

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
КАЗАНСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ им. Е.К. ЗАВОЙСКОГО
КАЗАНСКОГО НАУЧНОГО ЦЕНТРА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ВОРОБЬЁВА ВАЛЕРИЯ ЕВГЕНЬЕВНА

ЭПР ИССЛЕДОВАНИЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ДЕНДРИМЕРОВ С
ТЕРМО- И ФОТОУПРАВЛЯЕМЫМИ СВОЙСТВАМИ

01.04.11 – физика магнитных явлений

диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
Домрачева Наталья Евгеньевна

Казань 2017

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	11
1.1 Дендримеры	11
1.2 Гамма-оксид железа (маггемит)	15
1.3 Спин-кроссовер свойства	19
1.4 Магнитоэлектрический эффект	32
1.5 Сосуществование спин-кроссовер эффекта с другими физическими свойствами	36
1.6 Суперпарамагнетизм	39
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	44
2.1 Объекты исследования и методы характеристики образцов	44
2.2 Описание экспериментальных установок	46
ГЛАВА 3. МАГНИТНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА Fe(III) С ЛИНЕЙНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ	49
3.1 Введение	49
3.2 Характеристика соединения	51
3.3 ЭПР-исследование	52
3.4 Квантово-химические расчеты	59
3.5 Мёссбауэровские исследования	62
3.6 Выводы	66
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ СПИН-КРОССОВЕР ДЕНДРИМЕРНОГО КОМПЛЕКСА Fe(III) С ДЕНДРОНАМИ ВТОРОЙ ГЕНЕРАЦИИ	67
4.1 Введение	67
4.2 Характеристика соединения	69
4.3 ЭПР-исследования	69
4.4 Мёссбауэровские исследования	81
4.5 Квантово-химические (DFT) расчеты	83
4.6 Выводы	85

ГЛАВА 5. ОПТИЧЕСКИЕ И ФОТОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ДЕНДРИМЕРНОГО НАНОКОМПОЗИТА С НАНОЧАСТИЦАМИ ГАММА- ОКСИДА ЖЕЛЕЗА	87
5.1 Введение	87
5.2 Изучение оптических свойств и идентификация полос поглощения	89
5.3 Вариация суперпарамагнитных свойств γ -Fe ₂ O ₃ НЧ под действием облучения: ЭПР детектирование	96
5.4 Выводы	101
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	102
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ	105
ЛИТЕРАТУРА	106
ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ	130
БЛАГОДАРНОСТИ	134

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Поиск и исследование функциональных материалов, обладающих заданными физическими свойствами – одно из приоритетных направлений инновационных технологий. Функциональные материалы, демонстрирующие сосуществование или взаимосвязь нескольких различных свойств [1 – 4], могут применяться в качестве электронных устройств молекулярного масштаба [5, 6], химических переключателей [7], запоминающих устройств [8, 9] и молекулярных сенсоров [10 – 13]. Особый интерес исследователей привлекают материалы, в которых посредством внешнего воздействия (например, температуры или света) можно управлять другими физическими свойствами данного материала. В такой системе два (или более) функциональных свойства не просто сосуществуют, а сильно взаимосвязаны друг с другом, что гарантирует отклик одного свойства на изменение второго в результате внешнего воздействия [4, 14]. Исследование таких материалов началось совсем недавно, но они уже находят применение в молекулярной спинтронике [15, 16]. Привлекательными в качестве материалов для оптической записи информации [9] являются молекулы, демонстрирующие фотохромизм. Работы по исследованию молекулярных магнетиков [17, 18] открыли возможность переключения магнитных свойств молекулы и дальнего магнитного порядка за счет фотовозбуждения [19, 20]. Таким образом, поиск и исследование новых многофункциональных материалов с термо- и фотоуправляемыми свойствами несомненно является актуальным. На сегодняшний день число таких систем весьма ограничено и в этом направлении ведутся активные работы.

Представленная диссертация посвящена поиску и исследованию новых магнитных железосодержащих наноструктур с термо- и фотоуправляемыми свойствами. Для создания таких многофункциональных материалов в работе используется новый подход – дендронизация системы. Использование разветвленных дендронных структур, обладающих способностью

самоорганизации, позволяет индуцировать в таких материалах дальний магнитный порядок, а контроль за размером полостей дендримеров позволяет использовать дендримерную матрицу в качестве «нанореактора» и создавать в её полостях наночастицы (НЧ) строго заданного, контролируемого размера.

В представленной работе исследовались новые объекты, сочетающие различные физические свойства: спин-переменные свойства магнитного центра с жидкокристаллическостью, дендронизация со спин-кроссовер свойствами и магнитные/полупроводниковые свойства наночастиц со способностью дендримерной матрицы выступать в качестве «нанореактора».

Объекты исследования

В данной диссертации исследовались магнитные железосодержащие наноструктуры, созданные на основе спин-кроссовер (СК) комплексов Fe(III) с основанием Шиффа с линейными и дендронными заместителями, а также дендримерный нанокомпозит, полученный на основе поли (пропилен иминного) дендримера второй генерации с магнитными/полупроводниковыми наночастицами γ -Fe₂O₃. Исследуемые материалы демонстрировали разнообразные магнитные свойства, управляемые термо- и фотовоздействием.

Методы исследования

Основным методом исследования изучаемых объектов служил метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). ЭПР является одним из наиболее информативных методов для регистрации спиновых переходов ($S = 1/2 \leftrightarrow 5/2$) и изучения спиновой динамики в комплексах Fe(III). Он позволяет не только подтвердить существование низкоспиновой (НС) и высокоспиновой (ВС) фракций, но и исследовать динамику изменения этих фракций с температурой. Кроме того, электронный магнитный резонанс служит одним из основных методов для изучения суперпарамагнитного поведения наночастиц (НЧ), а использование импульсного лазерного облучения в ЭПР-спектроскопии позволяет исследовать

фотомагнитные свойства НЧ. Результаты ЭПР-исследований в данной работе подтверждаются методом мёссбаэровской спектроскопии. Квантово-химические расчеты (DFT), рентгеновская дифракция и оптическая поляризационная микроскопия использовались дополнительно, чтобы получить информацию об упаковке молекул комплексов Fe(III). Чистота, индивидуальность и характеристика изучаемых соединений подтверждались совокупностью методов: дифференциальной сканирующей калориметрией, термомикроскопией, элементным анализом, ИК и ЯМР спектроскопией, спектроскопией электронного поглощения и масс-спектрометрией.

Цели и задачи

Целью данной работы являлось изучение особенностей термоиндуцированного спинового перехода при модификации молекулярной структуры комплексов Fe(III) и влияния фотовоздействия на магнитное поведение наночастиц гамма-оксида железа, инкапсулированных в дендримерную матрицу.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- Исследование методом ЭПР влияния длинных линейных заместителей на термоиндуцируемое магнитное поведение катиона железа $[\text{Fe}(\text{pap})_2]^+$, демонстрирующего резкий спиновый переход.
- Исследование методом ЭПР влияния дендронных заместителей второй генерации на термоиндуцируемое магнитное поведение катиона железа $[\text{Fe}(\text{SalEen})_2]^+$, демонстрирующего постепенный спиновый переход.
- Интерпретация оптического спектра и определение ширины запрещенной зоны полупроводниковых наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, инкапсулированных в поли(пропилен иминовый) дендример второй генерации.
- Изучение методом ЭПР влияния импульсного лазерного облучения на суперпарамагнитные свойства НЧ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, внедренных в дендримерную матрицу.

Научная новизна

В данной работе впервые исследовались новые железосодержащие магнитные наноструктуры, созданные на основе спин-кроссовер (СК) комплексов Fe(III) с основанием Шиффа с линейными и разветвленными дендронными заместителями. Вариация различных типов заместителей, координационно-связанных с центральным СК-блоком, существенно изменяла спин-переменные свойства магнитного блока. Включение линейных заместителей индуцировало жидкокристаллические свойства соединения, однако полностью подавляло спин-кроссовер поведение и модифицировало структурную организацию молекул, а дендронизация центрального магнитного СК-блока позволила экспериментально подтвердить существование магнито-ферроэлектрического кроссовера, теоретически предсказанного Берсукером. Включение дендронных заместителей позволило также обнаружить новый полифункциональный материал, демонстрирующий сосуществование трех физических явлений: магнито-ферроэлектрического кроссовера (200 – 330 К), магнитоэлектрического эффекта (50 – 200 К) и магнитного упорядочения (4.2 – 50 К) системы. В дендримерном нанокompозите, содержащем суперпарамагнитные/полупроводниковые НЧ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, продемонстрирована возможность управления магнитным поведением НЧ при фотовоздействии.

Научная и практическая значимость

Исследуемые в данной диссертации полифункциональные наноструктуры с термо- и фотопереключаемыми магнитными свойствами интересны как с фундаментальной, так и с практической точек зрения. На сегодняшний день материалы, обладающие несколькими физическими свойствами, уже начинают использовать в качестве магнитных переключателей [18], фотомагнетиков [21], наноразмерных сенсоров [7, 8, 10, 11, 12, 22], в спинтронике [15, 16], устройствах памяти [9, 23], в качестве молекулярных переключателей [24] и в биомедицине [13, 25]. Проведенные в диссертации исследования вносят существенный вклад в понимание физических явлений, происходящих в металлосодержащих

дендримерных наноструктурах. Кроме того, в диссертации используется новый подход – дендронизация системы, который позволяет создавать функциональные материалы с качественно новыми физическими свойствами.

Научные положения, выносимые на защиту

1. Термоиндуцированное ступенчатое поведение интегральной интенсивности линий спектра ЭПР в жидкокристаллическом комплексе Fe(III) с основанием Шиффа: переход системы от одномерной цепочечной организации ВС центров Fe(III) к димерным молекулам в цепочке.

2. Экспериментальное подтверждение «магнито-ферроэлектрического кроссовера», теоретически предсказанного И.Б. Берсукером, в спин-переменном комплексе Fe(III) с дендронным ветвлением второй генерации.

3. Сосуществование трех физических явлений: магнитного упорядочения (4.2 – 50 K), магнитоэлектрического эффекта (50 – 200 K) и «магнито-ферроэлектрического кроссовера» (200 – 330 K) в дендримерном спин-кроссовер комплексе Fe(III).

4. Увеличение ширины запрещенной зоны до 4.5 эВ для полупроводниковых γ -Fe₂O₃ наночастиц с диаметром 2.5 нм.

5. Фотоуправление суперпарамагнитными свойствами γ -Fe₂O₃ наночастиц в дендримерном нанокompозите за счёт генерации электронов проводимости при облучении.

Достоверность

Достоверность результатов и выводов диссертационной работы обеспечивается комплексным подходом к выполнению экспериментальных исследований, использованием современного высокоточного оборудования, теоретическими расчетами, подтверждением полученных результатов другими методами исследования и их согласованностью с литературными данными для подобных систем.

Личный вклад соискателя

Личный вклад автора состоит в проведении измерений методом ЭПР-спектроскопии, в моделировании спектров ЭПР, обработке и анализе экспериментальных данных. Автор принимал участие в постановке задач, обсуждении результатов, подготовке публикаций к печати и апробации результатов на научных конференциях.

Апробация работы

Результаты работы были представлены и обсуждались на следующих конференциях и симпозиумах: International conference “Organometallic and Coordination Chemistry: Fundamental and Applied Aspects” (N.Novgorod, Russia, 2013), The XV-th International Feofilov Symposium on Spectroscopy of Crystals Doped with Rare Earth and Transition Metal Ions (Kazan, Russia, 2013), Четвертый Международный междисциплинарный симпозиум «Среды со структурным и магнитным упорядочением» (Multiferroics- 4) (Ростов-на-Дону, Россия, 2013), International Conference “Modern Development of Magnetic Resonance 2013” (Kazan, Russia, 2013), 4th International Advances in Applied Physics and Materials Science Congress & Exhibition (Oludeniz, Turkey, 2014), International Conference “Magnetic Resonance: Fundamental Research and Pioneering Applications” (MR-70) (Kazan, Russia, 2014), Moscow International Symposium on Magnetism MISM-2014 (Moscow, Russia, 2014), Euromar 2014 (Zurich, Switzerland, 2014), III School for Young Scientists Magnetic Resonance and Magnetic Phenomena in Chemical and Biological Physics (Novosibirsk, Russia, 2014), International Conference «Spin physics, spin chemistry and spin technology» SPCT-2015 (St. Petersburg, Russia, 2015), International Conference "Modern Development of Magnetic Resonance" (Kazan, Russia, 2015), Международного симпозиума «Магнитный резонанс: от фундаментальных исследований к практическим приложениям» (Казань, Россия, 2016).

Список публикаций

Основные результаты диссертации изложены в 5 научных статьях [А1 – А5], опубликованных в рецензируемых российских и зарубежных научных журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ и в 20 тезисах докладов международных и российских конференций [А6 – А25].

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка авторской и цитируемой литературы. Работа изложена на 134 страницах текста, содержит 65 рисунков, 1 таблицу, 242 библиографических наименования.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Дендримеры

В настоящее время быстрыми темпами растет число работ, посвященных созданию и исследованию функциональных материалов, которые служат ключевыми компонентами инновационных технологий и обладают огромным прикладным потенциалом. Одно из важнейших направлений в создании функциональных материалов нового типа – это конструирование архитектур на основе полимеров. В начале 80-х годов внимание исследователей стало фокусироваться на разветвленных дендримерных структурах, строение которых напоминает дерево или кораллы [26, 27]. Дендримеры (от греческого *dendron* - дерево) – это сверхразветвленные макромолекулы с центрально-симметричной структурой (Рисунок 1.1). Дендримеры были открыты одновременно независимо двумя исследовательскими группами: под руководством D. Tomalia [28] и G. Newkome [29]. Пространственная архитектура дендримера состоит из трех основных элементов: ядра, боковых дендронов (или ветвей) и концевых (терминальных) групп (Рисунок 1.1). В зависимости от степени разветвленности дендронов говорят о дендримерах первой, второй и более высоких степеней генераций (Рисунок 1.1). Концевые группы в большинстве случаев являются химически активными и отвечают за химические и физические свойства дендримеров, например, за агрегатное состояние, реактивность, стабильность и растворимость. К исследованию данных объектов возникает огромный интерес [30], благодаря возможности управления свойствами дендримера путем химической модификация концевых групп. Стоит отметить, что в основе большинства высокотехнологических областей потенциального применения дендримеров, лежит их молекулярная однородность, мультифункциональность поверхности и наличие внутридендримерных полостей. Главным отличием дендримеров от остальных объектов нанодиапазона является возможность контролировать их размер и архитектуру в наноразмерной шкале [31]. В настоящее

время дендримеры активно используются в качестве стандартов в масс-спектрометрии, ультрафильтрации, электронной и атомной спектроскопии. Высокая степень функциональности дендримеров создает неограниченные возможности для конструирования на их основе новых материалов [32].

Дендроны могут выступать в качестве как строительных блоков, так и функциональных агентов [33 – 36]. Их можно присоединять к центру ветвления, линии или поверхности, создавая дендримеры или дендронизированные полимеры и поверхности [37].

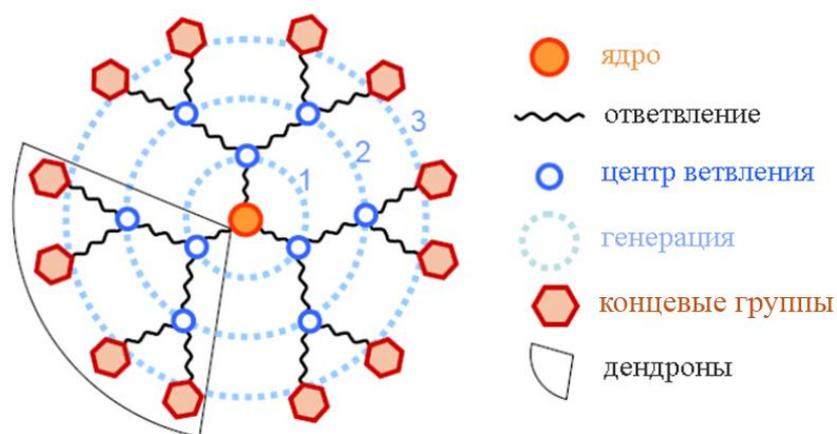


Рисунок 1.1 – Схематическое изображение дендримера.

С целью создания новых материалов, демонстрирующих качественно новые свойства, представлялось интересным сочетать функциональные свойства дендримера с физическими свойствами ионов переходных металлов. Подобные материалы уже широко используются в материаловедении, биологии и медицине. Например, в результате хелатирования ионов гадолиния дендронами увеличивается молекулярная масса системы [38 – 39], что приводит к увеличению времени релаксации и, как результат, улучшается визуализация сосудистой структуры при использовании ионов гадолиния в качестве контрастных агентов (КА) в магнитно-резонансной томографии тела [40].

Дендронизация является полезной стратегией для создания новых многофункциональных материалов. Она позволяет получать металлодендримеры и

дендримерные наноконпозиты, схематически представленные на Рисунке 1.2. Одним из способов является внедрение ионов переходных металлов [41], их комплексов [42] или наночастиц (Рисунок 1.2а) [43] в ядро дендримерной матрицы. Используя различные методы синтеза, можно изменять размер [44 – 51], форму [52, 53] и химический функционал таких дендритных конструкций, что приводит к появлению небывалых ранее свойств.

Многие лекарственные препараты, которые оказывают сильное терапевтическое воздействие на человеческий организм, не могут быть использованы в терапевтических целях, поскольку не растворяются в фармацевтически приемлемых растворителях. Дендронизация таких лекарственных молекул [47] позволяет их адресно доставлять к больному органу и использовать в качестве терапевтических агентов [54, 55].

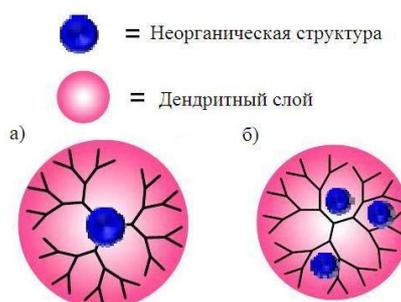


Рисунок 1.2 – Схематическое изображение структуры дендритно-неорганических композитов: а) дендример с неорганическим ядром; б) неорганические НЧ, инкапсулированные в полости дендримера. Заимствовано из [56].

Дендримерные наноконпозиты могут включать в свою структуру несколько различных молекул и объединять их свойства. Хорошим примером такого сочетания свойств являются свето-собирающие антенны [57, 58]: на периферии дендримера размещаются поглощающие красители, которые поглощая широкий диапазон длин волн, передают световую энергию на хромофор, расположенный в ядре дендримера, который в свою очередь излучает на своей длине волны (Рисунок 1.3). В результате наблюдается процесс конвертации широкого спектра в узкий излучательный спектр.

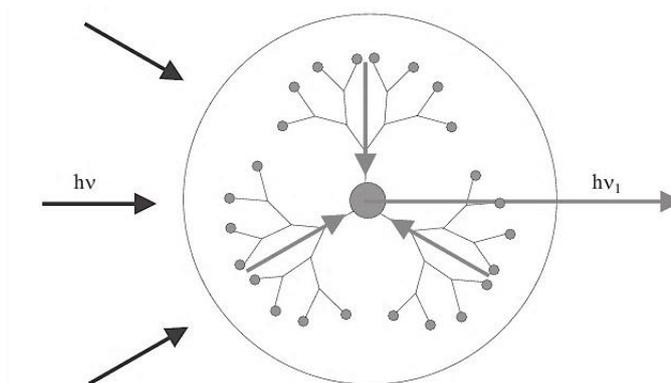


Рисунок 1.3 – Схема свето-собирающего дендримера. Заимствовано из [47].

При этом дендримеры способны самоорганизовываться в надмолекулярные ансамбли и выступать в качестве нанореакторов для создания наночастиц (НЧ). НЧ, стабилизированные в дендримерах, обладают рядом интересных оптических, магнитных и биомедицинских свойств, что делает их изучение перспективным для практических целей [25]. Магнитные НЧ, созданные в дендримерах (Рисунок 1.2б), нашли широкое применение в медицине (контрастные вещества в магнитно-резонансной томографии (МРТ) [38, 39]), катализе, в качестве молекулярных сенсоров, в системах записи и хранения информации. Наличие пор в дендримерной макромолекуле позволяет инкапсулировать в их структуру «гостевые» молекулы. Инкапсулирование ионов металла обеспечивает дендримеры новыми функциональными свойствами, нашедшими применение в спинтронике и молекулярной электронике, в качестве наноразмерных сенсоров и переключателей.

Первые исследования неорганических НЧ нуль-валентной меди в ПАМАМ дендримерах 4-ой генерации были проведены Ричардом Круксом [59] и Томалиа [60], где наночастицы формировались в полостях дендримера и дендримерная матрица стабилизировала их.

За последние десятилетия были получены и исследованы НЧ серебра [61, 62], золота [63, 69], меди [59, 60], палладия [70, 73], платины [74, 77], а также биметаллические НЧ [78 – 80]. На сегодняшний день существует огромное количество обзоров, посвященных изучению свойств и способов формирования НЧ в дендримерах [82 – 89]. Помимо НЧ металлов, начаты исследования по

стабилизации в дендримерах НЧ оксидов металлов [90, 91]. Отдельного внимания заслуживают исследования свойств полупроводниковых наночастиц – квантовых точек. Такие наноконкомпозиты демонстрируют интересные оптические свойства. В 1998 году была опубликована первая работа по изучению квантовых точек CdS в дендримерных матрицах разной степени генерации, демонстрирующих люминесцентные свойства [25]. Введение внутрь дендримера квантовых точек придает ему не только люминесцентные свойства, но и влияет на люминесценцию самого полимера. Внедрение НЧ CdS с фенильными кольцами на поверхность сополифлуорена с боковыми дендритными группами увеличивает эффективное излучение полимера и частоту излучаемого света [92].

Магнитные НЧ широко используются в МРТ. Этот метод позволяет диагностировать раковые опухоли и воспалительные процессы. Суперпарамагнитные НЧ оксидов железа являются высокоэффективными контрастными агентами для МРТ. Первый пример формирования суперпарамагнитных НЧ в дендримерах с высокой релаксивностью (столь важной для МРТ) был представлен в 2001 году [93]. Авторами работы были получены НЧ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в ПАМАМ дендримерах 4 и 5 генераций со средним диаметром частиц 8.5 нм. Однако исследования суперпарамагнитных и полупроводниковых свойств частиц не проводились.

1.2 Гамма-оксид железа (маггемит)

Пятая глава диссертации посвящена исследованию НЧ гамма оксида железа ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Поэтому кратко остановимся на характеристике данного материала. Оксиды железа являются важным классом материалов, которые широко используются в практике от создания магнитных приборов до использования в качестве сенсоров и в гетерогенном катализе. Гамма-оксид железа ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) или маггемит – один из наиболее стабильных полиморфных оксидов железа(III) – обладает кубической структурой с константой кристаллической решетки 0.83474 нм. В каждой элементарной кубической ячейке расположено 32 иона O^{2-} , $21 \frac{1}{3}$ –

Fe^{3+} и $2 \frac{1}{3}$ вакансий [94, 95]. Из них 16 октаэдрических и 8 тетраэдрических катионных позиций ионов Fe^{3+} . В объемном состоянии маггемит является ферримагнетиком, магнитная структура которого состоит из двух некомпенсированных подрешеток, связанных антипараллельно (Рисунок 1.4) [96, 97]. Материал имеет шпинельную структуру, в которой существуют систематические дефекты – катионные вакансии – $1/6$ октаэдрических позиций пуста. Поэтому структура маггемита может быть аппроксимирована кубической элементарной ячейкой с составом $(\text{Fe}^{3+})_8[\text{Fe}_{5/6}^{3+} \otimes_{1/6}]_{16}^0 \text{O}_{32}$ где $()$ и $[\]$ скобки представляют тетраэдрические и октаэдрические позиции, а \otimes соответствуют вакансиям [98]. Основным достоинством маггемита является его химическая стабильность. В зависимости от синтеза, этот материал можно получать в форме частиц разной морфологии, от сфер до эллипсоидов, и в размерном диапазоне от 2 до 1000 нм [99].

Несмотря на активное использование маггемита в качестве базового материала для носителей магнитной памяти, не все особенности его магнитной структуры до конца изучены, особенно в нанокристаллическом состоянии. Ввиду интересных особенностей, возникающих с уменьшением размера частиц, расположением и степенью дисперсности НЧ в матрице (по сравнению с объемным материалом), системы, содержащие сверхмалые частицы, могут обеспечить новый способ использования магнитных структур в инновационных технологиях [100].

Первоначально применение маггемита ограничивалось аудиокассетами, в которых использовались игольчатые частицы размером ~ 1000 нм. Позже, с уменьшением размеров НЧ до 10 нм и менее, мелкодисперсный маггемит стал широко использоваться для хранения информации [101], магнитного охлаждения [102], для получения феррожидкостей [103, 104] и магнитных датчиков [105, 106].

В последние десятилетия наблюдается рост работ, посвященных исследованию НЧ, размер которых сравним с Боровским радиусом. Такой интерес обусловлен тем, что сверхмалые НЧ проявляют необычные электрические, магнитные, электрооптические и химические свойства, отличные от свойств

объемного материала. Причиной изменения таких свойств являются изменения в зонной структуре материала и, как следствие, появление квантово-размерных эффектов [107, 108].

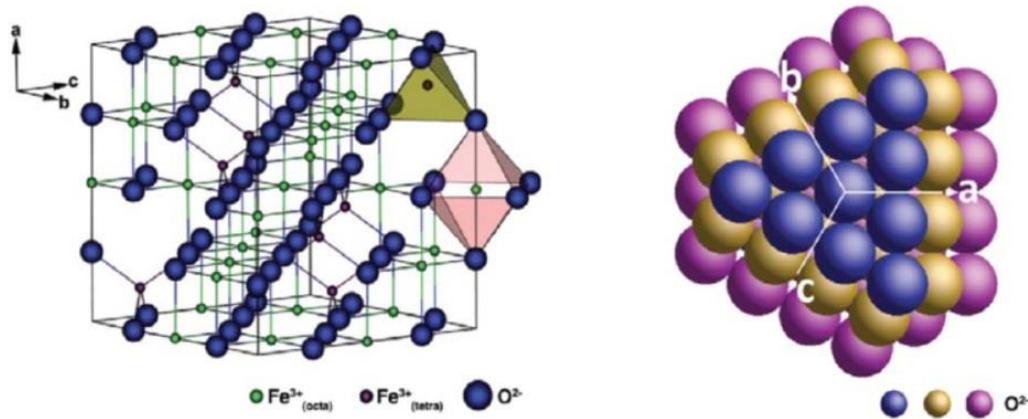


Рисунок 1.4 – Кристаллическая структура маггемита. Заимствовано [96].

Кроме магнитных свойств гамма-оксид железа обладает и полупроводниковыми свойствами. Перспективы использования полупроводниковых наночастиц весьма разнообразны [109]. Они могут применяться в качестве эмиттеров излучения в тонкопленочных светоизлучающих диодах (LED) [110], низкопороговых лазерах [111], оптических усилителях для телекоммуникационных сетей [112], биологических метках [113], светодиодах [114], фотодетекторах [115], фосфорах [116], солнечных батареях [117], катализаторах [118] и фотоэлементах [119]. Перспективным направлением применения гамма-оксида железа является получение водорода из воды под действием солнечной радиации, либо путем прямого фотокатализа [120], поскольку в объемном состоянии ширина запрещенной зоны $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ составляет ~ 2.2 эВ [121], то большая часть солнечного спектра может быть им поглощена.

При уменьшении размера полупроводниковых НЧ, начиная с определенного, характерного для каждого типа полупроводника, наблюдается увеличение ширины запрещенной зоны и сдвиг оптического спектра в коротковолновую область [122]. При достаточно малых размерах полупроводниковых НЧ функция плотности

состояний электронов проводимости может иметь лишь определенные дискретные значения, что обуславливает квантовый размерный эффект – переход от непрерывного энергетического спектра электронов проводимости к дискретному [123, 124]. В результате у НЧ появляются уникальные оптические и электронные свойства, отсутствующие у объемных образцов. Также с уменьшением размера частиц существенно увеличивается доля поверхностных атомов и возрастает роль поверхностных эффектов на оптические и другие характеристики материала (структуру электронных уровней и переходов, проводимость, температуры фазовых переходов и др.). Эти изменения обычно называют «размерными эффектами».

Таким образом, видно, что при переходе к наноразмерным масштабам должно наблюдаться увеличение ширины запрещенной зоны и увеличение общей энергии оптических переходов (эффект «синего» сдвига) [125]. Поэтому представлялось интересным изучить квантово-размерные эффекты в полупроводниковых НЧ, а также воздействие света на магнитные свойства $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ НЧ.

Из-за малых размеров наночастицы оксида железа, как и другие НЧ, склонны к агрегации, что затрудняет их применение [126]. Эту проблему нам удалось решить с помощью инкапсулирования НЧ в дендримерную матрицу.

Суперпарамагнитные свойства НЧ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, внедренных в поли(пропилен иминовый) дендример второй генерации, были изучены ранее [127]. Показано, что НЧ являются однодоменными, средний диаметр НЧ составляет 2.5 нм, величина магнитного момента ~ 343 μ_B , НЧ демонстрируют термостимулированный переход из суперпарамагнитного состояния в ферромагнитное с температурой блокировки 18 К, имеют одноосную магнитную анизотропию и завышенное значение эффективной константы анизотропии (в отличие от объемного материала) вследствие существенного вклада от поверхностных эффектов и эффектов формы.

1.3 Спин-кроссовер свойства

Одним из необычных свойств ионов переходных металлов с электронной конфигурацией $d^4 - d^7$ является их способность изменять свое спиновое состояние за счет внешних воздействий. Такое изменение спинового состояния принято называть спин-кроссовером (СК). Спин-кроссовер переход может индуцироваться изменением температуры, давления, приложением магнитного поля, воздействием света. Температура, при которой в системе число высокоспиновых (ВС) и низкоспиновых (НС) центров одинаково ($\gamma_{ВС} = \gamma_{НС} = 0.5$) называется температурой спинового перехода ($T_{1/2}$) [128]. Под кривой спинового перехода обычно понимают температурную зависимость высокоспиновой (ВС) фракции ($\gamma_{ВС}$). Кривые спиновых переходов очень информативны и имеют различные формы.

Впервые явление термоиндуцированного спин-кроссовера было обнаружено Камби с коллегами [129] в дитиокарбаматных комплексах железа(III). Практически одновременно Бете [130] была развита теория кристаллического поля (ТКП), которая полностью объяснила явление спинового-кроссовера.

Выводы ТКП становятся наиболее наглядными при использовании одноэлектронного приближения. Рассмотрим поведение d -орбиталей при воздействии на них электрического поля отрицательно заряженных лигандов (кристаллического поля), обладающего октаэдрической O_h симметрией. В таком поле орбитальный квинтет d -орбиталей (одноэлектронных состояний) расщепляется на дублет и триплет. Дублет, образованный d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ орбиталями (e_g - орбитали) имеет более высокую энергию, чем триплет из d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} орбиталей (t_{2g} - орбитали) [130]. Три состояния t_{2g} и два состояния e_g образуют T_{2g} и E_g -термы соответственно. Величину расщепления между этими термами обозначают $10Dq$ (Рисунок 1.5). При понижении симметрии комплекса термы T_{2g} и E_g подвергаются дальнейшему расщеплению.

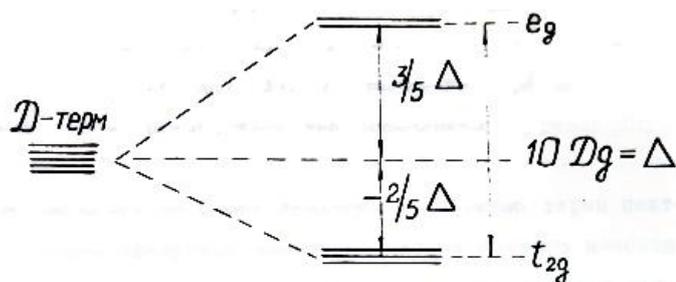


Рисунок 1.5 – Расщепление D-терма в октаэдрическом кристаллическом поле.

Если электронная конфигурация центрального иона содержит больше одного d -электрона, картина возможных термов и их расщепления в поле лигандов заметно усложняется. Существенную роль в этом случае играет взаимодействие d -электронов между собой. Качественно, это взаимодействие может быть учтено, если «заполнение» уровней производить в соответствии с правилами Гунда, одно из которых гласит, что минимальной энергией будет обладать такое распределение электронов по орбиталям, которому соответствует наибольший суммарный спин. Для d -орбиталей, расщепленных кристаллическим полем, реализуются два принципиально различных случая.

Если поле лигандов не очень сильное, то атомные термы центрального иона, характеризуемые квантовым числом полного момента количества движения L , сохраняют смысл и влияние лигандов можно рассматривать как возмущающее эти термы. В этом случае говорят о «слабом поле лигандов». При этом расщепление d -орбиталей меньше, чем энергетический выигрыш, достигаемый при распределении электронов в соответствии с правилами Гунда; LS – связь между d -электронами не нарушается и терм с максимальным спином остается основным. Поэтому комплексы со «слабым полем лигандов» называются высокоспиновыми (ВС).

В другом предельном случае, когда влияние поля лигандов на состояния центрального иона достаточно сильное, оно преодолевает электростатическое взаимодействие между d -электронами. Такой случай характеризуется термином «сильное поле». Выше было показано, что в поле лигандов октаэдрического комплекса для каждого d -электрона имеются две энергетически неэквивалентные возможности выбора орбиталей. Одна из них соответствует энергетически более

устойчивым t_{2g} -орбиталям, в которых электростатическое взаимодействие с лигандами минимально, а другая, расположенная на энергетическом расстоянии $10Dq$ от первой, менее устойчивым e_g -орбиталям, в которых электрон испытывает наибольшее отталкивание от лигандов. Так как в поле лигандов состояния t_{2g} соответствует меньшей энергии системы, а в случае сильного поля состояния электронов определяются, прежде всего, полем лигандов, то все d -электроны будут стремиться занять t_{2g} -орбитали. В этом случае полный спин S меньше, поэтому соответствующие комплексы получили название низкоспиновые (НС).

Критерий применимости приближения сильного или слабого поля заключается в следующем. Если внести понятие энергии спаривания, P , определяемой как разность энергий межэлектронного взаимодействия в низкоспиновой и высокоспиновой конфигурациях, деленная на число спаривающихся электронов, то очевидно, что НС состояния реализуются, когда $P < 10Dq$. В противном случае $P > 10Dq$ - основное состояние системы окажется высокоспиновым.

В действительности, часто реализуются промежуточные поля лигандов, для которых ни один из критериев предельных случаев – слабого или сильного полей – не выполняется. Тогда необходимо одновременно учитывать, как влияние поля лигандов, так и межэлектронного взаимодействия. Межэлектронное взаимодействие описывается посредством трех параметров Рака – A , B , C , которые являются линейной комбинацией Слейтеровских интегралов. Параметр A определяется симметричной частью межэлектронного отталкивания и приводит к одновременному смещению всех термов. Параметры B и C являются интегралами, получающимися от кулоновского и обменного интегралов, и в общем случае считаются полуэмпирическими параметрами. Разность энергий термов с одинаковой спиновой мультиплетностью пропорциональна параметру B ; разность энергий термов с разной спиновой мультиплетностью равна сумме величин, кратных B и C . Для $3d$ -элементов $C \sim 4B$. Таким образом, схему расщепления

уровней для произвольного значения величин энергии поля лигандов можно определить тремя параметрами: двумя параметрами Рака B и C , и параметром кристаллического поля $10Dq$. Зная же отношение C/B , можно свести число параметров – к двум – $10Dq$ и B . Выбирая масштаб в единицах B можно построить диаграммы уровней энергии как функции одного параметра $10Dq$, наглядно характеризующие электронное строение комплекса и его зависимость от силы поля лигандов. Подобные диаграммы построены Танабе и Сугано для всех d^n – конфигураций [131].

Для d^5 – конфигурации такая диаграмма приведена на Рисунок 1.6. Энергия в ней отсчитывается от основного состояния так, что если при каком-то значении $10Dq$ происходит изменение основного состояния (результат пересечения термов), то на диаграмме все уровни испытывают излом. Обычно при этом мультиплетность основного состояния меняется и происходит переход от слабого поля к сильному (Рисунок 1.6).

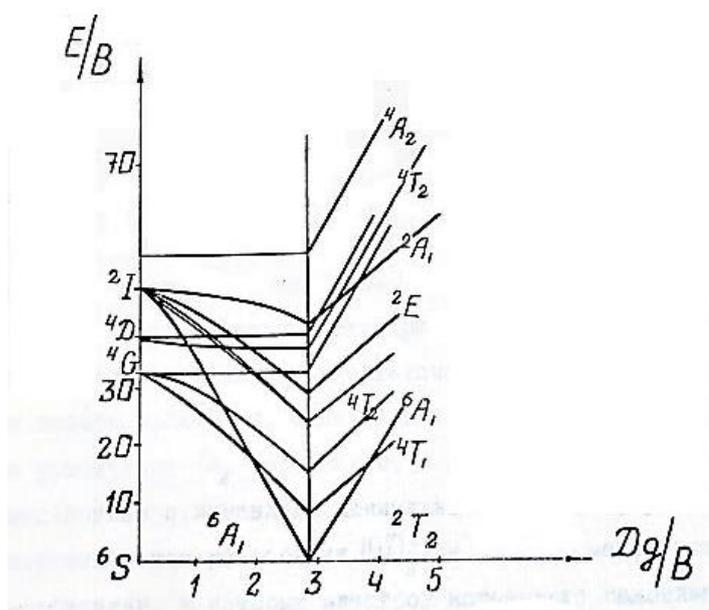


Рисунок 1.6 – Диаграмма Танабе-Сугано для $3d^5$ – иона в поле октаэдрической симметрии.

Третья и четвертая главы настоящей работы посвящены изучению комплексов $Fe(III)$ с электронной d^5 – конфигурацией. Для данной конфигурации распределение электронов в ВС- и НС-состояниях приведено на Рисунке 1.7а. В

октаэдрическом поле лигандов высокоспиновому основному состоянию (конфигурация $t_{2g}^3 e_g^2$) соответствует основной терм ${}^6A_{1g}$, низкоспиновому (конфигурация t_{2g}^5) – терм ${}^2T_{2g}$. Изменение основного состояния включает отрыв двух электронов с e_g -орбиталей и переход их на t_{2g} -орбитали.

Длина связи металл-лиганд в ВС состоянии (r_{BC}) заметно больше, чем в НС состоянии (r_{HC}). Этот факт обусловлен тем, что в случае ВС состояния два из пяти электронов занимают анти-связывающую e_g -орбиталь, в то время как в НС состоянии все пять электронов сидят на несвязывающей t_{2g} -орбитали. Так, например, для комплексов Fe(III) с N_4O_2 координационным узлом длина связи металл (Fe) – лиганд (L) для ВС центров составляет $r_{Fe-L} \approx 2.07 \text{ \AA}$ и $r_{Fe-L} \approx 1.94 \text{ \AA}$ для НС центров [132].

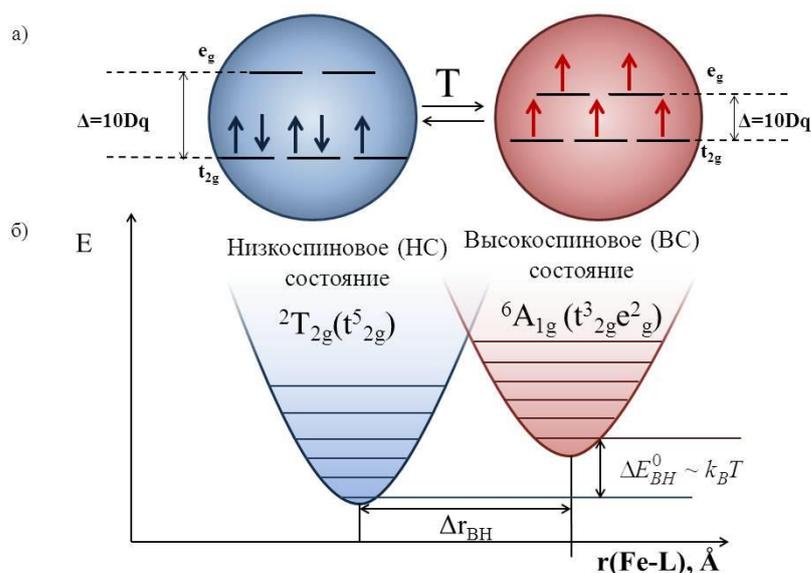


Рисунок 1.7 – а) Перераспределения электронов между ВС и НС состояниями для иона Fe(III) в октаэдрическом окружении. б) Адиабатический потенциал для НС и ВС состояний в зависимости от длины связи металл-лиганд (Fe-L). Заимствовано из [128, 133].

Сущность механизма спинового перехода заключается в том, что поскольку эффективный радиус парамагнитного иона в ВС состоянии больше, чем в НС, то

адиабатический потенциал комплекса будет иметь два неэквивалентных минимума смещенных как в горизонтальном, так и в вертикальном направлениях (Рисунок 1.7а). В области спиновых переходов энергетический интервал между минимумами невелик $\Delta E_{BH}^0 = E_{BC}^0 - E_{HC}^0$, поэтому для того, чтобы произошло заселение ВС состояний, необходимо, чтобы $\Delta E_{BH}^0 \sim k_B T$ [128].

Кривые спиновых переходов имеют разнообразный вид в различных системах (Рисунок 1.8). Спиновый переход может быть постепенным, резким, с гистерезисом, двухступенчатым и неполным. Чаще всего реализуется постепенный спиновый переход (Рисунок 1.8а). Наличие в системе резкого спинового перехода с петлей гистерезиса свидетельствует о наличии кооперативности, благодаря которой система обладает эффектом памяти. Материалы с резким спиновым переходом применяются в качестве молекулярных переключателей [134], для создания запоминающих устройств и дисплеев [135]. Для практического применения важно, чтобы материал обладал резким спиновым переходом при комнатной температуре и имел широкую петлю гистерезиса. Поиск таких систем активно ведется в настоящее время.

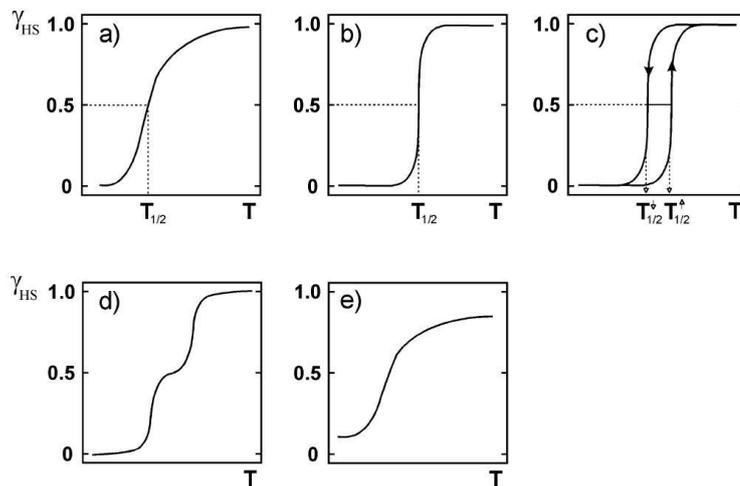


Рисунок 1.8 – Изображение основных типов кривых спинового перехода $\gamma_{BC}(T)$: а) постепенный б) резкий; с) с гистерезисом; д) двухступенчатый; е) неполный. Заимствовано из [128].

Переход системы из НС в ВС состояние сопровождается изменением магнитных свойств. Наиболее распространенными методами изучения спиновых переходов являются: СКВИД магнитометрия, мёссбауэровская и ЭПР-спектроскопии.

СКВИД-магнитометрия – один из основных, широко применимых методов для исследования спин-кроссовер соединений, который позволяет измерять магнитную восприимчивость (χ) вещества как функцию температуры.

Данные магнитной восприимчивости часто представляют в виде температурной зависимости произведения χT или в терминах эффективного магнитного момента. Эффективный магнитный момент $\mu_{эфф}$ спин-кроссовер соединений рассчитывается по формуле $\mu_{эфф} = \sqrt{8\chi T}$ и для ионов Fe(III) он изменяется от значения $(2-2.3)\mu_B$, соответствующего НС состоянию, до значения $(5.5-6.0)\mu_B$, соответствующего ВС состоянию. На Рисунке 1.9 представлена температурная зависимость эффективного магнитного момента спин-кроссовер комплекса Fe(III), демонстрирующая постепенное уменьшение $\mu_{эфф}$ от $5.7\mu_B$ при 320 К до $2.2\mu_B$ при 78 К [136]. Такое поведение магнитного момента свидетельствует о полном спиновом переходе между состояниями 6A_1 и 2T_2 .

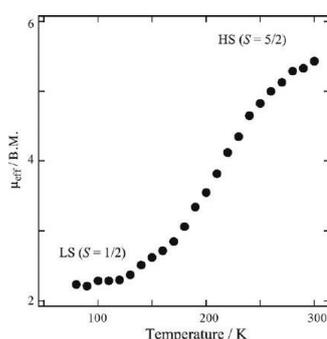
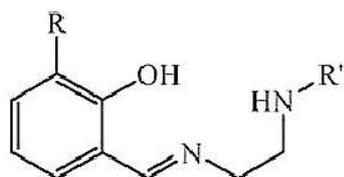


Рисунок 1.9 – Температурная зависимость эффективного магнитного момента для типичного спин-кроссовер комплекса Fe(III). Заимствовано [136].

Координационные соединения Fe(III) с основанием Шиффа служат прекрасным примером спин-кроссовер систем. Этому классу соединений с общей

формулой $[\text{FeL}_2]^+\text{X}^-$, где L – лиганд (см. Рисунок 1.10а) [136], X – противоионы ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \text{PF}_6^-, \text{BPh}_4^-$), свойственно многообразие форм спиновых переходов (см. Рисунок 1.10б), которое достигается варьированием внешнесферного аниона и модификацией заместителей, хотя координационный полиэдр во всех случаях остается одним и тем же и представляет собой искаженный октаэдр $\text{Fe}[\text{N}_4\text{O}_2]$ [137].

а)



б)

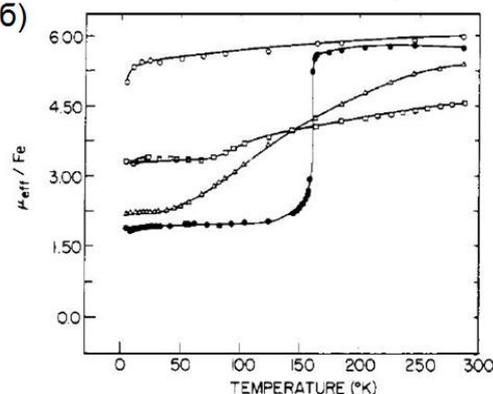


Рисунок 1.10 – а) Лиганд HsalEen; б) Температурное поведение эффективного магнитного момента для комплексов $[\text{Fe}(\text{SalEen})_2]^+\text{X}^-$: ● – $\text{R} = 3\text{-OCH}_3$, $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{X} = \text{PF}_6^-$; Δ – $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{X} = \text{PF}_6^-$; □ – $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{X} = \text{NO}_3^-$; ○ – $\text{R} = 3\text{-OCH}_3$, $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{X} = \text{BPh}_4^-$. Заимствовано из [136, 137].

Вариация спин-кроссовер поведения комплексов Fe(III) с основанием Шиффа, в зависимости от типа присоединяемых заместителей (жидкокристаллических или разветвленных дендронов) будет изучаться в третьей и четвертой главах данной работы.

Мёссбауэровские спектры позволяют также зафиксировать присутствие обоих спиновых состояний и проследить за переходом HS↔BS центров с изменением температуры, поскольку значения изомерного сдвига (δ) и квадрупольного расщепления (ΔE) существенно различны для HS- и BS-центров. Ионы Fe(III) в BS состоянии характеризуются следующими магниторезонансными параметрами: $\delta = 0.25\text{--}0.37$ мм с^{-1} и $\Delta E < 0.5$ мм $^{-1}$, а ионам Fe(III) в HS состоянии соответствуют значения: изомерного сдвига $\delta = 0.05\text{--}0.20$ мм $\cdot \text{с}^{-1}$ и квадрупольного расщепления $\Delta E = 1.9\text{--}3.0$ мм $^{-1}$. Мёссбауэровские спектры первого мезогенного спин-кроссовер комплекса Fe(III) с основанием Шиффа,

демонстрирующие переход из ВС состояния (300 К) в НС (4.2 К), представлены на Рисунок 1.11 [138].

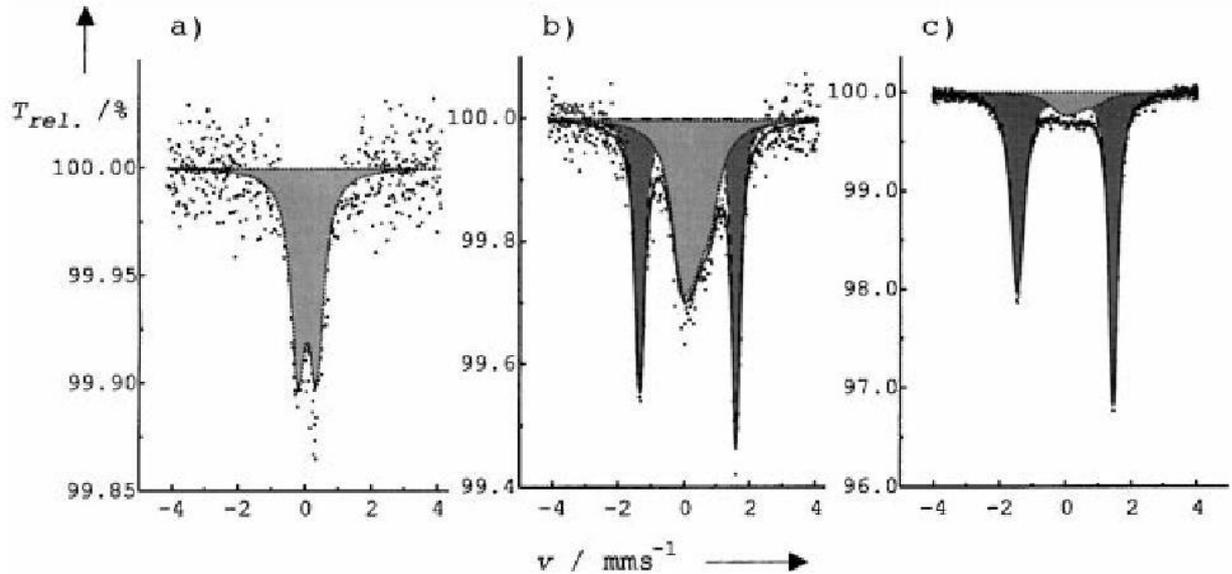


Рисунок 1.11 – Мёссбауэровские спектры жидкокристаллического спин-кроссовер комплекса Fe(III) при комнатной температуре (а), при 125 К (б), и при 4.2 К (в). Заимствовано из [138].

Метод ЭПР-спектроскопии является прямым методом регистрации наличия в системе НС- и ВС-центров Fe(III) и позволяет исследовать динамику изменения этих центров с температурой.

Спектры ЭПР ВС ионов Fe(III) (с основным состоянием ${}^6A_{1g}$) описываются спин-гамильтонианом вида [139, 140]:

$$\hat{H} = g\mu_B \hat{H}\hat{S} + D \left[\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) \quad (1.1)$$

где g – изотропный g -фактор, $S = 5/2$, S_i ($i = x, y, z$) – компоненты оператора \hat{S} , D и E – параметры тонкой структуры, где $0 < E/D \leq 1/3$. Параметры тонкой структуры характеризуют, соответственно, аксиальное (D) и ромбическое (E) искажение кристаллического поля от октаэдрической симметрии.

Рассмотрим предельные случаи вариации теоретических спектров ЭПР, описываемых спин-гамильтонианом (1.1).

1. Случай слабого аксиального поля: $D \ll g\beta H$, $E=0$. В спектре ЭПР наблюдаются пять разрешенных переходов тонкой структуры в параллельной ($\theta=0$) и перпендикулярной ($\theta=\pi/2$) ориентациях относительно внешнего магнитного поля, значения резонансных полей которых локализуются в области $g \approx 2$ [140, 141] (Рисунок 1.12).

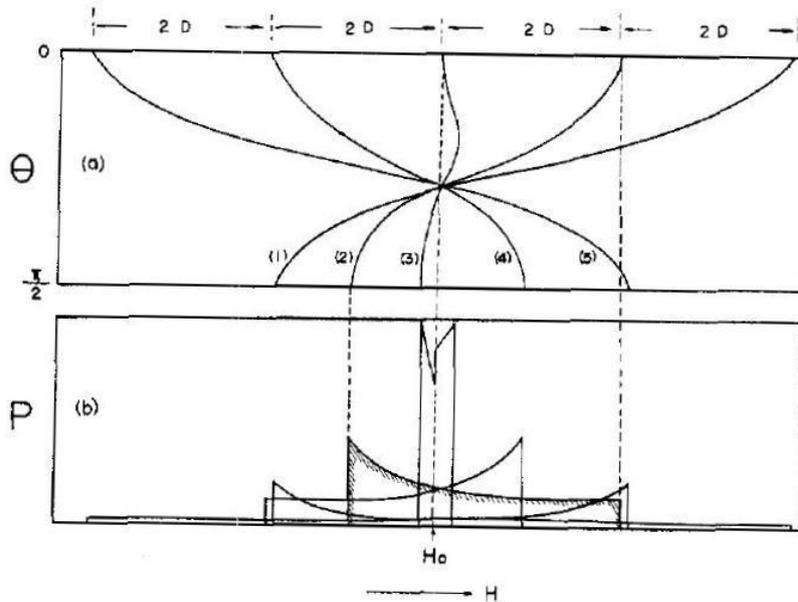


Рисунок 1.12 – а) Резонансные значения магнитных полей для переходов $\pm 5/2 \rightarrow \pm 3/2$, $\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$ и $-1/2 \rightarrow +1/2$ как функция полярного угла $\theta = (\angle zH)$. б) Вероятности переходов (P) для каждой компоненты тонкой структуры. Заимствовано из [141].

2. Случай сильного аксиального поля: $D \gg g\beta H$:

а) при $D \neq 0$, $E=0$, в спектре ЭПР наблюдается анизотропный сигнал с $g_{\parallel} = 2.0$ и $g_{\perp} = 6.0$ [142],

б) при $E/D=1/3$, в спектре ЭПР регистрируется изотропная линия с $g_{эфф} = 4.3$, возникающая от среднего из трех крамеровских дублетов и слабый сигнал с $g_{эфф} \approx 9.6$, обусловленный нижнему крамеровскому дублету (Рисунок 1.13) [140].

3. В случае промежуточных полей реализуется более сложный вид спектра ЭПР, где расположение линий тонкой структуры зависит от соотношения между величиной микроволнового кванта $h\nu$ и параметров D и E [143].

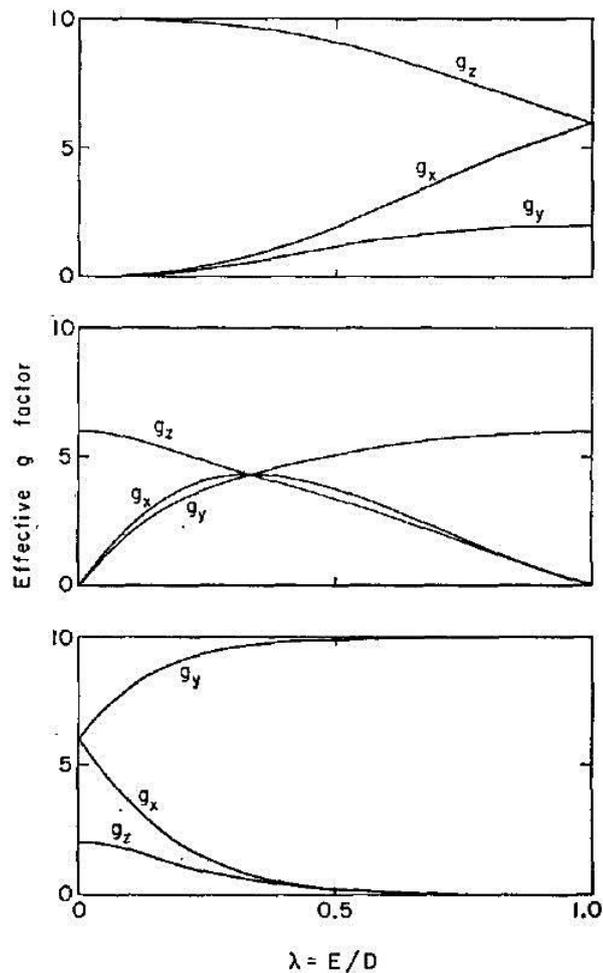


Рисунок 1.13 – Зависимость значений g -факторов от параметра $\lambda = E/D$.
Заимствовано [140].

Спектр ЭПР НС центров Fe(III) (с основным состоянием ${}^2T_{2g}$) описываются спин-гамильтонианом ромбической симметрии, где величины g -факторов близки к 2 [144]:

$$\hat{H} = \beta \left(g_x \hat{H}_x \hat{S}_x + g_y \hat{H}_y \hat{S}_y + g_z \hat{H}_z \hat{S}_z \right). \quad (1.2)$$

где $g_{ii} \equiv g_i (i = x, y, z)$ – диагональные компоненты g -тензора.

Анализ компонент g -тензора НС комплексов Fe(III) в данной работе проводился с использованием теории Блини, О'Браена [145]. Данная теория успешно апробирована для большого количества НС комплексов Fe(III) [137], [144, 146 – 148] и дает хорошее согласие с другими методами расчета. Суть подхода сводится к следующему. В результате совместного действия октаэдрической, тетрагональной (Δ) и ромбической (V) компонент поля лигандов (Рисунок 1.14), а также спин-орбитального взаимодействия $\xi\vec{L}\vec{S}$, основной ${}^2T_{2g}$ -терм в магнитном поле расщепляется на три крамерсовых дублета. В самом общем случае, нижний крамерсов дублет, на котором наблюдается ЭПР, можно записать в виде:

$$\begin{aligned}\psi_1 &= A|+1^+\rangle + B|\xi^-\rangle + C|-1^+\rangle, \\ \psi_2 &= A|-1^-\rangle - B|\xi^+\rangle + C|+1^-\rangle\end{aligned}\quad (1.3)$$

где $|+1\rangle = -(d_{xz} + id_{yz})/\sqrt{2}$, $|-1\rangle = (d_{xz} - id_{yz})/\sqrt{2}$, $|\xi\rangle = id_{xy} \equiv |0\rangle$, $A^2 + B^2 + C^2 = 1$.

Верхние индексы \pm означают спиновые волновые функции. В случае аксиальной симметрии g -фактора, коэффициент $C = 0$. Рассматривая на этих волновых функциях взаимодействие с внешним магнитным полем $\beta\vec{H}(k\vec{L} + 2\vec{S})$, были получены следующие выражения для компонент g -тензора через коэффициенты A , B , C и фактор k орбитального сокращения:

$$\begin{aligned}g_z &= -2 \left[A^2 - B^2 + C^2 + k(A^2 - C^2) \right], \\ g_x &= -2 \left[2AC - B^2 + kB\sqrt{2}(C - A) \right], \\ g_y &= -2 \left[2AC + B^2 + kB\sqrt{2}(C + A) \right]\end{aligned}\quad (1.4)$$

В данном теоретическом подходе фактор орбитального сокращения усреднялся по конфигурациям t_2^5 , $t_2^4({}^1T_2)e$, $t_2^4({}^3T_2)e$, а магнитная ось z была направлена по тетрагональной C_4 оси комплекса.

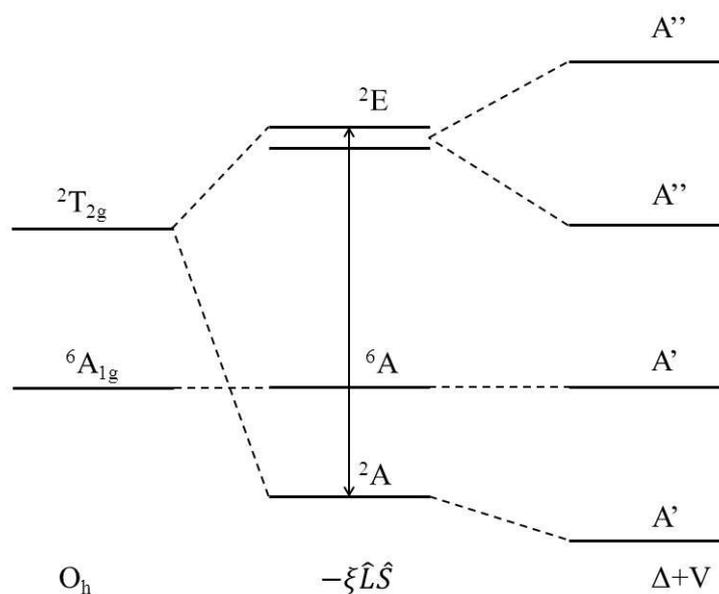


Рисунок 1.14 – Диаграмма энергетических уровней комплекса Fe(III) для 2T_2 – терма при совместном действии спин-орбитального взаимодействия, тетрагонального и ромбического искажений.

Коэффициенты в волновых функциях A , B , C и фактор орбитального сокращения k экспериментально определялись из уравнений (1.4) и условия нормировки коэффициентов $A^2 + B^2 + C^2 = 1$. Значения уровней энергии крамерсовых дублетов (E_1 , E_2 , E_3), аксиальной (Δ) и ромбической (V) компонент поля лигандов (в единицах спин-орбитальной константы ξ) находились из соотношений:

$$\begin{aligned} (-\xi/2 + \Delta/3 - E)A - \frac{\xi}{\sqrt{2}}B - \frac{V}{2}C &= 0, \\ -\frac{\xi}{\sqrt{2}}A + (-\frac{2}{3}\Delta - E)B &= 0, \\ -\frac{V}{2}A + (\xi/2 - \frac{\Delta}{3} - E)C &= 0. \end{aligned} \tag{1.5}$$

Таким образом, знание экспериментальных значений g -факторов для НС комплексов Fe(III), позволяло произвести соотнесение главных магнитных осей с молекулярными осями комплекса, давало возможность определить энергии трех

крамеровских дублетов и рассчитать величины аксиальных и ромбических искажений поля лигандов.

В последнее время растет количество работ, посвященных изучению сосуществования спин-кроссовер эффекта с другими физическими свойствами. Например, с нелинейными оптическими или жидкокристаллическими свойствами [2, 138, 149]. Появились работы по исследованию дендримерных спин-кроссовер комплексов Fe(II) [41, 42].

1.4 Магнитоэлектрический эффект

В большинстве веществ магнитные и электрические свойства независимы, то есть магнитное поле (H) влияет лишь на магнитные характеристики, а электрическое поле (E) лишь на электрические. Однако существуют материалы, в которых наблюдается перекрестное влияние полей E на намагниченность, а полей H на электрическую поляризацию, то есть материалы, где реализуется магнитоэлектрический эффект (МЭЭ). В настоящее время опубликовано огромное число работ, посвященных изучению взаимосвязи и перекрестного влияния магнитных и электрических свойств [150 – 152]. Интерес к таким материалам и к условиям, необходимым для проявления МЭЭ, неизменно возрастает. Это связано с тем, что указанные объекты потенциальны для обнаружения новых физических явлений и для создания технических устройств на новых принципах.

Впервые предположение о возможности существования таких веществ высказал Пьер Кюри [153], а определение линейного магнитоэлектрического (МЭ) эффекта дали Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшиц в 1956 году [154].

Дзялошинский показал, что МЭ эффект непосредственно связан с магнитной симметрией образца и в качестве первого МЭ материала предсказал соединение Cr_2O_3 [155].

В 1961 году Д.Н. Астрову [156] впервые удалось экспериментально зафиксировать намагниченность, наведенную электрическим полем в кристалле Cr_2O_3 и экспериментально измерить температурную зависимость параллельной и

перпендикулярной компонент магнитоэлектрической восприимчивости (Рисунок 1.15). Как можно видеть, наблюдается увеличение параллельной компоненты магнитной восприимчивости. Её аномальное температурное поведение подтверждается теоретическими расчётами с учетом одно- и двухионной анизотропии [157].

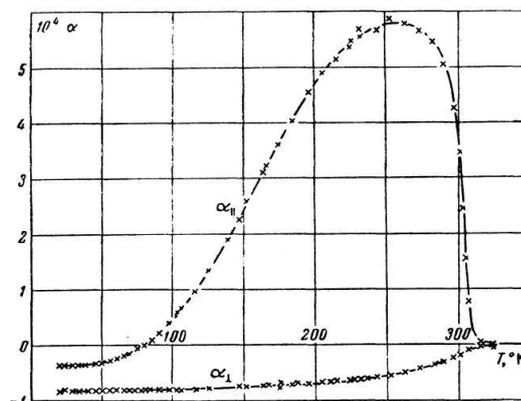


Рисунок 1.15 – Температурная зависимость параллельной и перпендикулярной компонент магнитной восприимчивости при магнитоэлектрическом эффекте. Заимствовано [156].

Термодинамический потенциал материалов, демонстрирующих МЭ эффект, описывается членом, линейным по электрическому и магнитному полям.

$$\Phi_{М.Э.} = -\alpha_{ik} E_i H_k, \quad (1.6)$$

где α_{ik} - несимметричный тензор МЭ эффекта.

МЭ эффект заключается в появлении электрической поляризации $P_i = \alpha_{ik} H_k$ при наложении магнитного поля (H_k), либо появлении намагниченности $M_k = \alpha_{ik} E_i$ под действием электрического поля (E_i). Таким образом, в этих материалах намагниченность связана как с наложенными магнитным, так и электрическим полями:

$$\vec{M} = \chi^M \vec{H} + \chi^{ME} \vec{E} \quad (1.7)$$

где χ^M и χ^{ME} - магнитная и магнитоэлектрическая восприимчивости.

В спектрах ЭПР изменение намагниченности в результате МЭ эффекта будет проявляться в увеличении и аномальном ходе интегральной интенсивности линий

спектра ЭПР, как показано авторами работы [158] на примере ферроэлектрического ЖК комплекса Fe(III). Внутреннее электрическое поле, существующее в ферроэлектрической ЖК фазе, индуцирует дополнительную магнитоэлектрическую восприимчивость, которая проявляется в увеличении интегральной интенсивности линий спектра ЭПР (Рисунок 1.16) и аномальном ходе, идущем синхронно аномальному поведению статической диэлектрической проницаемости ϵ_s .

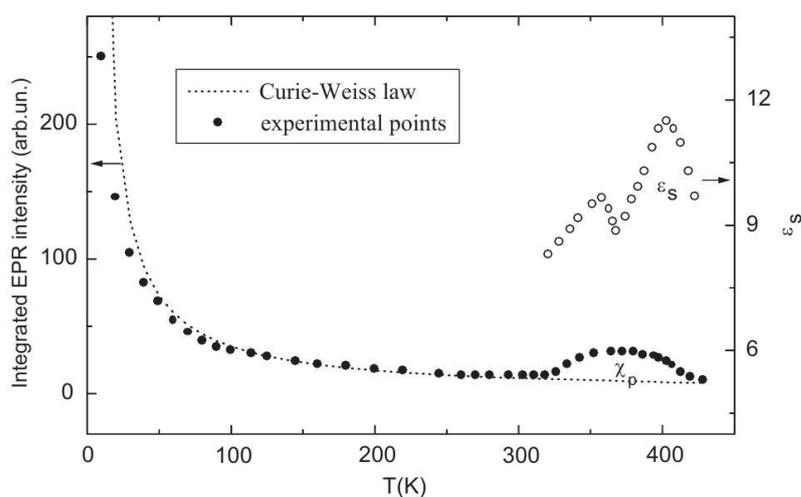


Рисунок 1.16 – Температурная зависимость интегральной интенсивности (χ_p) линий ЭПР (закрашенные кружки) и статической диэлектрической (ϵ_s) проницаемости (не закрашенные кружки) для жидкокристаллического комплекса Fe(III). Заимствовано [158].

В 2012 году И.Б. Берсукером [159] была предложена новая теория мультиферроиков. Он объяснил появление мультиферроидных свойств в перовскитах с конфигурациями $d^3 - d^7$ за счет псевдо-эффекта Яна-Теллера, где ферроэлектрическое смещение запускалось за счет вибронной связи между основным и возбужденными электронными состояниями разной четности. То есть локальная вибронная связь между основным и возбужденным электронным состоянием приводила к спонтанным смещениям, формируя локальные дипольные моменты, а их кооперативные взаимодействия приводили к ферроэлектрическому

фазовому переходу типа порядок-беспорядок. В своей работе Берсукер [159] (таблица I) сформулировал необходимое условие для появления ферроэлектричества и мультифероидности - условие неустойчивости: $4F^2/K_0 > \Delta$. Это условие требует относительно низкой энергетической щели между основным и возбужденным состоянием (Δ), низкой жесткости K_0 относительно сегнетоэлектрических смещений и большой константы связи F (высокой ковалентности Me-O).

Согласно анализу результатов, приведенных в таблице I [159], ионы Fe(III) (d^5 -конфигурации) удовлетворяют необходимому условию потенциальных мультиферроиков, как для находящихся в НС ($S = 1/2$) ${}^2T_{2g}$, так и ВС ($S = 5/2$) ${}^6A_{1g}$ состояниях. Поэтому для ионов Fe(III) изменение спинового состояния может сопровождаться также и изменением ферроэлектрического состояния, и в этом случае спин-кроссовер эффект одновременно будет являться магнито-ферроэлектрическим (мультифероидным) кроссовером.

Важная особенность этого нового магнито-ферроэлектрического (мультиферроического) кроссовера (MFCO) заключается в том, что он имеет локальную природу и, следовательно, для его реализации нет необходимости требовать сильные кооперативные взаимодействия, т. е. в принципе он может иметь место за счет магнито-дипольного эффекта в отдельной молекулярной системе, кластере, квантовой точке, если условие неустойчивости выполняется.

Такое сосуществование сильно-коррелированных магнитных, ферроэлектрических и спин-кроссовер свойств предполагает, что система имеет очень сильную магнитоэлектрическую связь. Это, в свою очередь, открывает множество новых возможностей для манипулирования свойствами такой системы, т. е. появляются принципиально новые качественные свойства столь необходимые для электроники и спинтроники.

На основе материалов, проявляющих магнитоэлектрический эффект, можно создавать магнитные датчики [160, 161], электрически переключаемые постоянные магниты, элементы магнитной памяти и спиновой электроники [162, 163].

1.5 Сосуществование спин-кроссовер эффекта с другими физическими свойствами

Конструирование функциональных материалов, обладающих заданными физическими свойствами – одно из приоритетных направлений инновационных технологий. Комбинирование различных молекулярных фрагментов может обеспечить появление в таком гибридном материале новых физических явлений или необычной комбинации физических свойств. Поиск таких многофункциональных систем является актуальной задачей на сегодняшний день [2 – 4, 164 – 167].

В свете данных воззрений представлялось интересным сочетать в одном материале спин-кроссовер явление с другими физическими свойствами [2, 3], например, проводимостью (создание спин-кроссовер проводников) [168], свойствами спинового стекла [169], хиральностью [170], дальним магнитным порядком [171], жидкокристаллическими свойствами [138, 172].

Поэтому в последнее время начали активно изучаться материалы, где потенциально могли сосуществовать спин-кроссовер эффект и магнитный порядок системы. Такие материалы интересны тем, что способны открыть путь к созданию переключаемых магнитов, где магнитным порядком системы можно будет управлять, индуцируя спин-кроссовер эффект за счет внешнего воздействия. До настоящего времени, такие системы конструировались из различных видов переходных металлов, один из которых демонстрировал спин-кроссовер свойства и интегрировался в 1D, 2D, 3D магнитные подрешетки других ионов металлов. Число таких гибридных систем незначительно. Кратко изложим имеющиеся в литературе примеры. Изучались в основном молекулярные магниты с химической формулой $A[M^{II}M^{III}(ox)_3] \cdot sol$ (A – катион; M и M' – металлы; $ox = C_2O_4^{2-}$) [173], где катион A заменялся на спин-кроссовер катион железа и исследуемая гибридная система потенциально обладала СК эффектом и магнитным порядком [1]. Например, комплекс $[Fe^{III}(sal_2-trien)] [Mn^{II}Cr^{III}(ox)_3] \cdot CH_2Cl_2$ (Рисунок 1.17) демонстрировал сосуществование спинового кроссовера (при 250 К), магнитного упорядочения и LIESST эффекта (при 5.4 К) [174]. При переходе из HS

в ВС состояние длина связи Fe-N/O изменялась от 0.03 до 0.15 Å, в результате увеличения размера катиона происходило увеличение расстояния между оксалатными слоями и взаимодействие C-H...O с участием $[\text{Fe}(\text{sal}_2\text{trien})]^+$ катиона становилось более сильным, что приводило к стабилизации фотоиндуцированного метастабильного ВС состояния. Однако, в таких системах критическая роль отведилась типу растворителя. Так, в системе $[\text{Fe}(\text{sal}_2\text{trien})][\text{Mn}\{\text{Cr}(\text{ox})_3\}]\cdot\text{MeOH}$, где образовались 3D биметаллические слои, наблюдались более искаженные катионные блоки $[\text{Fe}(\text{sal}_2\text{-trien})]^+$, что приводило к уничтожению спин-кроссовер эффекта [174]. К сожалению, в таких системах влияние спин-кроссовер эффекта на магнитное упорядочение системы оказалось достаточно слабым [1].

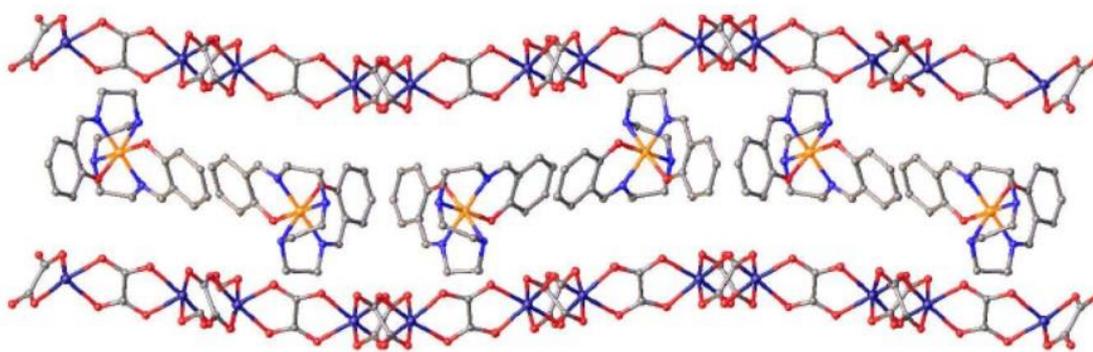


Рисунок 1.17 – Слоистая структура комплекса $[\text{Fe}(5\text{-X-sal}_2\text{trien})][\text{Mn}\{\text{Cr}(\text{ox})_3\}]\cdot\text{sol}$.
Займствовано из [174, 175].

Еще одним примером таких систем служит соединение $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{terpy})_2][\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})\text{ClCr}^{\text{III}}(\text{ox})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 1/2\text{CH}_3\text{OH}$, состоящее из 1D анионных цепочек из чередующихся центров $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]^+$ и $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$, и катионов $[\text{Co}(\text{terpy})_2]^{2+}$ ($\text{terpy} = 2,2':6,2''\text{-terpyridin}$) [176]. Во встроенном в систему катионе $[\text{Co}(\text{terpy})_2]^{2+}$ наблюдался частичный спин-кроссовер эффект в интервале от 260 К до 300 К, но дальний магнитный порядок анионная структура не демонстрировала.

Спин-кроссовер переход со слабым магнитным упорядочением был зарегистрирован в 1D мостиковых цепочках $\text{Mo}^{\text{V}}\text{Mn}^{\text{III}}$ ионов, сбалансированных катионами $\{\text{Fe}[\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3]_2\}^{2+}$ (Рисунок 1.18) [177].

В целом поведение описанных систем $[A][MM'(ox)_3] \cdot sol$ оказалось очень изменчивым и в настоящее время не получено гибридного материала, в котором магнитным порядком можно было бы управлять за счет спин-кроссовер эффекта.

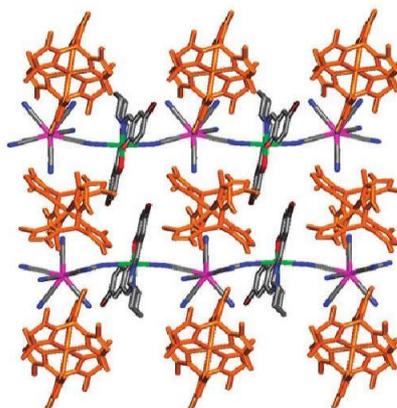


Рисунок 1.18 – Структура соединения: 1D мостиковые цепи Mo^VMn^{III} ионов, сбалансированные фрагментами $\{Fe[HC(3,5-Me_2pz)_3]_2\}^{2+}$, расположенными между цепочками. Заимствовано из [177].

В данной работе мы предлагаем иной способ создания гибридных систем, позволяющих сочетать СК-эффект с магнитным упорядочением: «встраивать» магнитоактивный блок (катионный спин-кроссовер комплекс железа(III) с основанием Шиффа) в ядро дендримерной макромолекулы. Известно, что дендримерные молекулы способны самоорганизовываться в надмолекулярные ансамбли [56]. Поэтому можно ожидать, что самоорганизация дендронов будет генерировать в системе дальний магнитный порядок аналогично тому, как это наблюдалось для диамагнитных наночастиц золота, инкапсулированных в ядро дендримера, которые демонстрировали ферромагнетизм при комнатной температуре [178].

1.6 Суперпарамагнетизм

Известно, что объемный материал ферромагнетика и ферримагнетика состоит из доменов, каждый из которых намагничен вдоль осей анизотропии, но оси эти имеют разные направление. Формы и размеры доменов определяются согласно минимуму полной свободной энергии. Образование бесконечного количества доменов энергетически не выгодно, что связано с возрастанием энергетических вкладов от неоднородного обмена и магнитной анизотропии. С уменьшением размера частиц ниже некоторого критического значения (индивидуального для каждого магнитного материала), разделение областей намагниченности на домены становится энергетически невыгодным и частицы становятся однодоменными, а магнитный момент наночастицы старается сориентироваться вдоль направления легкого намагничивания. Впервые идея однодоменности была высказана Френкелем и Дорманом в 1930 году [179, 180], в середине XX века теория однодоменных частиц стала активно разрабатываться, а позже была подтверждена экспериментальными результатами. Согласно работе [181] критический диаметр для НЧ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ составляет 10 нм. Чем меньше становится размер частицы по отношению к критическому, тем тепловые флуктуации оказывают большее влияние на движение магнитных моментов, и система становится суперпарамагнитной. Одним из специфических свойств магнитных наночастиц является явление «суперпарамагнетизма», которое характеризуется двумя особенностями: на кривой зависимости намагниченности от поля отсутствует гистерезис и насыщение кривой намагниченности происходит в небольших магнитных полях ($\sim 1\text{кГс}$). Магнитный момент суперпарамагнетика существенно больше, чем у парамагнетика, поскольку эффективный магнитный момент однодоменной частицы является суммой магнитных моментов, входящих в нее ионов, а их в частице может быть несколько сотен или тысяч. Модель идеального суперпарамагнетика была предложена в работе [182], где рассматривалась система из N идентичных невзаимодействующих частиц с магнитным моментом $\mu_{\text{эфф}}$. Однако, в реальных системах НЧ обладают магнитной анизотропией, которая включает в себя магнитокристаллическую анизотропию,

анизотропию формы и поверхностную анизотропию. Простейшим видом магнитной анизотропии является одноосная анизотропия и уравнение для энергии одноосной магнитной анизотропии (в отсутствии вкладов от анизотропии поверхности и формы), может быть записано в виде:

$$E(\theta) = KV \sin^2 \theta \quad (1.8)$$

где K - постоянная объемной анизотропии, V – объем частицы, θ – угол между направлением вектора магнитного момента частицы и осью анизотропии. Если внешнее магнитное поле отсутствует, то минимуму энергии частицы отвечает ориентация магнитного момента вдоль оси анизотропии. При включении внешнего магнитного поля для поворота магнитного момента частицы в ориентационное положение, отвечающее минимуму энергии, требуется преодолеть энергетический барьер $\Delta E \approx KV$. Формула для характерного времени тепловых флуктуаций магнитного момента однодоменной наночастицы с одноосной анизотропией при условии $\Delta E/k_B T \geq 1$ была получена Неелем [183].

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{k_B T}\right) \quad (1.9)$$

Если время измерения больше времени установления равновесия, то система находится в суперпарамагнитном состоянии, в противном случае, система не успевает отрелаксировать к новому равновесному состоянию и ее намагниченность не изменяется. Температура, при которой время измерения совпадает с характерным временем установления теплового равновесия, называется температурой блокировки и в случае статических магнитных измерений записывается следующим образом:

$$T_B = \frac{KV}{25k_B} \quad (1.10)$$

Температура блокировки определяется по температурным зависимостям магнитного момента для образца, охлажденного в присутствии магнитного поля (m_{FC}) и в нулевом магнитном поле (m_{ZFC}). Эти кривые совпадают при высоких температурах и начинают различаться ниже температуры необратимости, после

которой m_{ZFC} проходит через максимум и далее убывает с уменьшением температуры, а m_{FC} монотонно возрастает, достигая температуры насыщения. В идеальных системах за температуру блокировки принимают температуру максимума m_{ZFC} , которая совпадает с температурой насыщения m_{FC} и температурой необратимости, но в реальных системах принято температуру блокировки определять по точке расхождения кривых для образцов, охлажденных в присутствии (FC) и в отсутствии (ZFC) магнитного поля.

Суперпарамагнитные свойства НЧ кроме SQUID-магнетометрии можно исследовать с помощью электронного магнитного резонанса (ЭМР). Спектры ЭМР суперпарамагнитных НЧ существенно зависят от температуры. При высоких температурах спектр представляет собой узкий симметричный сигнал, положение которого соответствует изотропному суперпарамагнетику. При понижении температуры происходит монотонное уширение и смещение линии в область низких или высоких полей в зависимости от знака магнитной анизотропии. Теоретическое объяснение такого поведения резонансной линии было дано в работах Райхера, Степанова [184] и Бергера, Клявы [185, 186]. В теоретических моделях предполагалось, что однодоменные частицы однородно намагничены и имеют постоянный магнитный момент $\mu = MV$, (V – объем, M – намагниченность частицы). При низких температурах, когда энергия магнитной анизотропии частицы больше энергии тепловых флуктуаций магнитного момента ($KV > k_B T$), линия поглощения будет неоднородно уширена согласно случайному распределению эффективных анизотропных полей H_a ($H_a = 2|K|/M$, где k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, K – эффективная анизотропная константа) и будет наблюдаться широкий сигнал ЭМР. При увеличении температуры тепловые флуктуации будут способствовать уменьшению эффективного анизотропного поля, температурная зависимость которого может быть описана с помощью функции Ланжевена [184]:

$$H_{res} - H_0 = H_a(T) = h_a \left(\frac{1}{L(\xi)} - \frac{3}{\xi} \right), \quad (1.11)$$

где h_a – «истинное» анизотропное поле НЧ, $\xi = \frac{MVH}{k_B T}$, и $L(\xi)$ – функция Ланжевена.

В работе [127] методом ЭМР были исследованы суперпарамагнитные свойства $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ НЧ, инкапсулированных в поли (пропилен иминовый) дендример, второй генерации. Маггемит (или $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) в объемном состоянии является ферримагнетиком, магнитная структура которого состоит из двух нескомпенсированных магнитных подрешеток, связанных антипараллельно [97]. Спектры ЭМР исследовались в широком температурном интервале (290 – 4.2 К), и наблюдаемое поведение было типично для суперпарамагнитных систем (Рисунок 1.19). При высоких температурах спектр ЭМР представлял собой симметричный узкий сигнал с g -фактором ≈ 2 . При понижении температуры происходило монотонное уширение и смещение резонансной линии в область низких полей. Исследуя температурную зависимость изменения эффективного анизотропного поля (Рисунок 1.20) ($H_a(T) = H_{res} - H_0$, где $H_0 = 3345$ Гс), и описывая её формулой (1.11), были определены значения анизотропного поля (h_a), магнитного момента (μ), среднего диаметра НЧ (d) и эффективной анизотропной константы (K). Наилучшее совпадение теоретической зависимости (сплошная линия) с экспериментальными данными (Рисунок 1.20) было получено для $h_a = -1375$ Гс, $MVH/k_B = 77$ К. Магнитный момент НЧ оказался равен $\mu = 343 \mu_B$. Предполагая сферическую форму НЧ, был определен средний диаметр НЧ $d = 2.5$ нм ($V = 8.18$ нм³). Найденное значение диаметра НЧ хорошо согласовывалось с данными полученными методом трансмиссионной электронной микроскопии (ТЕМ). Оценка константы анизотропии K из величины h_a , показала, что константа анизотропии НЧ отрицательна, она равна $K = -2.64 \cdot 10^5$ эрг/см³ и её значение существенно больше, чем у макроскопического (объемного) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ материала вследствие влияния поверхностной анизотропии и анизотропии формы. С вариацией температуры был зафиксирован переход ансамбля НЧ из суперпарамагнитного в ферримагнитное состояние и определена температура блокировки (60 К).

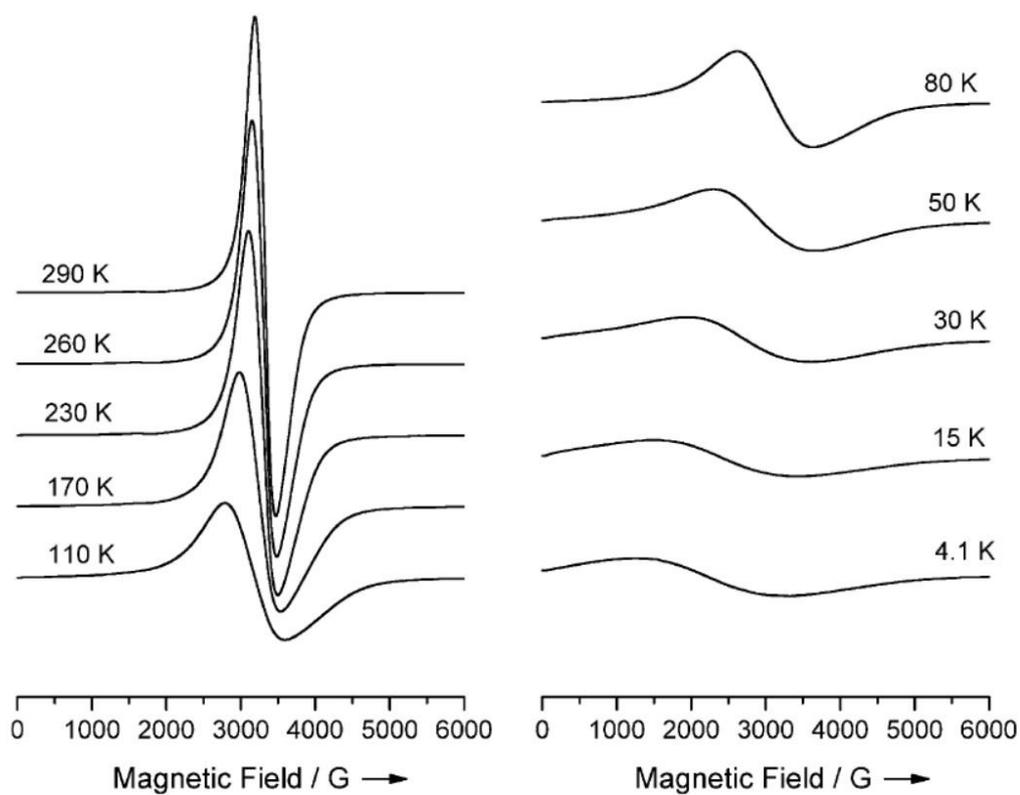


Рисунок 1.19 – Температурная зависимость ЭПР спектра НЧ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.
Займствовано [127].

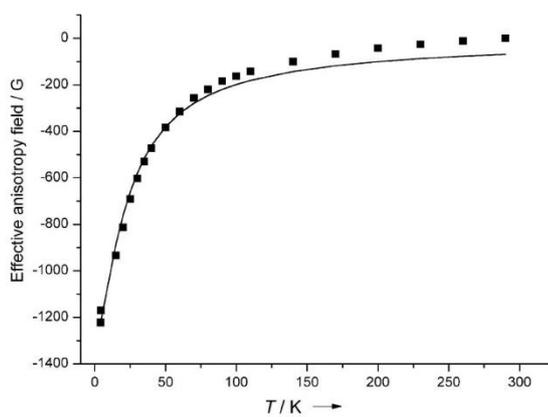


Рисунок 1.20 – Температурная зависимость эффективного анизотропного поля.
Займствовано [127].

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Объекты исследования и методы характеристики образцов

Комплексы Fe(III) с линейными и дендронными заместителями второй генерации, исследуемые в третьей и четвертой главах диссертации были синтезированы и охарактеризованы к.х.н. Червоновой Ульяной Вадимовной [187] и к.х.н. Груздевым Матвеем Сергеевичем сотрудниками Института Химии Растворов им. Г.А. Крестова Российской Академии Наук ИХР РАН [127, 188]. Дендримерный наноккомпозит с γ -Fe₂O₃ НЧ, исследуемый в пятой главе, был синтезирован и охарактеризован к.х.н. Груздевым Матвеем Сергеевичем [189].

Чистота и индивидуальность соединений были подтверждены следующими методами: дифференциальной сканирующей калориметрией, поляризационной термомикроскопией, элементным анализом, ИК- и ЯМР- спектроскопией, спектрами электронного поглощения и масс-спектрометрией, гель-вытеснительной хроматографией.

Характеристика соединений проводилась на аппаратной базе центров коллективного пользования Института Химии Растворов им. Г.А. Крестова РАН, Ивановского государственного химико-технологического университета, Южного научного центра РАН, Ивановского государственного университета, Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН и Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) регистрировались на спектрофотометре Varian Cary-100 в прямоугольных кварцевых кюветах толщиной 10 мм.

Инфракрасные (ИК-) спектры записывались на приборе «Bruker Vertex 80V» в областях 7500-370 см⁻¹ и 670-190 см⁻¹ в таблетках KBr и CsBr. ЯМР спектры ¹H (500.17 МГц) и ¹³C (125.76 МГц) были получены на приборе «Bruker Avance-500», внутренний стандарт – тетраметилсилан.

Исследования масс-спектрометрии проводились методом MALDI-ToF на спектрометре «Bruker Daltonics Ultraflex» в режиме положительных ионов с использованием рефлектомода, напряжение мишени 20 кВ. В качестве матрицы использована 2,5-дигидроксибензойная кислота. Образцы готовили растворением исследуемого комплекса в хлороформе ($c = 10^{-4} - 10^{-6}$ моль/л) и смешивали в соотношении 1:1 с раствором матрицы (20 мг/мл) в 30 % водном ацетонитриле. Число циклов сканирования от 300 до 1200. Мощность лазера от 30 до 75 %.

Элементный анализ твердых соединений был выполнен для элементов C, H, N, O на анализаторе FlashEA 1112.

Измерения гель-вытеснительной хроматографии были выполнены на жидкостном хроматографе Shimadzu 10A с двухканальным УФ детектором и дифференциальным рефрактометром, в качестве элюента использовался тетрагидрофуран.

Исследования методом поляризационной термической микроскопии были выполнены на микроскопе МИН-8 с оригинальным нагревательным столиком. Фазовое состояние образцов исследовалось на поляризационном микроскопе «LeitzLaborlux 12 Pol» с нагревательным столиком «MettlerFP 82» и микрофотонасадкой «WildMPS 51» 24×36 мм².

Запись кривых дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проводилась на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix с μ -сенсором фирмы NETZSCH (Германия) в атмосфере аргона. Скорость сканирования при нагревании и охлаждении жидким азотом составляла 10 К/мин.

Спектры поглощения регистрировались на спектрофотометре Hitachi U-3000 UV-VIS в интервале длин волн от 190 до 500 нм. Концентрация вещества составляла 0.05 г/л в растворе CH₂Cl₂. Скорость снятия спектров - 0.2 нм/мин.

2.2 Описание экспериментальных установок

Измерение спектров ЭПР проводилось на базе центра коллективного пользования Казанского Физико-Технического Института им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН (КФТИ КазНЦ РАН).

Спектры ЭПР регистрировались на спектрометре CW-EPR EMXplus фирмы Bruker в X-диапазоне (9.41 ГГц), оснащённом криостатом Oxford, позволяющим варьировать изменение температуры в интервале от 4.2 до 330 К.

Спектры электронного парамагнитного резонанса под действием облучения светом снимались на спектрометре Elexsys E580 фирмы Bruker в X-диапазоне (9.41 ГГц), при облучении образца лазером Brilliant на длине волны $\lambda = 266$ нм импульсами с максимальной энергией 5 мДж при длительности 15 нс и частотой следования 20 Гц.

Особое внимание в работе уделялось точности измерения интегральной интенсивности линий спектров ЭПР (DI). Точность измерения (DI) может быть обусловлена двумя ошибками. Первая ошибка связана с аппаратурной техникой (ЭПР-спектрометром), вторая – с погрешностью при двойном численном интегрировании спектра ЭПР. Высокая точность используемой нами экспериментальной техники обоснована в отчетах компании Bruker [190]. В своём отчёте авторы работы [190] приводят выражение (2.1), которое устанавливает связь интегральной интенсивности спектра ЭПР (DI) с параметрами записи спектра (добротностью резонатора, модуляцией, СВЧ мощностью, коэффициентом усиления приемника, временем преобразования и т.д.).

$$DI = \int_{b_1}^{b_2} dB \int_{b_1}^B A(B') dB' = c [G_R C_t] \frac{P^{1/2} B_m Q n_B S(S+1) n_S}{f(B_1 B_m)} \quad (2.1)$$

В проводимых нами экспериментах все параметры записи ЭПР спектров, строго контролировались и как правило, не изменялись с температурой, поэтому погрешность определения DI была очень мала. Для количественной оценки величины погрешности был проделан дополнительно следующий эксперимент. ЭПР спектр образца записывался при одной температуре ($T = 200$ К) в одних и тех

же условиях с временными интервалами 10, 20, 30 и 40 минут. Двойное интегрирование полученных спектров с использованием программы Bruker WINEPR показало, что ошибка в измерении интегральной интенсивности составляет $\sim 1.5 - 2\%$. Ошибка при расчете интегральной интенсивности спектра ЭПР может возникать из-за дрейфа базовой линии или в результате обрезания протяженных «крыльев» сигнала ЭПР. В наших экспериментах, эта ошибка была минимальна (1.5 - 2%), так как базовая линия всегда корректировалась, а начало и конец записи спектра брались на расстояниях нескольких ширин регистрируемых линий. Точность определения g -факторов и параметров тонкой структуры D , E составляла ± 0.005 .

Численное моделирование спектров ЭПР в данной работе осуществлялось в среде Matlab с использованием программного пакета EasySpin (версия 5.0.20) [191].

Мёссбауэровские спектры регистрировались и расшифровывались Пятаевым А.В. – сотрудником лаборатории ядерной физики Института физики КФУ. Спектры детектировались на стандартном спектрометре NP255 (Венгрия) в режиме постоянного ускорения при комнатной температуре с использованием симметричного пилообразного закона изменения скорости с отдельным накоплением спектров при движении источника вперед и назад, с их последующим суммированием для устранения искажения фоновой линии. В качестве детектора использовался сцинтиляционный счетчик с тонким (0.1 мм) кристаллом NaJ(Tl). Спектры получены с источником ^{57}Co в матрице Rh. Калибровка производилась по спектру α -Fe. Все изомерные сдвиги отсчитывались от центра тяжести спектра стандартного поглотителя. Низкотемпературные Мёссбауэровские измерения проводились в гелиевом криостате с контактным охлаждением образца. Измерения при 80 К проводились в гелиевом криостате с заливкой жидкого азота в сосуд для жидкого гелия.

Квантово-химические расчеты наших соединений были проведены д.х.н. Зуевой Е.М. – доцентом КНИТУ. Все квантово-химические расчеты проводили методами DFT (PBE [192] и B3LYP [193, 194]) в рамках неограниченной процедуры SCF с помощью программных пакетов PRIRODA (версия 5.0) [195], GAUSSIAN09 [196] и ORCA (версия 2.8) [197] с использованием различных полноэлектронных GTO-базисных наборов: в расчетах с помощью программного пакета PRIRODA использовали набор 3z [198] (TZ2P-качества), а в расчетах с помощью программных пакетов GAUSSIAN09 и ORCA – набор TZVP [199]. Оптимизацию геометрии проводили в рамках вычислительных процедур UPBE/3z (PRIRODA) и UB3LYP/TZVP (ORCA). Параметры изотропного обмена рассчитывались методом нарушенной симметрии [200] с использованием функционала B3LYP и базисного набора TZVP (GAUSSIAN09), хорошо зарекомендовавших себя в расчетах обменных кластеров [201, 202].

ГЛАВА 3. МАГНИТНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА Fe(III) С ЛИНЕЙНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

3.1 Введение

Как отмечалось ранее, в настоящее время наблюдается повышенный интерес к исследованию материалов, сочетающих спин-кроссовер свойства с другими физическими свойствами. Такие материалы обладают спиновой бистабильностью и являются перспективными для молекулярной наноэлектроники [128]. Представлялось интересным объединить в одном материале спин-кроссовер (СК) эффект с жидкокристаллическими (ЖК) свойствами и проследить за влиянием жидкокристалличности на магнитное поведение спин-переменной системы. Первые работы в данном направлении уже известны в литературе [138, 203].

Впервые сосуществование ЖК и СК свойств было обнаружено в комплексе Fe(III) с основанием Шиффа (лигандом HsalEen) (Рисунок 3.1), который имел длинные линейные заместители, обеспечивающие стержнеобразную геометрию молекулы и жидкокристалличность системы. СК и ЖК свойства в таком соединении проявлялись в различных температурных диапазонах: постепенный спиновый переход регистрировался в интервале от 4.2 до 388 К, а ЖК свойства (смектическая А-мезофаза) от 388 до 419 К. Интересным для практического применения являлось то, что соединение демонстрировало в ЖК мезофазе увеличение магнитной анизотропии и упорядочение молекул при наложении внешнего магнитного поля.

В другой оригинальной работе [148] авторам удалось выявить необычное поведение НС (2T_2 , $S = 1/2$) центров в ЖК комплексе Fe(III) с асимметричными тридентатными лигандами основания Шиффа. Авторами работы было показано, что переход комплекса в ЖК фазу (385 – 405 К) сопровождается термоиндуцированным переключением $(d_{xz}d_{yz})^4(d_{xy})^1 / (d_{xy})^2(d_{xz}d_{yz})^3$ НС конфигураций.

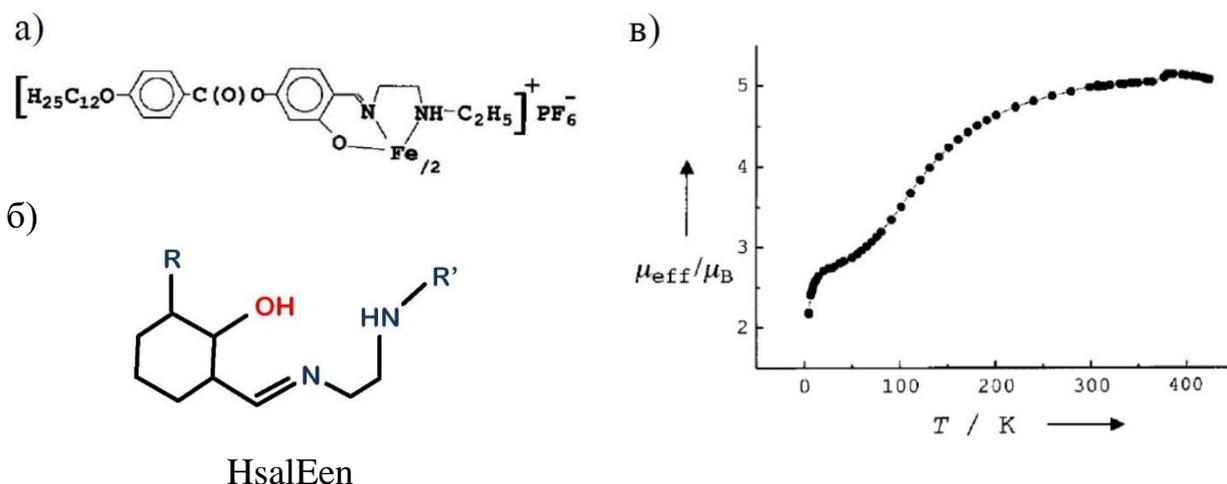


Рисунок 3.1 – а) Схематическая модель комплекса; б) Лиганд HsalEen; в) Температурная зависимость эффективного магнитного момента для жидкокристаллического комплекса $[\text{Fe}(\text{SalEen})_2\text{PF}_6]$. Заимствовано из [138].

Данная глава диссертации посвящена ЭПР исследованию магнитного поведения нового ЖК комплекса Fe(III) с основанием Шиффа (лигандом H_{pap}). Выбор данного лиганда обусловлен тем, что комплекс, $\text{Fe}(\text{pap})_2\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (Рисунок 3.2а) [204] демонстрирует резкий спиновый переход при $T_{1/2} = 165$ К и петлю гистерезиса (Рисунок 3.2б).

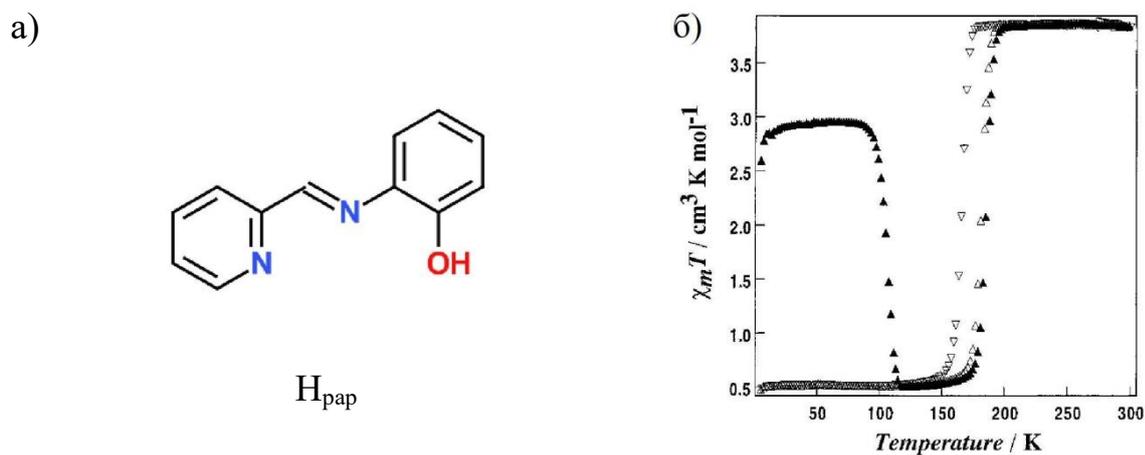


Рисунок 3.2 – а) Лиганд H_{pap} . Заимствовано из [175]; б) Температурная зависимость $\chi_{\text{M}}T$ для $\text{Fe}(\text{pap})_2\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ комплекса. Спин-кроссовер переход в процессе нагрева (Δ) и охлаждения (∇), LiESST-эффект (\blacktriangle). Заимствовано из [204].

Напомним, что именно такое поведение магнитных характеристик необходимо для практических целей. Ионы Fe(III) при комнатной температуре находятся в ВС состоянии ($\chi_M T = 3.9 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$), а при охлаждении переходят в НС состояние ($\chi_M T = 0.51 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$). Под действием облучения ($\lambda = 300 \text{ нм}$) при температуре 5 К в системе наблюдается LIESST-эффект: НС центры осуществляют переход в метастабильное, долгоживущее ВС состояние ($S = 1/2 \rightarrow 5/2$) (Рисунок 3.2б).

Перейдем теперь к изложению полученных результатов [A1].

3.2 Характеристика соединения

Для реализации поставленной цели сотрудниками Института Химии Растворов РАН, (г. Иваново) к.х.н. У.В. Червоновой и к.х.н. М.С. Груздевым был синтезирован новый ЖК-комплекс Fe(III) 4,4'-додецилоксибензоилоксибензоил-4-салицилиден-2-аминопиридина.

Элементный анализ показал следующую стехиометрию: $\text{C}_{76}\text{H}_{82}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{Fe PF}_6^-$; ММ: 1444.34; найдено (в %): Н 6.06, С 67.01, N 4.11; рассчитано (в %): Н 5.99, С 67.86, N 4.96. На основе данных ИК-спектроскопии, гель-вытеснительной хроматографии, электронных спектров поглощения и масс-спектрометрии [187] установлено строение комплекса, схематическая модель которого представлена на Рисунке 3.3. Показано, что комплекс является бис-хелатным соединением, где в октаэдрическое окружение иона Fe(III) включены два атома кислорода от фрагмента салицилового альдегида, два атома азота азометинового лиганда и два атома азота от фрагментов пиридина.

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и поляризационной термической микроскопии установлено, что исследуемое соединение мезоморфно и демонстрирует фазовый переход из кристаллического состояния в смектическую фазу при температуре 97 °С (Рисунок 3.4). Переход вещества в изотропное состояние наблюдается при 137 °С.

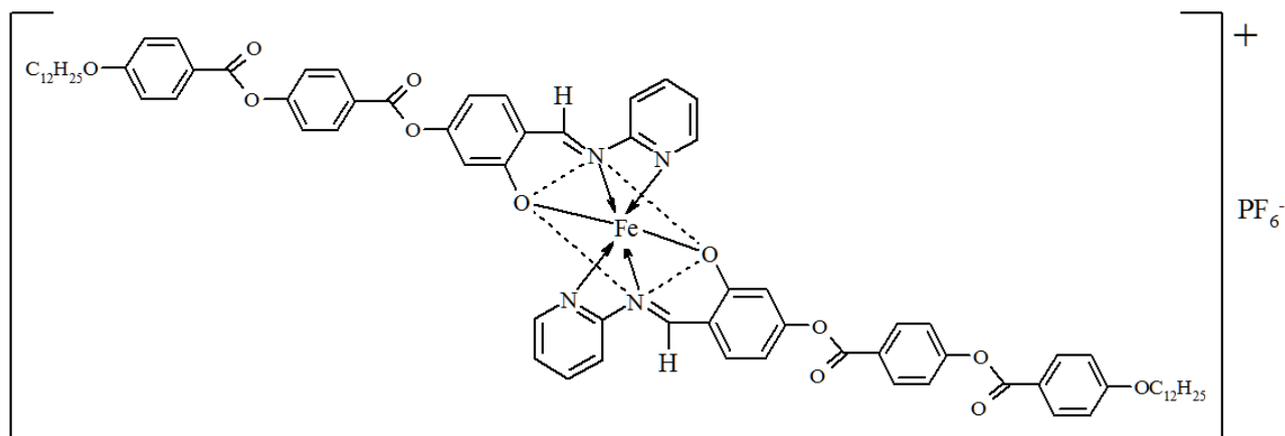


Рисунок 3.3 – Схематическая модель исследуемого соединения.

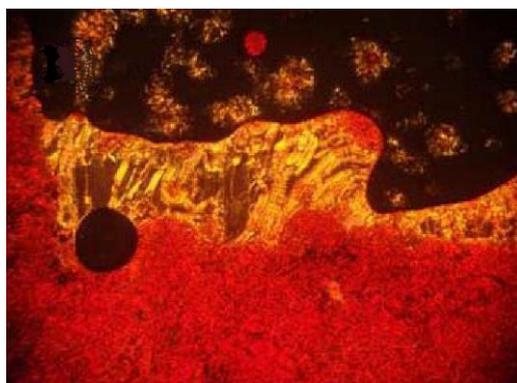


Рисунок 3.4 – Текстура образца в цикле нагрева (николи скрещены) в смектической фазе.

3.3 ЭПР-исследование

Спектры ЭПР исследуемого соединения (X -диапазон, $h\nu = 0.3 \text{ см}^{-1}$) были сняты в широком температурном интервале (4.2 - 300 К), а наиболее характерные из них представлены на Рисунке 3.5. Видно, что спектры демонстрируют наличие трех различных типов центров Fe(III).

При низких температурах наблюдаются два основных типа сигналов: интенсивный с эффективным g -фактором $g_1 = 4.3$, на «плече» которого регистрируется менее интенсивная линия с $g_2 = 9.6$ (**I**-тип центров Fe(III)), и слабый по интенсивности сигнал с $g_3 = 2$ и шириной $\Delta H_{p-p} = 200 \text{ Гс}$ (**II**-тип магнитных

центров Fe(III)). Теоретические расчеты низкотемпературного спектра показывают [139, 140], что сигналы с $g_1 = 4.3$ и $g_2 = 9.6$ соответствуют ВС центрам Fe(III) с параметром тонкой структуры ($D \gg h\nu = 0.3 \text{ см}^{-1}$) и сильным ромбическим искажением ($E/D = 1/3$). II-тип сигналов характеризуют ВС центры Fe(III) находящиеся в высоко симметричном кристаллическом поле ($D \ll h\nu = 0.3 \text{ см}^{-1}$). Доля этих центров Fe(III) мала и согласно соотношению интегральных интенсивностей линий ЭПР составляет $\sim 11\%$ при температуре 4.2 К.

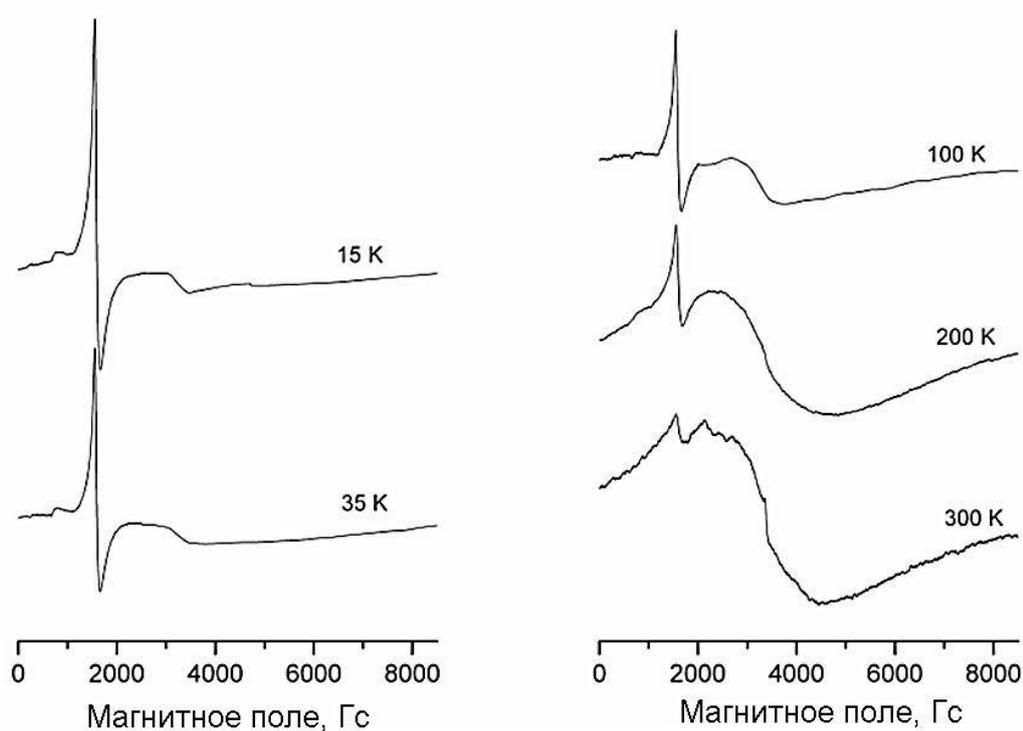


Рисунок 3.5 – Спектры ЭПР (X - диапазон) при различных температурах.

При высоких температурах ($T > 80 \text{ К}$) в спектре появляется новая широкая ($\Delta H_{\text{р-р}} = 2450 \text{ Гс}$) линия с g -фактором близким к 2, растущая по интенсивности с увеличением температуры (III-тип магнитных центров Fe(III)).

Как известно, интегральная интенсивность линий спектра ЭПР (I) пропорциональна статической магнитной восприимчивости χ , поэтому ее температурное поведение является одним из источников информации о спиновом состоянии системы. Магнитное поведение комплекса, представленное в виде зависимостей I и произведения $I \cdot T$ от T , показано на Рисунке 3.6. Видно, что $I(T)$

имеет сложную, двухступенчатую зависимость: достигает максимума при 15 К, затем монотонно убывает до 80 К и далее начинает постепенно расти. Аналогичное ступенчатое поведение наблюдается и для произведения $I \cdot T$ от T . Известно, что для монокристаллических парамагнетиков, произведение интегральной интенсивности спектра ЭПР на температуру ($I \cdot T$) не должно зависеть от температуры, однако, для исследуемого нами соединения наблюдается ступенчатое поведение данной величины.

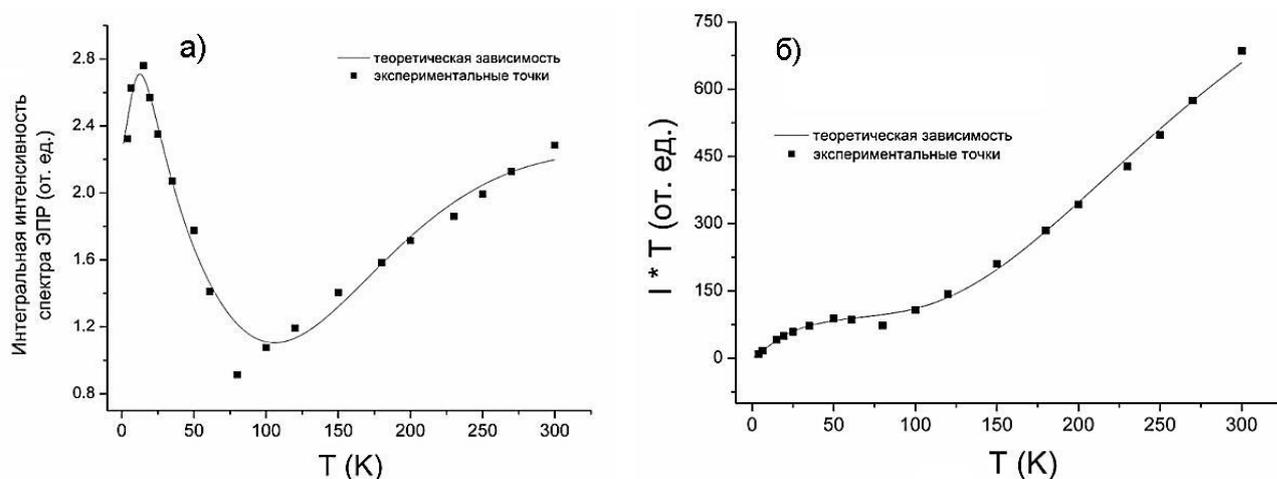


Рисунок 3.6 – Температурные зависимости интегральной интенсивности спектра ЭПР (I) (а) и произведения ($I \cdot T$) (б). Сплошная линия рассчитана согласно уравнениям (3.2) и (3.4) (см. текст), точки – экспериментальные значения.

В литературе известны три возможные причины ступенчатого поведения $\chi \cdot T$ для комплексов Fe(III) [205]: одна обусловлена образованием биядерных соединений; другая связана с наличием в системе двух различных спиновых переходов, происходящих при разных температурах [128], а третья с наличием особого типа антиферромагнитных обменных взаимодействий между ВС и НС центрами [206, 207]. В исследуемой нами системе присутствуют только ВС центры Fe(III) (Рисунок 3.5) и спинового перехода не наблюдается, поэтому вероятной причиной ступенчатого поведения $I \cdot T$ от T служит образование биядерных соединений. Заметим, что аналогичное поведение температурной зависимости $\chi \cdot T$

от T наблюдалось для биядерных μ -оксо-комплексов Fe(III) с точкой перегиба на кривой ~ 75 К (Рисунок 3.7) [208].

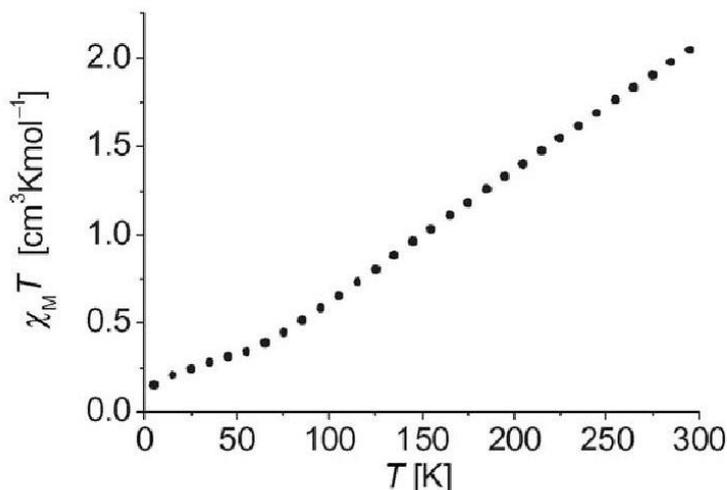


Рисунок 3.7 – Температурная зависимость $\chi_M \cdot T$ для μ -оксо комплекса Fe(III). Заимствовано из [208].

В нашем случае точка перегиба близка к 80 К. Известно также, что биядерные μ -оксо-комплексы Fe(III) характеризуются сильным внутримолекулярным антиферромагнитным обменным взаимодействием ($H = JS_1S_2$), осуществляемым через кислородный мостик Fe - O - Fe, а величина обмена может варьироваться в пределах $J \approx 160 - 265$ см⁻¹ в зависимости от вида лиганда [209].

С целью выявления обменных взаимодействий в исследуемом нами соединении, были изучены температурные зависимости интегральных интенсивностей линий ЭПР для каждого типа магнитных центров отдельно, поведение которых представлено на Рисунках 3.8 и 3.9, соответственно.

В первую очередь рассмотрим поведение такой зависимости для I-типа центров Fe(III). Видно, что с увеличением температуры интегральная интенсивность линий ЭПР демонстрирует максимум при 15 К, а затем монотонно убывает. Появление максимума на кривой может быть обусловлено двумя причинами: вкладом от магнитной анизотропии иона Fe(III) (параметром D) или антиферромагнитным типом обменных взаимодействий между центрами Fe(III). Проверим возможность реализации первой причины.

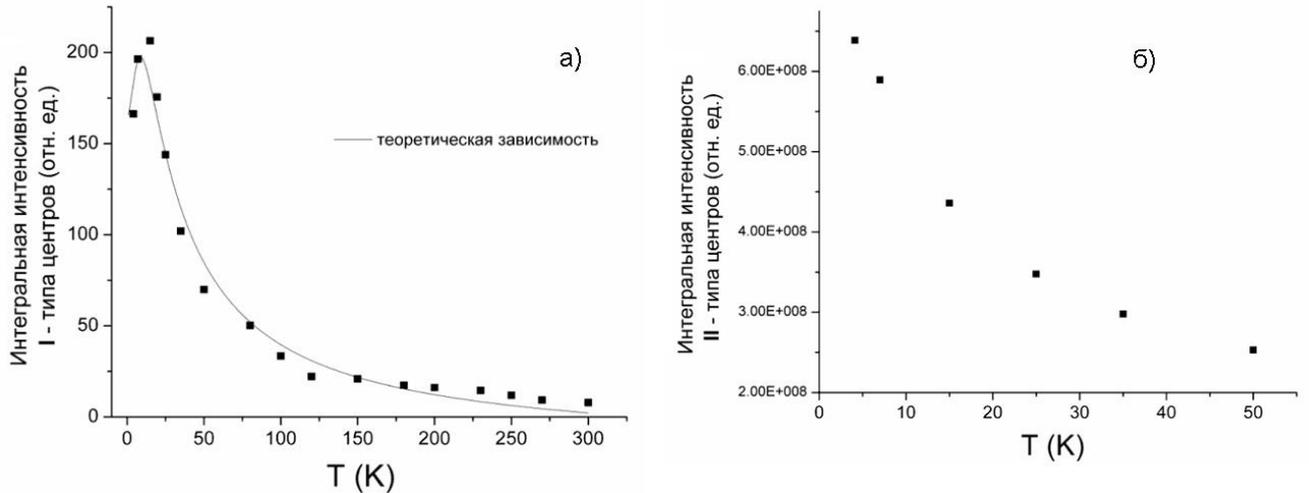


Рисунок 3.8 – Температурные зависимости интегральной интенсивности линий спектра ЭПР для I (а) и II (б) типов центров Fe(III). Точки – экспериментальные данные, сплошная линия – теоретическая зависимость, рассчитанная согласно уравнению (3.2).

Зависимость магнитной восприимчивости от величины магнитной анизотропии иона Fe(III) определяется следующим выражением [210]:

$$\begin{aligned} \chi &= (\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp})/3, \\ \chi_{\parallel} &= \frac{C(1 + 9e^{-2b} + 25e^{-6b})}{4(1 + e^{-2b} + e^{-6b})}, \\ \chi_{\perp} &= \frac{C[9 + 8(1 - e^{-2b})/b + 9(e^{-2b} - e^{-6b})/2b]}{4(1 + e^{-2b} + e^{-6b})}, \end{aligned} \quad (3.1)$$

где $b = D/kT$ и $C = Ng^2\mu_B^2/kT$. Расчет показывает (3.1), что максимум на магнитной восприимчивости возникает при значении параметра тонкой структуры $D = 2 \text{ см}^{-1}$, однако, моделирование спектра ЭПР с такой величиной параметра тонкой структуры приводит к совсем иному спектру ЭПР. Таким образом возникновение максимума на кривой (Рисунок 3.8а) обязано наличию антиферромагнитных обменных взаимодействий, что подтверждается дополнительно результатами мёссбауэровской спектроскопии, представленными ниже (Рисунок 3.13).

Напомним, что исследуемое соединение обладает смектической мезофазой, и цепочечная структура ионов Fe(III) благоприятствует упаковке молекул в

сметические слои. Поэтому, проведем расчет температурной зависимости интегральной интенсивности линий ЭПР для I-типа центров, в рамках модели линейных цепочек с изотропным обменным взаимодействием ($H = 2J \sum_{nm} S_i S_j$), используя следующее выражение [211, 212]:

$$\chi = \frac{NS(S+1)g^2 \mu_B^2}{3kT} \times \frac{1+u(K)}{1-u(K)}; \quad (3.2)$$

где $u(K) = \coth K - 1/K$; $K = -\frac{2JS(S+1)}{kT}$; $S = 5/2$. Тип обменного взаимодействия определяется знаком обменного интеграла: $J > 0$ соответствует антиферромагнитным обменным взаимодействиям, а $J < 0$ – ферромагнитным. Видно (Рисунок 3.8), что температурная зависимость интегральной интенсивности для I-типа центров достаточно хорошо описывается моделью линейных цепочек с величиной обменного интеграла $2J = 1.5 \text{ см}^{-1}$.

Проанализируем теперь температурную зависимость интегральной интенсивности ВС центров II-типа ($I_{II\text{-тип}}$) (Рисунок 3.8б). Поведение $I_{II\text{-тип}}$ от T описывается законом Кюри и максимум на кривой не наблюдается, т.е. эти центры являются изолированными и в обменных взаимодействиях не участвуют. Количество этих центров мало $\sim 11\%$.

Рассмотрим теперь поведение высокотемпературного спектра ЭПР ($T > 80 \text{ К}$): широкой линии с $g = 2$, растущей по интенсивности с увеличением температуры. Как отмечалось ранее, причиной ступенчатого поведения $\chi_M \cdot T$ для μ -оксо комплексов Fe(III) [208, 213] является образование димеров через кислородные мостики, что подтверждается данными рентгеноструктурного анализа для монокристаллических образцов. Идентичность магнитного поведения $\chi_M \cdot T$ от T для μ -оксо комплексов Fe(III) (Рисунок 3.7) [208] и $I \cdot T$ от T для исследуемого нами соединения (Рисунок 3.6б), позволяет полагать, что в нашем соединении выше 80 К также образуются димерные структуры за счет сильного антиферромагнитного обменного взаимодействия через атомы кислорода. Дополнительным аргументом в пользу данного заключения служит и аналогия в

поведении спектров ЭПР нашего соединения с μ -оксо комплексов Fe(III) [213]: при температурах выше 80 К на фоне линии с $g_1 = 4.3$ появляется новый спектр ЭПР с $g = 2$, интенсивность которого растет с увеличением температуры.

Для подтверждения вышеизложенной концепции, был проведен расчет температурной зависимости интегральной интенсивности для III-типа центров. В случае сильного антиферромагнитного обменного взаимодействия $J(S_1S_2)$ двух ионов со спином $S_1 = S_2 = 5/2$, изотропный обмен приводит к образованию $(2S+1)$ мультиплетов. Основным состоянием является немагнитное, синглетное ($S = 0$) состояние, а возбужденные состояния – с $S = 1, 2, 3, 4, 5$, располагаются на расстоянии $J, 3J, 6J, 10J$ и $15J$ выше основного. Заселение вышележащих мультиплетов происходит с ростом температуры, что приводит к появлению новых линий в спектре ЭПР, обусловленных возбужденными состояниями. Температурная зависимость интенсивности сигнала ЭПР, для каждого из заселяемых возбужденных состояний, описывается следующим выражением [214, 215]:

$$I \approx \frac{\exp\left(\frac{-S(S+1)J}{2kT}\right)}{T \sum_{S=0}^5 (2S+1) \exp\left(\frac{-S(S+1)J}{2kT}\right)} \quad (3.3)$$

Расчет показывает, что температурное поведение широкой линии хорошо описывается выражением (3.3) с $S = 2$ и величиной изотропного обмена $J = 199 \text{ см}^{-1}$ (Рисунок 3.9). Заметим, что в литературе [214, 216] уже известны примеры отнесения наблюдаемого спектра ЭПР только к возбужденному состоянию с $S = 2$ для димеров Fe(III) с кислородными мостиками.

Опираясь на вышеизложенное, можно заключить, что при низких температурах ($T < 80 \text{ К}$) мономерные комплексы железа организованы в одномерные линейные цепочки, а выше 80 К цепочки состоят из димерных молекул, магнитные центры которых связаны сильным антиферромагнитным обменным взаимодействием через атомы кислорода.

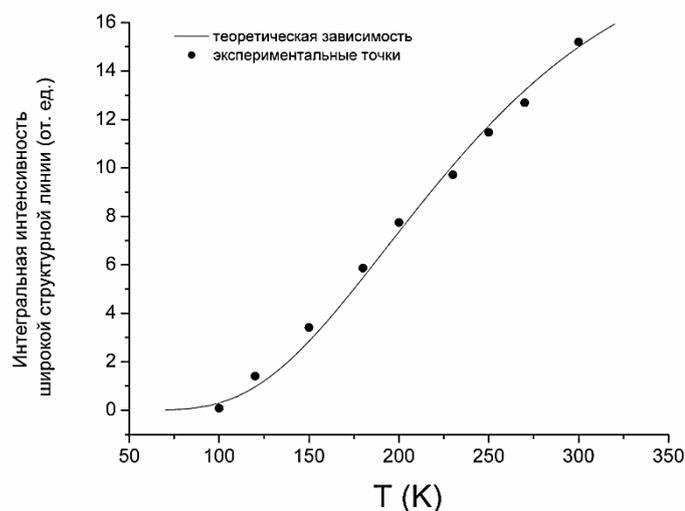


Рисунок 3.9 – Температурная зависимость интегральной интенсивности линий ЭПР для магнитных центров **III** – типа.

В рамках данной концепции был проведен расчет температурной зависимости интегральной интенсивности линий ЭПР всего спектра (I) (Рисунок 3.6). Поведение I описывалось суммой уравнений (3.2) и (3.3), где в качестве нулевых приближений использовались, найденные ранее значения $J_{01} = 199 \text{ см}^{-1}$ для **III**- и $J_{02} = 1.5 \text{ см}^{-1}$ **I**-типов центров. Наилучшее согласие экспериментальных зависимостей интегральной интенсивности линий спектра ЭПР (I) и произведения ($I \cdot T$) от T с теоретическими кривыми получено с константами обмена: $J_1 = 162.1 \pm 0.5 \text{ см}^{-1}$ для димера и $J_2 = 2.1 \pm 0.5 \text{ см}^{-1}$ для цепочки (Рисунок 3.6). Видно, что небольшое различие наблюдается лишь при $T = 80 \text{ К}$, что, вероятно, обусловлено наличием в системе при данной температуре структурного фазового перехода: перехода от одномерной цепочечной организации ВС центров Fe(III) к димерным молекулам.

3.4 Квантово-химические расчеты

С целью получения ответа на вопрос: как образуются димерные молекулы в нашем соединении сотрудницей КНИТУ д.х.н. Е.М. Зуевой были проведены квантово-химические (DFT) расчеты. Поскольку координирующий лиганд обладает достаточной гибкостью в первую очередь были проведены расчеты для мономерного комплекса Fe(III), который может иметь различное строение

координационного остова. Для НС состояния удалось локализовать равновесные структуры четырех видов изомеров – *транс/транс*, *транс/цис*, *цис/транс*, *цис/цис*, где *цис* или *транс* относится к ориентации двух фенолятных атомов кислорода и двух пиридиновых атомов азота (Рисунок 3.10). В первых трех координационных моделях лигандный фрагмент согнут, и атомы О и N_{py} находятся в *цис*-положении по отношению друг к другу. В четвертом – *цис/цис*-изомере – лигандный фрагмент является плоским и атомы О и N_{py} находятся в *транс*-положении по отношению друг к другу. Важно подчеркнуть, что только *транс/транс*-модель является единственной координационной моделью, находящейся в согласии с упаковкой молекул в смектической фазе, поскольку только она обеспечивает параллельную ориентацию длинных лигандных заместителей (Рисунок 3.10). Именно такая модель согласуется также с данными рентгеновской дифракции, представленными ниже (Рисунок 3.17). Таким образом, не смотря на то, что в газовой фазе наиболее устойчивым является *цис/цис*-изомер, кристаллическая и жидкокристаллическая фазы образуются *транс/транс* мономером при $T < 80$ К и его димером при $T > 80$ К.

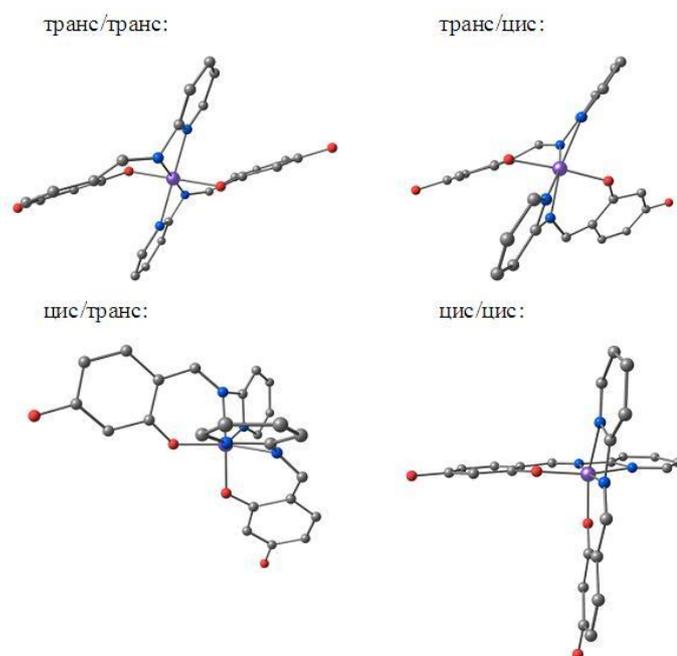


Рисунок 3.10 – Координационные модели мономерного комплекса железа (длинные лигандные заместители не показаны).

Перейдем к рассмотрению димерной структуры, образование которой детектируется в спектре ЭПР при температурах выше 80 К.

Для ВС-состояний ионов Fe(III) удалось локализовать равновесную структуру димера. В оптимизированной структуре димера (Рисунок 3.11) координационные полиэдры двух центров Fe(III) сильно искажены, но структурно эквивалентны, что подтверждается результатами мёссбауэровской спектроскопии (Рисунок 3.12). На каждом металлическом центре пиридиновое кольцо, азотный атом которого должен завершать координационную сферу, почти декоординировано, а другое пиридиновое кольцо декоординировано из-за образования новой связи Fe–O с атомом кислорода второго координационного центра железа. Согласно нашим расчетам, металлические центры ($S_1 = S_2 = 5/2$) связаны антиферромагнитным обменным взаимодействием с $J = 19 \text{ см}^{-1}$. Величина обменного интеграла, найденная методом DFT, много меньше значения, полученного методом ЭПР, что объясняется влиянием эффектов упаковки. Известно, что кристаллические структуры всегда более компактны, сжаты и, следовательно, характеризуются более сильным обменным взаимодействием.

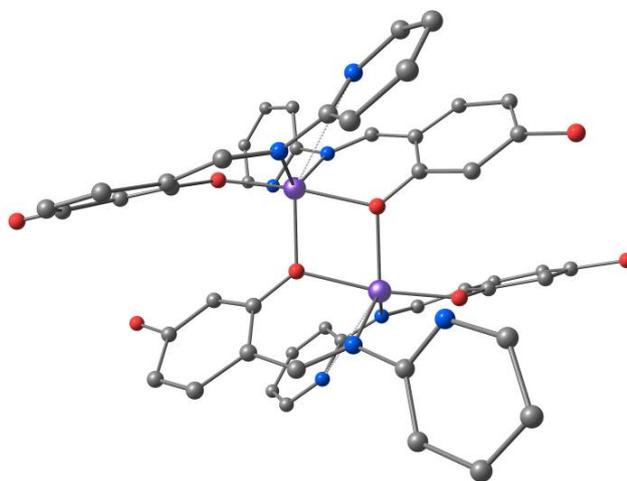


Рисунок 3.11 – Молекулярная структура димерного комплекса (лигандные заместители не показаны).

3.5 Мёссбауэровские исследования

Результаты ЭПР полностью подтверждаются данными мёссбауэровской спектроскопии, которые были выполнены для нас сотрудником кафедры ФТТ КФУ А.В. Пятаевым. Мёссбауэровский спектр комплекса Fe(III) при комнатной температуре (Рисунок 3.12) состоит из квадрупольного дублета, характеризуемого величиной изомерного сдвига $\delta_{\text{дублет}} = 0.37$ мм/с и квадрупольным расщеплением $\Delta E_Q = 0.78$ мм/с, и синглетной линии с изомерным сдвигом $\delta_{\text{синглет}} = 0.12$ мм/с относительно α -Fe. Площадь под кривой квадрупольного дублета порядка 89% от общей площади мёссбауэровского спектра. Большая величина квадрупольного расщепления свидетельствует о сильном искажении координационных полиэдров ионов Fe(III).

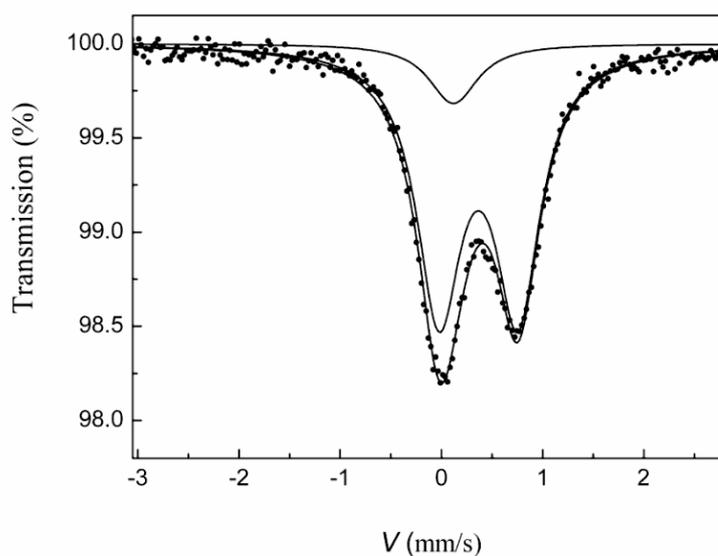


Рисунок 3.12 – Мёссбауэровский спектр соединения при 300 К.

При температуре 80 К (Рисунок 3.13) площадь синглетной компоненты ($\delta_{\text{Fe}} = 0.27$ мм/с) составляет $\sim 4\%$. С дальнейшим понижением температура площадь синглета уменьшается, что вероятно, связано с относительным температурным ходом факторов Мёссбауэра-Лэмба изучаемых фаз. Форма линии дублетной компоненты ($\delta_{\text{Fe}} = 0.49$ мм/с, $\Delta E_Q = 0.85$ мм/с) при 80 К описывается только смешанной кривой Лоренца-Гаусса с коэффициентом 0.8. Этот факт

свидетельствует о близости характерных времен динамики в спиновой подсистеме к временам мёссбауэровского временного окна и близости к точке магнитного фазового перехода.

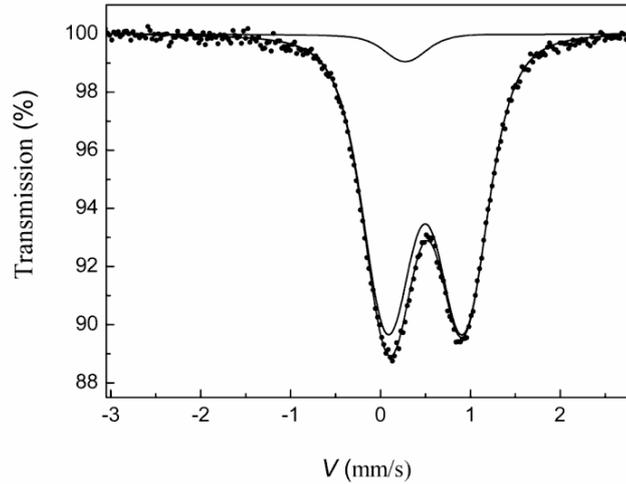


Рисунок 3.13 – Мёссбауэровский спектр образца при 80 К.

При температуре 5 К в спектре появляется магнитная сверхтонкая структура ($H_{\text{obs}} = 436$ кЭ), свидетельствующая о наличии в системе магнитного упорядочения. Форма спектра и положения линий сверхтонкой структуры определялись согласно следующими выражениями из работы [217]:

$$I(\omega) = \text{Im}(G) = \text{Im}(G_A + G_B) = -\frac{C[(1 + \pi\Gamma)P + QR]}{(P^2 + R^2)} \quad (3.4)$$

$$\text{где } P = \tau \left\{ \Gamma^2 - \left[\frac{1}{2}(\omega_A + \omega_B) - \omega \right]^2 + \frac{1}{4}(\omega_A + \omega_B)^2 \right\} + \Gamma;$$

$$Q = \tau \left[\frac{1}{2}(\omega_A + \omega_B) - \omega - \frac{1}{2}(P_A + P_B)(\omega_A + \omega_B) \right];$$

$$R = \left[\frac{1}{2}(\omega_A + \omega_B) - \omega \right] (1 + 2\pi\Gamma) + \frac{1}{2}(P_A - P_B)(\omega_A - \omega_B);$$

Три релаксационных секстета со сверхтонкими параметрами: $\delta_{\text{Fe}} = 0.5$ мм/с, $\Delta E_Q < 0.025$ мм/с, $H_{\text{obs}} = 436$ кЭ достаточно хорошо описывали магнитоупорядоченную часть спектра (Рисунок 3.14, сплошные линии). Поведение секстетов задавалось выражением (3.4) и секстеты отличались только средними

временами релаксации и парциальными площадями. Найденные параметры всех мёссбауэровских спектров, свидетельствуют о существовании в системе только ВС центров Fe(III).

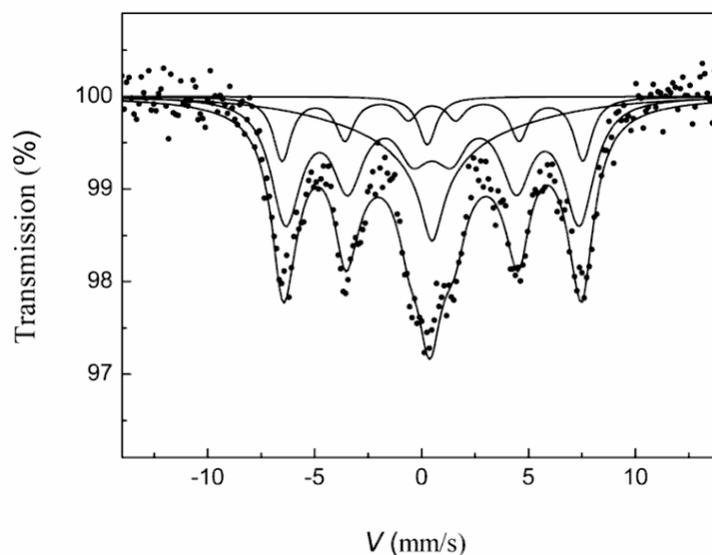


Рисунок 3.14 – Мёссбауэровский спектр при 5 К.

На основе полученных результатов были предложены следующие модели упаковки молекул комплекса Fe(III). В высокотемпературной фазе ($T > 80$ К) цепочки состоят из димерных молекул (Рисунок 3.15):

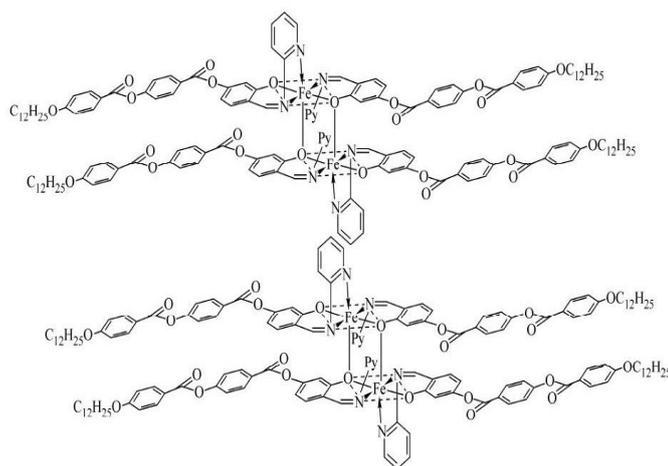


Рисунок 3.15 – Модель строения соединения при $T > 80$ К.

В низкотемпературной фазе ($T < 80$ К) – цепочки образованы мономерными комплексами Fe(III), связанными друг с другом посредством π - π стекинга пиридиновых колец (Рисунок 3.16):

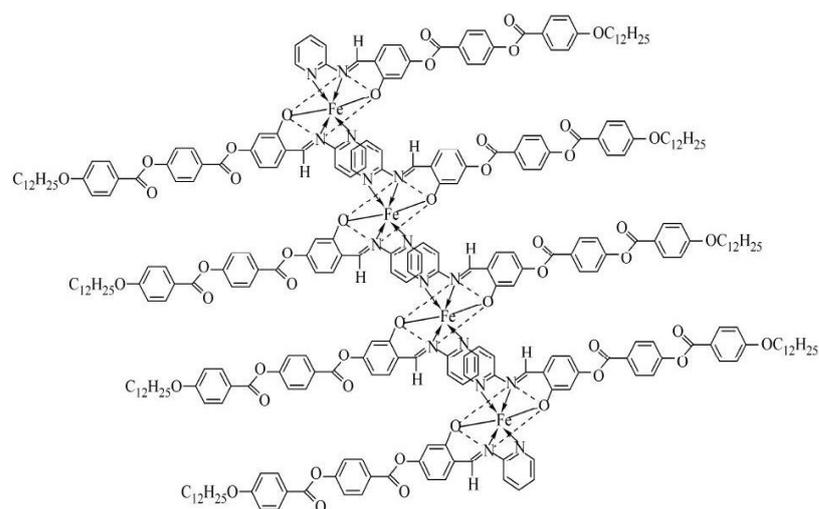


Рисунок 3.16 – Модель строения соединения при $T < 80$ К.

Упаковка молекул комплекса Fe(III) в кристаллической решетке была установлена методом рентгеновской дифракции на поликристаллическом соединении в работе [218] и представлена на Рисунке 3.17. Видно, что предложенная нами модель строения и упаковки комплексов на основании данных ЭПР, мёссбауэровской спектроскопии и DFT-расчетов хорошо согласуется с результатами расшифровки дифракционного спектра. Однако, авторы работы [218] отмечают, что в дифракционном спектре соединения при комнатной температуре присутствуют максимумы с весьма сильным (особенно при больших углах рассеяния) радиальным размытием, что указывает на существенные нарушения в пространственной упаковке молекул соединения. Возможно, именно по этой причине расшифровка дифрактограммы не позволила авторам [218] четко зафиксировать димерную структуру комплексов железа вдоль цепочки.

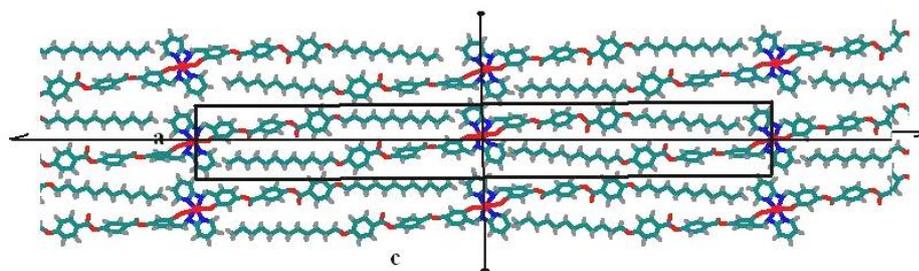


Рисунок 3.17 – Упаковка молекул комплекса железа в ромбической решетке с пространственной группой $P2_122$ (ac сечение). Заимствовано [218].

3.6 Выводы

В данной главе диссертации представлены результаты исследования нового жидкокристаллического комплекса Fe(III) с основанием Шиффа с тридентатным лигандом H_{rap} . Показано, что присоединение длинных линейных заместителей к центральному магнитоактивному блоку - комплексу Fe(III) с основанием Шиффа – индуцирует жидкокристаллические свойства соединения, однако полностью подавляет спин-кроссовер поведение центрального магнитного блока и переводит все ионы Fe(III) в ВС состояние. Методом ЭПР обнаружено необычное ступенчатое поведение температурной зависимости произведения интегральной интенсивности линий ЭПР на температуру ($I \cdot T$) с точкой перегиба ~ 80 К, причиной которого является структурный фазовый переход – переход от одномерной цепочечной организации ВС центров Fe(III) к димерным молекулам. Выше 80 К в системе детектируется новый спектр ЭПР, обязанный возбужденному состоянию с $S = 2$, появление которого обусловлено образованием димерных молекул, связанных через атомы кислорода, с сильным внутримолекулярным антиферромагнитным обменным взаимодействием $J_1 = 162.1 \text{ см}^{-1}$. Ниже 80 К комплексы Fe(III) организованы в одномерные цепочки за счет π - π стекинга пиридиновых колец с величиной обмена $J_2 = 2.1 \text{ см}^{-1}$. На основании квантово-химических расчетов предложена модель биядерного комплекса Fe(III). Результаты ЭПР подтверждены данными мёссбауэровской спектроскопии, которые показывают, что в системе присутствуют только ВС центры Fe(III), а при 5 К система переходит в антиферромагнитно упорядоченное магнитное состояние.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ СПИН-КРОССОВЕР ДЕНДРИМЕРНОГО КОМПЛЕКСА Fe(III) С ДЕНДРОНАМИ ВТОРОЙ ГЕНЕРАЦИИ

4.1 Введение

Целью данной работы являлось создание и изучение нового многофункционального материала, обладающего совокупностью физических свойств, которыми можно управлять за счет внешних воздействий. Комбинирование различных молекулярных фрагментов, имеющих разные физические свойства, может привести к обнаружению новых физических явлений или к появлению качественно новых свойств в таком гибридном материале. В свете данных воззрений представлялось интересным сочетать в одном материале спин-кроссовер свойства с магнитным порядком системы. Такое сочетание позволило бы создать переключаемые магниты, где магнитным порядком системы можно было бы управлять, индуцируя спин-кроссовер явления за счет внешнего воздействия. Краткий обзор, приведенный в параграфе 1.5, показывает, что к настоящему моменту такие системы конструировались следующим образом: катионные спин-кроссовер комплексы Fe(II) интегрировались в 1D, 2D и 3D магнитные подрешетки ионов других переходных металлов. Однако при таком конструировании взаимосвязь катионного спин-кроссовер блока Fe(II) с магнитной подрешеткой другого иона металла оказывалась достаточно слабой и управлять магнитным порядком не удавалось.

Поэтому мы обратили свое внимание на дендримерные спин-кроссовер комплексы Fe(III). Первые шаги по конструированию таких функциональных материалов были сделаны японскими и немецкими учеными. Первая работа по сочетанию свойств дендримера со спин-кроссовер свойствами иона железа(II) появилась в 2005 году [219] с дендронами разных генераций, созданных на основе поли(бензил эфиров). Авторы использовали триазольные комплексы Fe(II) (Рисунок 4.1 а), организованные в линейные цепочки, где к триазольным лигандам присоединялись дендроны разных генераций. Позже в этом направлении начала

работать группа немецких ученых, возглавляемая профессором Гютлихом [41, 42], которая синтезировала и исследовала свойства аналогичных дендримерных триазольных комплексов Fe(II). Авторами этих работ было показано, что профиль спинового перехода в таких системах сильно зависит от степени генерации присоединяемых дендронов, а конверсия из HS ($S = 0$) в HS ($S = 2$) состояние является необратимой по температуре из-за потери молекул воды в процессе нагрева. Наблюдать в дендримерных комплексах Fe(II), созданных на основе триазолов, сосуществование спин-кроссовер (СК) эффекта с магнитным упорядочением спинов авторам не удалось. Однако, они отмечают, что важную роль в магнитном поведении таких систем играют противоион и тип дендронного окружения, а сами дендримеры, по их мнению, в будущем станут незаменимыми компонентами для создания мягких функциональных материалов.

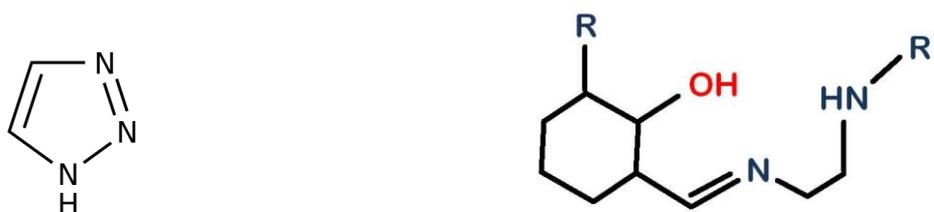


Рисунок 4.1 – а) Лиганд Триазол; б) Лиганд HsalEen;

Для практических целей [220], как известно, требуются химически стабильные вещества. Комплексы Fe(II) склонны к окислению на воздухе, поэтому мы решили исследовать дендримерные СК комплексы трехвалентного железа(III), обладающие химической стабильностью.

Данная глава диссертации посвящена изучению методом ЭПР особенностей спинового перехода в новой дендримерной системе, в которой роль центрального спин-кроссовер магнитного блока выполняет комплекс Fe(III) с основанием Шиффа (лигандом HsalEen) (Рисунок 4.1 б), окруженный дендронами второй генерации. Представлялось интересным установить, как дендронизация магнитного блока будет изменять спин-кроссовер свойства соединения [A2].

4.2 Характеристика соединения

Исследуемый дендримерный комплекс Fe(III) - 3,5-ди(4-циклогексанбензоилокси)бензоил-4-салицилиден-N'-этил-N-этилендиамина - был синтезирован и охарактеризован сотрудниками Института Химии Растворов РАН, (г. Иваново) У.В. Червоновой и М.С. Груздевым [187, 188].

Элементный анализ показал, что полученное соединение имеет следующую стехиометрию: $C_{88}H_{94}N_4O_{14}Fe \cdot Cl \cdot H_2O$; ММ: 1541.02; найдено (в %): Н 6.78, С 67.94, N 3.15; рассчитано (в д%): Н 6.40, С 68.49, N 3.63. На основе данных ИК- и ЯМР-спектроскопии, гель-вытеснительной хроматографии, электронных спектров поглощения и масс-спектрометрии [187, 188] установлено строение комплекса, схематическая модель которого представлена на Рисунке 4.2. Показано, что комплекс железа, $[Fe(L)_2]^+ Cl^- \cdot H_2O$, представляет собой бис-хелатное соединение, в котором ион Fe(III) имеет октаэдрическое окружение (N_4O_2), сформированное двумя тридентатными (ONN) лигандами (L).

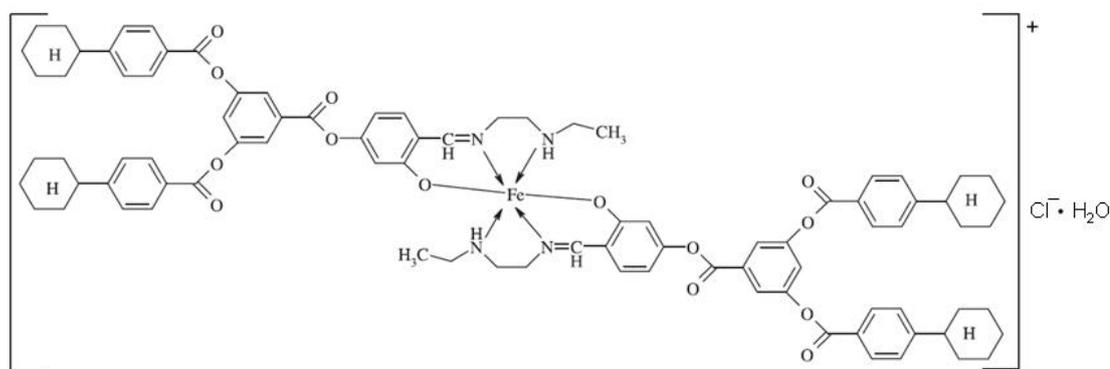


Рисунок 4.2 – Схематическая модель соединения.

4.3 ЭПР-исследования

Для исследования магнитных свойств соединения был использован метод ЭПР спектроскопии. Вариация спектров ЭПР (X-диапазон, $h\nu = 0.3 \text{ см}^{-1}$) поликристаллического образца с температурой (4.2 - 330 К) представлена на Рисунках 4.3 и 4.4. С целью устранения влияния молекулярного кислорода исследовался вакуумированный образец (10^{-4} мм. рт. ст).

Из спектров ЭПР видно, в системе присутствуют три типа магнитных центров Fe(III): два ВС-центра и один НС-центр.

Теоретические расчеты показывают [139, 140], что широкий сигнал с g -фактором 2 принадлежит ВС центрам Fe(III) с высокой симметрией кристаллического поля ($D \ll h\nu = 0.3 \text{ см}^{-1}$, $E = 0$) на ионе (I-тип ВС центров), а сигнал ЭПР с эффективным g -фактором $g_{\text{эфф}} = 4.3$ обязан ВС центрам Fe(III) с параметром тонкой структуры ($D > h\nu = 0.3 \text{ см}^{-1}$) и сильным ромбическим искажением ($E/D = 1/3$) (II-тип ВС центров).

НС-центры (основное состояние ${}^2T_{2g}$) дают анизотропный сигнал ЭПР, характеризующийся магнитными параметрами: $g_x = g_y = 2.21$, $g_z = 1.935$. Отметим, что найденные значения g -факторов типичны для известных в литературе комплексов Fe(III), находящихся в НС состоянии [144, 146, 148].

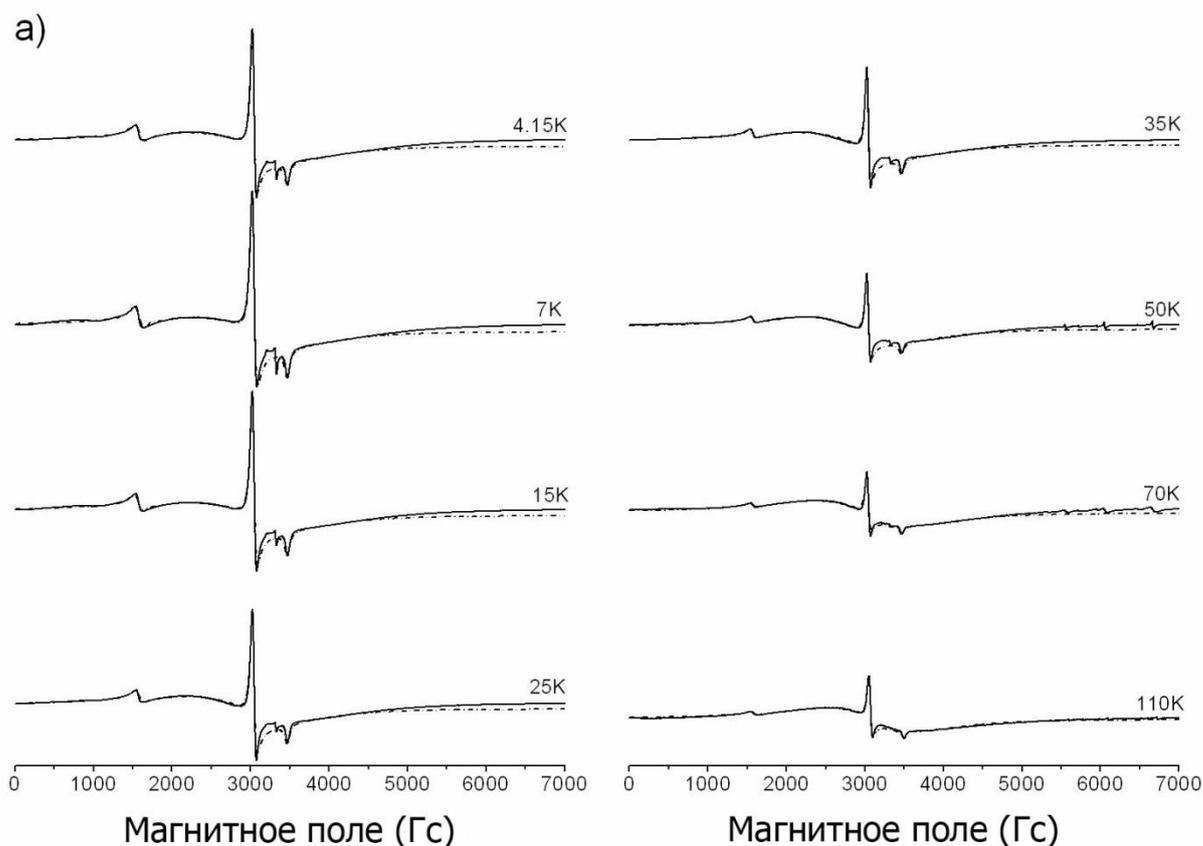


Рисунок 4.3 – Температурная зависимость спектров ЭПР соединения в интервале (4.15 - 110 К). Черной линией представлены экспериментальные спектры, пунктирной – результат моделирования.

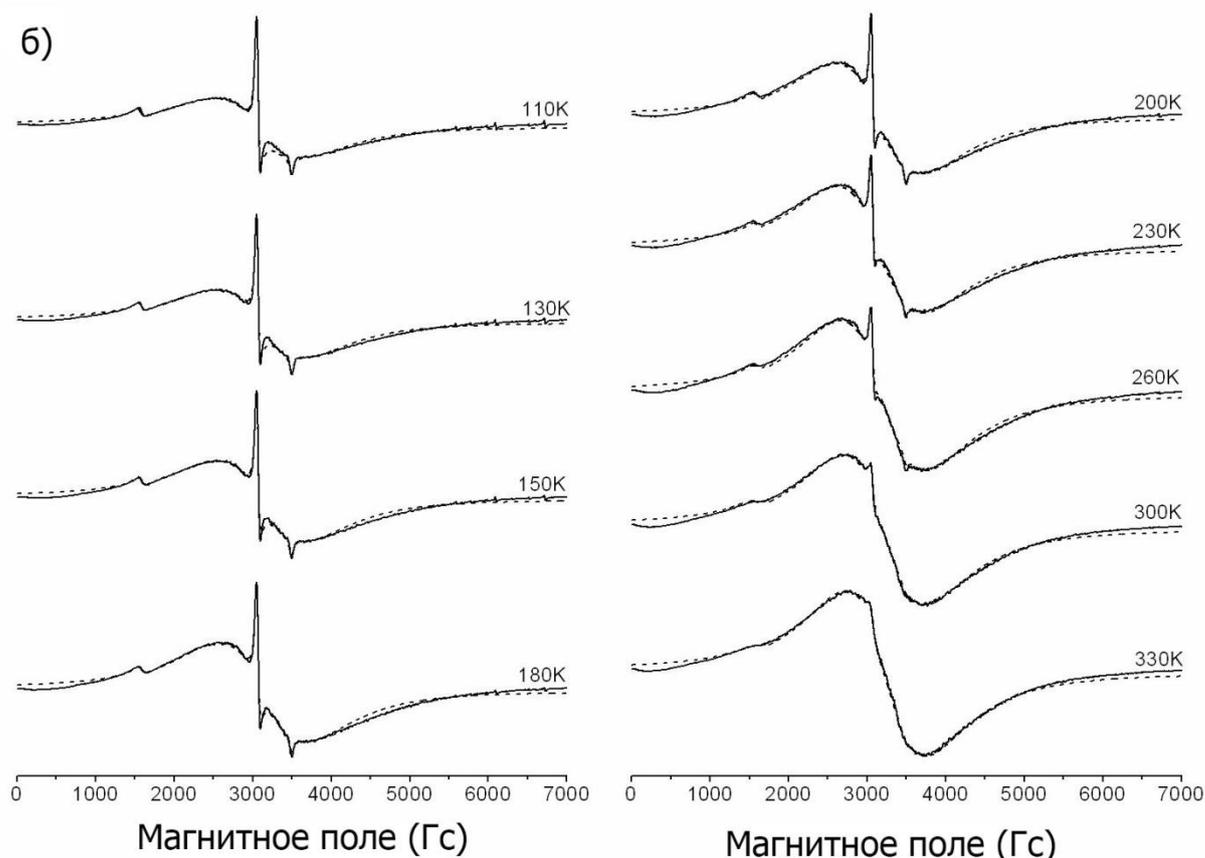


Рисунок 4.4 – Температурная зависимость спектров ЭПР соединения в интервале (110 до 330 К). Черной линией представлены экспериментальные спектры, пунктирной – результат моделирования. Спектры записаны при большем усилении ($\times 2$) по сравнению со спектрами на Рисунке 4.3.

Нагрев образца от 4.2 К до 330 К сопровождался уменьшением числа НС центров и переходом НС центров в ВС центры I-типа. Такая конверсия центров указывала на наличие в системе спинового перехода ($S = 1/2 \leftrightarrow 5/2$), сопровождающегося изменением основных термов с ${}^2T_{2g}$ на ${}^6A_{1g}$.

Температурная зависимость интегральной интенсивности линий спектра ЭПР (I) является одним из источников информации о спиновом переходе. Отметим, что значение параметра I , полученное двойным численным интегрированием спектра ЭПР, пропорционально статической магнитной восприимчивости. Магнитное поведение соединения, представленное в виде температурных зависимостей I и произведения $I \cdot T$, показано на Рисунке 4.5. Видно, что

зависимость I от T (Рисунок 4.5а) имеет сложное, трехступенчатое поведение: достигает максимума при 7 К, а затем спадает до 50 К в I-температурном (4.2 – 50 К) интервале, достигает максимума при 125 К, а затем уменьшается до 200 К во II-температурном (50 – 200 К) интервале и далее монотонно растет в III-температурном (200 – 330 К) интервале. Вариация произведения $I \cdot T$ с температурой показывает, что в системе наблюдается постепенный спиновый переход (Рисунок 4.5б), при этом обе зависимости (Рисунок 4.5) полностью обратимы по температуре.

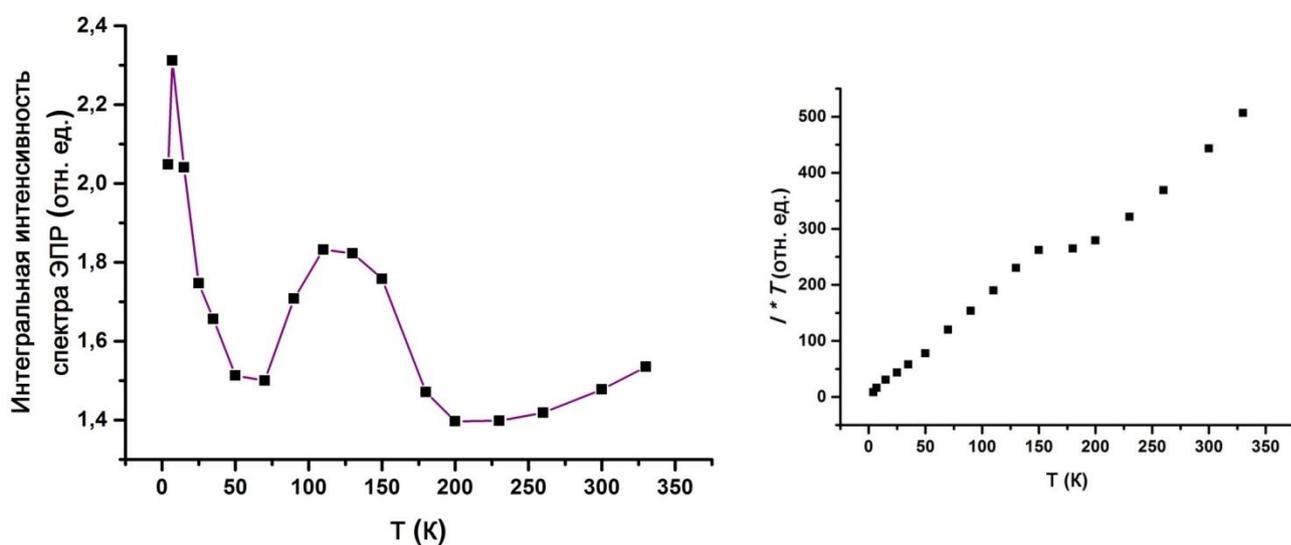


Рисунок 4.5 – Температурные зависимости интегральной интенсивности спектра ЭПР (I) (а) и произведения $I \cdot T$ от T (б).

Постараемся понять причину аномального поведения I от T в каждом температурном интервале. Для этой цели температурные зависимости интегральных интенсивностей линий ЭПР были рассчитаны для каждого типа магнитных центров отдельно. Экспериментальные спектры были симулированы с использованием стандартного программного пакета EasySpin в среде MatLab. Пример моделирования спектра ЭПР при 110 К представлен на Рисунке 4.6. Параметрами подгонки спектров являлись значения компонент g - и D - тензоров, форма линии и ширины индивидуальных линий ЭПР (ΔH). Результаты моделирования спектров представлены на Рисунках 4.3 и 4.4 пунктирными

линиями. Видно, что наблюдается достаточно хорошее согласие теоретических спектров с экспериментальными.

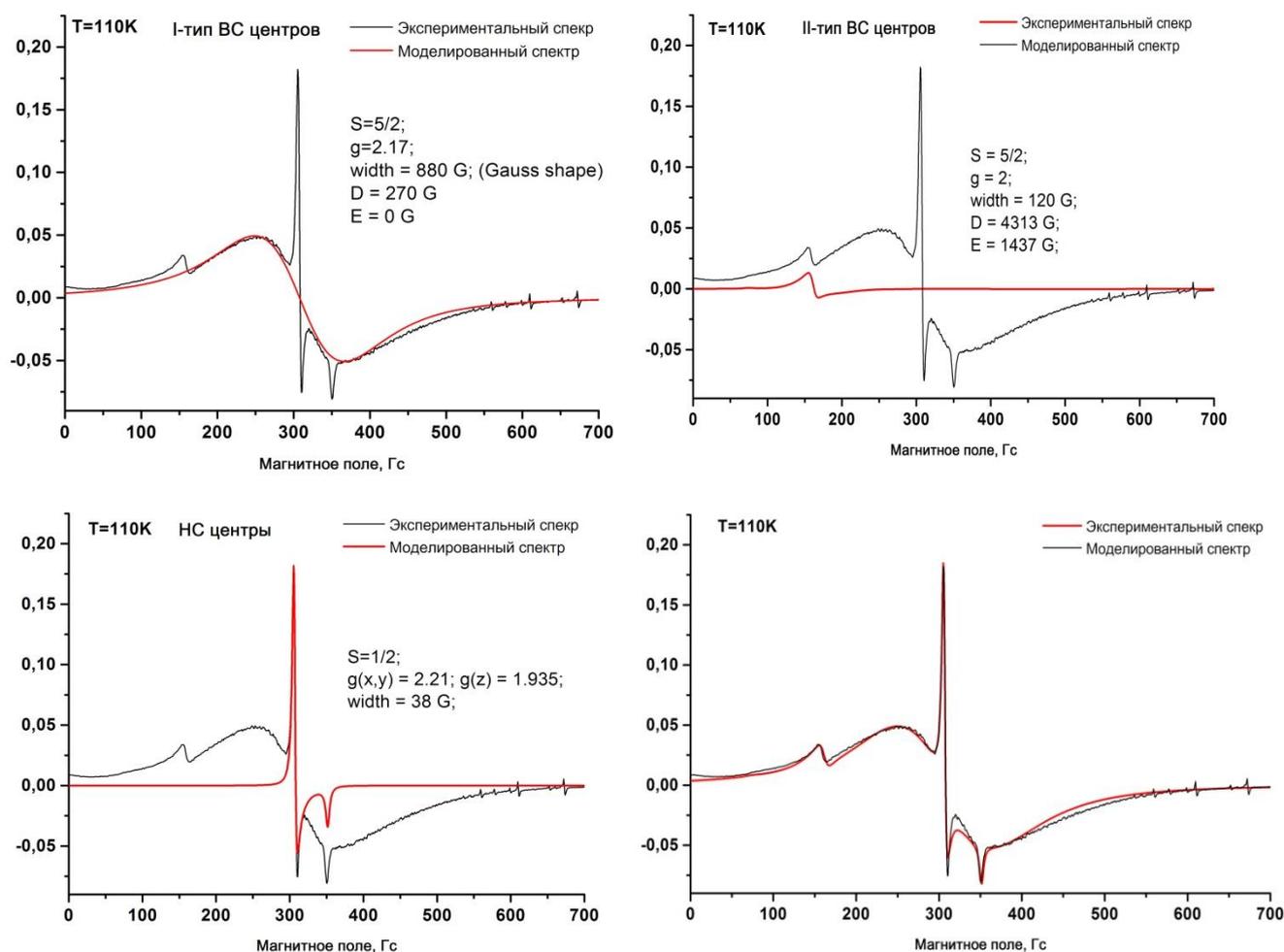


Рисунок 4.6 – Результат моделирования ЭПР спектра при $T = 110\text{ K}$, с использованием программы EasySpin.

В качестве первого шага оценим величину параметра D тонкой структуры для широкого сигнала, принадлежащего ВС центрам I-типа. Теория расчета компонент D -тензора для d^5 – ионов в тетраэдрическом окружении была разработана в работе [221], где отмечался существенный вклад возбужденных квартетных состояний, примешивающихся к основному секстетному состоянию за счет спин-орбитального взаимодействия (СОВ) [221]. Аналогично этой теории В.И. Муравьев разработал теоретический подход для расчета параметра D ионов Fe(III) с октаэдрическим координационным узлом. Он оценил величину параметра D [222] на примере

аналогичных ВС комплексов Fe(III) и показал, что параметр D должен находиться в интервале от 0.01 см^{-1} до 0.045 см^{-1} (величина COB для иона Fe(III) бралась равной $\zeta_{\text{Fe}} = 397 \text{ см}^{-1}$). Значения параметров D , полученные Муравьевым, хорошо согласуются с данными ЭПР ($g = 2.1$, $|D| = 0.043 \text{ см}^{-1}$) для ВС комплекса Fe(III) с основанием Шиффа, обладающего жидкокристаллическими свойствами [158]. Поэтому моделируя спектры ВС центров Fe(III) I-типа, мы использовали величины параметра D тонкой структуры, принадлежащие интервалу ($0.01 - 0.045 \text{ см}^{-1}$). Наилучшее согласие экспериментальных спектров с теоретическими наблюдалось для параметра $D = 0.04 \text{ см}^{-1}$.

Проанализируем теперь спектры ЭПР для каждого типа магнитных центров отдельно. На Рисунках 4.8 - 4.10 представлены рассчитанные температурные зависимости интегральных интенсивностей линий ЭПР (I_i), g -факторов, ширины линий (ΔH) и параметра тонкой структуры (D) для НС и двух типов ВС центров, соответственно. Видно, что интегральная интенсивность линий ЭПР (I_i) для всех трех типов магнитных центров Fe(III) демонстрирует наличие максимума при $T_N = 7 \text{ К}$ (Рисунок 4.8 а, Рисунок 4.9 а, Рисунок 4.10 а) в первом температурном интервале ($4.2 - 50 \text{ К}$). Появление максимума на кривых свидетельствует о том, что как НС, так и ВС центры железа связаны антиферромагнитным обменным взаимодействием. Этот факт подтверждают результаты Мёссбауэровской спектроскопии, представленные в параграфе 4.4. Заметим, что аналогичное поведение было зафиксировано для подобного комплекса Fe(III) с основанием Шиффа [148], где появление максимума при $T = 7 \text{ К}$ было обусловлено межмолекулярными взаимодействиями между центрами Fe(III) и осуществлялось через противоион и молекулу воды. Таким образом, мы можем полагать, что в нашем комплексе НС – НС, ВС – НС и ВС – ВС центры связаны друг с другом соединительными мостиками, в качестве которых выступают противоион Cl^- и молекула H_2O . Рентгеноструктурные данные, полученные для аналогичного соединения Fe(III)(Saen)₂Cl·H₂O [223] без дендронного окружения, подтверждают данный вывод (Рисунок 4.7).

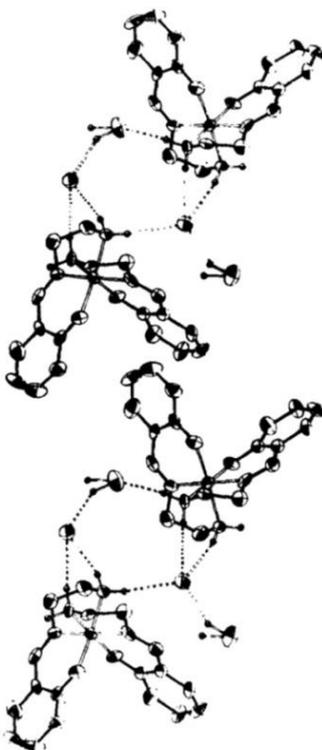


Рисунок 4.7 – Рентгеноструктурные данные для соединения $\text{Fe}(\text{Saen})_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$.
Заимствовано из [223].

Анализ сигнала ЭПР, принадлежащего НС центрам, показывает, что значения g_x , g_y и g_z не зависят от температуры (Рисунок 4.8 б), а ширина индивидуальных линий остается практически неизменной в I-ом и II-ом температурных интервалах и начинает расти после 200 К (Рисунок 4.8б).

Используя найденные значения g -факторов, было определено основное электронное состояние для НС центров в комплексе Fe(III). Анализ g -факторов проводился в рамках одноэлектронного приближения для нижнего орбитального триплета согласно подходам, описанным в работах [144, 146, 148]. Данный теоретический подход был детально рассмотрен в первой главе диссертации, поэтому перейдем к анализу полученных результатов. Рассчитанные значения g -факторов, коэффициентов A , B , и C волновых функций основного Крамерсова дублета, фактора орбитального сокращения (k), аксиальной (Δ) и ромбической (V) компонент кристаллического поля и разницы энергий от основного до двух

возбужденных (ΔE_{12} , ΔE_{13}) Крамерсовых дублетов (в единицах спин-орбитальной константы ζ), представлены в Таблице 1.

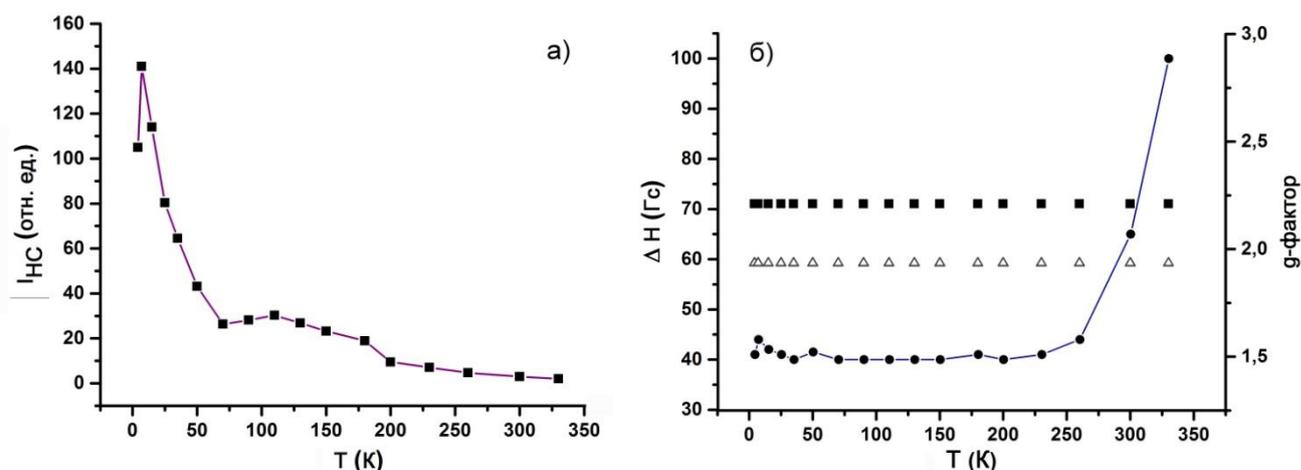


Рисунок 4.8 – Температурные зависимости интегральной интенсивности (а), g-факторов (\blacksquare – g_x , g_y ; Δ - g_z) и ширины линий (\bullet) (б) НС центров Fe(III).

Таблица 1. Рассчитанные параметры для НС центров Fe(III)

НС центры Fe(III)	g_x	g_y	g_z	A	B	C	k	Δ/ζ	V/ζ	$\Delta E_{12}/\zeta$	$\Delta E_{13}/\zeta$
	-2.21	-2.21	1.935	0.0971	0.9936	0	0.867	2.556	0.00	7.307	8.238

Как видно из Таблицы 1, наибольшим по величине является коэффициент B , который показывает, что неспаренный электрон локализован на d_{xy} орбитали, и основным состоянием для НС центров Fe(III) является $(d_{xz}, d_{yz})^4 (d_{xy})^1$ состояние.

Из температурной зависимости I от T для ВС центров II-типа видно, что число этих центров монотонно уменьшается выше 7 К (Рисунок 4.9 а). Этот факт говорит о том, что ВС центры II-типа не принимают участия в спиновом переходе. Величина g-фактора этих центров равна 2 и не зависит от температуры, а индивидуальная ширина линии незначительно растет с ростом температуры (Рисунок 4.9 б). Моделирование спектров ЭПР показывает, что параметры тонкой

структуры $D = 4313 \text{ Гс} = 0.402 \text{ см}^{-1}$ и $E = 1437 \text{ Гс} = 0.134 \text{ см}^{-1}$ наилучшим образом описывают экспериментальные спектры.

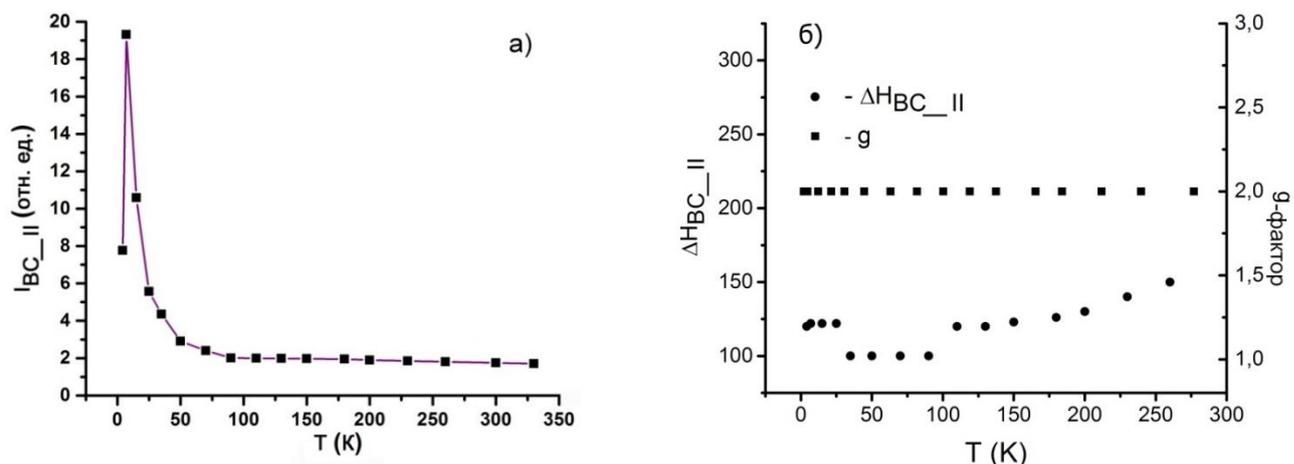


Рисунок 4.9 – Температурные зависимости интегральной интенсивности (а), g -фактора (■) и ширины линии (ΔH - ●) (б) ВС центров II-типа.

Наиболее интересные особенности демонстрируют ВС центры Fe(III) I-типа (октаэдрические центры со слабоискаженным окружением). Их температурная зависимость I_{VC_I} повторяет особенности поведения $I(T)$ для всего спектра ЭПР (Рисунок 4.10 а). Температурные зависимости индивидуальной ширины линии (ΔH), параметра D и g -фактора ВС центров I-типа представлены на Рисунках 4.10 б, в и г, соответственно.

Чтобы понять наблюдаемые особенности поведения и определить температурный интервал, где происходит спиновый переход $HC \leftrightarrow VC$, мы рассчитали изменение числа ВС центров I-типа (n_{VC}) относительно числа HC (n_{HC}) центров с ростом температуры. Как видно из Рисунка 4.11, это отношение n_{VC}/n_{HC} начинает резко возрастать от 150 К до 330 К и такое поведение кривой свидетельствует о постепенном спиновом переходе в системе. Спиновый переход сопровождается изменением термодинамических параметров системы: энтальпии (ΔH) и энтропии (ΔS), которые можно оценить, используя выражение:

$$\ln K = \ln(n_{VC}/n_{HC}) = -\Delta H/RT + \Delta S/R \quad (4.4)$$

где K – константа равновесия, R – газовая постоянная. Термодинамические параметры были рассчитаны по наклону прямой линии построенной в координатах $\ln K$ от $1/T$ (Рисунок 4.11 б) и составили: $\Delta H = 3.46$ кДж/моль, $\Delta S = 58.8$ Дж·К⁻¹/моль. Найденные значения хорошо согласуются с термодинамическими параметрами, известными для других спин-кроссовер комплексов Fe(III) [224, 225].

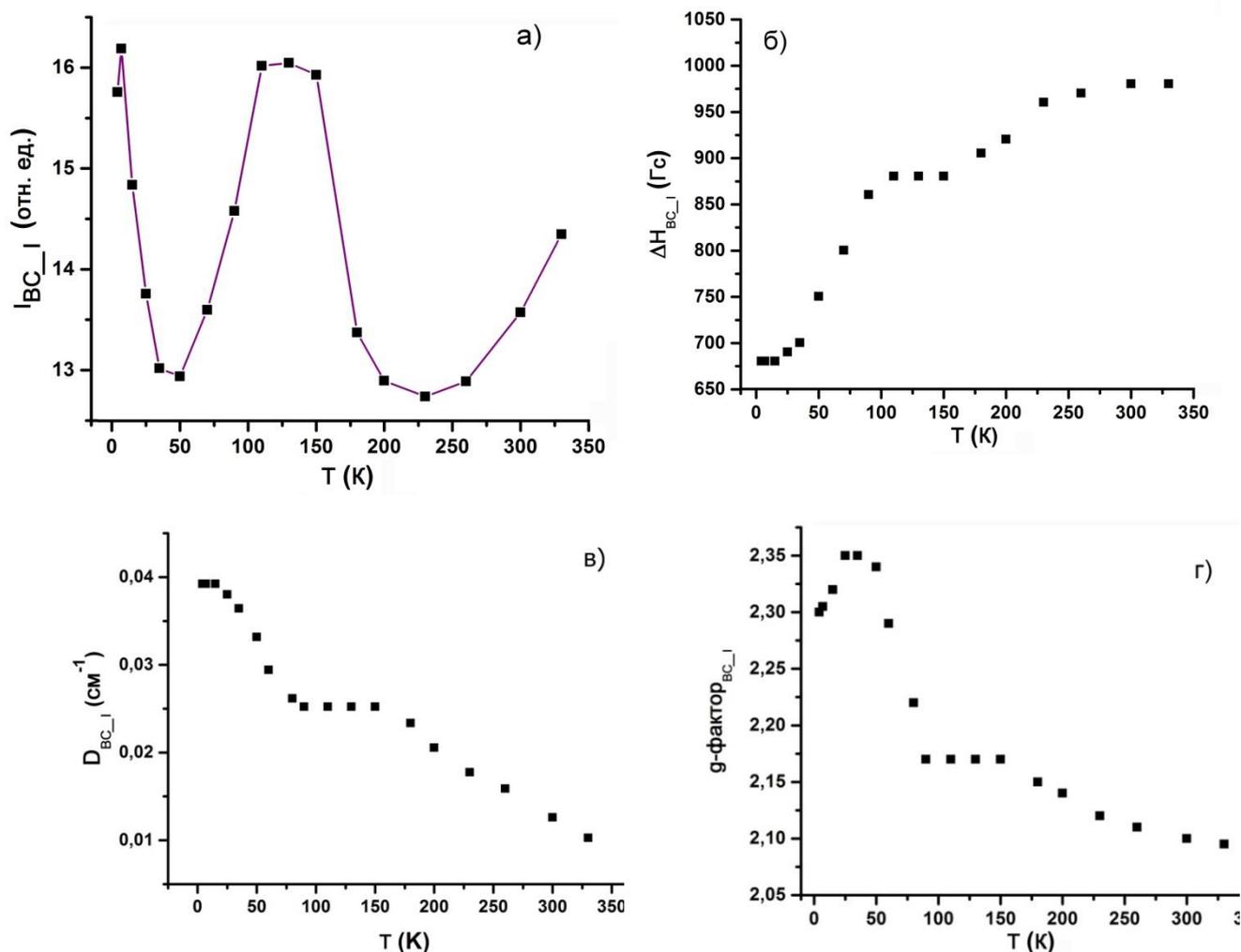


Рисунок 4.10 – Температурные зависимости интегральной интенсивности (а), ширины линии (ΔH) (б), параметра (D) (в) и g-фактора (г) ВС центров Fe(III) I-типа.

Отметим, что величина энтропии более чем в 6 раз превосходит значение энтропии, обязанной чисто магнитному вкладу в процессе ${}^6A_{1g} \leftrightarrow {}^2T_{2g}$ перехода ($R \ln 3 = 9.1$ Дж·К⁻¹/моль). Этот факт говорит о том, что колебания решетки комплекса играют важную роль в спиновом переходе [226]. На основании

вышеизложенного можно заключить, что наиболее резкое изменение профиля спинового перехода происходит в третьем (200 - 330 К) температурном интервале. Этот результат прекрасно согласуется с данными мёссбауэровской спектроскопии (Рисунок 4.13), которые будут представлены ниже.

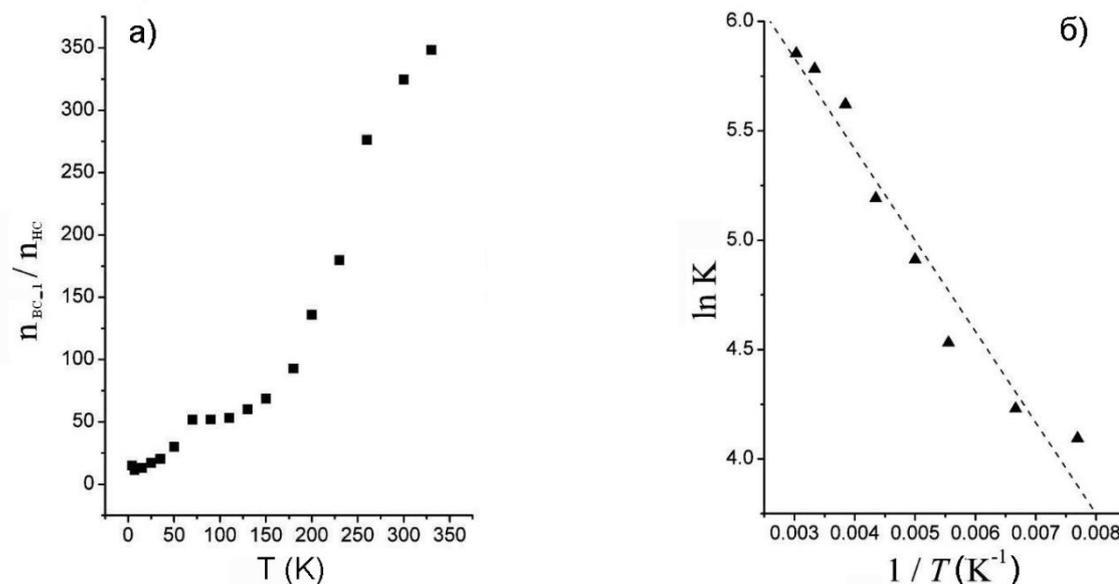


Рисунок 4.11 – а) Температурная зависимость отношения числа ВС центров I-типа к NC центрам; б) Температурная зависимость $\ln K$ от T^{-1} .

Резюмируя вышеизложенное, можно сделать вывод, что антиферромагнитные обменные взаимодействия доминируют в первом (4.2 – 50 К) температурном интервале, в то время как спин-кроссовер переход наблюдается в третьем (200 - 330 К) температурном интервале. Возникает вопрос: какое физическое явление обуславливает аномальное поведение температурной зависимости интегральной интенсивности линий ЭПР во втором (50 – 200 К) температурном интервале (Рисунок 4.5 а, Рисунок 4.10 а)? Мы полагаем, что эта аномалия обусловлена магнитоэлектрическим эффектом. Такой вывод нам позволяют сделать результаты, полученные для жидкокристаллического комплекса Fe(III) с основанием Шиффа [158], где наблюдалось аналогичное аномальное поведение интегральной интенсивности линий ЭПР. В работе показано [158], что интегральная интенсивность линий ЭПР в ферроэлектрической мезофазе увеличивается (по

сравнению с законом Кюри-Вейсса) и имеет аномальное поведение в той же самой температурной области, что и диэлектрическая проницаемость. Наблюдаемая аномалия возникает благодаря действию внутреннего электрического поля (существующего в мезофазе) на магнитные свойства комплекса посредством магнитоэлектрического эффекта [158].

Дополнительным аргументом в пользу существования внутреннего электрического поля в нашем соединении является температурное поведение величин g -фактора и параметра тонкой структуры D для ВС центров I-типа. Известно [227], что действие электрического поля приводит к сдвигу g -фактора и параметра тонкой структуры D . Из температурной зависимости параметра D (Рисунок 4.10 в) видно, что при переходе системы из ВС в НС состояние с понижением температуры параметр D монотонно растет. Такое изменение параметра D свидетельствует об изменении электрической поляризации центров Fe(III). Аналогичное поведение наблюдается и для g -фактора ВС центров I-типа (Рисунок 4.10 г), при этом его величина существенно превышает чисто спиновое значение (2.0023). Таким образом, поведение магниторезонансных параметров однозначно указывает, что в ходе спинового перехода одновременно с изменением спинового состояния центров Fe(III) происходит изменение и электрической поляризации этих центров.

Теоретически это новое явление было предсказано Берсукером [159] в 2012 году и названо им «магнито-ферроэлектрический кроссовер». Автор объяснил природу наблюдаемого явления с помощью вибронных взаимодействий между основным и возбужденными состояниями противоположной четности, а именно, за счет кооперативного псевдо-эффекта Яна-Теллера, который может привести к спонтанным смещениям, формирующим локальные дипольные моменты; а их кооперативные взаимодействия реализуются в ферроэлектрическом фазовом переходе типа порядок-беспорядок. Эта теория ферроэлектричества хорошо объясняет природу перовскитовых мультиферроиков и формулирует необходимые условия для одновременного сосуществования ферроэлектрических и магнитных свойств. Согласно теории Берсукера, НС и ВС ионы Fe(III) (d^5) удовлетворяют всем

необходимым условиям потенциальных мультиферроиков. Таким образом, изменение спинового состояния для конфигурации d^5 может также приводить к изменению ферроэлектрического состояния, а спин-кроссовер переход будет являться одновременно магнито-ферроэлектрическим кроссовером.

На основании полученных результатов мы полагаем, что исследуемый нами дендримерный комплекс Fe(III) является первым примером системы, где удалось зарегистрировать новое физическое явление - «магнито-ферроэлектрический кроссовер». Кроме того, дендронизация центрального магнитного блока позволила получить новый многофункциональный материал, где впервые вместе сосуществуют: магнитный порядок (4.2 – 50 K), магнитоэлектрический эффект (50 – 200 K) и магнито-ферроэлектрический кроссовер (200 – 330 K).

4.4 Мёссбауэровские исследования

Мёссбауэровские спектры соединения были сняты в лаборатории ядерной физики кафедры физики твердого тела КФУ А.В. Пятаевым и представлены на Рисунке 4.12. Мёссбауэровский спектр при 342 K состоит из двух дублетов. Один дублет с изомерным сдвигом $\delta_{\text{Fe}} = 0.2$ мм/с и квадрупольным расщеплением $Q_S = 0.34$ мм/с принадлежит ВС центрам Fe(III) (70.6%), а второй с $\delta_{\text{Fe}} = 0.31$ мм/с и $Q_S = 0.95$ мм/с соответствует НС центрам Fe(III) (29.4%). Величины квадрупольных расщеплений, изомерных сдвигов, и относительные площади под спектрами НС и ВС центров были рассчитаны при различных температурах ($T = 302$ K, ВС центры: $\delta_{\text{Fe}} = 0.22$ мм/с и $Q_S = 0.29$ мм/с (38.3%), НС центры: $\delta_{\text{Fe}} = 0.37$ мм/с и $Q_S = 0.8$ мм/с (61.7%); $T = 80$ K, ВС центры: $\delta_{\text{Fe}} = 0.33$ мм/с и $Q_S = 0.33$ мм/с (12.5%), НС центры: $\delta_{\text{Fe}} = 0.47$ мм/с и $Q_S = 0.81$ мм/с (87.5%)).

Рисунок 4.13 а демонстрирует температурные зависимости относительных площадей для НС и ВС фракций, поведение которых свидетельствует о постепенном спиновом переходе. Температура спинового перехода $T_{1/2}$, при которой 50% центров находятся как в ВС, так и в НС состоянии (Рисунок 4.13) равна $T_{1/2} = 312 \pm 2$ K для нашего соединения. Изменение доли ВС фракции

относительно НС фракции (S_{BC}/S_{HC}) с ростом T показано на Рисунке 4.13б. Видно, что отношение (S_{BC}/S_{HC}) начинает резко возрастать после 160 К и поведение кривой хорошо согласуется с данными ЭПР (Рисунок 4.11а).

Мёссбауэровский спектр, измеренный при 5 К детектирует два неэквивалентных типа ВС центров ^{57}Fe (Рисунок 4.12). Эти два типа ВС центров дают два Зеемановских секстета, характеризуемых следующими параметрами: $\delta_{\text{Fe}} = 0.42$ мм/с, $Q_{\text{S}}^{\text{BC}} \sim 0$ мм/с, $H_{\text{hf}} = 450$ кЭ и $\delta_{\text{Fe}} = 0.59$ мм/с, $Q_{\text{S}}^{\text{BC}} = -0.29$ мм/с, $H_{\text{hf}} = 383$ кЭ. НС центры Fe(III) демонстрируют плохо-разрешенную магнитную сверхтонкую структуру в центральной части спектра с параметрами: $\delta_{\text{Fe}} \sim 0.5$ мм/с, $Q_{\text{S}}^{\text{HC}} \sim 0.8$ мм/с и $H_{\text{hf}} \sim 30$ кЭ. Появление сверхтонкой структуры в спектре указывает на существование магнитного упорядочения в системе и подтверждает данные ЭПР.

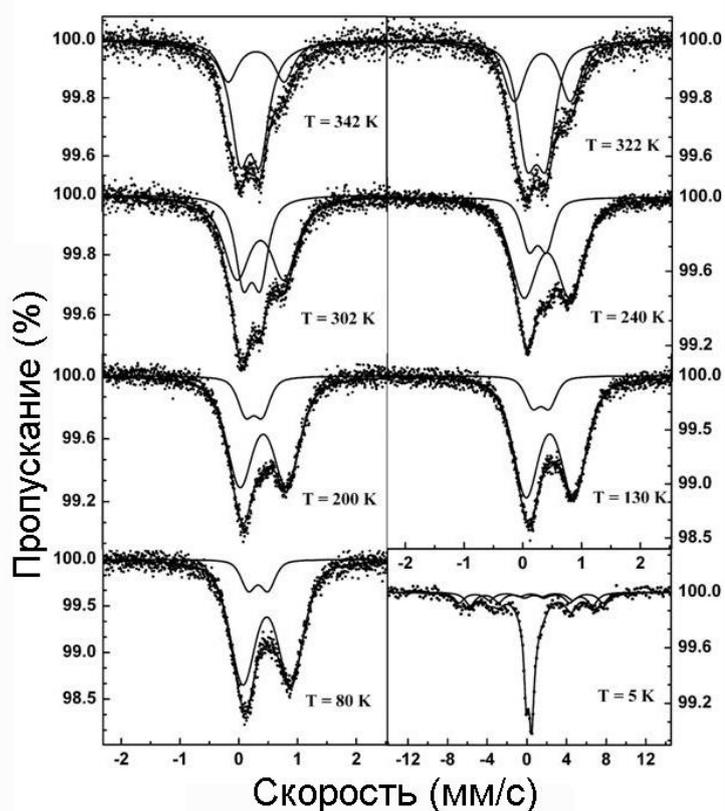


Рисунок 4.12 – Мёссбауэровские спектры пропускания соединения при различных температурах.

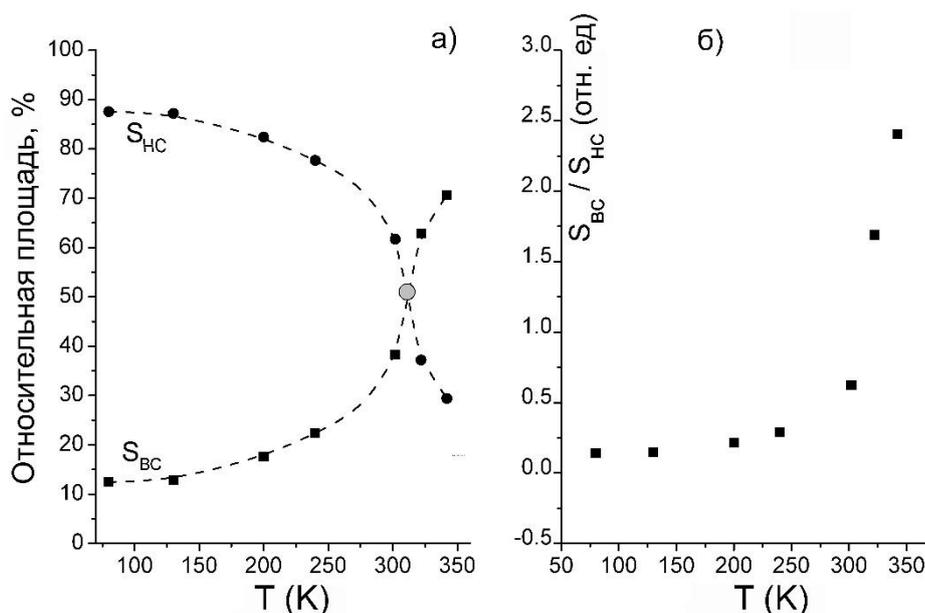


Рисунок 4.13 – а) Температурная зависимость относительных площадей ВС (S_{BC}) и HC (S_{HC}) фракций; б) Температурная зависимость отношения S_{BC}/S_{HC} .

4.5 Квантово-химические (DFT) расчёты

ЭПР-исследования не могут дать однозначной информации о структуре координационной сферы иона Fe(III). Если лиганд достаточно гибкий (как в нашем случае), то комплекс может иметь различные способы координации лигандов. Поэтому сотрудницей КНИТУ д.х.н. Зуевой Е.М. были проведены для нас квантово-химические расчёты. На основе сопоставления величин g -факторов, найденных методом ЭПР, с рассчитанными значениями, полученными методом функционала плотности (DFT), была предложена структура координационного полиэдра для HC-комплекса. Расчёты проводились без учета дендронных заместителей. Для HC состояния комплексов Fe(III) были установлены три возможные координационные модели (Рисунок 4.14). В двух из этих моделей, атомы фенольных кислородов находились в *транс*-позициях по отношению друг к другу (формируя O-Fe-O ось), а атомы азотов формировали либо N-Fe-N и N(H)-Fe-N(H) оси (модель 1), либо две N-Fe-N(H) оси (модель 2). Третий изомер

содержал N-Fe-N ось и две O-Fe-N(H) оси (модель 3). Необходимо заметить, что в первых двух координационных моделях лигандный фрагмент был согнут, в то время как в последней модели лиганд был плоским. Расчётные значения g -тензоров были [2.175, 2.073, 2.016], [2.159, 2.059, 2.022] и [2.110, 2.101, 2.031] для моделей 1, 2 и 3, соответственно. Ясно, что единственной моделью, согласующейся с данными ЭПР-спектроскопии, является модель 3. Кроме того, согласно теоретическим расчетам, модель 3 также является энергетически более выгодной (модели 1 и 2 по энергии выше на 28.8 и 23.0 кДж·моль⁻¹, соответственно). Расчет показывает, что энергии для целого комплекса с дендронным окружением следуют той же тенденции.

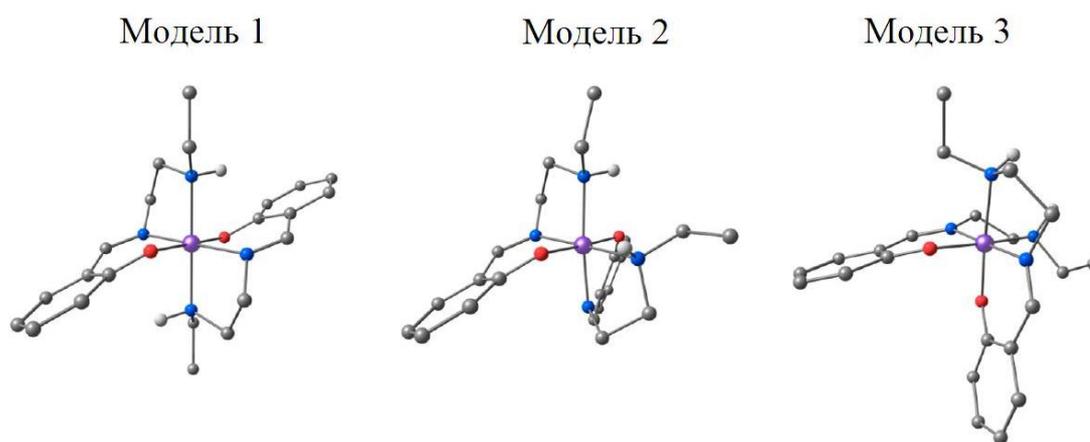


Рисунок 4.14 – Координационные модели комплекса.

Необходимо отметить, что модель 3 (Рисунок 4.14) позволяет образование димерных молекул, где ионы железа связаны слабым внутримолекулярным обменным взаимодействием (посредством образования водородной связи между NRH фрагментами соседних комплексов, молекулы воды и противоионов Cl⁻). Такие антиферромагнитные обменные взаимодействия, согласно данным ЭПР-спектроскопии, наблюдаются в первом (4.2 – 50 К) температурном интервале. Примеры образования димеров для аналогичных комплексов Fe(III) с лигандами HsalEen без дендронного окружения уже известны в литературе [223, 228].

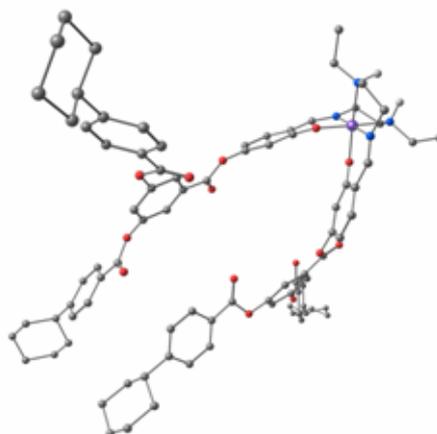


Рисунок 4.15 – Координационная модель комплекса Fe(III) с дендронным окружением.

4.6 Выводы

Данная глава диссертации посвящена исследованию магнитного поведения первого СК дендритного комплекса железа(III), $[\text{Fe}(\text{L})_2]^+\text{Cl}^-\cdot\text{H}_2\text{O}$, с основанием Шиффа (лигандом HsalEen) методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и мёссбауэровской спектроскопии. ЭПР-исследование показало, что комплекс содержит три типа магнитных центров Fe(III): один НС-центр ($S = 1/2$) и два ВС-центра ($S = 5/2$) с высокосимметричным ($D = 0.04 \text{ см}^{-1}$) (I-тип) и низкосимметричным ромбическим искажением ($D = 0.402 \text{ см}^{-1}$, $E = 0.134 \text{ см}^{-1}$) (II-тип). Температурное поведение интегральной интенсивности линий спектра ЭПР продемонстрировало, что дендримерный комплекс Fe(III) имеет различное поведение в трех температурных интервалах: I (4.2 – 50 К), II (50 – 200 К) и III (200 – 330 К). В первом (4.2 – 50 К) интервале доминируют антиферромагнитные обменные взаимодействия между НС-НС, НС-ВС и ВС-ВС центрами. Появление магнитоэлектрического эффекта регистрируется во втором (50 – 200 К) интервале, в то время как спин-кроссовер переход между ВС центрами I-типа и НС наблюдается в третьем (200 – 330 К) температурном интервале. Исследование динамики изменения числа ВС центров I-типа относительно НС-центров показало, что в системе реализуется постепенный

спиновый переход. Анализ поведения магниторезонансных параметров ВС центров I-типа в ходе спинового перехода (монотонный рост значений g -фактора и параметра D - тонкой структуры, а также существенное увеличение величины g -фактора относительно чисто спинового значения) позволил сделать вывод, что в дендримерном комплексе Fe(III), вероятнее всего, наблюдается новое физическое явление - «магнито-ферроэлектрический кроссовер», заключающееся в том, что в ходе спинового перехода одновременно с изменением спинового состояния парамагнитных центров Fe(III) происходит изменение и электрической поляризации данных центров. Сосуществование в одном материале магнитного упорядочения, магнитоэлектрического эффекта и магнито-ферроэлектрического кроссовера удалось зарегистрировать впервые.

Таким образом, дендронизация магнитного спин-кроссовер блока оказалась полезной конструкторской стратегией, которая позволила, вероятнее всего, обнаружить новое физическое явление и получить новый полифункциональный материал, обладающий совокупностью термоуправляемых физических свойств.

ГЛАВА 5. ОПТИЧЕСКИЕ И ФОТОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ДЕНДРИМЕРНОГО НАНОКОМПОЗИТА С НАНОЧАСТИЦАМИ ГАММА-ОКСИДА ЖЕЛЕЗА

5.1 Введение

Гамма-оксид железа ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) или маггемит широко используется в качестве базового материала для носителей магнитной записи. Переход к наноразмерным структурам существенно изменяет физические свойства материала и позволяет повысить плотность записи информации в $10^3 - 10^4$ раз. Наночастицы (НЧ) маггемита нашли широкое применение в биомедицине: для разделения клеток, адресной доставки лекарств в терапии рака, магнитной гипертермии, в качестве контрастных агентов в МРТ. Кроме того, НЧ маггемита, инкапсулированные в дендример, биосовместимы и не токсичны для человека [229, 230]. Другим многообещающим применением НЧ является область спинтроники, где предполагается, что $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ НЧ могут быть использованы в качестве магнитного туннельного барьера в спин-фильтрующих устройствах, работающих при комнатной температуре [231, 232]. Известно, что маггемит в объемном состоянии является ферримагнетиком, магнитная структура которого состоит из двух некомпенсированных подрешеток, связанных антипараллельно. Структура $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ может быть аппроксимирована кубической элементарной ячейкой с составом $(\text{Fe}^{3+})_8[\text{Fe}^{3+}_{5/6} \square_{1/6}]_{16} \text{O}_{32}$, где $()$ и $[\]$ скобки представляют тетраэдрические и октаэдрические позиции, а \square соответствуют вакансиям. Помимо магнитных свойств маггемит обладает также и полупроводниковыми свойствами. Особенно перспективно применение оксида железа для получения водорода из воды под действием солнечной радиации, либо путем прямого фотокатализа или посредством фотоэлектрохимии [120]. В объемном состоянии $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ имеет ширину запрещенной зоны ~ 2.2 эВ [121], что означает, что большая часть солнечного спектра может быть им поглощена. Переход к наноразмерным структурам должен приводить к заметному увеличению ширины запрещенной

зоны и увеличению общей энергии оптических переходов (эффект «синего» сдвига частоты излучения с уменьшением размера НЧ) [125]. В связи с этим особое внимание уделяется исследованию действия света на магнитные свойства полупроводниковых $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ НЧ. Как известно, частицы становятся однодоменными, когда их размер достигает некоторого критического значения. Для НЧ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ этот размер составляет ~ 10 нм [181]. Использование свободных НЧ оксида железа столь малого размера затруднено из-за их склонности к агрегации [126]. Поэтому в нашем случае НЧ гамма-оксида железа были стабилизированы в полостях макромолекулярной диамагнитной матрицы – поли(пропилен иминовом) дендримере (ППИ) второй генерации.

Магнитное поведение НЧ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, сформированных в полостях поли(пропилен иминного) (ППИ) дендримера второй генерации, было исследовано ранее методом ЭПР [127]. Показано, что средний диаметр наночастиц ~ 2.5 нм, НЧ демонстрировали термоиндуцированный переход из суперпарамагнитного в ферромагнитное состояние, обладали одноосной магнитной анизотропией ($h_a = -1375$ Гс), завышенным значением константы анизотропии по сравнению с объемным материалом и магнитным моментом $\sim 343 \mu_B$ (Рисунок 5.1).

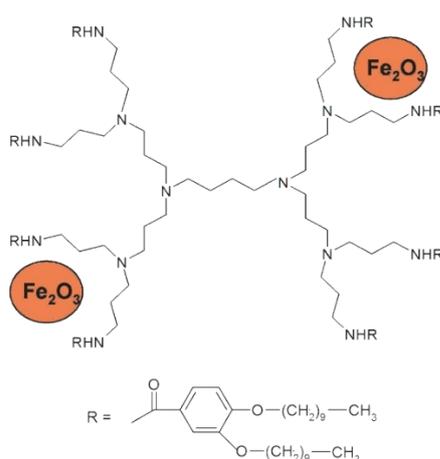


Рисунок 5.1 – Модель локализации НЧ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в структуре ППИ-дендримера второй генерации.

В данной главе диссертации представлены результаты исследования оптических свойств магнитных/полупроводниковых НЧ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, созданных в ППИ-дендримере второй генерации, а также влияние импульсного лазерного облучения на суперпарамагнитное поведение этих НЧ [А3, А4].

5.2 Изучение оптических свойств и идентификация полос поглощения

Оптический спектр поглощения дендримерного нанокompозита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ НЧ/дендример) в растворе дихлорметана при комнатной температуре состоит из двух интенсивных линий с максимумами на длинах волн $\lambda_1 = 254$ нм и $\lambda_2 = 287$ нм и протяженного хвоста до 500 нм (Рисунок 5.2).

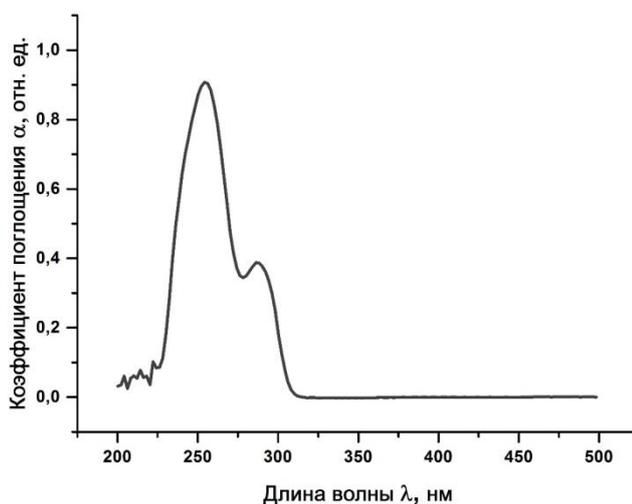


Рисунок 5.2 – УФ-спектр поглощения для $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ НЧ/дендример в растворе дихлорметана в координатах α от λ . Концентрация вещества составляла 0.05 г/л. Скорость снятия спектров - 0.2 нм/мин.

После вычитания протяженного хвоста, спектр был проанализирован в модели двух линий гауссовой формы с ширинами 27.7 и 16.5 нм, соответственно (Рисунок 5.3).

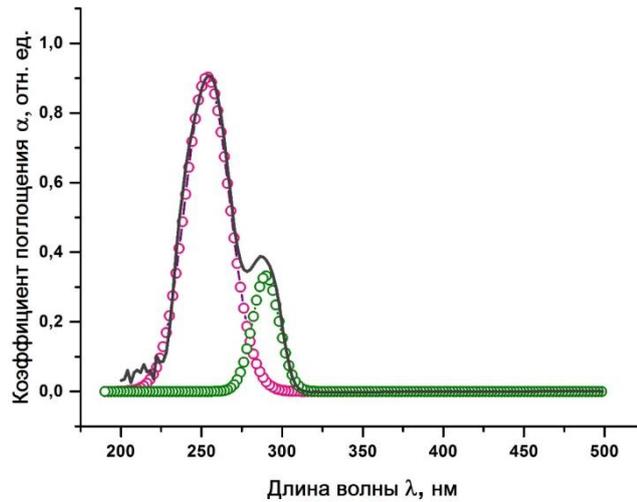


Рисунок 5.3 – Экспериментальный УФ-спектр поглощения (сплошная линия черного цвета) и две линии Гауссового форм-фактора на длине волны 254 нм (красная) и 287 нм (зеленая).

В общем виде взаимосвязь между шириной запрещенной зоны полупроводника (E_g), коэффициентом поглощения (α) и частотой излучения (ν) может быть выражена уравнением [233 – 235]:

$$\alpha = \sum_i \alpha_i = \sum_i \frac{A_i (h\nu - E_{g_i})^{m_i}}{h\nu}, \quad (5.1)$$

где h – постоянная Планка, а величины E_{g_i} и m_i , соответствуют энергии и природе индивидуального оптического перехода с коэффициентом поглощения α_i и постоянной A_i . Степенной показатель m_i зависит от природы перехода и может быть равен: 1/2, 3/2, 2 или 3 для прямых разрешенных, прямых запрещенных, непрямых разрешенных и непрямых запрещенных переходов, соответственно [236]. Согласно правилам отбора, переходы классифицируются как разрешенные и запрещенные. Разрешенными называются переходы между уровнями, когда матричный элемент дипольного перехода отличен от нуля, эти спектральные линии как правило, более интенсивные. Запрещенными называются переходы между уровнями, когда матричный элемент дипольного перехода равен нулю, такие переходы могут происходить за счет высших мультиплетов или наличия третьих сил и интенсивность их спектральных линий намного ниже.

Прямыми межзонными переходами называются переходы из зоны проводимости в валентную зону, происходящие без изменения квазиимпульса, то есть минимум зоны проводимости и максимум валентной зоны расположены в одной точке зоны Брюллена (Рисунок 5.4а) [237]. Непрямыми межзонными переходами (Рисунок 5.4б) являются оптические переходы, происходящие с большим изменением квазиимпульса [237]. Вероятность непрямых межзонных переходов на несколько порядков ниже вероятности прямых.

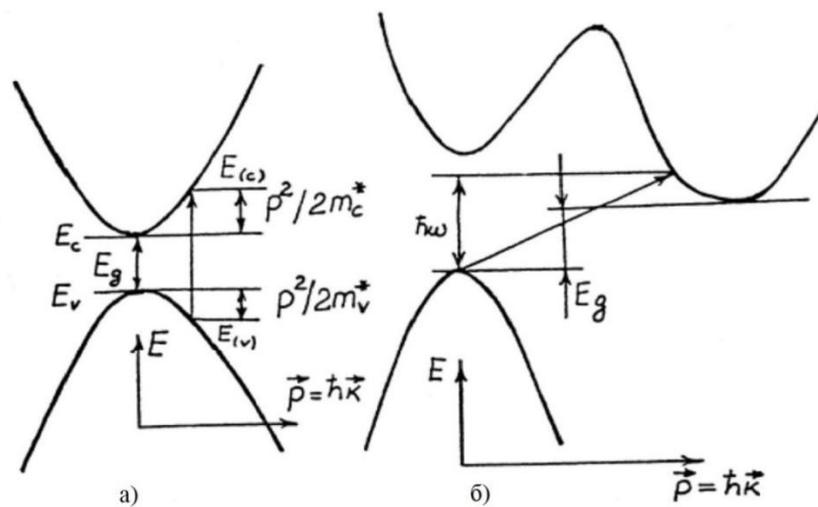


Рисунок 5.4 – Схема прямых (а) и непрямых (б) межзонных оптических переходов в полупроводнике (заимствовано из [237]).

Для полупроводниковой системы, имеющей только один переход, выражение (5.1) можно записать в виде:

$$\alpha = \frac{A_1}{h\nu} (h\nu - E_{g_1})^{m_1}, \quad (5.2)$$

Уравнение (5.2) можно переписать в следующей форме:

$$\ln \alpha = \ln A_1 - \ln h\nu + m_1 \ln(h\nu - E_{g_1}) \quad (5.3)$$

и

$$\frac{d(\ln \alpha)}{d(h\nu)} = -\frac{1}{h\nu} + \left(\frac{m_1}{h\nu - E_{g_1}} \right). \quad (5.4)$$

Последнее уравнение (5.4) показывает, что графическое представление зависимости $\ln \alpha$ от $h\nu$, дает возможность наблюдать дивергенцию при $h\nu = E_{g1}$ и отсюда определить величину E_{g1} . Если значение энергии E_{g1} известно, то по наклону прямой линии, построенной согласно уравнению (5.2) в координатах $\ln(\alpha \cdot h\nu)$ от $\ln(h\nu - E_{g1})$, можно определить значение коэффициента m_1 . Аналогичным образом для системы, содержащей несколько оптических переходов, строя зависимость $\ln \alpha$ от $h\nu$, можно зафиксировать последовательный ряд дивергенций для оптических переходов с энергиями E_{g2} , E_{g3} и E_{g4} и определить соответствующие им значения коэффициентов m_i .

Исходя из вышеизложенного, спектр поглощения был перестроен в координатах $\ln \alpha$ от $h\nu$ (Рисунок 5.5). Два резких скачка при $E_{g1} = 4.0$ эВ и $E_{g2} = 4.5$ эВ свидетельствуют о наличии в энергетическом спектре системы двух оптических переходов.

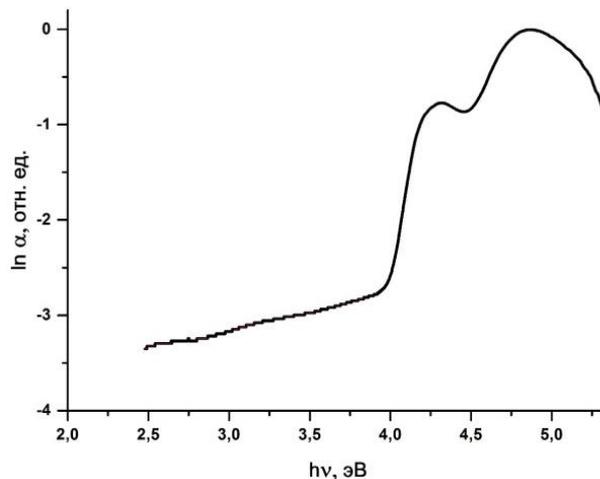


Рисунок 5.5 – Данные спектрофотометрии для НЧ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в координатах $\ln \alpha$ от $h\nu$.

По наклону линейных участков спектра (Рисунок 5.6, Рисунок 5.7) были вычислены значения коэффициентов $m_1 = 1.16$ и $m_2 = 0.53$ для каждого из оптических переходов, соответственно. Найденные значения коэффициентов m_i свидетельствуют о том, что первый переход ($E_{g1} = 4.0$ эВ, $m_1 = 1.16$) не связан с

переходом электронов в зону проводимости, в то время как второй регистрируемый переход ($E_{g2} = 4.5$ эВ, $m_2 = 0.53$) является прямым разрешенным переходом.

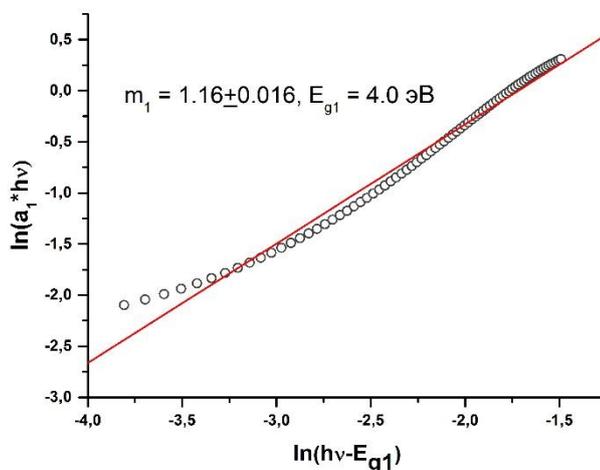


Рисунок 5.6 – Линейная аппроксимация $\ln(\alpha_i \cdot h\nu)$ от $\ln(h\nu - E_{gi})$ для первого перехода с энергией $E_{g1} = 4.0$ эВ.

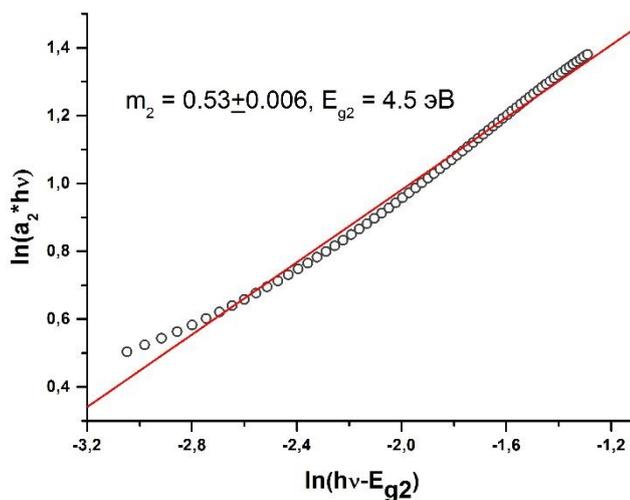


Рисунок 5.7 – Линейная аппроксимация $\ln(\alpha_i \cdot h\nu)$ от $\ln(h\nu - E_{gi})$ для второго перехода с энергией $E_{g2} = 4.5$ эВ.

Первый вывод подтверждается спектром поглощения, полученным для немодифицированного лиганда - «пустой» диамагнитной матрицы – поли (пропилен иминового) дендримера второй генерации (Рисунок 5.8). Видно, что в «пустой» ППИ-дендримерной матрице наблюдается поглощение на длинах

волн $\sim 270 - 290$ нм [238], а в ЖК лиганде – на длине волны 287 нм. Таким образом, можем заключить, что пик с меньшей энергией ($E_{g1} = 4.0$ эВ) соответствует электронным переходам в самой дендримерной матрице, а пик с большей энергией ($E_{g2} = 4.5$ эВ) обусловлен переходом электронов из валентной зоны в зону проводимости.

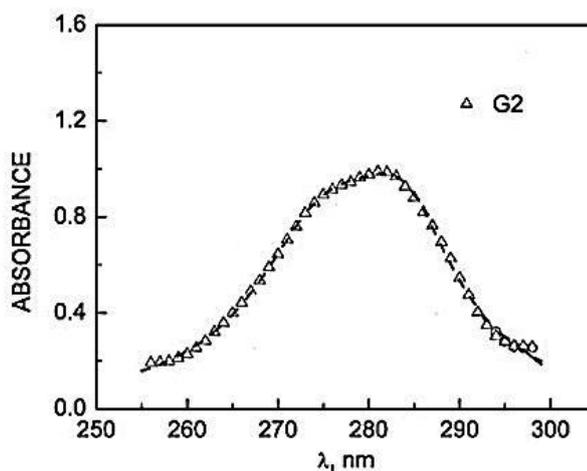


Рисунок 5.8 – Спектр поглощения поли (пропилен иминного) дендримера второй генерации. Заимствовано из [238].

Полученное значение ширины запрещенной зоны для исследуемых нами НЧ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($E_{g2} = 4.5$ эВ) смещается в сторону больших величин по сравнению с объемным материалом - маггемитом ($E_g = 2.2$ эВ) [107]. Такое поведение связано с квантовым размерным эффектом [239] и соответствует, так называемому, «синему» сдвигу. Аналогичное увеличение ширины запрещенной зоны наблюдалось ранее в литературе для НЧ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ большего размера. Так для НЧ маггемита среднего диаметра 7.8 нм, ширина запрещенной зоны составляла $E_g = 3.22$ эВ [107], а для НЧ с диаметром 4.2 нм равнялось $E_g = 3.51$ эВ [108].

«Синий» сдвиг может быть описан следующим выражением [107, 108]:

$$\Delta E_g = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_{\text{eff}} R^2}, \quad (5.5)$$

где m_{eff} - эффективная масса экситона, R – средний радиус НЧ, а ΔE_g – разница между запрещенной зоной для НЧ и объемного материала.

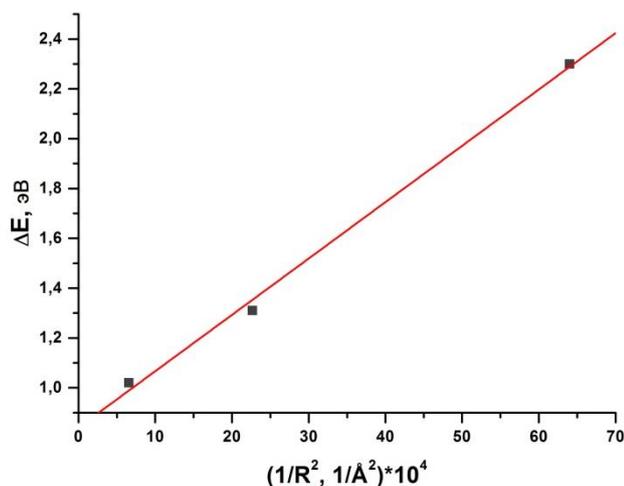


Рисунок 5.9 – Изменение ширины запрещенной зоны НЧ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с уменьшением радиуса НЧ.

Видно, что чем меньше радиус НЧ, тем больше величина «синего» сдвига (Рисунок 5.9). В качестве экспериментальных данных для подтверждения данной зависимости использовались значения, заимствованные из литературы [107, 108] и найденное в данной работе. Видно, что линейная зависимость для «синего» сдвига действительно наблюдается. По величине сдвига (5.5) была оценена эффективная масса экситона $m_{\text{eff}} = 0.105 m_0$, где m_0 – масса свободного электрона [240]. Найденное значение m_{eff} хорошо согласуется с известными литературными данными [241]. Значение $m_{\text{eff}} = 0.1 m_0$ является типичным для полупроводников типа Ge, Si и соединений типа $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$, $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$ (элементов III, V, II, VI групп периодической системы).

В результате изучения оптических свойств полупроводниковых НЧ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ можно сделать два главных вывода:

- Уменьшение среднего диаметра НЧ до 2.5 нм приводит к увеличению ширины запрещенной зоны до 4.5 эВ; т.е. в исследуемом образце

действительно наблюдается «синий» сдвиг полос поглощения, обусловленный квантово-размерным эффектом;

- Для воздействия на полупроводниковые свойства $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ НЧ, мы должны использовать при облучении длину волны ~ 254 нм.

5.3 Вариация суперпарамагнитных свойств $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ НЧ под действием облучения: ЭПР детектирование

Напомним, как проявляются суперпарамагнитные свойства $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ НЧ в спектрах электронного магнитного резонанса (ЭМР). В спектрах ЭМР суперпарамагнитное поведение НЧ отражается в уширении и сдвиге резонансной линии в сторону низких полей при понижении температуры (для отрицательного знака магнитной анизотропии) [184 – 186]. С понижением температуры, когда энергия магнитной анизотропии НЧ доминирует над энергией тепловых флуктуаций магнитного момента, резонансная линия ЭМР размывается (уширяется) вследствие разброса направлений анизотропных полей НЧ. При повышении температуры тепловые флуктуации приводят к уменьшению эффективного анизотропного поля и наблюдается сужение линии суперпарамагнитного резонанса.

Поведение суперпарамагнитных частиц характеризуется температурой «блокировки» (T_B), ниже которой движение магнитных моментов НЧ «заблокировано». Температура блокировки для нашего образца была измерена методом СКВИД-магнетометрии сотрудниками Института Физики Металлов УрО РАН Ю.Н. Швачко и Д.В. Стариченко.

Температурное поведение произведения $\chi \cdot T$ для НЧ маггемита охлажденных в присутствии (FC) и отсутствии (ZFC) магнитного поля представлено на Рисунке 5.10. Видно, что температура блокировки равна $T_B = 18$ К.

Измерения ЭМР при облучении образцов проводились на спектрометре Elexsys E580 с использованием лазера Brio(Nd:YAG), работающего на длине волны $\lambda = 266$ нм, импульсами с максимальной энергией 5 мДж при длительности 15 нс и

частотой следования 20 Гц. В качестве калибровочного сигнала для контроля интенсивности регистрируемых сигналов был использован сигнал «примеси» от материала в диэлектрическом резонаторе (сигнал Ti^{3+} от сапфирового кольца).

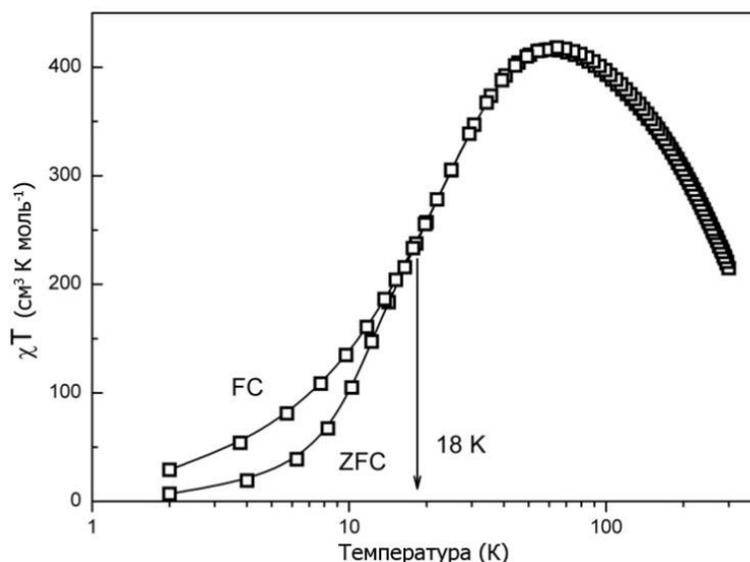


Рисунок 5.10 – Температурная зависимость произведения χT для $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ НЧ в FC- и ZFC- режимах охлаждения.

Фотоиндуцированное магнитное поведение было изучено как для вакуумированных (3×10^{-5} мм. рт. ст.), так и невакуумированного образца, которые вели себя при облучении различным образом.

На Рисунке 5.11 представлено поведение невакуумированного образца. Видно, что интенсивность сигнала ЭМР уменьшается в результате действия импульсного лазерного облучения и после выключения лазера интенсивность сигнала не восстанавливается.

Вакуумированные образцы изучались двух типов: охлажденные в присутствии (FC) и отсутствии (ZFC) магнитного поля. Поведение этих образцов при облучении было различным (Рисунок 5.12, Рисунок 5.13). Лазерное облучение FC-образца, охлажденного до 6.9 K, не приводило к изменению спектра ЭМР НЧ (Рисунок 5.12), в то время как образец, охлажденный в нулевом магнитном поле, демонстрировал при облучении интересные особенности (Рисунок 5.13).

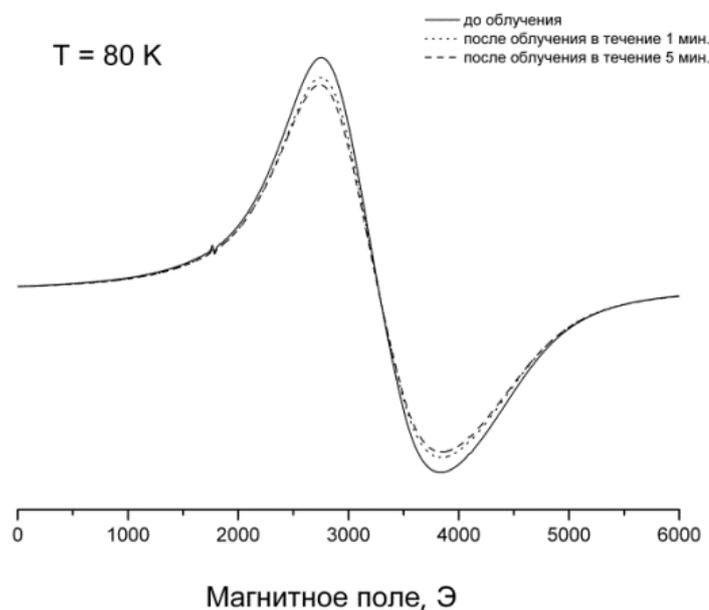


Рисунок 5.11 – Изменение сигнала ЭМР невакуумированного образца при облучении лазером.

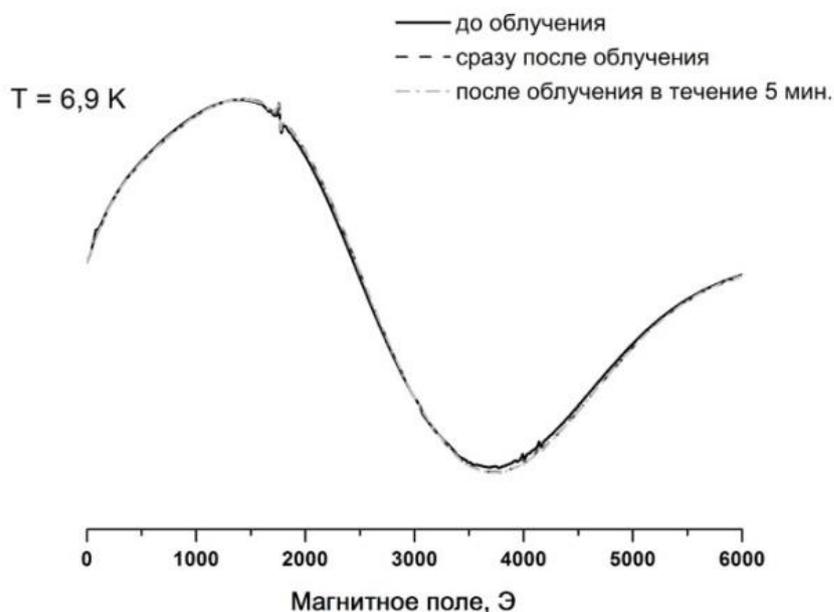


Рисунок 5.12 – Изменение сигнала ЭМР вакуумированного образца, охлажденного в присутствии магнитного поля (FC) при облучении лазером (6.9 К).

Облучение ZFC-образца в вакууме при 6.9 К приводило к резкому сдвигу, росту и сужению сигнала ЭМР, (красная линия на Рисунке 5.13). При выключении

лазера этот сигнал мгновенно исчезал (желтая линия на Рисунке 5.13) и через 10 минут в системе полностью восстанавливался первоначальный сигнал ЭМР. Появление и исчезновение этого нового сигнала можно было повторять много раз при 6.9 К при включении/выключении лазера.

Поскольку поведение всех трех видов образцов (двух вакуумированных и одного невакуумированного) различно при облучении, то возможность прямого нагрева от источника света можно сразу исключить из рассмотрения.

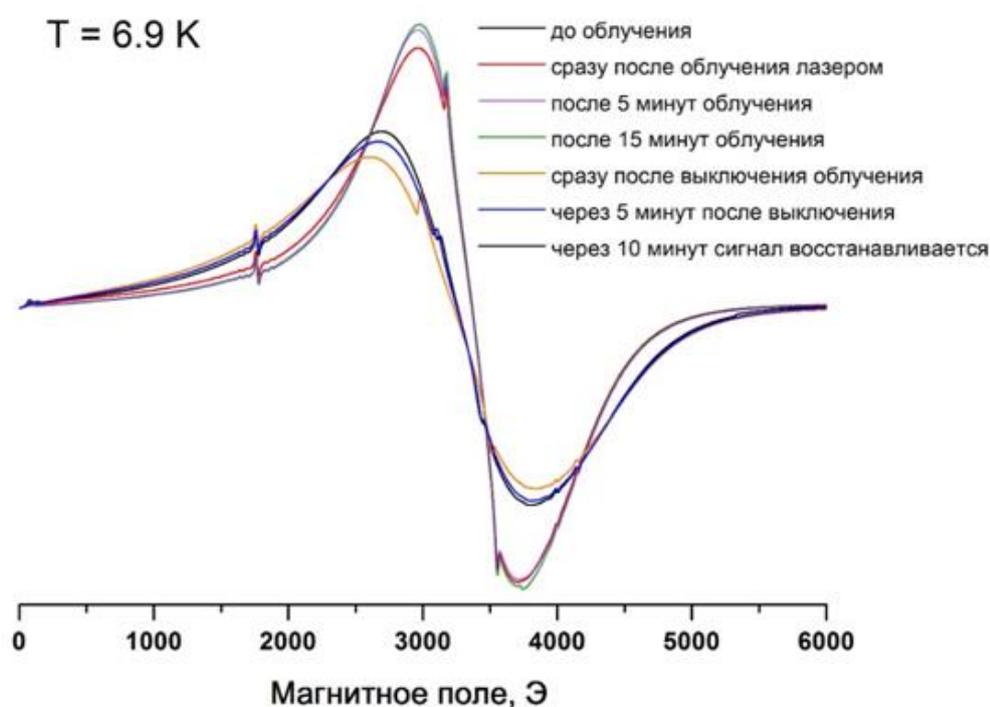


Рисунок 5.13 – Изменение сигнала ЭМР вакуумированного образца, охлажденного в нулевом магнитном поле (ZFC) при облучении лазером (6.9 К).

Остановимся на возможном объяснении наблюдаемого эффекта. Мы полагаем, что наблюдаемый эффект является следствием электронного возбуждения полупроводниковых $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ НЧ и отражает механизм взаимодействия электромагнитного излучения с носителями заряда. Валентная зона полупроводника включает в себя $2p$ орбитали O^{2-} и заполненные $3d$ орбитали Fe^{3+} , а зона проводимости соответствует вакантным $3d$ орбиталам Fe^{3+} . В результате поглощения света электроны из валентной зоны переходят в зону

проводимости, заполняя ранее вакантные $3d$ орбитали железа, эффективно уменьшая Fe^{3+} до Fe^{2+} . Если переход электрона происходит с верха валентной зоны, то образующаяся положительная дырка может быть записана как Fe^{4+} катион. Общий процесс может быть представлен в виде:



Таким образом, в результате облучения изменяется конфигурация распределения катионов железа и вакансий. Вследствие этого, изменяется магнитокристаллическая анизотропия НЧ, величина обменного взаимодействия между двумя нескомпенсированными подрешетками, связанными антипараллельно, т. е. изменяется эффективное анизотропное поле и суперпарамагнитные свойства НЧ.

В пользу данного объяснения также свидетельствует и экспериментальный факт по облучению невакуумированного образца. Известно, что кислород является акцептором электронов проводимости в оксидных полупроводниках. Поэтому при облучении невакуумированного образца кислород захватывает электроны, переходящие в зону проводимости, что приводит к переходу части ионов Fe^{3+} из парамагнитного состояния в диамагнитное и сигнал ЭМР уменьшается по интенсивности. Зарядовая нейтральность такой системы достигается за счет перераспределения зарядов между катионами железа и вакансиями, поэтому после выключения лазера первоначальный сигнал ЭМР не восстанавливается.

Впервые эффект фотоиндуцированного суперпарамагнетизма был зарегистрирован методом ЭМР в работе Росса Макдональда [242] на примере нанокристаллитов $\alpha-Fe_2O_3$. Авторы работы изучали нанокристаллы $\alpha-Fe_2O_3$ среднего размера 5-7 нм и полагали, что появление нового сигнала ЭМР при облучении образца связано с электронным возбуждением полупроводника, однако объясняли наблюдаемый эффект изменением величины связи между магнитными доменами в нанокристаллах. Сравнение поведения нанокристаллитов $\alpha-Fe_2O_3$, охлажденных в присутствии и отсутствии магнитного поля, авторами работы не проводилось.

5.4 Выводы

В данной главе диссертации представлены результаты исследования оптических и фотоиндуцированных магнитных свойств полупроводниковых наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ среднего диаметра ~ 2.5 нм, сформированных в поли(пропилен иминовом) дендримере второй генерации. Показано, что ширина запрещенной зоны исследуемых НЧ увеличивается до 4.5 эВ, что обусловлено квантово-размерным эффектом. Методом ЭМР изучено влияние импульсного лазерного облучения ($\lambda = 266$ нм) на суперпарамагнитные свойства НЧ. Установлено, что облучение образца, находящегося в вакууме и охлажденного в нулевом магнитном поле до 6.9 К, приводит к скачкообразному сдвигу, росту и сужению сигнала ЭМР. После прекращения облучения этот новый сигнал мгновенно исчезает и восстанавливается первоначальный сигнал ЭМР. Предполагается, что генерация электронов проводимости при облучении приводит к изменению суперпарамагнитных свойств НЧ.

Таким образом, в результате исследований удалось найти новый фотомагнитный материал на основе дендримерного нанокompозита с НЧ гамма-оксида железа с фотоуправляемыми суперпарамагнитными свойствами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показано, что присоединение длинных, линейных заместителей к спин-кроссовер магнитному блоку – комплексу Fe(III) с основанием Шиффа, демонстрирующему резкий спиновый переход – индуцирует жидкокристаллические свойства соединения, однако полностью подавляет спин-кроссовер поведение и переводит все центры Fe(III) в высокоспиновое состояние. Обнаружено необычное ступенчатое поведение температурной зависимости произведения интегральной интенсивности линий ЭПР на температуру, которое свидетельствует о структурном фазовом переходе. Выше 80 К в системе детектируется новый спектр ЭПР, обязанный возбужденному состоянию с $S = 2$, появление которого обусловлено образованием димерных молекул (связанных через атомы кислорода), которые характеризуются сильным внутримолекулярным антиферромагнитным обменным взаимодействием $J_1 = 162.1 \text{ см}^{-1}$. Ниже 80 К комплексы Fe(III) организованы в одномерные цепочки за счет π - π стекинга пиридиновых колец, с величиной обмена $J_2 = 2.1 \text{ см}^{-1}$.
2. Исследовано влияние дендронных заместителей на магнитное поведение центрального спин-кроссовер блока - комплекса Fe(III) с основанием Шиффа (лигандом HsalEen), демонстрирующего постепенный спин-кроссовер переход. ЭПР исследование показало, что дендримерный комплекс Fe(III) содержит три типа магнитных центров: один HC ($S = 1/2$) центр и два BC ($S = 5/2$) центра с высоко-симметричным ($D = 0,04 \text{ см}^{-1}$) и низко-симметричным ромбическим искажением ($D = 0,4 \text{ см}^{-1}$, $E = 0,13 \text{ см}^{-1}$). Анализ поведения магнитных параметров BC центров Fe(III), участвующих в спиновом переходе (монотонный рост значений g -фактора и параметра D тонкой структуры, а также существенное увеличение величины g -фактора относительно чисто спинового значения), позволил сделать вывод, что в дендримерном комплексе Fe(III) удалось экспериментально зарегистрировать существование «магнито-ферроэлектрического кроссовера», теоретически предсказанного

И.Б. Берсукером. Это новое явление заключается в том, что в ходе спинового перехода одновременно с изменением спинового состояния парамагнитных центров Fe(III) происходит изменение и электрической поляризации данных центров.

Установлено также, что соединение обладает различным магнитным поведением в трех температурных интервалах: антиферромагнитные обменные взаимодействия между НС-НС, НС-ВС и ВС-ВС центрами Fe(III) доминируют в первом температурном интервале (4.2 – 50 К), появление магнитоэлектрического эффекта регистрируется во втором (50 К – 200 К) интервале, а магнито-ферроэлектрический кроссовер наблюдается в третьем (200 К – 330 К) температурном интервале. Таким образом, дендронизация спин-переменного магнитного блока позволила экспериментально подтвердить существование магнито-ферроэлектрического кроссовера и найти полифункциональный материал, обладающий совокупностью термоуправляемых магнитных свойств.

3. Исследование оптических свойств дендримерного нанокompозита с НЧ γ -Fe₂O₃ показало, что для полупроводниковых наночастиц диаметра 2.5 нм ширина запрещенной зоны увеличивается до 4.5 эВ, что обусловлено квантово-размерным эффектом.
4. Методом электронного магнитного резонанса (ЭМР) изучено влияние импульсного лазерного облучения ($\lambda = 266$ нм) на суперпарамагнитные свойства НЧ γ -Fe₂O₃, инкапсулированных в поли(пропилен иминовый) дендример. Показано, что облучение образца, находящегося в вакууме и охлажденного в нулевом магнитном поле до 6.9 К, приводит к существенному сдвигу, росту и сужению сигнала ЭМР. После прекращения облучения этот новый сигнал ЭМР исчезает и восстанавливается первоначальный сигнал. Предполагается, что наблюдаемый эффект обусловлен генерацией электронов проводимости при облучении, что приводит к изменению суперпарамагнитных свойств НЧ. В результате исследований найден

фотомагнитный материал - дендримерный нанокompозит с НЧ гамма-оксида железа, которые демонстрируют фотоуправляемые суперпарамагнитные свойства.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия

DFT – (Density Functional Theory) метод квантово-химического моделирования систем

СК – спин-кроссовер

СП – спиновый переход

ВС состояние – высокоспиновое состояние в спин-кроссовер системах

НС состояние – низкоспиновое состояние в спин-кроссовер системах

МЭ эффект – магнитоэлектрический эффект

НЧ – наночастица

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Clemente-León, M. Multifunctionality in hybrid magnetic materials based on bimetallic oxalate complexes [Text] / M. Clemente-León, E. Coronado, C. Marti-Gastaldo, F. M. Romero // *Chem. Soc. Rev.* – 2011. – Vol. 40, № 2. – P. 473-497.
- 2 Gaspar, A.B. Multifunctionality in spin crossover materials [Text] / A. B. Gaspar, V. Ksenofontov, M. Seredyuk, P. Gülich // *Coord. Chem. Rev.* – 2005. – Vol. 249. – P. 2661-2676.
- 3 Muñoz, M.C. Thermo-, piezo-, photo- and chemo-switchable spin crossover iron(II)-metallocyanate based coordination polymers [Text] / M. C. Muñoz, J. A. Real // *Coord. Chem. Rev.* – 2011. – Vol. 255, № 17-18. – P. 2068-2093.
- 4 Sato, O. Control of magnetic properties through external stimuli [Text] / O. Sato, J. Tao, Y. Z. Zhang // *Angew. Chemie - Int. Ed.* – 2007. – Vol. 46. – P. 2152-2187.
- 5 Feringa, B.L. *Molecular Switches* [Text] / B. L. Feringa, W. R. Browne. – Groningen: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. – 792 p.
- 6 de Silva, A.P. de *Molecular-Scale Logic Gates* [Text] / A. P. de Silva, N. D. McClenaghan // *Chem. Eur. J.* – 2004. – Vol. 10, № 3. – P. 574-586.
- 7 *Emerging applications of stimuli-responsive polymer materials* [Text] / M. A. Cohen Stuart, W. T. S. Huck, J. Genzer [et. al.] // *Nat. Mater.* – 2010. – Vol. 9, № 2. – P. 101-113.
- 8 Coronado, E. *Dynamic magnetic MOFs* [Text] / E. Coronado, G. Mínguez Espallargas // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – Vol. 42, № 4. – P. 1525-1539.
- 9 Irie, M. *Photochromism: Memories and Switches Introduction* / M. Irie // *Chem. Rev.* – 2000. – Vol. 100, № 5. – P. 1683-1684.
- 10 Beer, P.D. *Anion Recognition and Sensing: The State of the Art and Future Perspectives* [Text] / P. D. Beer, P. A. Gale // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 2001. – Vol. 40, № 3. – P. 486-516.
- 11 Homola, J.J. *Surface Plasmon Resonance Sensors for Detection of Chemical and Biological Species* [Text] / J. J. Homola // *Chem. Rev.* – 2008. – Vol. 108, № 2. – P. 462-493.

- 12 Design, synthesis, and properties of inorganic and hybrid thin films having periodically organized nanoporosity [Text] / C. Sanchez, C. Boissiere, D. Grosso [et. al.] // *Chem. Mater.* – 2008. – Vol. 20, № 3. – P. 682-737.
- 13 Xia, F. Bio-inspired, smart, multiscale interfacial materials [Text] / F. Xia, L. Jiang // *Adv. Mater.* – 2008. – Vol. 20, № 15. – P. 2842-2858.
- 14 MasPOCH, D. Old materials with new tricks: multifunctional open-framework materials [Text] / D. MasPOCH, D. Ruiz-Molina, J. Veciana // *Chem. Soc. Rev.* – 2007. – Vol. 36, № 5. – P. 770-818.
- 15 Camarero, J. Molecular vs. inorganic spintronics: the role of molecular materials and single molecules [Text] / J. Camarero, E. Coronado // *J. Mater. Chem.* – 2009. – Vol. 19. – P. 1678-1684.
- 16 Coronado, E. Molecular spintronics and quantum computing [Text] / E. Coronado, A. J. Epstein // *J. Mater. Chem.* – 2009. – Vol. 19, № 12. – P. 1670-1671.
- 17 Miller, J.S. Magnetism: Molecules to Materials V [Text] / J. S. Miller, M. Drillon. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002. – 485 p.
- 18 Skomski, R. Nanomagnetism [Text] / R. Skomski // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2003. – Vol. 15. – P. R841-R896.
- 19 Gütllich, P. Photoswitchable coordination compounds [Text] / P. Gütllich, Y. Garcia, T. Woike // *Coord. Chem. Rev.* – 2001. – Vol. 219-221. – P. 839-879.
- 20 Sato, O. Optically Switchable Molecular Solids : Photoinduced [Text] / O. Sato // *ACC. Chem. Res.* – 2003. – Vol. 36, № 9. – P. 692-700.
- 21 Dei, A. Photomagnetic effects in polycyanometallate compounds: An intriguing future chemically based technology? [Text] / A. Dei // *Angew. Chemie - Int. Ed.* – 2005. – Vol. 44, № 8. – P. 1160-1163.
- 22 Vallet-Regi, M. Mesoporous materials for drug delivery [Text] / M. Vallet-Regi, F. Balas, D. Arcos // *Angew. Chemie - Int. Ed.* – 2007. – Vol. 46, № 40. – P. 7548-7558.
- 23 Zijlstra, P. Five-dimensional optical recording mediated by surface plasmons in gold nanorods [Text] / P. Zijlstra, J. W. M. Chon, M. Gu // *Nature.* – 2009. – Vol. 459, № 7245. – P. 410-413.

- 24 A 160-kilobit molecular electronic memory patterned at 10(11) bits per square centimetre [Text] / J. E. Green, J. W. Choi, A. Boukai [et. al] // Nature. – 2007. – Vol. 445, № 7126. – P. 414-417.
- 25 Бронштейн, Л.М. Наночастицы в дендримерах: от синтеза к применению [Текст] / Л. М. Бронштейн, З. Б. Шифрина // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т. 4, № 9-10. – С. 32-55.
- 26 New methodologies in the construction of dendritic materials [Text] / A. Carlmark, C. Hawker, A. Hult, M. Malkoch // Chem. Soc. Rev. – 2009. – Vol. 38. – P. 352-362.
- 27 Frauenrath, H. Dendronized polymers - Building a new bridge from molecules to nanoscopic objects [Text] / H. Frauenrath // Prog. Polym. Sci. – 2005. – Vol. 30, № 3-4. – P. 325-384.
- 28 A New Class of Polymers: Starburst-Dendritic Macromolecules [Text] / D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald [et. al] // Polym. J. – 1985. – Vol. 17, № 1. – P. 117-132.
- 29 Micelles. Part 1. Cascade Molecules: A New Approach to Micelles. A [27]-Arborol [Text] / G. R. Newkome, Z. Yao, G. R. Baker, V. K. Gupta // J. Org. Chem. – 1985. – Vol. 50, № 11. – P. 2003-2004.
- 30 Bosman, A.W. About Dendrimers: Structure, Physical Properties, and Applications [Text] / A. W. Bosman, H. M. Janssen, E. W. Meijer // Chem. Rev. – 1999. – Vol. 99, № 7. – P. 1665-1688.
- 31 Семчиков, Ю.Д. Дендримеры – новый класс полимеров [Текст]/ Ю. Д. Семчиков // Соросовский Образовательный Журнал. – 1998. – Т. 12. – С. 45-51.
- 32 Tomalia, D.A. Birth of a new macromolecular architecture: Dendrimers as quantized building blocks for nanoscale synthetic polymer chemistry [Text] / D. A. Tomalia // Prog. Polym. Sci. – 2005. – Vol. 30, № 3-4. – P. 294-324.
- 33 Cho, T.J. Newkome-type dendron stabilized gold nanoparticles: Synthesis, reactivity, and stability [Text] / T. J. Cho, R. A Zangmeister, R. I. MacCuspie [et. al] // Chem. Mater. – 2011. – Vol. 23. – P. 2665-2676.

- 34 Han, S. Synthesis of a new polylysine-dendritic oligosaccharide with alkyl spacer having peptide linkage [Text] / S. Han, T. Yoshida, T. Uryu // *Carbohydr. Polym.* – 2007. – Vol. 69, № 3. – P. 436-444.
- 35 Huang, B. Poly(ether) dendrons possessing phosphine focal points for stabilization and reduced quenching of luminescent quantum dots [Text] / B. Huang, D. A. Tomalia // *Inorganica Chim. Acta.* – 2006. – Vol. 359, № 6. – P. 1961-1966.
- 36 Synthesis of glycopeptide dendrimer by a convergent method [Text] / C. Ozawa, H. Hojo, Y. Nakahara [et. al.] // *Tetrahedron.* – 2007. – Vol. 63, № 39. – P. 9685-9690.
- 37 Kröger, M. From dendrimers to dendronized polymers and forests: Scaling theory and its limitations [Text] / M. Kröger, O. Peleg, A. Halperin // *Macromolecules.* – 2010. – Vol. 43, № 14. – P. 6213-6224.
- 38 Molecular dynamics of ion-chelate complexes attached to dendrimers [Text] / E. C. Wiener, F. P. Auteri, J. W. Chen [et. al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – Vol. 118, № 33. – P. 7774-7782.
- 39 Synthesis and relaxometry of high-generation ($G = 5, 7, 9,$ and 10) PAMAM dendrimer-DOTA-gadolinium chelates [Text] / L. H. Bryant, M. W. Brechbiel, C. Wu [et. al.] // *J. Magn. Reson. Imaging.* – 1999. – Vol. 9, № 2. – P. 348-352.
- 40 Evaluation of the effects of intravascular MR contrast media (gadolinium dendrimer) on 3D time of flight magnetic resonance angiography of the body [Text] / M. W. Bourne, L. Margerun, N. Hylton [et. al.] // *J Magn Reson Imaging.* – 1996. – Vol. 6. – P. 305-310.
- 41 Iron(II) spin transition complexes with dendritic ligands, Part I [Text] / P. Sonar, C. M. Grunert, Y. L. Wei [et. al.] // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2008. – Vol. 2008. – P. 1613-1622.
- 42 Iron(II) spin-transition complexes with dendritic ligands, part II [Text] / Y. Wei, P. Sonar, M. Grunert [et. al.] // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2010. – Vol. 2010. – P. 3930-3941.
- 43 Real space imaging and molecular packing of dendronized polymer - lipid supramolecular complexes [Text] / N. Canilho, E. Kasëmi, A. D. Schlüter [et. al.] // *Macromolecules.* – 2007. – Vol. 40. – P. 7609-7616.

- 44 Gopidas, K.R. Nanoparticle-cored dendrimers: synthesis and characterization [Text] / K. R. Gopidas, J. K. Whitesell, M. A. Fox // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – Vol. 125. – P. 6491-6502.
- 45 Gopidas, K.R. Metal-core-organic shell dendrimers as unimolecular micelles [Text] / K. R. Gopidas, J. K. Whitesell, M. A. Fox // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – Vol. 125, – P. 14168-14180.
- 46 Preparation of gold nanoparticles in the presence of poly(benzyl ether) alcohol dendrons [Text] / G. Jiang, L. Wang, T. Chen [et. al.] // *Mater. Chem. Phys.* – 2006. – Vol. 98, № 1. – P. 76-82.
- 47 Klajnert, B. Dendrimers: properties and applications [Text] / B. Klajnert, M. Bryszewska // *Acta Biochim. Pol.* – 2001. – Vol. 48, № 1. – P. 199-208.
- 48 Kumar, V.K. Synthesis and characterization of gold-nanoparticle-cored dendrimers stabilized by metal-carbon bonds [Text] / V. K. Kumar, K. R. Gopidas // *Chem. - An Asian J.* – 2010. – Vol. 5, № 4. – P. 887-896.
- 49 Dendron-stabilised gold nanoparticles: generation dependence of core size and thermal stability [Text] / C. S. Love, V. Chechik, D. K. Smith, C. Brennan // *J. Mater. Chem.* – 2004. – Vol. 14. – P. 919-923.
- 50 Dendritic nanoparticles - the impact of ligand cross-linking on nanocore stability [Text] / C. S. Love, I. Ashworth, C. Brennan [et. al] // *Langmuir.* – 2007. – Vol. 23, № 10. – P. 5787-5794.
- 51 Dendritic arenethiol-based capping strategy for engineering size and surface reactivity of gold nanoparticles [Text] / H. Yan, C. Wong, A. R. Chianese // *Chem. Mater.* – 2010. – Vol. 22, № 21. – P. 5918-5928.
- 52 Jiang, G. Studies on the preparation and characterization of gold nanoparticles protected by dendrons [Text] / G. Jiang, L. Wang, W. Chen // *Mater. Lett.* – 2007. – Vol. 61, № 1. – P. 278-283.
- 53 Palui, G. Synthesis of multiple shaped gold nanoparticles using wet chemical method by different dendritic peptides at room temperature [Text] / G. Palui, S. Ray, A. Banerjee // *J. Mater. Chem.* – 2009. – Vol. 19, № 21. – P. 3457-3468.

- 54 The synthesis of water soluble dendrimers, and their application as possible drug delivery systems [Text] / L. J. Twyman, A. E. Beezer, R. Esfand [et. al] // *Tetrahedron Lett.* – 1999. – Vol. 40, № 9. – P. 1743-1746.
- 55 Liu, M. Water-soluble dendritic unimolecular micelles: Their potential as drug delivery agents [Text] / M. Liu, K. Kono, J. M. J. Fréchet // *J. Control. Release.* – 2000. – Vol. 65, № 1-2. – P. 121-131.
- 56 Dendronization: A useful synthetic strategy to prepare multifunctional materials [Text] / J. I. Paez, M. Martinelli, V. Brunetti, M. C. Strumia // *Polymers.* – 2012. – Vol. 4, № 1. – P. 355-395.
- 57 Light harvesting and energy transfer in laser-dye-labeled poly(aryl ether) dendrimers [Text] / A. Adronov, S. L. Gilat, J. M. J. Fréchet [et. al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – Vol. 122, № 6. – P. 1175-1185.
- 58 Gilat, S.L. Light harvesting and energy transfer in novel convergently constructed dendrimers [Text] / S. L. Gilat, A. Adronov, J. M. J. Fréchet // *Angew. Chemie - Int. Ed.* – 1999. – Vol. 38, № 10. – P. 1422-1427.
- 59 Zhao, M. Preparation of Cu nanoclusters within dendrimer templates [Text] / M. Zhao, L. Sun, R. M. Crooks // *J. Am. Chem. Soc.* – 1998. – Vol. 120, № 19. – P. 4877-4878.
- 60 Balogh, L. Poly(amidoamine) dendrimer-templated nanocomposites. 1. Synthesis of zerovalent copper nanoclusters [Text] / L. Balogh, D. A. Tomalia // *J. Am. Chem. Soc.* – 1998. – Vol. 120, № 29. – P. 7355-7356.
- 61 Separation of dendrimer-encapsulated Au and Ag nanoparticles by selective extraction [Text] / O. M. Wilson, R. W. J. Scott, J. C. Garcia-Martinez, R. M. Crooks // *Chem. Mater.* – 2004. – Vol. 16. – P. 4202-4204.
- 62 Zhao, M. Dendrimer-encapsulated Pt nanoparticles synthesis, characterization, and applications to catalysis [Text] / M. Zhao, R. M. Crooks // *Adv. Mater.* – 1999. – Vol. 11. – P. 217-220.
- 63 Spontaneous formation of gold nanoparticles in aqueous solution of sugar-persubstituted poly(amidoamine) dendrimers [Text] / K. Esumi, T. Hosoya, A. Suzuki, K. Torigoe // *Langmuir.* – 2000. – Vol. 16. – P. 2978-2980.

- 64 Garcia-Martinez, J.C. Extraction of Au nanoparticles having narrow size distributions from within dendrimer templates [Text] / J. C. Garcia-Martinez, R. M. Crooks // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – Vol. 126, – P. 16170-16178.
- 65 Dendrimer templates for the formation of gold nanoclusters [Text] / F. Gröhn, B. J. Bauer, Y. A. Akpalu [et. al.] // *Macromolecules.* – 2000. – Vol. 33. – P. 6042-6050.
- 66 Kim, Y.-G. Preparation and characterization of 1 - 2 nm dendrimer-encapsulated gold nanoparticles having very narrow size distributions [Text] / Y.-G. Kim, S.-K. Oh, R. M. Crooks // *Chem. Mater.* – 2004. – Vol. 16. – P. 167-172.
- 67 Michels, J.J. Dendrimer–cyclodextrin assemblies as stabilizers for gold and platinum nanoparticles [Text] / J. J. Michels, J. Huskens, D. N. Reinhoudt // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* – 2002. – Vol. 2002, № 1. – P. 102-105.
- 68 Scott, R.W.J. Titania-supported Au and Pd composites synthesized from dendrimer-encapsulated metal nanoparticle precursors [Text] / R. W. J. Scott, O. M. Wilson, R. M. Crooks // *Chem. Mater.* – 2004. – Vol. 16, № 26. – P. 5682-5688.
- 69 West, R. Nonlinear absorption properties in novel gold nanostructured topologies [Text] / R. West, Y. Wang, T. Goodson // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – Vol. 107, № 15. – P. 3419-3426.
- 70 Niu, Y. Size-selective hydrogenation of olefins by dendrimer-encapsulated palladium nanoparticles [Text] / Y. Niu, L. K. Yeung, R. M. Crooks // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – Vol. 123, № 28. – P. 6840-6846.
- 71 Heck reactions catalyzed by PAMAM-dendrimer encapsulated Pd(0) nanoparticles [Text] / E. H. Rahim, F. S. Kamounah, J. Frederiksen, J. B. Christensen // *Nano Lett.* – 2001. – Vol. 1, № 9. – P. 499-501.
- 72 Bimetallic palladium-gold dendrimer-encapsulated catalysts [Text] / R. W. J. Scott, O. M. Wilson, S.-K. Oh [et. al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – Vol. 126, № 4. – P. 15583-15591.
- 73 Yeung, L.K. Heck heterocoupling within a dendritic nanoreactor [Text] / L. K. Yeung, R. M. Crooks // *Nano Lett.* – 2001. – Vol. 1, № 1. – P. 14-17.
- 74 Esumi, K. Preparation of platinum nanoparticles in ethyl acetate in the presence of poly(amidoamine) dendrimers with a methyl ester terminal group [Text] / K. Esumi,

- R. Nakamura, A. Suzuki, K. Torigoe // *Langmuir*. – 2000. – Vol. 16, № 20. – P. 7842-7846.
- 75 Synthesis, characterization, and surface immobilization of metal nanoparticles encapsulated within bifunctionalized dendrimers [Text] / S. Oh, Y. Kim, H. Ye, R. M. Crooks // *Langmuir*. – 2003. – Vol. 19, № 24. – P. 10420-10425.
- 76 Ye, H. Synthesis, characterization, and surface immobilization of platinum and palladium nanoparticles encapsulated within amine-terminated poly(amidoamine) dendrimers [Text] / H. Ye, R. W. J. Scott, R. M. Crooks // *Langmuir*. – 2004. – Vol. 20, № 7. – P. 2915-2920.
- 77 Zhao, M. Intradendrimer exchange of metal nanoparticles [Text] / M. Zhao, R. M. Crooks // *Chem. Mater.* – 1999. – Vol. 11, № 11. – P. 3379-3385.
- 78 Scott, R.W Bimetallic palladium-platinum dendrimer-encapsulated catalysts [Text] / R. W. Scott, A. K. Datye, R. M. Crooks // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – Vol. 125, № 13. – P. 3708-3709.
- 79 Titania-supported PdAu bimetallic catalysts prepared from dendrimer-encapsulated nanoparticle precursors [Text] / R. W. Scott, C. Sivadinarayana, O. M. Wilson [et. al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – Vol. 127, № 5. – P. 1380-1381.
- 80 Synthesis, characterization, and structure-selective extraction of 1-3-nm diameter AuAg dendrimer-encapsulated bimetallic nanoparticles [Text] / O. M. Wilson, R. W. J. Scott, J. C. Garcia-Martinez, R. M. Crooks // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – Vol. 127, № 3. – P. 1015-1024.
- 81 Astruc, D. Metallodendritic catalysis: an efficient contribution to green chemistry [Text] / D. Astruc // *C. R. Chim.* – 2005. – Vol. 8, № 6-7. – P. 1101-1107.
- 82 Chandler, B.D. Dendrimer-encapsulated bimetallic nanoparticles: synthesis, characterization, and applications to homogeneous and heterogeneous catalysis [Text] / B. D. Chandler, J. D. Gilbertson // *Top Organomet Chem.* – 2006. – Vol. 20. – P. 97-120.
- 83 Dendrimer-encapsulated metal nanoparticles: Synthesis, characterization, and applications to catalysis [Text] / R. M. Crooks, M. Q. Zhao, L. Sun [et. al.] // *Acc. Chem. Res.* – 2001. – Vol. 34, № 3. – P. 181-190.

- 84 Daniel, M.C.M. Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size related properties and applications toward biology, catalysis and nanotechnology [Text] / M. C. M. Daniel, D. Astruc // *Chem. Rev.* – 2004. – Vol. 104, № 1. – P. 293-346.
- 85 El-sayed, M.A. Some interesting properties of metals confined in time and nanometer space of different shapes [Text] / M. A. El-sayed // *ACC. Chem. Res.* – 2001. – Vol. 34, № 4. – P. 257-264.
- 86 Esumi, K. Dendrimers for nanoparticle synthesis and dispersion stabilization [Text] / K. Esumi // *Top Curr Chem.* – 2003. – Vol. 227. – P. 31-52.
- 87 Niu, Y. Dendrimer-encapsulated metal nanoparticles and their applications to catalysis [Text] / Y. Niu, R. M. Crooks // *Comptes Rendus Chim.* – 2003. – Vol. 6, № 8-10. – P. 1049-1059.
- 88 Scott, R. W. Synthesis, characterization, and application of dendrimer-encapsulated nanoparticles [Text] / R. W. Scott, O. M. Wilson, R. M. Crooks // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – Vol. 109, № 2. – P. 692-704.
- 89 Twyman, L. J. Catalysis inside dendrimers [Text] / L. J. Twyman, A. S. H. King, I. K. Martin // *Chem. Soc. Rev.* – 2002. – Vol. 31, № 2. – P. 69-82.
- 90 Facile synthesis of tin oxide nanoparticles stabilized by dendritic polymers [Text] / V. Juttukonda, R. L. Paddock, J. E. Raymond [et. al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – Vol. 128, № 2. – P. 420-421.
- 91 Dendrimer-entrapped gold nanoparticles as a platform for cancer-cell targeting and imaging [Text] / X. Shi, S. Wang, S. Meshinchi [et. al.] // *Small.* – 2007. – Vol. 3, № 7. – P. 1245-1252.
- 92 Thiophenol-modified CdS nanoparticles enhance the luminescence of benzoxyl dendron-substituted polyfluorene copolymers [Text] / C. H. Chou, H. S. Wang, K. H. Wei, J. Y. Huang // *Adv. Funct. Mater.* – 2006. – Vol. 16, № 7. – P. 909-916.
- 93 Synthesis and characterization of soluble iron oxide-dendrimer composites [Text] / E. Strable, J. W. M. Bulte, B. Moskowitz [et. al.] // *Chem. Mater.* – 2001. – Vol. 13, № 6. – P. 2201-2209.

- 94 Surface structure of γ -Fe₂O₃ (111) [Text] / M. Bowker, G. Hutchings, P. R. Davies [et. al.] // Surf. Sci. – 2012. – Vol. 606, № 21-22. – P. 1594-1599.
- 95 Formation of γ -Fe₂O₃ nanoparticles and vacancy ordering: An in situ X-ray powder diffraction study [Text] / J.-E. Jørgensen, L. Mosegaard, L. E. Thomsen [et. al.] // J. Solid State Chem. – 2007. – Vol. 180, № 1. – P. 180-185.
- 96 Tuning crystal-phase and shape of Fe₂O₃ nanoparticles for catalytic applications [Text] / X. Mou, X. Wei, Y. Li, W. Shen // CrystEngComm. – 2012. – Vol. 14. – P. 5107-5120.
- 97 Néel, L. Magnetic properties of ferrites: ferrimagnetism and antiferromagnetism [Text] / L. Néel // Ann. Phys. Paris. – 1948. – Vol. 3. – P. 137-198.
- 98 Waychunas, G.A. Crystal chemistry of oxides and oxyhydroxides [Text] / G. A. Waychunas // Rev. Mineral. Geochemistry. – 1991. – Vol. 25, № 1. – P. 11-68.
- 99 Cornell, R.M. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses [Text] / U. Cornell, R.M., Schwertmann. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. – Vol.61– P. 1-741.
- 100 Serna, C.J. Maghemite (γ -Fe₂O₃): A Versatile Magnetic Colloidal Material [Text] / C. J. Serna, M. P. Morales. – Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2004. – Vol. 17. – P.27-81.
- 101 Lodder, J.C. Methods for preparing patterned media for high-density recording [Text] / J. C. Lodder // J. Magn. Magn. Mater. – 2004. – Vol. 272-276, № III. – P. 1692-1697.
- 102 A Finemet-type alloy as a low-cost candidate for high-temperature magnetic refrigeration [Text] / V. Franco, J. S. Blázquez, C. F. Conde, A. Conde // Appl. Phys. Lett. – 2006. – Vol. 88, № 4. – P. 042505.
- 103 Single-crystalline iron oxide nanotubes [Text] / C.-J. Jia, L.-D. Sun, Z.-G. Yan [et. al.] // Angew. Chem. Int. Ed. – 2005. – Vol. 44. – P. 4328-4333.
- 104 Magnetic and rheological characterization of novel ferrofluids [Text] / M. Kroell, M. Pridoehl, G. Zimmermann [et. al.] // J. Magn. Magn. Mater. – 2005. – Vol. 289. – P. 21-24.

- 105 Glycine-assisted hydrothermal synthesis of peculiar porous α -Fe₂O₃ nanospheres with excellent gas-sensing properties [Text] / H. Chen, Y. Zhao, M. Yang [et. al.] // *Anal. Chim. Acta.* – 2010. – Vol. 659, № 1-2. – P. 266-273.
- 106 Nano-structured oxide semiconductor materials for gas-sensing applications [Text] / O. K. Tan, W. Cao, Y. Hu, W. Zhu // *Ceram. Int.* – 2004. – Vol. 30, № 7. – P. 1127-1133.
- 107 Оптические свойства наноструктурированного γ -оксида железа [Текст] / М. В. Харламова, Н. А. Саполетова, А. А. Елисеева [и др.]// Доклады Академии Наук. – 2007. – Т. 415, № 2. – С. 206-209.
- 108 Оптические свойства наночастиц γ -оксида железа в матрице мезопористого оксида кремния [Text] / М. В. Харламова, Н. А. Саполетова, А. А. Елисеев, А. В. Лукашин // Письма в “Журнал технической физики.” – 2008. – Т. 34. – С. 36-43.
- 109 Alivisatos, P. Colloidal quantum dots. From scaling laws to biological applications [Text] / P. Alivisatos // *Pure Appl. Chem.* – 2000. – Vol. 72, № 1-2. – P. 3-9.
- 110 Efficient near-infrared polymer nanocrystal light-emitting diodes [Text] / N. Tessler, V. Medvedev, M. Kazes [et. al.] // *Science.* – 2002. – Vol. 295. – P. 1506-1508.
- 111 Optical gain and stimulated emission in nanocrystal quantum dots [Text] / V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, S. Xu, [et. al.] // *Science.* – 2000. – Vol. 290. – P. 314-317.
- 112 Colloidal nanocrystals for telecommunications. Complete coverage of the low-loss fiber windows by mercury telluride quantum dots [Text] / M. T. Harrison, S. V. Kershaw, M. G. Burt [et. al.] // *Pure Appl. Chem.* – 2000. – Vol. 72. – P. 295-307.
- 113 In vivo imaging of quantum dots encapsulated in phospholipid micelles [Text] / B. Dubertret, P. Skourides, D. Norris [et. al] // *Science.* – 2002. – Vol. 298. – P. 1759-1762.
- 114 Growth of nanowire superlattice structures for nanoscale photonics and electronics [Text] / M. S. Gudixsen, L. J. Lauhon, J. Wang [et. al] // *Nature.* – 2002. – Vol. 415. – P. 617-620.

- 115 Highly polarized photoluminescence and photodetection from single indium phosphide nanowires [Text] / J. Wang, M. Gudiksen, X. Duan [et. al.] // Science. – 2001. – Vol. 293. – P. 1455-1457.
- 116 Full color emission from II-VI semiconductor quantum dot-polymer composites [Text] / J. Lee, V. C. Sundar, J. R. Heine [et. al.] // Adv. Mater. – 2000. – Vol. 12, № 15. – P. 1102-1105.
- 117 Huynh, W.U. Hybrid nanorod-polymer solar cells [Text] / W. U. Huynh, J. J. Dittmer, A. P. Alivisatos // Science. – 2002. – Vol. 295. – P. 2425-2427.
- 118 Shape-controlled synthesis of colloidal platinum nanoparticles [Text] / T. S. Ahmadi, Z. L. Wang, T. C. Green [et. al.] // Science. – 1996. – Vol. 272. – P. 1924-1925.
- 119 Dye-sensitized solar cell fabricated by electrostatic layer-by-layer assembly of amphoteric TiO₂ nanoparticles [Text] / J.-A. He, R. Mosurkal, L. A Samuelson [et. al.] // Langmuir. – 2003. – Vol. 19, № 6. – P. 2169-2174.
- 120 Kudo, A. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting [Text] / A. Kudo, Y. Miseki // Chem. Soc. Rev. – 2009. – Vol. 38, № 1. – P. 253-278.
- 121 Chirita, M. Fe₂O₃ – nanoparticles, physical properties and their photochemical and photoelectrochemical applications [Text] / M. Chirita, I. Grozescu // Chem Bull Politeh. Univ Timisoara. – 2009. – Vol. 54, № 68. – P. 1-8.
- 122 Murray, C.B. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E= S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites [Text] / C. B. Murray, D. Norris, M. G. Bawendi // J. Am. Chem. Soc. – 1993. – Vol. 115, № 19. – P. 8706-8715.
- 123 Colvin, V.L. Semiconductor nanocrystals covalently bound to metal surfaces with self-assembled monolayers [Text] / V. L. Colvin, A. N. Goldstein, A. P. Alivisatos // J. Am. Chem. Soc. – 1992. – Vol. 114, № 13. – P. 5221-5230.
- 124 Halperin, W.P. Quantum size effects in metal particles [Text] / W. P. Halperin // Rev. Mod. Phys. – 1986. – Vol. 58, № 3. – P. 533-606.
- 125 Efros, A.L. The Electronic Structure of Semiconductor Nanocrystals [Text] / A. L. Efros, M. Rosen // Annu. Rev. Mater. Sci. – 2000. – Vol. 30. – P. 475-521.

- 126 Self-organization of CdSe nanocrystallites into three-dimensional quantum dot superlattices [Text] / C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi // *Science*. – 1995. – Vol. 270. – P. 1335-1338.
- 127 Magnetic resonance and mössbauer studies of superparamagnetic γ -Fe₂O₃ nanoparticles encapsulated into liquid-crystalline poly(propylene imine) dendrimers [Text] / N. E. Domracheva, A. V Pyataev, R. A. Manapov, M. S. Gruzdev // *ChemPhysChem*. – 2011. – Vol. 12. – P. 3009-3019.
- 128 Gütlich, P. Spin Crossover in Transition Metal Compounds I / P. Gütlich, –New York: Springer, 2004. – 337с.
- 129 Cambi, L. Über die magnetische Susceptibilität der komplexen Verbindungen [Text] / L. Cambi, L. Szegö // *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft A B Ser.* – 1931. – Vol. 64, № 10. – P. 2591-2598.
- 130 Bethe, H. Termaufspaltung in Kristallen [Text] / H. Bethe // *Ann. Phys.* – 1929. – Vol. 395, № 2. – P. 133-208.
- 131 Абрагам, А. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов [Текст] / А. Абрагам, Б. Блини. – Москва: Мир, 1972.– 652 с.
- 132 Federer, W.D. Dynamics of spin-state interconversion and cooperativity for ferric spin-crossover complexes in the solid state. 1. The Unperturbed Fast Spin-Flipping N4O2 Complex [Fe(SalAOA)₂ClO₄] [Text] / W. D. Federer, D. N. Hendrickson // *Inorg. Chem.* – 1984. – Vol. 23. – P. 3861-3870.
- 133 Gütlich, P. Spin state switching in iron coordination compounds [Text] / P. Gütlich, A. B. Gaspar, Y. Garcia // *Beilstein J. Org. Chem.* – 2013. – Vol. 9. – P. 342-391.
- 134 Non-classical Fe^{II} spin-crossover behaviour leading to an unprecedented extremely large apparent thermal hysteresis of 270 K: application for displays [Text] / Y. Garcia, P. J. van Koningsbruggen, E. Coudjovi [et. al.] // *J. Mater. Chem.* – 1997. – Vol. 7. – P. 857-858.
- 135 Kahn, O. Spin-transition polymers: from molecular materials toward memory devices [Text] / O. Kahn, J. Martinez // *Science*. – 1998. – Vol. 279. – P. 44-48.
- 136 Spin crossover iron(III) complexes [Text] / M. Nihei, T. Shiga, Y. Maeda, H. Oshio // *Coord. Chem. Rev.* – 2007. – Vol. 251. – P. 2606-2621.

- 137 Spin-crossover ferric complexes: curiosities observed for unperturbed solids [Text] / M. S. Haddad, M. W. Lynch, W. D. Federer, D. N. Hendrickson // *Inorg. Chem.* – 1981. – Vol. 20. – P. 123-131.
- 138 First example of coexistence of thermal spin transition and liquid-crystal properties [Text] / Y. Galyametdinov, V. Ksenofontov, A. Prosvirin [et. al.] // *Angew. Chemie - Int. Ed.* – 2001. – Vol. 40, № 22. – P. 4269-4271.
- 139 Aasa, R. Powder line shapes in the electron paramagnetic resonance spectra of high-spin ferric complexes [Text] / R. Aasa // *J. Chem. Phys.* – 1970. – Vol. 52, № 8. – P. 3919-3930.
- 140 Wickman, H.H. Paramagnetic resonance of Fe^{3+} in polycrystalline ferrichrome A [Text] / H. H. Wickman, M. P. Klein, D. A. Shirley // *J. Chem. Phys.* – 1965. – Vol. 42, № 6. – P. 2113-2117.
- 141 Kasai, P. Electron paramagnetic resonance study of Mn^{++} ion in polycrystalline calcium fluorophosphate [Text] / P. Kasai // *J. Phys. Chem.* – 1962. – Vol. 66. – P. 674-680.
- 142 Electron resonance studies of haemoglobin derivatives. II. Results for types A, B, C, D and F myoglobin crystals [Text] / J. E. Bennett, J. F. Gibson, D. J. E. Ingram [et. al.] // *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* – 1961. – Vol. 262, № 1310. – P. 395-408.
- 143 Драго, Р. Физические методы в органической химии [Text] / Р. Драго. – Москва: Мир, 1967.– 464 с.
- 144 Bohan, T.L. Analysis of low-spin ESR spectra of ferric heme proteins: A reexamination [Text] / T. L. Bohan // *J. Magn. Reson.* – 1977. – Vol. 26. – P. 109-118.
- 145 Bleaney, B. Paramagnetic resonance in some complex cyanides of the iron group II. Theory [Text] / B. Bleaney, M. C. M. O'Brien // *Proc. Phys. Soc. B.* – 1956. – Vol. 69. – P. 1216-1230.
- 146 De Simone, R.E. Electron paramagnetic resonance studies of low-spin d^5 complexes. Trisbidentate complexes of iron(III), ruthenium(III), and osmium(III) with sulfur-donor ligands [Text] / R. E. De Simone // *J. Am. Chem. Soc.* – 1973. – Vol. 95, № 19. – P. 6238-6244.

- 147 Magnetic properties of poly (propylene imine)-copper dendromesogenic complexes: An EPR study [Text] / N. Domracheva, A. Mirea, M. Schwoerer [et. al.] // ChemPhysChem. – 2006. – Vol. 7, № 12. – P. 2567-2577.
- 148 Structural, magnetic and dynamic characterization of liquid crystalline iron(III) Schiff base complexes with asymmetric ligands [Text] / N. Domracheva, A. Pyataev, R. Manapov [et. al.] // Eur. J. Inorg. Chem. – 2011. № 8. – P. 1219-1229.
- 149 Room temperature operational thermochromic liquid crystals [Text] / M. Seredyuk, A. B. Gaspar, V. Ksenofontov [et. al.] // Chem. Mater. – 2006. – Vol. 18, № 10. – P. 2513-2519.
- 150 Пятаков, А.П. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики [Text] / А. П. Пятаков, А.К. Звездин // УФН. – 2012. – Т. 182, № 6. – С. 593-620.
- 151 Чупис, И.Е. Прогресс в изучении сегнетомагнитных кристаллов [Text] / И. Е. Чупис // ФНТ. – 2010. – Т. 36, № 6. – С. 597-612.
- 152 Scott, J.F. Multiferroic magnetoelectric fluorides: why are there so many magnetic ferroelectrics? [Text] / J. F. Scott, R. Blinc // J. Phys. Condens. Matter. – 2011. – Vol. 23. – P. 113202.
- 153 Curie, P. Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique [Text] / P. Curie // J. Phys. – 1894. – Vol. 3. – P. 393-415.
- 154 Ландау, Л.Д. Электродинамика сплошных сред [Text] / Л. Д. Ландау, Е. М. Лившиц. – М.: Наука, 1982.– 621 с.
- 155 Dzyaloshinskii, I. On the magneto-electrical effect in antiferromagnets [Text] / I. Dzyaloshinskii // Sov. Phys. JETP. – 1960. – Vol. 10, № 3. – P. 628-629.
- 156 Astrov, D.N. Magnetoelectric effect in chromium oxide [Text] / D. N. Astrov // Sov. Phys. JETP. – 1961. – Vol. 13, № 4. – P. 729-733.
- 157 Hornreich, R. Statistical mechanics and origin of the magnetoelectric effect in Cr₂O₃ [Text] / R. Hornreich, S. Shtrikman // Phys. Rev. – 1967. – Vol. 161, № 2. – P. 506-512.

- 158 EPR detection of presumable magnetoelectric interactions in the liquid-crystalline state of an iron mesogen [Text] / N. E. Domracheva, I. V. Ovchinnikov, A. N. Turanov, V. N. Konstantinov // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2004. – Vol. 269. – P. 385-392.
- 159 Bersuker, I.B. Pseudo Jahn-teller origin of perovskite multiferroics, magnetic-ferroelectric crossover, and magnetoelectric effects: The d^0 - d^{10} problem [Text] / I. B. Bersuker // *Phys. Rev. Lett.* – 2012. – Vol. 108, № 13. – P. 137202 (1–5).
- 160 Recent progress in multiferroic magnetoelectric composites: from bulk to thin films [Text] / J. Ma, J. Hu, Z. Li, C. W. Nan // *Adv. Mater.* – 2011. – Vol. 23, № 9. – P. 1062-1087.
- 161 An extremely low equivalent magnetic noise magnetoelectric sensor [Text] / Y. Wang, D. Gray, D. Berry [et. al.] // *Adv. Mater.* – 2011. – Vol. 23, № 35. – P. 4111-4114.
- 162 In situ observation of reversible nanomagnetic switching induced by electric fields [Text] / T. Brintlinger, S. H. Lim, K. H. Baloch [et. al.] // *Nano Lett.* – 2010. – Vol. 10, № 4. – P. 1219-1223.
- 163 Chung, T.K. Reversible magnetic domain-wall motion under an electric field in a magnetoelectric thin film [Text] / T. K. Chung, G. P. Carman, K. P. Mohanchandra // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – Vol. 92. – P. 112509.
- 164 A hybrid magnet with coexistence of ferromagnetism and photoinduced Fe(III) spin-crossover [Text] / M. Clemente-León, E. Coronado, M. López-Jordà [et. al.] // *Chem. Sci.* – 2011. – Vol. 2, № 6. – P. 1121-1127.
- 165 Coexistence of ferromagnetism and metallic conductivity in a molecule-based layered compound [Text] / E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. J. Gómez-García, V. Laukhin // *Nature.* – 2000. – Vol. 408, № 6811. – P. 447-449.
- 166 Ferroelectric porous molecular crystal, $[\text{Mn}_3(\text{HCOO})_6](\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$, exhibiting ferrimagnetic transition [Text] / H. Cui, Z. Wang, K. Takahashi [et. al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – Vol. 128, № 47. – P. 15074-15075.
- 167 Magnetic-field-induced superconductivity in a two-dimensional organic conductor [Text] / S. Uji, H. Shinagawa, T. Terashima [et. al.] // *Nature.* – 2001. – Vol. 410, № 6831. – P. 908-910.

- 168 Evidence of the chemical uniaxial strain effect on electrical conductivity in the spin-crossover conducting molecular system: $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{qnal})_2][\text{Pd}(\text{dmit})_2]_5 \cdot \text{acetone}$ [Text] / K. Takahashi, H.-B. Cui, Y. Okano, [et. al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – Vol. 130, № 21. – P. 6688-6889.
- 169 A new hybrid material exhibiting room temperature spin-crossover and ferromagnetic cluster-glass behavior [Text] / A. I. S. Neves, J. C. Dias, B. J. C. Vieira, [et. al.] // *CrystEngComm.* – 2009. – Vol. 11, № 10. – P. 2160-2168.
- 170 An unprecedented homochiral mixed-valence spin-crossover compound [Text] / Y. Sunatsuki, Y. Ikuta, N. Matsumoto [et. al.] // *Angew. Chemie - Int. Ed.* – 2003. – Vol. 42, № 14. – P. 1614-1618.
- 171 Observation of an iron(II) spin-crossover in an iron octacyanonitobate-based magnet [Text] / M. Arai, W. Kosaka, T. Matsuda, S. I. Ohkoshi // *Angew. Chemie - Int. Ed.* – 2008. – Vol. 47, № 36. – P. 6885-6887.
- 172 Iron(II) metallomesogens exhibiting coupled spin state and liquid crystal phase transitions near room temperature [Text] / M. Seredyuk, A. B. Gaspar, V. Ksenofontov [et. al.] // *Adv. Funct. Mater.* – 2008. – Vol. 18, № 14. – P. 2089-2101.
- 173 Design of metal-complex magnets. Syntheses and magnetic properties of mixed-metal assemblies $\{\text{NBu}_4[\text{MCr}(\text{ox})_3]\}_x$ (NBu_4^+ = tetra(n-butyl)ammonium ion; ox^{2-} = oxalate ion; $\text{M} = \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) [Text] / H. Tamaki, Z. J. Zhong, N. Matsumoto [et. al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 1992. – Vol. 114, № 18. – P. 6974-6979.
- 174 Multifunctional magnetic materials obtained by insertion of a spin-crossover Fe^{III} complex into bimetallic oxalate-based ferromagnets [Text] / M. Clemente-León, E. Coronado, M. López-Jordà [et. al.] // *Chem. - A Eur. J.* – 2010. – Vol. 16, № 7. – P. 2207-2219.
- 175 Harding, D.J. Spin crossover in iron(III) complexes [Text] / D. J. Harding, P. Harding, W. Phonsri // *Coord. Chem. Rev.* – 2016. – Vol. 313. – P. 38-61.
- 176 Kou, H. New oxalate-bridged $\text{Cr}^{\text{III}} - \text{Mn}^{\text{II}}$ polymeric network incorporating a spin-crossover $[\text{Co}(\text{terpy})_2]^{2+}$ cation [Text] / H. Kou, O. Sato // *Inorg. Chem.* – 2007. – Vol. 46, № 23. – P. 9513-9515.

- 177 Spin crossover in the cyanide-bridged Mo(V)Mn(III) single-chain magnet containing Fe(II) cations [Text] / J. H. Yoon, D. W. Ryu, S. Y. Choi [et. al.] // Chem. Commun. (Camb). – 2011. – Vol. 47, № 37. – P. 10416-10418.
- 178 Dendronized ferromagnetic gold nanoparticles self-organized in a thermotropic cubic phase [Text] / B. Donnio, P. García-Vázquez, J.-L. Gallani [et. al.] // Adv. Mater. – 2007. – Vol. 19, № 21. – P. 3534-3539.
- 179 Frenkel, J. Spontaneous and induced magnetisation in ferromagnetic bodies [Text] / J. Frenkel, J. Doefman // Nature. – 1930. – Vol. 126, № 3173. – P. 274-275.
- 180 Dormann, J. Thermal variation of the relaxation time of the magnetic moment of γ -Fe₂O₃ nanoparticles with interparticle interactions of various strengths [Text] / J. Dormann, F. D’Orazio, F. Lucari, E. Tronc, P. Prené, J. Jolivet, D. Fiorani, R. Cherkaoui, M. Noguès // Phys. Rev. B. – 1996. – Vol. 53, № 21. – P. 14291-14297.
- 181 Spin canting, surface magnetization, and finite-size effects in gamma-Fe₂O₃ particles [Text] / F. T. Parker, M. W. Foster, D. T. Margulies, A. E. Berkowitz // Phys. Rev. B. – 1993. – Vol. 47, № 13. – P. 7885-7891.
- 182 Jacobs, I.S. Fine Particles; Superparamagnetism [Text] / I. S. Jacobs, C. P. Bean. – New York: Academic Press, 1963. – 272 p.
- 183 Néel, L. Propriétés magnétiques des ferrites: ferrimagnetisme et antiferromagnetisme [Text] / L. Néel // Ann. Phys. – 1949. – Vol. 3. – P. 137-198.
- 184 Raikher, Y.L. Ferromagnetic resonance in a suspension of single-domain particles [Text] / Y. L. Raikher, V. I. Stepanov // Phys. Rev. B. – 1994. – Vol. 50, № 9. – P. 6250-6259.
- 185 Berger, R. Temperature dependence of superparamagnetic resonance of iron oxide nanoparticles [Text] / R. Berger, J.-C. Bissey, J. Kliava, H. Daubric, C. Estournes // J. Magn. Mater. – 2001. – Vol. 234. – P. 535-544.
- 186 Berger, R. Superparamagnetic resonance of annealed iron-containing borate glass [Text] / R. Berger, J. Kliava, J. C. Bissey, V. Baietto // J. Phys. Condens. Matter. – 1998. – Vol. 10, № 38. – P. 8559-8572.

- 187 Червонова, Ю. В. Дендримерные азометиновые комплексы железа(III): синтез, спиновые состояния и фазовые переходы [Текст] : дис... канд. хим. наук : 02.00.04, 02.00.01 / Червонова У. В. – Иваново, 2012. – 202 с.
- 188 Bis-chelate Fe(III) complex of an azomethine at the focal point of a branched ester functionalized with cyclohexylbenzoic acid [Text] / M. S. Gruzdev, N. E. Domracheva, U. V. Chervonova [et. al.] // J. Coord. Chem. – 2012. – Vol. 65. – P. 1812-1820.
- 189 Груздев, М.С. Влияние молекулярной структуры дендримерных комплексов и нанокмполитов – производных поли(пропилен имина), на их мезоморфные свойства [Текст]: дис... канд. хим. наук : 02.00.04, 02.00.03 / Груздев М. С. – Иваново, 2006. – 191 с.
- 190 Mazur, M. EPR signal intensity in a Bruker single TE102 rectangular cavity / M. Mazur, M. Valko // Bruker spin report. № 150. - 2002. P. 26-30.
- 191 Stoll, S. EasySpin: simulating cw ESR spectra. [Text] / S. Stoll, A. Schweiger // Biol. Magn. Reson. – 2007. – Vol. 27, – P. 299-321.
- 192 Perdew, J.P. Generalized gradient approximation made simple [Text] / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 77, № 18. – P 3865-3868.
- 193 Becke, A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange [Text] / A. D. Becke // J. Chem. Phys. – 1993. – Vol. 98, № 7. – P. 5648-5652.
- 194 Ab-initio calculation of vibrational absorption and circular-dichroism spectra using density-functional force-fields [Text] / P. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch // J. Phys. Chem. – 1994. – Vol. 98, № 45. – P. 11623-11627.
- 195 Laikov, D.N. PRIRODA-04: a quantum-chemical program suite. New possibilities in the study of molecular systems with the application of parallel computing [Text] / D. N. Laikov, Y. Ustynyuk // Russ. Chem. Bull. – 2005. – Vol. 54, № 3. – P. 820-826.
- 196 Gaussian 09 Revision A.01 Release Notes / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel [et. al.] Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009 – 1-2 с.
- 197 Neese, F. An ab initio, DFT and semiempirical SCF MO package [Text] / F. Neese, F. Wennmohs. – Mülheim a. d. Ruhr: Max-Planck Institute for Bioinorganic Chemistry, 2012. – 533с.

- 198 Лайков, Д.Н. Развитие экономного подхода к расчету молекул методом функционала плотности и его применение к решению сложных химических задач [Текст] : дис... канд. физ.-мат. наук : 02.00.17 / Лайков Д. Н. – М., 2000. – 102 с.
- 199 Schäfer, A. Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr [Text] / A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs // J. Chem. Phys. – 1992. – Vol. 97, № 4. – P. 2571-2577.
- 200 Noodleman, L. The $X\alpha$ valence bond theory of weak electronic coupling. Application to the low-lying states of $\text{Mo}_2\text{Cl}_8^{4-}$ [Text] / L. Noodleman, J. G. Norman // J. Phys. Chem. – 1979. – Vol. 70, № 11. – P. 4903-4906.
- 201 Broken symmetry approach to calculation of exchange coupling constants for homobinuclear and heterobinuclear transition metal complexes [Text] / E. Ruiz, J. Cano, S. Alvarez, P. Alemany // J. Comput. Chem. – 1999. – Vol. 20, № 13. – P. 1391-1400.
- 202 Electronic structure and magnetic properties of a trigonal prismatic Cu^{II}_6 cluster [Text] / E. M. Zueva, M. M. Petrova, R. Herchel [et. al.] // Dalt. Trans. – 2009. – Vol. 2009, № 30. – P. 5824-5932.
- 203 EPR of the first Fe(III)-containing spin-crossover metallomesogens [Text] / I. V Ovchinnikov, T. A. Ivanova, V. E. Petrashen [et. al.] // Appl. Magn. Reson. – 2005. – Vol. 29, № 2. – P. 325-334.
- 204 First observation of light-induced excited spin state trapping for an iron(III) complex [Text] / S. Hayami, Z. Z. Gu, M. Shiro [et. al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2000. – Vol. 122. – P. 7126-7127.
- 205 Stepwise spin transition in a mononuclear iron(II) complex with unusually wide plateau [Text] / B. Weber, C. Carbonera, C. Desplances, J. F. Letard // Eur. J. Inorg. Chem. – 2008. – Vol. 2, № 10. – P. 1589-1598.
- 206 Ising-like model for the two-step spin-crossover [Text] / A. Bousseksou, J. Nasser, J. Linares [et. al.] // Journal de Physique I, EDP Sciences. – 1992. – Vol. 2, № 7. – P. 1381-1403.
- 207 Correlations of the distribution of spin states in spin crossover compounds [Text] / H. Spiering, T. Kohlhaas, H. Romstedt [et. al.] // Coord. Chem. Rev. – 1999. – Vol. 190-192. – P. 629-647.

- 208 Weber, B. Structure and magnetic properties of iron(II/III) complexes with $N_2O_2^{2-}$ coordinating Schiff base like ligands [Text] / B. Weber, E. G. Jäger // Eur. J. Inorg. Chem. – 2009. № 4. – P. 465-477.
- 209 Weihe, H. Angular and distance dependence of the magnetic properties of oxo-bridged iron(III) dimers [Text] / H. Weihe, H. U. Güdel // J. Am. Chem. Soc. – 1997. – Vol. 119, № 28. – P. 6539-6543.
- 210 O'Connor, C.J. Magnetochemistry – advances in theory and experimentation [Text] / C. J. O'Connor // Prog. Inorg. Chem. – 1982. – Vol. 29. – P. 203-284.
- 211 Magnetic ordering in the linear-chain antiferromagnet potassium aquapentafluoroferrate(III) [Text] / R. L. Carlin, R. Burriel, J. A. Rojo, F. Palacio // Inorg. Chem. – 1984. – Vol. 23, № 15. – P. 2213-2215.
- 212 Dingle, R. Linear-chain antiferromagnetism in $[(CH_3)_4N][MnCl_3]$ [Text] / R. Dingle, M. E. Lines, S. L. Holt // Phys. Rev. – 1969. – Vol. 187, № 2. – P. 643-648.
- 213 Synthesis and magnetic properties of new mono- and binuclear iron complexes with salicyloylhydrazono dithiolane ligand [Text] / N. Bouslimani, N. Clément, G. Rogez, [et. al.] // Inorg. Chem. – 2008. – Vol. 47, № 17. – P. 7623-7630.
- 214 Okamura, M.Y. Electron spin resonance of the thermally excited quintet state of an oxo-bridged binuclear iron(III) complex [Text] / M. Y. Okamura, B. M. Hoffman // J. Chem. Phys. – 1969. – Vol. 51, № 7. – P. 3128-3129.
- 215 Owen, J. Paramagnetic resonance measurements of exchange interactions [Text] / J. Owen // J. Appl. Phys. – 1961. – Vol. 32, № 3. – P. S213-S217.
- 216 Ozarowski, A. EPR study of $S = 2$ and $S = 3$ states of Fe-O-Fe dimers in $Na_4[Fe(edta)]_2O \cdot 3H_2O$ and $\{[Fe(phen)_2]_2O\}(NO_3)_4 \cdot 7H_2O$. X-ray structure determination of $Na_4[Fe(edta)]_2O \cdot 3H_2O$ [Text] / A. Ozarowski, B. R. McGarvey, J. E. Drake // Inorg. Chem. – 1995. – Vol. 34, № 22. – P. 5558-5566.
- 217 Wickman, H.H. Paramagnetic hyperfine structure and relaxation effects in mössbauer spectra: Fe57 in ferrichrome A [Text] / H. H. Wickman, M. P. Klein, D. A. Shirley // Phys. Rev. – 1966. – Vol. 152, № 1. – P. 345-357.
- 218 Структурные исследования комплекса железа в объемных образцах, плавающих слоях и пленках Ленгмюра-Блоджетт [Текст] / А. И. Александров,

- Т. В. Пашкова, Д. В. Барахтенко [и др.] // Жидкие кристаллы и их практическое использование. – 2011. – Т. 4, № 38. – С. 14-22.
- 219 Fujigaya, T. Spin-crossover dendrimers: Generation number-dependent cooperativity for thermal spin transition [Text] / T. Fujigaya, D. L. Jiang, T. Aida // J. Am. Chem. Soc. – 2005. – Vol. 127. – P. 5484-5489.
- 220 Létard, J. Toward spin crossover applications [Text] / J. Létard, P. Guionneau, L. Goux-Capes // Top. Curr. Chem. – 2004. – Vol. 235. – P. 221-249.
- 221 Neese, F. Calculation of zero-field splittings, g-values, and the relativistic nephelauxetic effect in transition metal complexes. Application to high-spin ferric complexes [Text] / F. Neese, E. I. Solomon // Inorg. Chem. – 1998. – Vol. 37, № 26. – P. 6568-6582.
- 222 Муравьев, В.И. Строение спин-переменных комплексов железа(III) по данным ЭПР [Текст] / В. И. Муравьев // Координационная химия. – 2011. – Т. 37, № 11. – С. 864-870.
- 223 Summerton, A.P. The crystal structure of bis[N-(2-aminoethyl)salicylaldiminato] iron (III) chloride monohydrate, a low spin iron(III) complex stabilized by lattice water [Text] / A. P. Summerton, A. A. Diamantis, M. R. Snow // Inorganica Chim. Acta. – 1978. – Vol. 27. – P. 123-128.
- 224 Dynamics and phase transitions in spin-crossover complexes: detailed nature of phase transitions in the solvate series bis(3-ethoxysalicylideneaziridinopropylamino)iron perchlorate.solvate [Text] / A. J. Conti, K. Kaji, Y. Nagano [et. al.] // Inorg. Chem. – 1993. – Vol. 32, № 12. – P. 2681-2693.
- 225 Ohshio, H. Rapid electronic relaxation phenomenon in a ${}^2T \leftrightarrow {}^6A$ spin-equilibrium system [Text] / H. Ohshio, Y. Maeda, Y. Takashima // Inorg. Chem. – 1983. – Vol. 22. – P. 2684-2689.
- 226 Anomalous behaviour at the ${}^6A_1 - {}^2T_2$ crossover in iron (III) complexes [Text] / A. H. Ewald, R. L. Martin, I. G. Ross, A. H. White // Proc. R. Soc. A. – 1964. – Vol. 280. – P. 235-257.
- 227 Мимс, В.Б. Электрополевой эффект в парамагнитном резонансе [Text] / В. Б. Мимс. – Киев: Наукова Думка, 1982. – 224с.

- 228 Structure and magnetism of the iron(III) spin-crossover complex $[\text{Fe}^{\text{III}}\{\text{N-ethyl-N-(2-aminoethyl)-salicylaldiminate}\}_2]\text{ClO}_4$ [Text] / C. F. Sheu, S. M. Chen, G. H. Lee [et. al.] // Eur. J. Inorg. Chem. – 2013. – Vol. 2, № 5-6. – P. 894-901.
- 229 Magnetically induced hyperthermia: size-dependent heating power of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles [Text] / M. Lévy, C. Wilhelm, J.-M. Siaugue [et. al.] // J. physics. Condens. matter. – 2008. – Vol. 20. – P. 204133.
- 230 Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine [Text] / Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, J. Dobson // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2003. – Vol. 36, № 13. – P. R167-R181.
- 231 Magnetoresistance of a $(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3)_{80}\text{Ag}_{20}$ nanocomposite prepared in reverse micelles [Text] / J. A. Wiemann, E. E. Carpenter, J. Wiggins [et. al.] // J. Appl. Phys. – 2005. – Vol. 97. – P. 10G101.
- 232 Iron vacancy ordered $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$ epitaxial films: The crystal structure and electrical resistivity [Text] / H. Yanagihara, M. Hasegawa, E. Kita [et. al.] // J. Phys. Soc. Japan. – 2006. – Vol. 75, № 5. – P. 054708.
- 233 Bhattacharyya, D. Bandgap and optical transitions reflectance measurements [Text] / D. Bhattacharyya – 1992. – Vol. 43. – P. 313-316.
- 234 Chakrabarti, S. Optical properties of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles dispersed on sol-gel silica spheres [Text] / S. Chakrabarti, D. Ganguli, S. Chaudhuri // Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures. – 2004. – Vol. 24. – P. 333-342.
- 235 Pankove, J.I. Optical Processes in Semiconductors [Text] / J. I. Pankove. – New Jersey: Dover, 1971. – 448 p.
- 236 El-Amin, A.A. Optical properties and determination of thermal transformation parameters for $\text{Se}_{0.65}\text{Te}_{0.35}$ high reflectance thin films [Text] / A. A. El-Amin, A. M. Badr, F. Abdel-Wahaab // Turkish J. Phys. – 2007. – Vol. 31, № 6. – P. 331-339.
- 237 Юнович, А.Э. Оптические явления в полупроводниках / А. Э. Юнович, Ф. А. Лукьянов – Москва: МГУ, 2007. – 87 с.
- 238 UV spectral features of poly(propylene imine) dendrimers [Text] / M. Franckevičius, J. Tamulienė, J. Babonas [et. al.] // Lith. J. Phys. – 2011. – Vol. 51, № 3. – P. 207-211.

- 239 Екимов, А.И. Квантовый размерный эффект в трехмерных микрокристаллах полупроводников [Текст] / А. И. Екимов, А. А. Онущенко // Письма в ЖЭТФ. – 1981. – Т. 34, № 6. – С. 363-366.
- 240 Домрачева, Н.Е. Оптические свойства и влияние облучения на суперпарамагнитные свойства γ -Fe₂O₃ наночастиц, созданных в дендримерной матрице [Текст] / Н.Е. Домрачева, В.Е. Воробьева // Казанский физико-технический институт имени Е.К Завойского. Ежегодник. – 2015. – Т. 2014. – С. 123-127.
- 241 Brus, L.E. A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites [Text] / L. E. Brus // J. Chem. Phys. – 1983. – Vol. 79, № 1983. – P. 5566-5571.
- 242 Photoinduced superparamagnetism in nanostructured α -Fe₂O₃ [Text] / I. R. MacDonald, R. F. Howe, S. Saremi-Yarahmadi, K. G. U. Wijayantha // J. Phys. Chem. Lett. – 2010. – Vol. 1. – P. 2488-2492.

ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**Статьи в рецензируемых научных журналах**

[A1] Ступенчатое магнитное поведение жидкокристаллического комплекса железа(III) [Текст] / Н. Е. Домрачева, **В. Е. Воробьева**, А. В. Пятаев, Р. А. Манапов, Е. М. Зуева, М. С. Груздев, У. В. Червонова // Журнал структурной химии. – 2013. – Т. 54, №S1. – С.19-31.

[A2] Detailed EPR study of spin crossover dendrimeric iron(III) complex [Text] / N. E. Domracheva, A. V. Pyataev, **V. E. Vorobeва**, E. M. Zueva // J. Phys. Chem. B. – 2013. – Vol. 117, Iss. 25. – P.7833-7842.

[A3] Optical properties and photoinduced superparamagnetism of γ -Fe₂O₃ nanoparticles formed in dendrimer [Text] / **V. E. Vorobeва**, N. E. Domracheva, M. S. Gruzdev, A. V. Pyataev // Mater. Sci. in Semicon. Proc. – 2015. – Vol. 38, Iss. 1. – P.336-341.

[A4] Blue shift in optical absorption, magnetism and light-induced superparamagnetism in γ -Fe₂O₃ nanoparticles formed in dendrimer [Text] / N.E. Domracheva, **V.E. Vorobeва**, M.S. Gruzdev, A.V. Pyataev // J. Nanopart. Res. – 2015. – Vol. 17, Iss. 2. - art.83.

[A5] Сосуществование спин-кроссовера и магнитного упорядочения в дендримерном комплексе Fe(III) [Текст] / **В. Е. Воробьева**, Н. Е. Домрачева, А. В. Пятаев, М. С. Груздев, У. В. Червонова // Физика низких температур. – 2015. - Т. 41, №1. – С.22-27.

Тезисы докладов и труды научных конференций:

[A6] EMR searching of quantum behavior of superparamagnetic γ -Fe₂O₃ nanoparticles encapsulated into poly(propylene imine) dendrimer [Text] / N.E. Domracheva, **V.E. Vorobeва**, M.S. Gruzdev // Магнитный резонанс: от фундаментальных исследований к практическим приложениям: Сб. материалов конф., Казань, Россия, 21 - 23 апр. 2016. – Казань: К(П)ФУ, 2016. – С.126-127.

[A7] Photo- and thermo-active magnetic properties of iron-containing dendrimers [Text] / N. Domracheva, **V. Vorobeva**, M. Gruzdev, U. Chervonova, A. Kolker, A. Pyataev // Modern development of magnetic resonance: Book of abstracts at the inter. conf., Kazan, Russia, 22-26 sep. 2015. – Kazan: Zavoisky Physical-Technical Institute, 2015. – P.84-85.

[A8] Оптические и фотоиндуцированные суперпарамагнитные свойства наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ сформированных в поли(пропилен иминовом) дендримере / **В.Е. Воробьева**, Н.Е. Домрачева, М.С. Груздев, А.В. Пятаев // Когерентная оптика и оптическая спектроскопия: Сб. Материалов конф., Казань, Россия, 5 – 7 окт. 2015. – Казань: К(П)ФУ, 2015. – С.83-86.

[A9] EPR investigation of dendrimeric iron(III) complex / **V.E. Vorobeva**, N.E. Domracheva, M.S. Gruzdev, U.V. Chervonova, A.M. Kolker // Spin physics, spin chemistry and spin technology: Book of abstracts at the inter. conf., St. Petersburg, Russia, 1-5 June 2014. – St. Petersburg, 2015. – P.185.

[A10] **Воробьева, В.Е.** ЭПР исследование сосуществования спин кроссовер поведения и магнитного упорядочения в дендримерных комплексах Fe(III) [Текст] / **В.Е. Воробьева** // Молодежь и инновации Татарстана: Сб. материалов науч-практ. конф., Казань, Россия, 13-14 окт. 2014. – Казань, 2014. С.46-50.

[A11] New magnetic nanostructures based on metallodendrimers with multifunctional properties [Текст] / N.E. Domracheva, **V.E. Vorobeva**, A.V. Pyataev, M.S. Gruzdev, U.V. Chervonova, A.M. Kolker // Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества: Сб. Материалов конф., Суздаль, Россия, 6-10 окт. 2014. – Москва: ИМЕТ РАН, 2014. – С.24-25.

[A12] A Spin Crossover Dendrimeric Iron(III) Complex with Magnetic Ordering [Text] / **V. Vorobyeva**, N. Domracheva, A. V. Pyataev // Modern development of magnetic resonance: Book of abstracts at the inter. conf., Kazan, Russia, 23-27 sep. 2014. – Kazan: Zavoisky Physical-Technical Institute, 2014. – P.91.

[A13] Optical and Light-Induced Superparamagnetic Properties in $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanoparticles Formed in PPI Dendrimers [Text] / **V.E. Vorobeva**, N.E. Domracheva, M.S. Gruzdev // Magnetic Resonance and Magnetic Phenomena in Chemical and

Biological Physics: Book of abstracts, Novosibirsk, Russia, 7-11 Sept. 2014. – Novosibirsk: Akademizdat, 2014. – P.93.

[A14] Magnetic dendrimers and spin-crossover dendrimeric iron(III) complexes [Text] / N.E. Domracheva, **V.E. Vorobeva**, A.V. Pyataev, M.S. Gruzdev, U.K. Chervonova, A.M. Kolker // Moscow International Symposium on Magnetism MISM-2014: Books of abstract, Moscow, Russia, 29 Jun. - 3 Jul. 2014. – Moscow: Faculty of Physics M.V. Lomonosov MSU, 2014. – P. 80.

[A15] EPR study of spin crossover dendrimeric iron (III) complex [Text] / **V. Vorobeva**, N.Domracheva, M.Gruzdev, U.Chervonova, A.Kolker // Magnetic Resonance Conference Euromar 2014: book of abstracts, Zurich, Switzerland, 29 jun. - 3 jul. 2014. – Zurich: ETH, 2014. – P.SP433.

[A16] Magnetic dendrimers and spin-crossover dendrimeric iron (III) complexes [Text] / N.E. Domracheva, **V.E. Vorobeva**, A.V. Pyataev, M.S. Gruzdev, U.V. Chervonova, A.M. Kolker // International Conference “Magnetic Resonance: Fundamental Research and Pioneering Applications” (MR-70): Book of abstract, Kazan, Russia, 23 – 27 Jun. 2014. – Kazan: KFU, Russia, 2014. – P.74.

[A17] Coexistence of spin crossover and magnetic ordering in the dendrimeric iron(III) complex [Text] / **V.E. Vorobeva**, N.E. Domracheva, A.V. Pyataev // Actual problems of magnetic resonance and its application: program lecture notes proceedings of the XVII International Youth Scientific School, Kazan, Russia, 22-27 Jun. 2014. – Kazan: KFU, 2014. – P.102-105.

[A18] Blue shift in optical absorption, superparamagnetism and photoinduced superparamagnetism of γ -Fe₂O₃ nanoparticles formed in dendrimer [Text] / N.E. Domracheva, V.E. Vorobeva, M.S. Gruzdev, A.V. Pyataev // 4th International Advances in Applied Physics and Materials Science Congress & Exhibition (APMAS 2014): Book of Abstracts, Lykia, Oludeniz, Turkey, 24 – 27 apr. 2014. – Lykia, 2014. – P.338.

[A19] Peculiarities of spin crossover magnetic behavior of dendrimeric iron(III) complex [Text] / **V.E. Vorobeva**, N.E. Domracheva // Actual problems of magnetic resonance and its application: Proceedings of the XVI Intern. Youth Scientific School, Kazan, Russia, 21- 25 oct. 2013. – Kazan: KFU, 2013. – P.62-66.

[A20] **Воробьева, В.Е.** Исследование магнитных дендримеров и термо-, фотоуправляемых спин-кроссовер дендримерных комплексов Fe(III) [Текст] / **В.Е. Воробьева** // Молодежь и инновации Татарстана: Сб. материалов науч-практ. конф., Казань, Россия, 17-18 окт. 2013. –Казань, 2013. – С.30-34.

[A21] Magnetic Features of Spin-Crossover Dendrimeric Iron(III) Complexes [Text] / N.E. Domracheva, A.V. Pyataev, **V.E. Vorobeva**, E.M Zueva // Modern development of magnetic resonance: Book of abstracts at the inter. conf., Kazan, Russia, 24-28 sep. 2013. – Kazan: Zavoisky Physical-Technical Institute, 2013. – P.102.

[A22] Optical properties and photoinduced magnetism in γ -Fe₂O₃ semiconductor nanoparticles formed in liquid crystalline poly(propylene imine) dendrimer [Text] / N.E. Domracheva, **V.E. Vorobeva**, A.V. Pyataev, M.S. Gruzdev // The XV-th International Feofilov Symposium on Spectroscopy of Crystals Doped with Rare Earth and Transition Metal Ions: Books of abstracts, Kazan, Russia, 16-20 sept. 2013. – Kazan: Zavoisky Physical-Technical Institute, 2013. – P.154.

[A23] First example of coexistence of the magnetic ordering, presumable magnetoelectric effect and spin crossover in dendrimeric iron(III) complex [Text] / N. Domracheva, A. Pyataev, **V. Vorobeva**, E. Zueva // Organometallic and Coordination Chemistry: Fundamental and Applied Aspects: Books of abstract, N. Novgorod, Russia, 1 – 7 sept. 2013. – N.Novgorod, 2013. – P.O11.

[A24] Магнитная организация жидкокристаллического комплекса железа (III) [Текст] / В.Е. Воробьева, Н.Е. Домрачева, А.В. Пятаев, Р.А. Манапов, Е.М. Зуева, М.С. Груздев, У.В. Червонова // Среды со структурным и магнитным упорядочением (Multiferroics- 4): Труды симп., Вып. 4., Ростов-на-Дону, г. Туапсе, Россия, 4-7 сентября 2013. – Ростов н/Д: СКНЦ ВШ ЮФУ ФПСН, 2013. – С.13-17.

[A25] Структурная магнитная организация жидкокристаллического комплекса Fe(III) [Текст] / **В.Е. Воробьева**, Н.Е. Домрачева, А.В. Пятаев, Р.А. Манапов, Е.М. Зуева, М.С. Груздев, У.В. Червонова // Наука и инновации – 2013 «SI – 2013»: Сб. материалов конф., Йошкар Ола, Россия, 7-12 июл. 2013. – Йошкар Ола: ГБОУ ДПО (ПК) С «Марийский институт образования», 2013. – С.249-253.

БЛАГОДАРНОСТИ

В заключении автор работы выражает огромную благодарность научному руководителю д.ф.-м.н. Наталье Евгеньевне Домрачевой за научное руководство, постановку задачи и всестороннюю поддержку в процессе работы. Сотрудникам ИХР РАН к.х.н. М.С. Груздеву, к.х.н. У.В. Червоновой и д.х.н. А.М. Колкеру за синтез и качественную характеристику образцов. А.В. Пятаеву (КФУ) за проведение исследований методом Мёссбауэровской спектроскопии. Д.х.н. Е.М. Зуевой (КНИТУ им. Кирова) за проведение квантово-химических расчётов. Сотрудникам Института Физики Металлов УрО РАН к.ф.-м.н. Ю.Н. Швачко и к.ф. м.н. Д.В. Стариченко за проведение измерений методом магнитной восприимчивости. Всему коллективу лаборатории молекулярной радиоспектроскопии КФТИ КазНЦ РАН под руководством д.ф.-м.н. И.В. Овчинникова за обсуждение полученных результатов и теплую дружескую атмосферу. Сотрудникам лаборатории спиновой физики и спиновой химии КФТИ КазНЦ РАН В.С. Июдину, к.ф.-м.н. Л.В. Мингалиевой, к.ф.-м.н. И.В. Яцьку за помощь в освоении экспериментальной техники электронного парамагнитного резонанса, к.ф.-м.н. А.А. Суханову за помощь в проведении исследований методом ЭПР при импульсном лазерном облучении. Д.ф.-м.н. В.Ю. Петухову за рецензирование диссертации при представлении на ученом совете КФТИ.

Моему первому научному руководителю д.ф.-м.н. В.В. Самарцеву за пробуждение интереса к науке.

Особую признательность хочется выразить моим родителям к.т.н. Е.С. Воробьеву и к.х.н. Ф.И. Воробьевой за поддержку во всех начинаниях и создание теплой, благоприятной атмосферы.

Школьным преподавателям физики и математики А.Р. Сомову и С.Э. Утяганову, которые привили интерес к точным наукам.

Работа частично поддержана грантами Президиума РАН № 24 и РФФИ № 11 03-01028.