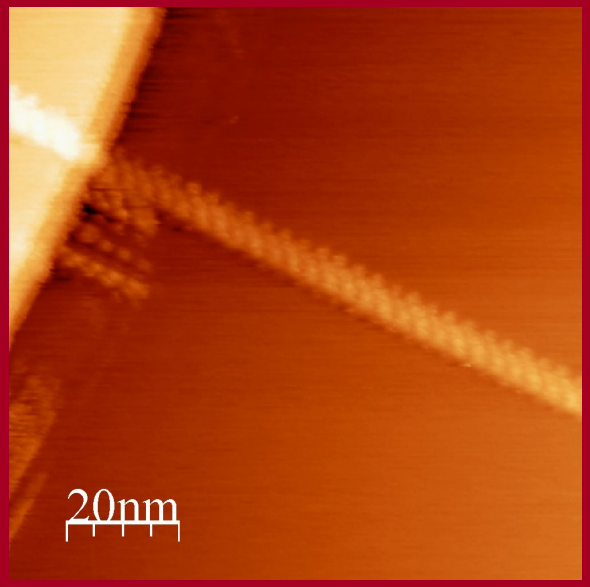


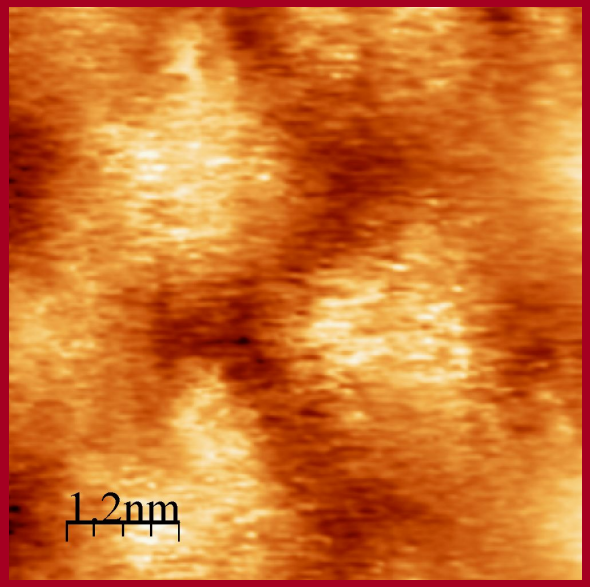
$\{\mu_3(O)\text{-}[Ni_4(POP\text{-}H)(POP\text{-}2H)_3]\}(NO_3)\cdot 12H_2O$

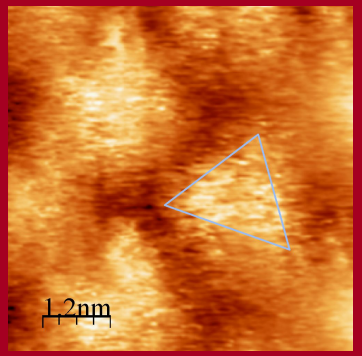
Скануюча тунельна мікроскопія (STM)
3x[2 x 2] гратки $\{\mu_3(O)\text{-}[Ni_4(POP\text{-}H)\ (POP\text{-}2H)_3]\}(NO_3)\cdot 12H_2O$



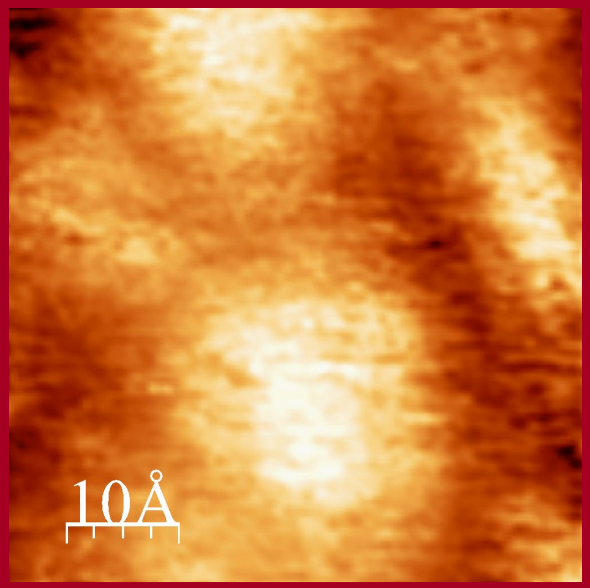


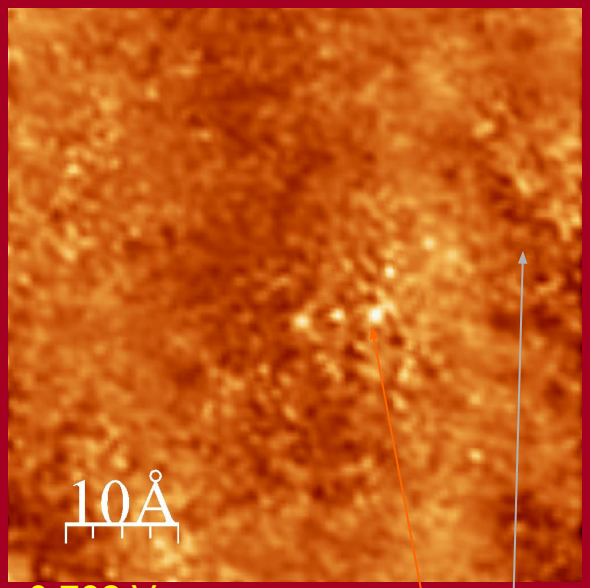




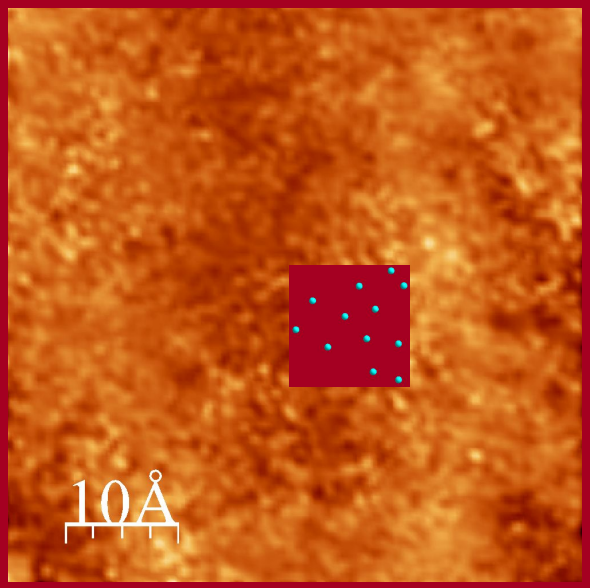


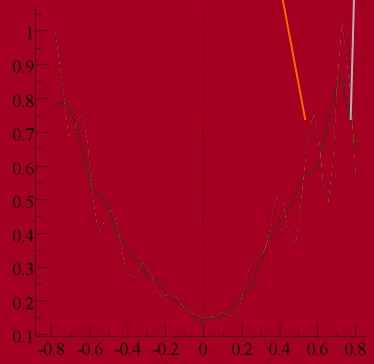
Індукована струмом тунельна спектроскопія (CITS)
3x[2 x 2] гратки $\{\mu_3(O)\text{-}[Ni_4(POP\text{-}H)\ (POP\text{-}2H)_3]\}(NO_3)\cdot 12H_2O$



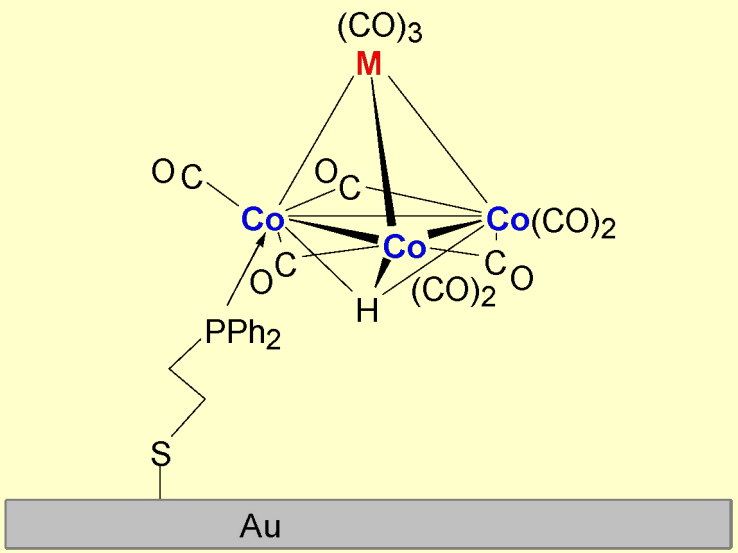


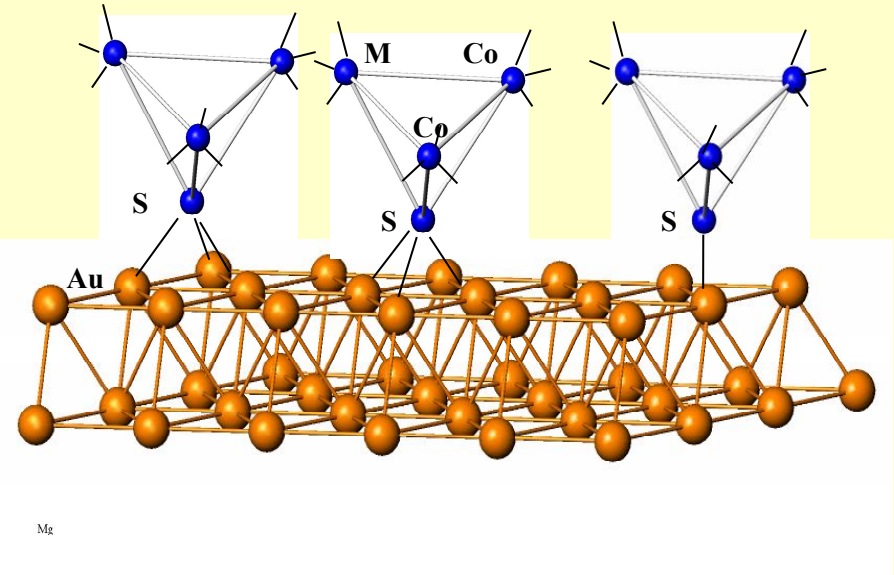
0.782 V





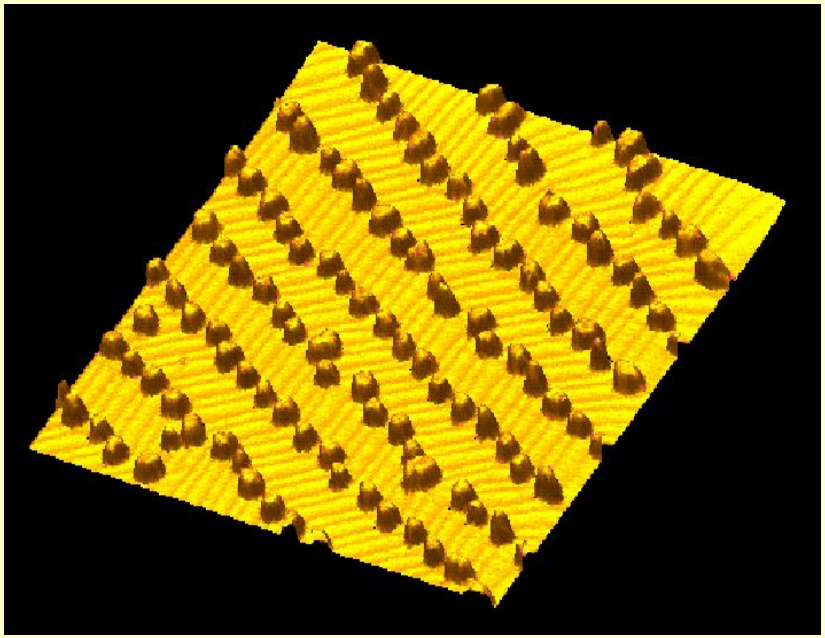
Самоорганізація магнітних кластерів на поверхні





Тетраедричні кластри $Co_2M(\mu_3\text{-}S)(CO)_9$ (M = Fe, Ru) прищеплені до поверхні (111) золота

Самоорганізація магнітних кластерів кобальту на поверхні (111) золота



Скануюча електронна мікрофотографія 10 x 10 нм

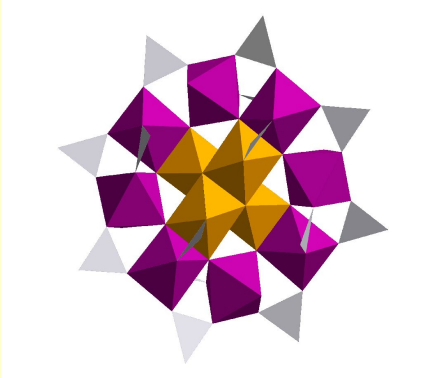
Кластери ≈ 200 атомів Co

Міжкластерні відстані ≈ 7 x 15 нм

Кожний кластер : кобальтовий бішар

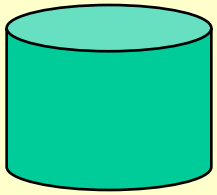
Мезопоруваті носії

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



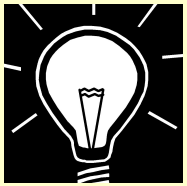
Високоспінові кластери $[Mn_{12}O_{12}(RCOO)_{16}(H_2O)_4]$ або $[Cr_{12}O_9(OH)_3(O_2CC(CH_3)_3)_{15}]$

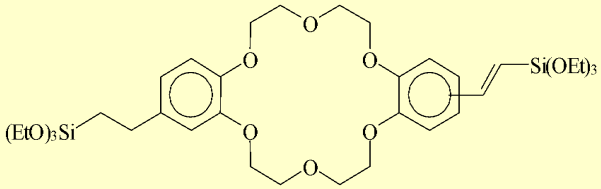
Магнітні наночастинки $CoFe_2O_4$ шпінелей

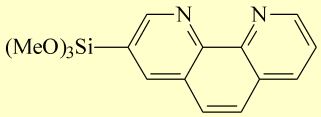


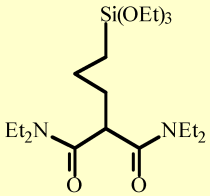
Квантові ячейки, нанодроти…
Au, Pt…, CdS, CdSe…

Специфічні органічні функції (сенсори, селективні хелатори, каталіз)

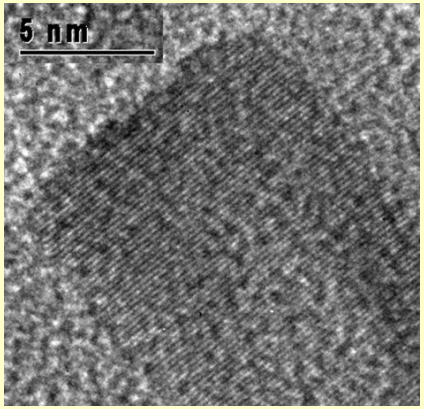






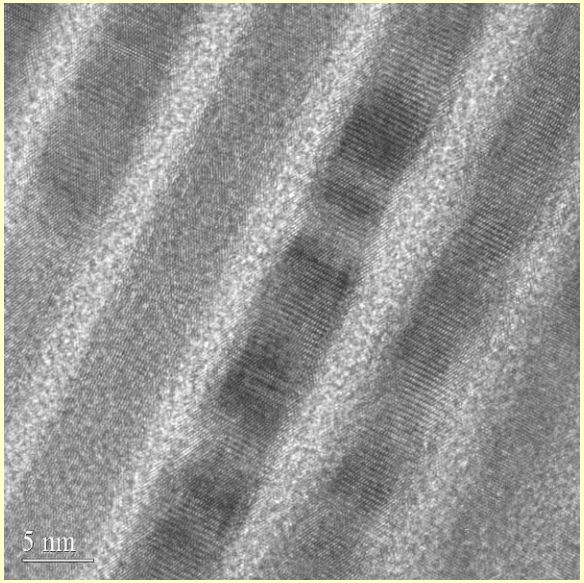


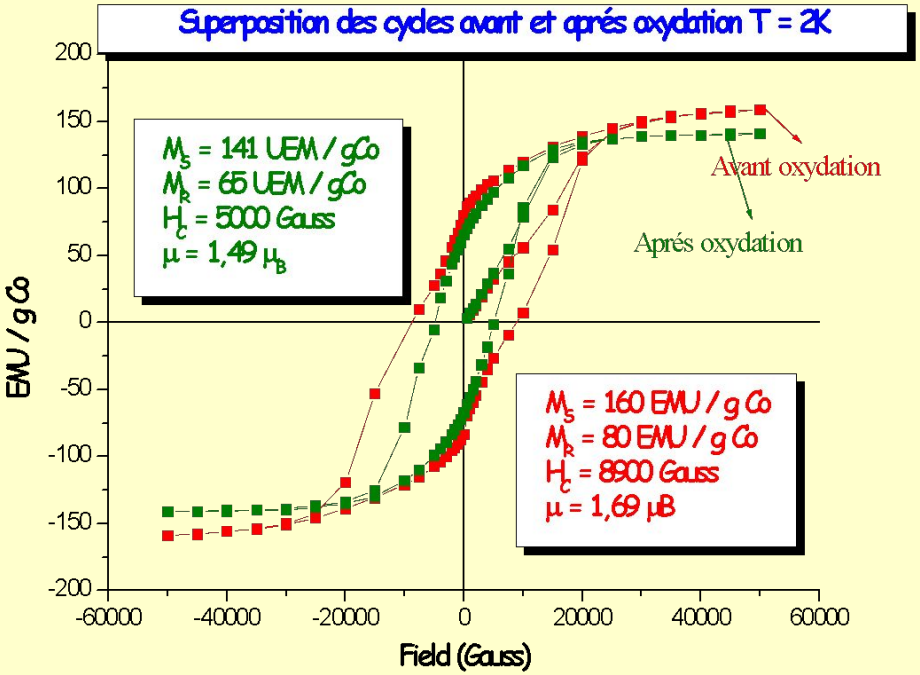
Магнітні властивості кобальтових нанодротів



Феромагнітні при кімнатній температурі

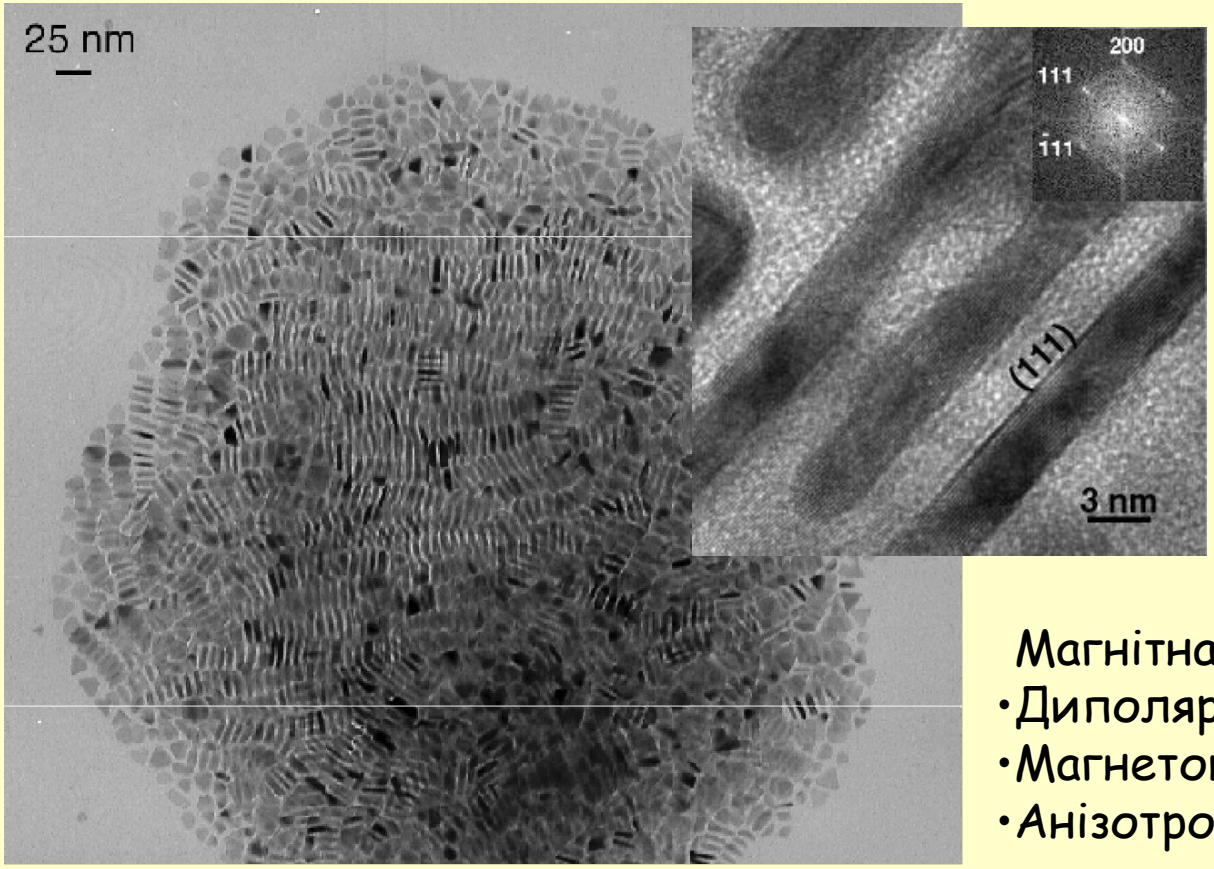
M_S = 160 Emu /г Co
M_R = 80 Emu /г Co
H_C = 8900 G





Магнітні наноматеріали: нікель

$$Ni(\eta^4\text{-}C_8H_{12}) + H_2\ (3\ \text{бар}) + 10\ \text{екв. HDA} \xrightarrow[70°C]{\text{ТГФ}} \text{« Ni/HDA »}$$



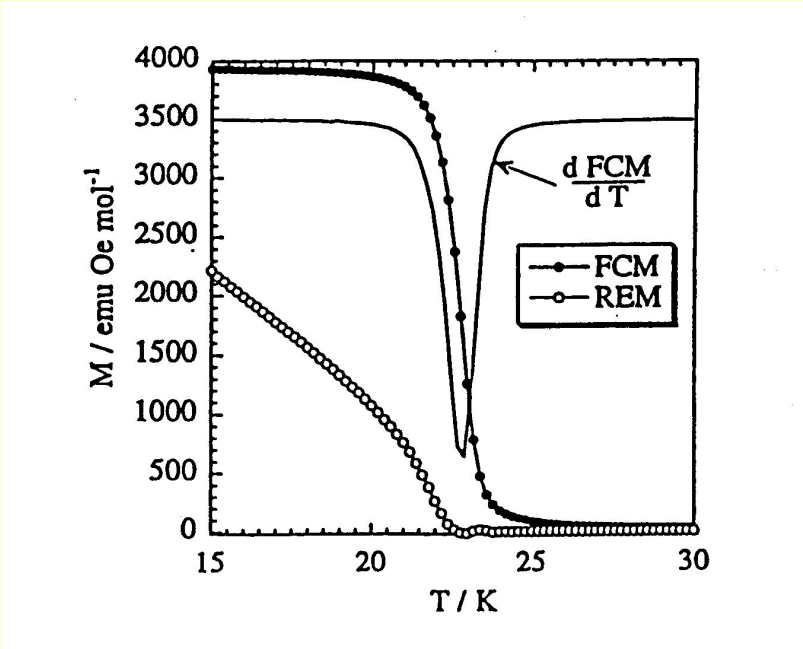
Нанодроти ≈ 4x15 нм
Зазор 2,5 нм

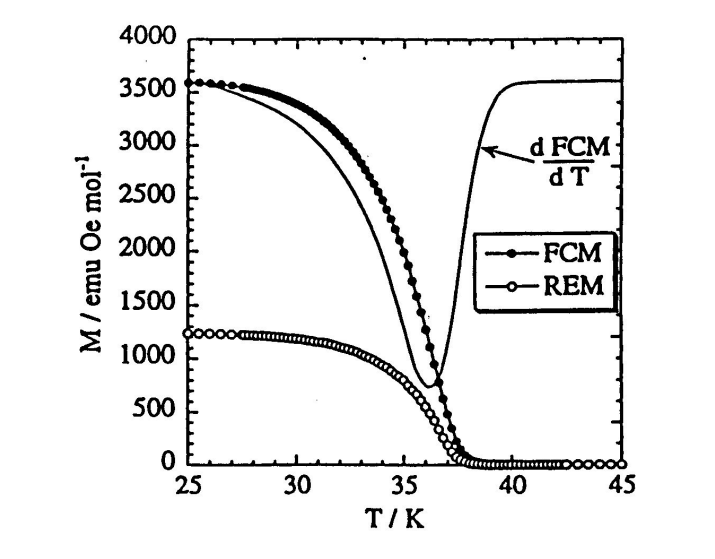
$M_s = 0.56\ m_B$

Магнітна анізотропія за рахунок :

- Диполярного розщеплення
- Магнетокристалічної анізотропії
- Анізотропії форми

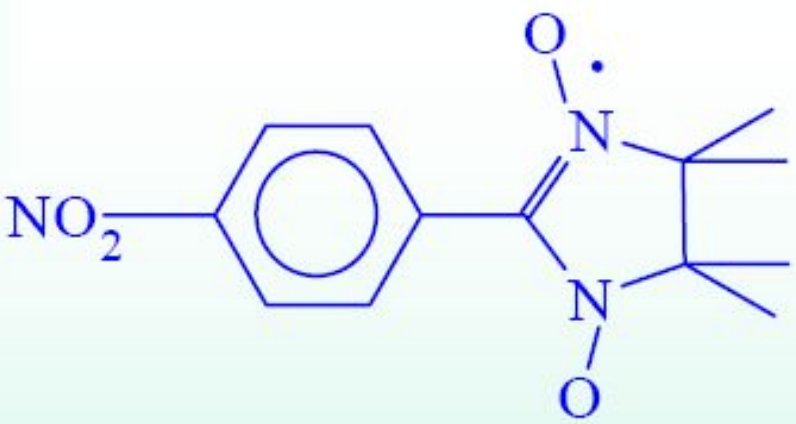
Дослідження магнетизації молекулярних феромагнетиків



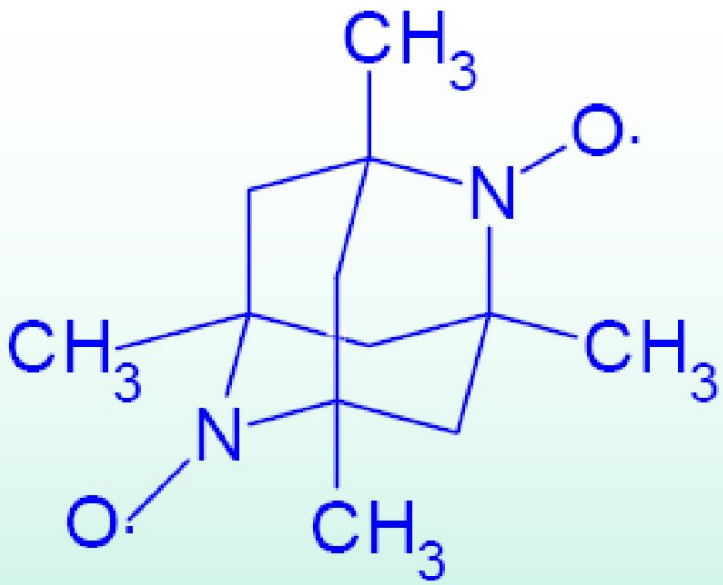


Органічні магнітні матеріали

Нітроксильні радикали

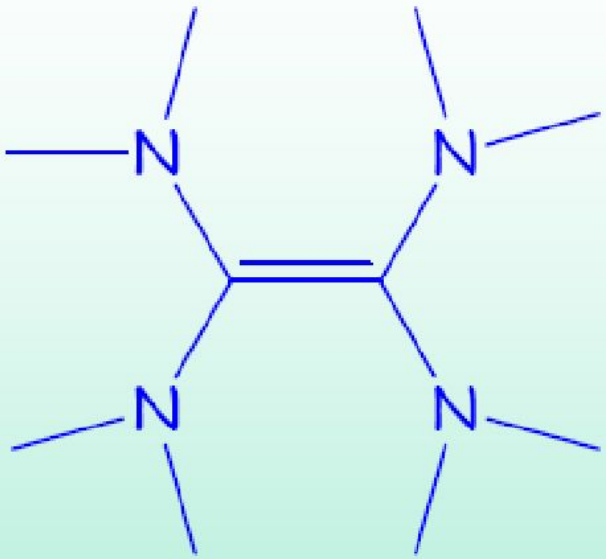


T_c= 0.6 K



T_c= 1.5 K

Фулерени



TDAE

$T_C = 16$ K

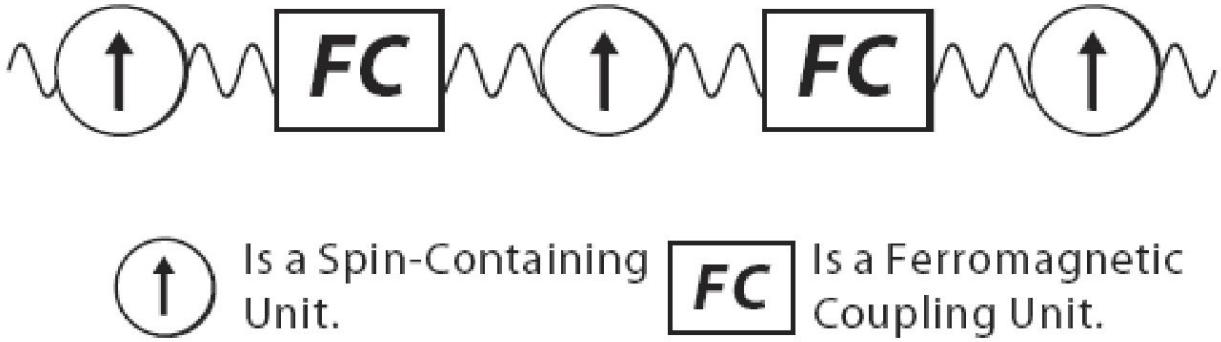
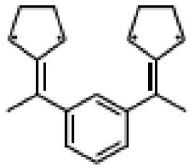


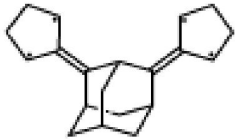
Figure 6.9: A schematic model for the design of high-spin organic molecules.



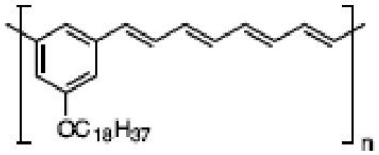
1

2

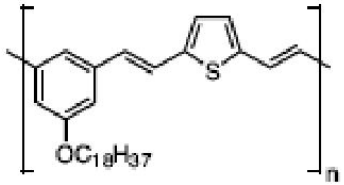
3



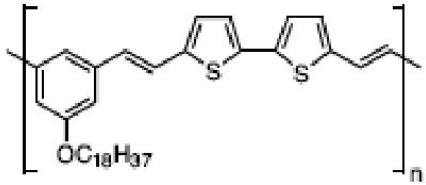
4



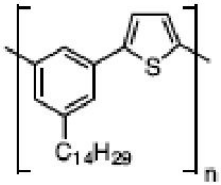
5



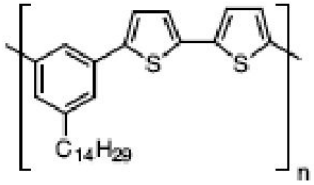
6



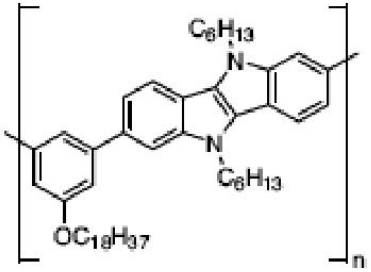
7



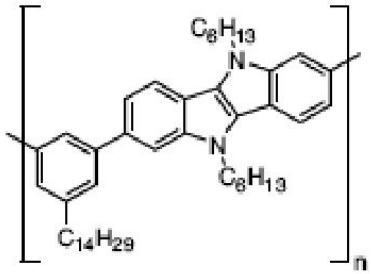
8



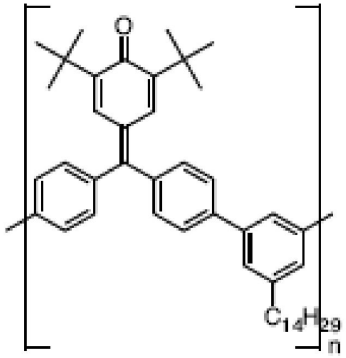
9



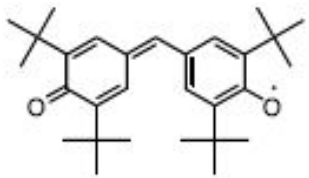
10



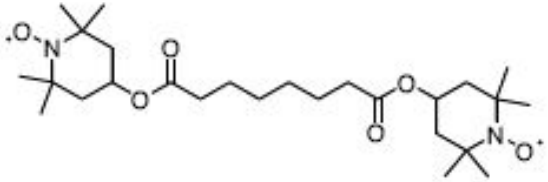
11



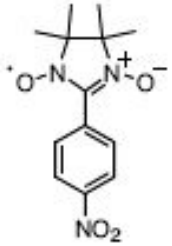
12



13



14



15

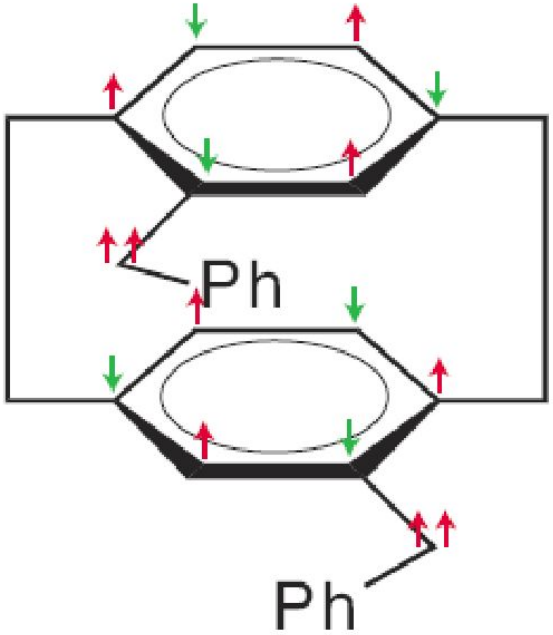


Figure 6.10: Spin interactions in a bis(diphenylcarbene)[2,2]paracyclophane system.

Доделать

- Больше подробностей по Mn12, точку Кюри
- Больше подробностей по V(TCNE)2
- Больше подробностей по CuMn(L)
- Из оригинальных публикаций
- Из желтой книги НАТО АСИ