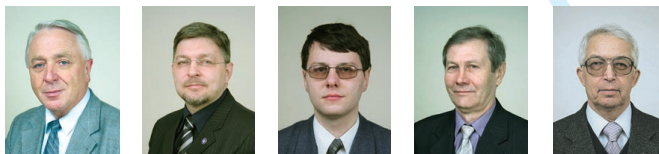


## Исследования магнитных и электронных свойств молекулярных магнетиков

В.В. Устинов, Ю.Н. Швачко, Д.В. Стариченко, А.В. Королев, Э.З. Курмаев, Д.В. Бухвалов



*С помощью комплекса экспериментальных и расчетных методик нами изучены основные закономерности формирования магнитного состояния молекулярных кристаллов и координационных полимеров ионов переходных металлов 3d группы и ряда редкоземельных ионов в составе полидентатных хелатных комплексов с лигандами тетра- и триазинового ряда, а также аминovinилкетонoв. Установлено, что специфика лиганда, связанная с развитой сеткой  $\pi$ -сопряженных связей, обуславливает существенную гибридизацию атомных орбиталей металла с молекулярными орбиталями органического остова и, соответственно, усиливает эффективные обменные взаимодействия между магнитными ионами.*

Дальнейшее развитие электронной техники и технологии неразрывно связано с фундаментальной проблемой направленного синтеза новых молекулярных магнитоактивных материалов, в том числе проводящих. Исследования электронных свойств и, в частности, магнитных взаимодействий в кристаллах и полимерах на основе металлоорганических соединений лежат на стыке традиционной физики металлов и органической химии. В этой области уже получен целый ряд впечатляющих достижений. Однако главные вопросы еще остаются без ответа.

На серии молекулярных кристаллов никелевых хелатов  $N,N'$ -этил(фенилен)-бис(аминovinилкетонoв) нами проведены прецизионные магнитные (СКВИД) и резонансные (ЭПР) исследования. В рамках модифицированных расчетных схем (LSDA+U) выполнены численные расчеты электронных спектров и распределения спиновой плотности. Изучено влияние тетраэдрических искажений на спиновое состояние Ni. В ряду кристаллов с искаженными хелатными узлами обнаружены необычные магнитные свойства. Температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  не подчиняется закону Кюри, а намагниченность насыщения при 2K составляет  $\sim 0,04\mu_B$ . Обнаружена гигантская релаксация намагниченности, а в спектрах ЭПР наблюдаются линии Ni(II) с анизотропным g-фактором. Квантово-механический расчет дает  $\mu_{теор} = 1,6\mu_B$  вместо ожидаемых 2 для  $S=1$ . Описать основное магнитное состояние удается в

рамках гибридизации молекулярных орбиталей координационного узла. По данным расчетов перекрытие p- и d-зон приводит к динамической локализации спиновой плотности с  $\mu = 0,1\mu_B$  на N и  $1,6\mu_B$  на Ni.

Предложена модель внутримолекулярного обмена, обусловленного гибридизацией d-состояний металла с sp-орбиталями атомов хелатного узла, в результате чего на лиганде возникают индуцированные спиновые состояния, взаимодействующие с магнитным моментом иона. Изучение природы необычных спиновых состояний продолжается.

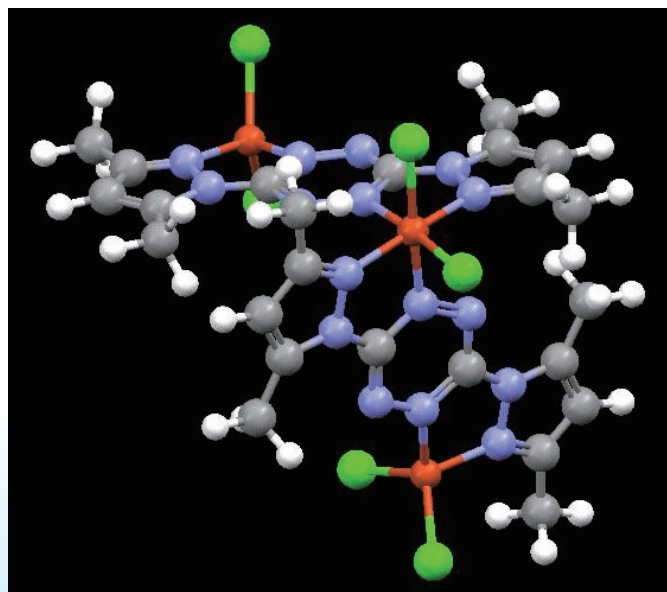


Рис. 1

Пространственная структура одного из трехкатионных комплексов Cu(II), образующих координационные полимеры.

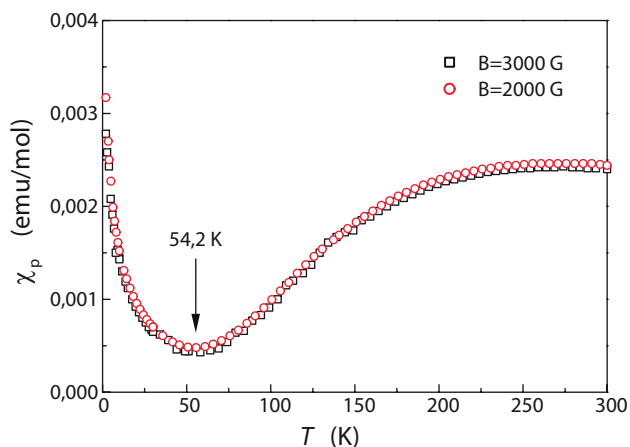


Рис. 2

Зависимость  $\chi_p(T)$  для трехкатионного комплекса, демонстрирующая АФМ поведение при 150К

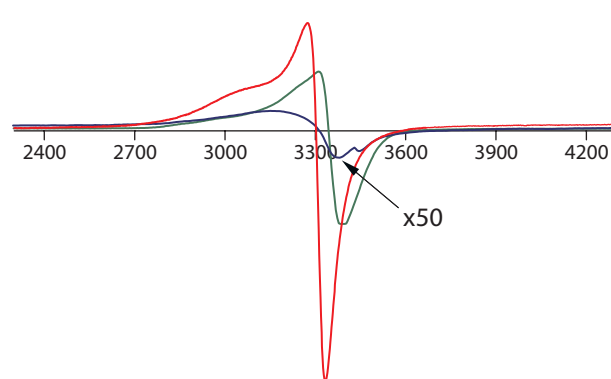


Рис. 3

Спектры ЭПР для серии магнитоактивных координационных полимеров Cu(II).

Экспериментально и теоретически изучены новые полимерные модификации трехкатионных комплексов меди с двухцентровыми лигандами триазинового ряда (рис.1). Обнаружены антиферромагнитные свойства, схожие с поведением неколлинеарных низкоразмерных магнетиков (рис.2,3). На источнике синхротронного излучения ALS (Advanced Light Source, Berkeley) получены К-рентгеновские эмиссионные (XES) и абсорбционные (XANES) спектры азота и углерода, и проведен их анализ с помощью спин-поляризованных расчетов электронной структуры методом SCIENTA.

Показано, что за счет спиновой поляризации лиганда возникает антиферромагнитное упорядочение соседних атомов меди, приводящее к формированию антиферромагнитных (АФМ) кластеров с ближним магнитным порядком.

Проведены исследования димерных кристаллов с 3-(2-пиридил)-5-трифтоацетил метилено-6-фенил-4,5-дигидро-1,2,4-триазином в качестве лиганда. На примере комплекса меди экспериментально и теоретически доказано влияние стэкинг-эффекта на магнитные характеристики отдельного иона металла. Доказано различие магнитных состояний отдельных ио-

нов в димере.

Таким образом, полученные результаты указывают, что специфика лигандов тетра- и триазинового ряда состоит в более эффективной гибридизации с d-состояниями ионов переходных металлов. Наличие в лиганде соседних с координационным узлом ароматических групп способствует процессам спиновой поляризации. Легкая поляризуемость обеспечивает более эффективные магнитные взаимодействия между ионами по сравнению с обычным суперобменом.

В молекулярных металлах и полупроводниках на базе бис[(этилендитио)тетратиафульвалена] BEDT-TTF и его производных BEDO с полиэдрическими противоионами  $\text{ReO}_4$  и  $\text{Dy}(\text{NO}_3)_5$  нами изучены магнитные и резонансные свойства в области электронных фазовых переходов при тонкой структурной подстройке анионной подрешетки. Обнаружены неоднородные электронные состояния, характеризующиеся появлением магнитосвязанных локализованных моментов в проводящей катион-радикальной подсистеме.

Более подробно с представленными результатами и выводами можно ознакомиться в публикациях [1-5].

<sup>1</sup> Вербицкий Е.В., Русинов Г.Л., Слепухин П.А., Матерн А.И., Швачко Ю.Н., Стариченко Д.В., Чарушин В.Н., Чупахин О.Н. Известия академии наук. Серия химическая 11 (2006) 2035

<sup>2</sup> Худина О.Г., Щегольков Е.В., Бургарт Я.В., Салоутин В.И., Бухвалов Д.В., Стариченко Д.В., Швачко Ю.Н., Королев А.В., Устинов В.В., Александров Г.Г., Еременко И.Л., Кажева О.Н., Шилов Г.В., Дьяченко О.А., Чупахин О.Н. Известия академии наук. Серия химическая 1 (2007) 103

<sup>3</sup> Швачко Ю.Н., Бухвалов Д.В., Стариченко Д.В., Королев А.В., Курмаев Э.З., Устинов В.В. III международная конференция "Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики", Труды, 87 (2006)

<sup>4</sup> Швачко Ю.Н., Стариченко Д.В., Бухвалов Д.В., Королев А.В., Устинов В.В., Худина О.Г., Щегольков Е.В., Бургарт Я.В., Салоутин В.И., Чупахин О.Н. 34-е совещание по физике низких температур, Труды, 108 (2006)

<sup>5</sup> Стариченко Д.В., Швачко Ю.Н., Бухвалов Д.В., Устинов В.В., Александров Г.Г., Прохоров А.М., Кожевников Д.Н., Русинов В.Л., Чупахин О.Н. IX международная конференция "Актуальные проблемы магнитного резонанса и его приложений", Труды, 95 (2005)