

На правах рукописи

ВОРОБЬЁВА ВАЛЕРИЯ ЕВГЕНЬЕВНА

**ЭПР ИССЛЕДОВАНИЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ДЕНДРИМЕРОВ
С ТЕРМО- И ФОТОУПРАВЛЯЕМЫМИ СВОЙСТВАМИ**

01.04.11 – физика магнитных явлений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Казань 2017

Работа выполнена в лаборатории молекулярной радиоспектроскопии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского Казанского научного центра Российской академии наук

**Научный
руководитель**

Домрачева Наталья Евгеньевна
доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник КФТИ КазНЦ РАН

**Официальные
оппоненты**

Федин Матвей Владимирович
доктор физико-математических наук,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук, заместитель директора по научно-организационной работе (г. Новосибирск)

Воробьев Андрей Харлампьевич
доктор химических наук, профессор
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», профессор (г. Москва)

**Ведущая
организация**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск)

Защита состоится **2 июня 2017 года в 14³⁰ часов** на заседании диссертационного совета Д 002.191.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Казанском физико-техническом институте им. Е. К. Завойского Казанского научного центра Российской академии наук по адресу: 420029, г. Казань, ул. Сибирский тракт, д. 10/7, КФТИ КазНЦ РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте организации <http://kfti.knc.ru/about-institute/sovety/dissertation-council/announcements> ФГБУН КФТИ КазНЦ РАН.

Отзывы на автореферат (два заверенных экземпляра) просим отправлять по адресу: 420029, г. Казань, ул. Сибирский тракт, д. 10/7, КФТИ КазНЦ РАН.

Автореферат разослан «__» _____ 2017 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
канд. физ.-мат. наук

Р.И. Хайбуллин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

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], химических переключателей [6], запоминающих устройств [7] и молекулярных сенсоров [8]. 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]. Исследование таких материалов началось совсем недавно, но они уже находят применение в молекулярной спинтронике [9]. Привлекательными в качестве материалов для оптической записи информации являются молекулы, демонстрирующие фотохромизм. Работы по исследованию молекулярных магнетиков [10] открыли возможность переключения магнитных свойств молекулы и дальнего магнитного порядка за счет фотовозбуждения [11]. 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 железосодержащих магнитных 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 системы со спин-кроссовер свойствами и магнитные/полупроводниковые свойства наночастиц со способностью дендримерной матрицы выступать в качестве «нанореактора».

Цель работы:

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 ЖК 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 И. Б. Берсукером [12]. 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 (4.15 – 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 работы

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 [10], фотоманетиков [13], наноразмерных сенсоров [6, 7, 8], в спинтронике [9], устройствах памяти [14], в качестве молекулярных переключателей [4] и в биомедицине [15]. Проведенные в диссертации исследования вносят существенный вклад в понимание физических явлений, происходящих в металлосодержащих дендримерных наноструктурах. Кроме того, в диссертации используется новый конструкторский 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 высокоспиновых (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 К), магнитоэлектрического эффекта (50 – 200 К) и «магнито-ферроэлектрического кроссовера» (200 – 330 К) 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, 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).

Публикации

Основные результаты диссертации изложены в 5 научных статьях [A1 – A5], опубликованных в рецензируемых российских и зарубежных научных журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ и в 20 тезисах докладов международных и российских конференций [A6 – A25].

Объем и структура 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 наименований.

Благодарности

Автор работы выражает огромную благодарность научному руководителю д.ф.-м.н. Н.Е. 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. Яцкы 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. Особую признательность хочется выразить моим родителям к.т.н. Е.С. Воробьеву и к.х.н. Ф.И. Воробьевой. Работа частично поддержана грантами Президиума РАН № 24 и РФФИ № 11-03-01028.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении отражена актуальность диссертационной работы, описаны методы и объекты исследования, сформулированы основная цель, научная новизна и практическая значимость полученных результатов, представлены научные положения, выносимые на защиту, и дана аннотация глав диссертации.

Первая глава является обзорной и состоит из шести параграфов. В первом из них приведен краткий литературный обзор, посвященный описанию физических свойств дендримеров, их использованию в качестве «нанореакторов» для создания НЧ и конструированию на их основе функциональных материалов. Во втором параграфе описываются свойства и структура ферримагнитного/полупроводникового объемного материала – гамма-оксида железа, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (маггемита), НЧ которого, внедренные в дендримерную матрицу, исследуются в данной работе. Рассматривается возможность регистрации «квантово-размерного» эффекта в нанокристаллическом состоянии маггемита. В третьем параграфе обсуждается понятие классического спин-кроссовер эффекта и описывается его проявление в спектрах ЭПР комплексов Fe(III) и при регистрации методами мёссбауэровской спектроскопии и СКВИД-магнетометрии. В следующем параграфе кратко изложена сущность магнитоэлектрического эффекта, описывается его проявление в спектрах ЭПР и характеризуется новый теоретический подход объяснения мультиферроидных свойств соединений с d^5 -конфигурацией. В пятом параграфе приведен анализ работ, посвященных сочетанию спин-кроссовер явления с магнитным порядком системы и предлагается новый метод конструирования наноматериалов – дендронизация системы (с использованием дендронов в качестве строительных блоков). В заключении обзора обсуждается понятие суперпарамагнетизма и описывается проявление суперпарамагнитных свойств НЧ в спектрах ЭПР.

Во второй главе подробно охарактеризованы изучаемые объекты, описаны экспериментальные методы исследования и детали экспериментов.

В третьей главе представлены результаты ЭПР исследования нового жидкокристаллического (ЖК) комплекса Fe(III), в котором потенциально предполагалось сосуществование спин-кроссовер (СК) эффекта с жидкокристаллическостью системы. Впервые сосуществование ЖК и СК свойств было обнаружено в комплексе Fe(III) с основанием Шиффа (лигандом HsalEen, Рисунок 1а) [16, 17]. Однако эти свойства проявлялись в различных температурных диапазонах: постепенный спиновый переход осуществлялся в интервале от 4.2 до 388 К, а мезогенные свойства (смектическая А-фаза) наблюдались от 388 до 419 К.

Данная глава диссертации посвящена ЭПР исследованию магнитного поведения нового ЖК комплекса Fe(III) с основанием Шиффа (лигандом H_{rap} , Рисунок 1б). Выбор данного лиганда обусловлен тем, что комплекс, $\text{Fe}(\text{rap})_2\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, [18] демонстрирует резкий термоиндуцированный спиновый переход (Рисунок 1в) при $T_{1/2} = 165$ К и петлю гистерезиса с шириной 15 К.

Детальное изучение нового ЖК соединения показало, что присоединение длинных линейных заместителей к центральному магнитоактивному блоку – катиону железа $[\text{Fe}(\text{rap})_2]^+$ - индуцирует жидкокристаллические свойства соединения (фазовый переход из кристаллического состояния в смектическую фазу при 370 К), однако, полностью подавляет спин-кроссовер переход центрального магнитного блока и переводит все центры Fe(III) в высокоспиновое (ВС) состоянии.

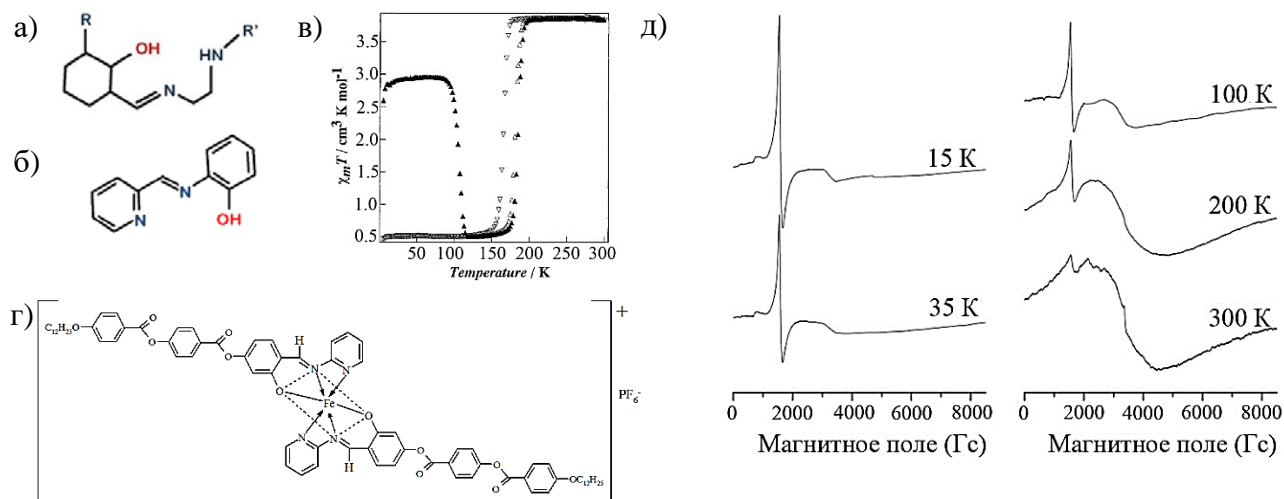


Рисунок 1 – а) Лиганд HSalEen; б) Лиганд Hrap; в) Температурная зависимость произведения χ_{MT} для комплекса $\text{Fe}(\text{rap})_2\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Спин-кроссовер переход в процессе нагрева (Δ) и охлаждения (∇), LIESST-эффект (\blacktriangle). Заимствовано из [18]; г) Структура исследуемого ЖК соединения; д) Наиболее характерные спектры ЭПР (X - диапазон) ЖК комплекса при различных температурах.

Метод ЭПР зарегистрировал необычное ступенчатое поведение температурной зависимости интегральной интенсивности линий ЭПР (I) и произведения ($I \cdot T$) с точкой перегиба при 80 К (Рисунок 2а, 2б). Показано, что причиной такого поведения является структурный фазовый переход – переход системы от одномерной цепочечной организации ВС центров Fe(III) к димерным молекулам (Рисунок 2б). Выше 80 К в системе детектируется новый спектр ЭПР, обусловленный 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, полученные методом ЭПР, подтверждаются данными мёссбауэровской спектроскопии, которые показывают, что в соединении присутствуют только ВС центры Fe(III), а при 5 К система переходит в антиферромагнитное упорядоченное состояние.

Четвертая глава диссертации посвящена ЭПР исследованию магнитного поведения нового спин-кроссовер дендримерного комплекса Fe(III), $[\text{Fe}(\text{L})_2]^+\text{Cl}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$, где в качестве центрального магнитного блока выступает катион железа $[\text{Fe}(\text{SalEen})_2]^+$, к которому присоединены дендронные заместители второй генерации (Рисунок 3а).

Метод ЭПР (Рисунок 3б, 3в) позволил установить наличие в системе трех типов магнитных центров Fe(III): одного низкоспинового (НС) центра ($S = 1/2$) с g -факторами: $g_{x,y} = 2.21$, $g_z = 1.935$ и двух высокоспиновых (ВС) центров ($S = 5/2$) с высоко-симметричным ($D = 0.04 \text{ см}^{-1}$, I-тип) и низко-симметричным ($D = 0.4 \text{ см}^{-1}$, E = 0.13 см^{-1} , II-тип) ромбическим искажением. Температурная зависимость интегральной интенсивности линий спектра ЭПР (I) является одним из источников информации о спиновом переходе и ее поведение для исследуемого соединения представлено на Рисунке 4а.

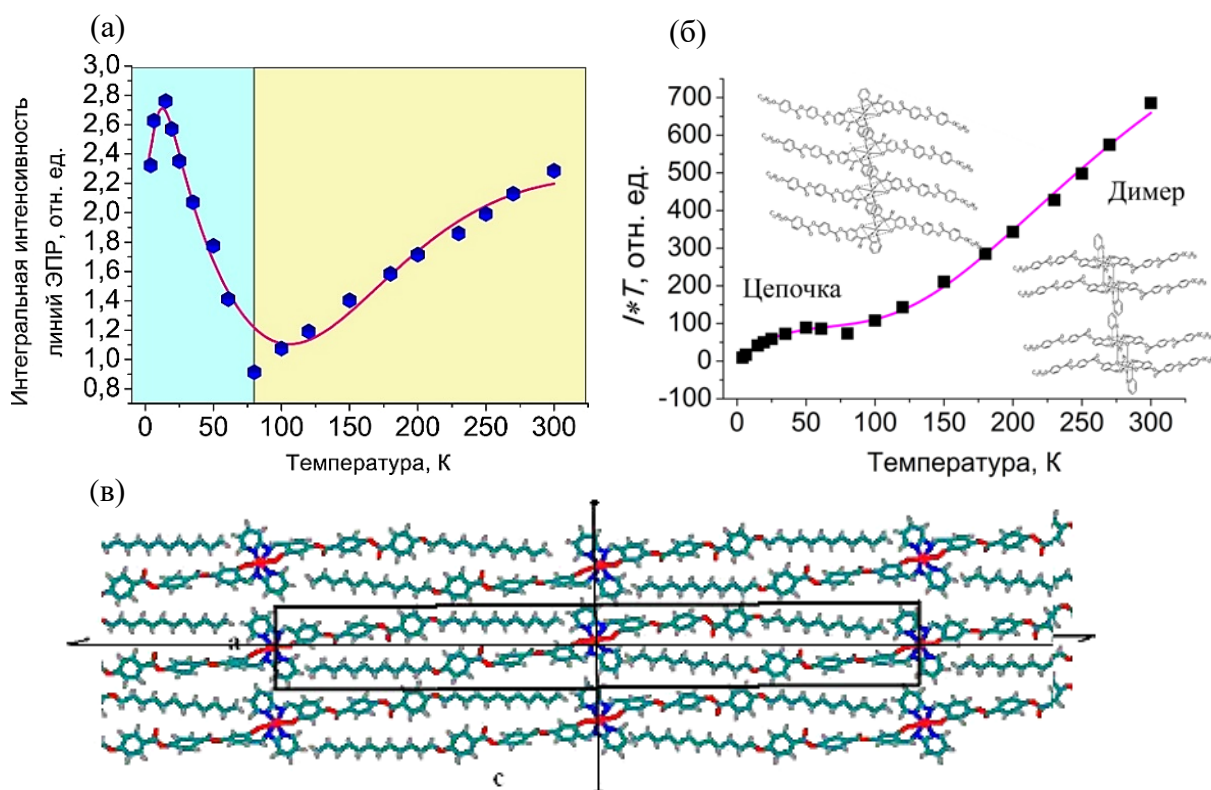


Рисунок 2 – Температурные зависимости интегральной интенсивности линий спектра ЭПР (*I*) (а) и произведения $I \cdot T$ (б). Сплошная линия рассчитана согласно цепочечной и димерной моделям, точки – экспериментальные значения. Упаковка молекул комплекса железа в ромбической решетке с пространственной группой $P2_122$ (*ac* сечение) (в).

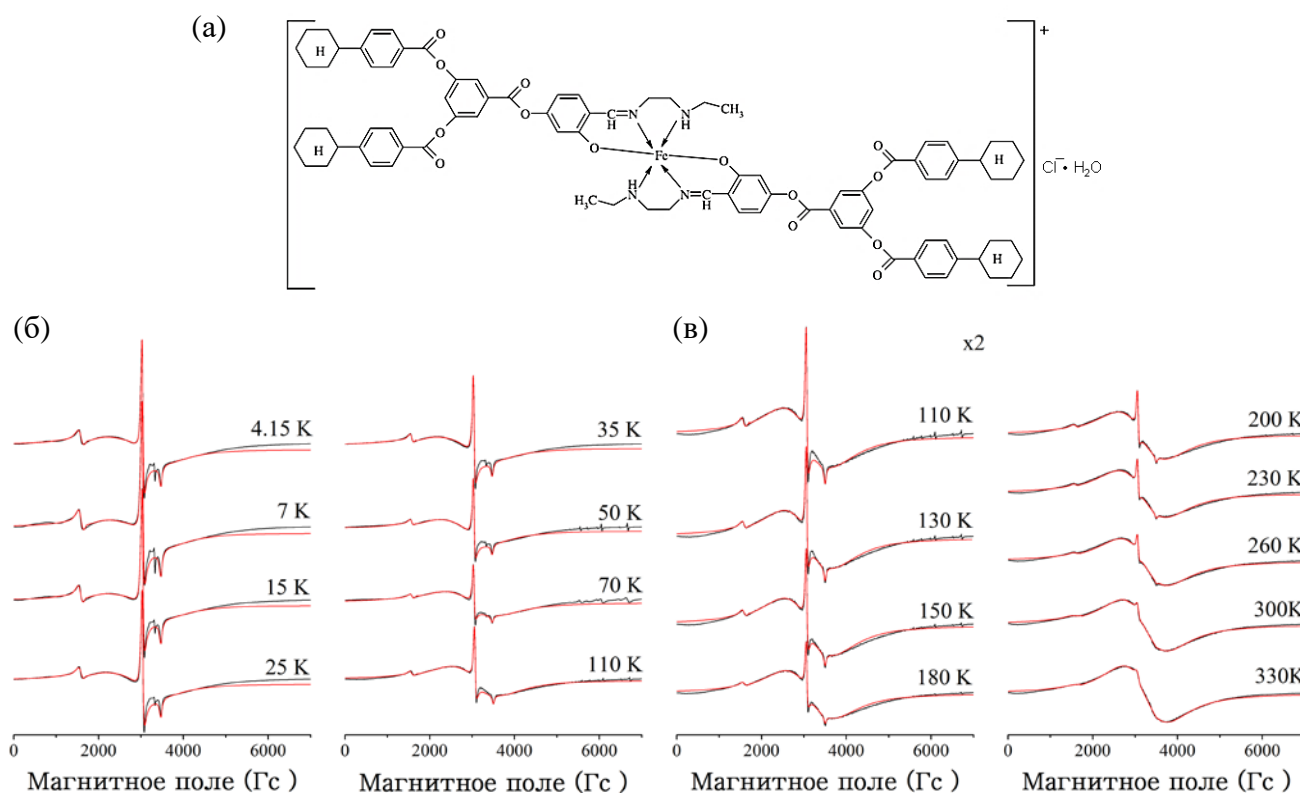


Рисунок 3 – Структура дендримерного комплекса Fe(III) (а). Спектры ЭПР (X - диапазон) исследуемого соединения при температурах: 4.15 – 110 К (б) и 110 – 330 К (в); Спектры в интервале (110 – 300 К) сняты при большем усилении (x2) по сравнению со спектрами в интервале (4.15 – 110 К).

Видно, что зависимость I от T демонстрирует различное магнитное поведение в трех температурных интервалах: I (4.2 – 50 К), II (50 – 200 К) и III (200 – 330 К). Чтобы установить причину такого аномального поведения (Рисунок 4а) в каждом температурном интервале, были рассчитаны температурные зависимости I от T для каждого типа магнитных центров отдельно. Для этого экспериментальные спектры были смоделированы с использованием EasySpin в программном пакете MatLab и моделированные спектры представлены на Рисунке 3 (красные линии). Видно, что наблюдается хорошее согласие теоретических спектров с экспериментальными. Анализ моделированных спектров показал, что в первом температурном интервале (4.2 – 50 К) интегральные интенсивности всех трех типов магнитных центров проходят через максимум при $T_N = 7$ К, что свидетельствует о наличии антиферромагнитных обменных взаимодействий между НС-НС, НС-ВС и ВС-ВС центрами. DFT расчеты показали, что единственной моделью, согласующейся с данными ЭПР, является модель координационной сферы иона Fe(III), представленная на Рисунке 4б. Такая структура координационной сферы позволяет образование димерных молекул (Рисунок 4г), где центры Fe(III) связаны обменным взаимодействием за счет молекулы воды и противоиона.

Из спектров ЭПР (Рисунок 3) видно, что число ВС центров I-типа возрастает, а число НС центров убывает с ростом температуры. Такое поведение свидетельствует о наличии в системе спинового перехода. С целью определения температурного интервала, в котором осуществляется термоиндуцированный спиновый НС \leftrightarrow ВС переход, было рассчитано изменение числа ВС центров I-типа ($n_{ВС}$) относительно числа НС ($n_{НС}$) центров (Рисунка 5а). Это отношение $n_{ВС}/n_{НС}$ начинает резко возрастать выше 150 К, а постепенное изменение $n_{ВС}/n_{НС}$ свидетельствует о постепенном характере спиновом переходе в интервале (200 – 330 К).

Причиной аномального поведения интегральной интенсивности во втором температурном интервале (50 – 200 К), по нашему мнению, является магнитоэлектрический эффект. Такой вывод нам позволяют сделать результаты ЭПР, полученные для жидкокристаллического комплекса Fe(III) с основанием Шиффа [19], обладающего ферроэлектрической мезофазой, где интегральная интенсивность линий спектра ЭПР имеет возросшие значения (по сравнению с законом Кюри-Вейсса) и демонстрирует аномальное поведение в той же температурной области, что и диэлектрическая проницаемость (Рисунок 5в). Наблюдаемое аномальное поведение возникает благодаря действию внутреннего электрического поля (существующего в мезофазе) на магнитные свойства комплекса посредством магнитоэлектрического эффекта [19]. Дополнительным аргументом в пользу существования внутреннего электрического поля в дендримерном комплексе Fe(III) является температурное поведение g -фактора и параметра D тонкой структуры (Рисунок 5г) для ВС центров I-типа. Действие электрического поля, как известно [20], приводит к сдвигу g - и D -магнитных параметров. Из температурной зависимости параметра D (Рисунок 5г) 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, при этом величина g -фактора существенно превышает чисто спиновое значение.

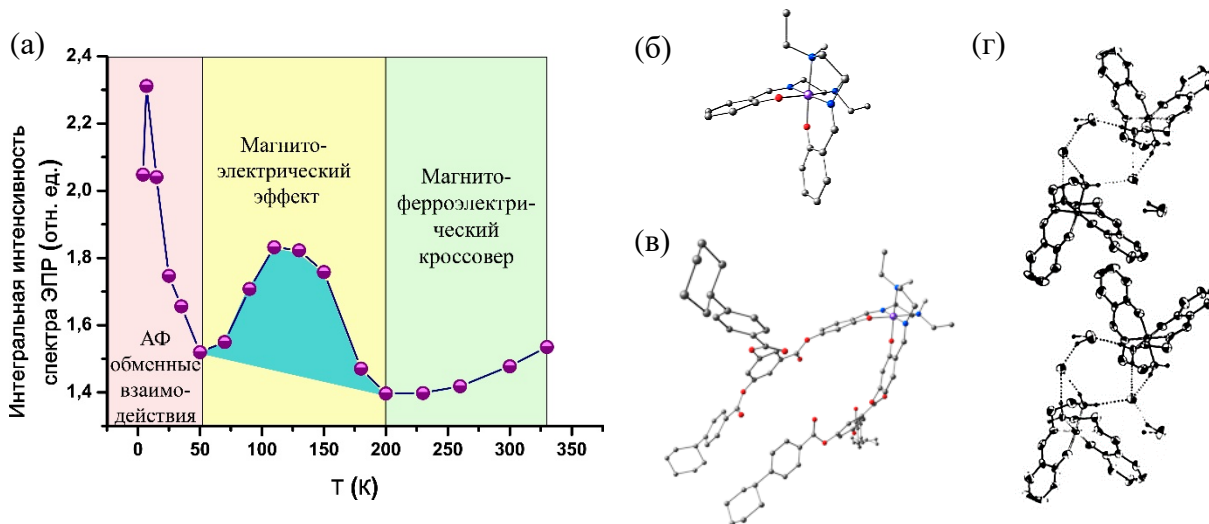


Рисунок 4 – Температурная зависимость интегральной интенсивности линий спектра ЭПР для дендримерного комплекса Fe(III) (а). Структура координационной сферы иона железа без дендронных заместителей (б) и с дендронными заместителями (в). Структурная организация молекул в соединении $\text{Fe(Saen)}_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (г).

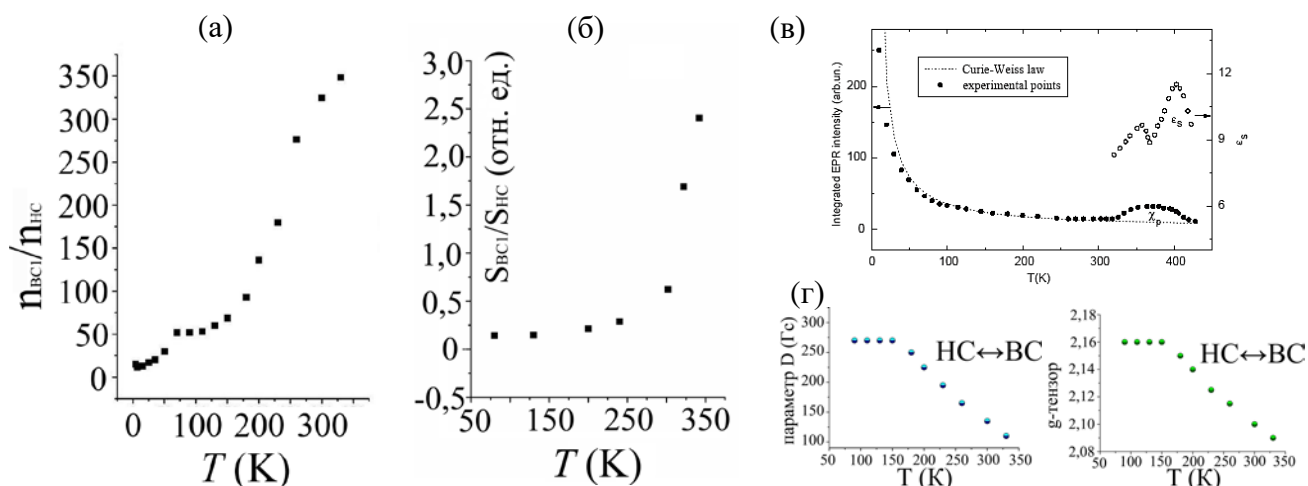


Рисунок 5 – Температурная зависимость отношения числа ВС центров I-типа к HC центрам (а). Температурная зависимость отношения площадей ВС (S_{VC}) к HC (S_{NC}) фракции, измеренная методом мёссбауэровской спектроскопии (б). Температурная зависимость интегральной интенсивности линий спектра ЭПР для жидкокристаллического комплекса Fe(III) с основанием Шиффа (в), заимствовано из [19]. Температурная зависимость параметра тонкой структуры D и g -фактора для ВС центров I-типа (г).

Возможность одновременного изменения спинового состояния и электрической поляризации центров Fe(III) в ходе спинового перехода была теоретически предсказана Берсукером [12] и данное явление названо им «магнито-ферроэлектрический кроссовер». Берсукер объяснил природу наблюдаемого явления с помощью локальной вибронной связи между основным и возбужденными электронными состояниями противоположной четности (псевдо-эффектом Яна-Теллера), которая приводит к спонтанным ферроэлектрическим смещениям, формируя локальные дипольные моменты; а их кооперативные взаимодействия реализуются в ферроэлектрическом фазовом переходе типа порядок-беспорядок. Нам экспериментально удалось подтвердить теорию Берсукера и наблюдать методом ЭПР

«магнито-ферроэлектрический кроссовер». Кроме того, в дендримерном комплексе Fe(III) удалось зарегистрировать одновременное сосуществование трех магнитных явлений: магнитного упорядочения (4.2 – 50 К), магнитоэлектрического эффекта (50 – 200 К) и магнито-ферроэлектрического кроссовера (200 – 330 К). Таким образом, дендронизация спин-переменного магнитного блока оказалась полезной конструкторской стратегией, которая позволила зарегистрировать методом ЭПР новое физическое явление и найти полифункциональный материал с качественно новыми термоуправляемыми магнитными свойствами. Результаты мёссбауэровской спектроскопии полностью подтверждают данные ЭПР.

Пятая глава диссертации посвящена исследованию оптических и фотоиндуцированных магнитных свойств дендримерного наноконструкта, содержащего суперпарамагнитные/полупроводниковые наночастицы (НЧ) гамма-оксида железа ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) среднего диаметра 2.5 нм (Рисунок 6а). Суперпарамагнитное поведение НЧ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, инкапсулированных в поли(пропилен иминовый) (ППИ) дендример второй генерации, было исследовано ранее методом ЭПР [21]. Показано, что НЧ демонстрируют термоиндуцированный переход из суперпарамагнитного в ферромагнитное состояние с температурой блокировки 18 К, а суперпарамагнитные свойства наночастиц в спектрах электронного магнитного резонанса (ЭМР) проявляются в уширении и сдвиге резонансной линии с понижением температуры.

Анализ оптического спектра поглощения, состоящего из двух линий с максимума на длинах волн 254 и 287 нм (Рисунок 6б), показал, что пик с меньшей энергией $E_1 = 4.0$ эВ ($m_1 = 1.16$) соответствует электронным переходам внутри дендримерной матрицы, а пик с большей энергией $E_2 = 4.5$ эВ ($m_2 = 0.53$) является прямым разрешенным переходом и обусловлен переходом электронов из валентной зоны в зону проводимости. Наблюдаемое увеличение ширины запрещенной зоны полупроводниковых НЧ до 4.5 эВ с уменьшением диаметра НЧ до 2.5 нм обусловлено квантово-размерным эффектом. Исследование оптических свойств позволило также установить, что для воздействия на полупроводниковые свойства $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ НЧ, необходимо использовать длину волны ~ 254 нм.

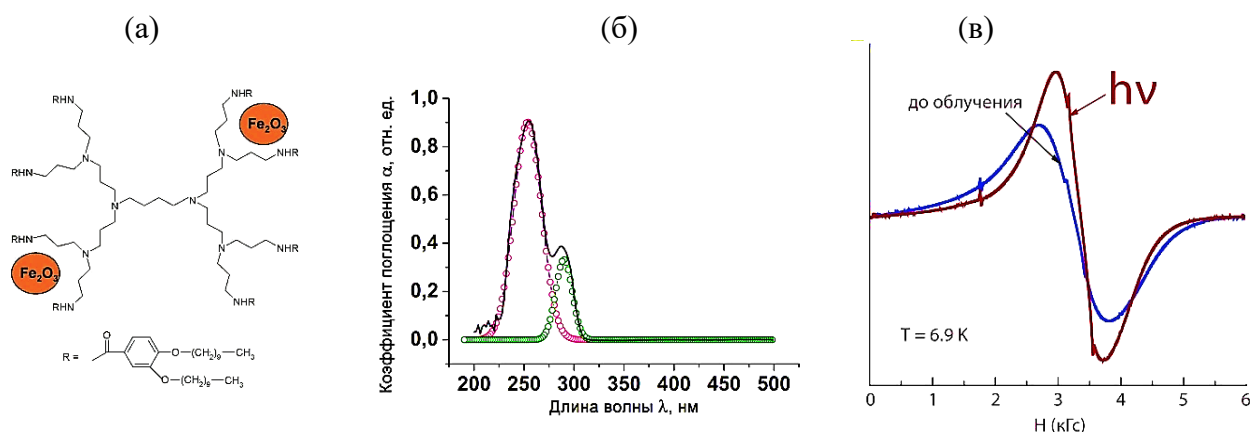


Рисунок 6 – Модель локализации НЧ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в структуре ППИ-дендримера второй генерации (а). УФ-спектр поглощения дендримерного наноконструкта (черная линия) и две линии Гауссова форм-фактора на длине волны 254 нм (красная) и 287 нм (зеленая) (б). Изменение сигнала ЭМР при облучении ZFC-образца в вакууме при температуре 6.9 К (в).

Фотоиндуцированное магнитное поведение изучалось методом ЭМР для трех типов образцов: вакуумированных ($3 \cdot 10^{-5}$ мм. рт. ст.) и охлажденных до 6.9 К в присутствии (FC) и отсутствии (ZFC) внешнего магнитного поля и невакуумированного образца. Наиболее интересные особенности демонстрирует образец, находящийся в вакууме и охлажденный в нулевом магнитном поле (ZFC) до температуры 6.9 К. Импульсное лазерное облучение такого образца на длине волны $\lambda = 266$ нм приводит к существенному сдвигу, росту и сужению сигнала ЭМР (Рисунок 6в). После выключения лазера этот новый сигнал мгновенно исчезает и через 10 минут восстанавливается первоначальный сигнал ЭМР. Показано, что наблюдаемый эффект возникает вследствие электронного возбуждения полупроводниковых НЧ, а изменение суперпарамагнитных свойств НЧ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ обусловлено генерацией электронов проводимости при облучении. Общий процесс при облучении может быть представлен в виде: $2\text{Fe}^{3+} + h\nu \rightarrow \text{Fe}^{4+} + \text{Fe}^{2+}$.

Известно, что структура маггемита описывается следующей формулой $(\text{Fe}^{3+})_8[\text{Fe}^{3+}_{5/6} \Delta_{1/6} \text{O}_{32}]$ где $()$ и $[\]$ скобки представляют тетраэдрические и октаэдрические позиции ионов Fe^{3+} , а Δ соответствуют вакансиям.

Таким образом, мы полагаем, что в результате облучения происходит перераспределение катионов железа и вакансий в гамма-оксиде железа. Вследствие этого, изменяется величина ферромагнитного обменного взаимодействия между двумя нескомпенсированными подрешетками (октаэдрической и тетраэдрической), связанными антипараллельно, т. е. изменяется магнитная анизотропия и суперпарамагнитные свойства НЧ.

В результате наших исследований удалось обнаружить новый фотомагнитный материал – дендримерный наноккомпозит с суперпарамагнитными/полупроводниковыми НЧ гамма-оксида железа, суперпарамагнитными свойствами НЧ которого можно управлять за счет импульсного лазерного облучения.

Результаты и выводы:

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) 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 $J_2 = 2.1 \text{ см}^{-1}$.
2. Исследовано влияние дендронных заместителей на магнитное поведение центрального спин-кроссовер блока - комплекса Fe(III) с основанием Шиффа

(лигандом HsalEen), демонстрирующего постепенный спиновый переход. ЭПР исследование показало, что дендримерный комплекс Fe(III) содержит три типа магнитных центров: один НС ($S = 1/2$) центр и два ВС ($S = 5/2$) 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 ВС 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), позволили сделать вывод, что в дендримерном комплексе Fe(III) удалось экспериментально зарегистрировать новое физическое явление «магнито-ферроэлектрический кроссовер», теоретически предсказанное Берсукером. 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, в то время как 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 новый полифункциональный материал, обладающий совокупностью термоуправляемых магнитных свойств.

3. Исследование оптических свойств дендримерного нанокompозита с НЧ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ показало, что уменьшение диаметра полупроводниковых наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ до 2.5 нм приводит к увеличению ширины запрещенной зоны НЧ до 4.5 эВ, что обусловлено квантово-размерным эффектом. Установлено также, что для изучения влияния облучением на полупроводниковые свойства $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ НЧ, необходимо использовать длину волны $\lambda \sim 254 \text{ нм}$.
4. Методом электронного магнитного резонанса (ЭМР) изучено влияние импульсного лазерного облучения ($\lambda = 266 \text{ нм}$) на суперпарамагнитные свойства НЧ. 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 новый фотомагнитный материал - дендримерный нанокompозит с НЧ гамма-оксида железа с фотоуправляемыми суперпарамагнитными свойствами НЧ.

Цитируемая литература

- 1 Clemente-León, M. Multifunctionality in hybrid magnetic materials based on bimetallic oxalate complexes / 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 / 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 / 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 / O. Sato, J. Tao, Y. Z. Zhang // *Angew. Chemie - Int. Ed.* – 2007. – Vol. 46. – P. 2152-2187.
- 5 Feringa, B.L. *Molecular Switches* / B. L. Feringa, W. R. Browne. – Groningen: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. – 792 p.
- 6 Emerging applications of stimuli-responsive polymer materials / M. A. Cohen Stuart, W. T. S. Huck, J. Genzer [et. al.] // *Nat. Mater.* – 2010. – Vol. 9, № 2. – P. 101-113.
- 7 Coronado, E. Dynamic magnetic MOFs / E. Coronado, G. Mínguez Espallargas // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – Vol. 42, № 4. – P. 1525-1539.
- 8 Design, synthesis, and properties of inorganic and hybrid thin films having periodically organized nanoporosity / C. Sanchez, C. Boissiere, D. Grosso [et. al.] // *Chem. Mater.* – 2008. – Vol. 20, № 3. – P. 682-737.
- 9 Camarero, J. Molecular vs. inorganic spintronics: the role of molecular materials and single molecules / J. Camarero, E. Coronado // *J. Mater. Chem.* – 2009. – Vol. 19. – P. 1678-1684.
- 10 Skomski, R. *Nanomagnetics* / R. Skomski // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2003. – Vol. 15. – P. R841-R896.
- 11 Gülich, P. Photoswitchable coordination compounds / P. Gülich, Y. Garcia, T. Woike // *Coord. Chem. Rev.* – 2001. – Vol. 219-221. – P. 839-879.
- 12 Bersuker, I.B. Pseudo Jahn-teller origin of perovskite multiferroics, magnetic-ferroelectric crossover, and magnetoelectric effects: The d^0 - d^{10} problem / I. B. Bersuker // *Phys. Rev. Lett.* – 2012. – Vol. 108, № 13. – art. 137202 (5 pages).
- 13 Dei, A. Photomagnetic effects in polycyanometallate compounds: An intriguing future chemically based technology? / A. Dei // *Angew. Chemie - Int. Ed.* – 2005. – Vol. 44, № 8. – P. 1160-1163.
- 14 Zijlstra, P. Five-dimensional optical recording mediated by surface plasmons in gold nanorods / P. Zijlstra, J. W. M. Chon, M. Gu // *Nature.* – 2009. – Vol. 459, № 7245. – P. 410-413.
- 15 Бронштейн, Л.М. Наночастицы в дендримерах: от синтеза к применению / Л. М. Бронштейн, З. Б. Шифрина // *Российские нанотехнологии.* – 2009. – Т. 4, № 9-10. – С. 32-55.
- 16 First example of coexistence of thermal spin transition and liquid-crystal properties / Y. Galyametdinov, V. Ksenofontov, A. Prosvirin [et. al.] // *Angew. Chemie - Int. Ed.* – 2001. – Vol. 40, № 22. – P. 4269-4271.

- 17 EPR of the first Fe(III)-containing spin-crossover metallomesogens / I. V Ovchinnikov, T. A. Ivanova, V. E. Petrashen [et. al.] // Appl. Magn. Reson. – 2005. – Vol. 29, № 2. – P. 325-334.
- 18 First observation of light-induced excited spin state trapping for an iron(III) complex / S. Hayami, Z. Z. Gu, M. Shiro [et. al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2000. – Vol. 122. – P. 7126-7127.
- 19 EPR detection of presumable magnetoelectric interactions in the liquid-crystalline state of an iron mesogen / N. E. Domracheva, I. V. Ovchinnikov, A. N. Turanov, V. N. Konstantinov // J. Magn. Magn. Mater. – 2004. – Vol. 269. – P. 385-392.
- 20 Мимс, В.Б. Электрополевой эффект в парамагнитном резонансе / В. Б. Мимс. – Киев: Наукова Думка, 1982. – 224с.
- 21 Magnetic resonance and mössbauer studies of superparamagnetic γ -Fe₂O₃ nanoparticles encapsulated into liquid-crystalline poly (propylene imine) dendrimers / N. E. Domracheva, A. V Pyataev, R. A. Manapov, M. S. Gruzdev // ChemPhysChem. – 2011. – Vol. 12. – P. 3009-3019.

Список публикаций автора по теме диссертации:

Статьи в научных журналах, рекомендованных ВАК

[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. Vorobeva**, 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. Vorobeva**, 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. Vorobeva**, M.S. Gruzdev, A.V. Pyataev // J. Nanopart. Res. – 2015. – Vol. 17, Iss.2. – art.83 (8 pages).

[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. Vorobeva**, 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 : Abstract Book of Inter. conf. (MDMR-2015), Kazan, Russia, 22-26 sept. 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 : Abstract Book of 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 : Abstract Book of Inter. conf. (MDMR-2014), Kazan, Russia, 23-27 Sept. 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 : Abstract Book of Inter. conf., 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 : Abstract Book of Inter. Symposium (MISM-2014), 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 : Abstract Book of Inter. conf. (Euromar 2014), 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 // Magnetic Resonance: Fundamental Research and Pioneering Applications

(MR-70) : Abstract Book of Inter. conf., 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 and Proceedings of 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 // Advances in Applied Physics and Materials Science Congress & Exhibition : Abstract Book of 4th-Inter. Congress (APMAS 2014), Lykia, Oludeniz, Turkey, 24-27 April 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 : Abstract Book of Inter. conf. (MDMR-2013), Kazan, Russia, 24-28 Sept. 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 // Spectroscopy of Crystals Doped with Rare Earth and Transition Metal Ions : Abstract Book of the XV-th Feofilov Symposium, 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 : Abstract Book of Inter. conf., 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 : Труды симп. (Multiferroics- 4), Ростов-на-Дону, 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 : Сб. материалов конф. «SI – 2013», Йошкар Ола, Россия, 7-12 июл. 2013. – Йошкар Ола: ГБОУ ДПО (ПК) С «Марийский институт образования», 2013. – С.249-253.

