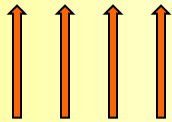


**МАГНИТЫ НА ОСНОВЕ
КООРДИНАЦИОННЫХ
СОЕДИНЕНИЙ**

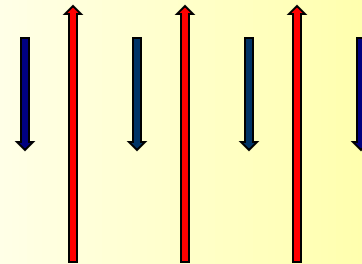
**ОДНОДОМЕННЫЙ
МАГНЕТИЗМ
КООРДИНАЦИОННЫХ
СОЕДИНЕНИЙ**

КОЛЛЕКТИВНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ СПИНОВ

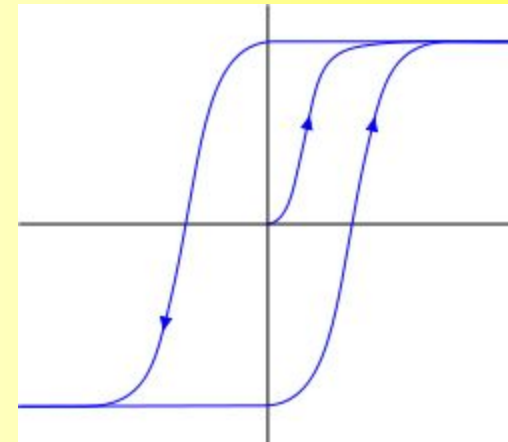
**Ферромагнитное
упорядочение**
необходимое условие:
ферромагнитный обмен



**Ферримагнитное
упорядочение**

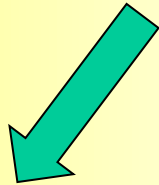


**Образование домена - упорядочение
спинов в определенном объеме образца**



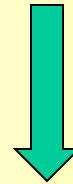
**Необходимое условие формирования домена -
ферромагнитные взаимодействия или локальное
ферримагнитное упорядочение**

Молекулярный магнетизм

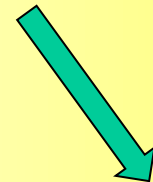
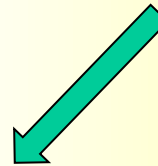
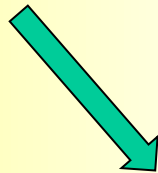


Нетривиальные магнитные свойства координационных полимеров

Нетривиальные магнитные свойства дискретных молекул



Молекулы-магниты



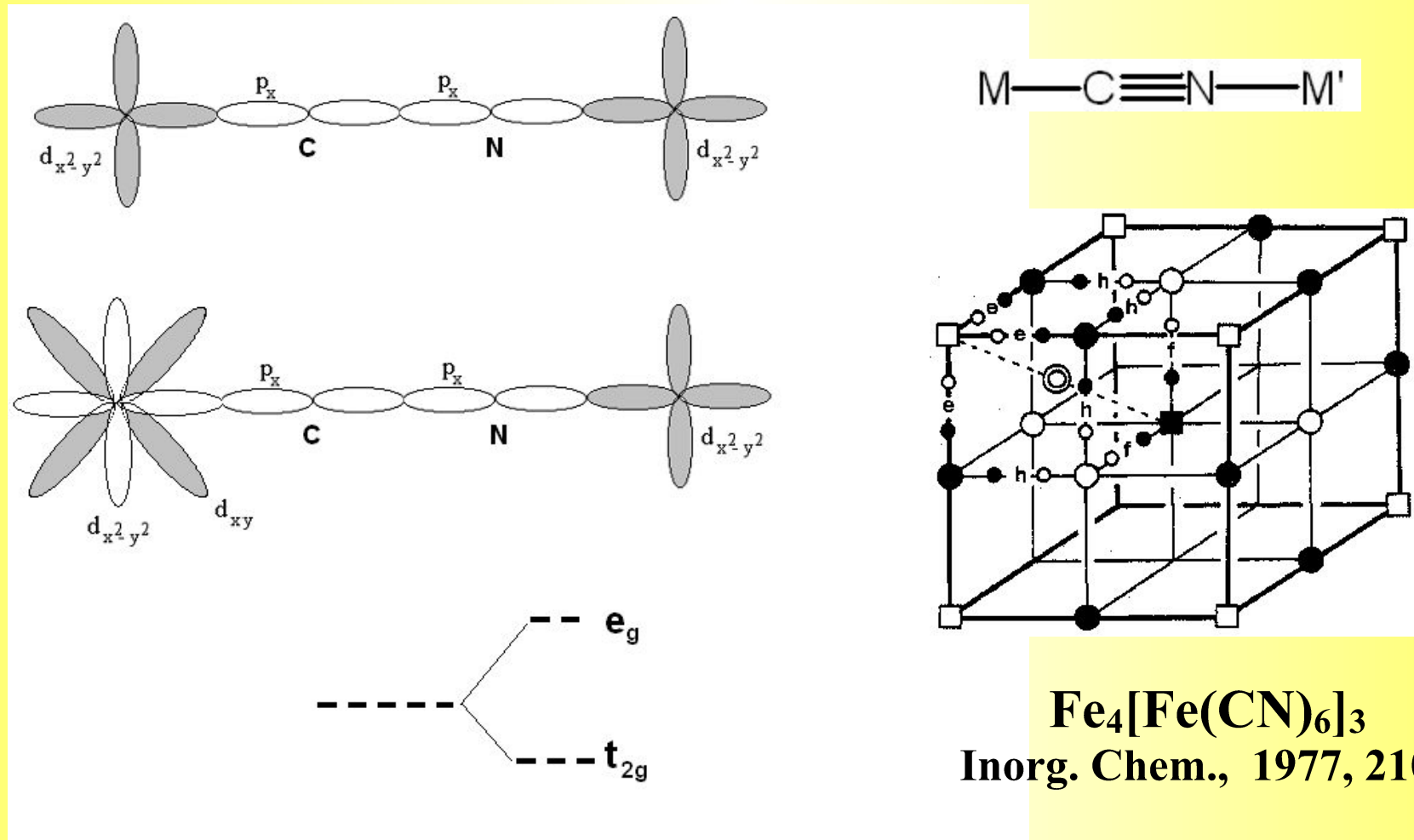
Формирование доменов

Медленная релаксация намагниченности
(не обязательно ферромагнитные взаимодействия!)

Явление "молекула-домен"

МАГНИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ЦИАНИДЫ



$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$
Inorg. Chem., 1977, 2104

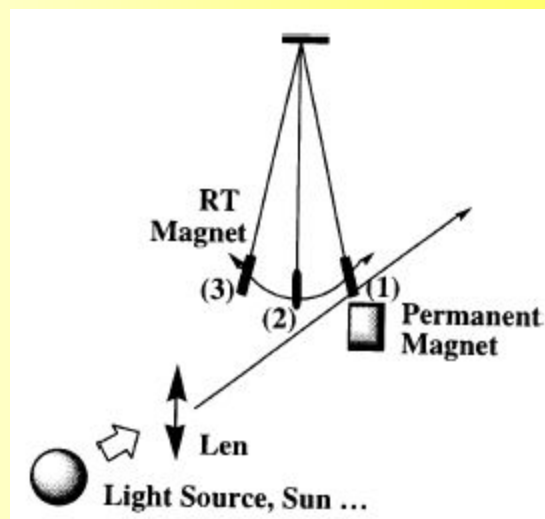
Необходимое условие ферромагнитных взаимодействий -
ортогональность магнитных орбиталей

ЦИАНИДЫ

В.И.Овчаренко, Р.З.Сагдеев, Успехи химии 1999, 68, 381

Таблица 1. Значения температур магнитного упорядочения для гексацианометаллатов $M_3[M'(CN)_6]_2$.

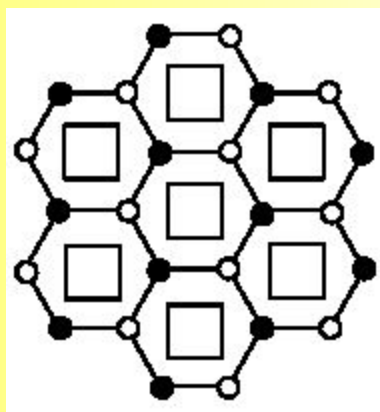
M	T_c , K	M	T_c , K
$M_3[Cr(CN)_6]_2$		$M_3[Mn(CN)_6]_2$	
V ^{II}	315	Mn ^{II}	37
Cr ^{II}	240	Ni ^{II}	37
Cu ^{II}	66		
Mn ^{II}	60	$M_3[Fe(CN)_6]_2$	
Ni ^{II}	53	Cu ^{II}	20
Co ^{II}	23	Mn ^{II}	9
Fe ^{II}	16	Ni ^{II}	23
		Co ^{II}	15



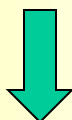
M. Verdaguer
Polyhedron 2001, 20, 1115

ОКСАЛАТЫ

В.И.Овчаренко, Р.З.Сагдеев, Успехи химии 1999, 68, 381



2D



3D

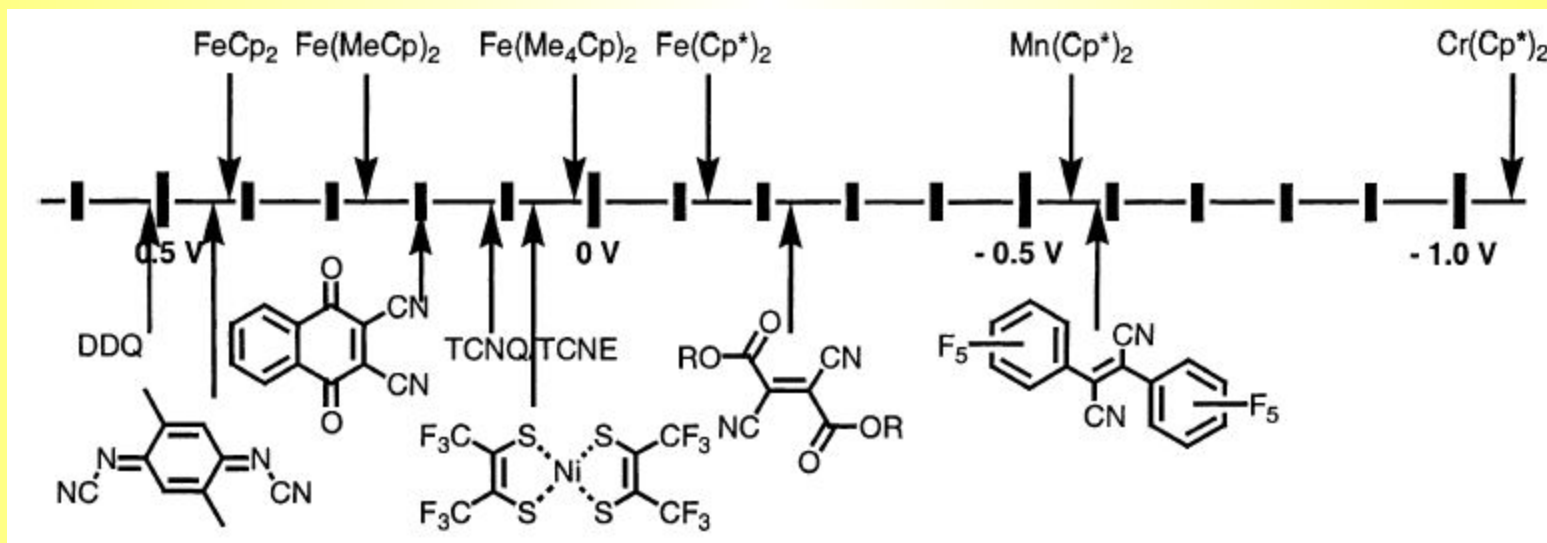
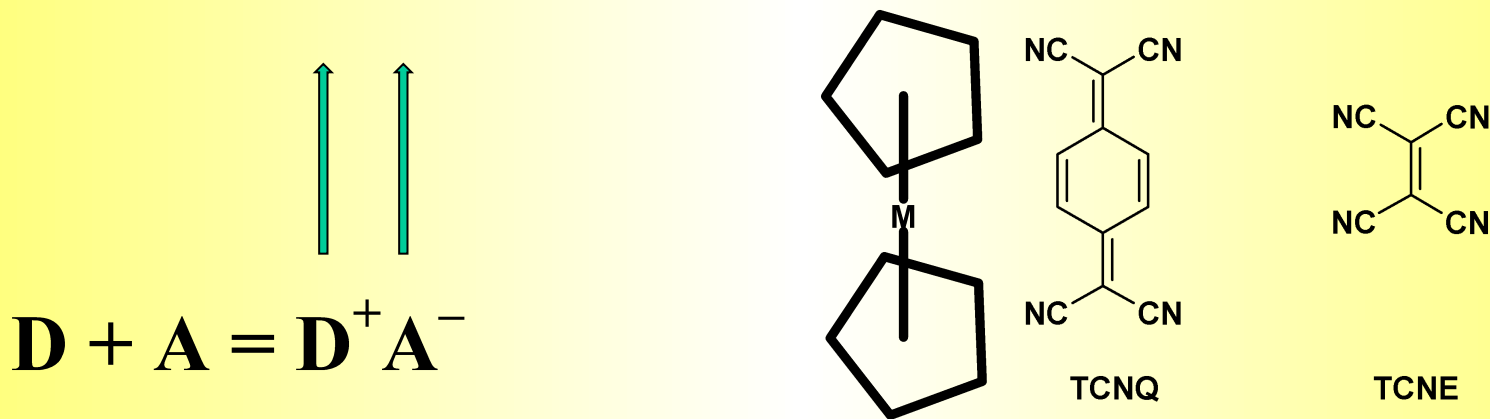


Соединение	T_c , К	Размерность структуры
$\text{NBu}_4[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{ox})_3]$	6	2D
$\text{NPr}_4[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{ox})_3]$	6	2D
$\text{PPh}_4[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{ox})_3]$	6	2D
$\text{NBu}_4[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{ox})_3]$	7	2D
$\text{NBu}_4[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{ox})_3]$	10	2D
$\text{NBu}_4[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{ox})_3]$	12	2D
$\text{NBu}_4[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{ox})_3]$	14	2D
$\text{NBu}_4[\text{Cr}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{ox})_3]$	—	2D
$\text{PPh}_4[\text{Cr}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{ox})_3]$	—	2D
$\text{NBu}_4[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ox})_3]$	28	2D
$\text{NBu}_4[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ox})_3]$	43	2D
$\text{NBu}_4[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ox})_3]$	49	2D
$\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_4[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ox})_3]$	27	2D

Соединение	T_c , К	Размерность структуры
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{bipy})_3][\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{II}}(\text{ox})_3]\text{ClO}_4$	8	3D
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bipy})_3][\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{II}}(\text{ox})_3]$	6	3D
$[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{bipy})_3][\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{II}}(\text{ox})_3]$	—	3D
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bipy})_3][\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ox})_3]$	—	3D
$[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{bipy})_3][\text{Na}^{\text{I}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{ox})_3]\text{ClO}_4$	—	3D
$[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{bipy})_3][\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{II}}(\text{ox})_3]\text{ClO}_4$	—	3D
$[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{bipy})_3][\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{II}}(\text{ox})_3]\text{BF}_4$	—	3D
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{bipy})_3][\text{Na}^{\text{I}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{ox})_3]\text{PF}_6$	—	3D
$[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{phen})_3][\text{Na}^{\text{I}}\text{Co}^{\text{III}}(\text{dto})_3] \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	—	3D
$[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{bipy})_3][\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{II}}(\text{ox})_3]$	—	3D
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bipy})_3][\text{Na}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ox})_3]$	—	3D
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bipy})_3][\text{Li}^{\text{I}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{ox})_3]$	—	3D
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bipy})_3][\text{Li}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ox})_3]$	< 3.5	3D

ФЕРРОМАГНИТНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В "CHARGE-TRANSFER SALTS"

B. B. Kaul, M. A. Taylor, M. J. Whitton, G. T. Yee
Synthetic Metals 2001, 122, 471



ФЕРРОМАГНИТНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В "CHARGE-TRANSFER SALTS"

B. B. Kaul, B. C. Noll, G. T. Yee¹ J. Solid State Chem. 2001, 159, 420

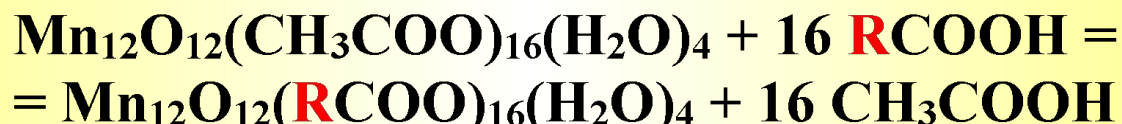
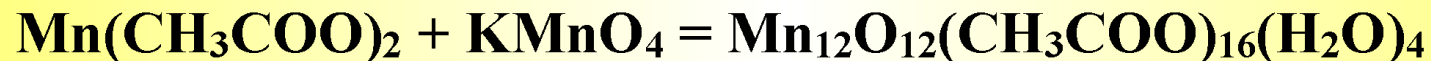
Curie Temperatures for Known CT Magnets circa 1994

Compound	T_c	Compound	T_c
$[\text{Cr}(\text{Cp}^*)_2][\text{TCNE}]$	3.8	$[\text{Cr}(\text{Cp}^*)_2][\text{TCNQ}]$	3.1
$[\text{Fe}(\text{Cp}^*)_2][\text{TCNE}]$	4.8	$[\text{Fe}(\text{Cp}^*)_2][\text{TCNQ}]$	3.0
$[\text{Mn}(\text{Cp}^*)_2][\text{TCNE}]$	8.8	$[\text{Mn}(\text{Cp}^*)_2][\text{TCNQ}]$	6.2

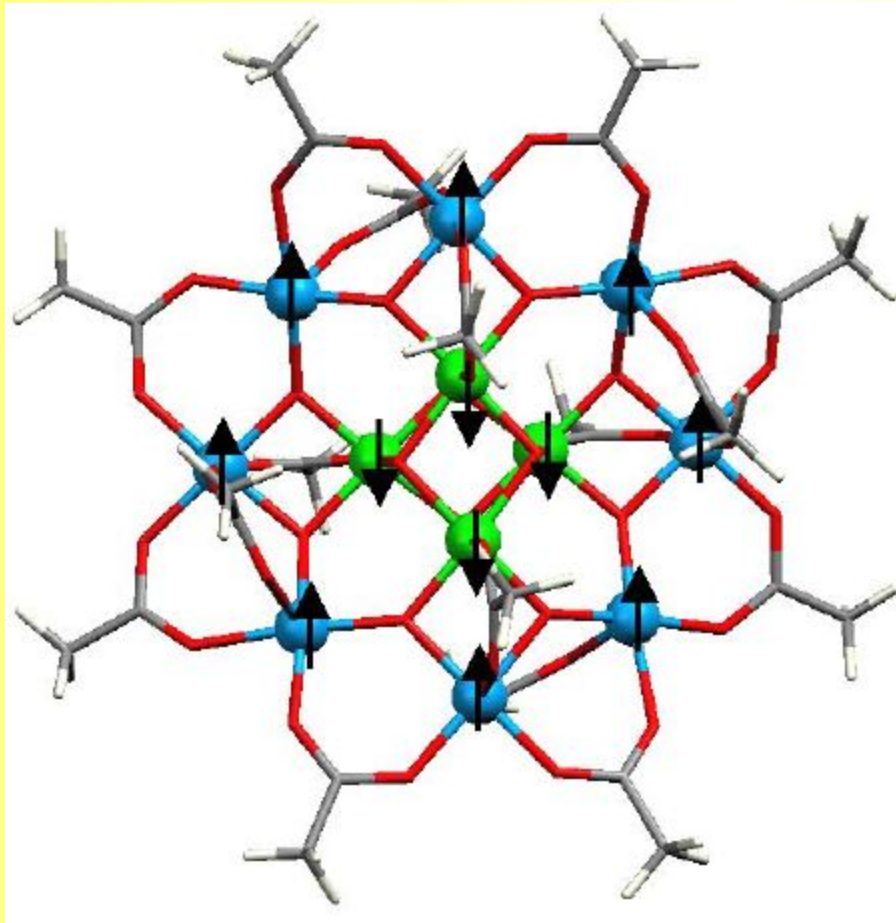
МАГНИТЫ НА ОСНОВЕ ДИСКРЕТНЫХ
КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ
(Молекулы-магниты)

1 МОЛЕКУЛА = 1 ДОМЕН

СИНТЕЗ $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{RCO}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$



СТРУКТУРА И СХЕМАТИЧЕСКАЯ ОРИЕНТАЦИЯ СПИНОВ В $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{RCO}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$



Mn^{3+} ●

Mn^{4+} ●

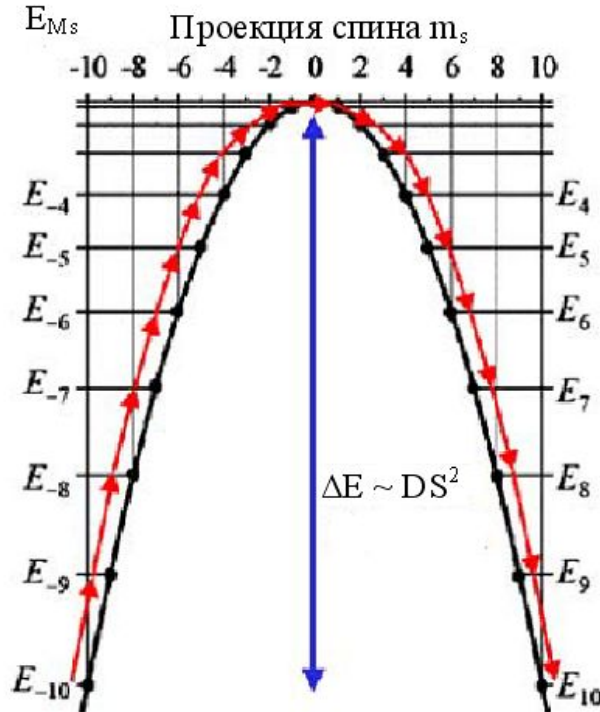
$$\begin{aligned} 4 \text{ Mn}^{4+}, & \quad S = 3/2 \times 4 = 6 \\ 8 \text{ Mn}^{3+}, & \quad S = 2 \times 8 = 16 \end{aligned}$$

$$S_{\text{T}} = 16 - 6 = 10$$

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ БАРЬЕР ИЗМЕНЕНИЯ ОРИЕНТАЦИИ ПОЛНОГО СПИНА В $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{RCO}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$

$$H = \mu_B B \cdot g \cdot S + DS_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2) + B_4^0 O_4^0 + B_4^2 O_4^2 + B_4^4 O_4^4 + H'$$

Ось z - ось легкого намагничивания, обычно соответствует оси симметрии наивысшего порядка
 D – расщепление в нулевом поле
 E – ромбическая анизотропия



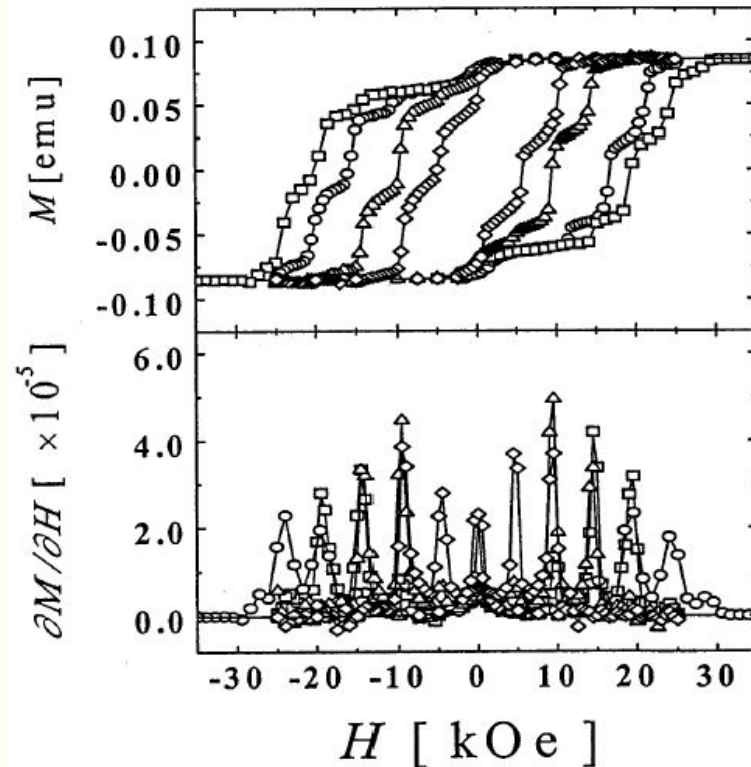
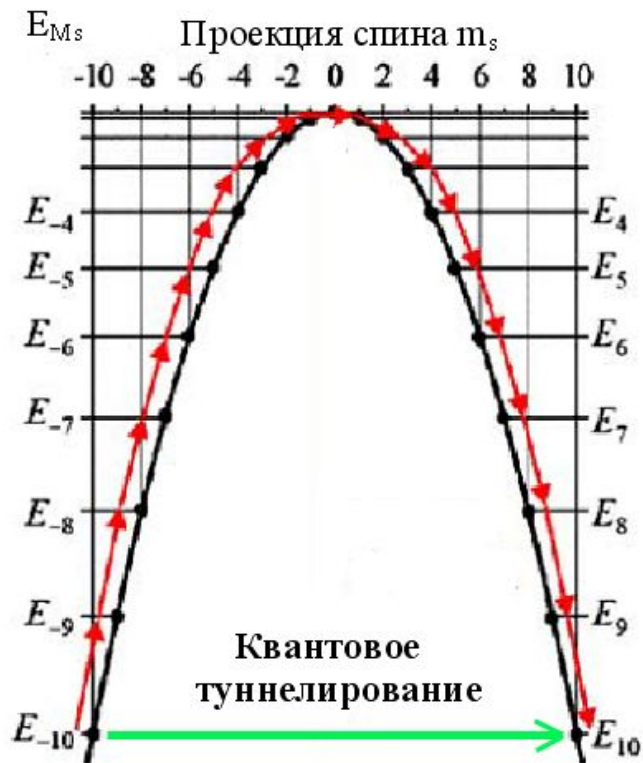
$$O_4^0 = 35S_z^4 - [30S(S+1) - 25]S_z^2 - 6S(S+1) + 3S^2(S+1)^2,$$

$$O_4^2 = 1/4[7S_z^2 - S(S+1) - 5](S_+^2 + S_-^2) + (S_+^2 + S_-^2)[7S_z^2 - S(S+1) - 5],$$

$$O_4^4 = 1/2(S_+^4 + S_-^4)$$

H' - сверхтонкое расщепление, дипольные и обменные взаимодействия

МЕХАНИЗМ ИЗМЕНЕНИЯ ОРИЕНТАЦИИ ПОЛНОГО СПИНА В $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{RCO}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$



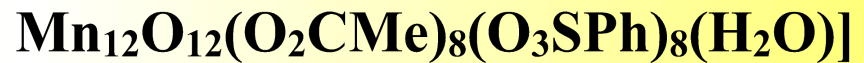
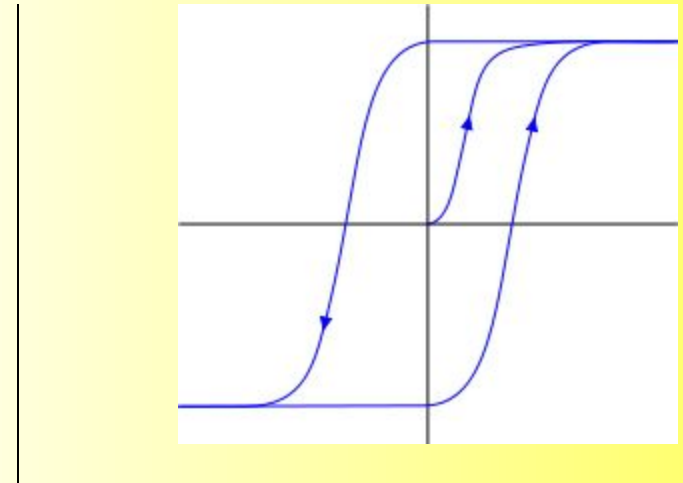
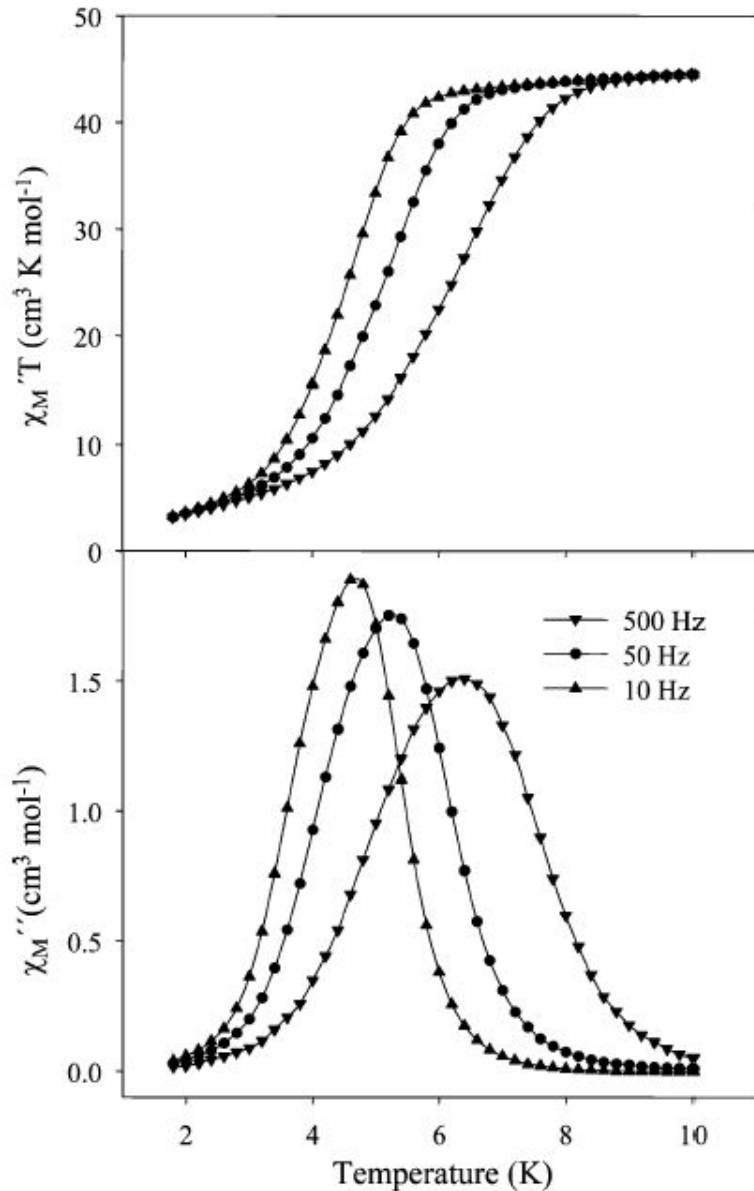
Зависимость намагниченности от внешнего магнитного поля для $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{C}-\text{C}_4\text{H}_4-p(\text{CH}_3))_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

при пяти разных температурах в интервале 1,72–2,50 К.

Кристаллы $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{C}-\text{C}_4\text{H}_4-p(\text{CH}_3))_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ориентированы в замороженном эйкозани так, что магнитное поле параллельно оси легкого намагничивания.

D. N. Hendrickson, G. Christou, H. Ishimoto, J. Yoo, E. K. Brechin, A. Yamaguchi, E. M. Rumberger, S. M.J. Aubin, Z. Sun, G. Aroni Polyhedron 20 (2001) 1479–1488

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕДЛЕННОЙ РЕЛАКСАЦИИ НАМАГНИЧЕННОСТИ



N. E. Chakov, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, D. N. Hendrickson, G. Christou
Dalton Trans., 2003, 2243

Зависимость намагниченности
"in-phase" ($\chi_M'T$) и
"out-of-phase" ($\chi_M''T$) от
температуры

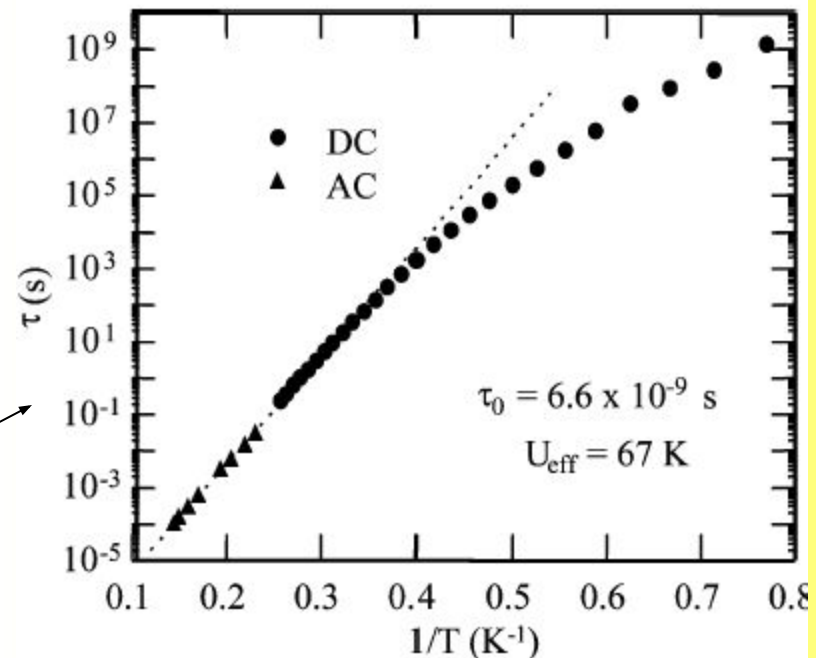
РАСЧЕТ ЭФФЕКТИВНОГО ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО БАРЬЕРА РЕЛАКСАЦИИ НАМАГНИЧЕННОСТИ

При частоте поля ν χ''_{MT} находится в температуре, в которой угловая частота переменного поля (ω) равна скорости релаксации ($1/\tau$, $\tau = \omega = 2\pi \nu$). Скорость релаксации - где τ - время обращения вектора намагниченности от ориентации, параллельной оси легкого намагничивания, на 180° .

$$\tau = \tau_0 e^{U_{\text{eff}}/(kT)}$$

$$\ln(\tau) = \ln(\tau_0) + U_{\text{eff}}/(kT)$$

Логарифмическая шкала



ПРИЧИНЫ И ОПИСАНИЕ МАГНИТНОЙ АНИЗОТРОПИИ

A. Cornia, D. Gatteschi, R. Sessoli *Coord. Chem. Rev.* 2001, 219–221, 573

Расщепление в нулевом поле (ZFS)

$$H = D(S_z^2 - S(S+1)/3) + E(S_x^2 - S_y^2)$$

$D \neq 0$ - симметрия ниже кубической

$E \neq 0$ - симметрия ниже аксиальной ($x \neq y$)

Оценка величины расщепления в нулевом поле:

$$D = 0,5 \frac{g_z - (g_x + g_y)/2}{\lambda}; \quad E = 0,25 \frac{g_x - g_y}{\lambda}$$

$$\lambda = \pm \zeta / (2S)$$

ζ – константа СОВ для иона

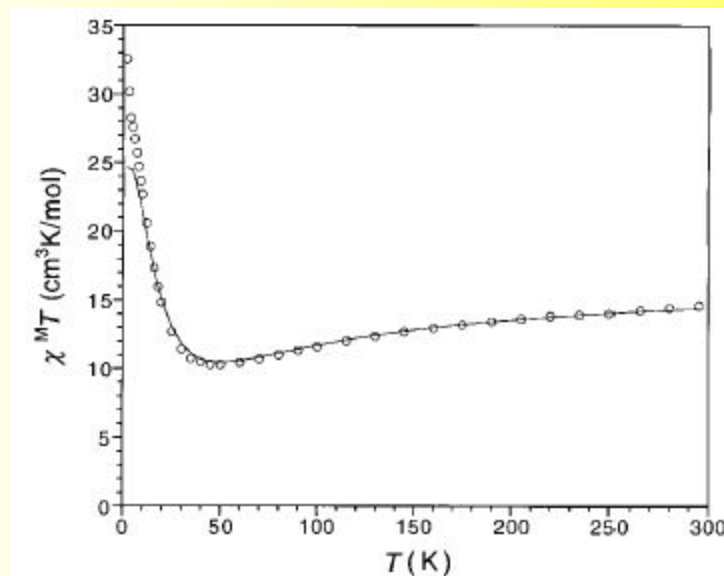
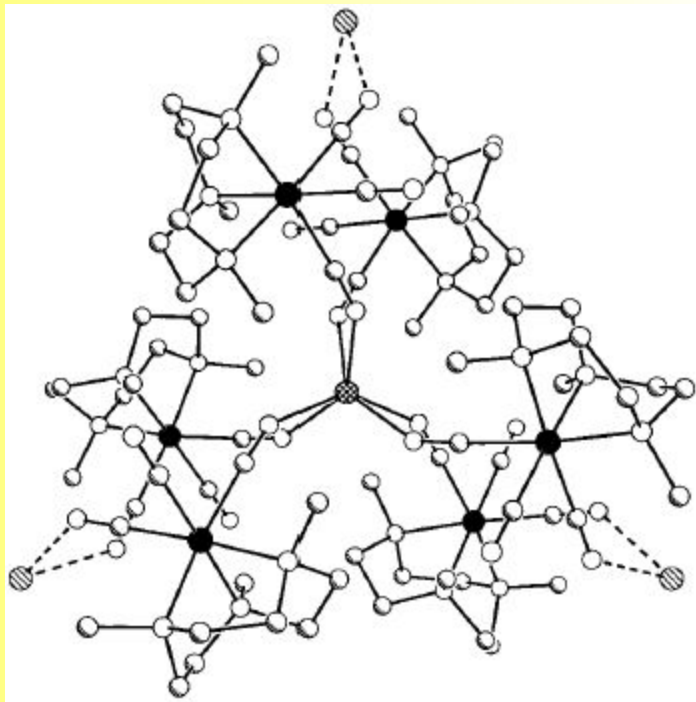
"+" для d^n n от 1 до 4

"-" для d^n n от 6 до 9

ПОВЫШЕНИЕ МАГНИТНОЙ АНИЗОТРОПИИ ПРИВОДИТ К ВОЗНИКНОВЕНИЮ ЯВЛЕНИЯ МОЛЕКУЛА-МАГНИТ



J. L. Heinrich, J. J. Sokol, A. G. Hee, J. R. Long *J. Solid State Chem.* 2001, 159, 293



$$H = -2J[S_{\text{Mn}}(S_{\text{Cr}1} + S_{\text{Cr}2} + S_{\text{Cr}3} + S_{\text{Cr}4} + S_{\text{Cr}5} + S_{\text{Cr}6})]$$

$$J = -3,1 \text{ cm}^{-1}$$

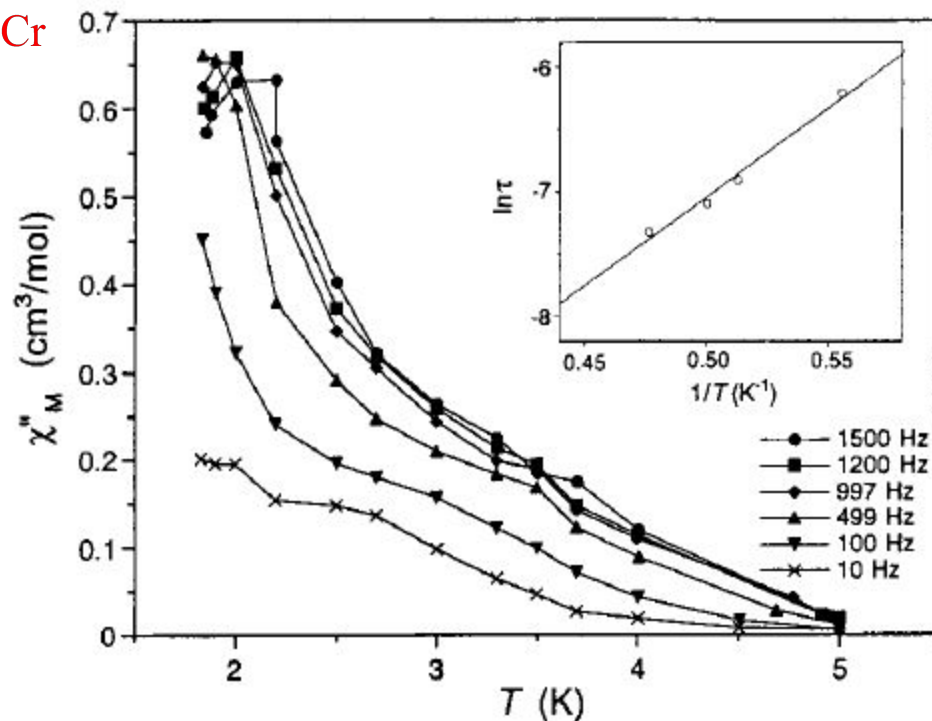
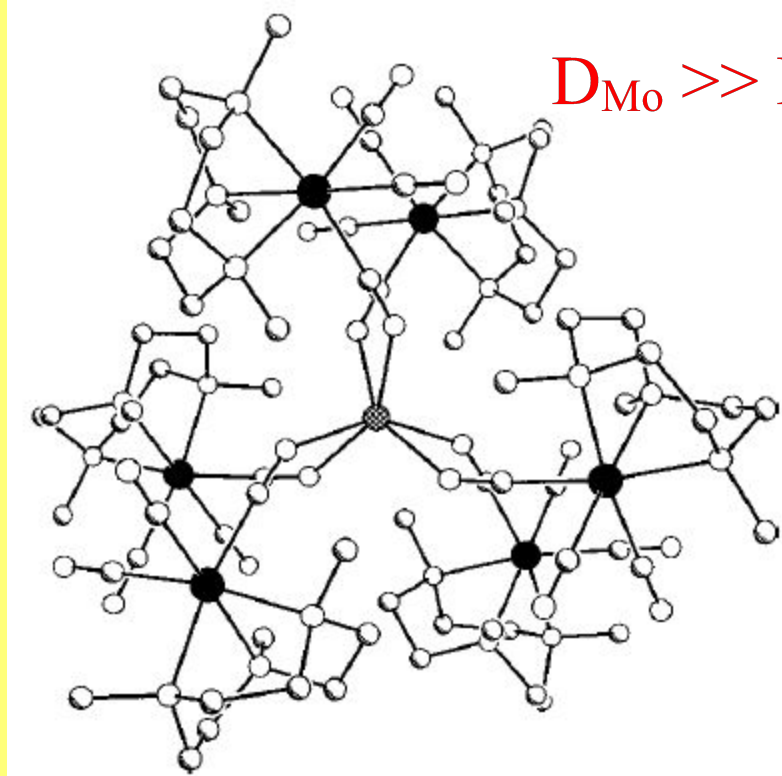
Рост χ

Т при низких Т авторы объясняют ферромагнитными межмолекулярными взаимодействиями

ПОВЫШЕНИЕ МАГНИТНОЙ АНИЗОТРОПИИ ПРИВОДИТ К ВОЗНИКНОВЕНИЮ ЯВЛЕНИЯ МОЛЕКУЛА-МАГНИТ



J. J. Sokol, A. G. Hee, J. R. Long J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 7656



$$H = -2J[S_{\text{Mn}}(S_{\text{Mo}1} + S_{\text{Mo}2} + S_{\text{Mo}3} + S_{\text{Mo}4} + S_{\text{Mo}5} + S_{\text{Mo}6})]$$

$$J = -6,7 \text{ cm}^{-1}$$

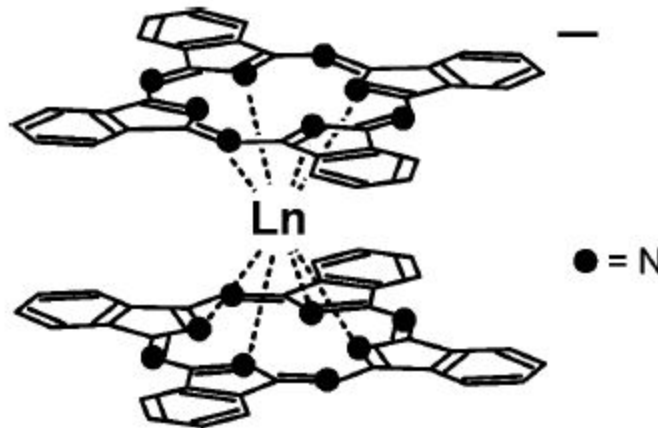
Обменные взаимодействия антиферромагнитные, но появился ненулевой сигнал "out-of-phase"

Моноядерные молекулы-магниты

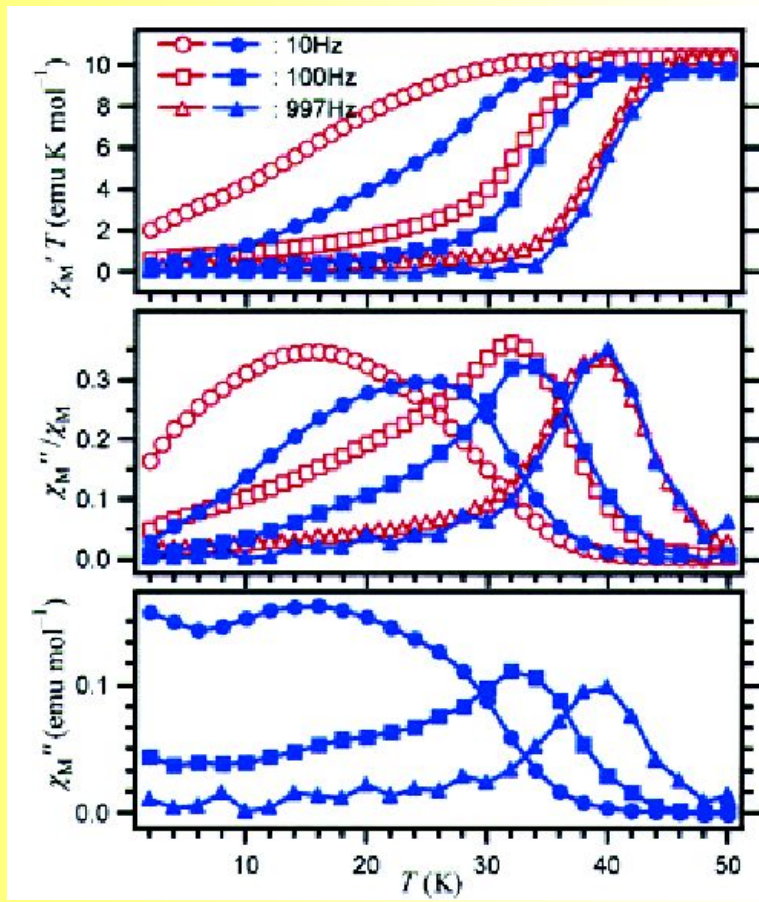
N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S. Koshihara, Y. Kaizu
J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 8694



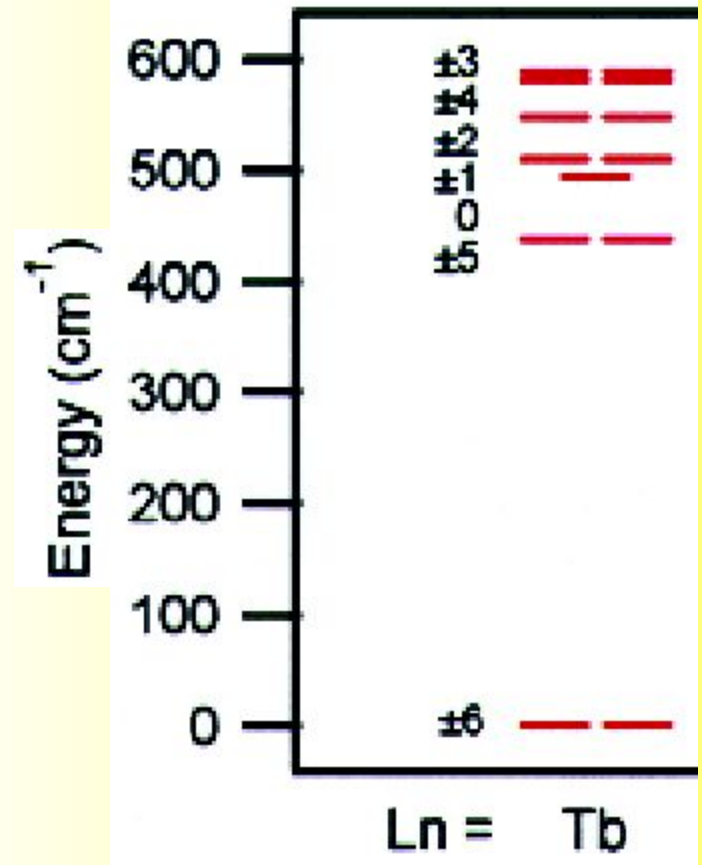
$[\text{Pc}_2\text{Ln}]^-$ (Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, or Yb)



Моноядерные молекулы-магниты

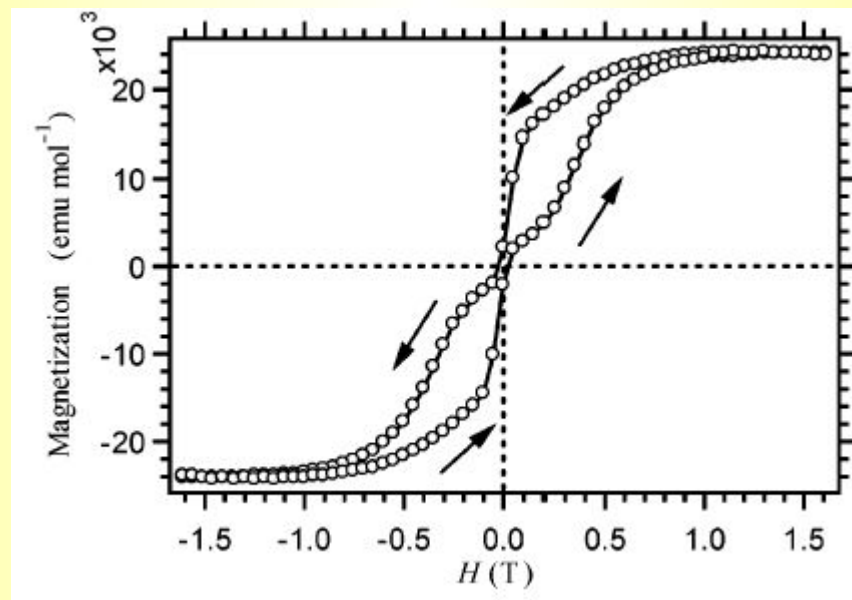


Ln = Tb³⁺



Моноядерные молекулы-магниты

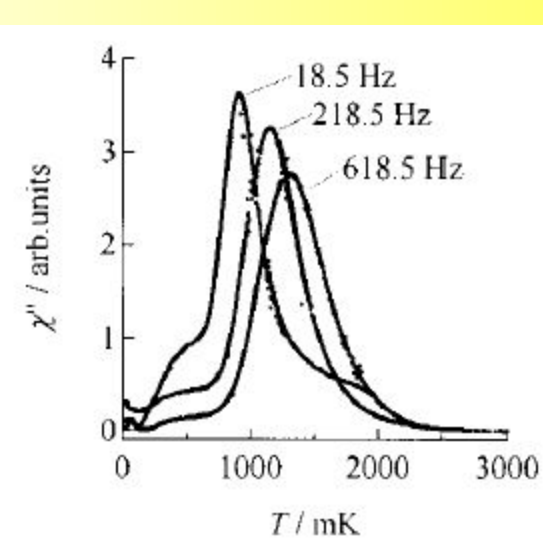
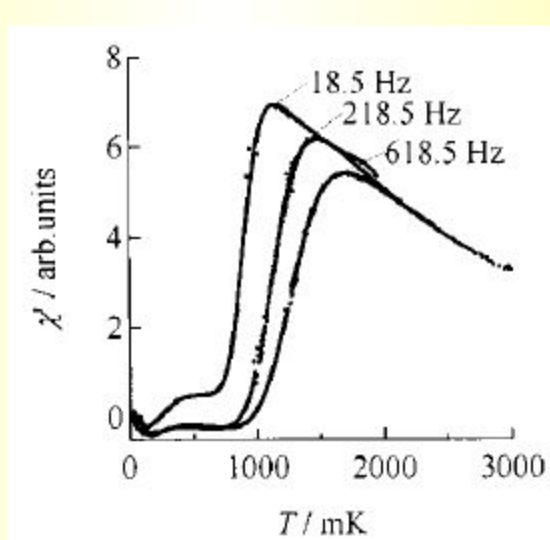
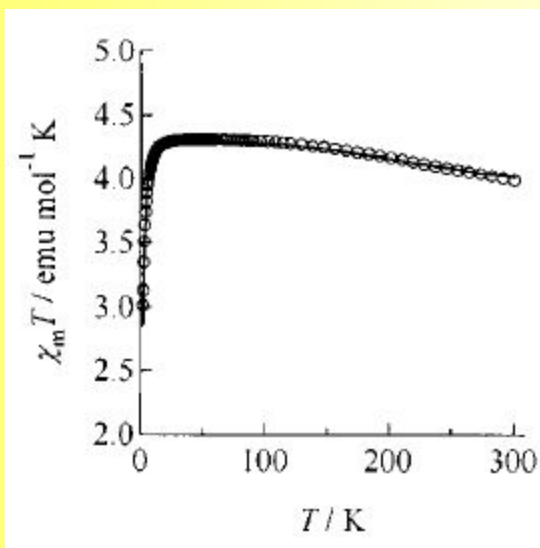
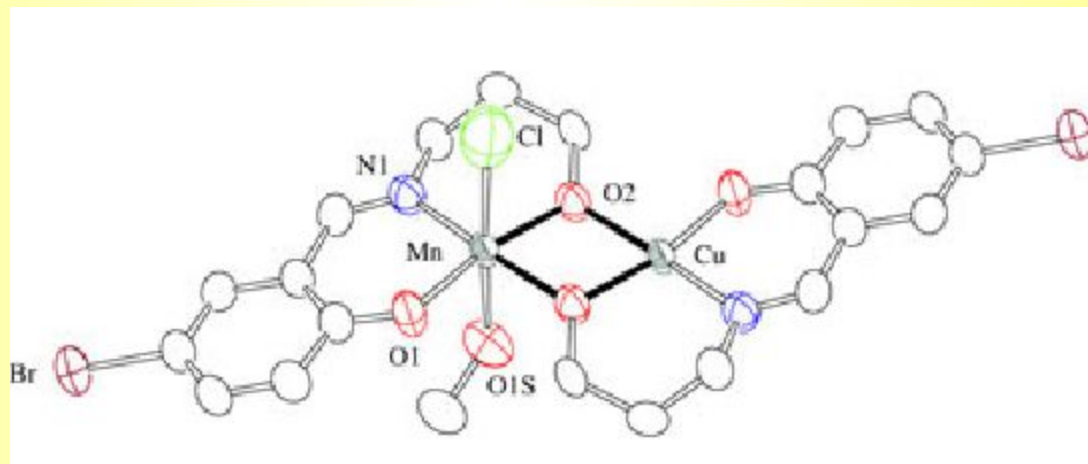
N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S. Koshihara, Y. Kaizu
J. Phys. Chem. B 2004, *108*, 11265



Зависимость намагниченности от поля для
(NBu₄)[Pc₂Tb] (2% в (NBu₄)[Pc₂Y]) при 1,7 К

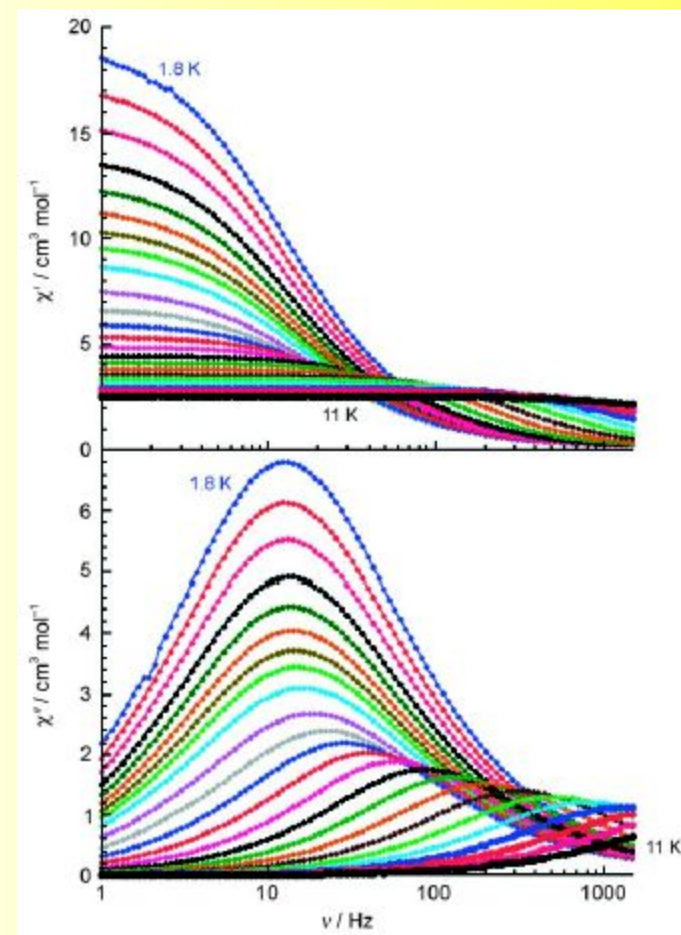
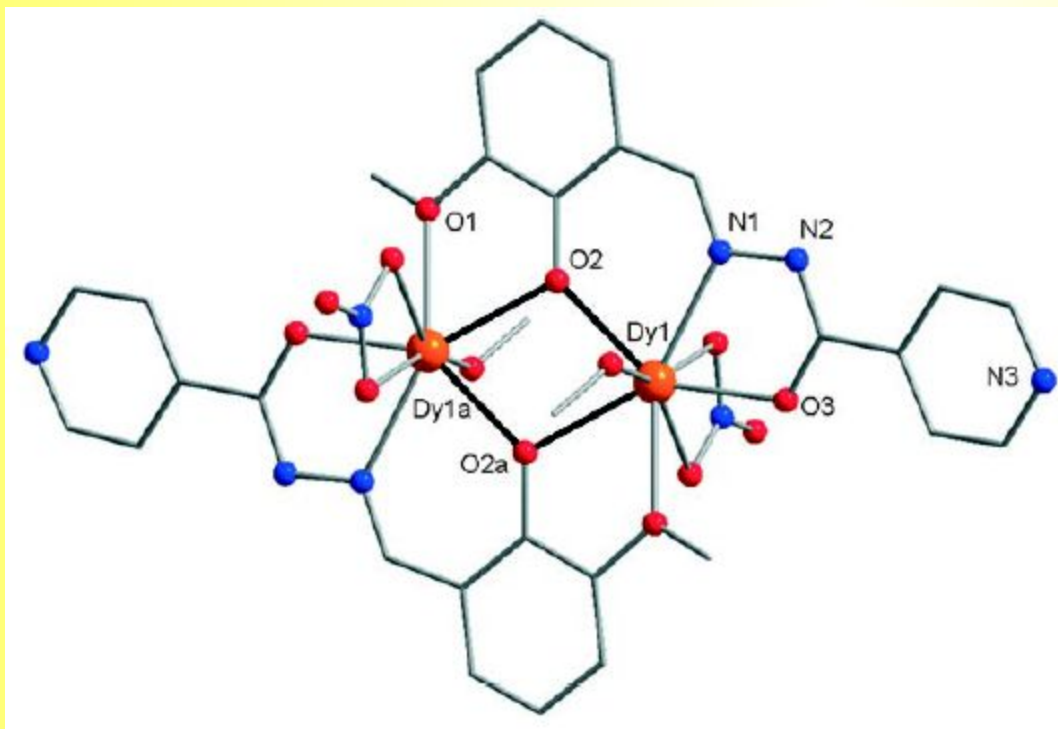
Биядерные молекулы-магниты

H. Oshio, M. Nihei, A. Yoshida, H. Nojiri, M. Nakano,
A. Yamaguchi, Y. Karaki, H. Ishimoto
Chem. Eur. J. 2005, 11, 843



Биядерные молекулы-магниты

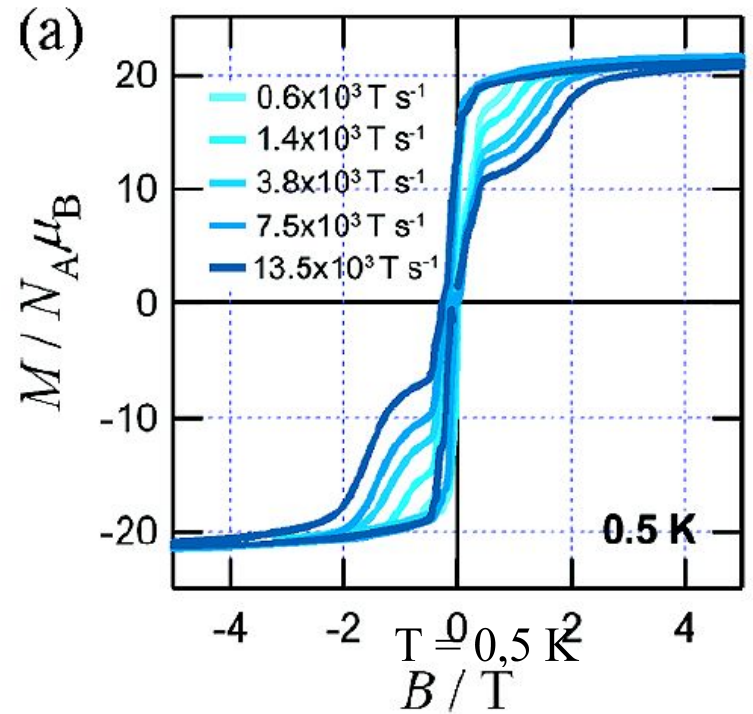
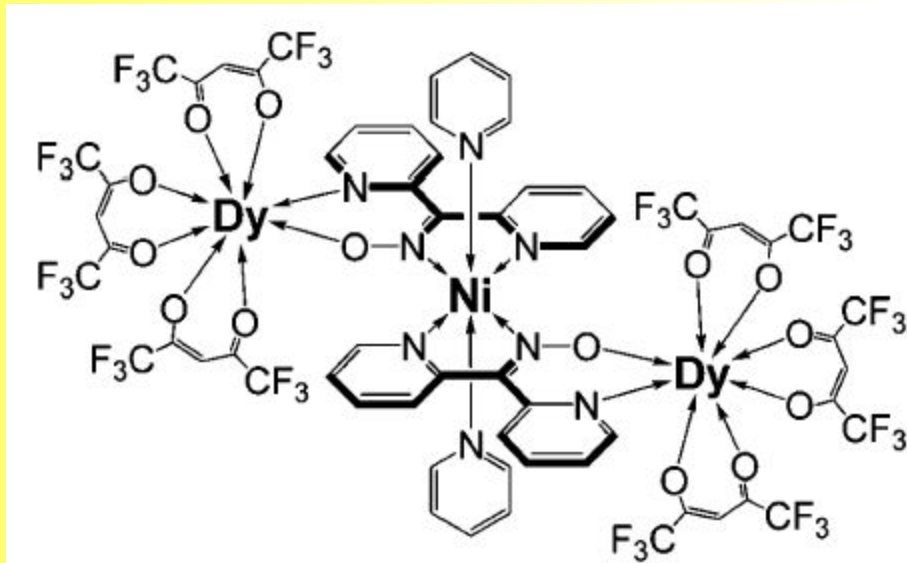
P. Lin, T. J. Burchell, R. Cl M. Murugesu
Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 8848



Трехъядерные молекулы-магниты

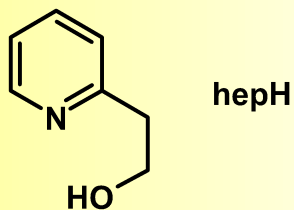
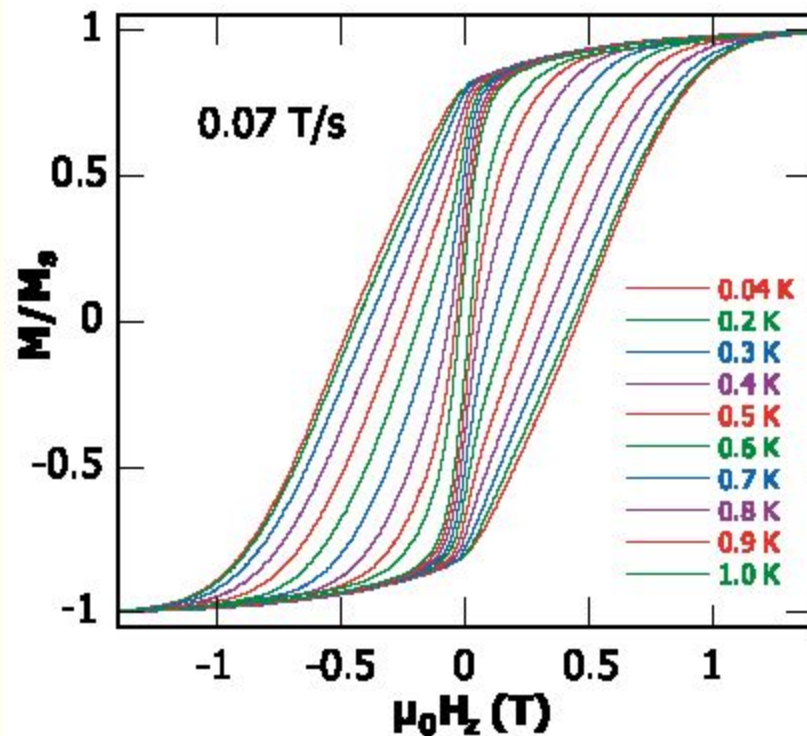
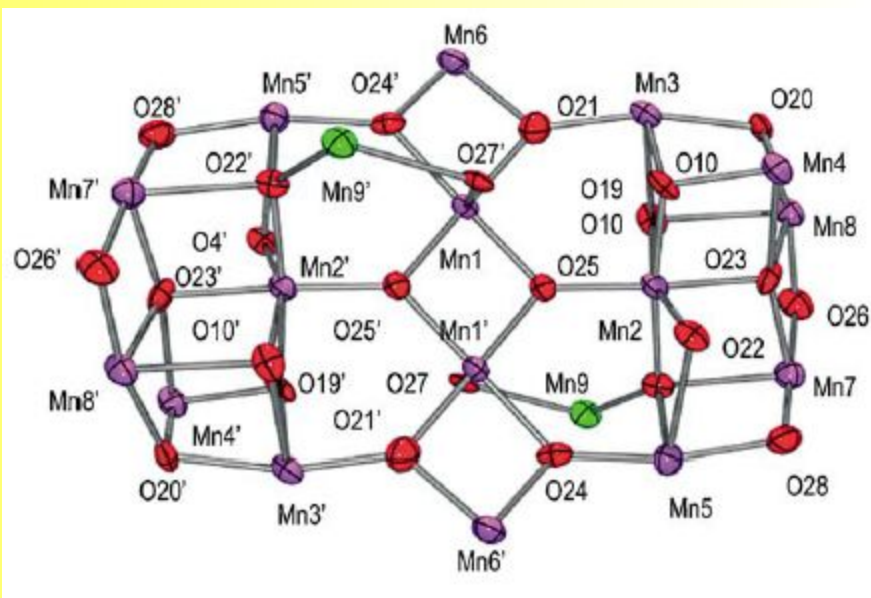
A. Okazawa, T. Nogami, H. Nojiri, T. Ishida

Inorg. Chem. 2008, 47, 9763



$[\text{Mn}_{18}\text{O}_{14}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_{18}(\text{hep})_4(\text{hepH})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$

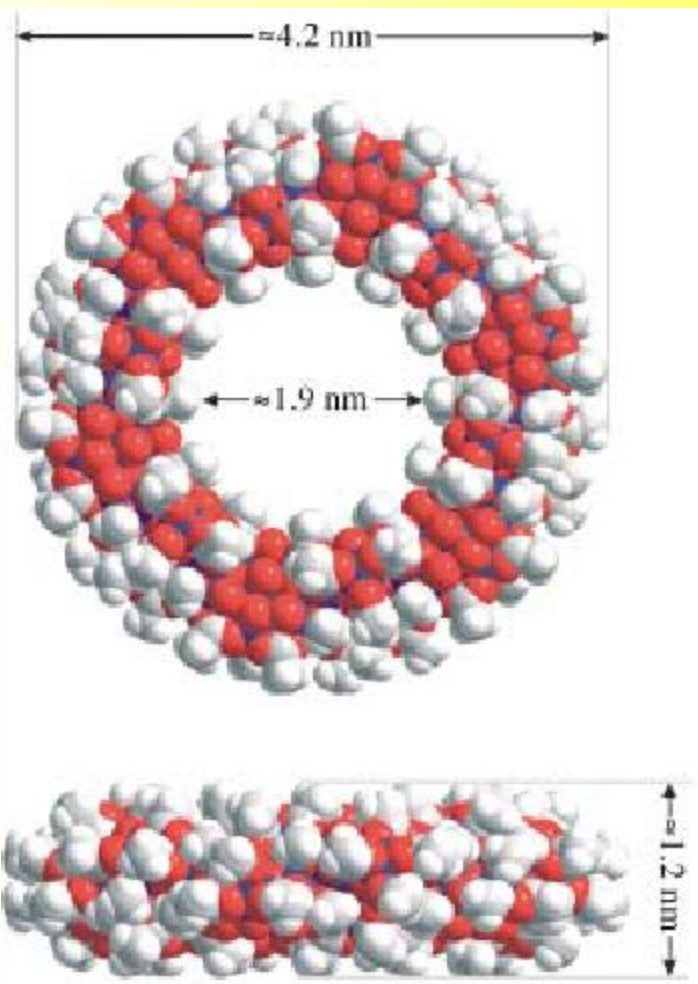
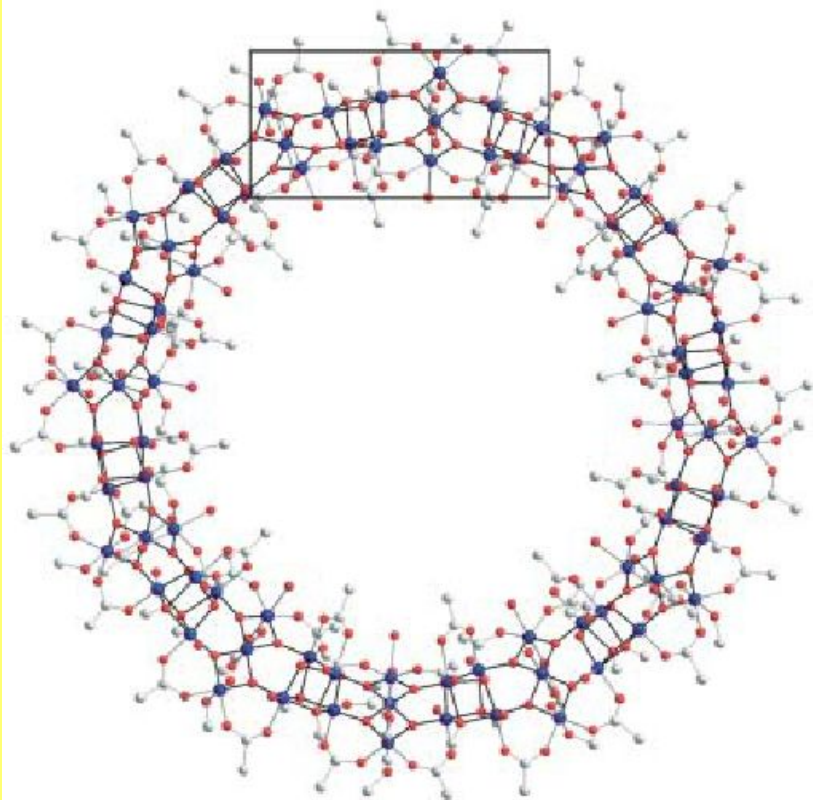
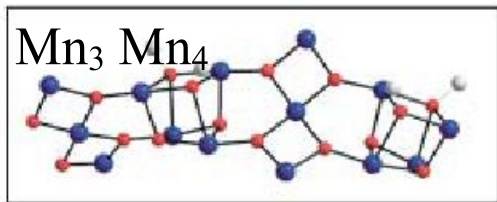
E.C. Sa E.K. Brechin, C. Boskovic, W. Wernsdorfer, J. Yoo, A. Yamaguchi,
T.R. Chiriac, G. Molino, K.A. Abboud, A.L. Rheingold, H. Ishimoto, D.N. Hendrickson, G.
Christou Polyhedron 22 (2003) 2267



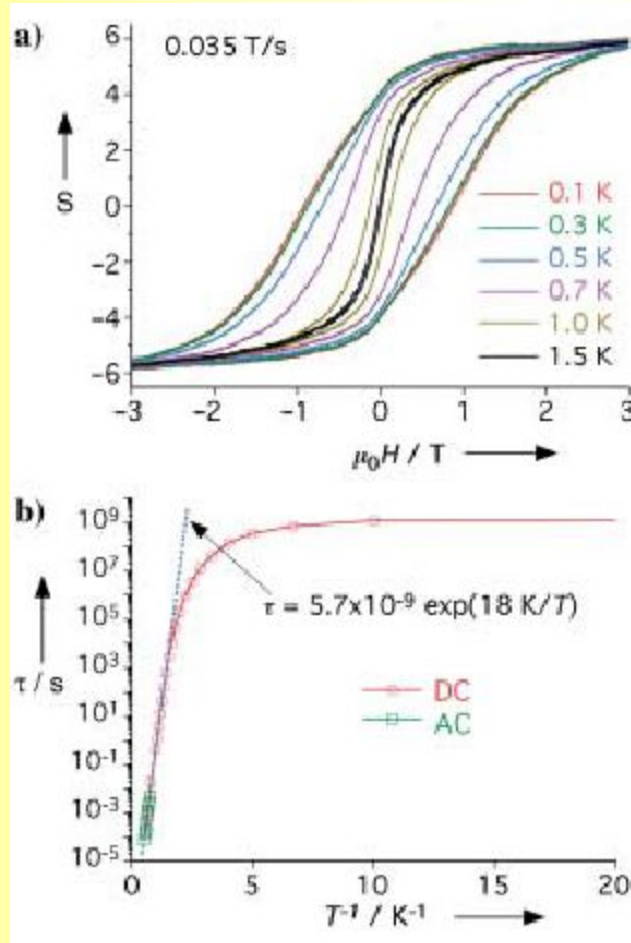
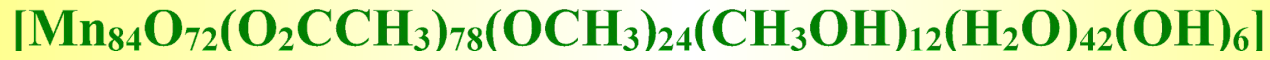


A. J. Tasiopoulos, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou
Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 43, 2117

Получен путем реакции $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$ с $(\text{NBu}_4)\text{MnO}_4$

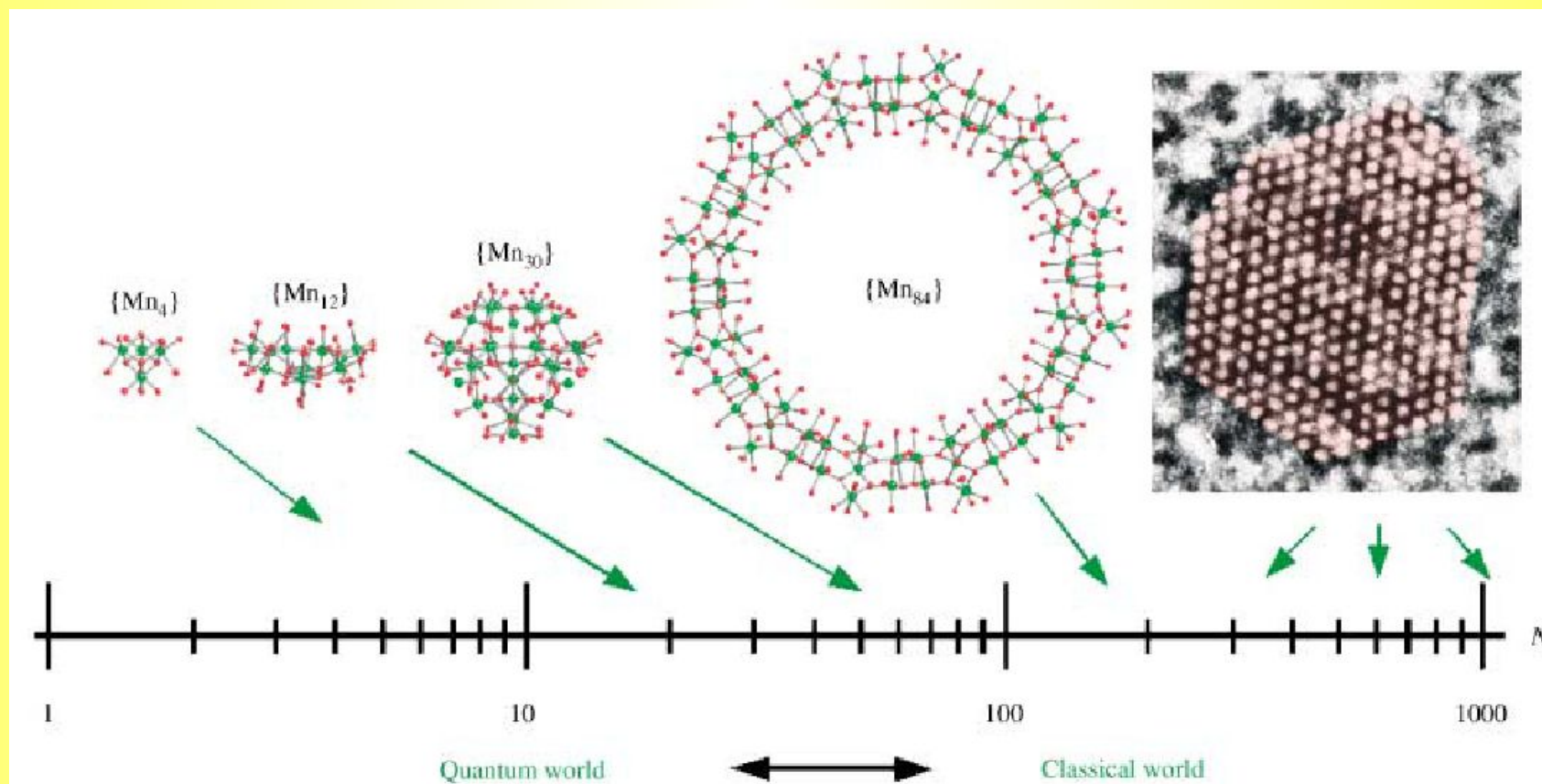


Магнитные свойства



Гистерезис
становится заметным
при 1,5 К

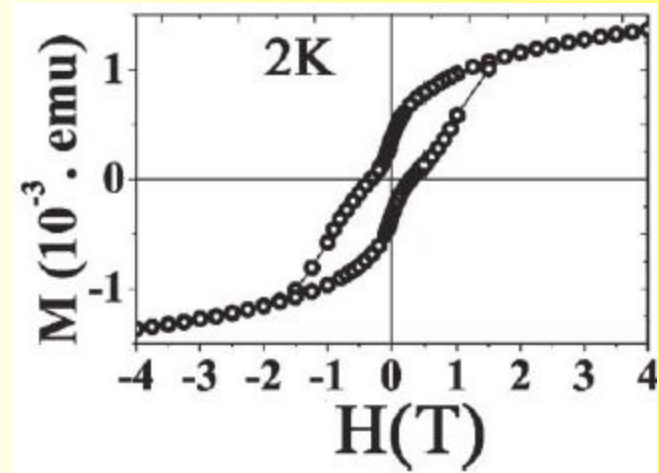
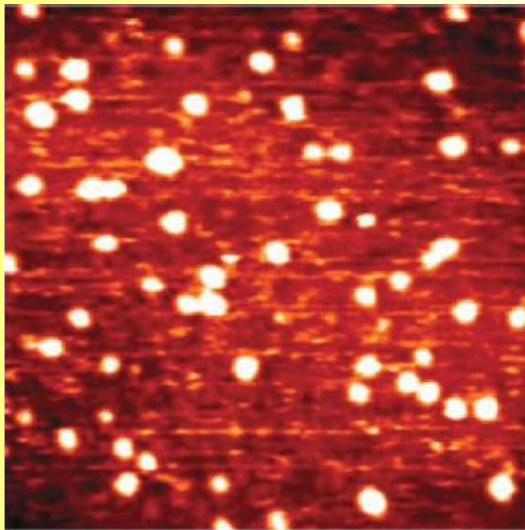
A. J. Tasiopoulos, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou
Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 43, 2117



МОЛЕКУЛЫ-МАГНИТЫ НА ПОВЕРХНОСТИ

A. Nait Abdi, J. P. Bucher, P. Rabu, O. Toulemonde,
M. Drillon and P. Gerbier, J. Appl. Phys., 2004, 95, 7345

A. Naitabdi, J. P. Bucher, P. Gerbier, P. Rabu and M. Drillon,
Adv. Mater., 2005, 17, 1612.



Гистерезис пленки Mn_{12} при 2 К

$Mn_{12}O_{12}(t-BuCOO)_{16}(H_2O)_4$
на поверхности Au(111), изображение
получено методом СТМ.