# ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ «МЕЖДУНАРОДНЫЙ ТОМОГРАФИЧЕСКИЙ ЦЕНТР» СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Вебер Сергей Леонидович

# Спектроскопия молекулярных магнетиков на основе комплексов меди и кобальта в микроволновом, терагерцовом и инфракрасном диапазонах

1.4.4 – Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук

> Научный консультант: доктор физико-математических наук, профессор РАН, Федин Матвей Владимирович

Новосибирск – 2022

# ОГЛАВЛЕНИЕ

введ	ЕНИЕ		
ГЛАВ	А 1. ОБЗ	ЭР ЛИТЕРАТУРЫ 13	
1.1.	Молекулярный магнетизм: фундаментальный интерес и потенциальные приложения1		
1.2.	Магнитные явления в комплексах 3d-металлов16		
	1.2.1.	Спиновый кроссовер16	
	1.2.2	"Неклассический" спиновый кроссовер21	
	1.2.3.	Мономолекулярный магнетизм27	
1.3.	Экспериментальные методы в молекулярном магнетизме		
	1.3.1.	Магнетохимические методы	
	1.3.2.	ЭПР-спектроскопия	
	1.3.3.	Инфракрасная спектроскопия47	
1.4.	ЭПР-сп	ектроскопия цепочечно-полимерных комплексов Cu(hfac) <sub>2</sub> L <sup>R</sup> : ключевые	
резуль	таты пре,	дшествующих исследований	
ГЛАВ	A 2. PA3I	ЗИТИЕ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ПАРАМАГНИТНЫХ КОМЛЕКСОВ 3d-	
META	ллов в	МИКРОВОЛНОВОМ И ТЕРАГЕРЦОВОМ ДИАПАЗОНАХ	
2.1.	Высоко	учувствительный датчик ЭПР-спектроскопии диапазона 9 ГГц на базе	
диэлен	стрическо	го материала германат висмута72	
2.2	Станци	я ЭПР-спектроскопии диапазона 9 ГГц на Новосибирском лазере на свободных	
электр	онах		
ГЛАВ	А 3. ЭФФ	РЕКТИВНЫЙ g-ФАКТОР СПИНОВОЙ ТРИАДЫ ЦЕПОЧЕЧНО-	
поли	МЕРНЫ	Х КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) С НИТРОКСИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ И	
ИНТЕ	ρπρεται	ЦИЯ ЕГО ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ В РАМКАХ ТРЕХ МОДЕЛЕЙ	
МАГН	ИТОСТР	УКТУРНЫХ ПЕРЕХОДОВ	
ГЛАВ	А 4. СПЕ	КТРОСКОПИЯ ТЕРМОПЕРЕКЛЮЧАЕМЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) С	
НИТР	оксиль	НЫМИ РАДИКАЛАМИ В ИНФРАКРАСНОМ И ВИДИМОМ ДИАПАЗОНАХ	
4.1.	Характ	еризация термопереключаемых комплексов меди(II) с нитроксильными	
радика	алами мет	одом ИК-спектроскопии147	
4.2	Характ	еризация термопереключаемых комплексов меди(II) с нитроксильными	
радика	алами в б.	лижнем ИК- и видимом диапазонах171	
ГЛАВ	А 5. ПРИ	МЕНЕНИЕ РАЗВИТЫХ ПОДХОДОВ В РАМКАХ МЕТОДОВ ЭПР- И ИК-	
СПЕК	ТРОСКО	ПИИ К ИССЛЕДОВАНИЮ МОЛЕКУЛЯРНЫХ И ЦЕПОЧЕЧНО-	
поли	МЕРНЫ	Х КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) С НИТРОКСИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ 187	

ГЛАВА 6. ФОТОПЕРЕКЛЮЧЕНИЕ МАГНИТОСТРУКТУРНЫХ СОСТОЯНИЙ В			
КОМПЛЕКСАХ МЕДИ(II) С НИТРОКСИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ КВАНТАМИ			
БЛИЖНЕГО ИК- И ВИДИМОГО ДИАПАЗОНОВ 207			
6.1. Влияние интенсивного ТГц-излучения, резонансного колебательным переходам, на			
спиновое состояние фотопереключаемого комплекса Cu(hfac) <sub>2</sub> L <sup>Pr</sup> 207			
6.2. Структурные особенности фотоиндуцированных метастабильных состояний			
цепочечно-полимерных комплексов Cu(hfac) <sub>2</sub> L <sup>Pr</sup> и Cu(hfac) <sub>2</sub> L <sup>Me</sup>			
ГЛАВА 7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАГНИТНО-РЕЗОНАНСНЫХ ПАРАМЕТРОВ КОМПЛЕКСОВ			
НА ОСНОВЕ ИОНОВ КОБАЛЬТА(I) И КОБАЛЬТА(II) МЕТОДОМ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ			
ГИГАГЕРЦОВОГО И ТЕРАГЕРЦОВОГО ЧАСТОТНЫХ ДИАПАЗОНОВ			
7.1. Параметры тензора расщепления в нулевом магнитном поле и их температурная			
зависимость в серии высокоспиновых гексахлороклатрохелатов кобальта(I)			
7.2. Влияние диамагнитного разбавления на статические и динамические магнитные			
характеристики мономолекулярного магнита пивалата кобальта(II)			
ЗАКЛЮЧЕНИЕ			
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ			
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ			
СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ			

### введение

Актуальность темы исследований. Координационные соединения ряда переходных металлов широко распространены в живой и неживой природе, играют важную роль в биологических процессах, являются ценным ресурсом в народном хозяйстве. Всесторонние фундаментальные и прикладные исследования таких соединений ставят целью их более эффективное использование в науке, медицине, сельском хозяйстве и промышленности. Благодаря широкому классу переходных металлов, вариативности их степени окисления, а также практически безграничному разнообразию лигандов, используемых в процессе получения координационных соединений, химия координационных соединений представляет исследователям широкие возможности направленного дизайна с целью получения веществ с требуемыми свойствами.

Магнитные материалы являются неотъемлемой частью множества современных технологий. Степень востребованности магнитных материалов в наукоемкой промышленности, а также требования к их магнитным свойствам будут только расти. Интенсивное развитие цифровых технологий, в том числе квантовых, обуславливает высокий интерес научного сообщества к области наноразмерного магнетизма, называемой также областью молекулярного магнетизма, подчеркивая характерный размер исследуемых объектов. Координационные соединения на основе ионов 3d-металлов представляют широкий класс объектов в молекулярном магнетизме, демонстрирующих разнообразие магнитных явлений. Отмеченная выше вариативность ионов переходных металлов по степени окисления, а также многообразие используемых лигандов дают исследователям возможность построения магнитоструктурных корреляций, необходимых для глубокого понимания наблюдаемых магнитных свойств. Кроме того, многие координационные соединения переходных металлов могут быть исследованы высокоточными методами квантовой химии, что зачастую позволяет получить информацию, недоступную экспериментальными методами.

По определению молекулярного магнетизма, макроскопическое магнитное поведение исследуемого объекта обусловлено явлениями, происходящими в нем на молекулярном уровне. Этот факт указывает на высокую актуальность применения спектроскопических методов исследования молекулярных магнетиков наряду с такими базовыми техниками как магнитометрия, рентгеноструктурный и калориметрический анализ. Молекулярные магнетики имеют в своем составе неспаренные электроны, формирующие систему спиновых уровней,

которая в свою очередь и определяет магнитные свойства вещества. Метод электронного (ЭПР) является ключевым спектроскопическим парамагнитного резонанса методом исследования электронной спиновой системы парамагнитных объектов. Характеризуя систему спиновых уровней молекулярных магнетиков, метод ЭПР зачастую позволяет объяснить суть дальнейшие наблюдаемых магнитных явлений И определить этапы проблемноориентированных исследований. Оптическая спектроскопия позволяет описать исследуемые парамагнитные вещества в видимом диапазоне, что крайне важно в случае термохромизма, зачастую сопутствующего магнитным явлениям. Более того, информация об оптических свойствах фотоактивных магнитных материалов необходима для успешной реализации методов их фотопереключения. В свою очередь, колебательная спектроскопия чувствительна к любым структурным изменениям, происходящим в исследуемом веществе, позволяя получать ценную, комплементарную данным рентгеноструктурного анализа, информацию. Переходы ЭПР в высокоспиновых системах на основе ионов 3d-металлов могут располагаться как в микроволновом диапазоне энергий, так и в инфракрасном. Электрические дипольные переходы занимают не менее широкий диапазон от дальнего инфракрасного (ИК) для колебательного спектра до видимого и ультрафиолетового (УФ) для спектра электронного поглощения. Растущая актуальность фундаментальных исследований парамагнитных комплексов переходных металлов, информативность спектроскопических методов их исследования и широкий энергетический диапазон характеристических магнитодипольных и электрических дипольных переходов в таких системах подчеркивают высокую актуальность развития применительно к молекулярным магнетиками комплексных спектроскопических методов исследования в нескольких частотных диапазонах.

Степень разработанности темы исследования. Область молекулярного магнетизма начала свое формирование в тридцатых годах прошлого века после открытия явления спинового кроссовера. В настоящее время это чрезвычайно обширная область, включающая множество научных направлений, отличающихся базовыми магнитными явлениями (спиновый кроссовер, неклассический спиновый кроссовер, валентный таутамеризм, мономолекулярный магнетизм и др.), используемыми парамагнитными системами (органические радикалы, комплексы переходных металлов, лантанидов, смешанные системы и др.), характером взаимодействия с магнитным полем (ферромагнетики, ферримагнетики, антиферромагнетики, суперпарамагнетики и др.), а также ключевым способом воздействия на их магнитное состояние (температура, свет, давление, магнитные и электрические постоянные и переменные поля). Практически по всем обозначенным направлениям научным сообществом ведутся активные исследования, стимулируемые как новыми достижениями в области синтеза

5

парамагнитных веществ, так и техническими усовершенствованиями экспериментального оборудования и прогрессом в области квантовохимических расчетов.

Явление мономолекулярного магнетизма – наличие у индивидуальной молекулы свойств постоянного магнита – было впервые описано в 1991 году в работе Роберты Сессоли с соавторами. Начиная с 2000-го года направление получило интенсивное развитие, отчасти вызванное появлением доступного инструментария для исследования магнитной релаксации, и в настоящий момент по теме мономолекулярного магнетизма ежегодно публикуются сотни работ. Несмотря на то, что многие рекордные параметры мономолекулярных магнитов, такие как эффективная энергия барьера перемагничивания И температура блокировки намагниченности, получены для систем на основе лантанидов, системы комплексов переходных металлов обладают сравнимыми характеристиками и при этом являются великолепными модельными объектами, имеющими относительно простую спиновую систему, магнитной релаксации, что позволяет детально исследовать механизмы выявлять разрабатывать магнитоструктурные корреляции, подходы направленного синтеза мономолекулярных магнитов с заданными свойствами. В настоящее время высокая актуальность исследования мономолекулярных магнитов на основе ионов переходных металлов обусловлена их перспективами применения в устройствах сверхплотного хранения информации и квантовых компьютерных технологиях.

Явление магнитоструктурных переходов в обменно-связанных комплексах меди(II) с нитроксильными радикалами было впервые описано Полем Рэ в 1995 году. Поведение магнитного момента исследуемой системы напоминало классический спиновый кроссовер, однако определялось не ионом меди(II), но многоцентровой обменно-связанной системой меди(II) с нитроксильными радикалами. Такая распределенность спиновой системы обменносвязанного кластера меди(II) с нитроксильными радикалами обеспечивает возможность тонкой настройки её магнитных свойств путем малых изменений структуры используемых лигандов, что вызвало значительный интерес к синтезу подобных объектов со стороны широкого круга исследователей (Андреа Канески и Данте Гаттески, Доминик Луно и Поль Рэ, Кацуя Иное и Хиици Ивамура, Марта Баскет и Поль Лати, Ацуси Оказава и Такаюки Ишида и др.). Значимый на мировом масштабе и определяющий в Российской Федерации вклад в развитие данного направления был внесен МТЦ СО РАН (лаборатория многоспиновых координационных соединений под руководством В.И. Овчаренко и лаборатория магнитного резонанса под руководством Е.Г. Багрянской и М.В. Федина): было синтезировано и охарактеризовано более 50 соединений, демонстрирующих явление неклассического спинового кроссовера, впервые проведены комплексные исследования методом ЭПР-спектроскопии, впервые продемонстрирован эффект фотопереключения в подобных системах.

6

**Цель и задачи работы.** Целью данной работы является развитие многочастотных методов спектроскопического исследования парамагнитных систем переходных металлов для получения комплексной информации о магнитных взаимодействиях в интересах молекулярного магнетизма.

### Задачами настоящего исследования являются:

- 1. Развитие методологии и создание экспериментальной установки для изучения влияния терагерцового излучения на спиновую динамику парамагнитных комплексов переходных металлов с детектированием методом ЭПР-спектроскопии.
- Изучение температурной зависимости эффективного g-фактора и обменного взаимодействия в комплексах меди(II) с нитроксильными радикалами в сверхвысокочастотных (СВЧ) диапазонах 34 и 94 ГГц, и установление возможных механизмов магнитоструктурного перехода в данных системах.
- Исследование структурной динамики спиновых триад в процессе магнитоструктурного перехода в комплексах меди(II) с нитроксильными радикалами.
- 4. Изучение термохромизма комплексов меди(II) с нитроксильными радикалами, выявление ключевых факторов, определяющих их оптические характеристики в ближнем ИК- и видимом диапазонах.
- Исследование структурных особенностей фотоиндуцированной метастабильной фазы комплексов меди(II) с нитроксильными радикалами, демонстрирующих магнитоструктурные переходы.
- Изучение методами ЭПР- и ИК-спектроскопии магнитных явлений в широком ряду молекулярных и цепочечно-полимерных комплексов меди(II) с нитроксильными радикалами.
- 7. Исследование методом терагерцовой ЭПР-спектроскопии магнитной анизотропии серии высокоспиновых комплексов кобальта(I).
- 8. Исследование влияния диамагнитного разбавления на параметры магнитной анизотропии молекулярных магнитов на основе кобальта(II).

Научная новизна. Спектроскопия парамагнитных комплексов переходных металлов в частотных диапазонах от микроволнового до инфракрасного и видимого позволила определить магнитно-резонансные параметры высокоспиновых комплексов кобальта, выявить влияние температуры и локального окружения на эти параметры, изучить механизм и структурные особенности термо- и фотоиндуцированных магнитоструктурных переходов в комплексах меди(II) с нитроксильными радикалами, установить природу их термохромизма. Применение терагерцовой ЭПР-спектроскопии и ЭПР-спектроскопии микроволнового диапазона К исследованию серии диамагнитно разбавленных мономолекулярных магнитов кобальта(II) позволило отследить зависимость параметров магнитной анизотропии комплексов от концентрации ионов кобальта(II); впервые было показано, что диамагнитное разбавление в неизоструктурной матрице может приводить к изменению типа магнитной анизотропии иона кобальта(II) с лекгоплоскостной на легкоосную, значительно улучшая параметры магнитной релаксации мономолекулярного магнита при низких температурах. Применение метода терагерцовой ЭПР-спектроскопии в исследовании серии высокоспиновых комплексов кобальта(I) позволило впервые продемонстрировать зависимость параметров магнитной анизотропии комплексов от температуры; для объяснения наблюдаемого поведения было предложено несколько моделей. Впервые выполнены исследования методом ИК-спектроскопии парамагнитных комплексов меди(II) с нитроксильными радикалами, демонстрирующих магнитоструктурные переходы; показано, что затянутые по температуре магнитоструктурные переходы происходят через постепенное замещение одной структурной фазы вещества на другую; анализ ЭПР-спектров позволил предположить, что в процессе замещения структурной фазы не образуется доменной структуры, но образуется твердый раствор, где относительная концентрация фаз меняется с температурой. Впервые был исследован термохромизм комплексов меди(II) с нитроксильными радикалами, демонстрирующих магнитоструктурные переходы; было установлено, что изменение цвета комплексов обусловлено изменением спектра поглощения нитроксильных радикалов в процессе структурного перехода за счет появления нового электронного перехода, предположительно с переносом заряда, в кластере нитроксил-медь(II)-нитроксил. Впервые продемонстрирована возможность фотопереключения в метастабильное состояние цепочечно-полимерных комплексов меди(II) с нитроксильными радикалами, содержащими двухспиновые обменно-связанные кластеры медь(II)-нитроксил; установлены структурные особенности таких метастабильных состояний. Развитые подходы исследования методами ЭПР- и ИК-спектроскопии комплексов меди(II) с нитроксильными радикалами, демонстрирующих магнитоструктурные переходы, были применены к серии новых молекулярных и цепочечно-полимерных комплексов; были получены магнитнорезонансные параметры исследованных парамагнитных систем, установлены каналы обменного взаимодействия, влияющие на температурное поведение магнитного момента, магнитоструктурные переходы исследованы на предмет количества структурных фаз вещества, наблюдающихся в промежуточных температурах. Предложена методология и создана уникальная установка для исследования влияния терагерцового излучения на спиновую динамику широкого класса парамагнитных систем. Развитые методы и подходы изучения парамагнитных соединений выводят на качественно новый уровень комплексность получаемой

8

экспериментальной информации, повышая таким образом надежность магнитно-структурных корреляций, что необходимо для успешного развития подходов направленного синтеза.

**Теоретическая и практическая значимость.** Комплексное использование оптической, инфракрасной и ЭПР-спектроскопии нескольких частотных диапазонов позволяет исчерпывающе охарактеризовать исследуемые парамагнитные соединения, что важно для уточнения теоретических моделей, описывающих их магнитные свойства, и последующего направленного синтеза парамагнитных комплексов с заданными магнитным поведением. Кроме того, точное определение магнитно-резонансных параметров молекулярных магнитов открывает новые возможности тестирования квантовохимических методов, играющих важную роль в современных физико-химических исследованиях.

Предложенные методы изучения мономолекулярных магнитов и полученные результаты приближают время практического использования парамагнитных комплексов переходных металлов в качестве элементов квантовых компьютеров, магнитных сенсоров, ячеек памяти в устройствах сверхплотного хранения информации. Созданная установка по исследованию влияния терагерцового излучения на спиновую динамику парамагнитных систем позволяет изучать фундаментальные аспекты взаимодействия терагерцового излучения с веществом, а также отрабатывать методики манипулирования намагниченностью мономолекулярных магнитов, реализуя на практике предложенные теоретические подходы. Полученные результаты о механизме термоиндуцируемых магнитоструктурных переходов с сопутствующим явлением термохромизма в соединениях меди(II) с нитроксильными радикалами дают возможность оптимизации физико-химических свойств этих систем для их использования в качестве сенсоров температуры и/или давления. Детально исследованный механизм влияния диамагнитной матрицы на параметры мономолекулярных магнитов позволяет предсказывать их магнитные свойства в условиях, близких к технологическим, где спиновое состояние каждого мономолекулярного магнита контролируется индивидуально, а его магнитные взаимодействия с окружением подавлены в нужной степени.

Методология и методы исследования. Ключевые экспериментальные исследования парамагнитных комплексов переходных металлов проводились методами ЭПР- и ИКспектроскопии. Исследования методом стационарного ЭПР в диапазоне частот 9 и 34 ГГц, а также исследования методом ИК-спектроскопии проводились в лаборатории ЭПРспектроскопии МТЦ СО РАН. Исследования методом стационарного ЭПР в диапазоне частот 94 ГГц проводились в лаборатории профессора Даниэллы Голдфарб, Институт Вейцмана, Реховот, Израиль. Исследования методом стационарного ЭПР в диапазоне частот 244 ГГц проводились в лаборатории профессора Вольфганга Любица, Институт бионеорганической химии им. Макса Планка, Мюльхайм, Германия. Эксперименты по изучению влияния ТГц-

9

излучения на процессы релаксации метастабильных состояний в комплексе  $Cu(hfac)_2L^{Pr}$  проводились на станции ЭПР-спектроскопии уникальной научной установки «Новосибирский лазер на свободных электронах», ИЯФ СО РАН. Исследования методом терагерцовой ЭПР-спектроскопии с разверткой по частоте проводились на станции ТГц-ЭПР синхротронного центра BESSY II, Берлин, Германия.

#### Положения, выносимые на защиту:

- Методология исследования влияния терагерцового излучения на спиновую динамику парамагнитных систем с ЭПР детектированием и установка для реализации данных исследований.
- Комплексный подход характеризации магнитоструктурных переходов в соединениях меди(II) с нитроксильными радикалами с использованием излучения микроволнового, терагерцового и инфракрасного диапазонов.
- 3. Детализация механизма термо- и фотоиндуцированного магнитоструктурного перехода в комплексах меди(II) с нитроксильными радикалами.
- 4. Корреляция оптических свойств и магнитоструктурных состояний в комплексах меди(II) с нитроксильными радикалами.
- 5. Способ контроля магнитных свойств мономолекулярных магнитов путем их диамагнитного разбавления с использованием неизоструктурной матрицы.

Степень достоверности результатов И апробация работы. Достоверность представленных в работе выводов и результатов обеспечена комплексным подходом выполненных исследований, заключающемся в едином анализе экспериментальных данных комплементарных методов с применением апробированных теоретических моделей. Признание работы международным значимость основных выводов научным сообществом И публикацией результатов исследований в ведущих рецензируемых подтверждаются профильных журналах, а также представлением устных докладов на международных конференциях.

Материалы диссертации были представлены в более 40 докладах на профильных международных и российских конференциях. В частности, автором диссертации были сделаны более 10 устных докладов по материалам диссертации на международных конференциях по ЭПР-спектроскопии и молекулярному магнетизму в Авадзи (Japanese-Russian Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices, 2009, 2013 и 2015), Нижнем Новгороде (the 4th Japanese-Russian Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices, 2019, Ростове-на-Дону (VI International Conference "High-Spin Molecules and Molecular Magnets", 2012), Санкт-Петербурге (The 14th International Conference on Molecular-Based Magnets, 2014), Листвянке (Asia-Pacific EPR/ESR Symposium, 2016), Турине (Xth Conference of the European

Federation of EPR groups, 2016), Новосибирске (VII International conference "High-Spin Molecules and Molecular Magnets", 2016), Брисбене (The third joint conference of the Asia-Pacific EPR/ESR Society and The International EPR (ESR) Society, 2018), Рио-де-Жанейро (The 16th International Conference on Molecule-based Magnets, 2018), Астрахани (VIII International conference "High-Spin Molecules and Molecular Magnets", 2018), Казани (The International Conference "Modern Development of Magnetic Resonance 2020", 2020), онлайн-конференции в Осаке (ISMAR APNMR NMRSJ SEST, 2021), онлайн-конференции в Манчестере (The 17th International Conference on Molecule-based Magnets, 2021), онлайн-конференции в Нижнем Новгороде (IX International conference "High-Spin Molecules and Molecular Magnets", 2021). В 2016 году за выполненный цикл работ по изучению магнитоактивных соединений меди(II) с нитроксильными радикалами методом многочастотной ЭПР-спектроскопии автору диссертации была присуждена медаль Международного общества ЭПР в номинации «Молодой исследователь».

Публикации. Основные результаты диссертационной работы изложены в 26 статьях, опубликованных в ведущих международных научных изданиях, и в более 40 тезисах докладов научных конференций.

Личный вклад соискателя. Автор диссертации принимал непосредственное участие в постановке задач, проведении исследований и обсуждении результатов, представленных в диссертационной работе. Создание станции ЭПР-спектроскопии на Новосибирском лазере на свободных электронах и проведение на ней экспериментов, получение и анализ ЭПР-спектров микроволнового диапазона, получение и анализ ИК-спектров и спектров видимого диапазона выполнено лично автором, либо под его руководством. Получение и анализ ЭПР-спектров терагерцового диапазона выполнено автором совместно с сотрудниками синхротронного центра BESSY II. Объекты для исследований предоставлены сотрудниками МТЦ СО РАН, ИНЭОС РАН и ИОНХ РАН, квантовохимические расчеты и их интерпретация выполнялись сотрудниками ИХКГ СО РАН и ИНЭОС РАН. Сравнительный анализ экспериментальных данных и результатов квантовохимических расчетов выполнялся совместно с соавторами.

Соответствие специальности 1.4.4 – Физическая химия. Диссертационная работа соответствует п. 1 «Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик» и п. 4 «Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия. Компьютерное моделирование строения, свойств и спектральных характеристик молекул и их комплексов в простых и непростых жидкостях, а также ранних стадий процессов растворения и зародышеобразования» паспорта специальности 1.4.4 - физическая химия.

Объем и содержание работы. Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, заключения, результатов и выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы, и содержит 294 страницы текста, 124 рисунка, 11 таблиц и список использованных источников из 379 наименований.

**Благодарности.** Автор искренне благодарен главному научному сотруднику лаборатории ЭПР-спектроскопии МТЦ СО РАН профессору РАН, д.ф.-м.н. Федину М.В. за научное консультирование и обсуждение результатов, а также всем соавторам работ по теме диссертации за дружественное и плодотворное сотрудничество.

Представленные в работе результаты были получены при финансовой поддержке фонда INTAS в рамках гранта № 06-1000014-5915 (рук. Вебер С.Л.), фонда РФФИ в рамках проектов № 12-03-31396 (рук. Вебер С.Л.), № 12-03-33010 (рук. Федин М.В.), № 14-03-00224 (рук. Федин М.В.), № 15-03-07640 (рук. Вебер С.Л.), № 15-33-50468 (рук. Вебер С.Л.), № 16-33-50030 (рук. Вебер С.Л.), № 17-03-00086 (рук. Федин М.В.), № 17-33-80025 (рук. Вебер С.Л.), № 18-03-00362 (рук. Федин М.В.), фонда РНФ в рамках гранта № 17-13-01412 (рук. Вебер С.Л.).

# ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

# 1.1. Молекулярный магнетизм: фундаментальный интерес и потенциальные приложения

Молекулярный магнетизм – активно развивающаяся междисциплинарная научная область на стыке химии и физики, нацеленная на создание металлорганических магнитов с новыми свойствами, а также молекулярных магнитных материалов для спинтроники и квантовых технологий [1]. Молекулярный магнетизм получил активное развитие около 40 лет назад, когда сформировалась потребность комплексного исследования парамагнитных соединений с целью выявления магнитоструктурных корреляций для развития теоретических моделей описания их магнитных свойств и последующего направленного синтеза молекулярных соединений с требуемыми магнитными характеристиками. Первыми системами, исследованными подобным образом, были гомометаллические и биметаллические димеры 3dметаллов, а также цепочки на их основе, на примере которых тестировались существующие модели обменных взаимодействий и оценивалась степень делокализации неспаренных электронов [2]. Среди подобных систем значительное внимание уделялось комплексам меди(II) ввиду их разнообразного магнитного поведения и относительной простоты спиновой системы электронная конфигурация меди(II) 3d<sup>9</sup> характеризуется одним неспаренным электроном [3]. Одним из направлений развития синтетических подходов получения магнитных молекулярных систем стало использование стабильных органических радикалов, например, нитроксильных, в качестве лигандов, координирующих парамагнитные ионы, что позволило продемонстрировать формирование ферромагнитных И ферримагнитных типов взаимодействий [4]. В металлорганических соединениях, демонстрирующих ферримагнитные взаимодействия, особое внимание уделялось температуре спонтанного намагничивания, которую удалось повысить до комнатных значений [5, 6]. Также проводились активные исследования перспективных с прикладной точки зрения соединений, демонстрирующих спиновый кроссовер и валентный таутамеризм ввиду их природной бистабильности и, как следствие, возможности переключения спинового состояния внешним воздействием [7, 8]. Относительно недавно были обнаружены соединения меди(II) с нитроксильными радикалами, демонстрирующие магнитоструктурные эффекты, аналогичные спиновому кроссоверу [9, 10], и способные к переключению температурой, светом и давлением [11, 12]. Достигнутое в настоящий момент фундаментальное

понимание магнетизма перечисленных систем, продолжающееся развитие синтетических подходов и экспериментальной техники, растущие возможности квантовохимических методов обуславливают дальнейшее динамичное развитие области молекулярных магнитных соединений, в том числе с целью создания ферромагнитных материалов с такими уникальными физическими характеристиками как оптическая прозрачность, низкая плотность и проводимость.

В последнее время еще большее внимание в области молекулярного магнетизма уделяется магнитным свойствам отдельных молекул. Открытое около 30 лет назад явление мономолекулярного магнетизма показало возможность блокировки при низких температурах намагниченности на молекулярном уровне [13]. Данный эффект имеет квантовую природу и обусловлен наличием энергетического барьера между спиновыми состояниями парамагнитной системы с разными проекциями спина. Тогда как в первом мономолекулярном магните, представлявшем собой кластер двенадцати ионов марганца, температура блокировки намагниченности была ниже 2 К, в современных моноионных магнитах на основе диспрозия эта температура достигает нескольких десятков Кельвин [14, 15]. Следует отметить, что моноионные магниты – минимальная в размерах материальная структура, способная удерживать намагниченность – в перспективе могут быть использованы в устройствах сверхплотной записи информации на магнитные носители. Для этого активно ведутся работы по функционализации мономолекулярных магнитов с целью обеспечения возможности изменения спинового состояния индивидуальных молекул, например, светом, а также по разработке методов нанесения и исследования мономолекулярных магнитов на поверхности [16, 17]. Среди множества мономолекулярных магнитов целесообразно подчеркнуть особую роль для этой области моноионных магнитов на основе ионов 3d-металлов. Несмотря на то, что данные моноионные магниты уступают по своим ключевым параметрам (энергетический барьер перемагничивания, время магнитной релаксации) моноионным магнитам f-элементов, относительная простота их спиновой системы, вариативность химических структур и возможность проведения высокоуровневых квантовохимических расчетов позволили построить детальные магнитоструктурные корреляции и исследовать различные механизмы релаксации намагниченности [18, 19]. Функционализированные мономолекулярные магниты являются перспективными объектами исследования в области молекулярной спинтроники и квантовых технологиях [1].

Выявление в молекулярном магнетизме детальных магнитоструктурных корреляций для последующего направленного синтеза молекулярных магнитных систем с заданными параметрами требует достоверных экспериментальных данных и высокоуровневых квантовохимических расчетов изучаемых систем. Ниже более подробно описаны явления

14

молекулярного магнетизма, имеющие прямое отношение к данной работе, а также описаны ключевые экспериментальные методы, использованные в выполненных исследованиях.

## 1.2. Магнитные явления в комплексах 3d-металлов

#### 1.2.1. Спиновый кроссовер

Ион 3d-металла, помещенный в окружение координируемых им лигандов, испытывает электростатическое взаимодействие, которое приводит к частичному или полному снятию вырождения его орбиталей. Энергия расщепления орбиталей определяется симметрией координирующего остова и его электроотрицательностью. Результирующее спиновое состояние иона в такой ситуации определяется не только его степенью окисления и правилом Хунда, но и энергией расщепления орбиталей, которая может оказаться больше энергии межэлектронного отталкивания (случай сильного кристаллического поля). Сила кристаллического поля определяется используемыми лигандами и может варьироваться в широком диапазоне. Это позволяет получить соединения, в которых энергия расщепления ряда орбиталей сравнима с энергией спаривания электронов. Для таких соединений становится возможным наблюдать переход спинового состояния иона при понижении температуры из высокоспинового в низкоспиновое. Данное явление называется спиновый кроссовер (СКО) или спиновый переход [20]. Экспериментально явление спинового кроссовера - сильная зависимость заселенности спиновых состояний от температуры - было продемонстрировано более 80 лет назад в работах Кемби с соавторами [21, 22] на примере комплексов трис(дитиокарбомата) железа(III). Последующие работы исследователей в направлении синтеза СКО-соединений и их анализа показали, что наиболее часто спиновый кроссовер наблюдается в комплексах железа(II), железа(III) и кобальта(II), однако также были показаны примеры СКОсоединений на основе никеля(II), кобальта(III) и марганца(II) [23-26].

Открытие явления спинового кроссовера совпало со временем интенсивного развития теории кристаллического поля [27], позволяющей наглядно и довольно точно объяснить магнитные свойства координационных соединений. Для рассмотрения СКО в рамках данной теории обратимся к 6-ти координированному иону железа(II). В октаэдрическом окружении вырождение пяти d-орбиталей иона будет частично снято с формированием двух групп основных орбиталей: группы трехкратно вырожденных орбиталей  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  и  $d_{zx}$  (орбитали симметрии  $t_{2g}$ ) и группы двухкратно вырожденных орбиталей  $d_{z2}$  и  $d_{x2-y2}$  (орбитали симметрии  $e_g$ ) (рисунок 1). Расщепление между этими двумя орбиталями называется расщеплением кристаллического поля и обозначается параметром силы кристаллического поля: 10Dq.



**Рис. 1.** Схематическое изображение иона железа(II) в октаэдрическом окружении и соответствующие этому окружению электронные конфигурации для случая слабого и сильного кристаллического поля. [28]

Как было сказано, сила кристаллического поля зависит как от самого иона металла, так и от свойств лигандов. В зависимости от величины 10Dq, имеющиеся у иона железа(II) шесть электронов d-орбиталей могут быть расселены на этих орбиталях двумя способами. Если параметр кристаллического поля 10Dq меньше энергии спаривания электронов (случай слабого поля), то на группе орбиталей t2g и еg будут расположены по четыре и два электрона, соответственно, причем четыре из них будут неспаренными. Полный спин системы будет равен 2, а соответствующее спиновое состояние - высокоспиновым. Если параметр кристаллического поля 10Dq больше энергии спаривания электронов (случай сильного поля), то на группе орбиталей t<sub>2g</sub> будут расположены все шесть электронов. Полный спин системы будет равен нулю, а соответствующее спиновое состояние - низкоспиновым. Длины связей металл-лиганд у низкоспинового комплекса, как правило, гораздо меньше, чем у высокоспинового. Это объясняется тем, что в низкоспиновом состоянии все шесть d-электронов находятся на несвязывающих орбиталях t<sub>2g</sub>, тогда как в высокоспиновом состоянии два электрона занимают разрыхляющие орбитали еg. Так, для октаэдра FeN<sub>6</sub> низкоспиновых комплексов типичная длина связи Fe-N составляет ~2 Å, тогда как в высокоспиновых она увеличивается до 2.1-2.2 Å. Ввиду общего изменения энергии электронов и изменения длин связей для высокоспинового и низкоспинового состояния, их адиабатические потенциалы будут смещены как по координате металл-лиганд, так и по энергии (рисунок 2). Представленное схематическое изображение потенциалов позволяет сделать важный вывод о критерии реализуемости термоиндуцируемого спинового кроссовера: разность энергий между основными состояниями с высокоспиновой и низкоспиновой геометрией должна соответствовать тепловой энергии k<sub>B</sub>T. Действительно, если это условие выполняется, то комплекс будет находиться в низкоспиновом состоянии при

низкой температуре, тогда как при высокой температуре станет возможным термическое заселение высокоспинового состояния. Учет энтропийного фактора указывает на то, что при высоких температурах вероятность нахождения иона в высокоспиновом состоянии будет значительно выше вероятности его нахождения в низкоспиновом состоянии.



**Рис. 2.** Схематическое изображение адиабатических потенциалов для высокоспинового и низкоспинового состояния по направлению симметричного валентного колебания металллиганд. [28]

Одной из ключевых характеристик СКО-соединения является температурная зависимость относительной концентрации его парамагнитных центров, находящихся в высокоспиновом состоянии ( $\gamma_{HS}$ ). Температура, при которой концентрации высокоспиновых и низкоспиновых ионов равны ( $\gamma_{HS}=\gamma_{LS}=0.5$ ), называется температурой спинового кроссовера. В зависимости от характера температурной зависимости  $\gamma_{HS}(T)$  принято выделять несколько типов СКО-переходов: плавные, резкие, двухступенчатые, многоступенчатые, незаконченные. Резкие СКО-переходы, как правило, характеризуются гистерезисом. В случае СКО-соединений в растворе, кривая  $\gamma_{HS}(T)$  всегда имеет плавный характер, описывающий термическое заселение высокоспинового состояния. В твердой фазе возможны все типы обозначенных выше спиновых переходов.

Значение температуры спинового кроссовера и наличие гистерезиса на кривой магнитного момента соединения важны с прикладной точки зрения. Так, значительный интерес исследователей привлекают соединения с температурой СКО, близкой к комнатной [29-32]. В

этой связи важным направлением исследований СКО-соединений было развитие подходов синтеза веществ с заданной температурой спинового кроссовера. Основополагающая идея таких подходов проста: определяющее влияние на температуру СКО имеет параметр 10Dq, соответственно, изменение этого параметра в нужную сторону путем модификации лигандов должно позволить смещать температуру СКО к требуемому значению. Проделанные комплексные исследования по изучению влияния заместителей в лигандах на магнитные свойства СКО-соединений железа(II) показали возможность как небольших изменений температуры СКО в обе стороны, так и значительных, вплоть до полного подавления спинового перехода и стабилизации низкоспинового или высокоспинового состояния во всем исследуемом температурном интервале [33-35]. При этом стратегию контролируемого изменения параметров спинового кроссовера путем изменения стерических факторов и правильного выбора лигандов удалось экспериментально реализовать только в случае растворов. Для случая твердой фазы было сделано заключение, что эффекты кооперативного взаимодействия оказывают значительное влияние на итоговые магнитные свойства СКО-соединения, усложняя или делая невозможным их направленный дизайн в рамках предложенного подхода.

Значительное влияние на исследование соединений, демонстрирующих спиновый кроссовер, оказало открытое в 1984 году явление светоиндуцированного спинового кроссовера комплекса железа(II) с последующим захватом его метастабильного высокоспинового состояния [36]. В этой работе авторы показали, что комплекс [Fe(ptz)<sub>6</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, где ptz - 1пропилтетразол, демонстрирует количественное переключение из низкоспинового в высокоспиновое состояние облучении зеленым светом, причем образованное при метастабильное состояние не демонстрирует релаксационной динамики при температурах <50 К. В этой же работе авторы дали обнаруженному явлению название «light-induced excited spin state trapping» (LIESST), которое и закрепилось в англоязычной литературе, и которое на русский язык можно перевести как «светоиндуцированный захват возбужденного спинового состояния» (СИЗВСС).



**Рис. 3.** Схематическое изображение электронной структуры СКО-комплекса железа(II), демонстрирующее процессы прямого (зеленая стрелка) и обратного (красная стрелка) фотовозбуждения, а также последующие релаксационные процессы (волнистые стрелки), приводящие к формированию метастабильного состояния и его фотоконверсии в основное. [37]

Схема энергетических уровней СКО-комплекса железа, способного демонстрировать явление СИЗВСС, представлена на рисунке 3. Процесс формирования захваченного возбужденного спинового состояния (метастабильного состояния) происходит следующим образом: квант излучения с длиной волны 514 нм (зеленая стрелка) возбуждает низкоспиновое состояние ( $^{1}A_{1}$ ) посредством разрешенного по спину, но запрещенного по четности d-d перехода в состояния  $^{1}T_{1}$  и  $^{1}T_{2}$ . Эти состояния быстро релаксируют посредством интеркомбинационных переходов в триплетные состояния  $^{3}T_{1}$  и  $^{3}T_{2}$ , с последующей релаксацией в состояние  $^{5}T_{2}$ . Для высокой эффективности процессов СИЗВСС необходимо, чтобы состояния  $^{1}T_{1}$  и  $^{1}T_{2}$  располагались по энергии выше триплетных состояний  $^{3}T_{1}$  и  $^{3}T_{2}$ , и чтобы интеркомбинационная релаксация происходила быстрее, чем прямой путь обратной релаксации из  $^{1}T_{1}$  и  $^{1}T_{2}$  в  $^{1}A_{1}$ . Релаксация метастабильного состояния в основное запрещена как по спину, так и по четности, что определяет долгое время его жизни при низких температурах. Светоиндуцированная обратная конверсия (обратный СИЗВСС) метастабильного состояния

осуществляется путем возбуждения системы квантом света с длиной волны 820 нм (красная стрелка), что приводит к переходу метастабильного состояния  ${}^{5}T_{2}$  в возбужденное  ${}^{5}E_{g}$ , которое претерпевает быструю релаксацию за счет интеркомбинационных переходов через состояния  ${}^{3}T_{1}$  и  ${}^{3}T_{2}$  в низкоспиновое состояние  ${}^{1}A_{1}$ . Явление прямого и обратного СИЗВСС привело к формированию нового активно развивающегося направления – фотомагнетизма СКО-соединений - в рамках которого было сделано множество работ фундаментального и прикладного характера [7, 38-44].

СКО сопровождается изменением целого ряда свойств вещества: магнитных, структурных, термодинамических, оптических. Соответственно, данное явление может быть исследовано широким набором экспериментальных методов. Наиболее распространенным методом является магнитометрия, позволяющая в явном виде регистрировать магнитный момент твердой фазы вещества и впоследствии рассчитывать зависимость у<sub>HS</sub>(T). В случае исследования веществ в растворах выполняют эксперименты по ядерному магнитному резонансу методом Эванса [45, 46]. Благодаря тому, что ядро <sup>57</sup>Fe является наиболее подходящим и изученным ядром в мессбауэровской спектроскопии, данный метод также широко применяется для характеризации спинового состояния иона железа [47]. Термохромизм комплексов СКО, а также свойственные этим комплексам светоиндуцируемые процессы делают оптическую спектроскопию востребованным методом их исследования [48]. Информацию об энтальпии и энтропии спинового перехода, его роде и температуре получают с помощью калориметрических методов [49]. Структурные изменения в результате СКОперехода отслеживаются рентгеноструктурным анализом [7]. Метод ИК-спектроскопии также чувствителен к структурным перестройкам ввиду индуцированного СКО изменения интенсивностей ряда полос ИК-спектра [50]. ЭПР-спектроскопия эффективно применяется для исследования магнитной анизотропии СКО-соединений с полуцелыми спиновыми значениями [51, 52].

Несмотря на значительное время, прошедшее с момента открытия явления спинового кроссовера, данная область молекулярного магнетизма продолжает активно развиваться, превратившись в междисциплинарную и концентрируя усилия физиков, химиков и материаловедов в фундаментальных и прикладных исследовательских направлениях.

## 1.2.2 "Неклассический" спиновый кроссовер

Координационные соединения на основе меди(II) в большинстве своем не рассматриваются в качестве систем, способных демонстрировать спиновые переходы. Действительно, на d-орбиталях иона меди(II) располагается девять электронов, и неспаренным

может оставаться только один. Независимо от силы кристаллического поля конкретного соединения, такая электронная конфигурация парамагнитного центра однозначным образом определяет его спиновое состояние. Однако при добавлении в систему дополнительных парамагнитных центров, активно взаимодействующих с ионом меди(II), появляются новые возможности получения соединений с необычными магнитными свойствами. В качестве примера таких дополнительных парамагнитных центров могут быть рассмотрены парамагнитные лиганды – стабильные нитроксильные радикалы.

В результате эффекта Яна-Теллера, свойственного иону меди(II) в октаэдрическом окружении, геометрия координационного октаэдра искажается, и, как правило, длины связей координационного полиэдра по одной его оси становятся длиннее, чем по двум другим. В таком случае говорят об искаженном октаэдрическом окружении меди(II), а координирующие позиции на оси с длинными связями называют аксиальными, с короткими – экваториальными. Использование нитроксильного радикала в качестве координирующего лиганда позволяет сформировать обменно-связанный парамагнитный кластер медь(II)-нитроксил, магнитные свойства которого определяются положением нитроксильной группы радикала R координационной сфере. Действительно, в случае нахождения нитроксильной группы в аксиальной позиции реализуется слабое ферромагнитное взаимодействие с неспаренным электроном меди(II) [53-56]. В случае нахождения нитроксильной группы в экваториальной позиции реализуется сильное антиферромагнитное взаимодействие [57, 58]. Предсказать тип координации в каждом конкретном случае достаточно сложно, но считается, что он во многом определяется стерическими факторами. Тем не менее, тот факт, что для разных соединений меди(II) с нитроксильными радикалами может реализовываться разный тип координации нитроксильной группы указывает на то, что для каких-то из них разность энергий данных типов координации будет мала.

Комплекс меди(II) с нитроксильным радикалом,  $[Cu(hfac)_2]_4L_2$ , где L - 2-(3-пиридил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1Н-имидазолил-1-оксил-3-оксид, a hfac – гексафторацетилацетонат анион, в котором при понижении температуры нитроксильная группа переходит из аксиальной в экваториальную позицию, впервые был описан в работе П. Рэ 1995 года [9]. В процессе такого перехода комплекс претерпевает значительные структурные перестройки и сильное изменение магнитного момента (рисунок 4). Характер температурной зависимости магнитного момента соединения  $[Cu(hfac)_2]_4L_2$  соответствует классическому спиновому кроссоверу, но ввиду специфики парамагнитных центров (многоцентровый характер обменного кластера, претерпевающего спиновый переход) магнитные аномалии в соединениях подобного типа были названы «неклассическим спиновым кроссовером». Сложностью в исследовании комплекса  $[Cu(hfac)_2]_4L_2$  явилась его структурная нестабильность – в процессе магнитоструктурного перехода кристаллы растрескивались, что не позволило выполнить рентгеноструктурный анализ низкотемпературной фазы.



**Рис. 4.** (а) Структура молекулярного комплекса  $[Cu(hfac)_2]_4L_2$  и (б) температурная зависимость его намагниченности (в единицах  $\chi T$ ). [9]

Одной из разновидностей низкоразмерных молекулярных структур в молекулярном магнетизме является цепочечно-полимерная структура. Такая пространственная структура способствует созданию эффективных внутри- и межкластерных обменных взаимодействий, а также обладает большей эластичностью по сравнению с молекулярными комплексами. Около 20 лет назад В.И. Овчаренко с соавторами были описаны цепочечно-полимерные комплексы вида Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>R</sup>, где hfac – гексафторацетилацетонат анион, а L<sup>R</sup> - нитроксильный радикал, содержащий пиразольный заместитель в положении 2 имидазолинового цикла (рисунок 5), демонстрирующие магнитные эффекты, аналогичные спиновому кроссоверу в интервале температур 110-230 К [59-61].



**Рис. 5.** Структура «строительных блоков» цепочечно-полимерных комплексов Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>R</sup>. [59]

Цепочечно-полимерное строение данных соединений определяет два возможных мотива формируемой полимерной цепи, называемые «голова-хвост» и «голова-голова». В первом случае в полимерной цепи формируется один тип парамагнитных структур – двухспиновый обменный кластер >N-Cu(II)-'O-N<, содержащий один неспаренный электрон на 3d-орбитали меди(II) и второй - на нитроксильном 'O-N фрагменте радикала. Во втором случае в полимерной цепи формируются два типа парамагнитных структур: односпиновый кластер >N-Cu(II)-N<, содержащий один неспаренный электрон на 3d-орбитали меди(II), и второй - на нитроксильном 'O-N фрагменте радикала. Во втором случае в полимерной цепи формируются два типа парамагнитных структур: односпиновый кластер >N-Cu(II)-N<, содержащий неспаренный электрон на 3d-орбитали меди(II), и трехспиновый обменный кластер >N-Cu(II)-'O-N<, состоящий из иона меди(II) и двух нитроксильных групп 'O-N координированных с разных сторон кластера радикалов. Разнообразие получаемых соединений Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>R</sup> обусловлено возможность варьирования заместителя R в структуре нитроксильного радикала, а также возможностью использования различных растворителей в процессе кристаллизации соединений. В ряде случаев растворители способны встраиваться в межцепочечное пространство, что, как оказалось, в сильной степени может влиять на результирующие магнитные свойства соединения [62-64].



**Рис. 6.** Примеры структур полимерных цепей соединений  $Cu(hfac)_2 L^R$ . (a) Соединение  $Cu(hfac)_2 L^{Me}$  с мотивом "голова-хвост". (б) Соединение  $Cu(hfac)_2 L^{Et}$  с мотивом "голова-голова". Атомы H и группы CH<sub>3</sub> и CF<sub>3</sub> опущены для наглядности. [59]

Рассмотрим особенности магнитоструктурных переходов в цепочечно-полимерных комплексах на примере двух соединений: Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup> с мотивом "голова-хвост" и Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> с мотивом "голова-голова". Основные структурные перестройки в полимерной цепи

Сu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup> происходят при температуре  $T_c^{\downarrow}$ =141 К и приводят к резкому изменению величины  $\mu_{eff}$  в узком диапазоне температур (рисунок 7). Наблюдаемый переход имеет гистерезис: при понижении температуры переход происходит при T=141 К, а при повышении – при T=146 К. В результате таких перестроек происходит уменьшение эффективного магнитного момента в  $\sqrt{2}$  раз, что указывает на исчезновение в образце половины спинов с S=1/2. Рентгеноструктурный анализ показал, что при комнатной температуре все координационные узлы CuO<sub>5</sub>N, содержащие обменные кластеры Cu<sup>2+</sup>-O'-N<, идентичны и имеют следующие характерные расстояния: Cu-O<sub>L</sub> – 2.484 Å, Cu-N<sub>L</sub> – 2.329 Å, Cu-O<sub>hfac</sub> – от 1.930 Å до 1.981 Å. Таким образом, атом O<sub>L</sub> занимает аксиальную позицию, что объясняет преобладание ферромагнитного обменного взаимодействия в обменных кластерах Cu-O'-N<.



**Рис. 7.** Температурная зависимость эффективного магнитного момента соединения Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup>. [59]

Важно отметить, что при температуре 230 К происходит необратимый фазовый переход, не приводящий к существенным перестройкам, но ведущий к переходу моноклинной модификации Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup> в триклинную. В результате кристаллографически независимая единица цепи удваивается и уже содержит не один обменный кластер Cu-O'-N<, а два с близкой геометрией координационного октаэдра. При понижении температуры до  $T_c^{\downarrow}$ =141 К происходит обратимый структурный переход, приводящий к существенным перестройкам координационного октаэдра каждого второго обменного кластера Cu(II)-нитроксил в полимерной цепи. В результате перестроек в координационных узлах атомы O<sub>L</sub> и N<sub>L</sub> переходят из аксиальной позиции в экваториальную со следующими значениями расстояний: Cu-O<sub>L</sub> – 1.992 Å, Cu-N<sub>L</sub> – 2.014 Å. Изменение позиции атома O<sub>L</sub> приводит к резкому увеличению антиферромагнитного обменного взаимодействия и, как следствие, переходу системы двух спинов в синглетное состояние. Во второй половине обменных кластеров структурный фазовый переход не приводит к существенному изменению расстояний Cu-O<sub>L</sub> и Cu-N<sub>L</sub>, что сохраняет в этих кластерах преобладание ферромагнитного обменного взаимодействия. Переход каждого второго обменного кластера в полимерной цепи Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup> в диамагнитное состояние приводит к существенному величины межкластерного обменного взаимодействия (обратимое диамагнитное разбавление), что позволило в деталях исследовать магнитнорезонансные параметры оставшихся парамагнитных центров методом ЭПР [65].

Структура полимерной цепи соединения Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> с мотивом «голова-голова» и температурная зависимость его эффективного момента представлены на рисунке 8. В температурном интервале 300-230 К эффективный магнитный момент соединения  $\mu_{eff}$  не претерпевает существенных изменений и примерно равен ~2.6 магнетона Бора (МБ), что соответствует двум невзаимодействующим спинам на один фрагмент цепи медь(II)-нитроксил. Ниже 230 К кривая  $\mu_{eff}$ (T) показывает уменьшение магнитного момента с выходом на плато при  $\mu_{eff}$ ~1.8 МБ. Это указывает на то, что антиферромагнитные взаимодействия в трехспиновом кластере >N-O'-Cu(II)-'O-N< значительно изменяются после структурного фазового перехода, развивающегося при температурах ниже 226 К.

Исходя из полученных значений  $\mu_{eff}$  в разных температурах можно сказать, что охлаждение до 50 К приводит к исчезновению половины всех спинов в системе. Рентгеноструктурный анализ показал, что в процессе магнитоструктурного перехода нитроксильные группы трехспинового кластера >N-O'-Cu(II)-'O-N< переходят из аксиального положения в экваториальное с изменением обменного взаимодействия со слабого ферромагнитного на сильное антиферромагнитное. Таким образом, структурные данные полностью согласуются с магнитными характеристиками, указывая на уменьшение эффективного спина трехспиновой системы до S=1/2.



**Рис. 8.** (а) Структура фрагмента полимерной цепи и (б) температурная зависимость эффективного магнитного момента координационного соединения Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup>.[59]

Исследованию спиновых переходов в цепочечно-полимерных комплексах Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>R</sup> посвящено несколько теоретических работ [66-72], а также работ по расчету обменных взаимодействий квантовохимическими методами [73-76]. В работе [66] В.А. Морозова с соавторами в модели спин-пайерлсовского фазового перехода рамках (перехода антиферромагнитной цепочки спинов в альтернированное состояние с удвоенным периодом) был разработан подход для описания спинового перехода в комплексах Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>R</sup>. Было показано, что для определенных значений межкластерного обменного взаимодействия в цепочке спинов реализуется фазовый переход второго рода спин-пайерлсовского типа с удвоением периода. В работе [74] исследовалась природа резкого и затянутого по температуре характера магнитных аномалий, а также причины, по которым в некоторых комплексах Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>R</sup> с молекулами растворителя магнитоструктурные перестройки происходят только в половине трехспиновых кластеров. Квантовохимические расчеты с использованием данных рентгеноструктурного анализа позволили показать значительное изменение величины обменного взаимодействия в температурном интервале фазового перехода. На основе этих результатов было сделано предположение, что постепенное уменьшение магнитного момента, наблюдаемое для ряда соединений, является результатом соответствующего увеличения доли низкотемпературной фазы в высокотемпературной. Аb initio квантовохимические расчеты трехспинового обменно-связанного кластера, выполненные в работе [76] на примере комплекса Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup>, показали наличие двух энергетических минимумов потенциальной энергии кластера в зависимости от длины связи Cu-O<sub>L</sub>, соответствующих структурам обменносвязанного трехспинового кластера соединения Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup>, полученным методом рентгеноструктурного анализа при температурах 115 и 293 К. Обнаружение в расчетах двух энергетических минимумов с различной электронной структурой, имеющих существенно отличающиеся величины внутрикластерного обменного взаимодействия, дало дополнительную информацию о природе магнитоструктурных переходов семейства цепочечно-полимерных соединений  $Cu(hfac)_2 L^R$ .

### 1.2.3. Мономолекулярный магнетизм

Пожалуй, наиболее известными сильными «классическими» магнитными системами являются самарий-кобальтовые и неодимовые магниты. Размеры магнитных доменов, способных удерживать свою намагниченность длительное время, в таких структурах составляют порядка сотни и более нанометров [77]. Уменьшение размера магнитных частиц до единиц нанометров приводит к возможности спонтанной переориентации намагниченности, поскольку энергетический барьер перемагничивания становится сравнимым или меньше

тепловой энергии [78]. Явление спонтанной переориентации в ферромагнитных или называется суперпарамагнетизмом. ферримагнитных наночастицах Время магнитной релаксации в таких системах экспоненциальным образом зависит от температуры, и для описания систем часто вводят понятие «температура блокировки», подразумевая, что ниже этой температуры система находится в определенном магнитном состоянии достаточное время (характерное время эксперимента) [78]. При уменьшении размеров наночастиц классических магнитов происходит последовательное уменьшение температуры блокировки ИХ намагниченности. Такие нанометровые объекты могут представлять интерес для различных областей фундаментальной науки и промышленности [79-83], но все эти приложения не связаны с задачей удержания намагниченности в определенном направлении длительное время. Настоящим прорывом в области нанометровых магнитных материалов стало открытие явления мономолекулярного магнетизма – способности молекул определенного класса высокоспиновых парамагнитных металлорганических соединений удерживать намагниченность длительное время благодаря внутримолекулярным взаимодействиям. Мономолекулярные магниты (МММ) своей сутью определили предельный минимальный размер намагничиваемых систем, а широкие синтетические возможности координационной химии обеспечили необходимые средства поиска оптимальных молекулярных структур для получения мономолекулярных магнитов с требуемыми параметрами.

Исторически, первым мономолекулярным магнитом, на который обратили внимание исследователи, была молекула  $[Mn_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4O_{12}]\cdot 2CH_3COOH\cdot 4H_2O,$ кратко обозначаемая как [Mn<sub>12</sub>]. В 1991 году Р. Сессоли с коллегами показала, что комплекс [Mn<sub>12</sub>] находится в основном спиновом состоянии с полным спином S=10. На основе этого было сделано предположение о том, что спины ионов Mn(III) и Mn(IV) в молекуле [Mn<sub>12</sub>] противоположно направлены. По поведению магнитного момента в переменном магнитном поле система [Mn<sub>12</sub>] напоминала суперпарамагнетик. В 1993 году Р. Сессоли с коллегами показала на этом же объекте медленную магнитную релаксацию, которая значительно замедляется при понижении температуры, было продемонстрировано открытие петли гистерезиса и предложено использование таких парамагнитных систем в качестве магнитных информации [13]. Новое элементов для хранения явление и конкретно данный мономолекулярный магнит привлекли огромное внимание исследователей всего мира, работающих в области молекулярного магнетизма. Ключевые параметры [Mn<sub>12</sub>] (эффективный барьер перемагничивания ~70 К и температура блокировки ~3 К) оставались рекордными на протяжении почти 10 лет. Значимость системы [Mn<sub>12</sub>] для мономолекулярного магнетизма наглядно подчеркивается обзорной работой [84] с названием «Дрозофила мономолекулярного магнетизма: [Mn<sub>12</sub>]».

Для улучшения характеристик полиядерных мономолекулярных магнитов применялись различные подходы: варьировалось количество и тип парамагнитных центров в молекулах с целью увеличения полного спина основного состояния, модифицировались используемые лиганды и создавались системы с противоионами с целью увеличения внутримолекулярных взаимодействий между парамагнитными центрами. Следует сказать, что далеко не все стратегии были успешными. Так, например, после получения высокоспиновой системы с полным спином S=83/2, у которой отсутствовала медленная магнитная релаксация [85], количество работ по высокоспиновым системам применительно к мономолекулярному магнетизму значительно сократилось. Глубокое понимание наблюдаемых закономерностей между строением и свойствами мономолекуляных магнитов обеспечила теоретическая работа Франка Неезе, показавшая первоочередную важность для мономолекулярного поведения величины магнитной анизотропии системы, а не ее полного спина [18]. В рамках предложенной парадигмы, наиболее перспективными объектами считались мономолекулярные магниты на основе одного парамагнитного иона, характеризующегося большой магнитной анизотропией (моноионный магнит, МИМ). Еще до появления теоретической работы, первым примером, подтвердившим ее суть, явилась система двухъярусного фталоцианидного комплекса с Tb(III), продемонстрировавшего рекордный лля своего времени эффективный барьер перемагничивания в 790 К [86]. Последующая оптимизация структуры комплексов и использование иона диспрозия(III) позволили поднять барьер перемагничивания выше 1500 К и пронаблюдать открытие петли гистерезиса (температура блокировки намагниченности) при температурах выше 77 К [1, 15]. Моноионные магнитны на основе ионов 3d-металлов также показали хорошие результаты, сравнимые с МИМ лантанидов по ключевым параметрам. Так, для линейного комплекса железа(I)  $[Fe(C(SiMe_3)_3)_2]^-$  со спином S=3/2 петля гистерезиса наблюдалась при температуре T<6.5 K, а эффективный барьер перемагничивания составил ~ 325 К [87]. Для линейного комплекса кобальта(II) со спином S=3/2 и полным угловым моментом J=9/2 петля гистерезиса наблюдалась при температуре T<5 K, а эффективный барьер перемагничивания составил ~600 К [88].

Ключевые особенности магнитного поведения мономолекулярного магнита описываются спиновым гамильтонианом вида:

$$\widehat{H} = D[\widehat{S}_z^2] + E(\widehat{S}_x^2 - \widehat{S}_y^2)$$
(1)

где параметры D и E являются аксиальным и ромбическим параметрами тензора расщепления в нулевом магнитном поле (РНП), а  $\hat{S}_x$ ,  $\hat{S}_y$ ,  $\hat{S}_z$  – компоненты оператора полного спина  $\hat{S}$ . Тип магнитной анизотропии определяется знаком параметра D. Положительный знак (легкоплоскостная анизотропия, англ. easy-plane anisotropy) подразумевает, что состояние с проекцией спина  $M_S=0$  ( $M_S=1/2$  для полуцелого S) будет иметь самую низкую энергию, поэтому магнитные явления мономолекулярного магнетизма не могут наблюдаться. Напротив, отрицательное значение D (легкоосная анизотропия, англ. easy-axis anisotropy) означает, что основными будут состояния  $M_S=\pm S$  с наибольшим значением проекции спина вдоль оси квантования (рисунок 9). Можно сказать, что отрицательное значение параметра D является фундаментальным требованием для мономолекулярного магнита.



Рис. 9. Схематическое изображение энергетической диаграммы парамагнитной системы с полным спином S и аксиальным параметром D тензора РНП для отрицательного (слева) и положительного (справа) знака D. [19]

Процессы намагничивания и релаксации мономолекулярных магнитов традиционно описываются в модели двойной потенциальной ямы, где состояния с максимальной по модулю проекцией спина  $M_s$  соответствуют минимумам потенциальной энергии (рисунок 10). В случае низкой температуры и нулевого магнитного поля, в системе будут заселены только нижние уровни спиновой системы. Приложение внешнего магнитного поля снимает вырождение спиновых уровней и приводит к росту заселенности состояний, соответствующих проекции спина  $M_s = -S$ . После снятия магнитного поля система какое-то время удерживает намагниченность, но постепенно возвращается к тепловому равновесию через серию переходов, изображенных на схеме справа (прямой переход между состояниями  $|S\rangle$  и  $|-S\rangle$  (при S>1/2) запрещен по правилам отбора). В простом приближении, чем больше барьер перемагничивания  $U=|D|S^2$ , тем больше будет время магнитной релаксации.



**Рис.** 10. Схематическая демонстрация процесса намагничивания и последующей магнитной релаксации в мономолекулярном магните. Правая и левая энергетические диаграммы соответствуют случаю нулевого внешнего магнитного поля, центральная диаграмма соответствует случаю ненулевого внешнего магнитного поля. Зеленые сплошные стрелки показывают разрешенные по спину переходы, пунктирная стрелка изображает процесс квантового туннелирования. [18]

В первом приближении процесс магнитной релаксации в системе MMM может быть описан с помощью термически активированной релаксации через некий эффективный энергетический барьер U<sub>eff</sub>:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} e^{-\frac{\theta_{eff}}{k_B T}}$$
(2)

где  $1/\tau_0$  – предэкспоненциальный фактор,  $k_B$  – константа Больцмана, а T – температура. Моделирование температурной зависимости магнитной релаксации с помощью выражения (2) позволяет получить эффективную величину энергии барьера перемагничивания, что важно для сравнения различных MMM систем по этому параметру, однако не содержит информации о механизме релаксации и зачастую не может описать должным образом экспериментальные данные [89].

В более общем случае, достаточном для рассмотрения представленных в диссертационной работе экспериментальных данных, температурная зависимость скорости магнитной релаксации в ненулевом магнитном поле может быть описана комбинацией прямого процесса, процесса Рамана и процесса Орбаха [90]:

$$\frac{1}{\tau} = BT + CT^n + \frac{1}{\tau_0} e^{-\frac{U_{eff}}{k_B T}}$$
(3)

где первый член, линейный по температуре T, описывает прямой процесс, второй член описывает двухфононный процесс Рамана (релаксация через виртуальное возбужденное состояние), где показатель степени n должен быть равным 9 для крамерсовского иона, такого как кобальт(II) [90], а третий член описывает двухфононный процесс Орбаха (релаксация через

возбужденное спиновое состояние системы) (рисунок 11). В отсутствие магнитного поля важным каналом релаксации также является квантовое туннелирование намагниченности, которое значительно ускоряет релаксацию в нулевых магнитных полях в системах с ненулевым параметром Е ромбичности тензора РНП [91].



**Рис. 11.** Схема основных механизмов релаксации в МММ на примере системы полного спина S=3/2 в состоянии M<sub>S</sub>=-3/2 в отсутствии и присутствии внешнего магнитного поля. Черным цветом обозначены спиновые состояния, красным пунктиром – виртуальное состояние. Цветовой код релаксационных процессов: зеленый - квантовое туннелирование между состояниями основного дублета, красный - рамановская релаксация через виртуальное состояние, синий - релаксация по механизму Орбаха, коричневый – прямой процесс перехода между спиновыми состояниями.

Кобальт является подходящим 3d-металлом для получения моноионных магнитов с большим эффективным барьером перемагничивания, достигающим 600 К в случае двухкоординированного иона кобальта(II). Ионы кобальта(II) с координационным числом 4-6, аналогичные представленным в диссертационной работе, также проявляют свойства мономолекулярных магнитов. Первым примером моноионного магнита на основе кобальта(II) является система [Co(SCN)<sub>2</sub>(4-dzbpy)<sub>4</sub>], где dzbpy - это диазобензилпиридин, опубликованная в 2003 году [92]. Эффективный барьер перемагничивания [Co(SCN)<sub>2</sub>(4-dzbpy)<sub>4</sub>] составил 89 К, петля гистерезиса открывалась при температуре 3.5 К. В большинстве случаев комплексы кобальта(II) способны показывать поведение МИМ только во внешнем магнитном поле: при ненулевой ромбичности тензора РНП в сильной степени ускоряются процессы квантового туннелирования намагниченности в нулевых магнитных полях. Первым примером комплекса кобальта(II), демонстрирующего медленную магнитную релаксацию в нулевых полях, является система Co(II)Co(III)<sub>3</sub>, содержащая один парамагнитный ион кобальта(II) в координационном окружении D<sub>3</sub> симметрии и три диамагнитных иона кобальта(III) [93]. Данный комплекс

стабилен при нормальных условиях, энергия его барьера перемагничивания в нулевом магнитном поле составила 109 К. Высокий барьер магнитной релаксации в этой системе был объяснен очень малым параметром ромбичности тензора РНП, что позволило подавить процессы квантового туннелирования. Кроме того, три периферийных иона кобальта(III) ослабляют межмолекулярный обмен и дипольное взаимодействие между центрами кобальт(II), обеспечивая эффект магнитного разбавления.

В работе 2015 года В.В. Новикова с соавторами был исследован шестикоординированный моноионный магнит кобальта(II) с тригонально-призматической геометрией, обладающий на тот момент рекордной энергией U<sub>eff</sub> среди МИМ на основе кобальта(II) [94]. Структура исследованного клатрохелатного комплекса и качественная схема расположения d-орбиталей представлена на рисунке 12.



**Рис. 12.** (слева) Тригональные призматические комплексы с инкапсулированным ионом кобальта(II). (справа) Схема расщеплений d-орбиталей для идеальной тригональной призмы (показана только конфигурация с дважды занятой орбиталью ху). [94]

Исследование поведения комплекса в переменном магнитном поле позволило получить величину  $U_{eff}$ =102 K в отсутствии внешнего магнитного поля и  $U_{eff}$ =145 K во внешнем магнитном поле 150 мТл. Увеличение  $U_{eff}$  в приложенном поле было объяснено различными процессами релаксации, действующими в этих условиях. Было показано, что квантовое туннелирование доминирует в режиме нулевого поля и низкой температуры, рамановская релаксация превалирует как в присутствии, так и в отсутствии приложенного магнитного поля во всех температурах, а релаксационные процессы по Орбаху проявляются всегда, но имеют определяющий вклад только при высоких температурах. Энергетический барьер для процесса Орбаха (энергия до первого возбужденного спинового состояния) был рассчитан как  $U_{orb}$ =218.7 K, что значительно превышает значение  $U_{eff}$ , наблюдаемое в постоянном поле.

туннелирования намагниченности большая энергия расщепления между основным и первым возбужденным спиновых состоянием (в данном случае порядка 220 см<sup>-1</sup>) не гарантирует большой барьер перемагничивания. Авторы обратили внимание на важность этого наблюдения для всех, кто пытается максимизировать значение U<sub>eff</sub> в системах моноионных магнитов на основе кобальта(II). Благодаря жесткому каркасу и высокой симметрии окружения клатрохелаты кобальта(II) показали себя мономолекулярными магнитами с высокой магнитной анизотропией [95, 96], малым вкладом механизма квантового туннелирования намагниченности [97] и возможностью тонкой настройки магнитных свойств за счет использования различных полиморфов [98]. В целом следует отметить, что комплексы ионов переходных металлов представляют собой удобную платформу для разработки моноионных магнитов путем направленного синтеза благодаря накопленным знаниям об их магнитоструктурных корреляциях [19, 99]. Значительное внимание в этом контексте было уделено ионам кобальта(II) благодаря большой спин-орбитальной связи, необходимой для реализации магнитной анизотропии [93, 100, 101].

## 1.3. Экспериментальные методы в молекулярном магнетизме

К наиболее распространенным методам исследования парамагнитных комплексов 3dметаллов относятся рентгеноструктурный анализ, магнетохимические методы и различные вариации метода ЭПР. В ряде случаев используются методы ядерного магнитного резонанса, инфракрасной спектроскопии, калориметрии, неупругого рассеяния нейтронов и магнитного кругового дихроизма. Приведенная в данном разделе информация касается широко использованных в настоящей диссертации методов и необходима для интерпретации ключевых особенностей полученных экспериментальных данных.

### 1.3.1. Магнетохимические методы

Магнетохимия – развивающаяся область физической химии, изучающая магнитные свойства молекулярных систем, включая органические, неорганические, полиядерные, координационные соединения, жидкости, растворы, газы и др. В случае изучения парамагнитных соединений 3d-металлов, СКВИД-магнитометрия (SQUID - сверхпроводящий квантовый интерференционный датчик) является наиболее распространенным методом исследования их статических и динамических магнитных свойств. В простейшем случае исследуемый образец помещается во внешнее магнитное поле между двумя приемными катушками с разным направлением намотки – так называемый градиометр первого порядка. Перемещение образца между двумя катушками, согласно закону Фарадея, вызывает электродвижущую силу, пропорциональную скорости изменения магнитного потока. На практике в настоящее время используются усовершенствованные конструкции - градиометры более высоких порядков, содержащие более двух катушек.

Высокая чувствительность магнитометра достигается за счет индуктивной связи между градиометрами и самим детектором. Для регистрации наведенного тока в СКВИДмагнитометрах используется СКВИД-датчик, представляющий собой кольцеобразную структуру из сверхпроводящего материала с одним или двумя слабыми звеньями (джозефсоновскими контактами) [102-104]. Работа СКВИД-датчика основана на явлении макроскопической квантовой интерференции. В общем смысле СКВИД-датчик можно рассматривать как преобразователь тока в напряжение с высоким коэффициентом усиления, низким уровнем шума, большим динамическим диапазоном и широкой полосой пропускания. Типичный коэффициент преобразования СКВИД-датчика составляет порядка 10<sup>7</sup> В/А.

Следует отметить два метода характеризации магнитных свойств вещества с помощью СКВИД-магнитометрии: DC-магнитометрия (DC – direct current) и AC-магнитометрия (AC – alternating current). Метод магнитометрии постоянного тока позволяет получить информацию о

статических магнитных параметрах вещества – температурной зависимости магнитного момента и магнитной восприимчивости образца. Метод магнитометрии переменного тока используется для изучения спиновой динамики и определения динамических параметров вещества - динамической магнитной восприимчивости и времени релаксации.

В наиболее распространенных схемах экспериментов, в СКВИД-магнитометре производится измерение намагниченности образца при различных значениях приложенного магнитного поля и температур. Для рассматриваемых в данной диссертации систем, зависимость намагниченности образца от поля обусловлена эффектом Зеемана. При приложении внешнего магнитного поля происходит снятие вырождения подуровней, соответствующих разным проекциям полного спина S системы и, соответственно, изменение заселенностей этих состояний – наиболее заселенным становится нижележащее состояние. При небольших значениях магнитного поля, разница заселенностей состояний незначительна, и, как следствие, намагниченность образца невелика. Увеличение напряженности магнитного поля приводит к увеличению разницы заселенностей состояний и общей намагниченности образца. Если эксперименты проводятся при криогенных температурах (например, 2-4 К), то при определенном значении магнитного поля расщепление между подуровнями становится больше тепловой энергии kT, что делает невозможным заселение вышележащих состояний, и дальнейшее увеличение магнитного поля не приводит к росту намагниченности. Такая ситуация называется магнитным насыщением. Тем не менее, в большинстве случаев (низкие магнитные поля, температуры более 4 К) магнитное насыщение не достигается. При этом намагниченность зависит от поля линейно. Угол наклона касательной к этой зависимости называют магнитной восприимчивостью у [105].

В современной DC-магнитометрии существует несколько способов предоставления информации о магнитных свойствах вещества – в виде графиков температурных зависимостей  $\chi(T)$ ,  $1/\chi(T)$ ,  $\chi T(T)$  или  $\mu_{eff}(T)$ . В ряде случаев представление данных в виде  $\chi T(T)$  и  $\mu_{eff}(T)$  оказывается удобным, так как согласно закону Кюри их величины не зависят от температуры:

$$\chi T = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{3k} S(S+1)$$
(4)

$$\mu_{eff} = \sqrt{8\chi T} \approx 2.83\sqrt{\chi T} \tag{5}$$

где  $N_A$  – число Авогадро, g – изотропное значение g-фактора,  $\mu_B$  –магнетон Бора  $\mu_B = \frac{eh}{4\pi mc}$ , k – постоянная Больцмана, S – полный спин системы [106, 107].

Особенности электронного строения парамагнетика, наличие магнитных взаимодействий между соседними парамагнитными центрами, спиновый переход, а также большая магнитная анизотропия приводят к регистрируемым отклонениями величины  $\chi T(T)$  (или  $\mu_{s\phi\phi}(T)$ ) от
постоянного значения. Отклонение от закона Кюри в общем случае описывается законом Кюри-Вейсса:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta},\tag{6}$$

полученным при модификации закона Кюри введением поправочного члена  $\theta$  – постоянной Вейсса, эмпирического параметра, имеющего размерность температуры и отражающего некую эффективную энергию взаимодействия спинов.

В случае, например, системы взаимодействующих спинов магнитный момент будет описываться выражением:

$$\mu_{eff}^{2}(T) = \frac{\sum_{I} (g^{I})^{2} S^{I} (S^{I} + 1) \cdot (2S^{I} + 1) \cdot e^{-E^{I}/kT}}{\sum_{P} (2S^{P} + 1) \cdot e^{-E^{P}/kT}},$$
(7)

где g, S и E – g-фактор, полный спин и энергия соответствующего мультиплета системы. Как видно, в таком случае эффективный магнитный момент системы суммируется из моментов всех ее мультиплетов с учетом их больцмановской заселенности. Выражение (7) позволяет интерпретировать получаемые экспериментальные зависимости эффективного магнитного момента. Например, если у обменно-связанной системы спинов нижним будет мультиплет с меньшим полным спином (антиферромагнитное обменное взаимодействие), то при понижении температуры  $\mu_{eff}$  образца будет уменьшаться. Если нижним будет мультиплет с большим полным спином (ферромагнитное обменное взаимодействие), то при понижении меньшим спином (ферромагнитное обменное взаимодействие), то при понижении полным спином (ферромагнитное обменное взаимодействие), то при понижении температуры  $\mu_{eff}$  образца будет увеличиваться. В случае невзаимодействующих спинов  $\mu_{eff}$  будет оставаться постоянным при изменении температуры (рисунок 13).



**Рис. 13.** Схематическое изображение температурной зависимости эффективного магнитного момента системы взаимодействующих спинов: 1 – антиферромагнитное взаимодействие и 3 – взаимодействие отсутствует.

Спин-орбитальное взаимодействие, характерное для некоторых высокоспиновых ионов переходного ряда, также может обуславливать температурную зависимость эффективного магнитного момента соединения. Так, приведенные на рисунке 14 схематические уровни энергий для систем с полным спином *S*=1 и 3/2 (соответствует, например, высокоспиновым ионам кобальт(I) и кобальт(II) и положительным значением параметра D тензора РНП указывают на преимущественное заселение при низких температурах спиновых состояний с минимальным значением проекции спина. Изменение заселенностей мультиплетов таких систем при изменении температуры также влияет на температурную зависимость их эффективного магнитного момента, дополнительно к особенностям, обусловленным возможными межмолекулярными обменными взаимодействиями. По этой причине, в случае высокоспиновых ионов определение природы изменения эффективного магнитного момента при низких температурах. По этой причине, в случае высокоспиновых ионов определение природы изменения эффективного магнитного момента при низких температурах. По этой причине, в случае высокоспиновых ионов определение природы изменения эффективного магнитного момента при низких температурах.

В ряде случаев температурная зависимость  $\mu_{eff}$  также отражает происходящие в соединении магнитоструктурные переходы, что дополнительно усложняет интерпретацию магнитометрических данных, требуя подтверждения используемых описательных моделей дополнительными методами. Тем не менее, магнитометрия в постоянном поле является основным методом изучения магнитных свойств парамагнитных соединений.

**Рис. 14.** Относительные уровни энергии для систем с полным спином S=1 и 3/2 в единицах D параметра с учетом параметра ромбичности тензора расщепления в нулевом магнитном поле |E/D|=0.1. Система уровней представлена для положительного D; для отрицательного D расположение будет инвертировано. [108]

Для исследования динамических магнитных характеристик используется метод ACмагнитометрии. В этих экспериментах образец помещается во внешнее магнитное поле, имеющее как постоянную ( $H_0$ ), так и переменную (h) составляющую:

38

$$H = H_0 + h \cdot \cos(\omega \cdot t) \tag{8}$$

где  $\omega$  - угловая частота. Частота осцилляций магнитного поля в коммерческих СКВИДмагнитометрах как правило не превышает 1.5 кГц и может быть понижена до долей герца, амплитуда осциллирующего поля составляет порядка 10 Гс или менее. Для описания намагниченности системы в таком случае используется понятие комплексной магнитной восприимчивости:

$$M = M_0 + Re[(\chi' - i\chi'') \cdot h \cdot e^{-i\omega \cdot t}] = M_0 + [\chi' \cos(\omega \cdot t) + \chi'' \sin(\omega \cdot t)] \cdot h$$
(9)

где  $M_0$  – намагниченность образца в поле  $H_0$ , а величины  $\chi'$  и  $\chi''$  носят название синфазной и противофазной составляющей комплексной магнитной восприимчивости, при этом  $\chi_{ac} = \sqrt{(\chi')^2 + (\chi'')^2}$ . Наглядным образом различия между статической и динамической магнитными восприимчивостями проиллюстрированы на рисунке 15.



**Рис. 15.** Схематичное изображение кривой намагниченности, демонстрирующее различие между параметрами  $\chi_{dc} = \frac{M}{H}$  и  $\chi_{ac} = \frac{\partial M}{\partial H}$ . [109]

Для характеризации спиновой динамики (магнитной релаксации) исследуемой системы при фиксированных статическом магнитном поле и температуре записывают ее магнитный отклик для разных значений угловой частоты  $\omega$ . Полученные зависимости  $\chi'(\omega)$  и  $\chi''(\omega)$  моделируют с помощью уравнений Коула-Коула [110], что позволяет определить характерное время магнитной релаксации системы при данных условиях.

### 1.3.2. ЭПР-спектроскопия

#### ЭПР-спектроскопия СВЧ-диапазона трехспиновых обменно-связанных кластеров

По ЭПР-спектроскопии обменно-связанных кластеров меди(II) опубликовано много работ среди которых можно выделить несколько работ по кластерам меди(II) с нитроксильными радикалами [111-114]. В работе [112] было исследовано соединение (бис(4-формул-3-оксо-2,2,5,5-тетраметилпирролидинил-1-оксиат)меди(II)), представляющее собой обменно-связанную трехспиновую систему иона меди(II) с двумя нитроксильными радикалами. В качестве методов исследования в работе применялся не только ЭПР, но и магнитометрия. Зависимость эффективного магнитного момента от температуры описывалась с помощью спинового гамильтониана:

$$H = JS_{Cu} \cdot S_r + JS_{Cu} \cdot S_{r'} + J'S_r \cdot S_{r'}.$$
(10)

где индексы r, r' и Cu относятся к двум нитроксильным радикалам и иону меди(II), соответственно. J – обменное взаимодействие между ионом меди(II) и каждым из радикалов, а J' – обменное взаимодействие между радикалами.

Уровни энергии такой трехспиновой системы будут описываться следующим образом:

$$E(S = \frac{3}{2}) = \frac{J}{2} + \frac{J'}{4} \tag{11}$$

$$E(S = \frac{1}{2}, 1) = -J + \frac{J'}{4}$$
(12)

$$E(S = \frac{1}{2}, 0) = -\frac{3J'}{4} \tag{13}$$

g-фактора данных уровней записываются в виде:

$$\mathbf{g}(S=\frac{3}{2}) = \frac{2}{3}\mathbf{g}_{\mathbf{r}} + \frac{1}{3}\mathbf{g}_{C\mathbf{u}}$$
(14)

$$\mathbf{g}(S = \frac{1}{2}, 1) = \frac{4}{3}\mathbf{g}_{r} - \frac{1}{3}\mathbf{g}_{Cu}$$
(15)

$$\mathbf{g}(S = \frac{1}{2}, 0) = \mathbf{g}_{C\mathbf{u}} \tag{16}$$

В такой модели полученная экспериментальная зависимость эффективного магнитного момента описывается следующими параметрами: *J*=-21.2 см<sup>-1</sup>, *J*=-6.30 см<sup>-1</sup>, *g*<sub>r</sub>=2.01, и *g*<sub>Cu</sub>=2.12.

Можно обратить внимание, что согласно выражениям (14), (15) и (16) для каждого мультиплета должен наблюдаться свой сигнал ЭПР. Однако, даже в случае экспериментов с монокристаллом во всем температурном интервале удалось пронаблюдать только один широкий сигнал. Авторы сделали предположение, что наблюдаемое уширение сигнала обусловлено диполь-дипольными взаимодействиями в квартетном состоянии (расщепление в

нулевом магнитном поле) и быстрым термическим усреднением трех мультиплетных состояний.

В работе [113] были рассмотрены как двухспиновые, так и трехспиновые комплексы меди(II) со стабильными нитроксильными радикалами, структура которых изображена на рисунке 16.



**Рис. 16.** Спин-меченые лиганды, используемые в работе [113] для синтеза двух- и трехспиновых комплексов меди(II) со стабильными радикалами. [113]

Как и в случае предыдущей работы, авторам не удалось пронаблюдать сигналы, соответствующие дублетным термам. Кроме получения аналогичных предыдущей работе [112] выражений для эффективных g-факторов каждого из мультиплетов, в работе [113] были рассмотрены особенности проявления сверхтонких взаимодействий в спектрах триады путем анализа гамильтониана:

$$H_{hf} = \hat{S}_1 \mathbf{A}_1 \hat{I}_1 + \hat{S}_2 \mathbf{A}_2 \hat{I}_2 + \hat{S}_3 \mathbf{A}_3 \hat{I}_3$$
(17)

где *A*<sub>i</sub> и *I<sub>i</sub>* – тензора сверхтонкого взаимодействия и спины соответствующих ядер меди(II) и азота нитроксильных радикалов. Спиновый гамильтониан (17) был преобразован к виду:

$$H_{eff} = S \left[ \mathbf{A}_2 \hat{I}_2 + \left( \mathbf{A}_2 \hat{I}_2 - \frac{\mathbf{A}_1 \hat{I}_1 + \mathbf{A}_3 \hat{I}_3}{2} \right) \cdot \frac{S_2 (S_2 + 1) - S(S + 1) - S_{13} (S_{13} + 1)}{2S(S + 1)} \right]$$
(18)

В таком случае для каждого терма можно записать следующие выражения:

S=3/2 
$$(S_{13}=1)$$
  $H_{hf} = \hat{S} \frac{(\mathbf{A}_1 \hat{l}_1 + \mathbf{A}_2 \hat{l}_2 + \mathbf{A}_3 \hat{l}_3)}{3},$  (19)

S=1/2 
$$(S_{13}=0)$$
  $H_{hf} = \hat{S} \mathbf{A}_2 \hat{I}_2,$  (20)

S=1/2 
$$(S_{13}=1)$$
  $H_{hf} = \hat{S} \frac{(2\mathbf{A}_1 \hat{I}_1 - \mathbf{A}_2 \hat{I}_2 + 2\mathbf{A}_3 \hat{I}_3)}{3}.$  (21)

Из полученных выражений следует, что в центральном дублете, соответствующем спариванию двух спинов радикальных фрагментов, СТВ на меди(II) будет иметь исходное расщепление, СТВ от радикалов проявляться не будет. В квартетном терме все константы СТВ составляют 1/3 от исходных (какими бы они были в отсутствии обменного взаимодействия). В нижнем дублете константа СТВ иона меди(II) также втрое меньше исходного значения, но при этом меняет знак. Интересно, что СТВ радикальных фрагментов ожидается вдвое больше по сравнению с квартетными значениями и составляет 2/3 от исходных значений. По мнению авторов, уширение спектра ЭПР за счет неразрешенных СТВ взаимодействий является одной из причин (дополнительно к диполь-дипольным взаимодействиям в квартетном терме) отсутствия в регистрируемых ЭПР-спектрах разрешенных сигналов дублетных термов.

В работе В.Б. Стрюкова с соавторами [114] при изучении обменно-связанных кластеров меди(II) с двумя иминонитроксильными радикалами (R') был зарегистрирован ЭПР-сигнал, положение которого зависело от температуры. Данные рентгеноструктурного анализа и магнитометрии показали, что магнитная система комплекса состоит из трехспиновых обменносвязанных кластеров R'-R'-Cu(II). Наблюдаемую температурную зависимость линии ЭПР объяснили изменением заселенностей соответствующих мультиплетов спиновой системы. Анализ данных магнитометрии позволил предположить, что обменное взаимодействие между радикалами значительно больше обменного взаимодействия между радикалом и ионом меди(II). Наличие только одной линии в спектрах ЭПР было объяснено авторами присутствием межкластерного обменного взаимодействия, приводящего к спектральному обмену линий разных мультиплетов. В заключении авторы делают предположение, что эффекты температурной зависимость положения ЭПР-линии в спектре можно ожидать для широкого класса обменно-связанных трехспиновых систем.

#### ЭПР-спектроскопия терагерцового диапазона

высокопольного/высокочастотного Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) работает в субтерагерцовом диапазоне ввиду чего ее развитие тесно связано с этой области прогрессом приборостроения В [115]. Экспериментальные пределы высокопольного ЭПР во многом определены: рекордное постоянное поле в 45 Тл было достигнуто для гибридного магнита [116, 117]. Также для ЭПР-исследований (v<sub>mw</sub> до 700 ГГц для систем с g-фактором = 2) используется резистивный магнит с полем до 25 Тл и высокой однородностью (до 1 м.д. в сфере диаметром 1 см с шимированием) [118], демонстрирующий превосходное спектральное разрешение [119, 120]. Использование сверхпроводящих магнитов в ЭПР спектроскопии удобно для рутинных исследований, однако напряженность магнитного поля в таких системах, согласно литературе, ограничена ~17 Тл [121]. Внедрение импульсных

магнитов позволяет увеличить доступное максимальное магнитное поле до 100 Тл [122-125]. В таких полях ларморовская частота прецессии электронов достигает почти 3 ТГц, что подчеркивает важность ТГц источников для высокочастотной ЭПР спектроскопии.

Большинство высокопольных/высокочастотных ЭПР спектрометров основе на твердотельных гармонических генераторов работает на СВЧ частотах до 500 ГГц [126-139] и в основном фокусируется на химических и биологических применениях, требующих высокого спектрального разрешения. Спектрометры, работающие на еще более высоких частотах (до 3 ТГц), используют в качестве источников лампы обратной волны [121, 140, 141], гиротроны [142] и СО<sub>2</sub> лазерные системы и аналогичные [124, 143-146]. Использование высокочастотных источников особенно актуально при изучении высокоспиновых систем (S≥1) с расщеплением в нулевом поле (РНП) до десятков обратных сантиметров (см<sup>-1</sup>). Для измерений очень больших РНП (до нескольких сотен см<sup>-1</sup>), характерных для некоторых ионов переходных металлов, может быть использован другой подход, называемый ТГц-ЭПР спектроскопией с разверткой по vactore (Frequency Domain Fourier Transform THz Electron Paramagnetic Resonance, FD-FT THz EPR, обозначаемая кратко как ТГц-ЭПР) [147-149]. В отличие от одночастотного ЭПР, в ТГц-ЭПР спектроскопии с разверткой по частоте используется широкополосный источник для одновременного возбуждения всего спектра. Частота излучения и соответствующая интенсивность определяются с помощью интерферометра Майкельсона, аналогично тому, как это делается в Фурье-ИК-спектроскопии. По этой причине, базовым блоком ТГц-ЭПР спектрометра с разверткой по частоте является Фурье-ИК-спектрометр, способный работать в требуемом частотном диапазоне. В качестве источников излучения используются штатные источники Глобар и ртутно-дуговые лампы, широко применяемые в ИК-спектроскопии дальнего диапазона. Однако, интенсивность излучения таких источников резко падает при энергиях ниже 30-40 см<sup>-1</sup>. В этом диапазоне (~5-50 см<sup>-1</sup>) может быть использовано излучение синхротрона, как это было сделано на станции BESSY II [147], которое по мощности превышает на несколько порядков мощность излучения штатных источников ИК-излучения (рисунок 17).



Рис. 17. (а) Относительные интенсивности источников излучения при одинаковых условиях измерения ТГц-ЭПР станции синхротронного источника BESSY II: излучение в режиме α-моды синхротронного источника BESSY II и штатный источник ИК-спектрометра среднего и дальнего ИК-диапазона (Глобар). б) Блок-схема установки ТГц-ЭПР синхротронного центра BESSY II. [150]

В ТГц-ЭПР спектрометре с разверткой по частоте максимально доступный диапазон частот напрямую определяется спектром излучения источника, рабочим диапазоном детектора и диапазоном прозрачности используемой оптики. В процессе эксперимента образец находится в криостате в магнитном поле сверхпроводящего магнита, напряженность магнитного поля может меняться. В качестве детектора используется гелиевый болометр ввиду его высокой чувствительности. Поглощение излучения спиновой системой (сигнал ЭПР) регистрируется на фоне множества других сигналов. По этой причине спектры ЭПР представляются как отношение двух необработанных спектров, снятых при разных температурах (такой спектр обозначается как  $\Delta_{\rm B}$ A). На рисунке 18 схематично изображена процедура получения ТГц-ЭПР спектра, детали этой процедуры описаны подробно в подписи к рисунку 18 и работе [147].



Рис. 18. Демонстрация процедуры получения ТГц-ЭПР спектров путем записи спектров энергии в различных температурах (левый столбец) или магнитных полях (правый столбец). На рисунках (а) и (d) показаны спектры поглощения ЭПР, рассчитанные с помощью программы EasySpin для системы S=5/2,  $g\perp=1.95$ ,  $g\parallel=2.05$ , D=6.93 см<sup>-1</sup> и E=0 см<sup>-1</sup> при указанных температурах или магнитных полях. С целью продемонстрировать процедуру получения ТГц-ЭПР спектров из необработанных спектров, расчетные спектры ЭПР, изображенные на рисунках (a) и (d), были вычтены из широкой нерезонансной подложки, имитирующей спектр энергии источника. Полученные спектры энергий (с поглощениями, обусловленными спиновой системой) изображены на рисунках (b) и (e) соответственно. Путем деления таких спектров, записанных при разных температурах или магнитных полях, можно получить спектры TГц-ЭПР изучаемой системы: рисунки (c) и (f), соответственно. [147]

Эффективность использования различных ЭПР-спектроскопии подходов для характеризации магнитно-резонансных параметров высокоспиновых систем можно продемонстрировать на примере работы [151], где авторами разными экспериментальными методами был исследован комплекс  $[Co(\mu-L)(\mu-X)Y(NO_3)_2]$ . В данном комплексе содержится высокоспиновый S=3/2 ион кобальта(II), и диамагнитный ион иттрия(III). L обозначает N,N',N"триметил-N,N"-бис(2-гидрокси-3-метокси-5-метилбензил)диэтилентриамин, а X<sup>-</sup> - 9антраценкарбоксилат. Структура комплекса изображена на рисунке 19а. В работе была применена классическая стационарная ЭПР-спектроскопия диапазона 9 ГГц (рисунок 19б), высокочастотная ЭПР-спектроскопия на частоте 101.6 ГГц (рисунок 19в), а также ТГц-ЭПР спектроскопия с разверткой по частоте (рисунок 19г).



Рис. 19. (а) Структура соединения  $[Co(\mu-L)(\mu-X)Y(NO_3)_2]$ . Цветовой код: N - синий, O красный, Со - розовый, Ү - светло-голубой, С - серый. Атомы водорода не показаны. (б) Спектр стационарного ЭПР в диапазоне 9 ГГц диамагнитно разбавленного образца [Co(µ-L)(µ-X)Y(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (Co/Zn=1:20). Экспериментальный и модельный спектр (с эффективным спином S'=1/2 и g'<sub>x</sub>=6.1(3), g'<sub>y</sub>=3.9(1), g'<sub>z</sub>=2.05(5) и А'<sub>x</sub>=380(30) МГц) показаны черным и красным соответственно. (в) Спектр стационарного ЭПР, полученный при 10 К с использованием СВЧчастоты 101.6 ГГц (черный), а также два модельных спектра с параметрами: |Е/D|=0.174, д⊥ =2.53, g<sub>||</sub> =2.24. Красный спектр соответствует параметру D>0; синий - D<0. В каждом случае |D| имел значение 56.4 см<sup>-1</sup> (значение, полученное с помощью вычислений NEVPT2). (г) Спектры ТГц-ЭПР соединения [Co(µ-L)(µ-X)Y(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Результаты экспериментов показаны в виде черных сплошных линий. Спектры смещены на величину магнитного поля, при котором были измерены. Красным и зеленым цветом представлено моделирование с они использованием параметров D=56.6(4) см<sup>-1</sup>, E=8.5(6) см<sup>-1</sup> (E/D=0.15(1)), g<sub>1</sub>=2.5(1) и g<sub>1</sub>=2.18(5), включающее учет различных спиновых переходов внутри системы. Синими линиями показаны энергии переходов для случая внешнего магнитного поля, приложенного вдоль трех главных осей (пунктирная линия:  $B_0 || x$  и сплошная:  $B_0 || z$ ). [151]

46

Использование в работе [151] нескольких методик ЭПР-спектроскопии позволило с высокой точностью определить магнитно-резонансные параметры комплекса [Co( $\mu$ -L)( $\mu$ -X)Y(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], в том числе основные компоненты тензора РНП, g-тензора, а также значение одной из компонент тензора СТВ. Высокая информативность метода ЭПР применительно к изучению мономолекулярных магнитов на основе ионов переходных металлов сделала этот метод широко используемым в исследованиях данного класса объектов.

## 1.3.3. Инфракрасная спектроскопия

Инфракрасная спектроскопия чувствительна к происходящим структурным изменениям в изучаемых объектах. Благодаря этому, ИК-спектроскопия находит применение в исследованиях соединений, демонстрирующих явления спинового кроссовера и валентной таутомерии. Например, в случае спинового кроссовера на ионе железа(II) в октаэдрическом окружении при переходе из низкоспинового в высокоспиновое состояния два электрона промотируются с несвязывающих  $t_{2g}$ -орбиталей на разрыхляющие  $e_g$ -орбитали, тем самым ослабляя связь металла с лигандом (рисунок 20а). Это приводит к увеличению длины связи до 10 %, что в абсолютных величинах составляет ~ 0.2 Å (рисунок 20б).



Рис. 20. (а) Электронные конфигурации двух возможных основных состояний для иона железа(II) в октаэдрическом окружении. (б) Энергетические потенциалы для высокоспинового и низкоспинового состояния иона железа(II) вдоль наиболее важной координаты реакции для спинового кроссовера - абсолютно симметричного валентного колебания металл-лиганд - обозначаемой r(Fe-L). [28]

Происходящие изменения длин связей в первой координационной сфере иона переходного металла отражаются на частотах соответствующих колебаний, расположенных в дальнем ИК-диапазоне [152-154]. Однако, использование спектроскопии дальнего ИКдиапазона в исследованиях магнитоактивных соединений имеет как технические сложности (например, необходимость работать в вакууме ввиду существенного поглощения дальнего ИК- излучения парами воды, присутствующими в воздухе), так и фундаментальные: сильная температурная зависимость ширины и амплитуды полос поглощения дальнего ИК-диапазона ввиду заселения возбужденных колебательных уровней, а также перекрывание с полосами поглощения межмолекулярной природы, осложняющие анализ получаемых данных. Но поскольку изменение жесткости связи иона железа(II) по отношению к первому координирующему атому лиганда (как правило, это атом азота) также в некоторой степени влияет на жесткость связей этого атома с соседними, то происходящие структурные изменения могут быть отслежены путем анализа колебаний органических фрагментов лиганда, например групп СО или CN, которые легко детектируются в средней ИК-области [155, 156].

Авторы работы [154] пошли дальше в развитии этой идеи и продемонстрировали чувствительность единственной водородной связи пятичленного цикла тетразольного фрагмента к происходящему в соединении [Fe(3tz)<sub>6</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> спиновому переходу. Структура лиганда 3tz представлена на рисунке 21а. С помощью квантовохимических методов был рассчитан колебательный спектр лиганда 3tz, что позволило установить соответствие наблюдаемых полос поглощения определенному типу колебаний. Было показано, что в процессе спинового перехода энергия валентного колебания С-Н тетразольного фрагмента изменяется с 3146 см<sup>-1</sup> для высокоспинового состояния до 3152 см<sup>-1</sup> для низкоспинового состояния. Температурная зависимость данного участка ИК-спектра позволила установить температуру спинового перехода и наличие гистерезиса величиной 22 К (рисунок 216). Кроме непосредственного определения температур спинового перехода и регистрации петли гистерезиса [156-158], ИК-спектроскопия применяется и для исследования процессов формирования под действием света метастабильных спиновых состояний в соединениях спинового кроссовера [159-161]. Так, в работе [161] был исследован эффект СИЗВСС в СКОсосоцинении железа(II) Fe(2,2'-bpy)<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub>, где SCN – тиоционат, а 2,2'-bpy - это 2,2'-бипиридин.



**Рис. 21.** (а) Структура лиганда 3tz, используемого в процессе получения парамагнитного соединения [Fe(3tz)<sub>6</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Цветовой код: N - зеленый, C - черный, H - белый. (б) Температурная зависимость коэффициента пропускания колебательной полосы C-H тетразольного фрагмента для высокоспинового и низкоспинового состояния соединения [Fe(3tz)<sub>6</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Полученные данные указывают на наличие спинового перехода с гистерезисом около 22 К. [154]

Вначале автор работы [161] исследовал температурную зависимость ИК-спектров, что позволило найти характеристические полосы поглощения (рисунок 22а). Полученная температурная зависимость величины абсорбции соответствующих полос поглощения позволила определить температуру спинового перехода и наличие гистерезиса (рисунок 22б). Далее, на предварительно охлажденном до 8 К соединении, была исследована временная стабильность низкоспинового состояния при этой температуре в темноте, а также при облучении светом с длиной волны 632 нм: при этих условиях фотопереключение в высокоспиновое состояние не обнаружено (рисунок 22в). Однако последующее облучение соединения белым светом привело к появлению высокотемпературной фазы: эксперимент показал достигнутый за единицы минут значительный уровень фотоконверсии Fe(2,2'bpy)<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub>. Далее было выполнено исследование температурной стабильности образованного метастабильного состояния. Было показано, что в интервале температур от ~60 К и ниже соединение  $Fe(2,2'-bpy)_2(SCN)_2$  может находиться продолжительное время в высокоспиновом метастабильном состоянии, тогда как при более высоких температурах происходит быстрая релаксация в основное низкоспиновое состояние (рисунок 22г). Рассмотренные здесь работы являются лишь небольшой частью представленного в литературе материала, показывающего, что ИК-спектроскопия является подходящей методикой для определения таких основных параметров спинового перехода как его температура, наличие гистерезиса, возможность

49

(б) (a) 0. , arb. units 1.418 0.4 1.2  $\Delta A = \Sigma A_{LS} - \Sigma A_{HS}$ 1.8 0.0 210.2 8. 208.0 8.6 -0.4 -0.8 2158 2188 80 200 TEMPERATURE, K (r) (B) 0.8 0.6  $\Delta A = \Sigma A_{(trapped) HS} - \Sigma A_{LS}$ , arb. units t  $_{\rm .s}^{-}$   $\Sigma\,A_{\rm HS}$  , arb. units 0.4 <u>j</u> 0. Filter 0.2 0.2 Blue 0.0 0.0 - 0.3 - 0 - 0.1 ~1.0 120 160 40 80 60 40 Time, minutes Time, seconds TEMPERATURE, K

формирования метастабильных состояний, а также характерных температурных диапазонов их существования.

**Рис. 22.** (а) Фрагмент ИК-спектра спектра поглощения (диапазон 2200-1950 см<sup>-1</sup>) соединения Fe(2,2'-bpy)<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub>, демонстрирующий полосу валентного колебания связи C=N высокоспинового (HS) и низкоспинового (LS) состояния комплекса при 300 К (сплошная линия) и 80 К (пунктирная линия). (б) Температурная зависимость разницы абсорбции низкоспинового и высокоспинового состояния ( $\Delta A$ ) соединения Fe(2,2'-bpy)<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub>. Показана кривая, полученная при охлаждении (открытые кружки о) и при нагреве (заполненные кружки •). Приведены температуры переходов, позволяющие установить ширину гистерезиса на уровне 2 К. (в) Демонстрация стабильности спинового состояния в темноте и при облучении светом 632 нм при температуре 8 К. Последующее облучение белым светом вызывает переход низкоспинового высокоспиновое метастабильное ИЗ В **(**Г) Релаксация состояние. метастабильной высокоспиновой формы соединения Fe(2,2'-bpy)<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub> при повышении температуры образца. [161]

# 1.4. ЭПР-спектроскопия цепочечно-полимерных комплексов Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>R</sup>: ключевые результаты предшествующих исследований

Первые работы по исследованию цепочечно-полимерных комплексов Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>R</sup> c применением метода ЭПР были выполнены спектроскопистами ИФТТ РАН [162] и ИФ СО РАН [163], и касались соединений Cu(hfac) $_{2}L^{Et}$  и Cu(hfac) $_{2}L^{Me}$ . Было показано, что спектры ЭПР соединения Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Et</sup> в использованном частотном диапазоне (9  $\Gamma\Gamma\mu$ ) не претерпевают какихлибо существенных изменений в процессе структурного фазового перехода, и работа [163] состояла в исследовании структурных дефектов, существующих в монокристалле. Было показано, что спектры ЭПР монокристалла многоспинового координационного соединения Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Et</sup> представляют собой широкую синглетную линию лоренцевой формы. При понижении температуры ширина линии уменьшалась. На фоне этой линии при температурах выше температуры структурного фазового перехода наблюдался сигнал с g~2 малой интенсивности, соответствующий сигналу нитроксильного радикала L<sup>Et</sup> в твердой фазе. Понижение до температуры структурного фазового перехода (220 К) приводило к существенному усилению этого сигнала и изменению его формы. На основании анализа спектров ЭПР была сделана оценка длины полимерной цепи ~10<sup>3</sup> фрагментов при температуре выше температуры структурного фазового перехода и ~10<sup>2</sup> при температурах ниже температуры структурного фазового перехода. В результате исследования соединения Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup> в диапазоне температур 4-300 К авторам [162] удалось обнаружить два типа одновременно сосуществующих двухспиновых кластеров с антиферромагнитным и ферромагнитным внутрикластерным обменным взаимодействием. Для каждого типа кластеров были получены параметры расщепления в нулевом магнитном поле D, составившие 80 мТл для антиферромагнитного кластера (T=166 K) и 223 мТл для ферромагнитного кластера (T=5 K). Последующие исследования комплексов Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>R</sup> методом ЭПР-спектроскопии были выполнены спектроскопистами МТЦ СО РАН, в том числе при непосредственном участии Вебера С.Л. Далее будут кратко изложены развитые подходы теоретического описания и интерпретации спектров цепочечно-полимерных соединений Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>R</sup>, содержащих трехспиновые кластеры (мотив полимерной цепи «голова-голова»). В конце раздела будут приведены результаты исследования методом ЭПР соединения Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup>, содержащего двухспиновые кластеры (мотив полимерной цепи «голова-хвост»). Также будет кратко рассказано об эффектах фотопереключения в этих системах.

Во всех цепочечно-полимерных комплексах  $Cu(hfac)_2L^R$  с мотивом «голова-голова» спиновые триады симметричны и в хорошей степени линейны (угол  $O_L$ -Cu- $O_L$  близок к 180<sup>0</sup>). В

этом случае спин-гамильтониан обменно-связанного кластера нитроксил-медь(II)-нитроксил может быть записан в следующей форме:

$$\hat{H} = \beta \mathbf{B} \mathbf{g}^{\mathrm{R}} \left( \mathbf{S}^{\mathrm{R1}} + \mathbf{S}^{\mathrm{R2}} \right) + \beta \mathbf{B} \mathbf{g}^{\mathrm{Cu}} \mathbf{S}^{\mathrm{Cu}} - 2J \left( \mathbf{S}^{\mathrm{R1}} + \mathbf{S}^{\mathrm{R2}} \right) \mathbf{S}^{\mathrm{Cu}} - 2J' \mathbf{S}^{\mathrm{R1}} \mathbf{S}^{\mathrm{R2}}$$
(22)

где индексы R1, R2 и Cu относятся к двум нитроксильным радикалам и иону меди(II), а  $\mathbf{g}^{\mathbf{R}}$  и  $\mathbf{g}^{\mathbf{C}_{\mathbf{u}}}$  – g-тензора радикала и меди(II), соответственно. При дальнейшем рассмотрении этого выражения полагается, что нитроксильные радикалы магнитно эквивалентны и их g-тензора изотропны ( $g^{\mathbf{R}}$ ), то есть  $\mathbf{g}^{\mathbf{R}} = g^{\mathbf{R}} \hat{\mathbf{1}}$ , где  $\hat{\mathbf{1}}$  - единичная матрица. Магнитное поле  $\mathbf{B} = [0, 0, B]$  ориентировано вдоль оси z; J – обменное взаимодействие между ионом меди(II) и каждым из радикалов, а J' – обменное взаимодействие между радикалами (J < 0 соответствует антиферромагнитному взаимодействию). Для линейной геометрии спиновой триады, как правило, J' значительно меньше, чем J, и поэтому последнее слагаемое в уравнении (22) в дальнейшем не учитывается. Также следует отметить, что в уравнении (22) не учитывается дипольное взаимодействие с ионом меди(II) и другими магнитными ядрами. Как будет показано ниже, в ЭПР-спектрах спиновых триад эти взаимодействия явным образом никогда не наблюдаются из-за обменного сужения, поэтому пренебрежение данными членами в уравнении (22) оправдано.

Магнитоструктурные переходы в Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>R</sup> возникают в обменно-связанных кластерах (в данном случае - триадах) и подразумевают переключение между двумя состояниями. Когда координационный октаэдр CuO<sub>6</sub> вытянут вдоль направления O<sub>L</sub>-Cu-O<sub>L</sub> и нитроксильные радикалы находятся в аксиальных позициях, расстояние между орбиталями, содержащими неспаренные электроны, относительно велико (длина связи Cu-O<sub>L</sub> составляет ~2.3 Å) и нет прямого перекрывания между орбиталью меди(II) d<sub>x2-v2</sub> и орбиталями нитроксильного радикала. В результате эта геометрия характеризуется слабым ферромагнитным обменным взаимодействием (weakly-coupled spin state, WS-состояние) и наиболее часто встречается при температурах выше магнитоструктурного перехода (геометрия ВТ). Когда ось Яна-Теллера иона меди(II) меняет свое направление, и октаэдр CuO<sub>6</sub> становится вытянутым вдоль направления O<sub>hfac</sub>-Cu-O<sub>hfac</sub>, нитроксильные радикалы располагаются в экваториальных позициях. В этом случае расстояние между орбиталями, содержащими неспаренные электроны, сокращается (длина связи Cu-O<sub>L</sub> становится ~2.0 Å) и орбитали Cu(II) и нитроксильных радикалов непосредственно перекрываются. Такая низкотемпературная (HT) геометрия характеризуется сильным антиферромагнитным обменным взаимодействием (strongly-coupled spin state, SS-состояние). Различия в результирующих магнитных моментах этих двух

состояний как раз и позволяют наблюдать магнитное поведение в  $Cu(hfac)_2 L^R$ , аналогичное спиновому кроссоверу.

Диаграммы энергетических уровней спиновой триады в состояниях SS (|J| > kT, J<0) и WS (|J| < kT, J>0) показаны на рисунке 23. Как правило, |J| >> B в состоянии SS, поскольку обычно |J| >> 10 см<sup>-1</sup>~10 Тл, и поэтому любыми эффектами пересечения энергетических уровней можно пренебречь. Для состояния WS подобный вывод не так очевиден, но типичные значения  $|J| \sim 10$ -20 см<sup>-1</sup> все же подразумевают, что это хорошее приближение для ЭПР-спектроскопии в гигагерцовом диапазоне частот.







**Рис. 23.** Схема энергетических уровней обменно-связанной спиновой триады в SS и WSсостояниях в модели спинового гамильтониана (22). [164]

Соответствующие волновые функции в случае B=0 в базисе  $\left|S_{z}^{\text{R1}}S_{z}^{\text{Cu}}S_{z}^{\text{R2}}\right\rangle$ (  $\alpha = +1/2, \beta = -1/2$  ) запишутся в следующем виде:

$$|1\rangle = |\alpha \alpha \alpha\rangle$$
$$|2\rangle = (|\alpha \alpha \beta\rangle + |\beta \alpha \alpha\rangle + |\alpha \beta \alpha\rangle)/\sqrt{3}$$
$$|3\rangle = (|\alpha \beta \beta\rangle + |\beta \beta \alpha\rangle + |\beta \alpha \beta\rangle)/\sqrt{3}$$
$$|4\rangle = |\beta \beta \beta \beta\rangle$$
$$|5\rangle = (|\alpha \alpha \beta\rangle - |\beta \alpha \alpha\rangle)/\sqrt{2}$$
$$|6\rangle = (|\alpha \beta \beta\rangle - |\beta \beta \alpha\rangle)/\sqrt{2}$$

$$|7\rangle = \left(|\alpha\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\alpha\rangle - 2|\alpha\beta\alpha\rangle\right) / \sqrt{6}$$

$$|8\rangle = \left(|\alpha\beta\beta\rangle + |\beta\beta\alpha\rangle - 2|\beta\alpha\beta\rangle\right) / \sqrt{6}$$
(23)

Значения энергии двух дублетов D(S=1/2) и d(S=1/2) и одного квартета Q(S=3/2) равны  $E^{D}=2J, E^{d}=0$  и  $E^{Q}=-J$ , а соответствующие эффективные g-тензоры равны:

$$\mathbf{g}^{\mathbf{D}} = \left(4g^{\mathbf{R}}\,\hat{\mathbf{l}} - \mathbf{g}^{\mathbf{Cu}}\right) / 3$$

$$\mathbf{g}^{\mathbf{d}} = \mathbf{g}^{\mathbf{Cu}}$$

$$\mathbf{g}^{\mathbf{Q}} = \left(2g^{\mathbf{R}}\,\hat{\mathbf{l}} + \mathbf{g}^{\mathbf{Cu}}\right) / 3$$
(24)

Эти два состояния, SS и WS, имеют принципиально разные магнитные свойства. В состоянии SS (|J| >> kT) заселен только основной дублет D с g<sup>D</sup>, тогда как в состоянии WS (|J| < kT) заселены все три спиновых мультиплета Q, d и D с соответствующими g-тензорами. В последнем случае знак слабого по величине обменного взаимодействия в WS-состоянии не так важен (так как при любом знаке все мультиплеты будут заселены), и магнитная неэквивалентность SS- и WS-состояний будет иметь место даже если J в состоянии WS больше нуля. Тем не менее, теоретические соображения и некоторые приведенные ниже экспериментальные результаты в большей степени указывают на ферромагнитный характер обменного взаимодействия в WS-состоянии [165].

Перед рассмотрением особенностей ЭПР-спектров цепочечно-полимерных комплексов Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>R</sup> целесообразно рассмотреть поведение эффективного магнитного момента спиновой триады, рассчитанного как:

$$\mu_{\rm eff}^2(T) = \sum_{\rm I=D,d,Q} \left(g^{\rm I}\right)^2 S^{\rm I} \left(S^{\rm I}+1\right) \cdot K_B^{\rm I}$$
(25)

где  $g^{I}$  и  $S^{I}$  являются средним (изотропным) значением g-фактора и эффективным спином мультиплетов D, d и Q. Коэффициент  $K_{B}^{I}$  описывает больцмановскую заселенность соответствующих мультиплетов:

$$K_{B}^{I} = \frac{\left(2S^{I}+1\right) \cdot e^{-E^{I}/kT}}{\sum_{P=D,d,Q} \left(2S^{P}+1\right) \cdot e^{-E^{P}/kT}}$$
(26)

где  $E^1$  - энергия соответствующего мультиплета, причем для случая  $B \ll |J|$  можно пренебречь разницей энергии между (2S+1) уровнями мультиплета, обусловленными зеемановским расщеплением. Тогда в модели используемого спинового гамильтониана (22) температурная зависимость эффективного магнитного момента спиновой триады запишется в виде:

$$\mu_{\rm tr,eff}^{2}\left(T\right) = \frac{3\left(g^{\rm D}\right)^{2} + 3\left(g^{\rm d}\right)^{2} \cdot e^{2J/kT} + 30\left(g^{\rm Q}\right)^{2} \cdot e^{3J/kT}}{4\left(1 + e^{2J/kT} + 2e^{3J/kT}\right)}$$
(27)

Для WS-состояния квадрат магнитного момента триады равен  $\mu_{tr,eff}^2 = \left[3(g^D)^2 + 3(g^d)^2 + 30(g^Q)^2\right]/16$ , что с учетом (для получения оценки)  $g^D = g^d = g^Q = 2$  дает значение  $\mu_{tr,eff} = 3$ , соответствуя трем невзаимодействующим спинам S=1/2. Для SS-состояния квадрат магнитного момента равен  $\mu_{tr,eff}^2 = 3(g^D)^2/4$ , что с учетом  $g^D = 2$  дает значение  $\mu_{tr,eff} = \sqrt{3} \approx 1.73$ , соответствующее одному спину S=1/2. Таким образом, переход спиновой триады между двумя этими состояниями (WS и SS) обеспечивает значительное изменение ее магнитного момента.

Для описания зависимости  $\mu_{eff}(T)$  показанной, например, на рисунке 86, необходимо также принять во внимание вклад односпинового парамагнитного центра медь(II) (Cu2), чередующегося в полимерных цепях с трехспиновыми кластерами и не проявляющего магнитных особенностей. Для типичного среднего g-фактора иона меди(II) g<sup>Cu2</sup>~2,15, получается  $\mu_{Cu2,eff}^2 = (g^{Cu2})^{2*}S(S+1) \approx 3.47$ , а экспериментальное значение, показанное на рисунке 86, вычисляется следующим образом:

$$\mu_{\rm eff}^2 = 0.5\mu_{\rm tr,eff}^2 + 0.5\mu_{\rm Cu2,eff}^2 = \frac{3(g^{\rm A})^2 + 3(g^{\rm B})^2 \cdot e^{2J/kT} + 30(g^{\rm C})^2 \cdot e^{3J/kT}}{8(1 + e^{2J/kT} + 2e^{3J/kT})} + 0.5\mu_{\rm Cu2,eff}^2$$
(28)

Рассмотрим ЭПР обменно-связанных спиновых триад в цепочечно-полимерных комплексах Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>R</sup>. Исходя из уравнений (24), ожидается, что спектры ЭПР в состоянии SS состоят только из сигналов основного дублета D, имеющего  $g^{D}$ <2 для всех компонент тензора. Действительно, стационарные спектры ЭПР обменно-связанных спиновых триад в состоянии SS хорошо согласуются с этими теоретическими ожиданиями. На рисунке 24 показаны спектры ЭПР комплекса Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup>, записанные при T=90 K (ниже спинового перехода в состояние SS) в двух микроволновых диапазонах (X- и Q-диапазоны, 9 и 34 ГГц, соответственно).



**Рис. 24.** Экспериментальный и расчетный спектры ЭПР соединения  $Cu(hfac)_2 L^{Pr}$  при температуре T=90 K в двух частотных диапазонах: Х-диапазон (а) и Q-диапазон (б). Значения g-факторов, используемые при моделировании парамагнитного центра  $CuO_4N_2 : Cu^{2+} - g_{\parallel} = 2.371$ ,  $g_{\perp} = 2.075$ . Значения g-факторов, используемые при моделировании парамагнитного центра  $CuO_6$ :  $L^R - g=2.007$ ;  $Cu^{2+} - g_x=2.047$ ,  $g_y=2.097$ ,  $g_z=2.287$ . J=-115 см<sup>-1</sup>. [166]

Спектры состоят из сигналов односпинового парамагнитного центра CuO<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, которые являются достаточно типичными для ионов меди(II) в октаэдрическом окружении, и сигналов спиновых триад в спектральной области с g < 2. Спектры триад могут быть хорошо описаны в обоих СВЧ-диапазонах с использованием выражения  $g^{D}=(4g^{R1}-g^{Cu})/3$  и одних и тех же значений для радикала  $g^{R}=2.007$  (определено в отдельном эксперименте) и меди(II)  $g^{Cu}=[2.047,$ 2.097, 2.287]. Двойные интегралы сигналов ЭПР односпинового парамагнитного центра CuO<sub>4</sub>N<sub>2</sub> и спиновой триады очень близки по величине, что означает, что интенсивность сигнала обусловлена остаточным спином S=1/2. Константа сверхтонкого спиновой триады взаимодействия Azz, на ядре меди(II) со спином I=3/2, хорошо наблюдается на параллельной компоненте g-тензора парамагнитного центра CuO<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, что указывает на хорошую магнитную изолированность парамагнитного центра CuO<sub>4</sub>N<sub>2</sub>: обменные взаимодействия J<sub>Cu</sub> с другими соседними центрами (CuO<sub>4</sub>N<sub>2</sub> или спиновыми триадами) пренебрежимо малы, |J<sub>Cu</sub>|<<A<sub>zz</sub>~0.014 см<sup>-1</sup>. Таким образом, сигналы ЭПР спиновых триад в состоянии SS вполне согласуются с теоретическими ожиданиями. В таблице 1 приведены типичные значения наблюдаемого gтензора ( $g_{eff}=g^{D}$ ) для состояния SS нескольких цепочечно-полимерных комплексов Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>R</sup>, а также приведены оценки величины обменного взаимодействия Ј, сделанные с помощью соотношения |J| > kT, которое выполняется когда  $g_{eff} = g^D$  (заселен только нижний мультиплет).

**Таблица 1.** Наблюдаемые значения эффективных g-тензоров спиновой триады ( $g_{eff}$ ) в состояниях SS для нескольких цепочечно-полимерных комплексов Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>R</sup> и выполненные оценки абсолютной величины обменного взаимодействия (|J|) спиновой триады (J<0, т.е. обменное взаимодействие является антиферромагнитным) [167].

Соединения	$\mathbf{g}_{ ext{eff}}$ для $\left J ight /kT$ >> 1	J (см <sup>-1</sup> ) при $T$ (К)	
$Cu(hfac)_2 L^{Bu} \cdot 0.5 C_7 H_{16}$	[1.993; 1.983; 1.905]	>150	<i>T</i> <110
$Cu(hfac)_2 L^{Bu} \cdot 0.5 C_8 H_{16}$	[1.993; 1.987; 1.905]	>140	<i>T</i> <100
$Cu(hfac)_2 L^{Bu} \cdot 0.5 C_8 H_{18}$	[1.990; 1.979; 1.908]	>100	<i>T</i> <70
$Cu(hfac)_2 L^{Pr}$	[1.991; 1.974; 1.909]	>125	<i>T</i> <90
$Cu(hfac)_2 L^{Bu} \cdot 0.5 C_8 H_{10}$	[1.998; 1.983; 1.905]	>140	<i>T</i> <100

В состоянии WS, где |J| < kT, все три спиновых мультиплета D, d и Q заселены; поэтому можно было бы ожидать наблюдения трех отдельных групп сигналов с  $g^D$ ,  $g^d$  и  $g^Q$ . Однако в ЭПР-эксперименте наблюдается более сложное поведение. Три мультиплета спиновой триады D, d и Q имеют заметно разные g-тензоры, и это различие становится более значимым в высоких магнитных полях/частотах СВЧ. Однако три разрешенные группы сигналов, ожидаемые в состоянии WS, не наблюдаются в эксперименте, как можно увидеть на примере Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> на рисунке 25 [168]. Спектры ЭПР состояния WS, полученные при комнатной температуре, характеризуются одной широкой линией ЭПР с  $g\sim2.045$ . Форма этой линии лоренцева, а величина второго интеграла соответствует трем несвязанным спинам с S=1/2 каждый (сравнивалось с интенсивностью сигнала односпинового парамагнитного центра меди(II)), в согласии с общим ожиданием для магнитного момента спиновой триады. Таким образом, наблюдаемая линия в целом похожа на ожидаемый сигнал квартета Q, однако при этом никаких сигналов ЭПР, соответствующих дублетам D и d, не наблюдается. Кроме того, регистрируемый сигнал не демонстрирует расщепление в нулевом магнитном поле, что можно было бы ожидать для спиновых систем с S>1/2.

Соединение Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> имеет затянутый по температуре магнитоструктурный переход, происходящий в температурном интервале 100 - 300 К (рисунок 86). Поэтому такое соединение идеально подходит для детального исследования эволюции спектров ЭПР с температурой во время перехода. При промежуточных температурах наблюдается очень интересное и необычное поведение спектров ЭПР. Как было сказано выше, переход из состояния SS в состояние WS при повышении температуры должен приводить к эффективному переносу интенсивности от сигналов основного дублета D с  $g^{D}$  на два других мультиплета d и Q (с  $g^{d}$  и  $g^{Q}$ ). Вместо этого наблюдается постепенное уширение и смещение сигналов дублета D: анизотропный спектр, характерный для состояния SS, постепенно трансформируется в спектр состояния WS.

Особенности указанного поведения могут быть сформулированы в двух вопросах: (1) почему ожидаемые сигналы мультиплетов d и Q не наблюдаются в состоянии WS, и (2) почему линия ЭПР спиновой триады трансформируется из состояния SS в состояние WS своеобразным способом, постепенно смещаясь из одной спектральной позиции в другую.



**Рис. 25.** (а) Экспериментальная температурная зависимость спектров ЭПР поликристаллического образца соединения  $Cu(hfac)_2 L^{Pr}$  в Q-диапазоне ( $v_{nw}$  =34.83 ГГц),  $g_{eff} = 2$  соответствует полю *B*~1.24 Тл (пунктирная линия). (б) Численные расчеты спектра ЭПР спиновой триады с учетом электронного спинового обмена. Детали расчета приведены в работе [168].

На оба вопроса можно ответить, предполагая, что существуют эффективные электронные переходы (процессы смешивания) между различными мультиплетами спиновой триады [167, 168]. ЭПР переходы происходят только между подуровнями каждого мультиплета  $(|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle, |2\rangle \leftrightarrow |3\rangle, |3\rangle \leftrightarrow |4\rangle, |5\rangle \leftrightarrow |6\rangle, |7\rangle \leftrightarrow |8\rangle$ ), поскольку для типичных частот ЭПР (<300 ГГц) и внутрикластерных обменных взаимодействий (>10 см<sup>-1</sup> ~ 300 ГГц) квант микроволнового излучения слишком мал, чтобы вызвать межмультиплетные ЭПР-переходы.

Поэтому каждый из мультиплетов D, d и Q можно рассматривать как отдельные "парамагнитные центры" со своими характерными сигналами ЭПР. Однако если предположить быстрые переходы между этими "центрами" (т.е. спиновыми мультиплетами), то отдельные линии ЭПР D, d и Q будут испытывать обменное сужение с формированием одной линии в центре масс (или "центре тяжести") спектра. Подобные процессы очень хорошо известны в ЭПР и ЯМР в жидком состоянии как "спиновый обмен" или "частотный обмен" [169]. Если скорость обмена (в единицах частоты) выше, чем разность частот между соответствующими отдельными линиями, то наблюдается слияние этих линий в одну суженную в результате обмена линию. Это происходит потому, что электронный (или ядерный) спин испытывает быстрые изменения своих локальных магнитных взаимодействий, либо по причине перескока с одной молекулы на другую, либо из-за изменения самих локальных взаимодействий (например, во время конформационных переходов между цис- и транс-изомерами). И когда эти изменения происходят быстрее скорости детекции состояния спина с помощью микроволнового поля, то наблюдается «слияние» спектральной информации. В применении к спиновым триадам цепочечно-полимерных комплексов Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>R</sup> это означает, что наблюдение только одной широкой линии лоренцевой формы предполагает быстрые электронные переходы (или пространственный обмен) между спиновыми мультиплетами D, d и Q. Чтобы избежать путаницы между гейзенберговским обменным взаимодействием J, которое разделяет мультиплеты внутри триады (выражение (22)), и этим обменом (по спиновому состоянию, частоте, пространственному положению), далее обмен в последнем случае будет называться "динамическим смешиванием".

Перед обсуждением непосредственно возможных механизмов реализации такого динамического смешивания целесообразно рассмотреть, как эти процессы могут быть учтены феноменологически для моделирования экспериментальных спектров ЭПР цепочечно-полимерных комплексов Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>R</sup> [167]. Рассмотрим сначала предельный случай быстрого динамического смешивания, когда разница частот между сигналами ЭПР с  $g^D$ ,  $g^d$  и  $g^Q$  меньше CBЧ-частоты детектирования. В этом случае уравнения для центра масс спектра получаются аналогично уравнениям ((25)-(27)):

$$\mathbf{g}_{\text{eff}}(T) = \sum_{I=D,d,Q} \mathbf{g}^{I} P_{B}^{I} / \sum_{I=D,d,Q} P_{B}^{I} = \frac{\mathbf{g}^{D} P_{B}^{D} + \mathbf{g}^{d} P_{B}^{d} + \mathbf{g}^{Q} P_{B}^{Q}}{P_{B}^{D} + P_{B}^{d} + P_{B}^{Q}}$$
(29)

где  $P_B^{I}$  описывают вероятности микроволнового поглощения электроном в состояниях D, d или Q. Коэффициенты  $P_B^{I}$  учитывают фактор населенности Больцмана, число переходов ЭПР в каждом мультиплете и вероятности соответствующих переходов ЭПР:

$$P_{B}^{I} = e^{-E^{I}/kT} \sum_{i} p_{i}^{I}$$
(30)

где  $p_i^1$  - интенсивности переходов ЭПР в мультиплете I. Один переход ЭПР  $|7\rangle \leftrightarrow |8\rangle$  разрешен в дублете D, один переход ЭПР  $|5\rangle \leftrightarrow |6\rangle$  разрешен в дублете d, и три перехода ЭПР  $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ ,  $|2\rangle \leftrightarrow |3\rangle$  и  $|3\rangle \leftrightarrow |4\rangle$  разрешены в квартете Q. Соответствующие интенсивности переходов пропорциональны квадрату матричного элемента  $m_{ij}^2 = |\langle i|\hat{S}_x|j\rangle|^2$ , значения которых получаются следующими:  $m_{12}^2 = m_{34}^2 = 3/4$ ,  $m_{23}^2 = 1$  и  $m_{56}^2 = m_{78}^2 = 1/4$ . Используя выражения (29) и (30) в конечном счете можно получить:

$$\mathbf{g}_{eff}(T) = \frac{\mathbf{g}^{\mathrm{D}} + \mathbf{g}^{\mathrm{d}} \cdot e^{2J/kT} + 10 \mathbf{g}^{\mathrm{Q}} \cdot e^{3J/kT}}{1 + e^{2J/kT} + 10 e^{3J/kT}}$$
(31)

Для состояния WS ( $|J| \ll kT$ ) получается  $\mathbf{g}_{eff} = \mathbf{g}^{Q}$ , так как согласно выражениям (24)  $\mathbf{g}^{D} + \mathbf{g}^{d} = 2\mathbf{g}^{Q}$ , а для состояния SS ( $|J| \gg kT$ , J < 0) получается  $\mathbf{g}_{eff} = \mathbf{g}^{D}$ . Это означает, что для разумных средних (изотропных) значений  $g^{D} = 1.96$  и  $g^{Q} = 2.05$  ожидается, что эффективный g-фактор будет сдвигаться с температурой почти на ~0.1. Так, например, на частоте W-диапазона 94 ГГц это будет соответствовать сдвигу резонансного магнитного поля на ~150 мТл, что можно легко задетектировать.

Аналитическое выражение (31) справедливо только в пределе быстрого динамического смешивания. Однако, как будет показано далее, в ряде экспериментов разница частот между сигналами ЭПР отдельных мультиплетов может быть сравнима со скоростью смешивания (что может достигаться при увеличении СВЧ-частоты ЭПР-спектрометра. В этом случае для корректного описания наблюдаемых изменений в ЭПР-спектрах необходимо численное решение системы модифицированных уравнений Блоха [169].

Положим, что  $M_{x,y,z}^{D,d,Q}$  – компоненты векторов намагниченности для эффективных спинов, соответствующих мультиплетам D, d и Q. Положим насыщение спиновой системы пренебрежимо малым (что подтверждается экспериментально), тогда в этом случае  $M_z^{D,d,Q} \approx M_0^{D,d,Q}$ . С такими условиями модифицированные уравнения Блоха для комплексных намагниченностей  $G^{D,d,Q} = M_x^{D,d,Q} - iM_y^{D,d,Q}$  могут быть записаны в виде:[168]

$$\frac{dG^{\rm D}}{dt} = -\frac{G^{\rm D}}{T_2^{\rm D}} + i\Delta\omega^{\rm D}G^{\rm D} - i\omega_1M_0^{\rm D} - \frac{G^{\rm D}}{\tau_{\rm Dd}} - \frac{G^{\rm D}}{\tau_{\rm DQ}} + \frac{G^{\rm d}}{\tau_{\rm dD}} + \frac{G^{\rm Q}}{\tau_{\rm QD}} 
\frac{dG^{\rm d}}{dt} = -\frac{G^{\rm d}}{T_2^{\rm d}} + i\Delta\omega^{\rm d}G^{\rm d} - i\omega_1M_0^{\rm d} - \frac{G^{\rm d}}{\tau_{\rm dD}} - \frac{G^{\rm d}}{\tau_{\rm dQ}} + \frac{G^{\rm D}}{\tau_{\rm DQ}} + \frac{G^{\rm Q}}{\tau_{\rm QQ}} 
\frac{dG^{\rm Q}}{dt} = -\frac{G^{\rm Q}}{T_2^{\rm Q}} + i\Delta\omega^{\rm Q}G^{\rm Q} - i\omega_1M_0^{\rm Q} - \frac{G^{\rm Q}}{\tau_{\rm QD}} - \frac{G^{\rm Q}}{\tau_{\rm QQ}} - \frac{G^{\rm Q}}{\tau_{\rm QQ}} + \frac{G^{\rm D}}{\tau_{\rm DQ}} + \frac{G^{\rm d}}{\tau_{\rm DQ}} + \frac{G^{\rm d}}{\tau_{\rm QQ}}$$
(32)

где  $T_2^{D,d,Q}$  – соответствующие времена поперечной релаксации в отсутствие процесса спинового обмена,  $\Delta \omega^{D,d,Q}$  – соответствующие резонансные смещения,  $\omega_1$  - амплитуда микроволнового поля, а  $1/\tau_{MN} = w_{\uparrow,\downarrow}$  - соответствующие скорости перехода из мультиплета M в мультиплет N, причем имеет место соотношение  $1/\tau_{MN} = (1/\tau_{NM}) \exp((E_M - E_N)/kT)$ . Поскольку искомым является стационарное решение этой системы, то полагаем  $dG^{D,d,Q}/dt = 0$ , и тогда форма линии поглощения получается, как обычно, путем взятия  $M_{\gamma} = -\operatorname{Im}(G^D + G^d + G^Q)$ .

Используя систему уравнений (32) и вычисляя соответствующие частоты с помощью дзначений из уравнений (24), можно смоделировать экспериментально наблюдаемое слияние и смещение линий ЭПР спиновой триады, как показано на рисунке 256. При использовании поликристаллических порошковых образцов необходимо также учитывать все ориентации микрокристаллов путем суммирования их соответствующих спектров. В случае монокристаллов, конечно, моделирование спектров и последующая их интерпретация более просты.

Поскольку режим смешивания (быстрый, промежуточный или медленный) зависит от соотношения между скоростью смешивания и частотой СВЧ, оказалось очень наглядным провести ряд экспериментов в различных диапазонах СВЧ-частот [170]. На рисунке 26 показаны температурные зависимости спектров соединения Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> (монокристалл), полученные в частотных диапазонах 34, 122 и 244 ГГц. На частоте 34 ГГц наблюдается одиночная линия ЭПР спиновой триады, которая смещается в сторону больших значений g (меньших полей) при увеличении температуры, и таким образом сигнал дублета D трансформируется в сигнал квартета Q. На частоте 122 ГГц также наблюдается заметный сдвиг линии с температурой, но, кроме того, при промежуточных температурах наблюдается сильное уширение и две частично разрешенные линии (T=130-160 K). Наконец, на частоте 244 ГГц эта тенденция развивается еще больше, и переход интенсивности от линии ЭПР с g<sup>D</sup> к линии ЭПР с  $g^Q$  наблюдаем весьма однозначно. Таким образом, многочастотный эксперимент ЭПР ясно показывает проявление процессов смешивания между мультиплетами спиновой триады: для приведенного примера соединения Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> при 244 ГГц скорости смешивания меньше

разности частот между соответствующими линиями, при 122 ГГц они сравнимы, а при 34 ГГц скорости смешивания намного быстрее разности частот. Спектры, полученные при каждой одновременно смоделированы в трех СВЧ-диапазонах температуре, могут быть с использованием одних и тех же значений скоростей смешивания, что позволяет оценить их в рамках текущей модели. В частности, полученные скорости должны достигать по крайней мере 8·10<sup>10</sup> с<sup>-1</sup> при температуре 250 К [170]. Таким образом, проявления динамических процессов подтверждаются многочастотным исследованием ЭПР, смешивания a полученные экспериментальные спектры могут быть хорошо смоделированы в модели модифицированных уравнений Блоха.



Рис. 26. Температурная зависимость спектра ЭПР монокристалла соединения Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup>. (a) v<sub>mw</sub>≈33.97 ГГц; (б) v<sub>mw</sub>≈121.46 ГГц; (в) v<sub>mw</sub>≈243.10 ГГц. Спектры рисунка (а) и левые спектры рисунков (б,в) нормированы на сигнал магнитно-изолированного иона меди(II) (низкопольная область спектров). Правые спектры рисунков (б,в) представляют сигнал спиновой триады, нормированный на свое максимальное значение. Красной линией представлены модельные спектры. Детали моделирования приведены в работе [170].

Существует три возможных механизма, способных вызвать обозначенные выше динамические процессы смешивания: (1) модуляция обменного взаимодействия, (2) динамический эффект Яна-Теллера и (3) межкластерные обменные взаимодействия между различными спиновыми триадами. Ниже более подробно рассмотрен каждый из предложенных механизмов.

Модуляция обменного взаимодействия была предложена в качестве одного из возможных механизмов смешивания в спиновых триадах [3]. Обменное взаимодействие сильно зависит от спин-спинового расстояния и взаимной ориентации орбиталей, несущих неспаренные электроны, поэтому модуляция спин-спинового расстояния (длины связи Cu-O<sub>L</sub>) фононами может привести к заметной модуляции обменного взаимодействия. Было показано, что даже изотропное обменное взаимодействие, модулированное фононами, может вызывать межмультиплетное смешивание между двумя дублетами D и d, поскольку такие переходы между термами одинаковой мультиплетности разрешены по спину [3]. Однако модуляция изотропного обменного взаимодействия не может вызвать смешение между дублетами D, d и квартетом Q; такие переходы становятся разрешенными только при учете анизотропии обменного взаимодействия, и поэтому должны быть заметно медленнее по сравнению с переходами между двумя дублетами D и d.

Оценка порядка величины скорости динамического смешивания за счет модуляции обменного взаимодействия может быть получена с помощью следующего выражения [168]:

$$k_{\rm mix} = \frac{3}{4} m_{ij}^2 \left(\frac{r_0 J}{\lambda}\right)^2 \frac{\omega^3}{\pi \hbar \rho \upsilon^5} \operatorname{cth}\left(\frac{\hbar \omega}{2kT}\right)$$
(33)

где  $\upsilon$  – скорость звука,  $\rho$  – плотность кристалла,  $\lambda$  – характерное расстояние спада обменного взаимодействия, записанного в виде  $J(r) = J \exp(-r/\lambda)$ ,  $r_0$  – среднее спин-спиновое расстояние,  $\omega$  - частота перехода (разность частот между соответствующими мультиплетами), и  $m_{ij}$  - безразмерный матричный элемент соответствующего перехода. Предполагая  $r_0 \sim 2$  Å,  $\lambda \sim$ 1 Å,  $\rho \sim 2$  г/см<sup>3</sup>,  $\upsilon = 3 \cdot 10^5$  см/с,  $J \sim 100$  см<sup>-1</sup>,  $\hbar \omega \sim kT \sim J$  and  $m_{ij} \sim 1$ , получаем  $k_{mix} \sim 10^{12}$  с<sup>-1</sup> при  $kT \sim \hbar \omega$ . Эта оценка находится в разумном согласии со значениями, полученными из моделирования выше.

Второй возможный механизм динамического смешивания в спиновых триадах меди(II) с нитроксильными радикалами - динамический эффект Яна-Теллера (JT). Хорошо известно, что ионы меди(II) проявляют как статический, так и динамический JT-эффекты. В октаэдрическом окружении статический эффект снимает вырождение уровней путем удлинения одной из трех

осей координационного октаэдра. Динамический эффект JT приводит к быстрому "переключению" между двумя или тремя энергетически доступными структурами с различным направлением удлиненной оси. Обычно это происходит при T>100 K, а скорость переориентации вытянутой оси JT, по оценкам, достигает  $\sim 10^9$  с<sup>-1</sup> при комнатной температуре [171]. В случае CuO<sub>6</sub>, содержащих спиновые триады, динамический эффект JT привел бы к быстрому переключению между геометриями, соответствующими состоянию SS (вытянутая ось JT вдоль направления O<sub>hfac</sub>-Cu-O<sub>hfac</sub>) и состоянию WS (вытянутая ось JT вдоль направления S заселен только основной дублет D, а в состоянии WS заселены все мультиплеты D, d и Q, работу динамических JT-переходов можно рассматривать как своего рода обмен между разными парамагнитными центрами (мультиплетами), что должно привести к динамическому смешиванию между всеми тремя мультиплетами спиновой триады.

Наконец, третий вероятный механизм, вызывающий динамические процессы смешивания, это гейзенберговский обмен между различными спиновыми триадами. Применительно к процессам динамического смешивания это означает, что электроны соседних спиновых триад могут обмениваться, и таким образом каждый конкретный электрон может рассматриваться как делокализованный вдоль обменно-связанной цепи спиновых триад, оказываясь на том или ином мультиплете конкретной триады. Скорость таких переходов может быть грубо оценена как обратная величина соответствующей константы межкластерного обменного взаимодействия,  $k_{\rm mix} \sim 1/J_{\rm inter}$ . Получается, что даже для значений  $J_{\rm inter} \sim 1$  см<sup>-1</sup>, которые являются слабыми (и которыми обычно пренебрегают) для экспериментов по магнетохимии,  $k_{\rm mix} \sim 3.10^{10}$  с<sup>-1</sup>, что является вполне разумным значением для наблюдения эффектов смешивания в ЭПР-спектроскопии.

Все три вышеупомянутых механизма правдоподобны и могут вносить вклад в процессы смешивания в спиновых триадах в определенных ситуациях. Слабым местом первого механизма (модуляция обменного взаимодействия) является квадратичная зависимость скорости смешивания от величины обменного взаимодействия (см. выражение (33)). Это означает, что хотя в состоянии SS ( $|J|\sim100-200 \text{ см}^{-1}$ ) процессы смешивания могут быть быстрыми, в состоянии WS ( $|J|\sim1-10 \text{ см}^{-1}$ ) они сильно замедляются, чего не наблюдается в ЭПР-спектрах при высоких температурах. Второй механизм (динамический эффект JT) также проблематичен для объяснения высокотемпературного поведения линий ЭПР в состоянии WS. Когда переход цепочечно-полимерного комплекса Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> в состояние WS завершен, все триады находятся в геометрии BT, что означает, что структурные переходы к геометрии HT (состояние SS, которое в данном случае является возбужденным состоянием) становятся энергетически невыгодными. Третий механизм (обмен Гейзенберга между спиновыми

триадами), по-видимому, наиболее вероятен, поскольку он одинаково хорошо работает для спиновых триад в SS или WS состояниях.

После особенностей ЭПР-спектроскопии рассмотрения основных цепочечнополимерных комплексов  $Cu(hfac)_2L^R$ , содержащих трехспиновые кластеры, целесообразно также рассмотреть соединение Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup> с мотивом полимерной цепи «голова-хвост», содержащее в своей структуре двухспиновые кластеры. На рисунках 6а и 7 показана структура и зависимость магнитной восприимчивости для соединения Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup>. Спиновый переход в этом соединении очень резкий и происходит с гистерезисом при T<sub>cl</sub>=141 K при понижении температуры и T<sub>c</sub><sup>1</sup>=146 К при повышении температуры. При T<T<sub>c</sub> эффективный магнитный момент в  $\sqrt{2}$  раз меньше по сравнению с  $T > T_c$ , что означает, что половина всех спинов в образце исчезает в процессе спинового перехода. На основании соответствующих рентгеновских структур можно сделать вывод, что каждый второй двухспиновый кластер претерпевает изменение направления вытянутой оси Яна-Теллера в октаэдре CuO<sub>5</sub>N, где нитроксильный радикал переходит из аксиального в экваториальное координационное положение, а внутрикластерное обменное взаимодействие меняется co слабого ферромагнитного на сильное антиферромагнитное. Данные магнитоструктурные переходы аналогичны тем, что наблюдаются в спиновых триадах, но общий спин пары меняется с S=1 на S=0. Второй тип спиновых пар в соединении Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup> не претерпевает таких структурных перестроек и остается в состоянии со слабым ферромагнитным взаимодействием и спином S=1, дающим остаточный магнитный момент при низких температурах. Таким образом, в спиновых парах можно также выделить два состояния WS и SS, и магнитоструктурный переход обусловлен переключением между ними.

Порошковый спектр ЭПР соединения Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup> в состоянии WS ( $T>T_c$ ) характеризуется широкой одиночной линией без какой-либо разрешенной сверхтонкой или дипольной структуры. Это указывает на наличие межкластерных обменных взаимодействий, которые усредняют вышеуказанные расщепления. Однако вид спектра резко меняется при переходе в состояние SS (рисунок 27а). В этом состоянии наблюдается четкая дипольная структура спектра, включая сигналы с  $\Delta m_s=2$  в половинном магнитном поле. Причина, по которой дипольная структура наблюдается при T<T<sub>c</sub> и не наблюдается при T>T<sub>c</sub>, вполне очевидна: переход каждого второго кластера в диамагнитное состояние S=0 значительно уменьшает эффективность межкластерного обменного взаимодействия между спиновыми парами, так что при T<T<sub>c</sub> каждая из оставшихся спиновых пар становится в большей степени магнитно-изолированной, и обменное сужение в таком случае не достаточно эффективно.



**Рис. 27.** (а) Спектр ЭПР поликристаллического образца соединения  $Cu(hfac)_2 L^{Me}$  в Хдиапазоне ( $v_{mw}$ =9.46 ГГц), (б) Температурная зависимость эффективного магнитного момента  $Cu(hfac)_2 L^{Me}$  и (в) температурная зависимость интегральной интенсивности сигнала ЭПР (второй интеграл стационарного спектра ЭПР) монокристалла  $Cu(hfac)_2 L^{Me}$ . [65]

Исследование угловых зависимостей спектров ЭПР монокристалла дает дальнейшее представление о магнитных взаимодействиях в Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup> (рисунок 28). Эффект магнитного разбавления при T<T<sub>c</sub> очевиден, поскольку наблюдается разрешенная дипольная структура (рисунок 286), тогда как при T>T<sub>c</sub> она существенно сужается (рисунок 28а). Следует отметить, но при T<T<sub>c</sub> полученные спектры монокристалла лучше всего описываются спингамильтонианом двух взаимодействующих кластеров S=1:

$$\hat{H} = \beta \mathbf{B} \mathbf{g}^{\text{Cl}} \mathbf{S}_1 + D \left( S_{1z}^2 - \mathbf{S}_1^2 \right) + E \left( S_{1x}^2 - S_{1y}^2 \right) + \beta \mathbf{B} \mathbf{g}^{\text{Cl}} \mathbf{S}_2 + D \left( S_{2z}^2 - \mathbf{S}_2^2 \right) + E \left( S_{2x}^2 - S_{2y}^2 \right) - 2J \mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2$$
(34)

где  $\mathbf{g}^{Cl}$  – g-тензор кластера медь(II)-нитроксил, предполагаемый одинаковым для обоих взаимодействующих кластеров;  $\mathbf{B} = [0,0,B]$  - магнитное поле вдоль оси z; D и E - скалярные параметры тензора расщепления в нулевом поле; J – изотропное обменное взаимодействие между двумя кластерами, т.е. двумя эффективными спинами S=1. Экспериментальные спектры, зарегистрированные при T<T<sub>c</sub>, могут быть описаны с использованием следующих параметров D=120 мTл, E=±32 мTл, J<sub>inter</sub>=25 мTл.



**Рис. 28.** Экспериментальные спектры ЭПР вращения монокристалла  $Cu(hfac)_2L^{Me}$  при температуре 140 К (а) и 150 К (б). [65]

Несмотря на то, что спиновый гамильтониан (34) хорошо описывает экспериментальные спектры (рисунок 29), в том числе полную угловую зависимость при T<T<sub>c</sub> [65], остается непонятным в привязке к структуре соединения, почему в модель необходимо закладывать два взаимодействующих кластера.



**Рис. 29.** Экспериментальный и расчетный спектр ЭПР монокристалла  $Cu(hfac)_2L^{Me}$  при температуре 140 К (соответствует углу 40° на рисунке 28а). [65]

Поскольку каждый двухспиновый кластер имеет двух магнитно-эквивалентных соседей внутри полимерной цепи (а не одного), то существование изолированных пар взаимодействующих кластеров в такой структуре видится маловероятным. Однако, анализируя рентгеноструктурные данные Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup>, полученные при T<T<sub>c</sub>, на предмет существующих контактов между соседними полимерными цепями, было установлено, что все обменные кластеры с эффективным спином S=1 могут быть действительно разделены на пары с расстоянием между концевыми группами NO нитроксильных радикалов порядка 3.9 Å (рисунок 30). Данное расстояние относительно мало, и поэтому межкластерное обменное взаимодействие между соответствующими парами кластеров может быть достаточно эффективным. Следует

67

заметить, что спиновые пары в Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup>, связанные межкластерным обменным взаимодействием, относятся к соседним цепям, а не к одной и той же полимерной цепи.



Рис. 30. Структура соединения  $Cu(hfac)_2L^{Me}$ , полученная на основе данных рентгеноструктурного анализа при T=120 K. Cu1 соответствует кластерам со спиновым состоянием S=0; Cu2 соответствует кластерам со спиновым состоянием S=1. Расстояния Cu1-O и Cu2-O равны соответственно 1.960 и 2.390 А. Приведены расстояния между ионами меди(II) Cu2 (8.743 Å), а также между ближайшими атомами кислорода в соседних цепях (3.898 Å). Взаимодействующие кластеры обозначены пунктирной линией. [65]

Таким образом можно заключить, что аналогично комплексам со спиновыми триадами, будучи примененным к спиновым парам цепочечно-полимерных комплексов Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>R</sup> с мотивом "голова-хвост", ЭПР также позволяет отслеживать происходящие в них магнитоструктурные переходы.

Понимание спектров ЭПР комплексов Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>R</sup> и их характерных изменений при переходах между состояниями WS и SS позволяет эффективно использовать ЭПР для исследования фотоиндуцированных процессов в данного класса системах. Метод ЭПР сыграл решающую роль в открытии и первых исследованиях фотоиндуцированных явлений в комплексах Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>R</sup> [27, 172]. ЭПР оказался подходящим методом, поскольку цепочечно-полимерные комплексы Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>R</sup> имеют очень высокую оптическую плотность из-за сильного поглощения нитронил-нитроксильных радикалов в видимой области. По этой причине невозможно добиться эффективной засветки кристаллов толщиной более 10 микрометров, так как свет будет поглощаться только в тонком внешнем слое, не проникая вглубь кристалла. Однако, высокая чувствительность ЭПР позволяет изучать оптически разбавленные образцы

микрокристаллов, диспергированных в стеклообразующих жидкостях (например, глицерине) или внедренных в прозрачные полимерные матрицы. Кроме метода ЭПР, исследование фотоиндуцированных состояний в комплексах Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>R</sup> также было выполнено методом фемтосекундной оптической спектроскопии [173].

Первое наблюдение явления фотопереключения в цепочечно-полимерных комплексах  $Cu(hfac)_2 L^R$  было продемонстрировано на примере наиболее изученного соединения Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> [27]. Было обнаружено, что облучение светом в видимой/ближней ИК-области при T<20 К вызывает переход из основного состояния SS в возбужденное состояние WS, причем фотоиндуцированное состояние WS является метастабильным (mWS) на временном масштабе от нескольких часов до нескольких дней (рисунок 31). Скорость релаксации из фотоиндуцированного состояния mWS в основное состояние SS сильно зависит от температуры и имеет самозамедляющийся характер (рисунок 32) [172]. Было показано, что такое неэкспоненциальное поведение вызвано широким распределением скоростей релаксации в фотопереключенных кластерах, в результате чего свертка многих экспоненциальных релаксационных кинетик оказывается самозамедляющейся. Было сделано предположение, что распределение скоростей релаксации обусловлено распределением высоты потенциального барьера в различных кластерах. Последнее может быть следствием структурной неоднородности параметров решетки, вносимой фотогенерацией WS-состояний в матрице основных SS-состояний. Другой возможной причиной наличия такого распределения является существование многих низколежащих термически доступных спиновых уровней в фотоиндуцированном mWS состоянии: так, существуют возбужденные спиновые мультиплеты триады d и D, разделенные обменным взаимодействием J<10 см<sup>-1</sup>~15 К (рисунок 23), а также межкластерные обменные взаимодействия с соседними триадами (J~1-10 см<sup>-1</sup>) [174], приводящие к дополнительному расщеплению энергетический уровней. Самозамедляющаяся релаксация характерна для всех исследованных фотопереключаемых цепочечно-полимерных комплексов  $Cu(hfac)_2 L^R$  и, по-видимому, является общей характеристикой данных систем.



**Рис. 31.** (а) Спектры стационарного ЭПР поликристаллического порошка Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> при T=210 K (высокотемпературное спиновое состояние WS), полученные в диапазоне частот 34 ГГц и (б-е) спектры стационарного ЭПР поликристаллического порошка Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup>, смешанного с глицерином, полученные в диапазоне частот 34 ГГц при температуре 7 K. (б) темновой спектр; (в) сразу после облучения (900 нм); (г) через 5 мин. и (д) через 210 мин. после облучения; (е) после нагревания облученного образца до 20 K и последующего охлаждения до 7 К. Моделирование (красные линии) дает оценку глубины конверсии состояния SS→mWS: приблизительно 82 (в), 65 (г) и 40 % (д). [27]



**Рис. 32.** Временная зависимость концентрации метастабильных состояний mWS после засветки образца (γ<sub>n</sub>), нормированная на единицу в начальный момент времени и полученная для Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> при различных температурах образца: 5, 10, и 13 К. [172]

В заключении данного раздела целесообразно отметить, что информация, полученная для цепочечно-полимерных комплексов Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>R</sup> оказалась более методом ЭПР информативна, чем можно было ожидать для магнитно-концентрированных соединений. Так часто бывает, что ЭПР-спектры магнитно-концентрированных веществ представляют собой малоинформативную обменно-суженную линию. Однако в случае цепочечно-полимерных комплексов Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>R</sup> методом ЭПР могут быть исследованы такие ключевые магнитные параметры, как внутри- и межкластерные обменные взаимодействия и их изменения при переключении спинового состояния. Зачастую, эта экспериментальная информация недоступна другими методами. Информативность метода ЭПР применительно к цепочечно-полимерным комплексам  $Cu(hfac)_2 L^R$  объясняется удачным сочетанием нескольких факторов: достаточно большим временем электронной релаксации ионов меди(II) и органических радикалов, а также величинами обменных взаимодействий от нескольких единиц до нескольких сотен обратных сантиметров. Последнее означает, что изменение температуры в пределах 4-300 К приводит к существенному изменению больцмановских населенностей соответствующих спиновых мультиплетов, что и находит отражение в спектрах ЭПР.

# ГЛАВА 2. РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ПАРАМАГНИТНЫХ КОМЛЕКСОВ 3d-МЕТАЛЛОВ В МИКРОВОЛНОВОМ И ТЕРАГЕРЦОВОМ ДИАПАЗОНАХ

## 2.1. Высокочувствительный датчик ЭПР-спектроскопии диапазона 9 ГГц на базе диэлектрического материала германат висмута

СВЧ-резонатор является важным компонентом ЭПР-спектрометра. Модификация СВЧрезонатора позволяет значительно повысить чувствительности всей установки ЭПР [175]. В ЭПР-спектрометре Х-диапазона (9 ГГц) как правило используются прямоугольные резонаторы, резонаторы по типу разрезного кольца [176, 177] или диэлектрические резонаторы (обозначаемые далее как ДР) [178, 179]. Среди перечисленных, последний тип имеет важное преимущество по сравнению с другими типами резонаторов. Высокая диэлектрическая проницаемость (є) материалов ДР обеспечивает высокую эффективность пространственного разделения магнитной и электрической компонент электромагнитной волны. В сочетании с большим значением добротности ДР это позволяет изучать методом ЭПР образцы с диэлектрическими потерями (полярные жидкости, полупроводники, и т.д.). ДР широко используются в самодельных ЭПР-спектрометрах с целью повышения чувствительности для различных применений: ЭПР высокого давления [180, 181], одновременного получения ЭПРспектров нескольких образцов (от двух до четырех) [182], импульсного спектрометра Ка-(26.5-40 ГГц) диапазона [183]. двойного составного цилиндрического резонатора, керамического резонатора [184, 185]. В некоторых работах изложены принципы повышения чувствительности спектрометра путем добавления диэлектрических вставок внутрь полости прямоугольного резонатора [186, 187]. Также были выполнены теоретические исследования в рамках оптимизации и проектирования ДР для различных приложений ЭПР [188-191].

Среди множества ДР, резонатор, произведенный фирмой Брукер – Bruker ER 4118X-MD-5W1 (MD-5) – является одним из наиболее распространенных и широко используемых в обрасти ЭПР-спектроскопии. Данный резонатор основан на диэлектрическом кольце сапфира (оксид алюминия химической формулы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и имеет высокое значение добротности Q (измеренное в МТЦ СО РАН значение – более 30000 при температуре 6 K), а также большой максимальный размер вставляемого образца (5 мм). Конструкция резонатора обеспечивает простой способ смены образца даже при выполнении экспериментов при криогенной
температуре. Реализованный механизм связи данного ДР позволяет работать с MD-5 как в непрерывном (критически связанный резонатор), так и в импульсном (пересвязанный резонатор) режимах ЭПР. Однако если количество исследуемого образца ограничено, как это обычно бывает в биологических приложениях, большой объем резонатора MD-5 приводит к низкому фактору заполнения резонатора образцом и итоговой потере чувствительности. Данная проблема может быть частично решена путем использования других типов коммерчески доступных резонаторов (например, в режиме импульсной ЭПР-спектроскопии – резонаторы с разрезным кольцом ER 4118X-MS3 или ER 4118X-MS2). Однако наиболее заметным недостатком MD-5 являются довольно интенсивные паразитные сигналы базовой линии, которые особенно сильно проявляются в области половинного поля (вблизи переходов  $\Delta$ Ms=2), возникающие из-за примесных ионов в сапфировой диэлектрической вставке [192]. Эти сигналы температурозависимы, и в случае слабых образцов усложняют анализ и интерпретацию получаемых спектров.

В данном разделе будет описан способ улучшения параметров резонатора MD-5 путем замены его сапфировой диэлектрической вставки на вставку из германата висмута (Bi<sub>4</sub>(GeO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, BGO). Будут приведены характеристики нового резонатора как в стационарном, так и в импульсном режиме, выполнено сравнение данных параметров с параметрами стандартного ДР MD-5. Описание условий выполненных экспериментов изложены в работе [193]. Производство материала BGO, а также его последующая механическая обработка проводилась в Институте неорганической химии СО РАН [194].

### Результаты компьютерного моделирования

Диэлектрические свойства BGO отличаются от таковых для сапфира. Поэтому, оптимальные размеры диэлектрических вставок из BGO должны быть определены с помощью компьютерных расчетов. Данные размеры должны обеспечивать резонансную частоту в требуемом диапазоне, совместимом с рабочим частотным диапазоном CBЧ-моста ЭПРспектрометра, а также соответствующую моду колебаний (TE011), аналогичную моде исходной сапфировой диэлектрической вставки. Для этого было проведено компьютерное моделирование резонансной части резонатора со вставками BGO с использованием пакета программ ANSYS HFSS<sup>TM</sup>. На рисунке 33 показан трехмерный вид используемой компьютерной модели (в разборе) и визуализация требуемой моды колебаний TE011.



**Рис. 33.** (а) Трехмерный вид компьютерной модели резонаторной полости MD-5 (в разборе). (б) Визуализация электрической и магнитной компоненты CBЧ-поля в режиме TE011, рассчитанная для вставок BGO с внутренним диаметром 5 мм. Красный цвет соответствует максимальной амплитуде компоненты CBЧ-поля, синий – нулю. Моделирование проводилось в ANSYS HFSS <sup>тм</sup>. [193]

В процессе моделирования внутренний диаметр диэлектрической вставки задавался постоянным, а внешний диаметр отрегулировался таким образом, чтобы резонансная частота моды TE011 находилась в диапазоне 9.4-9.5 ГГц. Действительная компонента диэлектрической проницаемости BGO, используемая в расчетах, полагалась равной  $\varepsilon_{BGO}$ =16.27 [195]. BGO известен как оптически изотропный материал с кубической структурой решетки [196]. Хотя анизотропия диэлектрической проницаемости BGO в CBЧ области не представлена в литературе, какой-либо анизотропии ни при изготовлении вставок BGO, ни при проведении экспериментов по ЭПР не наблюдалось. Действительная компонента диэлектрической проницаемости для сапфира была взята из библиотеки программного обеспечения ( $\varepsilon_{Alum.=}9.4$ ). Диэлектрические и резистивные потери в расчетах не учитывались.

Как и ожидалось, было обнаружено значительное влияние размеров диэлектрического цилиндра на его резонансную частоту. Чтобы оценить требуемую точность метрик вставки

ВGO, варьировался один из размеров и измерялся соответствующий резонансный сдвиг частоты Δf. В таблице 2 приведены полученные значения Δf и соответствующие наружные диаметры (HД), внутренние диаметры (BД) и высоты цилиндров (B).

**Таблица 2.** Полученные размеры диэлектрических вставок, изготовленных из ВGO (ВД, НД, В), толщина стенки вставки BGO ( $\delta$ R), рассчитанная и экспериментально измеренная резонансная частота (f<sub>calc</sub> и f<sub>exp</sub>), чувствительность (отклик) резонансной частоты к основным изменениям размеров ( $\Delta$ f/BД,  $\Delta$ f/HД,  $\Delta$ f/B). Каждое значение частоты соответствует критически связанному резонатору. Знак для столбцов  $\Delta$ f/ $\Delta$ BД и  $\Delta$ f/ $\Delta$ HД представляет тенденцию (уменьшение или увеличение) сдвига частоты по отношению к изменениям соответствующего размера. Для  $\Delta$ f/ $\Delta$ B абсолютное значение сдвига резонансной частоты находится в пределах 10 МГц для всех вставок.

ВД,	НД,	В, мм	δR,	f <sub>calc.</sub> ,	f <sub>exp.</sub> ,	Δf/ΔBД,	Δf/ΔHД,	$ \Delta f/\Delta B ,$
ММ	ММ		ММ	ГГц	ГГц	МГц/100 мкм	МГц/100 мкм	МГц/100 мкм
1.94	6.66	12.95	2.36	9.5104	9.5072	+21	-110	<10
3.02	6.88	13.1	1.93	9.5230	9.5488	+31	-124	<10
3.98	7.34	13.1	1.68	9.5194	9.5111	+79	-121	<10
5.02	7.93	12.98	1.46	9.5476	9.4639	+94	-103	<10

Высота вставки (В) оказывает наименьшее влияние на резонансную частоту. Изменение НД оказывает наибольшее влияние на резонансную частоту (соответствует наибольшему абсолютному значению  $\Delta f/\Delta HД$  и это значение практически одинаково для всех четырех вставок). Значение  $\Delta f/\Delta BД$  сильно зависит от внутреннего диаметра: оно монотонно увеличивается от самого низкого значения ~20 МГц/100 мкм, полученного для ВД=1.94 мм, до самого высокого значения ~100 МГц/100 мкм для ВД=5.02 мм. Такое поведение  $\Delta f/\Delta BД$  может быть объяснено путем сравнения распределений магнитного и электрического полей в крайних случаях (ВД=1.94 и 5.02 мм). Как видно из рисунка 34, тонкая стенка вставки с ВД=5,02 мм приводит к почти симметричному распределению электрического поля внутри объема BGO. В результате этого абсолютные значения  $\Delta f/\Delta BД$  и  $\Delta f/\Delta HД$  очень близки. В случае вставки с ВД=1.94 мм стенка цилиндра BGO является самой толстой (среди четырех исследованных вставок), а распределение Е-компоненты значительно менее однородно: напряженность Е на внутренней поверхности BGO-цилиндра меньше, чем на внешней поверхности. Действительно, наблюдаемая тенденция  $\Delta f/\Delta BД$  весьма логична. Предположим, что ВД равен нулю: в этом случае  $\Delta f/\Delta ID$  также устремится к нулю, поскольку напряженность Е на центральной оси цилиндра BGO упадет до нуля. Принимая во внимание вышеизложенный анализ, были изготовлены вставки BGO с точностью +50, +30 и ±200 мкм для BД, НД и B, соответственно. В таблице 2 представлены результирующие размеры и резонансные частоты изготовленных вставок. Для краткости в следующем обсуждении будут использоваться округленные значения BД для каждой вставки BGO, например, вставка с BД=1.94 мм будет называться как BGO\_2мм.



**Рис. 34.** Визуализация электрической компоненты поля СВЧ для моды TE011 внутри вставок BGO с внутренним диаметром 2 и 5 мм. Красный цвет соответствует максимальной амплитуде компоненты поля СВЧ, синий – нулю. [193]

Эффективность (в смысле чувствительности ЭПР) диэлектрических вставок можно предсказать, используя известное соотношение [197], которое связывает интенсивность стационарного ЭПР-сигнала (напряжение детектора Vs) и такие важные параметры резонатора, как добротность нагруженного резонатора Q, коэффициент заполнения  $\eta$  и СВЧ-мощность, поступающая в СВЧ-резонатор:

$$V_s \sim \chi'' \eta Q \sqrt{P_{in} Z_0} \tag{35}$$

где  $\chi$  - магнитная восприимчивость, которая одинакова для всех вставок, а  $Z_0$  - характеристическое сопротивление передающей линии, равное 50 Ом для используемого спектрометра.

### Результаты измерения резонансных частот и добротностей

Температурная зависимость резонансной частоты для всех диэлектрических вставок показана на рисунке 35а. Как видно, резонансная частота вставок BGO более чувствительна к температуре, чем таковая для сапфировой вставки: разность частот между крайними точками (6 и 295 К) равна 80 МГц для сапфира против 180 МГц для BGO. Однако для всех вставок резонансная частота практически не зависит от температуры при T<40 К. Более выраженная температурная зависимость резонансной частоты, наблюдаемая для BGO, может быть объяснена более сильным изменением диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(T)$  этого материала по сравнению с сапфиром. Действительно, диэлектрическая проницаемость BGO варьируется от  $\varepsilon_{BGO}(6 \text{ K})=15.69$  до  $\varepsilon_{BGO}(295 \text{ K})=16.30$  [195]. В соответствии с аналитическими решениями для

простых цилиндрических диэлектрических резонаторов [175], резонансная частота диэлектрической вставки обратно пропорциональна квадратному корню из диэлектрической постоянной. Предполагая, что качественная тенденция в нашем случае одинакова, ожидаемый сдвиг частоты можно оценить как:

$$\frac{f_{6K}}{f_{295K}} \approx \sqrt{\frac{\varepsilon_{295K}}{\varepsilon_{6K}}} = 1.019.$$
(36)

Это значение находится в отличном (точность 1 %) согласии с экспериментально измеренным сдвигом резонансной частоты для всех исследованных вставок BGO.

Значение добротности каждой вставки и результирующая температурная зависимость добротности измерялись методом записи и моделирования кривой "звона" резонатора. Каждая записанная кривая "звона" резонатора описывалась экспоненциальной функцией  $\exp(-t/\tau)$  с последующим извлечением декремента  $\tau$ . Как было показано в работе [198], в случае линейного отклика детектирующего элемента (например, смещенный диод) значение добротности может быть найдено как:

$$Q = \pi f \tau, \tag{37}$$

где f – это частота CBЧ, а  $\tau$  – характеристическое время затухания "звона", определенное выше. Среди четырех исследованных вставок BGO наибольшее значение добротности при 295 К достигает ~5000, что в два раза меньше, чем для стандартной вставки из сапфира (~10000). Наиболее сильное влияние размеров вставки на величину Q было обнаружено вблизи точки жидкого гелия, 6 К: значения Q~42000 и ~500 были получены для BGO\_2мм и BGO\_5мм, соответственно. Кроме того, при T<40 К значение добротности BGO\_2мм заметно выше, чем у стандартной вставки из сапфира (коэффициент увеличения ~1.5).



**Рис. 35.** (а) Температурная зависимость резонансной частоты. (б) Кривые затухания «звона» резонаторов для всех исследованных вставок BGO и сапфира, измеренные при 6 К. (в) Температурная зависимость значения добротности, измеренная методом анализа "звона" для всех исследованных вставок BGO и сапфира. [193]

Хотя значения добротности различных вставок BGO сильно различаются, кривые Q(T) показывают сходные тенденции: умеренный наклон в диапазоне температур 295-80 К, за которым следует более резкое увеличение добротности при более низких температурах и плато, достигающееся при гелиевых температурах. Добротность сапфировой вставки монотонно растет при уменьшении температуры во всем диапазоне, также заканчиваясь выходом на плато при T<20 К. На величину добротности критически связанного резонатора влияют несколько факторов [197]: радиационные потери (выход CBЧ-мощности из резонатора через щели), диэлектрические потери, потери за счет конечной проводимости материалов и поглощение энергии образцом. Выраженное увеличение значения добротности для вставок BGO указывает на то, что основной вклад в общие потери зависит от температуры и одинаков для всех вставок, поэтому, скорее всего, он обусловлен диэлектрическими потерями. Тангенс угла потерь BGO в диапазоне температур 300-6 К хорошо описан в [195], и при комнатной температуре он на порядок выше по сравнению с сапфиром [199] (2.5·10<sup>-5</sup> против 3·10<sup>-6</sup>). Поэтому предполагается, что "скачок" кривой Q(T) при T<80 K в случае BGO\_2мм определяется сильным уменьшением диэлектрических потерь в BGO.

Абсолютные значения добротности для вставок BGO сильно зависят от толщины стенки цилиндра (столбец  $\delta R$ , таблица 2). Одним из возможных объяснений этого факта является увеличение потерь проводимости для тонких вставок: чем тоньше стенка вставки, тем меньше CBЧ-энергии (в основном электрическая составляющая) локализуется в объеме BGO, в то время как остальная энергия CBЧ может индуцировать токи в металлических экранах CBЧ-резонатора, тем самым преобразуя CBЧ-мощность в тепло (рисунок 36).



**Рис. 36.** Визуализация распределения СВЧ полей в резонаторе MD-5 с использованием диэлектрических вставок BGO\_2мм и BGO\_5мм. [193]

### Кривые насыщения образца ДФПГ

На рисунке 37а показана зависимость интенсивности сигнала стационарного ЭПР от уровня СВЧ-мощности (под интенсивностью сигнала ЭПР в данном случае понимается амплитуда от пика до пика образца ДФПГ - стабильного радикала 2,2-дифенил-1пикрилгидразил), измеренная для различных диэлектрических вставок при 6, 80 и 295 К. Все полученные зависимости имеют колоколообразную форму с четко видимым максимумом, определяемым соотношением магнитного поля  $B_1$  насыщения (пропорционального квадратному корню из мощности СВЧ) и времени релаксации ДФПГ. Поэтому, будучи полученным при различных величинах подаваемой в резонатор СВЧ-мощности, значения  $B_1$  на максимумах колоколообразных зависимостей ( $B_{1,max}$ ) одинаковы для всех вставок при каждой фиксированной температуре.



**Рис. 37.** (а) Кривые насыщения образца ДФПГ. Аттенюация на уровне 0 дБ соответствует 200 мВт СВЧ-мощности. (б) стационарные спектры ЭПР образца ДФПГ, измеренные при уровне мощности СВЧ, соответствующей 33 дБ. (в) Двойной интеграл стационарного ЭПР-спектра, представленного на рисунке (б). [193]

Амплитуда *B*<sub>1</sub> может быть выражена через независимые параметры, таких как используемая мощность СВЧ, добротность резонатора, резонансная частота f и коэффициент преобразования *c* ' [197]:

$$B_1 = c' \sqrt{\frac{P_{in}Q}{f}}$$
(38)

где использовалось следующее соотношение, связывающее резонансную *f* частоту и добротность:

$$Q = \frac{f}{\Delta f} \tag{39}$$

Уровни аттенюатора, соответствующие  $B_{1,max}$  при 6, 80 и 295 К, приведены в таблице 3. Очевидно, что при всех температурах вставка BGO\_2мм требует меньшей мощности для создания такого же по величине поля  $B_1$  по сравнению со стандартной вставкой из сапфира.

80

Учитывая, что при 80 и 295 К значение добротности BGO\_2мм меньше, чем у сапфира (рисунок 35в), это указывает на более высокий коэффициент преобразования *c* ' вставки BGO\_2мм.

**Таблица 3.** Значение аттенюации СВЧ-мощности в точке насыщения (P<sub>sat</sub>) образца ДФПГ и разница между мощностью насыщения вставок ВGO и Сапфира (ΔР), измеренная при 6 К, 80 К и 295 К. Уровень затухания 0 дБ соответствует СВЧ-мощности 200 мВт.

Вставка/Температура	6 K		80 K		295 K	
	P <sub>sat.</sub> / дБ	ΔР / дБ	P <sub>sat.</sub> / дБ	ΔР / дБ	P <sub>sat.</sub> / дБ	ΔР / дБ
ВGО_2мм	26	4	24	4	20	3
ВGО_3мм	24	2	23	3	17	0
ВGО_4мм	19	-3	17	-3	13	-4
Сапфир	22	0	20	0	17	0

# Интенсивность сигнала ЭПР в стационарном режиме

Эффективность (чувствительность к ЭПР-сигналу) диэлектрических вставок в режиме стационарного ЭПР должна сравниваться при мощности СВЧ, значительно ниже значений насыщения (рисунок 37а). Поэтому для такого сравнения мощность СВЧ была ослаблена до уровня 33 дБ (рисунок 37б). Каждая вставка имеет разную резонансную частоту (рисунок 35а), и сигнал появляется в разных положениях магнитного поля, поэтому все спектры, показанные на рисунке 376, были центрированы. Известно, что g-тензор ДФПГ немного анизотропен [200]. Поэтому в зависимости от ориентации образца в резонаторе СВЧ (данный параметр эксперимента не контролировался) наблюдаемый сигнал ЭПР демонстрирует немного отличающуюся форму линий для разных вставок. По этой причине было принято решение сравнивать величины второго интеграла (интегральную интенсивность ЭПР-сигнала), а не амплитуду исходно регистрируемого сигнала ЭПР (рисунок 37в). Наибольшая интегральная интенсивность при 295 К была обнаружена для вставки ВGO 2мм, которая превышает таковую для вставки из сапфира в 2 раза. Тенденция относительной интенсивности для вставок BGO 2мм, BGO 3мм и сапфира при 80 К такая же, как и при комнатной температуре; однако относительная эффективность BGO 4мм сильно падает при 80 К, поскольку ее добротность увеличивается лишь незначительно по сравнению со значением комнатной температуры. При более низких температурах (вплоть до температуры кипения жидкого гелия) тенденция относительных интегральных интенсивностей сохраняется, и полученное значение для BGO 2мм превышает таковое для сапфира в три раза.

Лучшая эффективность BGO\_2мм по сравнению со вставкой из сапфира имеет несколько причин. При комнатной температуре повышение чувствительности в BGO\_2мм происходит за счет более высоких коэффициентов заполнения и преобразования; это приводит к общему выигрышу в чувствительности в два раза, даже несмотря на то, что значение добротности BGO\_2мм при 295 К в 2 раза меньше по сравнению с сапфиром. При более низких температурах значение добротности вставки BGO\_2мм растет быстрее, чем у сапфира, и обгоняет его при ~45 К, а при 6 К относительный выигрыш вставки BGO\_2мм по сравнению со вставкой из сапфира достигает трех раз.

Стационарные ЭПР-эксперименты со вставкой BGO\_5мм вряд ли могут быть выполнены из-за очень низкого значения добротности, делающего невозможным автоматическое регулирование частоты; поэтому данные, соответствующие BGO\_5мм, в диссертации отсутсвуют.

### Импульсные ЭПР-эксперименты

Для исследования эффективности BGO вставок в импульсном режиме была использована двухимпульсная последовательность  $\pi/2 - \tau - \pi - 3xo$ . Были проанализированы поля  $B_1$ , получаемые в разных вставках с использованием одной и той же мощности CBЧ, а также соответствующая интенсивность сигнала электронного спинового эха (ЭСЭ).

Для характеризации амплитуды полей  $B_1$  была записана интегральная интенсивность ЭСЭ в зависимости от длины импульса при фиксированной задержке времени т. Длительности импульсов  $\pi/2$  и  $\pi$  в ходе эксперимента увеличивались на 2 и 4 нс соответственно, что позволило зарегистрировать кривые нутаций, показанные на рисунке 38а. Частота этих нутаций прямо пропорциональна амплитуде  $B_1$ , приложенной к образцу. В качестве образца был использован тритильный радикал в трегалозе, который имеет достаточно длительное время релаксации  $T_1$  даже при высокой температуре [201], что очень подходит для данного рода экспериментов. В случае всех диэлектрических вставок резонатор был сильно пересвязан до одинакового уровня добротности, при котором влияние значения добротности на  $B_1$ незначительно по сравнению с влиянием, оказываемым различными коэффициентами преобразования и заполнения. Степень пересвязанности контролировалась посредством регистрации «звона» резонатора, который может быть виден после защитных импульсов.

Нутации намагниченности измерялись при T=295, 80 и 6 К с уровнем ослабления CBЧмощности 10 дБ (полная мощность CBЧ усилителя ЛБВ составляла ~1000 Вт). Кривые нутации, представленные на рисунке 38а, были получены при температуре 295 К. По оси абсцисс отложена длина первого CBЧ-импульса (так называемый π/2), начинающегося при его минимальном значении 6 нс. Первый максимум кривой нутации соответствует углам поворота намагниченности  $\pi/2$  и  $\pi$  первым и вторым СВЧ-импульсами, а расстояние между двумя соседними максимумами соответствует разнице в  $2\pi$  угла поворота намагниченности.

Таким образом можно оценить абсолютное значение поля  $B_1$  каждой диэлектрической вставки, используя следующее выражение, связывающее угол поворота намагниченности  $\varphi$ , длину импульса  $t_p$  и амплитуду  $B_1$ :

$$\varphi = t_p B_1 \gamma , \qquad (40)$$

где  $\gamma$  - гиромагнитное отношение свободного электрона ( $\gamma \approx 1.7608592 \cdot 10^7$  рад c<sup>-1</sup>·Гc<sup>-1</sup>).

На рисунке 38б показана температурная зависимость амплитуды  $B_1$  для каждой диэлектрической вставки. Максимальное значение  $B_1$  достигается для BGO\_2мм при 6 K (20.2 Гс), в то время как минимальный  $B_1$  обнаруживается для вставки из сапфира при комнатной температуре (9.1 Гс). При одинаковой подаваемой мощности СВЧ напряженность  $B_1$  вставки BGO\_2мм всегда превышает таковую для вставки из сапфира: при 6 K данное превышение составляет 1.9 раза, при 295 К – 1.8 раза. Принимая во внимание используемую мощность СВЧ (~100 Вт) и предполагая одинаковую резонансную частоту f (9.6 ГГц) и значение добротности (600, контролировалось по спаду сигнала «звона») для всех вставок, фактор конверсии СВЧмощности в  $B_1$  может быть рассчитан в соответствии с выражением (38) (правая ось на рисунке 386).

Если релаксационные процессы достаточно медленны по сравнению с характерным временем импульсного эксперимента (2τ), и обусловленное этим затухание нутаций по сравнению с t<sub>p</sub> невелико, то амплитуда нутаций может быть использована в качестве хорошей оценки интенсивности ЭСЭ, даже если оптимальные длины импульсов при этом будут различны (рисунок 38a). Учитывая это, диэлектрическая вставка BGO 2мм при 295 К показывает максимальную амплитуду ЭСЭ, которая примерно в 2.2 раза выше по сравнению сапфиром. Наблюдаемое увеличение абсолютной чувствительности имеет большое значение для изучения образцов малого объема, поскольку даже если доступная мощность СВЧ достаточна для создания требуемых коротких импульсов с использованием стандартной вставки из сапфира, все равно использование вставки ВGO 2мм позволяет значительно увеличить отношение сигнал/шум. Чтобы проиллюстрировать это дополнительно, на рисунке 38в показано усиление эхо-детектируемого ЭПР-спектра тритильного радикала, иммобилизованного в трегалозе, полученного при 295 К со вставками из сапфира и BGO. В этом эксперименте применялась фиксированная последовательность импульсов π/2 - τ - π (20-700-40 нс), а мощность СВЧ варьировалась до достижения максимальной амплитуды ЭСЭ. Поскольку для разных вставок сигнал появляется в разных положениях магнитного поля (за

счет разной резонансной частоты вставок), все спектры, показанные на рисунке 38в, были центрированы.



Рис. 38. Экспериментальные данные, полученные для тритильного радикала в трегалозе . (а) Кривые нутации, зарегистрированные при 295 К. Использовались вставки BGO и сапфира, подаваемая мощность СВЧ ослаблялась до уровня 10 дБ (100 Вт). (б) Температурная зависимость величины В<sub>1</sub> внутри вставок, рассчитанная с использованием выражения (38). (в) Эхо-детектированные ЭПР-спектры тритильного радикала, регистрируемые с использованием вставок BGO и сапфира при 295 К. Сигналы эха были центрированы по полю друг относительно друга. [193]

### Сигналы базовой линии

Сравнение сигналов базовой линии исследуемых диэлектрических вставок проводилось в режиме стационарного ЭПР. Сапфир имеет довольно интенсивный фоновый сигнал, обусловленный примесями в его структуре [192]. Данные сигналы растут при понижении температуры и затрудняют анализ регистрируемых полезных сигналов со слабой интенсивностью, особенно в области половинного магнитного поля. Помимо свойственных сапфиру примесей, регулярное использование резонатора иногда приводит к загрязнению диэлектрической вставки (например, за счет поломки ампулы с образцом внутри резонатора), которое полностью не устраняется промывкой вставки. В свою очередь, материал BGO имеет высокую чистоту, обуславливающую гораздо более чистую базовую линию. Ниже приведено сравнение исходных сигналов сапфира и BGO при различных температурах. Сигналы базовой линии всех диэлектрических вставок BGO очень схожи. Наиболее интенсивные сигналы BGO были получены с использованием BGO\_2мм (из-за самого высокого значения Q среди других вставок BGO). На рисунке 39 приводится сравнение базовой линии для вставок BGO\_2мм и сапфира при различных температурах. Очевидно, что вставки BGO имеют гораздо более чистую базовую линию. Более того, было обнаружено, что широкие сигналы при 20 и 320 мТл не имеют отношения к диэлектрическому материалу, а происходят от других составляющих резонатора (вероятно, источником данных сигналов являются окислы на поверхности наружного экрана). Разница в интенсивностях этих сигналов для BGO и сапфира может быть объяснена различным распределением электромагнитного поля в резонаторе для данных двух вставок.



Рис. 39 Сигналы базовой линии вставок BGO\_2мм и сапфира, измеренные при различных температурах в режиме стационарного ЭПР. Все спектры были записаны при ослаблении СВЧ-мощности 15 дБ и амплитуде модуляции 5 Гс. Ослабление СВЧ-мощности на уровне 0 дБ соответствует мощности 200 мВт. Базовая линия BGO\_2мм смещена вниз для лучшего сравнения с линией сапфира. [193]

### Поглощение материала BGO в инфракрасном и УФ-видимом диапазонах

Материал диэлектрической вставки (цилиндра) окружает располагающийся в ней ЭПРобразец. В исследовательских задачах, требующих облучения образца в ходе эксперимента каким-либо излучением (например, видимым светом) необходимо знать оптические свойства данного материала в интересующей спектральной области. Так, сапфир прозрачен в видимой и ультрафиолетовой области, что позволяет, например, с помощью стандартного ЭПР-датчика MD-5 выполнять времяразрешенные (ВР) ЭПР-эксперименты с фотовозбуждением исследуемого образца лазерным излучением УФ и видимого диапазонов. Для этих целей датчик MD-5 оснащен специальным окном в наружном экране СВЧ-резонатора, что позволяет возбуждающему излучению проходить через экран и диэлектрическую вставку резонатора и попадать непосредственно на образец. Материал ВGO прозрачен в видимой области, но начинает сильно поглощать на длинах волн короче 300 нм. В ближнем- и среднем ИК-диапазонах BGO прозрачен вплоть до 2000 см<sup>-1</sup>, после чего также начинается сильное поглощение. BGO остается непрозрачным и в дальнем ИК-диапазоне [193]. Таким образом, материал может использоваться в ЭПР-экспериментах с фотовозбуждением образца излучением видимого и ближнего ИК-диапазона. В остальных случаях боковое (через стенку диэлектрической вставки) облучение образца не представляется возможным, и нужно рассматривать альтернативные варианты облучения, например, с помощью оптического световода через держатель образца.

### Выводы

Германат висмута (BGO) был исследован в качестве нового диэлектрического материала для использования в диэлектрических резонаторах СВЧ-диапазона 9 ГГц. С помощью компьютерного моделирования был найден подходящий размер диэлектрической вставки из BGO с требуемым внутренним диаметром (ВД) и резонансной частотой СВЧ. На основе этих теоретических результатов были изготовлены вставки с ВД=2, 3, 4 и 5 мм. Каждая вставка BGO была помещена вместо стандартной вставки из сапфира и протестирована в коммерческом датчике Bruker MD5. Значение добротности вставки BGO с ВД=2 мм достигает 43 000 при 6 К и превышает значение добротности стандартной вставки из сапфира в ~ 1,5 раза.

В случае критической связи в режиме стационарного ЭПР вставки ВGO с ВД=2 и 3 мм создают поля  $B_1$  большей напряженности при фиксированной подаваемой мощности СВЧ по сравнению с сапфировой вставкой. Принимая во внимание значения Q этих вставок, наблюдаемое улучшение было отнесено к более высокому фактору конверсии (меньшему объему) этих ВGO вставок. В тех случаях, когда доступное количество образца невелико, дополнительное повышение абсолютной чувствительности (по сравнению со стандартной вставкой из сапфира) может быть получено более высокими коэффициентами заполнения во вставках ВGO с небольшими диаметрами внутреннего отверстия. В случае пересвязанного резонатора, соответствующего импульсным экспериментам ЭПР, было получено увеличение напряженности поля  $B_1$  на исследуемом образце при той же мощности СВЧ почти в два раза для вставки BGO 2мм по сравнению со стандартной вставкой из сапфира.

Наконец, было продемонстрировано, что материал BGO имеет очень слабые сигналы базовой линии, что делает исследования образцов с низкой концентрацией парамагнитных центров гораздо более эффективным. Следует также отметить, что BGO подходит для экспериментов по ЭПР с использованием излучения с  $\lambda$ >320 нм, а известная стабильность BGO по отношению к рентгеновскому и  $\gamma$  - излучению позволяет использовать его не только в обычных, но и в специфических ЭПР-экспериментах. Наконец, в качестве перспективы стоит

подчеркнуть, что материал BGO заметно мягче по сравнению с сапфиром и, следовательно, позволяет легко изготавливать вставки сложной формы для достижения оптимального распределения поля в резонаторе и дальнейшего повышения производительности измерений ЭПР. Результаты данного раздела диссертационной работы опубликованы в статье [193].

# **2.2** Станция ЭПР-спектроскопии диапазона 9 ГГц на Новосибирском лазере на свободных электронах

В настоящее время терагерцовый диапазон электромагнитного излучения привлекает большое внимание исследователей, но его многие возможности до сих пор не раскрыты [202]. Основной причиной, сдерживающей активное применение ТГц-излучения в науке и технике, является отсутствие интенсивных ТГц-источников и чувствительных ТГц-детекторов [203]. Среди многообразия разработанных ТГц-источников [204] лишь источники на свободных электронах обеспечивают такие уникальные возможности как перестраиваемость длины волны излучения и высокая мощность [205]. Кроме того, излучение лазеров на свободных электронах характеризуется когерентностью и пикосекундной длительностью получаемых импульсов [206], что делает их крайне востребованными в фундаментальных и прикладных исследованиях. Использование монохроматического мощного излучения лазера на свободных электронах предоставляет уникальные возможности для ЭПР-спектроскопии, например, позволяет достигать 6 нс длительности π/2 импульсов на частоте 240 ГГц [207], а также работать в частотном диапазоне от 1.2 до 75 ТГц в сочетании с импульсными магнитными полями до 70 Тл [208]. Для узких линий ЭПР спектров продемонстрирована высокая когерентность индивидуальных импульсов ТГц излучения ЛСЭ [209], что является необходимым свойством излучения для высокочастотной ЭПР-спектроскопии.

На сегодняшний день в мире существует около 50 центров коллективного пользования на базе лазеров на свободных электронах. Список ЛСЭ, способных генерировать излучение в терагерцовой и инфракрасной области (1 ТГц и выше) [210-218], приведен в таблице 4. На этих установках в основном реализован способ линейного ускорения электронов. Это осложняет получение высокой средней мощности излучения ввиду повышения энергетических потерь и нагрузки высокочастотных генераторов при увеличении среднего тока пучка электронов. Поэтому, большинство источников на основе линейных ускорителей работает на низкой частоте (10-50 Гц) повторения электронных сгустков и, соответственно, генерирует небольшую среднюю мощность излучения. Рекордная мощность излучения – 14 кВт (длина волны – 1.6 мкм / 183 ТГц / 6250 см<sup>-1</sup>), была получена на установке JLab (США), в которой используется схема рекуперации энергии электронного пучка. На Новосибирском ЛСЭ (НЛСЭ) также реализована схема рекуперации энергии. Это позволяет получать мощное излучение в диапазоне частот от ТГц и до среднего ИК-диапазона. В терагерцовой области получаемая средняя мощность является рекордной. НСЛЭ постоянно совершенствуется, непрерывно ведутся работы как по расширению диапазона генерируемого излучения, так и по увеличению мошности.

**Таблица 4.** Фундаментальные параметры лазеров на свободных электронах, генерирующих излучение в терагерцовой и дальней ИК-области. Обозначения в колонке «Тип источника излучения»: CTR – coherence transition radiation – когерентное переходное излучение; CDR – coherence diffraction radiation – когерентное дифракционное излучение; undulator – ондулятор, электроны двигаются по волнообразной траектории; bending magnet – поворотный магнит (синхротронное излучение из поворотного магнита).

Расположен ие	Частота излучен	Тип источника	Энергия импульса	Частота повторения	Средня я	Источник информации
(Название)	ия,v (ТГц)	излучения	, Дж	импульсов, Гц	мощнос ть, Вт	
Стэнфорд/С ША (FACET & LCLS - THz)	0.5 - 5 (FACET) 3 - 30 (LCLS)	CTR	>400 мкДж	10 (30)Гц (FACET) 120 Гц (LCLS)	0.004 0.012 0.048	Appl. Phys. Lett. 99 (2011) 141117.; Rev. Sci. Instr. 84 (2013) 022701.
Гамбург/ Германия (FLASH - THz)	0.1 - 30	СТR, ондулятор, поворотный магнит	>100 мкДж	10 Гц (макроимпул ьс)	0.001	Infr.Phys. Technol. 51(2008) 423; Phys. Rev. Spec. Top.12 (2009) 030705; Nat.Photon. 3 (2011) 162.
Поханг/ Корея (PAL-THz)	0.3 – 3	CTR	>10 мкДж	10 Гц	0.0001	Rev. Sci.Instr. 82 (2011) 013305.
Фраскати/ Италия (SPARC - THz)	0.1 - 5	CTR	>1 мкДж	10 Гц	0.00001	Rev. Sci. Instr. 84 (2013) 022703.
Дрезден/ Германия (TELBE)	0.1 - 3	CTR, CDR, ондулятор	1 мкДж 100 мкДж	< 13 МГц < 500 кГц	13 50	M. Gensch et. al., in 38th IRMMW-THz
Карлсруе/ Германия (FLUTE)	0.1 – 25	поворотный магнит, CTR	>100 мкДж	1-50 Гц (макроимпул ьс)	0.005	Rev. Sci. Instr. 84 (2013) 022705
Ниюпорт Ньюс/ США (Jlab-THz)	0.1 – 5	ондулятор	1 мкДж	4.7МГц – 75 МГц	4.7 75	Proc. of IPAC12, New Orleans, USA (2012) TUPPP086
Тэджон/ Южная Корея (KAERI-THz)	0.1 – 10	ондулятор,	1 мкДж	500 Гц	0.0005	FEL2013, New York, USA, TUPS032, TUPS038
Триест/ Италия (TERAFERMI )	0.3 – 15	CTR	50 мкДж – 1 мДж	10 – 50 Гц	0.05	Rev. Sci. Instr. 84 (2013) 022702
Новосибирск/ Россия (NovoFEL) 1st Stage	1.25-3.3	ондулятор	~40 мкДж	5.6 - 11.2 - 22.4 МГц	300	IEEE Tran.on Ter. Sc. and Tech.,5 (2015) 798
Новосибирск/ Россия (NovoFEL) 2nd Stage	3.74-8.1	ондулятор	<40 мкДж	3.76 - 7.52 МГц	200	Proc. of FEL2009, Liverpool, UK TUOD01
Новосибирск/ Россия (NovoFEL) 3nd Stage	27-37	ондулятор	<10 мкДж	3.76 МГц	30	Proc. of FEL2015, Daejeon, Korea, MOA02

Учитывая, что диапазон генерируемых частот, доступный НЛСЭ, начинается от ~1,2 ТГц и простирается до среднего ИК диапазона (~30 ТГц), была выбрана следующая концепция экспериментальной установки ЭПР на базе ЛСЭ. С помощью разработанной установки ЭПР на базе ЛСЭ не ставится цель детектирования ЭПР сигналов с терагерцовой частотой, но используется ЭПР-спектрометр Х-диапазона (~9 ГГц) для наблюдения за прямым и косвенным влиянием высокоинтенсивного излучения НЛСЭ на исследуемую спиновую систему (такие эксперименты можно назвать "ТГц-накачка – ЭПР-детектирование"). Ниже обсуждается постановка ключевых экспериментов, которые можно реализовать на станции ЭПР, описываются схемы экспериментов стационарной и времяразрешенной ЭПР-спектроскопии Хдиапазона с возбуждением образцов ТГц-излучением НЛСЭ. Кратко представлены конструкция и некоторые параметры ЛСЭ, значимые для предложенных ЭПР-экспериментов, в том числе способ электронной генерации макроимпульсов излучения заданной длительности. Описана оптическая система как самого НЛСЭ, так и ЭПР-станции, в частности, позволяющая заводить НЛСЭ ЭПР-спектрометра. излучение В резонатор Приведены трансмиссионные И поляризационные свойства используемого в экспериментах волновода. Рассмотрены возможные экспериментальные методики, использующие характерный временной профиль излучения НЛСЭ в стационарных и времяразрешенных ЭПР-экспериментах. Показано, что взаимодействие высокоинтенсивного терагерцового излучения с образцом приводит к его резкому нагреву, вызывая появление интенсивных переходных ЭПР сигналов при низких температурах. Измерена тепловая динамика типичных образцов ЭПР и обсуждена возможность использования данных эффектов.

### ЭПР на НЛСЭ: исследуемые спиновые системы, постановка экспериментов

В исследованиях в области молекулярного магнетизма значительное внимание уделяется высокоспиновым системам с большими РНП как перспективным кандидатам на роль элементарных блоков в магнитных устройствах сверхплотного хранения информации [219, 220] и квантовых вычислительных элементов [221, 222]. Как было отмечено ранее, большинство одночастотных ЭПР-спектрометров работают в диапазоне частот 0.5-1 ТГц и магнитных полях до 17 Тл, что накладывает строгие ограничения на величины РНП, достижимые для исследования [115]. В свою очередь, терагерцовая ЭПР-спектроскопия с разверткой по частоте расширяет диапазон доступных частот до нескольких терагерц, обеспечивая точное определение РНП с очень большими энергиями (~100 см<sup>-1</sup> и выше). Точное определение параметров спиновой системы может быть использовано для последующего селективного возбуждения ее спиновых уровней, открывая перспективу, например, изучения времен релаксации возбужденных спиновых уровней И управления намагниченностью

высокоспиновых парамагнитных частиц. Так, ранее для изучения динамики намагниченности мономолекулярного магнита Fe<sub>8</sub> [223] успешно использовалось возбуждение спиновых уровней импульсом микроволнового излучения генератора Ганна (v<sub>mw</sub>~110 ГГц, P<sub>mw</sub>~30 мВт). Однако, если расщепление уровней спиновой системы превышает вышеупомянутые суб-терагерцовые значения, то только источники на базе ЛСЭ могут предоставить требуемую мощность и возможность подстройки частоты, необходимые для таких экспериментов.



Рис. 40. (а) Схематическое изображение энергетических уровней спиновой системы S=3/2 с отрицательным значением аксиального параметра РНП во внешнем магнитном поле. Красными стрелками показаны ЭПР-переходы, которые могут быть индуцированы терагерцовым излучением. (б) Схематическая иллюстрация потенциальной энергии системы с двумя минимумами потенциала Яна-Теллера спиновой триады нитроксил-медь(II)-нитроксил. Иллюстративно показаны структуры основного и метастабильного состояний со схематическим изображением распределения спиновой плотности на ионе меди(II) и нитроксильном радикале. Представлен ожидаемый механизм релаксации, индуцированный через возбуждение колебательного уровня терагерцовым излучением. [224]

Касательно МММ, целью станции ЭПР-спектроскопии Х-диапазона на НЛСЭ является разработка подхода для манипулирования намагниченностью МММ. В настоящее время в качестве объектов исследования для данной задачи рассматриваются одноионные мономолекулярные магниты на основе высокоспинового кобальта(II), как наиболее подходящие модельные системы, демонстрирующие МММ поведение. Схема предлагаемых экспериментов показана на рисунке 40a: резонансная накачка спиновых переходов между крамерсовыми дублетами  $\pm 1/2$  и  $\pm 3/2$  должна привести к изменению заселенности верхних спиновых уровней, что возможно будет обнаружить в X-диапазоне. Ожидается, что подобные изменения будут наиболее выражены для системы со спином 3/2, характеризующейся аксиальным тензором РНП с большим отрицательным параметром D. Спиновая система с указанными параметрами РНП не имеет ЭПР-сигналов в X-диапазоне при гелиевых температурах из-за отсутствия заселенности верхнего  $\pm 1/2$  крамерсова дублета [95], однако, резонансная ТГц накачка переходов  $-3/2 \leftrightarrow -1/2$  или  $3/2 \leftrightarrow 1/2$  потенциально может привести к заселению этого уровня и появлению сигнала ЭПР в X-диапазоне. Применение времяразрешенной ЭПР-спектроскопии позволяет изучать ТГц-индуцированную спиновую динамику на масштабе десятков наносекунд. Кроме того, для данных исследований также пригодны и высокоспиновые системы с положительным параметром D: накачка  $-1/2 \leftrightarrow -3/2$  и  $1/2 \leftrightarrow 3/2$  терагерцовых переходов потенциально может приводить к уменьшению заселенности основного состояния  $\pm 1/2$ , проявляясь в ЭПР-экспериментах как уменьшение сигнала ЭПР данного дублета.

Манипулирование намагниченностью MMM подразумевает возможность селективного возбуждения спиновых переходов с целью переноса населенностей с одного уровня на другой. Селективное возбуждение спиновых переходов с противоположной проекцией спина обеспечивается использованием циркулярно-поляризованного излучения [225], что было подтверждено экспериментально на примере полиядерных мономолекулярных магнитов [226, 227].

В случае спиновых уровней мономолекулярного магнита на основе высокоспинового иона кобальта(II) было показано, что правополяризованное излучение (ППИ) будет вызывать переходы между спиновыми уровнями  $-3/2 \leftrightarrow -1/2$  и  $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ , тогда как левополяризованное излучение будет вызывать переходы между уровнями 1/2 ↔ 3/2 (рисунок 41а) [228]. Для управляемого переноса заселенности с уровня -3/2 на уровень 3/2 требуется три источника разной частоты: один источник СВЧ-излучения и два источника ТГц-излучения, близкие по энергии квантов. Генерируя последовательно во времени π-импульсы, данные источники будут последовательно переносить заселенности по уровням  $-3/2 \rightarrow -1/2 \rightarrow 1/2 \rightarrow 3/2$ . Однако, в настоящий момент такая постановка эксперимента не реализуема на практике. По этой причине была рассмотрена возможность использования для манипулирования намагниченностью только одного источника ТГц-излучения. Схематически такой эксперимент представлен на рисунке 416. Использование мощного ТГц-излучения должно позволить создать ненулевую заселенность возбужденного спинового уровня -1/2, релаксация из которого в том числе будет проходить через состояния 1/2 и 3/2. Данные релаксационные процессы будут способствовать созданию неравновесной заселенность основного состояния, что как раз и является следствием манипулирования намагниченностью. Описанная в данном абзаце модель переноса

заселенностей спиновой системы S=3/2 терагерцовым и CBЧ-излучением подробно рассмотрена теоретически, в том числе с учетом ромбичности тензора g и PHП, в работе [228].



Рис. 41. (а) Схематическое изображение возбуждаемых циркулярно-поляризованным излучением переходов в мономолекулярном магните на основе высокоспинового иона кобальта(II), описываемом эффективным спиновым гамильтонианом S=3/2. Горизонтальные линии обозначают энергетические уровни спиновой системы S=3/2 в присутствии магнитного поля. Черный и синий цвета используются для отрицательных и положительных значений M<sub>s</sub>, соответственно. Прямые стрелки показывают путь переноса населенности: черные и синие - для переходов между крамерсовыми дублетами, красная - для перехода внутри возбужденного крамерсова дублета. Направление циркулярной поляризации обозначено ИЗОГНУТЫМИ стрелками, где ППИ – это правополяризованное излучение, а ЛПИ левополяризованное излучение (соответствует вращению магнитного поля, если смотреть с направления +Z). (б) Схематическое изображение процесса переключения между состояниями МММ с помощью правостороннего циркулярно-поляризованного ТГц-излучения. Показаны энергетические уровни модельной системы в приложенном магнитном поле. Черные и синие горизонтальные линии представляют уровни с отрицательным и положительным M<sub>S</sub>, соответственно. Черные кружки отражают относительную заселенность энергетических уровней. Черная стрелка обозначает спиновые переходы, индуцированные правосторонним циркулярнополяризованным ТГц-излучением (ППИ ТГц-накачка). Зеленые стрелки показывают спиновые переходы, индуцированные релаксационными процессами и приводящие к переключению MMM. [228]

Другая задача станции ЭПР-спектроскопии Х-диапазона на НЛСЭ также связана с молекулярным магнетизмом, но в данном случае касается парамагнитных соединений, проявляющих магнитоструктурную бистабильность. Пожалуй, наиболее яркими представителями таких комплексов являются спин-кроссоверные соединения на основе железа [229]. Среди прочих можно выделить комплексы меди(II) со стабильными нитроксильными радикалами, которые активно изучаются в МТЦ СО РАН с помощью ЭПР-спектроскопии [164, 170]. При гелиевых температурах данные комплексы могут находиться как в основном, так и в метастабильном магнитоструктурном состоянии (рисунок 406). Для некоторых комплексов время жизни данного метастабильного состояния превышает несколько суток при 5 К [230], но резко уменьшается при нагреве образца до 15-20 К за счет относительно малого энергетического барьера активации ( $E_A \sim 10-20$  K) [172]. С учетом величины барьера активации  $E_A$ , процесс релаксации из метастабильного состояния в основное может быть индуцирован квантом сравнительно небольшой энергии (по сравнению с видимым светом) через возбуждение колебательных уровней [231] (данный механизм изображен на рисунке 406) либо через низкоэнергетические d-d переходы иона меди(II) [232]. В обоих случаях мощное и перестраиваемое по длине волны излучение ЛСЭ оптимально подходит для таких экспериментов.

Конечно, приведенные выше задачи не охватывают всех возможностей будущего применения установки ЭПР-спектроскопии на НЛСЭ. Однако при планировании любых экспериментов должны в первую очередь тщательно учитываться сопутствующие тепловые эффекты, являющиеся неизбежным следствием воздействия мощного ТГц-излучения на образец. Понимание подобных тепловых эффектов имеет важное значение для последующей интерпретации полученных спектров, и поэтому данные эффекты будут подробно рассмотрены в текущем разделе диссертационной работы. Следует отметить, что образцы, отобранные для тестирования тепловых эффектов, напрямую связаны с основными задачами станции ЭПР на ЛСЭ – это высокоспиновый комплекс кобальта(II) и бистабильный цепочечно-полимерный комплекс иона меди(II) с нитроксильным радикалом. Таким образом, описанные ниже тестовые исследования по температурному влиянию терагерцового излучения на образец создают необходимую базу для дальнейшей реализации целевых экспериментов, приведенных на рисунке 40.

## Описание ЭПР-спектрометра Х-диапазона, установленного на НЛСЭ

ЭПР-спектрометр Х-диапазона (~9 ГГц) на Новосибирском ЛСЭ построен на базе модифицированного коммерческого микроволнового моста Х-диапазона ER 046MRPTW (Bruker, Германия). Микроволновая импульсная схема, аналогичная описанной в работе [198], внедрена в оригинальный мост ER 046MRPTW. Данная схема использовалась для определения верхней (~1.1 МГц) и нижней (~1.1 Гц) рабочей частоты усилителя детектирующего CBЧдиода, определяющих диапазон частот, доступный во времяразрешенном режиме. В ЭПР экспериментах, выполненных с использованием излучения НЛСЭ, импульсная цепь не

94

использовалась. Частота микроволнового излучения контролируется частотомером Agilent 53131А-124 (Agilent, США). ЭПР-спектрометр оснащен системой контроля температуры Oxford Instruments на основе криостата ER-4118CF и температурного контроллера ITC503 (Oxford Instruments, Великобритания), что позволяет выполнять ЭПР эксперименты в диапазоне температур 4-300 К. В экспериментах использовался модифицированный резонатор ER 4118Х-MD5 (Bruker, Германия), где диэлектрическая сапфировая вставка была заменена на вставку из германата висмута (BGO) (внутренний диаметр 4 мм) для улучшения качества базовой линии в стационарных экспериментах [193]. Электромагнит на основе пермаллоя с внутренним сопротивлением 3 Ома используется для создания магнитного поля на образце напряженностью до 0.9 Тл. Для управления магнитным полем используется источник питания SPS 40A-160V (ELIP, Россия) и контроллер магнитного поля на эффекте Холла BH-15 (Bruker, Германия). Фазочувствительное детектирование сигнала ЭПР в стационарном режиме осуществлялось с помощью синхронного детектора SR830 (Stanford Research Systems, США). Усилитель Г3-112/1 (Россия) был использован для того, чтобы усилить сигнал модуляции магнитного поля, генерируемый SR830 и поступающий на модуляционные катушки ЭПР-резонатора. Максимально доступная амплитуда модуляции составляет 4 Гс, однако для описанных ниже экспериментов использовалась амплитуда модуляции 2 Гс. Детектирование сигналов ЭПР может выполняться на частоте повторения единичных ТГц импульсов ЛСЭ (3.7-7.5 МГц) с помощью 200 МГц синхронного фазового детектора SR844 (Stanford Research Systems, США). Запись времязависимых сигналов во времяразрешенном режиме осуществлялась с помощью осциллографа LeCroy 9350AM (Teledyne Technologies, США). Для управления спектрометром использовалась программа fsc2, работающая под операционной системой GNU/Linux (вебстраница: www.fsc2.org). Фотография спектрометра ЭПР на НЛСЭ (по состоянию на 2018 год) приведена на рисунке 42.



**Рис. 42.** Фотография станции ЭПР-спектроскопии на НСЛЭ (по состоянию на 2018 год). На рисунке подписан механический модулятор терагерцового излучения НЛСЭ на входе в мультимодальный ТГц-волновод ЭПР-резонатора (в 2020 году заменен электронным модулятором), электромагнит, канал ТГц-излучения и дьюар с жидким гелием. [224]

# Источник излучения НЛСЭ

Комплекс Новосибирского лазера на свободных электронах (НЛСЭ) состоит из трех ЛСЭ. Основные блоки НСЛЭ и их пространственное расположение показаны на рисунке 43 и подробно описаны в работе [233].



**Рис. 43.** Визуализация основных блоков НЛСЭ и их пространственное расположение. [233]

Упрощенная схема НЛСЭ показана на рисунке 44. Все ЛСЭ используют электронный пучок одного и того же ускорителя электронов - многооборотного линейного ускорителя, работающего по схеме рекуперации энергии. Начиная с низкоэнергетического инжектора электронов, электроны проходят от одного до четырех раз (в зависимости от используемого ЛСЭ) через ускоряющую высокочастотную структуру. После этого они теряют часть своей энергии (~10<sup>-3</sup>) в системе генерации ЛСЭ (ондулятор и оптический резонатор). Затем электронный пучок замедляется в той же высокочастотной структуре, проходя ее в противофазе ускорению, после чего низкоэнергетические электроны поглощаются в ловушке электронов.



**Рис. 44.** Схематическое изображение конструкции НЛСЭ, состоящего из трех ЛСЭ и многопроходной линейной ускорительной структуры. На рисунке изображены инжектор, линейный ускоритель, поворотные магниты, ондуляторы, зеркала и ловушка. [224]

Излучение всех трех ЛСЭ выходит через отверстия в зеркалах оптических резонаторов, затем проходит через CVD-алмазные окна (CVD – chemical vapor deposition), объединитель пучков и, наконец, передается через линию, наполненную сухим азотом, на пользовательские станции (рисунок 45) [234, 235].

Первый ЛСЭ бы введен в строй в 2003 году [236]. Он обеспечивает узкополосное (менее 1 %) терагерцовое излучение в диапазоне 90-240 мкм (таблица 5) со средней мощностью до 0.5 кВт и пиковой мощностью до 1 МВт (~100 пс импульсы при частоте 5.6 МГц). Второй ЛСЭ, введенный в эксплуатацию в 2009 году [237], работает в дальней инфракрасной области (35-90 мкм). Третий ЛСЭ был введен в эксплуатацию в 2015 году [237]. Ожидаемый спектральный диапазон составляет 5-15 мкм (средний инфракрасный диапазон). В настоящий момент уже достигнута средняя мощность излучения 50 Вт для диапазона длин волн 8.5-9.6 мкм.



Рис. 45. Общий вид и пространственное расположение канала излучения НЛСЭ. Цифрами I, II и III схематично показаны ЛСЭ терагерцового, дальнего и среднего инфракрасного диапазонов; выходные линии этих ЛСЭ показаны оранжевым (терагерцовый ЛСЭ), зеленым (ЛСЭ дальней инфракрасной области) и синим (ЛСЭ средней инфракрасной области) цветом. На изгибах и пересечениях этих линий расположены зеркала разного типа (Т тороидальные, S – сферические, P – параболические, остальные – плоские). ЛСЭ расположены в подземном ускорительном зале (underground); конечные выводы 1-7, 15 и 16 находятся на первом этаже здания (1st); остальные конечные выводы находятся на втором этаже здания (2nd). Нумерация пользовательских станций: 1 – станция решеточного монохроматорного спектрометра излучения НЛСЭ, 2 - станция электронного парамагнитного резонанса, 3 биологическая станция, 4 - метрологическая станция излучения НЛСЭ, 5 - станция газовой спектроскопии, 6 – станция терагерцового лазерного разряда, 7 – станция Фурье–ИК, 8-11 – станции фотохимического и медицинского применения, а также лазерной абляции, 12 - станция СКВИД-магнитометрии (в разработке), 13 – станция дифракционной оптики и плазмоники, 14 – станция спектроскопии накачки-зондирования. Линия передачи излучения для станций 15-27 в настоящее время находится в разработке. На вставке в правом углу показано внутреннее устройство системы, которая передает излучение от общего канала к конечным станциям (путем введения в канал отражательного зеркала). [235]

**Таблица 5.** Параметры электронного пучка и получаемого ТГц-излучения НЛСЭ. Краткое описание приведенных параметров: 1 – энергия электронного пучка на входе в ондулятор; 2 – ток электронного пучка; 3 – время между электронными импульсами (и ТГц-импульсами); 4 – длительность единичного импульса ТГц-излучения; 5 – FWHM диаметр излучения ЛСЭ на выходе ТГц-линии на станции ЭПР-спектроскопии; 6 – максимальная средняя мощность излучения.

Номер ЛСЭ	ЛСЭ 1	ЛСЭ 2	ЛСЭЗ	ЛСЭ 3	
			расчетная	полученная	
Энергия	12	22	46	42	
электронов <sup>1</sup> , МэВ					
Ток пучка <sup>2</sup> , мА	30	10	50	3	
Время повторения импульсов <sup>3</sup> , нс	180	133	267	267	
Минимальная	70-100	20-50	10-20	10-20	
длительность					
импульса <sup>4</sup> , пс					
Ширина линии	0.2-1	0.2-1	0.1-1	0.1-1	
излучения					
(FWHM), %					
Длина волны, мкм	90-240	35-90	5-15	8.5-9.6	
Волновое число,	110-40	285-	2000-670	1170-1040	
CM		110			
5					
Диаметр пучка <sup>°</sup> , мм	35-50	15-25	5-18	8	
Мошность ТГи	0.5	0.5	5	0.05	
излучения <sup>6</sup> , кВт			-		

НЛСЭ способен вырабатывать пиковую мощность до 1 МВт в терагерцовом диапазоне, и благодаря системе рекуперации является самым мощным источником когерентного ТГцизлучения в мире. Излучение НЛСЭ состоит из непрерывной последовательности импульсов длительностью ~ 10-100 пс с периодом повторения от 133 до 267 нс (в зависимости от используемого ЛСЭ, таблица 5). Экспериментально измеренный временной профиль интенсивности излучения ЛСЭ 1 (терагерцовый диапазон) представлен на рисунке 46 [231].



**Рис. 46.** Характерные форма и частота повторения ТГц-импульсов ЛСЭ 1 (терагерцовый диапазон). Длительность импульса составляет ~ 100 пс. [231]

Длина волны излучения может быть точно настроена в указанных выше диапазонах с относительной шириной линии спектра излучения ~0.2-1 %. Лазерное излучение линейно поляризовано и пространственно когерентно. Пространственный профиль интенсивности лазерного луча имеет гауссову форму (рисунок 47) [235].



Рис. 47. (А) Контурная диаграмма распределения интенсивности излучения терагерцового ЛСЭ с длиной волны 130 мкм (~ 77 см<sup>-1</sup>) на метрологической станции №4 (рисунок 45), z=27.3 м. (В) Трехмерное изображение того же распределения интенсивности излучения. (С) То же, что и А для станций 8-11, z=50 м. (D) То же, что и В для станций 8-11. Терагерцовое излучение визуализировалось с помощью тепловизионного экрана. [235]

Терагерцовый мультимодальный волновод ЭПР-резонатора и оптическая схема установки

Оптические элементы, используемые в криостате ЭПР-резонатора (кварцевые окна) и непосредственно самом ЭПР-резонаторе (сапфировая или BGO диэлектрическая вставка), непрозрачны в определенных частях диапазонов дальнего- и среднего-ИК. Поэтому, самый универсальный и эффективный путь облучения образца в ЭПР-резонаторе заключается в использовании держателя образца, который также играет роль полого волновода для терагерцового излучения. Так, вместо стандартного держателя образца (стержень длиной ~ 60 см и диаметром 8 мм) использовалась кварцевая трубка того же наружного диаметра и той же длины. Внутренний диаметр трубки составлял 6 мм. Размер входного отверстия диэлектрического ЭПР-резонатора ограничен внутренним диаметром соответствующей диэлектрической вставки: 5 мм для стандартной сапфировой вставки и 4 мм для используемой BGO вставки. Чтобы соответствовать этому размеру, кварцевая трубка терагерцового волновода имеет сужение до 3-4 мм или менее (по наружному диаметру) на одном из ее концов. Реакция серебряного зеркала использовалась для нанесения на внутреннюю поверхность трубки проводящей серебряной пленки, отражающей излучение НЛСЭ. Единственной частью внутренней поверхности трубки, которая не имела серебряного покрытия, является суженный конец трубки, помещенный в резонатор ЭПР (рисунок 48). Волновод был охарактеризован через параметры пропускания и сохранения поляризации при двух волновых числах (таблица 6).

**Таблица 6.** Коэффициенты пропускания излучения и сохранения поляризации терагерцового волновода, используемого в ЭПР-спектрометре, измеренные на волновых числах 52 см<sup>-1</sup> и 77 см<sup>-1</sup>.

Волновое число, см <sup>-1</sup>	77	52
Пропускание, (P <sub>in</sub> /P <sub>out</sub> )	0.11	0.21
Сохранение поляризации, (P <sub>max</sub> -P <sub>min</sub> )/P <sub>max</sub>	0.44	0.34

Относительно низкий коэффициент пропускания используемого волновода обусловлен главным образом потерями на преобразование гауссова пучка в основные моды волновода и отражением излучения на суженном конце волновода. Коэффициент сохранения поляризации волновода достаточно высок, что позволяет проводить поляризационно-чувствительные эксперименты.



**Рис. 48.** (а) Схематичное изображение держателя образца, совмещенного с ТГцволноводом. Косыми чертами показана внутренняя поверхность держателя, покрытая серебром. (б) Оптическая система, базирующаяся на двух внеосевых параболических зеркалах. Цветом выделены: оптический путь терагерцового излучения (красный), параболические зеркала (оранжевый), зонд терагерцового излучения (зеленый) и измеритель мощности терагерцового излучения (циан). (в) Схема облучения в процессе эксперимента. Показан только криостат ЭПРспектрометра. 1 – держатель образца, 2 – ЭПР-датчик (ЭПР-резонатор), 3 –ЭПР-криостат, 4 – образец внутри ЭПР-резонатора, 5 – оптическое окно криостата. [224]

Размер ТГц пучка, выходящего из заполненной азотом терагерцовой линии ЛСЭ (таблица 5) был уменьшен до размера сечения ТГц-волновода с помощью фокусировки оптической системой (рисунок 486) на основе двух внеосевых параболических зеркал. Зеркала уменьшают сечение ТГц-пучка до 15 раз. Оптическая система оборудована механическим затвором (медной шторкой) и диафрагмами для ослабления излучения; в системе также присутствует датчик мощности и механизм для юстировки соосности пучка с терагерцовым мультимодальным волноводом ЭПР-резонатора. На оптическом пути между оптической системой и входом в волновод могут быть установлены различные устройства модулирующие пучок (см. описание ниже). Образец помещается в нижнюю часть держателя образца (ТГцволновода), который закрыт снизу полиэтиленовой пленкой, прозрачной для терагерцового излучения (рисунок 48а). Затем волновод с образцом вставляется в ЭПР-резонатор (рисунок 48в). Мощность излучения измеряется на выходе ТГц-зонда датчиком мощности Gentec-EO UP19K-15S-VR (Канада), предварительно откалиброванным для терагерцового диапазона.

# Системы модуляции мощности терагерцового излучения, используемые на станции ЭПР-спектроскопии НЛСЭ

В соответствии с таблицей 5, средняя мощность терагерцового излучения НЛСЭ достигает нескольких сотен ватт. Учитывая микроскопические размеры образцов,

103

используемых в ЭПР-экспериментах (единичные монокристаллы миллиметровых размеров, таблетированные образцы диаметром 1.5-4 мм), ясно, что использование излучения НЛСЭ в непрерывном режиме не представляется возможным. Действительно, приложение на несколько секунд полной мощности НЛСЭ к образцу, находящемуся в датчике ЭПР-спектрометра при гелиевых температурах, приводит к его разогреву до температуры 300-400 К, что подтверждается фактом термического разложения образца. Кроме того, разработанные мультимодальные волноводы на основе посеребренных кварцевых трубок, также не в состоянии передавать непрерывное терагерцовое излучение такого уровня мощности ввиду разрушения серебряного покрытия волновода.

Уменьшить среднюю мощность излучения НЛСЭ можно двумя способами: (1) посредством уменьшения мощности индивидуальных ТГц-импульсов излучения (изображены на рисунке 46) с сохранением непрерывного характера повторения данных импульсов, и (2) с помощью амплитудной периодической модуляции излучения, например, посредством пропускания излучения через вращающийся диск с отверстием (обтюратор).

В первом случае управление средней мощностью может частично производиться путем регулирования тока в электронном пучке ускорителя, а также, например, посредством ослабления пучка с помощью поляризационных ослабителей [238]. Возможные эксперименты, выполняемые с ослабленным терагерцовым излучением, рассмотрены в следующем разделе. Данный тип экспериментов был реализован в работе [231] и частично в работе [224].

Во втором случае пиковая мощность терагерцового излучения сохраняется, тогда как средняя может быть уменьшена до требуемого уровня, например, посредством электронноуправляемой механической шторки или с помощью обтюратора (рисунок 49).

Электронно-управляемая механическая шторка (рисунок 49а) позволяет облучать исследуемый образец ТГц-излучением заданное время. Преимуществом использования механической шторки по сравнению с рассмотренным ниже обтюратором является то, что открытие и закрытие оптического канала могут быть выполнены по любому алгоритму, в соответствии с программой эксперимента. Недостатком механической шторки является ее инерционность, что накладывает ограничения на скорость открытия/закрытия оптического канала и минимальное время облучения образца. Применение электронно-управляемой механической шторки целесообразно в экспериментах, где образец необходимо облучать на временах сотен миллисекунд (200-300 мс) и более.



Рис. 49. Трехмерное изображение оптической схемы заведения терацерцового излучения ТГц-волновод ЭПР-спектрометра с использованием мультимодальный различных В механических устройств модулирования терагерцовой мощности НЛСЭ, расположенных непосредственно перед входным отверстием мультимодального волновода ЭПР-спектрометра. (а) Схема с использованием электронно-управляемой механической шторки. (б) Схема с использованием механического обтюратора. На рисунке обозначены: 1 – фрагмент столешницы ЭПР-спектрометра, 2 – мультимодальный терагерцовый волновод, используемый для заведения ТГц-излучения в резонатор ЭПР-спектрометра, 3 – механическая шторка, позволяющая открывать/закрывать оптический путь между фокусирующим параболическим зеркалом и терагерцовым волноводом, 4 – оптическая фокусирующая система, базирующаяся на двух внеосевых параболических зеркалах, 5 – механический обтюратор, позволяющий ослаблять на два порядка среднюю мощность ТГц-излучения. [224]

Механический обтюратор (рисунок 496) посредством вращения сектора позволяет выполнять периодическое облучение образца терагерцовым излучением. Если диск обтюратора имеет одну щель для ТГц-излучения, то частота повторения терагерцовых макроимпульсов будет равна частоте вращения диска, а скважность терагерцового излучения будет соответствовать отношению периметра вращающегося диска к ширине щели. В случае представленного на рисунке 49а механического обтюратора скважность составляла ~200 (коэффициент заполнения ~0.5 %), т.е. средняя ТГц-мощность, подаваемая на образец с использованием обтюратора, составляла около 0.5 % от мощности, генерируемой НЛСЭ. Длительность облучающего макроимпульса определяется шириной оптической щели и частотой вращения диска обтюратора. Для изготовленной модели обтюратора, длительность ТГц-макроимпульса составляла порядка 800-400 мкс для частот вращения диска (частот повторения ТГц-макроимпульсов) порядка 10-20 Гц.

### Типы предлагаемых экспериментов

Станция ЭПР-спектроскопии Х-диапазона, установленная на НЛСЭ предоставляет уникальные возможности для селективного возбуждения спиновых, колебательных или низколежащих электронных уровней исследуемой системы; в процессе экспериментов реакция системы на ТГц-возбуждение может быть зарегистрирована с помощью ЭПР-спектрометра диапазона 9 ГГц в стационарном и времяразрешенном режимах. Далее рассмотрены экспериментальные подходы, потенциально достижимые с использованием этой установки.

Учитывая квазистационарный характер излучения ЛСЭ, можно предложить пять типов экспериментов (i-v) с использованием режимов стационарного и ВР ЭПР, в то время как экспериментально в тестовых экспериментах продемонстрированы последние три:

i. Как упоминалось выше, ТГц-излучение НЛСЭ состоит из непрерывной последовательности ТГц-импульсов. Длительность отдельных импульсов и интервал между ними варьируется от 10 до 100 пс и от 133 до 267 нс, соответственно, в зависимости от используемого ЛСЭ (таблица 5). Для процессов с быстрой релаксацией импульсная структура излучения (рисунок 50а) вызывает модулированный отклик исследуемой системы, а частота следования импульсов ТГц может быть использована для детектирования модулированного сигнала.

іі. Кинетики, индуцированные единичным ТГц импульсом, можно также регистрировать в экспериментах ВР ЭПР с высокой частотой повторения. Такой тип эксперимента также требует быстрых времен релаксации, чтобы спиновая система полностью возвращалась к исходному состоянию за промежуток времени между ТГц импульсами. Помимо этого в данном подходе должны быть использованы критически связанные ЭПР резонаторы с низкой добротностью Q. Как следствие, такие эксперименты с синхронным фазовым детектированием и времяразрешенные эксперименты вряд ли будут возможны без модификации ЭПР-резонатора и могут быть применены только к некоторым ограниченным классам объектов.

iii. Свойства образца могут быть (не)обратимо изменены при непрерывном воздействии ТГц-излучения (рисунок 50б). Такое влияние может быть изучено с помощью ЭПР-спектроскопии путем сравнения стационарных спектров ЭПР, измеренных при включенном и выключенном излучении ТГц (показано в разделе «Стационарные ЭПР спектры соединения NBu<sub>4</sub>[CoPiv<sub>3</sub>] под постоянным ТГц-излучением»).



**Рис. 50.** Временной профиль терагерцового излучения, предложенный в ЭПРэкспериментах на НЛСЭ. (а) Индивидуальные ТГц-импульсы для изучения быстрорелаксирующих процессов; (б) квазистационарное ТГц-излучения для стационарной ЭПР-спектроскопии с синхронной фазовой детекцией на частоте повторения индивидуальных ТГц-импульсов; (в) квазистационарное излучение с модуляцией мощности для синхронной фазовой детекции на частоте модуляции; (г) макроимпульс терагерцового излучения для ВР ЭПР экспериментов. [224]

iv. Чтобы сделать изменения, индуцированные ТГц-излучением более очевидными, можно использовать модуляцию мощности ТГц-излучения (рисунок 50в). Это можно сделать во время записи стационарного спектра ЭПР (показанного в разделе «Стационарные ЭПР спектры соединения NBu<sub>4</sub>[CoPiv<sub>3</sub>] под постоянным ТГц-излучением»), либо путем применения синхронной фазовой детекции на частоте модуляции ТГц-излучения.

v. Использование оптического обтюратора с малым коэффициентом заполнения (использовался механический оптический обтюратор с коэффициентом заполнения 0.5 %) позволяет формировать короткие (800-400 мкс) импульсные пакеты (макроипульсы) с частотой повторения 10-20 Гц (рисунок 50г). Оптический обтюратор также значительно снижает среднюю мощность, подаваемую на образец, и тем самым предотвращает его перегрев. Процессы, индуцированные такими макроимпульсами ТГц, могут быть изучены методом времяразрешенного ЭПР.

107

### Выбор и приготовление образцов

При изучении ТГц-индуцированных температурных эффектов в качестве тестовых образцов были использованы два комплекса: NBu<sub>4</sub>[CoPiv<sub>3</sub>] (рисунок 51а) на основе иона кобальта(II) (где NBu<sub>4</sub> - ион тетрабутиламмония, а piv – пивалат анион) и цепочечно-полимерный Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> (рисунок 51б) на основе меди(II) (где hfac – гексафторацетилацетонат, L<sup>Pr</sup> – пиразолил-замещенный нитронил нитроксильный радикал). Синтез и структура NBu<sub>4</sub>[CoPiv<sub>3</sub>] ранее были описаны в работе [239].



**Рис. 51.** Химическая структура комплексов, использованных в тестовых экспериментах: (a) NBu<sub>4</sub>[CoPiv<sub>3</sub>] и (б) Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup>. Цветовой код: Co(II) ион - темно-синий, О - красный, N - светло-голубой, С - серый, Cu(II) ион - оранжевый. NBu<sub>4</sub>, Н атомы и CF<sub>3</sub> группы на рисунке не представлены. [224]

Геометрия координационной сферы центрального иона Co(II) (S=3/2) в NBu<sub>4</sub>[CoPiv<sub>3</sub>] близка к тригональной призме (рисунок 51а), что может обуславливать его поведение как мономолекулярного магнита с высоким барьером релаксации Орбаха [94, 98]. Хотя магнитные релаксационные свойства NBu<sub>4</sub>[CoPiv<sub>3</sub>] еще не изучены, этот комплекс был использован в качестве тестовой системы исходя из схожести параметров спектров ЭПР и дальнего ИКдиапазона с другими мономолекулярными магнитами на основе Co(II). В описании следующих экспериментов предполагается, что мощное ТГц-излучение возбуждает колебательные моды NBu<sub>4</sub>[CoPiv<sub>3</sub>], но не переходы между его спиновыми уровнями. Для приготовления тестового образца были мелко измельчены 11 мг NBu<sub>4</sub>[CoPiv<sub>3</sub>], затем смешаны с 60 мг порошкообразного
полиэтилена и спрессованы в таблетку диаметром 13 мм. Здесь и далее в аналогичных экспериментах для приготовления таблетированных образцов был использован мелкодисперсный полиэтиленовый порошок, обеспечивающий высокую прозрачность полиэтиленовой матрицы в дальнем ИК и терагерцовом диапазонах [240]. Были измерены спектры дальнего ИК-диапазона получившейся таблетки (рисунок 52), которые затем использовались для выбора длины волны ТГц-излучения. Кусочек таблетки помещался в ТГц-волновод для проведения ЭПР-экспериментов.



**Рис. 52.** Спектры дальнего ИК-диапазона комплекса NBu<sub>4</sub>[CoPiv<sub>3</sub>], измеренные при температуре 80 К и 20 К. Показано волновое число используемого терагерцового излучения в ЭПР-экспериментах на НЛСЭ. [224]

Структурные, магнитные [10], ЭПР [164] и оптические (включая дальний и средний ИКдиапазоны) [232, 241] свойства соединения Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> (рисунок 516) были изучены ранее. В отличие от образца NBu<sub>4</sub>[CoPiv<sub>3</sub>], времена спиновой релаксации Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> в меньшей степени зависят от температуры, а сигналы ЭПР регистрируются в широком диапазоне температур (вплоть до комнатной), что характерно для большинства комплексов меди(II). В экспериментах использовался монокристалл соединения Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> с размерами ~0.2x0.2x0.5 мм<sup>3</sup>.

Оба тестовых соединения относятся к магнитно-концентрированным системам с отсутствующим сигналом спинового эха даже при низких (5 K) температурах. Хотя время спинрешеточной (T<sub>1</sub>) релаксации в этих системах неизвестно, предполагалось, что оно достаточно мало, так что населенности спиновых уровней следуют за изменением температуры образца на субмиллисекундной шкале времени. Образец NBu<sub>4</sub>[CoPiv<sub>3</sub>] облучали терагерцовым излучением длиной волны  $\lambda \approx 116$  мкм (соответствует волновому числу k≈86 см<sup>-1</sup>), где его абсорбция составляет менее 0.4 (рисунок 52), подразумевая практически однородное облучение всего объема образца. Из-за малого размера монокристалла Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup>, коэффициент поглощения кристаллом используемого в экспериментах с Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> терагерцового излучения с длиной волны  $\lambda \approx 131$  мкм (k≈76 см<sup>-1</sup>) неизвестен. Однако образец Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> также предполагается полупрозрачным, поскольку дальний ИК-спектр Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> не имеет интенсивных полос поглощения в используемом спектральном диапазоне [241]. Во всех проведенных экспериментах давление охлаждающего газа (гелий) в криостате ЭПР было равно атмосферному.

### Температурная динамика образцов ЭПР

Описанная в работе экспериментальная установка позволяет проводить эксперименты с временным разрешением при возбуждении ТГц-излучением и детекцией ЭПР в Х-диапазоне, выявляя таким образом влияние (прямое или косвенное) мощного ТГц-излучения на спиновую систему. Независимо от типа дипольных переходов (магнитных или электрических), вызванных ТГц-излучением, взаимодействие мощного ТГц-излучения с образцом приводит к (по крайней мере) частичному поглощению излучения, что вызывает нагрев образца. Поэтому контроль температуры образца в таких экспериментах имеет большое значение для последующей интерпретации данных: как будет показано далее, нагрев образца приводит к интенсивным сигналам ЭПР, изменяющимся на нано(микро)секундной шкале (переходные сигналы ЭПР). Примененный в работе [224] метод времяразрешенной ЭПР-спектроскопии с импульсным нагревом позволил детально изучить температурную динамику типичных ЭПР-образцов, что важно для последующих экспериментов с ЛСЭ, из-за необходимости разделять эффекты нагрева/охлаждения и неравновесную спиновую динамику, индуцированную накачкой ТГцизлучением спиновой системы.

Мощность непрерывного ТГц-излучения, необходимая для наблюдения ЭПР с импульсным нагревом, сильно зависит от ряда свойств образца и условий эксперимента. К ним относятся степень поглощения исследуемого образца в ТГц-диапазоне, размер/форма образца, расположение образца на донышке ТГц-волновода (эффективность облучения), температура эксперимента, потери излучения в ТГц-волноводе, соосность ТГц-волновода с пучком и др. В описанных ниже экспериментах мощность квазистационарного ТГц-излучения не превышала нескольких ватт и уменьшалась/модулировалась в соответствии с экспериментальными требованиями. Сигналы ЭПР с импульсным нагревом могут наблюдаться на суб-ваттном уровне мощности терагерцового излучения.

Стационарные ЭПР-спектры соединения NBu<sub>4</sub>[CoPiv<sub>3</sub>] под постоянным ТГц-излучением

Рисунок 53а показывает температурную зависимость спектра ЭПР соединения NBu<sub>4</sub>[CoPiv<sub>3</sub>]. Добротность используемого ЭПР-резонатора практически постоянна при температурах <40 К [193], поэтому наблюдаемые спектральные изменения отражают изменения свойств образца (его температуру, время релаксации и др.), а не измерительной системы. Сигнал ЭПР практически исчезает при 30 К, и дальнейшее повышение температуры не приводит к значительным спектральным изменениям. Облучение образца ТГц-излучением приводит к значительному снижению интенсивности сигнала и уширению линий ЭПР (рисунок 536, красная линия). Наблюдаемые изменения полностью обратимы: при выключении ТГц излучения стационарный ЭПР спектр NBu<sub>4</sub>[CoPiv<sub>3</sub>] совпадает с исходным спектром. Открывание/закрывание шторки ТГц-излучения при записывании стационарного ЭПР спектра приводит к быстрому (на временной шкале стационарного ЭПР) переключению спектра образца между этими двумя пределами (рисунок 536, синий). Данный эффект приписывается нагреву образца излучением ТГц, потому что: (а) стационарный спектр ЭПР при 30 К (ТГцизлучение выключено) подобен стационарному ЭПР-спектру при 5 К под ТГц-излучением; (б) вызванные ТГц-излучением спектральные изменения полностью обратимы; (в) ТГц кванты обладают низкой энергией (фотоиндуцированные процессы маловероятны); (г) наблюдаемый эффект воспроизводим с использованием других ТГц-частот. Из сравнения рисунка 53а и рисунка 536 следует, что в описанном эксперименте ТГц-излучение нагревает образец ЭПР с 5 К до более 30 К. Быстрота наблюдаемых изменений при включении/выключении ТГцизлучения указывает на то, что: (i) ТГц-излучением нагревается только образец, а не ЭПРрезонатор или криостат, и (ii) ЭПР с временным разрешением может быть применен для более детального изучения этих процессов.



Рис. 53. (а) Температурная зависимость стационарного ЭПР-спектра комплекса NBu<sub>4</sub>[CoPiv<sub>3</sub>]. (б) Стационарный ЭПР-спектр комплекса NBu<sub>4</sub>[CoPiv<sub>3</sub>], измеренный при 5 К без (черный) и с (красный) ТГц-излучением. Голубой спектр был записан при циклическом включении/выключении ТГц-излучения с частотой ~0.5 Гц. Основные параметры записи стационарных спектров ЭПР: СВЧ-частота равна 9.81 ГГц, Р<sub>mw</sub>=0.2 мВт. [224]

Времяразрешенный ЭПР комплекса NBu<sub>4</sub>[CoPiv<sub>3</sub>] с цикличным низкочастотным нагревом (~0.5 Гц) ТГц-излучением

Прежде чем рассматривать эксперименты по времяразрешенной ЭПР-спектроскопии на соединении NBu<sub>4</sub>[CoPiv<sub>3</sub>], необходимо кратко упомянуть различия подходов к измерениям в стационарном и времяразрешенном режимах. В стационарном ЭПР используется внешняя модуляция магнитного поля и последующая синхронно-фазовая детекция сигнала, что обуславливает форму получающегося спектра в виде производной его спектра поглощения [242]. ВР ЭПР не использует модуляцию поля, а записывает изменения СВЧ-абсорбции под внешним воздействием на спиновую систему (например, в результате действия импульсом лазера) [243]. Из-за этого спектр ВР ЭПР соответствует собственно поглощению, а не производной от формы линии поглощения. Во многих экспериментах по ВР ЭПРспектроскопии перед облучением светом спектр ЭПР отсутствует (как правило исследуются короткоживущие фотоиндуцированные парамагнитные частицы). Однако если это не так, то внешнее воздействие (например, лазерный импульс) может вызывать переход спиновой системы между состояниями, имеющими два различных спектра ЭПР, а знак и форма результирующего спектра ВР ЭПР будут разностью этих спектров. В рассматриваемом случае ВР ЭПР-спектр соединения NBu<sub>4</sub>[CoPiv<sub>3</sub>], записанный при выключении/включении ТГцизлучения, должен соответствовать разности двух (ТГц вкл./выкл.) абсорбционных спектров ЭПР (т.е. первых интегралов стационарных спектров ЭПР).

В рассматриваемом типе экспериментов осциллограф, регистрирующий изменение ЭПРсигнала, тригтеруется электронно-управляемой механической шторкой (рисунок 49а), работающей с частотой повторения ~0.5 Гц; осциллографом записываются переходные процессы, индуцированные ТГц-излучением. Коэффициент заполнения получаемого ТГцизлучения равен ~50 %, то есть образец подвергается воздействию ТГц излучения в течение ~1 с, а затем термически релаксирует обратно в течение ~1 с. Такая низкая частота повторения была использована для того, чтобы обеспечить стационарность температуры перед каждым последующим тригтерованием (ТГц выкл.—вкл. или ТГц вкл.—выкл.). Наблюдаемые переходные сигналы фильтруются низкочастотным фильтром системы регистрации ЭПРспектрометра, который имеет частоту среза ~2 Гц. Оба процесса – ТГц выкл.—вкл. (рисунок 54а) и ТГц вкл.—выкл. (рисунок 546) могут быть записаны. Двумерные данные ВР ЭПР (зависимость интенсивности от времени и магнитного поля), спектры ВР ЭПР, полученные на максимуме кинетики, и кинетика ВР ЭПР, полученная на глобальном максимуме спектра, показаны на рисунке 54. Кинетика и спектры ВР ЭПР имеют противоположные знаки для процессов включения и выключения ТГц-излучения. Как и ожидалось, форма спектров ВР ЭПР (рисунок 54в) выглядит очень похоже на разницу поглощения NBu<sub>4</sub>[CoPiv<sub>3</sub>], измеренную в стационарном режиме в двух граничных случаях: ТГц выкл. и ТГц вкл. (интегралы соответствующих стационарных спектров ЭПР, приведенных на рисунке 53). Это подтверждает, что процессы, наблюдаемые в режиме ВР, и спектральные изменения, регистрируемые в стационарном режиме, имеют одинаковое происхождение, обусловленное тепловым воздействием ТГц-излучения. Хотя способ детектирования ЭПР-сигнала в ВР режиме менее чувствителен по сравнению со стационарным режимом, он обеспечивает доступ к временному профилю изменения сигнала ЭПР при внешнем воздействии и дает представление о характерном времени нагрева/охлаждения образца ЭПР. Появление отрицательного сигнала при ТГц выкл.→вкл. (нагрев) обусловлен температурными изменениями образца и происходит с характерным временем τ~2 мс (в данном разделе диссертации символ τ используется для характеризации тепловой релаксации; параметр т получен путем подгонки экспериментальной кривой моноэкспоненциальной функцией exp(-t/т)). Последующее уменьшение амплитуды сигнала происходит со временем т~140 мс (рисунок 54г, красный) и определяется фильтром низких частот схемы детекции ЭПР-спектрометра (который имеет частоту среза ~2 Гц). Проявление процессов охлаждения (ТГц вкл.→выкл.) происходит иначе: сначала сигнал постепенно растет (обусловлено процессами в образце) с характерным временем ~100-200 мс, а затем данный рост сменяется спадом, опять же благодаря фильтру низких частот схемы детекции ЭПР-спектрометра (с т~140 мс) (рисунок 54г, черный).

Стационарные и ВР ЭПР-эксперименты с циклическим включением/выключением ТГцизлучения (<1 Гц) позволяют сделать выводы об амплитуде и временных масштабах индуцированных скачков температуры и, таким образом, могут быть использованы для регулировки/ограничения температурного скачка. Для ТГц-мощности, используемой в вышеприведенных экспериментах, стационарные ЭПР-спектры выявили нагрев образца от 5 до ≥30 К. В свою очередь данные ВР ЭПР показали, что такой скачок температуры (∆Т≥25 К) приводит к амплитуде ВР сигнала ~1 В при Р<sub>тw</sub>=0.2 мкВт. Для управления амплитудой скачка температуры образца в ВР ЭПР-экспериментах с возбуждением ТГц-макроимпульсом необходимо "откалибровать" отклик образца на изменение его температуры. Сделать это можно следующим образом. Предположим, нужен скачок температуры ∆Т≤1 К при базовой Для оценки ВР ЭПР отклика, соответствующего данному скачку, температуре 5 К. необходимо: (i) запустить ВР ЭПР эксперимент с включением/выключением ТГц излучения и отрегулировать мощность ТГц-излучения так, что спектр полученный при 5 К с «ТГц вкл.» соответствовал спектру, полученному в температурном диапазоне 5-6 К с «ТГц выкл.»; (ii) измерить соответствующую максимальную амплитуду кинетики ВР ЭПР, регистрируемой при низкочастотном (<1 Гц) включении/выключении ТГц излучения (рисунок 55).



Рис. 54. (а) ВР ЭПР-спектр комплекса NBu<sub>4</sub>[CoPiv<sub>3</sub>], записанный при включении TГцизлучения, (б) ВР ЭПР-спектр комплекса NBu<sub>4</sub>[CoPiv<sub>3</sub>], записанный при выключении TГцизлучения, (в) ВР ЭПР-спектр, полученный в момент времени 160 мс (красный) и 420 мс (черный) после триггерующего импульса после включения и выключения TГц-импульса, соответственно. (г) ВР ЭПР-кинетика, полученная в точке глобального максимума (минимума) ВР ЭПР спектров (247 мТл для обоих спектров).  $\tau$  – показатель степени моноэкспоненциальной функции exp(-t/ $\tau$ ), использованной для моделирования кинетики. Желто-голубая полоса, изображенная выше ВР ЭПР-спектров рисунков (а) и (б), показывает временной профиль ТГцоблучения образца. Параметры записи спектров ВР ЭПР: СВЧ частота равна 9.81 ГГц, P<sub>mw</sub> = 0.2 нВт, шаг магнитного поля равен 2 мТл, число усреднений равно 1. [224]

Согласно рисунку 55, скачок температуры образца  $\Delta T \le 1$  К приводит к ТГциндуцированному сигналу ВР ЭПР с амплитудой ~0.6 В. Стоит отметить, что для такого малого скачка температуры ( $\Delta T \le 1$  К) процессы охлаждения и нагрева происходят с практически одинаковым характерным временем (~5-7 мс), в отличие от случая  $\Delta T > 25$  К (рисунок 54г). Последующее затухание сигнала обусловлено особенностями схемы детекции ЭПРспектрометра (фильтр низких частот приемного тракта ЭПР-спектрометра).

114



Рис. 55. Кинетика ВР ЭПР-спектра комплекса NBu<sub>4</sub>[CoPiv<sub>3</sub>], полученная триггерованием ТГц выкл.→вкл. (красный) и ТГц вкл.→выкл. (черный) и записанная в магнитном поле, соответствующем максимуму сигнала (247 мТл для обоих спектров). Параметры записи ВР ЭПР-спектров: СВЧ-частота равна 9.81 ГГц, Р<sub>mw</sub> = 20 мкВт, количество усреднений равно 1. [224]

В связи с сильным изменением населенности спиновых уровней при нагреве образца при гелиевых температурах для регистрации ЭПР-спектров также может быть применена техника температурной модуляции [244]. Этот метод особенно полезен при большой ширине линий ЭПР, поскольку чувствительность метода модуляции внешнего магнитного поля уменьшается при увеличении ширины линий ЭПР. Температурно-модулированный метод эффективен при частоте модуляции до 30 Гц, будучи ограниченным временем тепловой релаксации образца. Стоит отметить, что при использовании источника излучения с квантами высокой энергии (например, вольфрамовых, ртутных ламп или лазерных систем видимого и УФ-диапазонов) необходимо проявлять большую осторожность, чтобы исключить проявление возможных фотоиндуцированных сигналов при регистрации температурно-модулированных спектров.

Времяразрешенный ЭПР с импульсным нагревом соединения NBu<sub>4</sub>[CoPiv<sub>3</sub>] с  $\Delta T < 1 K$  и  $\Delta T \sim 5-7 K$ 

Использование коротких ТГц импульсов (рисунок 50г) позволяет использовать пиковые интенсивности ТГц-излучения, не производя дополнительного ослабления ТГц-излучения и не допуская перегрева образца. Как уже упоминалось выше, НЛСЭ излучает мощное квазистационарное ТГц-излучение, которое не может быть сфокусировано на образце без значительного его нагрева. Применение оптического обтюратора со скважностью 0.5 %,

вращающегося с частотой ~20 Гц, позволяет существенно снизить среднюю мощность ТГцизлучения и сформировать мощные терагерцовые макроимпульсы длительностью 300-400 мкс. При отсутствии прямой ТГц-накачки спиновой системы (как предполагается в данном разделе) сигналы ВР ЭПР, индуцированные ТГц-макроимпульсами, обусловлены скачком температуры образца и характеризуют динамику нагрева и охлаждения образца.

Ниже представлены спектры ЭПР с импульсным нагревом соединения NBu<sub>4</sub>[CoPiv<sub>3</sub>], наблюдаемые при скачке температуры образца  $\Delta T < 1$  К (рисунок 56а) и  $\Delta T \sim 5-7$  К (рисунок 56б) (для оценки амплитуды скачка температуры была проведена процедура, описанная в разделе «Времяразрешенный ЭПР комплекса NBu<sub>4</sub>[CoPiv<sub>3</sub>] с цикличным низкочастотным нагревом (~0.5 Гц) ТГц-излучением»). Хотя зависимость этих спектров от магнитного поля одинакова, их временная зависимость (рисунок 56 в,г) явно отличается. Тогда как время становления сигнала (время нарастания температуры) одинаково в обоих случаях (~400 мкс, длительность ТГцмакроимпульса), последующее время тепловой релаксации т составляет ~2.0 мс для  $\Delta T < 1$  К и примерно в два раза больше (т=4.3 мс) для  $\Delta T \sim 5-7$  К. Наблюдаемое замедление тепловой релаксации при увеличении амплитуды скачка температуры показывает четкую тенденцию, приближаясь к очень медленной (т~100-200 мс) тепловой релаксации при  $\Delta T \ge 25$  К, приведенной в разделе «*Стационарные ЭПР спектры соединения NBu*4[*CoPiv*3] под *постоянным TГц излучением*».

Данное наблюдение может быть объяснено различной скоростью термической релаксации образца при различных температурах и обусловлено температурной зависимостью теплоемкости образца. Для более детального изучения этого эффекта следует рассмотреть времязразрешенные спектры ЭПР с импульсным нагревом, полученные при различных температурах криостата. Парамагнитные образцы с S=1/2 лучше подходят для данной задачи, чем системы с высоким спином S=3/2 из-за более простого температурного поведения первых.



Рис. 56. (а) ВР ЭПР теплового скачка комплекса  $NBu_4[CoPiv_3]$ , индуцированный ТГцмакроимпульсом длительностью ~400 мкс. Изменение температуры образца в импульсе  $\Delta T$ составляет <1 К. (б) ВР ЭПР теплового скачка комплекса  $NBu_4[CoPiv_3]$  индуцированный ТГцмакроимпульсом длительностью ~400 мкс. Изменение температуры образца в импульсе  $\Delta T$ составляет ~5-7 К. (в,г) Кинетика сигнала ВР ЭПР-спектров, записанная в точке магнитного поля, соответствующей максимуму спектра (247 мТл для обоих спектров). Желто-голубая полоса, изображенная выше ВР ЭПР-спектров, показывает временной профиль ТГц-облучения образца. Параметры записи ВР ЭПР-спектров: СВЧ-частота равна 9.81 ГГц,  $P_{mw} = 20$  мкВт (а) и 2 мкВт (б), шаг магнитного поля равен 2 мТл, количество усреднений равно 20. [224]

# Времязразрешенный ЭПР с импульсным нагревом соединения $Cu(hfac)_2 L^{Pr}$ при различных температурах криостата

При температурах ниже 90 К ЭПР-спектры комплекса Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> можно моделировать двумя независимыми спиновыми системами с эффективным спином S=1/2. Первая система магнитно-изолированному иону сверхтонкой соответствует меди(II) co структурой  $(I_{Cu63/65} = 3/2)$ . Вторая относится к обменно-связанному кластеру нитроксил-медь(II)-нитроксил обменным сильным антиферромагнитным взаимодействием между медью(II) с И нитроксильными радикалами. Эти системы имеют различные д-тензоры и могут быть

117

спектрально разделены в процессе исследования монокристалла. На рисунке 57 изображена химическая структура Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> с обозначенными парамагнитными группами (рисунок 57а) и показано соответствие этих групп ЭПР-сигналами частотного диапазона 9 ГГц, наблюдаемыми в экспериментах (рисунок 57в), показан двумерный спектр времяразрешенного ЭПР с импульсным нагревом, измеренный при 5 К (рисунок 57б) и соответствующий стационарный спектр (рисунок 57г).

Временная зависимость сигнала ЭПР с импульсным нагревом оказалась одинаковой для всех наблюдаемых линий ЭПР (четыре пика слабо взаимодействующего иона меди(II) и один пик обменно-связанного медь(II)-нитроксильного кластера). Поскольку интенсивность линии медь(II)-нитроксильного кластера самая большая среди названных (рисунок 57г), сигнал именно этой линии ЭПР отслеживался при различных температурах в последующих экспериментах.

Кинетика времяразрешенного ЭПР-спектра, индуцированная импульсным нагревом соединения Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> и измеренная в магнитном поле 351.5 мTл (линия ЭПР кластера нитроксил-медь(II)-нитроксил) при температурах криостата от 5 до 20 К показаны на рисунке 58а; мощность ТГц-излучения, используемого в данных экспериментах, поддерживалась постоянной. Те же спектры, но нормированные по амплитуде, показаны на рисунке 586. Видно, что амплитуда сигнала и время термической релаксации сигнала ЭПР с импульсным нагревом зависят от изначальной температуры образца (температуры криостата). Температурная зависимость амплитуды сигнала ЭПР с импульсным нагревом показана на рисунке 58в. Имея начальную амплитуды сигнала ЭПР с импульсным нагревом показана на рисунке 58в. Имея начальную амплитуды более чем 2500 мВ при 5 К, сигнал падает до ~30 мВ при 20 К (показано на вставке к рисунку 58в). Моделирование этой кривой моноэкспоненциальной функцией exp(- $T/T_0$ ) с декрементом  $T_0$  дает  $T_0$ ~2.4 К. Константа времени термической релаксации в этом интервале температур меняется гораздо слабее – от  $\tau \sim 7$  мс при 5 К до почти 30 мс при 18 К.



Рис. 57. Химическая структура соединения Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> с парамагнитными центрами, выделенными окружностями: магнитно-изолированный ион меди(II) обведен розовым, обменно-связанная спиновая триада нитроксил-медь(II)-нитроксил обведена красным цветом. (б) Двумерный спектр BP ЭПР, измеренный при температуре криостата 5 К (k≈76 см<sup>-1</sup>). (в) Стационарный спектр ЭПР соединения Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup>. (г) BP ЭПР-спектр, полученный в момент времени с максимальной интенсивностью сигнала. Параметры записи стационарного спектра ЭПР: СВЧ-частота равна 9.81 ГГц, СВЧ-мощность (P<sub>mw</sub>) равна 0.2 мВт, модуляционная частота равна 100 кГц, временная константа синхронного фазового детектирования равна 30 мс. Параметры записи BP ЭПР-спектра: СВЧ-частота равна 9.81 ГГц, P<sub>mw</sub> = 20 мкВт (а) и 2 мкВт (б), шаг магнитного поля навен 2 мТл, количество усреднений равно 20. [224]



**Рис. 58**. (а) ВР ЭПР кинетики импульсного нагрева соединения  $Cu(hfac)_2 L^{Pr}$ , измеренные при температуре криостата 5-20 К. (б) Нормированные кинетики импульсного нагрева соединения  $Cu(hfac)_2 L^{Pr}$ , измеренные при температуре криостата 5-12 К. (в) Температурная зависимость интенсивности ЭПР-сигнала кинетики импульсного нагрева образца. Красная кривая показывает моделирование, выполненное моноэкспоненциальной функцией exp(-T/T<sub>0</sub>)). Вставка показывает зависимость, представленную В логарифмической шкале. **(**г) Температурная зависимость времени термической релаксации образца монокристалла  $Cu(hfac)_2 L^{Pr}$ . Параметры ВР ЭПР-эксперимента: СВЧ-частота равна 9.81 ГГц,  $P_{mw} = 20$  мкВт, положение по магнитному полю равно 351.5 мТл, количество усреднений при записи спектров равно 40. [224]

### Обсуждение наблюдаемой температурной динамики

Температурная динамика образца ЭПР, индуцированная мощным ТГц-излучением, зависит от ряда факторов (см. начало раздела «Температурная динамика образцов ЭПР»). В этой связи рассмотрение общих особенностей температурной динамики будет скорее качественным, чем количественным. Тем не менее, такой параметр, как время термической релаксации, обсуждаемый ниже, должен быть схожим для различных образцов ЭПР аналогичного размера.

120

Время, необходимое для достижения теплового равновесия, сильно зависит от амплитуды скачка температуры, вызванного приложенным излучением (предполагается базовая температура криостата 5 К). Так, при ограничении скачка температуры <1 К стационарная температура достигается с характерным временем 5-8 мс (рисунок 55). Более того, данное значение следует рассматривать как верхний предел, поскольку оно включает время, необходимое для «отрезания» терагерцового излучения механическим обтюратором. В экспериментах по времяразрешенной ЭПР-спектроскопии с импульсным нагревом, проведенных при данном скачке температуры, постоянная времени термической релаксации составила 2 мс. Данное значение можно рассматривать как нижний предел для исследованных образцов при 5 К и давлении гелия 1 атм (по крайней мере, в выполненных экспериментах не удалось пронаблюдать более быстрых процессов охлаждения). Увеличение амплитуды скачка температуры приводит к значительному замедлению процесса охлаждения, который занимает сотни миллисекунд при  $\Delta T$ >25 К (рисунок 54г). Настолько выраженный эффект можно объяснить сильной температурной зависимостью теплоемкости (C<sub>n</sub>) образца. Хотя эта характеристика неизвестна для NBu<sub>4</sub>[CoPiv<sub>3</sub>], имеются данные, например, для вольфрамата кобальта CoWO<sub>4</sub> [245]. Так, теплоемкость С<sub>р</sub> вольфрамата кобальта CoWO<sub>4</sub> при 5 К в 10 раз меньше, чем при 12 К, в 100 раз меньше, чем при 23 К и в 10<sup>3</sup> раз меньше, чем при 90 К. Следует отметить, что теплопроводность гелия также увеличивается с ростом температуры [246], но менее выражено: при 5 К в 2 раза меньше, чем при 12 К и в 10 раз меньше, чем при 170 К. Очень низкая теплоемкость С<sub>р</sub> при гелиевых температурах обуславливает быструю термическую релаксацию, в то время как при более высоких температурах термическая релаксация выражено замедляется из-за значительного увеличения теплоемкости образца. Это также способствует замедлению термической релаксации, наблюдаемой ЭПР-спектроскопией с импульсным нагревом при более высоких базовых температурах (рисунок 58г).

### Электронная модуляция ТГц-излучения на НЛСЭ

Для реализации времяразрешенных экспериментов на станции ЭПР-спектроскопии требуются короткие терагерцовые макроимпульсы с максимальной мощностью и регулируемой частотой повторения. Это позволяет свести к минимуму эффекты нагрева, а значительное отличие характерных времен термической (более 2-3 мс) и спиновой (в значительной степени зависит от объекта исследования, но как правило менее 1 мс) релаксации позволяет разделить данные релаксационные процессы. Для этого длительность терагерцового импульса должна быть значительно короче характерного времени термической релаксации. В описанных выше эксперимента с механическими средствами модуляции мощности терагерцового излучения были получены макроипульсы длительностью до 300-400 мкс. Получение механическими устройствами макроимпульсов с меньшей длительностью представляется сложной с технической точки зрения задачей. Поэтому было принято решение о поиске возможностей модулирования мощности терагерцового излучения НЛСЭ электронными средствами – путем дополнительного воздействия на системы генерации излучения НСЛЭ. Так, для формирования макроимпульсов ТГц-излучения электронным способом необходимо иметь возможность включать и выключать процесс генерации НЛСЭ. В том случае, если ЛСЭ создан на основе линейных ускорителей и, следовательно, штатным образом работает в импульсном режиме [247], генерацией ЛСЭ можно управлять с помощью процесса инжекции электронного пучка (который по умолчанию работает в импульсном режиме). Когда ЛСЭ оптимизирован для генерации квазинепрерывного излучения, включение и выключение инжекции электронного пучка не является подходящим способом управления мощностью ТГц-излучения, поскольку электронные ускорители не рассчитаны на работу в таком режиме. В частности, в случае ускорителя НЛСЭ эффекты нагрузки пучком ускоряющей конструкции очень значительны изза высокого среднего тока: быстрое переключение тока приводит к переходным процессам, приводящим к потере («разваливанию») пучка. Вместо этого, для НЛСЭ потребовалось разработать более "деликатный" подход, который поддерживает ток электронного пучка практически постоянным, но эффективно подавляет/усиливает процесс генерации ТГцизлучения. В результате совместной с коллегами из Института ядерной физики им. Будкера СО РАН была разработана и внедрена система, позволяющая генерировать на НЛСЭ ТГцмакроимпульсы с любой частотой повторения и практически любой индивидуальной длительности от нескольких секунд до нескольких микросекунд. Так, когда НЛСЭ работает в режиме электронной модуляции мощности, лазерное излучение состоит из макроимпульсов с минимальной длительностью около 10 мкс И произвольной частотой повторения (контролируемой пользователем). Каждый макроимпульс содержит десятки отдельных макроимпульса импульсов ТГц-излучения (рисунке 59). фронты определяются И коэффициентом усиления НЛСЭ (фронт нарастания импульса) и добротностью оптического резонатора (фронт затухания импульса).



**Рис. 59.** Схематический вид макроимпульсов излучения НЛСЭ. Длина отдельного импульса ТГц и частота повторения импульсов показаны на примере ЛСЭ 1 (терагерцовый диапазон). [248]

В обычном режиме работы (режим непрерывной генерации) ТГц-излучение и пучки электронов в оптическом резонаторе должны поступать в ондулятор одновременно (рисунок 60a); в этом случае происходит стимулированное излучение, позволяющее усилить ТГцизлучение. Таким образом, усиление ТГц-излучения в резонаторе НЛСЭ происходит только тогда, когда (i) частота повторения электронного пучка равна частоте пролета излучения в оптическом резонаторе и (ii) электронный пучок и оптическая волна распространяются "в фазе" в оптическом резонаторе. Когда НЛСЭ работает в режиме электронной модуляции мощности, усиление ТГц-излучения должно подавляться (выключаться) на время между ТГцмакроимпульсами, и это может быть сделано путем подавления процесса стимулированного излучения. Подавление процесса стимулированного излучения ТГц-волны в резонаторе НЛСЭ достигается, когда (i) частота повторения электронного пучка по прежнему равна частоте пролета излучения в оптическом резонаторе, но (ii) электронный пучок "сдвинут по фазе" к оптической волне (рисунок 60б). Последнее может быть получено смещением фазы инжекции электронного сгустка, например, на один период высокочастотного ускоряющего поля линейного ускорителя НЛСЭ, что почти не влияет на динамику пучка в линейном ускорителе. Чтобы предотвратить формирование новой волны ТГц, необходимо периодически повторять сдвиг фазы инжекции. Соответствующее изменение частоты повторения пучка (обусловленное скачками фазы), требуемое для подавления генерации ТГц-излучения, составляет менее 1 % от номинального значения и не приводит к каким-либо заметным эффектам нагрузки пучком ускоряющих конструкций.

Детальное описание схемы электронной модуляции НЛСЭ, описание программных и аппаратных средств, а также характеризация параметров получаемых макроимпульсов на всех трех ЛСЭ изложены в работе [248]. Ниже кратко излагаются полученные результаты на примере ЛСЭ 1, также с помощью станции ЭПР-спектроскопии выполнено сравнение экспериментов с электронной и механической модуляцией излучения в режиме ВР ЭПР.



**Рис. 60.** Схематическое изображение процесса усиления (А) или затухания ТГцизлучения (Б). Последнее достигается периодическим сдвигом фазы инжекции электронного пучка. Цифрами отмечены оптический резонатор (1), ондулятор (2), дипольные магниты (3) и выход ТГц-излучения (4). [248]

Чтобы продемонстрировать возможности системы электронной модуляции, были записаны ТГц-макроимпульсы с различной длиной импульса. Детектирование импульсов терагерцового излучения ЛСЭ 1 проводилось с помощью диода Шоттки [249]. На рисунке 61а показаны макроимпульсы ТГц-излучения различной длительности в диапазоне от 10 мкс до 400 мкс, полученные при волновом числе 76.7 см<sup>-1</sup> (ЛСЭ 1). Также схема электронной модуляции позволяет получать импульсы длительностью более 400 мкс (вплоть до непрерывной генерации).

На рисунке 61б показана характерная временная зависимость нарастания и спада макроимпульса. Временное разрешение использованного детектора позволяет увидеть тонкую структуру ТГц-макроимпульса, состоящего из серии коротких отдельных импульсов на частоте электронного пучка. Из анализа нарастания и спада макроимпульса ТГц можно получить характерное время нарастания (нарастание генерации) и затухания (подавление генерации). Эти две величины связаны с коэффициентом усиления и суммарными потерями на прохождение ТГц-волны в оптическом резонаторе, соответственно [248].



Рис. 61. Макроимпульсы ТГц-излучения с волновым числом 76.7 см<sup>-1</sup>. Длительность макроимпульса составляет (1) 400 мкс; (2) 300 мкс; (3) 200 мкс; (4) 150 мкс; (5) 100 мкс; (6) 70 мкс; (7) 50 мкс; (8) 30 мкс; (9) 20 мкс; (10) 10 мкс (умножен на 10 по интенсивности); (11) триггер-сигнал. Каждый последующий импульс смещен по вертикали; (Б) Макроимпульс длительностью 10 мкс. Отчетливо видны отдельные импульсы ТГц-излучения с частотой повторения 5.6 МГц. [248]

Как уже упоминалось выше, в стандартных экспериментах ВР ЭПР регистрируется изменение поглощения СВЧ-мощности, вызванное внешним воздействием, таким как импульс лазерного излучения (в нашем случае ТГц-импульс). Знак и форма результирующего спектра ВР ЭПР отражают разницу в сигналах ЭПР спиновой системы до и после внешнего стимула. Выше было показано, что ТГц-излучение может эффективно поглощаться колебательной системой образца, что приводит к его нагреву. Нагрев образца приводит к уменьшению разности заселенностей уровней спиновой системы соединения Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup>, что проявляется в виде сильного отрицательного сигнала в спектре ВР ЭПР (рисунок 57). Следует отметить, что заселенность спиновых уровней изменяется с характерным временем спиновой релаксации. Время спиновой релаксации в исследуемой системе короче, чем длина ТГц-макроимпульса. В этом случае сигнал ВР ЭПР отражает изменения температуры образца, вызванные ТГцмакроимпульсом. Быстрая релаксация спина характерна для магнитоконцентрированных соединений, таких как Cu(hfac) $_{2}L^{Pr}$ , что было косвенно подтверждено для Cu(hfac) $_{2}L^{Pr}$  фактом отсутствия ЭСЭ в импульсных ЭПР-экспериментах. На рисунке 62а показан нормированный спектр ВР ЭПР соединения Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup>, измеренный под действием ТГц-макроимпульса длительностью 30 мкс. На указанной временной шкале происходит нагрев образца ТГцмакроимпульсом с его последующей термической релаксацией к исходной температуре. Термическая релаксация близка к экспоненциальной функции с характерным временем 15 мс (рисунок 63б), что хорошо согласуется с результатами, изложенными ранее (рисунок 58г).



126

Рис. 62. (а) Нормированный спектр ВР ЭПР соединения  $Cu(hfac)_2L^{Pr}$ , измеренный при 7 К с использованием ТГц-макроимпульсов длительностью 30 мкс и волновым числом 76.7 см<sup>-1</sup>. Частота СВЧ равна 9.79 ГГц, мощность СВЧ равна 2 мкВт, частота повторения ТГцмакроимпульсов 5 Гц; (б) Фронты нормированных кинетик ВР ЭПР спектра соединения  $Cu(hfac)_2L^{Pr}$  в магнитном поле 360 мТл, полученные с использованием различной длительности ТГц-макроимпульсов: (1) 11 мкс; (2) 20 мкс; (3) 30 мкс. Отрицательный сигнал индуцируется ТГц-излучением; время его нарастания соответствует длительности макроимпульса. Серый прямоугольник схематично показывает временной диапазон формирования отрицательного сигнала для самого короткого используемого макроимпульса. Экспериментальные параметры записи кинетик те же, что и у спектра (а). [248]

Начальный участок кинетики, демонстрирующий формирование отрицательного сигнала BP ЭПР, охарактеризовать макроимпульса позволяет нам длину ТГц-излучения непосредственно из эксперимента ВР ЭПР. На рисунке 626 показаны начальные участки трех различных нормированных сигналов ВР ЭПР соединения Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup>, полученных при 360 мТл. Каждый из них отражает длительность макроимпульса, использованную в конкретном эксперименте, т.к. изменение температуры образца в таких временных интервалах происходит только за счет прямого поглощения ТГц-излучения (термическая релаксация занимает миллисекунды, а указанные термические изменения укладываются в микросекундные интервалы времени). Рисунок 62б наглядно демонстрирует, что с помощью системы электронной модуляции ТГц-излучения можно получать макроимпульсы с минимальной длинной до 10 мкс.



Рис. 63. (а) Сравнение начальных участков нормированных кинетик ВР ЭПР спектров соединения Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> в магнитном поле 360 мTл, полученных с помощью электронной системы модуляции ТГц-излучения и механического обтюратора с использованием типичных длин импульсов для этих двух подходов модуляции излучения. Синим и серым прямоугольниками схематично показаны длительности макроимпульсов для данных типов модуляции. Частота СВЧ равна 9.79 ГГц, мощность СВЧ равна 2 мкВт, частота повторения ТГц-макроимпульсов 5 Гц, волновое число ТГц-излучения 76.7 см<sup>-1</sup>. (б) То же, что и (а) в другом масштабе времени. Кривая (1) показывает моноэкспоненциальное моделирование (смещенное по вертикали) кинетики ВР ЭПР, полученной с помощью системы электронной модуляции. Характерное время составляет 15 мс. [248]

Анализ сигналов ВР ЭПР соединения  $Cu(hfac)_2L^{Pr}$  позволяет напрямую сравнить типичные длительности импульсов ТГц-излучения, полученные системой электронной модуляции ТГц-мощности НЛСЭ и механическим обтюратором с фиксированным коэффициентом заполнения и переменной частотой вращения диска (рисунок 49б). На рисунке 63а показано сравнение начальных кинетик ВР ЭПР-спектра соединения  $Cu(hfac)_2L^{Pr}$  в магнитном поле 360 мТл с использованием системы электронной модуляции и механического обтюратора. Последующее развитие термической релаксации показано на рисунке 63б. Можно видеть, что кинетика ВР ЭПР, полученная с помощью короткого ТГц-макроимпульса, может быть достаточно хорошо смоделирована одноэкспоненциальной кривой.

Как было отмечено выше, доступная длина импульса, получаемая с помощью системы электронной модуляции, составляет около 10-30 мкс. В то же время, характерная длительность макроимпульса, получаемая механическим обтюратором, составляет около 300-400 мкс, что определяется частотой вращения диска, диаметром пучка и размером щели. Длительность и частота повторения импульса в режиме электронной модуляции являются двумя независимыми

127

параметрами, что позволяет использовать короткие импульсы с низкой частотой повторения и наоборот (что невозможно в случае механического обтюратора). Использование коротких ТГцмакроимпульсов предотвращает перегрев образца даже при максимальной пиковой ТГцмощности. Еще одним преимуществом электронной системы модуляции по сравнению с механическим обтюратором является лучшее разрешение по времени в экспериментах ВР ЭПР, достигаемое за счет более чем в 10 раз короткого ТГц-макроимпульса. Также стоит отметить отсутствие каких-либо дополнительных вибраций, которые неизбежно создаются при использовании механических модуляторов излучения и негативным образом сказываются на качестве регистрируемых ВР ЭПР-спектров. Создание системы электронной модуляции в значительной степени расширяет возможности не только экспериментальной станции ЭПРспектроскопии, но и других пользовательских станций НЛСЭ.

### Выводы

Описанная в данном разделе установка представляет собой спектрометр ЭПР Хдиапазона (~9 ГГц) совмещенный с НЛСЭ, и открывает возможность изучения влияния мощного перестраиваемого ТГц/дальнего-ИК/среднего-ИК излучения на спиновую систему. Рассмотрены подходы модуляции квазистационарного ТГц-излучения НСЛЭ и позволяющие импульсным образом воздействовать на исследуемые объекты. В тестовых экспериментах, выполненных с использованием мощного ТГц-излучения, рассмотрен сопутствующий эффект нагрева образца. Показано, что мощные терагерцовые макроимпульсы порождают интенсивные сигналы ЭПР, несущие информацию о температурной динамике образца. Было обнаружено, что времена термической релаксации ЭПР образцов сильно зависят от температуры, изменяясь от ~2 мс при температуре ~5 К до >100 мс при нагреве образца до >30 К. Характеризация типичных времен термической релаксации является необходимой для последующего разделения сигналов, обусловленных термическими эффектами и эффектами накачки спиновых уровней резонансным излучением ЛСЭ в экспериментах ТГц-накачка – ЭПР-детектирование. Результаты данного раздела диссертационной работы опубликованы в статьях [224, 228, 235, 240, 248].

### ГЛАВА З. ЭФФЕКТИВНЫЙ g-ФАКТОР СПИНОВОЙ ТРИАДЫ ЦЕПОЧЕЧНО-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) С НИТРОКСИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ЕГО ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ В РАМКАХ ТРЕХ МОДЕЛЕЙ МАГНИТОСТРУКТУРНЫХ ПЕРЕХОДОВ

Свойства обменно-связанных спиновых триад нитроксил-медь(II)-нитроксил соединений  $Cu(hfac)_2L^R$  во многом обуславливают магнитное поведение последних. Так, в процессе термоиндуцированных структурных перестроек в Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>R</sup> величина обменного взаимодействия между спинами иона меди(II) и нитроксильных радикалов может изменяться более чем на порядок, приводя к изменению магнитного момента соединения [250]. В ранних работах соискателя было показано, что ЭПР является чувствительным к наблюдаемым магнитным аномалиям методом и предоставляет информацию как о межкластерных, так и внутрикластерных обменных взаимодействиях [174, 250]. Происходящие в комплексах Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>R</sup> термоиндуцируемые магнитоструктурные перестройки проявляются в ЭПРспектроскопии в том числе в изменении эффективного g-фактора спиновой триады (g<sub>eff</sub>(T)). В данном разделе диссертации на примере двух соединений Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> и Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Bu</sup>·0.5C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>  $(C_8H_{18} = oktah)$  будут описаны подходы к изучению зависимостей  $g_{eff}(T)$ . Экспериментально полученные зависимости g<sub>eff</sub>(T) будут интерпретированы с использованием трех различных моделей структурных перестроек, по разному описывающих наблюдаемые явления на молекулярном уровне. Обсуждается проявления данных механизмов в других экспериментальных методах, таких как РСА, магнитометрия и ИК-спектроскопия.

Измерения ЭПР были проведены в Q-диапазоне (v<sub>mw</sub>≈34 ГГц) и в W-диапазоне (v<sub>mw</sub>=94.9 ГГц) в стационарном режиме. В экспериментах использовались как поликристаллические порошки, так и монокристаллы исследуемых соединений.

### Эффективный д-фактор спиновой триады

Соединения Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>R</sup> с мотивом "голова-голова" содержат два типа парамагнитных центров в структуре полимерной цепи: парамагнитный ион меди(II) с одним спином >N-Cu-N< в октаэдре CuO<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (далее называемый "магнитно-изолированным ионом меди(II)") и симметричный нитроксил-медь(II)-нитроксил трехспиновый кластер >N-•O-Cu-O•-N< в октаэдре CuO<sub>6</sub> (далее называемый "трехспиновым кластером" или "спиновой триадой"). Магнитоструктурный переход, наблюдаемый в данных соединениях при понижении температуры, приводит к укорочению двух связей Cu-O<sub>L</sub> и одновременному удлинению двух

связей Cu-O<sub>hfac</sub> в октаэдре CuO<sub>6</sub>, где индексы L и hfac относятся к кислороду нитроксильного радикала и hfac соответственно (рисунок 64). Таким образом, в разных температурных интервалах нитроксильный радикал стабилизируется либо в экваториальной, либо аксиальной координационной позиции тетрагонально искаженного октаэдра меди(II), что обуславливает различный знак и величину внутрикластерного обменного взаимодействия [9].



**Рис. 64.** Схематическое изображение термоиндуцированных структурных изменений в октаэдре CuO<sub>6</sub> и теоретически ожидаемые энергетические уровни спиновой триады. [251]

Как правило, ЭПР-спектры соединений Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>R</sup> с мотивом "голова-голова" демонстрируют слабо зависящие от температуры сигналы магнитно-изолированного иона меди(II) и сильно зависящие от температуры сигналы спиновых триад (рисунок 65). Для описания симметричной обменно-связанной спиновой триады нитроксил-медь(II)-нитроксил можно воспользоваться спиновым гамильтонианом вида (22). Последним членом в спиновом гамильтониане (22) можно пренебречь, поскольку для симметричных линейных спиновых триад справедливо неравенство |J| >> |J'| [165]. Эффективные g-тензоры мультиплетов спиновой триады задаются уравнениями (24) [112]. Соотношение между обменным взаимодействием J и тепловой энергией kT определяет форму спектра ЭПР спиновой триады. При низких температурах (как правило 50-70 K) наблюдаются только сигналы нижнего мультиплета D, так как kT << |J|, J < 0 [167]. При промежуточных и высоких температурах справедливо выражение  $kT \ge |J|$ , по этой причине мультиплеты d и Q также становятся заселенными. Однако в большинстве случаев в ЭПР спектрах не наблюдается разрешенных

линий ЭПР мультиплетов D, d и Q, но регистрируется одна обменно-суженная линия в зависящем от температуры «центре тяжести» всех трех мультиплетов D, d и Q.



Рис. 65. Спектры ЭПР соединения Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> при температурах 90 К и 160 К, измеренные в Q-диапазоне (v<sub>mw</sub>≈34 ГГц): (а) поликристаллический порошок и (б) монокристалл (произвольная ориентация). [251]

Наблюдаемое обменное сужение может быть обусловлено межкластерным обменным взаимодействием между спиновыми триадами соседних полимерных цепей [174]. Альтернативным (или дополняющим) механизмом, приводящим к смешиванию сигналов мультиплетов индивидуальных спиновых триад, являет спектральный обмен за счет межмультиплетных переходов, обусловленных модуляцией обменного взаимодействия J [170]. Положение обменно-суженной линии спиновой триады (т.е. эффективный g-фактор  $g_{eff}(T)$ ) меняется во время магнитоструктурного перехода и является основным спектроскопическим индикатором структурных перестроек и спиновых переходов, доступным методом ЭПР. Экспериментально можно рассмотреть два различных подхода к получению зависимости  $g_{eff}(T)$ : использование образцов поликристаллического порошка или монокристаллов.

#### Измерение g<sub>eff</sub>(T) с использованием поликристаллических порошковых образцов

Использование поликристаллических порошковых образцов для ЭПР-исследований соединений  $Cu(hfac)_2L^R$  в принципе более удобно, так как не требует получения кристаллов достаточного размера и настройки их ориентации по отношению к магнитному полю ЭПР-спектрометра. Однако, в случае поликристаллических порошковых образцов необходимо преодолеть две экспериментальные сложности.

Первая сложность связана с перекрыванием сигналов спиновой триады и магнитноизолированного иона меди(II) при высокой температуре. На рисунке 66а показаны температурно-зависимые порошковые спектры Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup>, измеренные в W-диапазоне (v<sub>mw</sub>=94.9 ГГц). В приведенных спектрах компонента *g*<sub>∥</sub> магнитно-изолированного иона меди(II), демонстрирующая сигналы в магнитных полях В~2.8-2.9 Тл, не регистрировалась изза ограничения амплитуды развертки поля. На спектрах приводится лишь компонента д\_, наблюдаемая при В~3.27 Тл. Полученные спектры демонстрируют, что несмотря на использование высокопольной/высокочастотной ЭПР-спектроскопии, при высоких температурах по-прежнему наблюдается частичное перекрывание сигналов магнитноизолированного иона меди(II) и спиновой триады. Можно ожидать, что дальнейшее увеличение СВЧ-частоты позволит решить проблему перекрывания сигналов ЭПР данных парамагнитных центров. Однако, экспериментально было показано, что последующее увеличение СВЧ-частоты может привести к новым спектроскопическим эффектам, не проявляющимся в наиболее распространенных Х- и Q-диапазонах. Так, в работе [170] было показано, что скорость смешивания спиновых состояний различных мультиплетов спиновой триады, которая приводит к наблюдению одной обменно-суженной линии в X- и Q-диапазонах, нельзя считать высокой в случае высокопольного/высокочастотного ЭПР. Это, например, касается соединения Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup>, для которого уже на частоте 122 ГГц скорость смешивания соответствует условию промежуточного обмена, и вместо одной линии ЭПР в центре масс мультиплетов D, d и Q наблюдается более сложный спектр из нескольких линий. Чтобы вычислить эффективный gфактор в таком случае следует использовать численное моделирование, что затруднительно ввиду ряда неизвестных параметров, например, скорости релаксации спиновых состояний в разных мультиплетах.



**Рис. 66.** (а) Зависящие от температуры спектры ЭПР поликристаллического образца Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup>, измеренные в W-диапазоне (v<sub>mw</sub>=94.9 ГГц), и (б) температурная зависимость эффективного g-фактора спиновой триады, соответствующего «центру тяжести» порошкового спектра ЭПР триады. [251]

Таким образом, найти компромисс между достаточным спектральным разрешением, чувствительностью и простотой подхода к измерению  $g_{eff}(T)$  непросто. Тем не менее, обработка экспериментальных данных рисунка 66а позволила получить зависимость  $g_{eff}(T)$  (рисунок 66б), характер которой вполне согласуется с основными температурными особенностями  $\mu_{eff}(T)$  (рисунок 67а, зеленые кружки). Но, как будет показано далее, использование ориентированных монокристаллов обеспечивает более качественные экспериментальные данные.



**Рис. 67.** Экспериментальные зависимости  $\mu_{eff}(T)$  (•) и расчет (—) с использованием полученных функций J(T) для монокристаллов соединений Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> (a) и Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Bu</sup>·0.5C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> (б). [251]

### Измерение $g_{eff}(T)$ с использованием монокристаллов

Использование монокристаллов имеет преимущество более высокой чувствительности (все парамагнитные центры одного типа дают сигнал в одном резонансном поле) и позволяет избежать перекрывания ЭПР-линий спиновой триады и односпиновых парамагнитных центров меди(II) (рисунок 65б). Ввиду последнего, отсутствует необходимость в высокочастотных экспериментах, где как правило не выполняется условие быстрого обмена в триадах. Дополнительным преимуществом в случае экспериментов с монокристаллами является то, что сигнал ЭПР трехспинового кластера в случае монокристалла представляет собой симметричную линию, g-фактор которой может быть легко и надежно определен во всем диапазоне температур. Однако, тем не менее, в экспериментах с монокристаллами необходимо учитывать следующий усложняющий фактор. Выше уже было обозначено, что при структурных перестройках в октаэдрах CuO<sub>6</sub>, содержащих спиновые триады, удлиненная ось

134

(ось Яна-Теллера) меняет свое направление (рисунок 64); следовательно, меняются и компоненты g-тензора иона меди(II), включенного в этот трехспиновый кластер. Среднее значение g-тензора существенно не изменяется в результате такой перестройки, поэтому для экспериментов с поликристаллическими образцами эта особенность не является критичной, но для монокристаллов, где для измерения g<sub>eff</sub>(T) выбирается определенная ориентация, изменение пространственной ориентации оси Яна-Теллера имеет важное значение, и поэтому должно быть учтено.

На рисунке 68а показаны зависимости  $g_{eff}(T)$ , полученные в Q-диапазоне для монокристалла  $Cu(hfac)_2 L^{Bu} \cdot 0.5 C_8 H_{18}$  при его различных ориентациях по отношению к магнитному полю. В процессе эксперимента кристалл фиксировался в держателе образца (произвольная ориентация), а затем поворачивался с шагом 10 градусов в диапазоне 0-180° вокруг оси держателя образца.

Зависимости  $g_{eff}(T)$ , измеренные для различных углов ориентации кристалла  $Cu(hfac)_2L^{Bu} \cdot 0.5C_8H_{18}$  сильно различаются. Как и магнитная восприимчивость, зависимости  $g_{eff}(T)$  имеют два плато при высоких и низких температурах, что позволяет однозначно определить предельные высокотемпературные и низкотемпературные значения  $g_{Cu}$ . Низкотемпературное плато (kT << |J|) означает, что заселен только самый нижний мультиплет A с  $g^D = (4g^R \cdot g^{Cu})/3$ . Это значит, что  $g_{eff} = g^D$  и, таким образом,  $g^{Cu}$  может быть легко определен (используя значение  $g^R \approx 2.007$  [168]). На высокотемпературном плато (kT >> |J|) центр тяжести спектра соответствует  $g^Q = (2g^R + g^{Cu})/3$  [167], т.е.  $g_{eff} = g^Q$ , что также позволяет найти значение  $g^{Cu}$ . Как и ожидалось, полученные значения  $g^{Cu}$  не совпадают на высокотемпературном и низкотемпературном плато, поскольку компоненты тензора меняются местами из-за переворота оси Яна-Теллера в октаэдре CuO<sub>6</sub> (рисунок 686).

Конечно, в общем случае (для произвольной ориентации кристалла) зависимость  $g^{Cu}(T)$ неизвестна, что делает невозможным дальнейший анализ измеренной кривой  $g_{eff}(T)$ . Поэтому, нужно обрабатывать экспериментальные данные, полученные для ориентации, где  $g^{Cu}(T)$ =const. Такую ориентацию кристалла действительно можно найти, вращая кристалл при низких и высоких температурах (где достигаются соответствующие плато) и вычисляя наблюдаемое  $g^{Cu}$ для каждой ориентации в этих предельных температурах. Пересечения угловых зависимостей, показанные на рисунке 68б (отмечены стрелками), как раз соответствуют желаемым ориентациям, где  $g^{Cu}(T)\approx$ const. Экспериментально проверить выполнение условия  $g^{Cu}(T)=$ const при промежуточных температурах (между плато) не представляется возможным, но и ожидать значительных отклонений  $g^{Cu}(T)$  от его крайних значений нет оснований. Как только правильная ориентация найдена, можно измерить зависимость  $g_{eff}(T)$  с  $g^{Cu}(T)\approx$ const.



Рис. 68. (а) Температурная зависимость  $g_{eff}$ , полученная в Q-диапазоне ( $v_{mw}$ ≈34 ГГц) для различных ориентаций монокристалла Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Bu</sup>·0.5C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>. (б) Угловая зависимость  $g_{eff}$  при 240 К ( $\circ$ ) и 50 К ( $\Box$ ), а также соответствующий ( $\mathbf{\nabla}$ ,  $\mathbf{\Delta}$ ) g-фактор иона меди(II), рассчитанный с использованием уравнений  $g^{Cu}$ =  $3g^{Q}$ - $2g^{R}$  и  $g^{Cu}$ =  $4g^{R}$ -  $3g^{D}$  при 240 К и 50 К соответственно. Стрелками показаны искомые ориентации, для которых g-фактор иона меди(II) одинаков при низкой (50 К) и высокой (240 К) температуре. [251]

Кажется наиболее правильным выбрать ориентацию кристалла с магнитным полем вдоль оси  $O_{hfac}$ -Cu- $O_{hfac}$ , которая не переворачивается во время структурной перестройки (и, следовательно,  $g^{Cu}$  является постоянным (рисунок 64)). Однако экспериментально этого сделать не удалось, вероятно, потому, что полимерные цепи, содержащие обменные кластеры CuO<sub>6</sub>, также демонстрируют структурные изменения под действием температуры, так что октаэдры в какой-то степени поворачиваются относительно магнитного поля. Таким образом, описанная выше процедура нахождения правильных ориентаций кристалла, при которых  $g^{Cu}(T)$ ≈const (рисунок 68б) оказалась наиболее подходящей и реализуемой на практике, и все зависимости g<sub>eff</sub>(T), приведенные далее, были получены таким образом.



**Рис. 69.** Зависимости  $g_{eff}(T)$ , полученные из ЭПР-спектров Q- (•) и W-диапазона (•) для монокристаллов соединений Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> (a) и Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Bu</sup>·0.5C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> (б). Выбранные ориентации монокристаллов в магнитном поле спектрометра соответствуют критерию  $g^{Cu}(T)\approx$ const. [251]

Очень показательно выполнить сравнение функций  $g_{eff}(T)$ , получаемых в разных частотных диапазонах СВЧ. На рисунке 69а представлены зависимости  $g_{eff}(T)$  для Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup>, полученные из экспериментальных данных Q- и W-диапазонов. Полученные функции  $g_{eff}(T)$  существенно различаются. Функция  $g_{eff}(T)$ , полученная в диапазоне Q, начинает расти при T≈80 К в соответствии с  $\mu_{eff}(T)$  [167], поскольку при этой температуре начинают заселяться верхние мультиплеты d и Q спиновой триады. В то же время функция  $g_{eff}(T)$ , полученная в диапазоне V частот 94 ГГц (W-диапазон), начинает расти только при *T*≈120 К. Причина наблюдаемого

отличия заключается в том, что скорость спинового обмена между мультиплетами спиновой триады нельзя считать достаточно высокой в W-диапазоне для Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup>, что согласуется с работой [170], и наблюдаемый сигнал не является эффективно усредненным по трем мультиплетам триады. Для другого соединения, Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Bu</sup>·0.5C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>, зависимости g<sub>eff</sub>(T), полученные из экспериментальных данных Q- и W-диапазона, практически полностью совпадают (рисунок 69б). И снова это хорошо согласуется с предыдущим наблюдением того, что скорость смешивания сигналов мультиплетов для этого соединения высока на частотах ЭПР вплоть до 244 ГГц [170]. Таким образом, для получения корректных экспериментальных зависимостей geff(T) важно выбрать подходящий СВЧ-диапазон. Как было указано в работе [170], прямым критерием быстрого смешивания (эффективного усреднения ЭПР-сигнала триады по спектру) является то, что ширина линии ЭПР триады должна монотонно изменяться с температурой: это имеет место для соединения Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Bu</sup>·0.5C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> в диапазонах частот Q- и W-, а также для соединения Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> в Q-диапазоне. Однако данный критерий не выполняется в случае Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> в W-диапазоне. По этой причине в последующих обсуждениях будут анализироваться зависимости geff(T), полученные для данных двух соединений в Q-диапазоне, где выполняется критерий эффективного усреднения ЭПР-сигнала триады.

## Интерпретация зависимости g<sub>eff</sub>(T) и получение информации о внутрикластерном обменном взаимодействии

Магнитоструктурные переходы в соединениях  $Cu(hfac)_2L^R$  и их проявления очень разнообразны. Во многих соединениях спиновый (магнитный) переход является резким, т.е.  $\mu_{eff}(T)$ ,  $g_{eff}(T)$  и расстояния в октаэдре  $CuO_6$  резко меняются в узком температурном диапазоне. Соединения с резкими спиновыми переходами наиболее востребованы для потенциальных приложений, однако более глубокое понимание происхождения и механизмов этих магнитных аномалий может быть получено при изучении соединений с постепенными (плавными, затянутыми по температуре) спиновыми переходами, что и было сделано в данной главе. В то же время, постепенный характер наблюдаемых структурных перестроек и зависимостей  $g_{eff}(T)$ вызывает ряд вопросов относительно интерпретации этих величин. Ниже будут обсуждены три возможные модели, объясняющие наблюдаемые структурные и магнитные явления в магнитоактивных соединениях  $Cu(hfac)_2L^R$ . Внутрикластерное обменное взаимодействие охарактеризовано в рамках каждой модели путем интерпретации экспериментально полученных зависимостей  $g_{eff}(T)$ . Модель «А»: постепенные структурные изменения в октаэдре CuO<sub>6</sub>.

Зависимости магнитной восприимчивости  $\mu_{eff}(T)$ , PCA-данные и данные ЭПР ( $g_{eff}(T)$ ) свидетельствуют о постепенном характере изменений, происходящих в соединениях меди(II) с нитроксильными радикалами, представленных в данном разделе. Поэтому было бы естественно предположить, что структурные и магнитные свойства октаэдров  $CuO_6$ , содержащих спиновые триады, действительно изменяются плавным образом. В этой модели все спиновые триады имеют одинаковую геометрию, которая изменяется с температурой и вызывает изменения межспиновых расстояний и электронных орбиталей и, следовательно, внутрикластерного обменного взаимодействия J. Зависимости  $g_{eff}(T)$ , анализируемые в данном разделе условиям быстрого диссертации, удовлетворяют смешивания сигналов отдельных мультиплетов триады, что позволяет использовать аналитическое выражение (41) для их интерпретации [167]:

$$\mathbf{g}_{\text{eff}}(T) = \frac{\mathbf{g}^{\text{D}} + \mathbf{g}^{\text{d}} \cdot e^{2J/kT} + 10 \cdot \mathbf{g}^{\text{Q}} \cdot e^{3J/kT}}{1 + e^{2J/kT} + 10e^{3J/kT}} = \frac{(4\mathbf{g}^{\text{R}} - \mathbf{g}^{\text{Cu}}) + 3\mathbf{g}^{\text{Cu}} \cdot e^{2J/kT} + 10 \cdot (2\mathbf{g}^{\text{R}} + \mathbf{g}^{\text{Cu}}) \cdot e^{3J/kT}}{3(1 + e^{2J/kT} + 10e^{3J/kT})}$$
(41)

где  $g^{R} \approx 2.007$  и  $g^{Cu}$  можно определить в соответствии с описанным выше подходом. Неизвестным параметром, который необходимо определить путем подгонки экспериментальной зависимости  $g_{eff}(T)$ , является температурная зависимость внутрикластерного обменного взаимодействия J(T).

На рисунке 70 показано распределение J(T) для обоих рассматриваемых соединений, которое хорошо согласуется с экспериментальными зависимостями  $g_{eff}(T)$ , измеренными для монокристаллов в Q-диапазоне (рисунок 69). Обе кривые J(T) демонстрируют сильную зависимость внутрикластерного обменного взаимодействия от температуры. При высоких и средних температурах значение J может быть определено довольно точно из-за ярко выраженной зависимости  $g_{eff}$  от J. При низкой температуре заселен только нижний мультиплет триады, и в таком случае невозможно точно определить J, но можно установить диапазон значений J, удовлетворяющий условию заселения только нижнего мультиплета.

Для проверки достоверности полученных функций J(T), они были использованы для вычисления соответствующих зависимостей  $\mu_{\text{eff}}(T)$ :

$$\mu_{\rm eff}^2 = 0.5\mu_{\rm tr,eff}^2 + 0.5\mu_{\rm is,eff}^2 = \frac{3(g^{\rm D})^2 + 3(g^{\rm d})^2 \cdot e^{2J/kT} + 30(g^{\rm Q})^2 \cdot e^{3J/kT}}{8(1 + e^{2J/kT} + 2e^{3J/kT})} + 0.5\mu_{\rm is,eff}^2$$
(42)

Здесь индексы «tr» и «is» соответствуют спиновой триаде и магнитно-изолированному иону меди(II), соответственно [167]. Уменьшение величины эффективного магнитного момента при температурах T <50 K вызвано межкластерным обменным взаимодействием [174] ( $J_{\text{Int}}$ ), которое было учтено с помощью общепринятого в литературе подхода [250, 252],

 $(J_{\text{Int}} = -1.5 \text{ см}^{-1} \text{ и } J_{\text{Int}} = -12 \text{ см}^{-1} \text{ для } \text{Cu}(\text{hfac})_2 \text{L}^{\text{Pr}} \text{ и } \text{ для } \text{Cu}(\text{hfac})_2 \text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5 \text{C}_8 \text{H}_{18}, \text{ соответственно}).$  На рисунке 67 показано, что функции J(T), полученные из данных ЭПР-спектроскопии, достаточно хорошо описывают зависимости  $\mu_{\text{eff}}(T)$  для обоих соединений. Продемонстрированное хорошее согласие экспериментальной и расчетной  $\mu_{\text{eff}}(T)$  подтверждает корректность полученных функции J(T) в рамках предложенной модели.



**Рис. 70.** Температурная зависимость обменного взаимодействия J(T) Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> (a) и Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Bu</sup>·0.5C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> (б) рассчитанная с использованием экспериментальной функции  $g_{eff}(T)$  и уравнения (41). Погрешность экспериментального определения g-фактора (±0.0005) учтена при подгонке и определяет ширину расчетного распределения в интервале промежуточных температур. [251]

В обсуждаемой модели «А» функции *J*(*T*) имеют буквальный смысл, т.е. обменное взаимодействие в каждой спиновой триаде подразумевается постепенно изменяющимся с изменением температуры. Это означает постепенное удлинение и укорочение соответствующих связей в октаэдрах CuO<sub>6</sub>. Однако в литературе является общепринятым представление, [253-255] что из-за эффекта Яна-Теллера тетрагонально искаженный октаэдр CuO<sub>6</sub> является

наиболее вероятной стабильной конформацией октаэдра меди(II) (одна ось заметно длиннее двух других). В свою очередь, изменение ориентации вытянутой оси октаэдра, достоверно наблюдаемое для соединений Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>R</sup>, должно иметь скачкообразный характер, а не происходить плавным образом. Более того, обсуждающиеся здесь данные ЭПР косвенным образом также указывают на слабые стороны модели «А». Так, неотъемлемой особенностью уравнения (41) является то, что когда выполняется приведенное ниже уравнение (43),  $g_{eff}$  становится независящим от  $g^{Cu}$  и равным  $g^{R}$ .

$$10e^{3J/kT} + 3e^{2J/kT} - 1 = 0 \tag{43}$$

Решение уравнения (43) дает значение  $J/kT\approx$ -0.97. Следовательно, описанная ситуация, когда  $g_{\text{eff}}=g^{R}$  не зависит от конкретного значения  $g^{\text{Cu}}$ , должна иметь место для обоих исследуемых соединений, потому что (i)  $g_{\text{eff}}$  изменяется с  $g_{\text{eff}} > 2$  на  $g_{\text{eff}} < 2$  и, таким образом, значение  $g_{\text{eff}}=2\approx g^{R}$  обязательно наблюдается в течение магнитоструктурного перехода, и (ii) |J|/kT изменяется от |J|/kT << 1 до |J|/kT >> 1 (J<0) [167], и, таким образом, условие  $J/kT\approx$ -0,97 также обязательно выполняется при определенной температуре. Это означает, что независимо от ориентации кристалла и характера зависимости  $g^{\text{Cu}}(T)$  все кривые  $g_{\text{eff}}(T)$ , показанные на рисунке 68a, при определенной температуре должны сходиться в одной точке  $g_{\text{eff}}=g^{R}$ . Однако подобное поведение никогда не наблюдалось экспериментально. Одним из объяснений может быть то, что в обсуждаемой модели «А» полученные обменные взаимодействия являются эффективными величинами и должны рассматриваться как усредненные по времени или/и пространству средние значения соответствующих молекулярных параметров.

Модель «Б»: усреднение за счет колебаний, обусловленное динамическим эффектом Яна-Теллера.

Несмотря на стабильность вытянутой геометрии, в ряде комплексов на основе ионов меди(II) методами РСА и ЭПР наблюдалась геометрия «сплюснутого» октаэдра [256]. Всестороннее исследование этих соединений, представленное в литературе показало, что наблюдаемая сплюснутая геометрия является результатом усреднения двух вытянутых геометрических форм, что обусловлено динамическим эффектом Яна-Теллера. Типичные частоты перескоков между вытянутыми формами могут достигать 10<sup>9</sup> Гц и выше, что приводит к наблюдению «усредненных» спектров ЭПР, регистрируемых в Х- и Q-диапазонах [257].

Исследование методом PCA семейства соединений  $Cu(hfac)_2L^R$ , демонстрирующих постепенные магнитоструктурные переходы, показывает формирование при промежуточных температурах «сплюснутой» геометрии октаэдров  $CuO_6$  для всех соединений [61, 74]. Принимая во внимание способность  $Cu(hfac)_2L^R$  к обратимым трансформациям в октаэдрах  $CuO_6$  (изменение направления оси Яна-Теллера), наблюдение «сплюснутой» геометрии октаэдров

при промежуточных температурах согласуется с ранее наблюдавшимися проявлениями динамического эффекта Яна-Теллера.

В рассматриваемой модели «Б» во время постепенного магнитоструктурного перехода происходят быстрые перескоки между высокотемпературной и низкотемпературной (ВТ, НТ) геометрией, так что данные рентгеновской дифракции, ЭПР и магнитной восприимчивости отражают значения, усредненные во времени и/или пространстве. При низких и высоких температурах октаэдры CuO<sub>6</sub> постоянно находятся в геометриях HT и BT в соответствии с плато  $\mu_{\text{eff}}(T)$  и  $g_{\text{eff}}(T)$ . Но при промежуточных температурах средние вероятности пребывания в ВТ- и НТ-геометриях меняются, что дает соответствующие зависимости наблюдаемых параметров. Вероятность пребывания в этих геометриях определяется динамикой Яна-Теллера между двумя минимумами потенциальной энергии соответсвующих геометрий. В ряде работ уделялось отдельное внимание изучению динамических эффектов Яна-Теллера для случая ионов меди(II), встроенных в диамагнитную матрицу [258-260]. Было показано, что потенциальная поверхность может изменяться с температурой из-за температурной зависимости напряженностей в решетке в различных ее направлениях. Таким образом, на вероятность пребывания парамагнитного центра в каждой из доступных геометрий влияет как фактор Больцмана, так и изменения относительной глубины двух (ВТ и НТ) потенциальных ям [261, 262]. В случае соединений Cu(hfac) $_{2}L^{R}$  можно ожидать аналогичных тенденций; однако, в сравнении с изученными в обозначенных работах, соединения Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>R</sup> представляют собой более сложные высококооперативные цепочечно-полимерные комплексы, которые не могут быть описаны на том же уровне теории.

Подытоживая рассмотрение модели «Б» можно сказать, что в рамках данной модели каждая спиновая триада в определенный момент времени может быть найдена в одной из двух стабильных геометрий (ВТ и НТ), которые различаются магнитным моментом и g-фактором. Перескоки между данными геометриями происходят на частотах 10<sup>9</sup> Гц и выше. Основным параметром, характеризующим протекание магнитоструктурного перехода, является вероятность нахождения спиновой триады в каждой из этих геометрий, обусловленная динамическим эффектом Яна-Теллера между потенциальными минимумами ВТ и НТ.

Модель «В»: статические спиновые триады, связанные сильным межкластерным обменным взаимодействием.

Предположим, что динамический эффект Яна-Теллера (модель «Б») отсутствует, и во время плавного магнитоструктурного перехода происходит последовательное стохастическое переключение октаэдров CuO<sub>6</sub> из BT геометрии в HT геометрию. Тогда плавная кривая магнитной восприимчивости  $\mu_{eff}(T)$  отражает зависящее от температуры соотношение спиновых триад в BT и HT состояниях. Если распределение одной фазы в другой (BT/HT) является случайным, прямая интерпретация РСА данных также даст усредненную геометрию (в данном случае пространственное среднее). Поскольку геометрия НТ и ВТ известны, то в рамках обсуждаемой модели «С» можно рассчитать отношение BT/HT в зависимости от температуры [263]. Хотя данные по рентгеновской и магнитной восприимчивости, рассматриваемые в модели «В», дают усредненное по объему отношение ВТ/НТ, в случае ЭПР-спектроскопии можно было бы ожидать, что эти две фазы будут обнаружены отдельно ввиду двух хорошо разрешенных линий ЭПР. Напротив, ЭПР в X- и Q-диапазонах, спектрального разрешения которых достаточно для раздельного обнаружения ВТ- и НТ-фаз ввиду значительно отличающихся g<sup>Q</sup> и g<sup>D</sup>, не позволил обнаружить эти отдельные сигналы. Возможным объяснением наблюдаемого усреднения сигналов ВТ- и НТ-фаз в спектре ЭПР является предположение о сильном межкластерном обменном взаимодействии между соседними спиновыми триадами, достаточном для обменного сужения отдельных спектров. В одной из работ по исследованию обменных взаимодействий в Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>R</sup> было продемонстрировано, что межкластерное обменное взаимодействие в соединениях Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>R</sup> может быть действительно сильным на шкале ЭПР и варьироваться по модулю в пределах от 1 до 10 см<sup>-1</sup> [174]. В простой модели скорость прыжков электронов между парамагнитными центрами, связанными обменным взаимодействием J, можно оценить как  $1/J \sim 30-300$  ГГц. Этих величин достаточно для усреднения линий ЭПР, которые спектрально разделены несколькими обратными сантиметрами. Экспериментальные данные также подтверждают, что межкластерный обмен имеет достаточную величину для усреднения сигналов с типичными  $g^Q$  и  $g^D$  на частотах ЭПР до 94 ГГц. Так, для одного из соединений (Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Bu</sup>·0.5C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> - гексан) РСА данные показывают чередование спиновых триад в состояниях ВТ и НТ в полимерных цепях кристалла при низкой температуре, однако ЭПР не демонстрирует две отдельные линии, но регистрирует один обменно-суженный сигнал со средним значением g-фактора [167]. Таким образом, наличие сильного межкластерного обменного взаимодействия может объяснить наблюдение единственной обменно-суженной линии ЭПР для кластеров в ВТ и НТ состояниях в модели стохастически распределенных триад, переключающихся из одного состояния в другое во время прохождения магнитоструктурного перехода.

Модель «В» в принципе способна описывать экспериментальные данные, наблюдаемые с помощью ЭПР, РСА и магнитометрии. По сравнению с моделью «Б», слабым местом модели «В» является необходимость предполагать, что распределение одной фазы внутри другой является достаточно случайным и однородным. В то же время в большинстве случаев спинкроссоверных соединений фазовые переходы происходят в доменах [264], т.е. достаточно большие объемы одной фазы возникают внутри другой. Если бы это было так в соединениях Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>R</sup>, то, соответственно, только триады, расположенные близко к доменным стенкам, позволяли бы наблюдать обменно-суженные линии ЭПР со средним значением g-фактора ввиду межкластерного обменного взаимодействия. Наоборот, спиновые триады, находящиеся глубоко внутри домена и имеющие одинаковую геометрию и магнитный момент, давали бы другой сигнал, соответствующий фазе данного домена. Следовательно, модель «В» может описывать экспериментальное наблюдение в ЭПР, только если размер домена достаточно мал, чтобы позволить всем спиновым триадам разных доменов эффективно взаимодействовать друг с другом.

Вопрос однородности распределения низкотемпературной и высокотемпературной фаз в структуре соединений Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>R</sup> был подробно исследован в отдельной работе [265]. Была рассмотрена модель магнитоактивных соединений Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>R</sup> - бесконечная линейная цепочка кластеров, связанных межкластерным обменом взаимодействием  $J_{inter}$  (рисунок 71).



**Рис. 71.** Типичная структура магнитоактивного соединения Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>R</sup> на примере комплекса Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Bu</sup>·C<sub>7</sub>H<sub>16</sub> (C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>- гептан) при температуре 150 K (WS состояние). Спиновые триады обведены кружком, обменно-связанные цепи, формирующиеся через контакты NO... ON, выделены серым цветом. Цветовой код: Cu - голубой, O - красный, N - синий, C - серый. [265]

Бесконечная цепочка связанных спиновых триад моделировалась 16-ти или 32-х членными кольцами (рисунок 72), где каждая триада имела g-фактор, соответствующий  $g^Q$  и  $g^D$  - в зависимости от ее состояния (высокотемпературная или низкотемпературная фаза). Литературные данные указывают на то, что такие кольца очень хорошо моделируют бесконечные обменно-связанные цепи [266]. Это также подтверждается тем, что в результате выполненного исследования были получены идентичные результаты для 16- и 32-членных
колец. Расчет проявления обменного взаимодействия в спектрах ЭПР такой модельной цепи проводился с помощью модифицированных уравнений Блоха. Выполненный анализ однозначно показал, что в модели статических спиновых триад в случае затянутых по температуре магнитоструктурных переходов соединения Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>R</sup> представляют собой твердые растворы двух неупорядоченных фаз, при этом образование однофазных доменов размером более 4-8 кластеров представляется маловероятным. Исходя из размера единичного кластера ~ 1.3 нм, можно установить верхний предел размера домена ~ 5-10 нм, тогда как действительный размер такого домена, вероятно, будет еще меньше.



**Рис. 72.** Модели обменно-связанных цепочек спиновых триад в магнитоактивных соединениях Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>R</sup>, в рамках которых решались модифицированные уравнения Блоха для расчета процессов обменного сужения спектра. Закрашенные кружки соответствуют спиновым триадам в состоянии SS (с g-фактором  $g^D$ ), светлые кружки - спиновым триадам в состоянии WS (с g-фактором  $g^Q$ ), обменное взаимодействие между любыми соседними триадами определяется как  $J_{inter}$ . 16-членные «кольца» представленные внизу (и 32-членные аналоги, которые не показаны на рисунке) являются хорошими модельными системами соответствующих бесконечных полимерных цепей. [265]

Возвращаясь к рассмотрению моделей магнитоструктурного перехода можно сказать, что из представленных экспериментальных данных невозможно сделать однозначный вывод о том, какая из трех предложенных моделей (A – B) наиболее корректна для описания фазовых переходов на молекулярном уровне в соединениях  $Cu(hfac)_2L^R$ . Вероятно, что все три типа эффектов присутствуют в той или иной степени, или на определенных этапах (температурных

интервалах) фазового перехода. С практической точки зрения модель «А» является наиболее полезной, поскольку она позволяет охарактеризовать зависящее от температуры обменное взаимодействие в кластерах меди(II) с нитроксильными радикалами. Даже несмотря на то, что полученная зависимость J(T) может отражать эффективный макроскопический параметр, в большинстве физических экспериментов (с временным интервалом больше нескольких наносекунд, размером образца больше нескольких нанометров) этот параметр наблюдается или измеряется экспериментально. С другой стороны, когда требуется подробная информация о фазовых переходах на молекулярном уровне, нужно обратиться к моделям «Б» и «В» и различать временное и пространственное усреднение. Эти модели могут дать информацию либо о быстрой динамике Яна-Теллера спиновых триад, либо о распределении фаз в цепочечно-полимерных комплексах меди(II) с нитроксильными радикалами в зависимости от температуры.

Таким образом, в данном разделе диссертационной работы методом ЭПР были исследованы зависящие от температуры внутрикластерные обменные взаимодействия в спиновых триадах в переключаемых соединениях Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>R</sup>. Основным параметром исследуемых соединений, извлекаемым из экспериментальных данных ЭПР, является эффективный g-фактор спиновых триад, который хорошо отражает магнитоструктурные переходы, происходящие в семействе соединений Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>R</sup>. В разделе были обсуждены различные экспериментальные подходы получения методом ЭПР зависимостей  $g_{eff}(T)$  и их последующая интерпретация. Хотя функцию  $g_{eff}(T)$  в принципе можно получить для порошковых образцов, наилучшие результаты были достигнуты при использовании монокристаллов, правильно ориентированных в магнитном поле. В большинстве случаев наиболее целесообразно использовать ЭПР-спектрометры **О**-диапазона, поскольку спектральное разрешение на этой частоте (34 ГГц) является достаточным, а экспериментальные данные, полученные на более высоких частотах, потребуют сложной теоретической обработки полученных спектров. Экспериментальные зависимости  $g_{eff}(T)$  двух исследованных соединений были интерпретированы с использованием трех моделей магнитоструктурного перехода, среди которых невозможно выделить наиболее корректную исходя из имеющихся в настоящее время данных ЭПР, РСА и магнитометрии. Интерпретация полученного обменного взаимодействия в рамках этих моделей отличается. Однако в любом случае разработанные подходы к получению и анализу зависимостей  $g_{\text{eff}}(T)$  и J(T) полезны и наглядны для характеристики магнитных свойств в аналогичных системах. Результаты данного раздела диссертационной работы опубликованы в статьях [164, 251, 265].

### ГЛАВА 4. СПЕКТРОСКОПИЯ ТЕРМОПЕРЕКЛЮЧАЕМЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) С НИТРОКСИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ В ИНФРАКРАСНОМ И ВИДИМОМ ДИАПАЗОНАХ

# 4.1. Характеризация термопереключаемых комплексов меди(II) с нитроксильными радикалами методом ИК-спектроскопии

В литературном обзоре было показано, что рентгеноструктурный анализ, магнитометрия и ЭПР позволили довольно детально охарактеризовать проявления магнитных особенностей в цепочено-полимерных комплексах Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>R</sup>. Однако, данные методы не подходят для исследования фазовых переходов на молекулярном уровне (на уровне одного кластера). Из-за характерных технических особенностей (СКВИД, РСА) или наличия эффективных межкластерных обменных взаимодействий (ЭПР) все эти методы измеряют "объемные" свойства исследуемого соединения, тогда как характеризация "индивидуальных" свойств гетероспинового медь(II)-нитроксильного кластера и его термоиндуцированных перестроек не представлялась возможной. Так, например, оставался необъясненным молекулярный механизм постепенного изменения магнитного момента в цепочено-полимерных комплексах Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>R</sup>. Наблюдаемое поведение можно было бы объяснить как постепенным изменением свойств отдельного кластера, так и присутствием магнитно-неэквивалентных типов кластеров, относительное соотношение которых зависит от температуры. Хотя квантовохимические исследования предполагают последний механизм [263], не было экспериментальных доказательств, подтверждающих или опровергающих такое предположение.

Аналогичные вопросы возникают также для многих других магнитоактивных комплексов, например, для классических соединений СКО на основе железа [267]. В этом случае мессбауэровская спектроскопия на ядре <sup>57</sup>Fe, возможно, является наиболее подходящей и позволяет определять спиновые состояние (полный спин иона), а также степень окисления для отдельных парамагнитных центров [268-270]. В то же время подавляющее большинство СКО-соединений также может быть изучено с помощью колебательной спектроскопии, поскольку магнитоструктурные перестройки, приводящие к изменению спинового состояния СКО-комплекса, также приводят к изменению длин связей металл-лиганд, что влияет на положение и интенсивность соответствующих полос поглощения в колебательных спектрах. Метод Фурье–ИК-спектроскопии с возможностью варьирования температуры образца начал

успешно применяться для изучения явления СКО более 50 лет назад [152, 153, 271] и оказался эффективным методом определения спиновых состояний [158], определения температур спинового перехода [154, 157], регистрации петель гистерезиса [156] и даже изучения эффектов фотопереключения (СИЗВСС) [159-161].

В данном разделе диссертационной работы будет показано первое применение метода Фурье–ИК-спектроскопии дальнего и среднего диапазонов к изучению магнитоактивных цепочечно-полимерных соединений Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>R</sup> с целью установления механизма магнитоструктурных переходов на молекулярном уровне.

#### Описание установок и соединений, детали расчетов

Были исследованы два соединения семейства цепочечно-полимерных комплексов  $Cu(hfac)_2L^{Pr}$  и  $Cu(hfac)_2L^{Me}$ , синтез которых описан в работах [10, 61]. Соединение  $Cu(hfac)_2L^{Me}$  имеет мотив полимерной цепи "голова-хвост", приводящий к образованию двухспиновых обменно-связанных кластеров меди(II) и нитроксильного радикала (рисунок 73а).  $Cu(hfac)_2L^{Pr}$  имеет мотив полимерной цепи "голова-голова" (рисунок 73б), подразумевающий чередование вдоль цепи трехспиновых обменно-связанных кластеров нитроксил, и магнитно-изолированных ионов меди(II). Рентгеноструктурный анализ, выполненный в широком температурном интервале, показал, что для обоих соединений наиболее выраженные структурные перестройки, вызванные температурой, происходят в двухспиновых и трехспиновых кластерах.

Спектры ИК-спектроскопии поликристаллических порошков исследуемых соединений были измерены в среднем и дальнем ИК-диапазонах при T=20-295 К. ИК-спектры тонких монокристаллов были измерены в среднем ИК-диапазоне в интервале температур 80-295 К. Толщина кристаллов составляла ~5-10 мкм (оценка получена путем сравнения интенсивности поглощения полос с таблетированными образцами). ИК-спектры молекулярного комплекса  $Cu(hfac)_2$  были измерены как в среднем, так и в дальнем ИК-диапазоне при комнатной температуре. Для выполнения квантовохимических расчетов ИК-спектров соединения  $Cu(hfac)_2L^{Pr}$  были взяты отдельно фрагмент  $L^{Pr}$ -Cu(hfac)<sub>2</sub>-L<sup>Pr</sup> и фрагмент Cu(hfac)<sub>2</sub> (рисунок 736). Методы, использованные в квантовохимических расчетах, подробно описаны в статье [241].



**Рис. 73.** Структура полимерных цепей Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup> «голова-хвост» (a) и Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> «голова-голова» (б). Цветовое обозначение элементов: Cu – оранжевый, F – желтый, O – красный, N – синий, C – серый, водород не показан. Окрашенные области обозначают элементарные единицы цепи Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup>, учитываемые в квантовохимических расчетах: (I) Cu(hfac)<sub>2</sub> – магнитно-изолированный ион меди(II) и (II) L<sup>Pr</sup>-Cu(hfac)<sub>2</sub>-L<sup>Pr</sup> – трехспиновый обменно-связанный кластер нитроксил-медь(II)-нитроксил. [241]

## Проявление резкого магнитоструктурного перехода в среднем ИК-диапазоне $(coeduhenue Cu(hfac)_2 L^{Me})$

В литературе было показано, что пробоподготовка может существенно влиять на физические свойства соединений СКО [272-274]. Методом СКВИД-магнитометрии было продемонстрировано значительное влияние высокого давления на фазовые переходы, происходящие в цепочечно-полимерных комплексах  $Cu(hfac)_2L^R$  [12, 275]. Аналогичные (но, вероятно, меньшие) эффекты можно ожидать в результате подготовки образца для измерений ИК-спектров (прессование поликристаллического образца в матрицу KBr или порошкового полиэтилена (ПЭ)). Поэтому для исследования молекулярных магнитов  $Cu(hfac)_2L^R$  методом ИК-спектроскопии были использованы два метода подготовки образцов: (1) таблетированные прессованные образцы из прозрачного в инфракрасном диапазоне материала (бромистый калий

или полиэтиленовый порошок, в зависимости от ИК-диапазона) с измельченным поликристаллическим образцом и (2) тонкие монокристаллы исследуемых соединений. В первом случае измельчение кристаллов и их последующее прессование в ИК-прозрачную матрицу могут существенно изменить характеристики фазового перехода. Во втором случае исследуемое соединение не подвергается воздействию, поэтому ожидается, что оно продемонстрирует то же поведение, что и в исследованиях методами СКВИД-магнитометрии и РСА. Чтобы прояснить это, было выполнено сравнение температурных зависимостей ИК-спектров соединения Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup>, демонстрирующего резкий магнитоструктурный переход при ~141 К в процессе понижения температуры (и 146 К при нагревании, рисунок 74в), (i) таблетированных образцов КВг (Таб) и (ii) тонкого монокристалла (MK).



Рис. 74. ИК-спектры среднего ИК-диапазона (а,б) и температурная зависимость эффективного магнитного момента (в) соединения  $Cu(hfac)_2L^{Me}$ . (а) Спектры среднего ИКдиапазона соединения  $Cu(hfac)_2L^{Me}$ , измеренные для монокристалла (МК) и таблетированного образца (Таб) при разных температурах. Температура показана справа. (б) Увеличенная область ИК-спектров, демонстрирующая полосы поглощения, являющиеся характеристическими для магнитоструктурного перехода. (в) Температурная зависимость эффективного магнитного момента соединения  $Cu(hfac)_2L^{Me}$ . [241]

На рисунке 74а показаны спектры среднего ИК-диапазона (1800-700 см<sup>-1</sup>) соединения Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup> (Таб и МК) при температурах выше и ниже температуры магнитоструктурного перехода (~141 К). Спектры образцов Таб и МК, измеренные при 190 К (выше температуры магнитоструктурного перехода), практически идентичны. Таким образом, температурное поведение спектров МК можно использовать в качестве эталона для отслеживания термоиндуцированных изменений в спектрах образца Таб. Спектр МК, зарегистрированный при 150 К (на несколько градусов выше температуры магнитоструктурного перехода), не показывает видимых отличий от спектра МК при 190 К. Это указывает на то, что структура комплекса не имеет существенных отличий при указанных температурах. Однако, уже при 140 К (на один градус ниже магнитоструктурного перехода) ИК-спектр МК разительно отличается от спектра, полученного при 150 К благодаря появлению новых колебательных полос. Анализ всего спектра показывает, что в большинстве случаев эти новые полосы поглощения в значительной степени перекрываются с ранее существовавшими, поэтому такие изменения трудно поддаются количественной оценке. Более наглядными и простыми в интерпретации и анализе являются изменения, проявляющиеся в (i) расщеплении хорошо разрешенного колебательного пика на два пика (например,  $A(1356 \text{ см}^{-1}) \rightarrow A(1363 \text{ см}^{-1}) + A(1334 \text{ см}^{-1}))$  и (ii) появлении новых полос с одновременным исчезновением некоторых из ранее существовавших. На рисунке 746 показана увеличенная область спектра в лиапазоне 1125 см<sup>-1</sup>-800 см<sup>-1</sup>, где такие изменения видны лучше всего. Сравнение спектров МК при 150 и 140 К позволяет заключить, что магнитоструктурный переход приводит к появлению новых колебательных полос на 1098, 1086 и 1034 см<sup>-1</sup>, сдвигу полосы с 884 до 890 см<sup>-1</sup> и почти полному исчезновению колебательной полосы на 815 см<sup>-1</sup>. Обратите также внимание, что последующее понижение температуры до 80 К не вызывает никаких дальнейших спектральных изменений, за исключением сужения некоторых полос при 80 К (рисунок 74а,б). Таким образом, выраженные изменения в ИК-спектре монокристалла Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup> происходят главным образом за счет магнитоструктурного перехода, что полностью согласуется с тенденциями, наблюдавшимися ранее с помощью магнитометрии и рентгеноструктурного анализа [10, 61].

Как уже упоминалось выше, спектры МК и Таб, измеренные при высокой температуре (190 К), практически идентичны. Однако, этого нельзя сказать про спектры, измеренные при низкой температуре (80 К). Хотя магнитоструктурный переход приводит к появлению того же набора новых пиков поглощения в спектре образца Таб, их интенсивность заметно слабее (рисунок 74б), и пики, исчезнувшие в образце МК, по прежнему регистрируются в спектрах Таб при 80 К. Это указывает на то, что магнитоструктурный переход в соединении Cu(hfac) $_2$ L<sup>Me</sup>, впрессованном в таблетку KBr, превращается из резкого в затянутый и становится частично подавленным: он все еще не завершен даже при такой низкой температуре, как 20 К.

Поскольку низкотемпературная (НТ) и высокотемпературная (ВТ) структурные фазы соединения  $Cu(hfac)_2L^{Me}$  обладают характерными, спектрально хорошо разрешенными колебательными полосами, ИК-спектроскопия позволяет определять соотношение этих фаз при различных температурах. Для этого были выбраны две полосы поглощения с максимумами 884 см<sup>-1</sup> и 890 см<sup>-1</sup>, являющиеся характеристическими для фаз ВТ и НТ, соответственно. Предположительно, эти полосы принадлежат одной и той же колебательной моде, частота которой немного отличается для двух фаз (аналогичный эффект для полосы на ~1650 см<sup>-1</sup> и других полос будет продемонстрирован ниже для Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> с помощью квантовохимических расчетов).



Рис. 75. Температурная зависимость колебательных полос поглощения с центром 890 см<sup>-1</sup> и 884 см<sup>-1</sup>, являющихся характеристическими для фаз НТ и ВТ в соединении Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup>. (а) Фрагмент ИК-спектров монокристалла (МК), измеренных в диапазоне температур 190-80 К с шагом 5 К. Для спектров при 190 К и 80 К области пиков с центром в 980 см<sup>-1</sup> окрашены в желтый цвет. (б) Фрагмент ИК-спектров таблетированного образца (Таб), измеренных в диапазоне температур 190-80 К с шагом 5 К. Для спектров при 190 К и 80 К области пиков с центром в 980 см<sup>-1</sup> окрашены в желтый цвет. (б) Фрагмент ИК-спектров таблетированного образца (Таб), измеренных в диапазоне температур 190-20 К с шагом 10-15 К. Для спектров при 190 К и 20 К области пиков с центром в 980 см<sup>-1</sup> окрашены в зеленый цвет. (в) Температурная зависимость области поглощения с центром в 890 см<sup>-1</sup>, нормированная к интегральному поглощению на 890 см<sup>-1</sup> и 884 см<sup>-1</sup>. Желтые квадраты и зеленые круги соответствуют образцам МК и Таб, соответственно. В случае образца МК асимптотическим значениям области поглощения 980 см<sup>-1</sup> при высоких (T>150 K) и низких (T<140 K) температурах присваиваются 0 % и 100 % низкотемпературной фазы НТ. На основе этих значений оценивается фазовое преобразование ВТ—НТ для образца Таб. [241]

На рисунке 75а показана температурная зависимость этих двух полос для образца МК. При высоких температурах в спектрах присутствует только одна из этих полос с центром

884 см<sup>-1</sup>. При понижении температуры эта полоса сохраняет свою форму и интенсивность вплоть до температуры магнитоструктурного перехода, где она внезапно меняет свое положение с 884 см<sup>-1</sup> до 890 см<sup>-1</sup>. Дальнейшее понижение температуры до 80 К не вызывает каких-либо существенных изменений в спектрах. Эти данные ясно показывают, что переключение между фазами ВТ и НТ в образце МК происходит при температуре магнитоструктурного перехода. В отличие от спектров МК, спектры Таб демонстрируют постепенное увеличение количества низкотемпературной фазы при понижении температуры (рисунок 75б). Так, при температуре магнитоструктурного перехода действительно появляется полоса с центром в 890 см<sup>-1</sup>, однако она намного слабее по сравнению с образцом МК. В свою очередь, интенсивность полосы с центром в 884 см<sup>-1</sup> остается практически неизменной. Дальнейшее понижение температуры приводит к постепенному увеличению интенсивности полосы 890 см<sup>-1</sup>, в то время как полоса 884 см<sup>-1</sup> становится слабее. Даже при 20 К преобразование фазы ВТ в фазу НТ остается лишь частичным: полоса с центром в 884 см<sup>-1</sup> все еще вносит вклад в спектры с интенсивностью, сопоставимой с интенсивностью полосы 890 см<sup>-1</sup>. На рисунке 75в показана температурная зависимость интегральной интенсивности области поглощения 890 см<sup>-1</sup>, нормированной на интегральную интенсивность областей поглощения 884 см<sup>-1</sup> и 890 см<sup>-1</sup>. Для спектров МК эта зависимость состоит из двух плато, подтверждающих, что переключение BT + HT происходит полностью при температуре магнитоструктурного перехода. Значения плато соответствуют чистым фазам ВТ и НТ. Отклонение этих значений от 0 и 1 при высоких и низких температурах, соответственно, вызвано частичным перекрыванием линий 884 см<sup>-1</sup> и 890 см<sup>-1</sup> (например, следует обратить внимание, что интегрируемая область поглощения полосы на 890 см<sup>-1</sup> не равна нулю при 190 К как для образцов МК, так и для Таб). В случае образца Таб только несколько процентов кластеров претерпевают структурные перестройки в фазу НТ при температуре перехода (141 К). Последующее снижение температуры до 20 К приводит к постепенному увеличению этого соотношения до предельных 60-70 %. Таким образом было продемонстрировано, что подготовка образца влияет как на резкость, так и на полноту магнитоструктурного перехода, и в соответствующих случаях это необходимо учитывать. Также следует отметить, что измельчение кристаллов Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup> и последующее их прессование с матрицей KBr делает высокотемпературную фазу ВТ более предпочтительной по сравнению с низкотемпературной НТ, причем наблюдаемая тенденция противоположна влиянию высокого внешнего давления [12]. Данное наблюдение можно объяснить двумя предположениями: (1) измельчение микрокристаллов изменяет соотношение поверхности/объема и вносит новые дефекты в полимерные цепи, что в целом приводит к стабилизации фазы ВТ и (2) будучи впрессованной в матрицу KBr, BT фаза стабилизируется самой матрицей, т.к. для переключения в HT фазу

микрокристаллам Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup> необходимо «раздвинуть» КВг-матрицу в одном из направлений.

Обобщая экспериментальные результаты ИК-спектроскопии соединения  $Cu(hfac)_2L^{Me}$ , можно заключить, что (1) различные структурные фазы имеют характеристические спектрально разрешенные колебательные полосы; (2) интенсивности этих характеристических полос можно использовать для оценки соотношения между двумя структурными фазами, участвующими в магнитоструктурном переходе; (3) измельчение кристаллов и последующее прессование с помощью матрицы KBr заметно влияет на резкость и полноту магнитоструктурного перехода.

### Проявление плавного магнитоструктурного перехода в среднем ИК-диапазоне $(coedunenue Cu(hfac)_2 L^{Pr})$

Соединение  $Cu(hfac)_2 L^{Pr}$  представляет собой пример цепочечно-полимерного комплекса, демонстрирующего плавное изменение эффективного магнитного момента в процессе магнитоструктурного перехода (рисунок 76в). Такое магнитное поведение может быть рассмотрено в рамках двух принципиально разных моделей: (i) все обменно-связанные трехспиновые кластеры имеют одинаковую геометрию и эффективный магнитный момент, которые постепенно изменяются при понижении температуры, или (ii) каждый из обменносвязанных трехспиновых кластеров в фиксированный момент времени находится в одном из двух геометрических состояниях (НТ или ВТ-фаза), характеризующихся различным магнитным моментом, и соотношение между этими фазами зависит от температуры. Принимая во внимание временное разрешение ИК-спектроскопии и его чувствительность к структурным различиям, этот метод является подходящим для уточнения механизма магнитоструктурного перехода в соединении  $Cu(hfac)_2 L^{Pr}$ . Аналогично описанному выше случаю  $Cu(hfac)_2 L^{Me}$ , в ИК-Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup>, а именно: тонкие экспериментах использовались два типа образцов монокристаллы и таблетированные в КВг поликристаллические образцы. В первом случае ИКспектры среднего диапазона позволили получить четкие сигнатуры колебательных полос, характерных для низкотемпературной и высокотемпературной фаз. Во втором случае была исследована температурная зависимость ИК-спектров среднего диапазона в широком интервале температур (20-295 К) с целью определения механизма магнитоструктурного перехода на "молекулярном уровне".



Рис. 76. ИК-спектры среднего ИК-диапазона (а,б), температурная зависимость эффективного магнитного момента (в) и температурная зависимость площади пиков поглощения соединения  $Cu(hfac)_2L^{Pr}$  (г). (а) ИК-спектры среднего ИК-диапазона, измеренные для образцов  $Cu(hfac)_2L^{Pr}$  монокристаллов (МК) и таблетированного образца (Таб). Температура показана справа. (б) Увеличенная область ИК-спектров, демонстрирующая динамику новых полос поглощения, появляющихся при понижении температуры. Окрашенные области показывают частотные диапазоны, используемые для расчета интегральной пиковой интенсивности поглощения. (с) Температурная зависимость эффективного магнитного момента соединения  $Cu(hfac)_2L^{Pr}$ , заимствованная из работы [61]. (г) Температурная зависимость областей пиков поглощения для образца Таб, показанных в (б). Все интенсивности были нормированы на единицу при самой низкой температуре (20 K). [241]

На рисунке 76а показаны спектры среднего ИК-диапазона (1800-700 см<sup>-1</sup>) соединения Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup>, измеренные в широком диапазоне температур (20-295 К) как для таблетированного в КВг образца (Таб), так и для тонкого монокристалла (МК). В случае МК спектры, записанные при 295-80 К, явным образом демонстрируют изменения, вызванные магнитоструктурным переходом. Подобно ранее описанному соединению Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup>, среди ряда полос поглощения, демонстрирующих изменения в интенсивности и форме, можно

155

выделить несколько с наиболее яркими особенностями. Так, при понижении температуры образца МК полоса с максимумом на 1650 см<sup>-1</sup> разделяется на две полосы, одна из которых имеет амплитуду, сравнимую с изначальной полосой, а вторая сдвинута в сторону более высоких энергий (1670 см<sup>-1</sup>). Кроме того, появляется набор новых полос: одна из них на 1504 см<sup>-1</sup> заметно перекрывается с соседними полосами, две полосы в диапазоне 1000-1100 см<sup>-1</sup> интенсивны и хорошо разрешены, две полосы на 903 и 893 см<sup>-1</sup> имеют относительно слабую интенсивность, а последняя на 792 см<sup>-1</sup> появляется на «плече» существующей полосы на 800 см<sup>-1</sup>. В отличие от Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup>, MK Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> не демонстрирует полос поглощений, которые полностью исчезают (или смещаются) при понижении температуры.

Рисунок 76а также показывает, что ИК-спектры образцов Таб, измеренные при 270 и 80 К, имеют тот же набор линий, что и соответствующие спектры МК. Поэтому температурная зависимость спектров Таб, измеренных в широком диапазоне температур (20-295 К), может быть использована для уточнения механизма структурного преобразования. Все новые колебательные полосы, показанные на рисунке 76а, демонстрируют схожее температурное поведение, которое детально показано на примере новых полос в спектральной области 1100-1000 см<sup>-1</sup> (рисунок 76б). Необходимо отметить, что частоты этих полос остаются постоянными, но интенсивность зависит от температуры. Таким образом, может быть сделан вывод, что аналогично Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup> понижение температуры приводит к образованию новой структурной низкотемпературной фазы HT в Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup>. Однако количество HT-фазы зависит от температуры, что подразумевает сосуществование ВТ- и НТ-фаз при промежуточных температурах. Для более подробного изучения явления сосуществования двух фаз необходимо уточнить влияние пробоподготовки на свойства магнитоструктурного перехода в Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> в образцах МК и Таб. Это позволит проанализировать температурную зависимость линий поглощения с использованием образца Таб (рисунок 76б), поскольку образцы МК могут быть измерены только до температуры T~80 K, тогда как для образцов Таб нижняя температурная граница составляет 20 К.

Для сравнения глубины конверсии BT→HT в образцах Таб и МК были выбраны две колебательные полосы: первая, которая постоянно присутствует в спектрах (1105 см<sup>-1</sup>), и вторая, которая появляется в результате магнитоструктурного перехода (1092 см<sup>-1</sup>). На рисунке 77а показаны данные полосы для образцов МК и Таб, измеренные при температурах 295 и 80 К. При низкой температуре (80 K) обе полосы имеют почти одинаковую интенсивность для образца МК, тогда как в случае образца Таб полоса на 1092 см<sup>-1</sup> заметно слабее по сравнению с 1105 см<sup>-1</sup>. Это указывает на то, что степень конверсии BT→HT заметно выше для МК по сравнению с Таб. На рисунке 776 показана температурная зависимость интенсивности полосы 1092 см<sup>-1</sup>, нормированная к общей интенсивности полос 1105 см<sup>-1</sup> и 1092 см<sup>-1</sup>. Поскольку

полоса 1092 см<sup>-1</sup> соответствует НТ-фазе, доля НТ-фазы, по-видимому, меньше в образце Таб по сравнению с образцом МК во всем диапазоне температур. Температурная зависимость для МК напоминает кривую эффективного магнитного момента в пределах двух его крайних значений (плато) при 1.8 и 2.6  $\mu_{eff}$  (рисунок 76в) и даже имеет характерное искривление в диапазоне температур 230-250 К. Температурная зависимость для Таб сглажена, и характерное искривление более не выражено, что означает, что магнитоструктурный переход в образце Таб частично подавлен.



**Рис.** 77. Сравнение коэффициента конверсии  $BT \rightarrow HT$  для монокристаллических (МК) и таблетированных (Таб) образцов соединения  $Cu(hfac)_2 L^{Pr}$  в зависимости от температуры. (а) Колебательные полосы, используемые для оценки степени завершенности магнитоструктурного перехода в  $Cu(hfac)_2 L^{Pr}$ . (б) Температурная зависимость интегральной интенсивности поглощения 1092 см<sup>-1</sup>, нормированная к суммарной интегральной интенсивности полос на 1092 см<sup>-1</sup> и 1105 см<sup>-1</sup>. [241]

Основываясь на относительной интенсивности полосы 1092 см<sup>-1</sup> для образцов МК и Таб, степень подавления можно приблизительно оценить следующим образом: при 80 К образец Таб содержит только 60-70 % НТ-фазы по сравнению с МК. Нужно отметить, что доля фазы НТ (60-

70 %) может быть несколько занижена, поскольку, как следует из рисунка 776, переход в образце МК, который используемый в качестве эталона, не полностью завершен при T=80 К (самая низкая рабочая температура ИК-микроскопа). Однако превышение уровня 80 % для максимальной доли НТ очень маловероятно, поскольку данные СКВИД-магнитометрии (рисунок 76в) показывают незначительные изменения  $\mu_{eff}$  в диапазоне температур T=20-80 К. Таким образом, несмотря на то, что магнитоструктурный переход сглажен и частично подавлен в образце Таб, полосы колебаний, возникающие при низких температурах, могут быть использованы для анализа сосуществования НТ и ВТ фаз и их взаимного превращения.

Колебательные полосы поглощения, приведенные на рисунке 766, демонстрируют различное температурное поведение. Частоты этих колебаний остаются практически одинаковыми во всем диапазоне температур, однако их интенсивность сильно зависит от температуры (рисунок 76г). Две полосы с центром в 1092 и 1039 см<sup>-1</sup> отсутствуют при высокой температуре (270 К), но демонстрируют резкий рост интенсивности в интервале температур T=250-20 К. Третья полоса (1105 см<sup>-1</sup>) следует обратной тенденции: она наиболее интенсивна при высокой температуре, но при понижении температуры ее интенсивность снижается, при этом она не исчезает при низких температурах. Первые две полосы показывают одинаковую динамику роста с понижением температуры и, следовательно, обе относятся к НТ-фазе. Поведение третьей полосы (1105 см<sup>-1</sup>) можно объяснить, предполагая, что при высокой температуре она состоит из двух перекрывающихся полос: (1) полоса, соответствующая фрагменту цепи, содержащему "магнитно-изолированный" ион меди(II), и (2) полоса обменносвязанного трехспинового кластера в геометрии ВТ (рисунок 736). При понижении температуры полоса трехспинового кластера в геометрии ВТ уменьшается из-за преобразования фазы BT → HT (с одновременным увеличением интенсивности полосы с центром в 1092 см<sup>-1</sup>). Наконец, при T<80 К интенсивность полосы 1105 см<sup>-1</sup> преимущественно определяется вкладом фрагмента магнитно-изолированного иона меди(II), в то время как вклад трехспинового кластера становится незначительным. Следует обратить внимание, что интегральная интенсивность полос с максимумом поглощения на 1105 см<sup>-1</sup> и 1092 см<sup>-1</sup> практически не зависит от температуры во всем диапазоне температур (изменения находятся в пределах 10 %, рисунок 76г). Это указывает на то, что эти полосы могут принадлежать к одной и той же колебательной моде, что будет подтверждено ниже квантовохимическими расчетами.

Обобщая экспериментальные результаты, наблюдаемые для Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup>, следует отметить, что (1) различные структурные фазы соединения имеют характерные колебательные полосы, некоторые из которых хорошо разделены спектрально и подходят для отслеживания процесса магнитоструктурного перехода; (2) температурная зависимость интенсивностей таких характеристических полос повторяет температурную зависимость эффективного магнитного

момента в интервале температур магнитоструктурного перехода; (3) анализ интенсивностей характерных полос колебаний в зависимости от температуры дает соотношение высокотемпературной и низкотемпературной фаз; (4) измельчение исследуемого соединения и последующее прессование полученных микрокристаллов в матрицу KBr заметно подавляет наблюдаемый магнитоструктурный переход.

#### Проявления магнитоструктурных переходов в дальнем ИК-диапазоне

Спектры дальнего ИК-диапазона исследуемых соединений также зависят от температуры (рисунок 78), однако их анализ более сложен по сравнению со средним ИКдиапазоном, поскольку (1) технические ограничения данного диапазона позволяют работать только с таблетированными образцами, но не с монокристаллами, (2) многие колебательные полосы значительно перекрываются, и (3) ширина этих полос сильно зависит от температуры (по причине заселения при высокой температуре возбужденных колебательных состояний). Тем не менее, можно отнести несколько линий к низкотемпературной фазе, отслеживая температуру, при которой они начинают расти (температура должна соответствовать температуре магнитоструктурного перехода). Так, в случае соединения  $Cu(hfac)_2 L^{Me}$  (рисунок 78а) спектры, измеренные выше магнитоструктурного перехода (280, 220 и 160 К), имеют одни и те же колебательные полосы (новые полосы поглощения в этом температурном интервале не появляются). Новые полосы (отмеченные вертикальными линиями) появляются только при T=100 К и увеличиваются в интенсивности при последующем понижении температуры до 60 и 20 К, аналогично тому, как это наблюдалось для образца Таб в среднем ИК-диапазоне. Такая же тенденция наблюдалась для соединения Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> (рисунок 78б). Особое внимание следует обратить на область дальнего ИК-диапазона в районе ~200 см<sup>-1</sup>, где изменения спектров, вызванные температурой, наиболее выражены. В обоих соединениях фаза НТ проявляется в виде трех новых полос в диапазоне 225-213 см<sup>-1</sup>, которые отсутствуют в фазе ВТ. В следующем разделе данный эффект будет обсуждаться более подробно.



**Рис. 78.** Спектры дальнего ИК-диапазона таблетированных образцов Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup> (a) и Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> (б), полученные при температуре выше и ниже температуры магнитоструктурного перехода. Вертикальные линии с цифрами указывают полосы колебаний, характерные для низкотемпературной фазы. [241]

Полимерно-цепочечные комплексы  $Cu(hfac)_2L^R$  являются сложными структурными объектами, поэтому соотнесение регистрируемых экспериментально полос поглощения в среднем и дальнем ИК-диапазонах (рисунки 74, 76 и 78) с возможными колебательными модами является непростой задачей. С целью соотнесения полос, к.ф.-м.н. Е.А. Сутуриной и д.х.н. Н.П. Грицан была проведена серия квантовохимических расчетов, включая оптимизацию геометрии и моделирование ИК-спектров для трехспинового обменно-связанного кластера (содержит фрагмент Cu(hfac)<sub>2</sub>, координируемый двумя лигандами  $L^{Pr}$ ) и магнитно-изолированного комплекса Cu(hfac)<sub>2</sub> (рисунок 736). Оптимизация структуры трехспинового кластера L<sup>Pr</sup>-Cu(hfac)<sub>2</sub>-L<sup>Pr</sup> была выполнена как для высокоспинового состояния (S=3/2), так и для низкоспинового (S=1/2). В обоих случаях был определен минимум на поверхности

потенциальной энергии. Было обнаружено, что оптимизированные структуры кластеров с высоким и низким спином аналогичны высокотемпературной (BT) и низкотемпературной (HT) структурам, определенным экспериментальным образом с помощью РСА. Так, например, в фазе ВТ в трехспиновом кластере расстояния Си-О для кислородов фрагмента hfac равны 1.955 и 1.977 Å, для кислородов обоих нитронилнитроксильных радикалов равны 2.318 Å. В свою очередь, для комплекса с высоким спином (S=3/2, соответствует высокотемпературной фазе) расчеты предсказывают эти расстояния как 1.985 и 1.987 Å для лиганда hfac и 2.350 для нитроксильных радикалов, что находится в хорошем согласии с данными РСА. Данные низкотемпературного РСА (НТ фаза) дают расстояния Си-О, равные 1.949 и 2.274 Å для лиганда hfac и 1.994 Å для кислорода нитроксильного радикала. Находясь в довольно хорошем согласии с экспериментом, расчеты предсказывают для низкоспинового (S=1/2, соответствует низкотемпературной фазе) состояния следующие расстояния Cu-O: 1.987 и 2.313 Å для координации лиганда hfac и 2.09 Å для координации кислорода нитроксильного радикала. Хорошее соответствие экспериментальных и расчетных геометрий обменно-связанного кластера позволяет также ожидать хорошего соответствия экспериментальных и расчетных ИКспектров.

На рисунке 79 показаны экспериментальные и расчетные ИК-спектры молекулярного комплекса Cu(hfac)<sub>2</sub>. Расчеты очень хорошо воспроизводят экспериментальный спектр за исключением полос поглощения в районе 1400-1600 см<sup>-1</sup>, которые слегка смещены в область низких энергий. Следует отметить, что несмотря на предпринятые усилия по приготовлению таблетированного образца безводного Cu(hfac)<sub>2</sub> в KBr матрице, нельзя исключить частичную гидратацию комплекса в процессе пробоподготовки и эксперимента Cu(hfac)<sub>2</sub>. Так, наряду с возможными неточностями расчета, частичная гидратация комплекса Cu(hfac)<sub>2</sub> может являться причиной незначительных разногласий расчетного и экспериментального колебательных спектров.

Расчеты показали, что наиболее интенсивные полосы поглощения  $Cu(hfac)_2$  в области 1100-1200 см<sup>-1</sup> обусловлены деформационными колебаниями групп CO и валентными колебаниями CF групп CF<sub>3</sub> лигандов hfac. Полная информация о частотах, интенсивностях и векторах смещения колебательных мод комплекса Cu(hfac)<sub>2</sub> приведена в работе [241].



**Рис. 79.** Экспериментальные спектры фрагмента Cu(hfac)<sub>2</sub>, записанные в среднем и дальнем ИК-диапазонах при комнатной температуре. Черные вертикальные линии соответствуют положениям и относительным интенсивностям ИК-переходов, рассчитанным с использованием метода D3-BP86/def2-TZVP; черный спектр рассчитывался с помощью уширения каждой теоретической линии контуром гауссовой формы с шириной 20 см<sup>-1</sup>. [241]

С точки зрения структуры, магнитоструктурные переходы в комплексах Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup> и Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> отражаются главным образом на геометрии октаэдрического окружения иона меди(II) двухспинового (Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup>) или трехспинового (Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup>) кластера (CuO<sub>5</sub>N и CuO<sub>6</sub> соответственно). При любой температуре данные октаэдры являются искаженными: из-за эффекта Яна-Теллера связи Cu-O (или Cu-N) вдоль одной из трех координационных осей иона Cu(II) удлинены и составляют ~2.2 Å для атомов в аксиальном положении, тогда как для экваториально распложенных атомов длина связи равна ~2.0 Å. При температуре магнитоструктурного перехода удлиненные связи укорачиваются, тогда как две другие становятся длиннее, и, таким образом, ось Яна-Теллера октаэдра Cu(II) меняет свое направление. По этой причине можно ожидать, что наиболее выраженные изменения при изменении температуры будут наблюдаться для колебательных мод, связанных со смещением координированных атомов кислорода. Расчеты показывают, что эти колебательные моды для фрагмента Cu(hfac)<sub>2</sub> имеют следующие энергии: 1589, 1466, 1080, 935, 793, 661, 581, 572, 501, 342, 312, 262, 242 и 199 см<sup>-1</sup> [241]. Однако большинство из указанных колебательных полос имеют очень низкую интенсивность.

162

Как и ожидалось, экспериментальный ИК-спектр  $Cu(hfac)_2 L^{Pr}$  имеет большее число полос поглощения по сравнению с  $Cu(hfac)_2$ . Хотя все расчеты были выполнены для изолированных комплексов, рассчитанные ИК-спектры (рисунок 80, вертикальные линии) достаточно хорошо воспроизводят экспериментальные спектры высокотемпературной (290 К) и низкотемпературной (20 К) фазы цепочечно-полимерного комплекса  $Cu(hfac)_2 L^{Pr}$  (рисунок 80).



Рис. 80. Экспериментальные спектры среднего ИК-диапазона, полученные для таблетированного образца Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> при 290 К (красный спектр) и при 20 К (синий спектр), а также для Cu(hfac)<sub>2</sub> при комнатной температуре (черный спектр). Положения и относительные интенсивности ИК-переходов, рассчитанные с использованием метода D3-BP86/def2-TZVP для спиновой триады L<sup>Pr</sup>-Cu(hfac)<sub>2</sub>-L<sup>Pr</sup> в состоянии S=3/2 (соответствует BT фазе) показаны красными вертикальными линиями, в состоянии с нарушенной симметрией S=1/2 (соответствует HT фазе) – синими вертикальными линиями; расчетный спектр Cu(hfac)<sub>2</sub> показан черными вертикальными линиями. [241]

Кроме того, расчеты также удовлетворительно предсказывают значения и направление изменения частоты колебаний, вызванного магнитоструктурным переходом фаз BT $\rightarrow$ HT (рисунки 76 и 80). Например, согласно расчетам для валентного колебания C=O фрагмента Cu(hfac)<sub>2</sub> в структурном блоке L<sup>Pr</sup>-Cu(hfac)<sub>2</sub>-L<sup>Pr</sup> разность частот в фазе BT и HT равна 7 см<sup>-1</sup> (1608 см<sup>-1</sup> для фазы BT (S=3/2) и 1615 см<sup>-1</sup> для фазы HT (S=1/2), таблица 7). Это значение хорошо совпадает с экспериментальной разницей в 8 см<sup>-1</sup> для полос, регистрируемых в районе 1650 см<sup>-1</sup>. Колебательные полосы с положением 1105 см<sup>-1</sup> и 1091 см<sup>-1</sup> (рисунок 766) не могут быть однозначно отнесены к определенной колебательной моде, поскольку в этой области расчетного спектра много линий (таблица 7). Тем не менее, принимая во внимание экспериментально наблюдаемое изменение частоты (14 см<sup>-1</sup>), наиболее вероятным колебанием является валентное колебание CO и CF, имеющее расчетную энергию колебания 1068 см<sup>-1</sup> при высокой температуре (изменение BT $\rightarrow$ HT составляет 14 см<sup>-1</sup>). Однако это также может быть набор валентных колебаний CF (с наиболее интенсивными модами с энергией 1083 см<sup>-1</sup> при высокой температуре), которые характеризуются изменение энергии BT $\rightarrow$ HT на 6-15 см<sup>-1</sup>.

**Таблица 7.** Результаты расчетов (приведены частично) с использованием метода D3-BP86/def2-TZVP для молекулярного комплекса Cu(hfac)<sub>2</sub> и обменно-связанного трехспинового кластера L<sup>Pr</sup>-Cu(hfac)<sub>2</sub>-L<sup>Pr</sup> в состояниях с высоким (S=3/2, ВТ фаза) и низким спином (S=1/2, HT фаза): волновые числа максимумов полосы (v), их относительные интенсивности ( $T^2$ ) и изображения, показывающие векторы смещения, характерные для этих колебаний.

Визуализация векторов смещения	Cu(hfac) <sub>2</sub>		Высокоспиновая (S=3/2) высокотемперат урная геометрия спиновой триады (рисунок 73)		Состояние с нарушенной симметрией (S=1/2), низкотемпературн ая геометрия спиновой триады (рисунок 73)	
	v, см <sup>-1</sup>	(T <sup>2</sup> ), отн. ед.	v, см <sup>-1</sup>	(T <sup>2</sup> ), отн. ед.	ν, cm <sup>-1</sup>	(T <sup>2</sup> ), отн. ед.

	1598	0.0	1608	4.5	1615	55
С=О (валентное)						
С=О (валентное)	1589	548	1603	379	1613	341
С-С (валентное) + СН (маятниковое) нитроксильной группы			1587	60	1578	896
С-С (валентное) + СН (маятниковое) нитроксильной группы			1588	188	1586	5
	1521	416	1514	1	1522	1





Рассчитанные спектральные изменения в дальнем ИК-диапазоне также хорошо согласуются с экспериментальными наблюдениями. Так, в экспериментальных спектрах наиболее выраженные спектральные изменения обусловлены появлением новых интенсивных полос с тремя максимумами на 224 см<sup>-1</sup>, 220 см<sup>-1</sup> и 218 см<sup>-1</sup> в НТ фазе. Расчетные изменения спектров практически аналогичны: очень интенсивная полоса на 194 см<sup>-1</sup> была получена для состояния S=3/2 (ВТ фаза), три полосы средней интенсивности на 204, 213 и 219 см<sup>-1</sup> были получены для состояния S=1/2 (НТ фаза), и одна полоса средней интенсивности на 199 см<sup>-1</sup> для изолированного комплекса Cu(hfac)<sub>2</sub> [241]. Наблюдаемые спектральные изменения, обусловленные магнитоструктурным переходом, вызваны спектральными сдвигами и заметным перераспределением интенсивности соответствующими между модами комплекса, переходящего при понижении температуры из ВТ в НТ фазу.

#### Механизм магнитоструктурного перехода

Общее температурное поведение комплексов  $Cu(hfac)_2L^{Me}$  и  $Cu(hfac)_2L^{Pr}$ , исследованное методом ИК-спектроскопии, хорошо согласуется с результатами других методов (РСА, СКВИД и ЭПР). Однако, кроме того, экспериментальные данные ИК-спектроскопии позволяют сделать новые выводы о механизме наблюдаемых магнитоструктурных переходов. В случае  $Cu(hfac)_2L^{Me}$ наиболее выраженные спектральные изменения, обнаруженные ИКспектроскопией на монокристалле, происходят при температуре фазового перехода, причем значение этой температуры хорошо согласуется со значением, измеренным РСА, СКВИД и ЭПР. В случае Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> затянутый по температуре магнитоструктурный переход приводит к постепенным спектральным изменениям ИК-спектров, которые заключаются в появлении или исчезновении (либо уменьшении) определенных колебательных полос поглощения. Такое поведение указывает на сосуществование двух структурных фаз в исследуемом соединении (ВТ и НТ фазы), структуры которых в значительной степени не зависят от температуры, тогда как соотношение этих фаз зависит от температуры. Такая информация в значительной степени уточняет предложенные ранее на основе ЭПР-спектроскопии модели для описания наблюдаемых плавных магнитоструктурных переходов в цепочечно-полимерных комплексах Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>R</sup> [251]. СКВИД-магнитометрия измеряет интегральную намагниченность образца и, таким образом, не может различить две сосуществующие магнитоструктурные фазы. Если переходы кластеров между состояниями ВТ и НТ структурно неупорядочены, то данные РСА также могут быть интерпретированы только в рамках средней структуры. Преимущество ЭПРспектроскопии заключается в возможности регистрации магнитно-резонансных параметров спиновых триад, для которых спектры ВТ и НТ фаз сильно отличаются. Однако, наличие межкластерного обменного взаимодействия приводит к эффективному обмену ЭПР-линий между соседними триадами, что ведет к усреднению сигналов ВТ и НТ фаз [174]. В этой связи очевидно, что результаты ИК-экспериментов предоставляют важную дополнительную информацию, которая однозначно исключает возможность постепенных структурных изменений в спиновых триадах во время затянутых магнитоструктурных переходов. Надо сказать, что до сих пор остается неясным, является ли переключение BT → HT статическим или динамическим на молекулярном уровне. Статическая модель подразумевает последовательное переключение кластеров из одного состояния в другое при изменении температуры; в этом случае, как и во многих СКО-соединениях, ожидается, что магнитоструктурные переходы будут происходить в доменах [49], т.е. в достаточно больших объемах одной фазы внутри другой. Эту модель достаточно трудно согласовать с данными ЭПР, поскольку межкластерные обменные взаимодействия недостаточно сильны, чтобы усреднять сигналы больших доменов

[174, 251, 265]. Детальный анализ данных ЭПР и РСА показывает, что во время затянутых переходов цепочечно-полимерные комплексы  $Cu(hfac)_2L^R$  представляют собой твердые растворы неупорядоченных ВТ и НТ фаз, и образование однофазных доменов размером более нескольких нанометров маловероятно [265]. В свою очередь, динамическая модель подразумевает, что кластеры стохастически переключаются между состояниями ВТ и НТ во время затянутого магнитоструктурного перехода, а соотношение фаз при определенной температуре можно также интерпретировать как долю времени, в течение которого данный кластер находится в том или ином состоянии. Следует отметить, что эта модель хорошо согласуется с концепциями, разработанными для динамического эффекта Яна-Теллера в ионах меди(II) [256, 259, 276].

Обобщая вышесказанное, ИК-спектроскопия в сочетании с квантовохимическими расчетами представляет собой высокоинформативных метод изучения магнитоструктурных переходов в цепочечно-полимерных соединениях Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>R</sup>. Два репрезентативных  $(Cu(hfac)_2L^{Me})$  $(Cu(hfac)_2 L^{Pr})$ резкий И затянутый демонстрирующих соединения, магнитоструктурные переходы, были исследованы методом ИК-спектроскопии в среднем и дальнем ИК-диапазонах при T=20-295 К. Образцы соединений были подготовлены по типовой для метода процедуре (измельчение кристаллов, смешивание их с ИК-прозрачным порошком и последующее прессование в таблетку) и охарактеризованы в обоих ИК-диапазонах. Кроме того, в среднем ИК-диапазоне с помощью ИК-микроскопии (в температурном интервале T=80-295 K) были исследованы тонкие монокристаллы (толщина 10-15 мкм) обоих соединений. Показано, что измельчение Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup> с последующим таблетированием в матрице KBr приводят к значительному подавлению магнитоструктурного перехода. ИК-спектры монокристалла подтверждают наличие резкого фазового перехода при ~141 К (в хорошем согласии с предыдущими исследованиями РСА, СКВИД и ЭПР), в то время как магнитоструктурный переход в таблетированном образце становится частично подавленным и сглаженным, и даже при 20 К он завершается только на 50-60 %. За исключением влияния пробоподготовки на резкость магнитоструктурного перехода, проявления магнитоструктурных переходов в ИКспектрах монокристаллов и таблетированных образцов были одинаковыми. Такие же выводы относятся и ко второму комплексу  $Cu(hfac)_2 L^{Pr}$ .

Магнитоструктурные переходы проявляются в ИК-спектроскопии как появление новых колебательных полос и исчезновение некоторых из ранее существовавших. Многие из этих полос перекрываются с другими колебательными модами постоянно присутствующими в спектре. Однако, часть из появляющихся/исчезающих полос хорошо разрешены в среднем ИКдиапазоне. Интенсивности этих полос зависят от температуры и согласуются с температурными особенностями магнитоструктурного перехода, полученными методом СКВИД-магнитометрии. Проявления магнитоструктурных переходов в дальнем ИК-диапазоне аналогичны таковым в среднем ИК-диапазоне. Однако интерпретация спектральных изменений в дальнем ИКдиапазоне осложняется выраженным температурно-зависимым уширением линий И перекрытием многих колебательных полос. Примечательно, что во всех экспериментах не наблюдается постепенного сдвига резонансной частоты колебательных мод, вызванного магнитоструктурным переходом, но наблюдается увеличение или уменьшение интенсивности некоторых мод. Это позволяет утверждать, что постепенные магнитоструктурные переходы, обнаруженные во многих цепочечно-полимерных комплексах Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>R</sup>, происходят за счет образования новой структурной фазы, а не за счет постепенных (плавных) структурных изменений в исходной. Когда магнитоструктурный переход происходит в широком диапазоне температур (случай соединения  $Cu(hfac)_2 L^{Pr}$ ), одна структурная фаза постепенно замещает другую, и они сосуществуют при промежуточной температуре. Квантовохимические расчеты позволили отнести зависящие от температуры полосы поглощения к соответствующим колебательным модам и описать экспериментальные спектры среднего и дальнего ИКдиапазона. Результаты данного раздела диссертационной работы опубликованы в статье [241].

# 4.2 Характеризация термопереключаемых комплексов меди(II) с нитроксильными радикалами в ближнем ИК- и видимом диапазонах

В данном разделе диссертационной работы были исследованы экспериментально и теоретически электронные спектры поглощения в видимой и ближней ИК областях монокристаллов трех представителей семейства соединений  $Cu(hfac)_2L^R$ :  $Cu(hfac)_2L^{Me}$ ,  $Cu(hfac)_2L^{Et-CP}$  и  $Cu(hfac)_2L^{Pr}$ , где первые два характеризуются резким магнитоструктурным переходом, тогда как последнее соединение – плавным. Структура, магнитные [10, 12, 61, 275] и оптические (средний и дальний ИК-диапазоны) [241] свойства комплексов были описаны ранее. В текущей работе использовались тонкие монокристаллы, которые были получены путем ускорения процесса кристаллизации. Бензол или этанол использовали в качестве растворителей для приготовления растворов для измерений спектров УФ и видимого диапазона. Детальное описание условий экспериментов и квантовохимических расчетов изложено в статье [232].

Времязависимая теория функционала плотности (TD DFT) уровня UB3LYP/def2-TZVP использовалась для расчета (квантовохимичекие расчеты проводились к.ф.-м.н. Е.А. Сутуриной и д.х.н. Н.П. Грицан) электронного спектра поглощения нитроксила L<sup>Me</sup>. Как будет показано ниже, оптический спектр нитроксильного радикала характеризуется набором полос, обусловленных колебательной прогрессией. Колебательная прогрессия в спектре поглощения была рассчитана с использованием приближений Франка-Кондона и Хеллера. В этом подходе энергия вертикального электронного возбуждения (E<sub>0</sub>) вычисляется с помощью TD DFT, а градиент энергии возбужденного состояния оценивается численно для каждой полностью симметричной колебательной моды. Безразмерный параметр Хуанга-Риса S записывается в виде:

$$S = \alpha (\Delta Q)^2 / 2 \tag{44}$$

где  $\Delta Q$  - безразмерное смещение положения энергетического минимума возбужденного состояния вдоль координаты нормальной моды,  $\alpha = M\omega/\hbar$ , где М – приведенная масса молекулы. Параметр S вычислялся из градиента потенциальной энергии (рисунок 81). Параметр Хуанга-Риса определяет относительную интенсивность переходов в прогрессии при нулевой температуре с соответствующими факторами Франк-Кондона для конкретного колебания:

$$F_n^0 = \frac{e^{-S}S^n}{n!}$$
(45)

где n – колебательное квантовое число конечного состояния (n=0,1,2...) [277]. Действительная температура и вклад различных колебаний в форму линий учитывались с помощью модели

IMDHO (independent mode displaced harmonic oscillator) смещенной независимой моды гармонического осциллятора [278].



**Рис. 81.** Иллюстрация теоретического подхода к расчету колебательной прогрессии для вертикального возбуждения 22000 см<sup>-1</sup>, частоты нормальной моды 1000 см<sup>-1</sup> и параметра Хуанга-Риса S=2. [232]

#### Химическая структура и магнитные свойства исследуемых соединений

Химические структуры фрагментов Cu(hfac)<sub>2</sub>, L<sup>Pr</sup>, L<sup>Me</sup> и L<sup>Et-CP</sup>, использованные при синтезе трех цепочечно-полимерных комплексов Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup>, Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup> и Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Et-CP</sup> приведены на рисунке 82а.



**Рис. 82.** (а) Химические структуры Cu(hfac)<sub>2</sub> (i), L<sup>Me</sup> (ii), L<sup>Pr</sup> (iii) и L<sup>Et-CP</sup> (iv). Атомы водорода не показаны для ясности. (б) Температурная зависимость эффективного магнитного момента исследуемых соединений. [232]

Комплекс Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> имеет мотив полимерной цепи «голова-голова», то есть содержит чередующиеся парамагнитные центры двух типов: трехспиновые обменно-связанные кластеры нитроксил-медь(II)-нитроксил и односпиновые центры - магнитно-изолированные ионы меди(II). Комплексы Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup> и Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Et-CP</sup> имеют мотив полимерной цепи «головахвост», и их цепи содержат однотипные двухспиновые обменно-связанные кластеры нитроксил-медь(II). Структурные и магнитные свойства этих соединений, в том числе их магнитоструктурные переходы, подробно исследовались ранее в работах [12, 61, 65, 275]. Термоиндуцированный магнитоструктурный переход в Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> происходит плавно (рисунок 826), и обусловлен структурными изменениями в трехспиновых обменно-связанных кластерах нитроксил-медь(II)-нитроксил [10]. В соединениях Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup> [10, 12, 61] и Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Et-CP</sup> [275] переход резкий (T<sub>4</sub>=141 K и 125 K, соответственно) и происходит в двухспиновых обменно-связанных кластерах. Основное различие между Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup> и Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Et-CP</sup> заключается в том, что только половина двухспиновых кластеров нитроксилмедь(II) претерпевает магнитоструктурный переход в Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup>, тогда как в Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Et-CP</sup> все кластеры меняют свое спиновое состояние (рисунок 826).

Прежде чем будут рассмотрены спектроскопические свойства изучаемых цепочечнополимерных комплексов, целесообразно исследовать оптические свойства их структурных составляющих.

#### Абсорбционные спектры нитроксильного радикала L<sup>Me</sup> в видимом и УФ-диапазоне

Спектр поглощения раствора лиганда  $L^{Me}$  в этаноле в УФ и видимой области при комнатной температуре имеет три отчетливые полосы (рисунок 83а), которые хорошо воспроизводятся численными расчетами (рисунок 83б). Соответствующие спектры двух других лигандов  $L^{Pr}$  и  $L^{Et-CP}$  очень похожи на  $L^{Me}$  и здесь не приводятся.

Самая низкоэнергетичная полоса (1) в спектральном диапазоне  $(15-20)\times10^3$  см<sup>-1</sup>, имеющая коэффициент экстинкции  $\varepsilon_{max}\sim1600$  М<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>, обуславливает синий цвет радикала L<sup>Me</sup> и характеризуется структурой с тремя максимумами в районе энергий ~15800, 17200 и 18800 см<sup>-1</sup>. Согласно расчетам, полоса (1) соответствует одиночному электронному переходу, который включает в себя промотирование электрона (I) с самой верхней занятой молекулярной орбитали (B3MO) на однократно (одноэлектронно) занятую молекулярную орбиталь (O3MO) и (II) с ОЗМО на самую низкоэнергетичную (нижняя) свободную молекулярную орбиталь (HCMO). Соответствующие молекулярные орбитали представлены на рисунке 84а. Связь этого электронного перехода с молекулярным колебанием, показанным на рисунке 846, приводит к

наблюдаемой структуре полосы (1). Следует обратить внимание, что колебание, представленное на рисунке 846, в основном соответствует валентному колебанию атомов С-С. Вычисленное безразмерное смещение минимума возбужденного состояния относительно основного вдоль этой моды  $\Delta Q$ =-0.63, что позволяет определить параметр Хуанга-Риса как S=0.2. Согласно формуле (45), такое значение S соответствует монотонному уменьшению интенсивности полос в колебательной прогрессии. При этом линия для n=1 в пять раз менее интенсивна, чем линия для n=0. Сравнение расчета с экспериментом показывает, что параметр Хуанга-Риса недооценивается теорией (спад интенсивностей линий поглощения в экспериментальной прогрессии происходит медленнее, чем предсказано теорией). Другие колебания, связанные с этим электронным переходом, включая колебания фрагмента О-N-C-N-O, характеризуются еще меньшим параметром  $\Delta Q$ , и их вклад в наблюдаемую колебательную прогрессию незначителен. Полоса поглощения (1) (рисунок 83а) аналогична полосам, наблюдаемым для других нитроксильных радикалов, которые также имеют колебательные прогрессии [279]. Однако для незамещенного нитронилнитроксильного радикала наблюдается перекрывание двух электронных переходов с менее разрешенным спектром колебательной демонстрируют прогрессии, тогда как замещенные радикалы более выраженную колебательную прогрессию из-за сильной вибронной связи с СС-колебанием линкера.



**Рис. 83.** (а) Электронный спектр поглощения L<sup>Me</sup> в этаноле, полученный при комнатной температуре (черный). Интенсивность полосы (1), выделенной красным цветом, увеличена в 10 раз. (б) Расчетные электронные спектры поглощения L<sup>Me</sup> (черная кривая), полученные методом TD-UB3LYP/def2-TZVP (цветные кривые представляют отдельные электронные переходы). Интенсивность полосы с наименьшей энергией (выделена красным цветом) увеличена в 10 раз. [232]



**Рис. 84.** (а) Молекулярные орбитали  $L^{Me}$ , участвующие в электронном переходе полосы (1), рассчитанные на уровне UB3LYP/def2-TZVP, и (б) валентное C-C колебание  $L^{Me}$  ( $h\nu$ =1625 см<sup>-1</sup>), ответственное за наблюдаемую колебательную прогрессию (длины стрелок пропорциональны амплитуде смещения). [232]

Полоса поглощения (2) в спектральном диапазоне  $(27.5-32.5)\times10^3$  см<sup>-1</sup> ( $\varepsilon_{max}\sim18700$  M<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup>) также соответствует одноэлектронному переходу, связанному с тем же колебанием (рисунок 846). Природа этого электронного перехода аналогична полосе (1), и представляет собой отрицательную комбинацию описанных выше переходов (I) и (II) с некоторым вкладом промотирования электрона с нижележащих занятых молекулярных орбиталей на O3MO. В отличие от полос (1) и (2), широкая полоса (3) в спектральном диапазоне  $(35-45)\times10^3$  см<sup>-1</sup> состоит из нескольких перекрывающихся полос разной формы, соответствующих отдельным электронным переходам (рисунок 836).

#### Спектр поглощения У $\Phi$ и видимого диапазона фрагмента $Cu(hfac)_2$

На рисунке 85а показан электронный спектр поглощения  $Cu(hfac)_2$ , измеренный при температуре 300 К в бензоле (черный цвет). Этот спектр состоит из одной интенсивной полосы с максимумом в  $32.5 \times 10^3$  см<sup>-1</sup> (313 нм) и плечом при  $30 \times 10^3$  см<sup>-1</sup> (325 нм). Для обнаружения менее интенсивных d-d переходов, ожидаемых для Cu(hfac)<sub>2</sub>, были проведены дополнительные измерения с концентрированным раствором Cu(hfac)<sub>2</sub>. В результате был обнаружен набор перекрывающихся полос поглощения, охватывающих диапазон от 500 до 700 нм (рисунок 85а, красная кривая).



**Рис. 85.** (а) Электронный спектр поглощения раствора Cu(hfac)<sub>2</sub> в бензоле, полученный при комнатной температуре. Интенсивность низкоэнергетичных полос поглощения была увеличена в 40 раз (красный цвет). (б) Расчетные электронные спектры поглощения Cu(hfac)<sub>2</sub> (черная кривая), полученные методом TD-UB3LYP/def2-TZVP. Синие и красные кривые демонстрируют отдельные электронные переходы. Положения d-d переходов (SOC-NEVPT2) показаны вертикальными полосами и отмечены орбиталями O3MO соответствующих возбужденных состояний. [232]

Согласно расчетам B3LYP, интенсивная УФ-полоса с энергией  $28.6 \times 10^3$  см<sup>-1</sup> (353 нм) в спектре поглощения Cu(hfac)<sub>2</sub> в основном соответствует одиночному электронному переходу, связанному с промотированием электрона с *p*-орбиталей атомов кислорода на одноэлектронно занятую d<sub>xy</sub>-орбиталь иона меди(II) (рисунок 856, синяя линия). Таким образом, эта полоса представляет собой полосу переноса заряда с лиганда на металл (ПЗЛМ).

Функционал DFT обычно значительно занижает энергию переходов с переносом заряда [280]. Действительно, рассчитанное на уровне BP86 положение максимума этой полосы значительно смещено в красную область  $(22.9 \times 10^3 \text{ см}^{-1})$  по сравнению с экспериментально наблюдаемым положением полосы. Использование более продвинутого функционала приводит к завышению энергии этой полосы переноса заряда  $(34.8 \times 10^3 \text{ см}^{-1} \text{ и } 37.7 \times 10^3 \text{ см}^{-1}$  для расчетов на уровне wB97x и B2PLYP, соответственно). Расчеты формы полосы были выполнены с использованием результатов TD-B3LYP (рисунок 856). Рисунок 85 демонстрирует, что расчеты хорошо воспроизводят форму полосы ПЗЛМ. Полоса очень широкая из-за больших смещений по нескольким колебательным модам [232]. С целью воспроизвести экспериментальную форму сигнала, ширина линии для моделирования была задана на уровне 100 см<sup>-1</sup> лоренцевой формы линии и 200 см<sup>-1</sup> гауссовой формы линии. Также было учтено уширение из-за заселенности

возбужденных колебательных уровней, имеющей место при T=300 К. Поскольку колебательные кванты для вибронных мод рассматриваемого электронного перехода меньше ширины линии, то прогрессия не разрешается.

Комплекс Cu(hfac)<sub>2</sub>, растворенный в бензоле, имеет очень слабую интенсивность d-d переходов. Характерный коэффициент экстинкции соответствующих полос поглощения порядка ~30, что является типичным значением для хелатных комплексов меди(II) как в твердом состоянии [281], так и в растворах [282]. Положения электронных d-d переходов, предсказанные методом SOC-CASSCF(9,5)/NEVPT2 очень хорошо согласуются с положением широких низкоэнергетичных экспериментальных полос поглощения. Расчеты *ab initio* предсказывают следующий порядок d-орбиталей:  $d_{z^2} < d_{xz} < d_{yz} < d_{x^2-y^2} < d_{xy}$  (таблица 8).

**Таблица 8.** Изображения и энергии d-орбиталей Cu(hfac)<sub>2</sub>, полученные методом SOC-CASSCF(9,5)/NEVPT2.



Электронные спектры поглощения монокристаллов комплексов Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>R</sup> в видимой и ближней ИК-области

Спектры видимого и ближнего ИК-диапазона монокристаллов комплексов  $Cu(hfac)_2 L^{Pr}$ ,  $Cu(hfac)_2 L^{Me}$  и  $Cu(hfac)_2 L^{Et-CP}$ , измеренные при высоких температурах (в состоянии WS), очень напоминают спектры лигандов и представляют собой набор полос колебательной прогрессии с положением наиболее интенсивной полосы в районе 650 нм (рисунок 86). Ожидаемые в ближнем ИК-диапазоне d-d переходы ионов меди(II) практически не проявляются при высоких температурах. Таким образом, окраска комплексов при высоких температурах в основном определяется цветом соответствующих лигандов. Понижение температуры комплексов не

оказывает существенного влияния на их спектры поглощения до тех пор, пока не будет достигнута температура магнитоструктурного перехода. В этот момент спектры поглощения резко меняются, что коррелирует с видимым глазом термохромизмом. Во всех трех случаях при перехода температуры ниже температуры магнитоструктурного понижении полоса колебательной прогрессии, связанная с радикалами, смещается в сторону более высоких энергий. Спектральные изменения, наблюдаемые для этих комплексов при понижении температуры, различаются, что отражает особенности их магнитоструктурных переходов. Например, в случае Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup> только половина кластеров претерпевает магнитоструктурный переход, тогда как в случае Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Et-CP</sup> все кластеры переходят в состояние SS [275]. Следовательно, низкотемпературный спектр Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup> состоит из двух перекрывающихся наборов полос, которые соответствуют SS- и WS-состоянию с аналогичной колебательной прогрессией, но где набор полос SS-состояния смещен в сторону более высокой энергии на  $\sim 1500$  см<sup>-1</sup>. В случае Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Et-CP</sup> наблюдается только один набор полос, который соответствует двухспиновым кластерам в SS-состоянии. В случае соединения Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> магнитоструктурный переход происходит в широком интервале температур (~90-240 К) [10, 164]. При этом, понижение температуры приводит к одновременному смещению спектра с колебательной прогрессией и появлению дополнительной бесструктурной полосы с центром в районе ~500 нм, которую можно предварительно отнести к полосе переноса заряда (лигандметалл или металл-лиганд).



**Рис. 86.** Спектры поглощения видимого и ближнего ИК-диапазона монокристаллов (a) Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup>, (б) Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Et-CP</sup> и (в) Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> до и после магнитоструктурного перехода. Температуры указаны с правой стороны каждого рисунка. [232]

Помимо уже обозначенных выше спектральных изменений, наблюдающихся при понижении температуры, рисунок 86 демонстрирует также появление слабых полос поглощения в ближнем ИК-диапазоне. Для более подробного исследования изменений, происходящих при λ>700 нм, спектры поглощения в ближнем ИК-диапазоне были записаны с использованием оптически плотных кристаллов, которые были чрезмерно оптически плотными

для области 400-700 нм, но имели оптимальное поглощение в области >700 нм (рисунок 87). Хорошо видно, что при низкой температуре полосы поглощения более интенсивны и лучше разрешаются, чем при высоких температурах: при низких температурах в спектре каждого соединения можно выделить три полосы.



**Рис. 87.** Спектры поглощения оптически плотных монокристаллов комплексов в ближнем ИК-диапазоне Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup> (a), Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Et-CP</sup> (б) и Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> (в) до и после магнитоструктурного перехода. Температуры указаны с правой стороны каждого рисунка. (г) Спектр d-d переходов, рассчитанный методом SOC-CASSCF(9,5)/NEVPT2 (с применением 1500 см<sup>-1</sup> гауссового уширения индивидуальных переходов) для комплекса Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup> с использованием PCA структур, полученных при 295 К и 140 К. [232]

Расчеты *ab initio* показывают, что наблюдаемые в ближнем ИК-диапазоне полосы соответствуют d-d переходам иона меди(II) (рисунок 87г). Изменение первой координационной сферы иона меди(II), вызванное магнитоструктурным переходом, приводит к изменению как интенсивности, так и положения d-d переходов. Анализ орбиталей активного пространства (пять d-орбиталей) также демонстрирует изменение пространственной ориентации оси Яна-

Теллера в процессе магнитоструктурного перехода с направления радикала на направление фрагмента hfac (таблица 9). Находясь в согласии с экспериментом, результаты расчетов показывают, что комплекс с более искаженной низкотемпературной структурой имеет более интенсивные переходы с тремя различимыми максимумами. Высокотемпературная структура более симметрична, а в d-d спектре есть только две хорошо разделенные полосы, интенсивность которых практически в два раза меньше интенсивности d-d полос низкотемпературной структуры.

**Таблица 9.** Изображения и энергии d-орбиталей, полученные из результатов расчета для комплекса Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup> по структурам, определенным экспериментально при различных температурах. Структуры PCA, записанные при низких (140 K) и высоких (295 K) температурах, были усечены для упрощения расчетов (использовался фрагмент изначальной структуры).



Расчеты как для низкотемпературных, так и для высокотемпературных структур (SS- и WS-состояния, соответственно) соединения Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup> показывают, что основной вклад в
формирование связи между ионом меди(II) и нитроксильным радикалом вносят четыре взаимодействия. Два из них обусловлены делокализацией электронов с d-орбиталей меди(II) на 3s и 3p атомарные орбитали кислорода. Два других взаимодействия определяются делокализацией неподеленной пары кислорода на 4s-орбитали иона меди(II). Заселенность 4s-орбитали оценивается примерно как 0.26 в обоих SS- и WS-состояниях соединения  $Cu(hfac)_2L^{Me}$ . Связь между  $Cu(hfac)_2$  и нитроксильными радикалами довольно слабая, что обуславливает диссоциацию комплексов в растворе при комнатной температуре.

# Сравнение соединений $Cu(hfac)_2 L^R$ с СКО-соединениями на основе железа; особенности эффектов фотопереключения $Cu(hfac)_2 L^R$

Приведенные выше наблюдения позволяют сделать выводы о следующих тенденциях в УФ/видимой и ближней ИК-области спектра поглощения кристаллов соединений Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>R</sup>:

(i) в УФ/видимом и ближнем ИК-спектрах преобладают полосы поглощения нитроксильных радикалов, как в WS (высокотемпературном), так и в SS (низкотемпературном) состояниях.

(ii) Спектры претерпевают заметные изменения в процессе магнитоструктурного перехода: спектр нитроксильного радикала смещается в сторону более высоких энергий (меньших длин волн) при переходе из состояния WS в состояние SS. Кроме того, трехспиновые кластеры нитроксил-медь(II)-нитроксил демонстрируют новую полосу поглощения с центром в районе ~500 нм для состояния SS, которая, предположительно, относится переходу с переносом заряда.

(iii) d-d переходы иона меди(II) относительно малоинтенсивны; положение и форма полос меняются при переходе WS↔SS, но положение полос остается в той же спектральной области ~700-2000 нм.

Как уже было отмечено ранее, соединения  $Cu(hfac)_2L^R$  проявляют эффекты фотопереключения, аналогичные эффектам СИЗВСС для СКО-соединений на основе железа(II). Состояние WS соединения  $Cu(hfac)_2L^R$  может быть образовано из основного состояния SS при низких температурах (обычно <30 K) путем засветки соединения и оставаться метастабильным в масштабе часов (обозначается как mWS). Однако обратное фотопереключение mWS $\rightarrow$ SS (аналог обратного СИЗВСС, т.е. перевод фотоиндуцированного высокоспинового (HS) состояния в низкоспиновые (LS) в СКО-соединениях) в случае соединений Cu(hfac)\_2L<sup>R</sup> обнаружено не было, что, в частности, являлось сильной мотивацией для излагаемого исследования.

В отличие от соединений Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>R</sup>, типичные CKO-соединения железа(II) имеют спектры УФ видимого и ближнего ИК-диапазона, в которых преобладают переходы d-d и

переходы с переносом заряда металл-лиганд (ПЗМЛ), которые в настоящее время достоверно интерпретированы (рисунок 88). Важное отличие этого спектра (рисунок 88) от спектров соединений Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>R</sup> (рисунки 86 и 87) состоит в практически полном отсутствии полосы поглощения низкотемпературного LS-состояния в диапазоне длин волн более 670 нм (15000 см<sup>-1</sup>), тогда как фото/термоиндуцированное высокотемпературное состояние HS имеет хорошо разрешенную полосу с центром около ~830 нм (12000 см<sup>-1</sup>). Это указывает на то, что необходимы кванты с большей энергией (зеленый свет), чтобы вызвать преобразование LS $\rightarrow$ HS (прямой CU3BCC), и кванты с меньшей энергией (красный свет), чтобы вызвать обратное преобразование HS $\rightarrow$ LS (обратный СИ3BCC). Если говорить качественно, то при облучении метастабильного состояния HS красным светом в процессе реализации обратного СИЗВСС не достигается энергия, необходимая для одновременного индуцирования прямого СИЗВСС. Это указывает на возможность реализации обратного СИЗВСС.

Напротив, в случае соединений Cu(hfac) $_{2}L^{R}$  d-d переходы меди(II) находятся в диапазоне ~700-2000 нм как в SS, так и в WS состояниях (рисунок 87). Они не сдвигаются значимым образом в сторону более высокой энергии в состоянии WS ввиду того, что переключение оси Яна-Теллера главным образом меняет местами направление главных осей кристаллического поля иона меди, но не меняет существенно соответствующие значения энергии между d-орбиталями иона, в отличие от СКО-соединений, где среднее расстояние между металлом и лигандом действительно сильно изменяется при переходе, что приводит к значительному изменению кристаллического поля. Следовательно, низкоэнергетичный канал переключения между SS и mWS-состоянием через d-d переходы возможен при облучении как основного SS, так и фотоиндуцированного состояния mWS. Вероятнее всего, отсутствие возможности селективного возбуждения d-d переходов определенного состояния является препятствием для реализации обратного СИЗВСС в соединениях Cu(hfac) $_2L^R$ .



**Рис. 88.** Пример спектров УФ и видимого диапазона СКО-комплекса железа(II) [Fe(ptz)<sub>6</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, полученных при температуре 293 и 20 К. [48]

Синтетические подходы, применяемые до настоящего времени с целью влияния на параметры магнитоструктурного перехода в соединениях Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>R</sup>, основывались на структурной модификации либо радикалов, либо молекул растворителя, входящих в кристалл. Оба фактора влияли на упаковку кристаллов, а именно длины связей и углы между связями и, в конечном итоге, обменные взаимодействия между парамагнитными центрами. Однако во всех случаях Cu(hfac)<sub>2</sub> был незаменимым структурным блоком комплексов, а переключение вытянутой оси Яна-Теллера в координационных центрах меди(II) в сочетании с изменением обменных взаимодействий между нитроксильными радикалами и медью(II) было основным наблюдаемым СКО-подобным явлением. Таким образом, неверно предполагать, что энергию d-d переходов одного из состояний (SS или WS) можно значительно сместить из диапазона ~700-2000 нм каким-либо синтетическим путем с сохранением магнитоструктурного перехода комплекса. Поглощение в видимой области (~400-700 нм) можно уменьшить, модифицируя структуру нитроксильного радикала, как было показано ранее, заменой нитронилнитроксила на трет-бутилпиразолилнитроксил [283]. Однако это, скорее всего, не приведет к тому, что обратный переход mWS —> SS будет спектрально лучше отделен от одновременно возбуждаемого прямого SS→mWS. Более эффективной стратегией для индуцирования обратного фотопереключения в соединениях  $Cu(hfac)_2 L^R$  могло бы быть использование квантов низкой энергии (например, среднего ИК-диапазона), которых будет недостаточно для индуцирования процессов прямого фотопереключения.

Также стоит отметить, что наличие низкоэнергетических d-d переходов как в SS, так и в WS-состояниях соединений Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>R</sup> (~700-2000 нм) имеет интересное отличие по сравнению с CKO-соединениями на основе железа. Например, в случае соединений Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>R</sup> прямое фотопереключение возможно с квантами более низкой энергии, что потенциально означает возможность использования источников излучения, в том числе инфракрасного диапазона (например, лазеры на CO и CO<sub>2</sub> газах), для управления спиновым состоянием бистабильных соединений на основе меди(II) и нитроксильных радикалов.

## Оптимизация условий фотооблучения образцов в экспериментах по фотопереключению соединений Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>R</sup>

Информация об оптических спектрах поглощения термопереключаемых соединений  $Cu(hfac)_2 L^R$ , полученных для различных магнитоструктурных состояний, позволяет оптимальным подобрать образом длину волны излучения В экспериментах с фотовозбуждением. В работе [283] методом ЭПР-спектроскопии исследовалось фотогенерируемое метастабильное состояние В цепочечно-полимерном комплексе Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sub>tert</sub><sup>Me</sup>, где L<sub>tert</sub><sup>Me</sup> - трет-бутилпиразолилнитроксил. Соединение содержит в структуре полимерной цепи трехспиновые кластеры (мотив «голова-голова»), в которых происходит магнитоструктурный переход при температуре ~100 К (рисунок 89а). В процессе перехода у соединения также меняются оптические свойства: тонкий слой вещества имеет желтый цвет выше температуры спинового перехода и темно-красный - ниже температуры спинового перехода. Спектры поглощения Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sub>tert</sub><sup>Me</sup> при температурах 80 и 150 К приведены на рисунке 896. В результате магнитоструктурного перехода происходит формирование полосы поглощения с центром ~540-550 нм. В соответствии с полученной оптической информацией, облучение образца в экспериментах ЭПР с фотопереключением производилось на длине волны ~540 нм. В результате экспериментов была показана способность Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sub>tert</sub><sup>Me</sup> фотопереключению, причем максимальная температура, при которой удалось пронаблюдать эффект СИЗВСС, составила ~60 К [283], что в настоящий момент является рекордным значением среди аналогичных систем.



**Рис. 89.** Температурная зависимость эффективного магнитного момента соединения  $Cu(hfac)_2L_{tert}^{Me}$ . Спектры поглощения  $Cu(hfac)_2L_{tert}^{Me}$ , спрессованного в гранулах KBr, измеренные при температуре 80 К (синяя линия) и 150 К (красная линия); оптическая плотность составляла ~0.05 при  $\lambda$ =450 нм. [283]

В работе [284] исследовалась светоиндуцированная спиновая динамика фотопереключаемого трехспинового кластера нитроксил-медь-нитроксил в соединении Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup>. Аналогично предыдущей работе, длина волны возбуждающего излучения была подобрана с учетом спектров оптического поглощения микрокристаллов Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup>, встроенных в пленку поливинилхлорида. Это пронаблюдать позволило процессы фотовозбуждения во времяразрешенных (ВР) экспериментах ЭПР в диапазоне 94 ГГц и изучить фотоинициируемую спиновую динамику трехспинового кластера. Было показано, что сигналы прямого фотопереключения из состояния SS в состояние WS не регистрируются в спектрах BP ЭПР, а наблюдаемые спектры и кинетика характеризуют "вторичные" процессы фотоинициирования и релаксации возбужденного дублетного спинового состояния в потенциальный минимум метастабильного состояния WS. Формирование возбужденного дублетного состояния происходит за время менее ≈100 нс. Также было показано, что обратная релаксация из возбужденного дублета в основной спиновый мультиплет состояния WS происходит на временах микросекунд и имеет экспоненциальный характер.

#### Выводы

В данном разделе диссертационной работы был выполнен анализ электронных спектров поглощения в видимой и ближней инфракрасной областях монокристаллов трех термопереключаемых соединений Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup>, Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Et-CP</sup> и Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup>. Было показано, что цвет комплексов в основном определяется оптическими свойствами нитроксильных радикалов, а фрагмент Cu(hfac)<sub>2</sub> вносит определяющий вклад в ближний ИК-диапазон, но с

меньшей на порядок интенсивностью. Наблюдаемый термохромизм комплексов в основном обусловлен спектральным сдвигом полос поглощения нитроксильных радикалов в сторону более высоких энергий в результате магнитоструктурного перехода в состояние SS. Важной особенностью полосы поглощения в видимом диапазоне является наличие колебательной прогрессии, наблюдаемой как в растворах нитроксильных радикалов, так и в монокристаллах комплексов. Параметры колебательной прогрессии практически одинаковы, как для растворенных радикалов, так и для монокристаллов комплексов в WS- и SS-состояниях. Спектры поглощения УФ- и видимого диапазона нитроксильного радикала L<sup>Me</sup> в растворе этанола хорошо воспроизводятся расчетами методом DFT.

В спектрах поглощения монокристаллов Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>R</sup>, регистрируемых до и после магнитоструктурного перехода, проявляются четкие различия. В случае Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup> в низкотемпературном спектре присутствуют две перекрывающиеся полосы SS- и WS-состояний с максимумами, отстоящими друг от друга на ~1500 см<sup>-1</sup>, тогда как в спектре Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Et-CP</sup> при низкой температуре присутствует только SS-полоса. Это наглядно отражает глубину магнитоструктурного перехода на уровне 50 % для Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup> и на уровне 100 % для Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Et-CP</sup>. Напротив, спектр Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> постепенно изменяется с понижением температуры и характеризуется появлением как немного смещенной полосы с колебательной прогрессией, так и широкой бесструктурной полосы в области более высоких энергий, которая предположительно приписывается переходу с переносом заряда. Анализ спектров монокристаллов в ближней ИК-области показывает изменения энергии и интенсивности d-d переходов иона меди(II), которые хорошо воспроизводятся расчетами SOC-NEVPT2 и обусловлены геометрическими изменениями координационной сферы иона меди(II) в обменно-связанном кластере, что сопровождается изменением ориентации оси Яна-Теллера. Результаты данного раздела диссертационной работы опубликованы в статьях [232, 283, 284].

## ГЛАВА 5. ПРИМЕНЕНИЕ РАЗВИТЫХ ПОДХОДОВ В РАМКАХ МЕТОДОВ ЭПР- И ИК-СПЕКТРОСКОПИИ К ИССЛЕДОВАНИЮ МОЛЕКУЛЯРНЫХ И ЦЕПОЧЕЧНО-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) С НИТРОКСИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ

Развитые в предыдущих разделах диссертационной работы подходы исследования методами ЭПР- и ИК-спектроскопии цепочечно-полимерных комплексов меди(II) с нитроксильными радикалами, демонстрирующих магнитоструктурные переходы, были применены к ряду новых систем на основе ионов меди(II) и нитроксильных радикалов. В работе [285] среди прочих соединений был исследован комплекс Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>1</sup>, структура которого приведена на рисунке 90а. С магнитной точки зрения молекула Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>1</sup> представляет собой двухспиновую систему со слабым внутримолекулярным обменным взаимодействием (нитроксильная группа лиганда не участвует в координации иона меди(II)). Однако на кривой эффективного магнитного момента видно значительное антиферромагнитное взаимодействие, которое при гелиевых температурах приводит к спариванию половины спинов системы. Зависимость µ<sub>eff</sub>(T), рассчитанная в терминах предложенного изотропного спин-гамильтониана для обменного кластера N-O···O-N, хорошо описывает экспериментальные данные со следующими оптимальными параметрами: J/k=-18 K, g<sub>Cu</sub>=2.18 и g<sub>NO</sub>=2.06. Анализ полученной температурной зависимости ЭПР-спектров соединения Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>1</sup> подтвердил предположение об обменном канале между радикальными фрагментами лигандов соседних молекул. Действительно, при 4 К в спектре ЭПР присутствует только сигнал иона меди(II) с g<sup>Cu</sup>=[2.070; 2.070; 2.340]. Сигнал ЭПР от неспаренных электронов нитроксильных групп не наблюдался, что подтверждает наличие эффективного канала антиферромагнитного обменного взаимодействия между нитроксильными группами соседних молекул. При повышении температуры заселяется триплетное состояние обменно-связанных нитроксильных радикалов. Неспаренные электроны нитроксильных фрагментов также начинают взаимодействовать с неспаренными электронами ионов меди(II), что в итоге приводит к обменному сужению спектра. Так, при 300 К спектр ЭПР по своей форме похож на спектр при 4 К, но анизотропия тензора g (g<sub>eff</sub>=[2.045; 2.045; 2.160]) при этом становится в два раза меньше за счет усреднения g-тензоров ионов меди(II) и нитроксильных радикалов. Таким образом, метод ЭПР в данной работе смог надежно подтвердить наличие эффективного канала межмолекулярного нитроксильными группами  $Cu(hfac)_2L^1$ , антиферромагнитного взаимодействия между предложенного на основании данных магнитометрии и РСА.



**Рис. 90.** (а) Схема лиганда  $L^1$  и структура молекул Cu(hfac)<sub>2</sub> $L^1$  и их упаковка; группы CF<sub>3</sub> и CH<sub>3</sub> и атомы H опущены. (б) Температурная зависимость эффективного магнитного момента Cu(hfac)<sub>2</sub> $L^1$ . (б) Спектры стационарного ЭПР порошка Cu(hfac)<sub>2</sub> $L^1$ , полученные при температуре 300 и 4 К ( $v_{mv}$ ~9.7 ГГц). Сплошной линией показаны экспериментальные спектры, пунктирной – расчетные. [285]

В работе [286] среди нескольких цепочечно-полимерных комплексов меди(II) с нитроксильными радикалами исследовалась система  $Cu(hfac)_2L^{Me2}$  с полимерной цепью по мотиву «голова-голова» (рисунок 91а). Температурная зависимость эффективного магнитного момента  $Cu(hfac)_2L^{Me2}$  и ее моделирование приведены на рисунке 916. Понижение магнитного момента было объяснено внутрикластерным антиферромагнитным обменным взаимодействием в трехспиновых кластерах  $Cu(hfac)_2L^{Me2}$  (см. подпись к рисунку 916).



**Рис. 91.** (а) Структура полимерной цепи соединения Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me2</sup> и (б) температурная зависимость его эффективного момента. Сплошная линия - оптимальная теоретическая кривая с параметрами  $g^{Cu}=2.37$ ,  $g^{R}=2.05$ , J/k=-54 K, zJ'/k=-1.3 K (гамильтониан обменного взаимодействия  $H=-2J(S_{1R}S_{Cu}+S_{2R}S_{Cu}))$ . [286]

Экспериментальный порошковый спектр ЭПР, зарегистрированный при температуре 20 К (рисунок 92а), хорошо моделируется суперпозицией спектров для двух типов парамагнитных центров с количественным отношением 1:1 (рисунок 92в). Первый тип соответствует односпиновому центру >N-Cu(II)-N<, магнитно-изолированному иону меди(II), и описывается g-тензором  $g_{Cu}$ =[2.058; 2.072; 2.340] и компонентой СТВ  $A_{ZZ}^{Cu}$ =16 мТл. Второй тип центров соответствует трехспиновому кластеру >N-O-Cu(II)-O'-N< и описывается g-тензором  $g_{RCuR}$ =[2.058; 2.061; 2.317] без разрешенной структуры СТВ. Тот факт, что при 20 К g-тензор трехспинового кластера соответствует g-тензору входящего в этот кластер иона меди(II), указывает на наличие сильного антиферромагнитного обменного взаимодействия между неспаренными электронами нитроксильных радикалов.

Экспериментальный спектр порошкового образца, зарегистрированный при 300 К, также моделируется суперпозицией спектров ЭПР двух типов парамагнитных центров, однако с другим количественным соотношением – 1:3 (рисунок 926). Первый тип центров >N-Cu(II)-N< описывается практически теми же магнитно-резонансными параметрами, что и при 20 К: gтензором  $g_{Cu}=[2.058; 2.072; 2.342]$  и компонентой СТВ  $A_{ZZ}^{Cu}=15.7$  мТл. Второй тип - >N-'O-Cu(II)-O'-N< - описывается g-тензором  $g_{RCuR}=[2.03; 2.03; 2.11]$ , главные значения которого близки к среднему значению g-тензоров иона меди(II) ( $g_{Cu}=[2.058; 2.061; 2.317]$  при 20 К) и двух нитроксильных радикалов ( $g_R=2.007$ ). Факт наблюдения при высокой (300 K) и низкой (20 К) температуре в спектрах ЭПР разрешенной компоненты СТВ на ионе меди(II) в >N-Cu(II)-N< с константой расщепления  $A_{ZZ}^{Cu}\approx16$  мТл $\approx0.016$  см<sup>-1</sup> указывает на магнитную изолированность данного иона и позволяет оценить величину его обменного взаимодействия с соседними парамагнитными центрами как |J<<0.016 см<sup>-1</sup>.



Рис. 92. Экспериментальные и расчетные спектры ЭПР поликристаллического образца  $Cu(hfac)_2L^{Me2}$  при 20 K (*a*) и 300 K (б). Параметры расчетов: (a)  $v_{mw}\approx34.18$  ГГц,  $g_{RCuR}=[2.058; 2.061; 2.317]$ ,  $g_{Cu}=[2.058; 2.072; 2.340]$ ,  $A_{ZZ}^{RCuR}=16$  мТл; (б)  $v_{mw}\approx34.19$  ГГц,  $g_{RCuR}=[2.030; 2.030; 2.110]$ ,  $g_{Cu}=[2.058; 2.072; 2.342]$ ,  $A_{ZZ}^{Cu}=15.7$  мТл. (в) Индивидуальные ЭПР спектры парамагнитных центров >N-Cu(II)-N< и >N-O-Cu(II)-O'-N<, использованных для моделирования (a). Температурная зависимость спектра ЭПР монокристалла Cu(hfac)\_2L^{Me2} при  $v_{mw}\approx9.75$  ГГц (г). Спектры нормированы на сигнал >N-Cu(II)-N<. [286]

На рисунке 92г приведены ЭПР спектры монокристалла Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me2</sup>, полученные при 20 и 5 К и нормированные на сигнал односпинового центра >N-Cu(II)-N<. При понижении температуры в спектре наблюдается существенное уменьшение интенсивности сигнала ЭПР трехспинового кластера >N-'O-Cu(II)-O'-N< относительно односпинового центра >N-Cu(II)-N<. Это однозначно указывает на наличие межкластерного антиферромагнитного обменного взаимодействия между кластерами >N-'O-Cu(II)-O'-N<. Поскольку в пределах одной цепи кластеры >N-'O-Cu(II)-O'-N< отделены магнитно-изолированными парамагнитными центрами >N-Cu(II)-N<, то вероятным каналом межкластерного обмена является обменное взаимодействие между нитроксильными радикалами соседних цепей. Отмеченное выше дальнейшее уменьшение величины µ<sub>eff</sub> при охлаждении ниже 10 К свидетельствует о наличии слабых межкластерных антиферромагнитных обменных взаимодействий между остаточными спинами кластеров >N-'O-Cu(II)-O'-N< с энергией  $|J_{Inter}|\approx 1\div 2$  см<sup>-1</sup>.

190

В следующей работе [287] исследовалось цепочечно-полимерное соединение меди(II) с нитроксильными радикалами [Cu(hfac)<sub>2</sub>(NPz<sup>Et</sup>)]·0.5C<sub>7</sub>H<sub>16</sub> с мотивом полимерной цепи «головаголова» и его структурный аналог Cu(hfac)<sub>2</sub>(PPz<sup>Et</sup>) с диамагнитными лигандами (рисунок 93). Соединение Cu(hfac)<sub>2</sub>(NPz<sup>Et</sup>)]·0.5C<sub>7</sub>H<sub>16</sub> демонстрирует магнитоструктурный переход при температуре ~200 K, при котором трехспиновый обменно-связанный кластер >N-'O-Cu(II)-O'-N< переходит из высокоспинового состояния в низкоспиновое. Одной из задач исследования была проверка наличия аналогичных магнитоструктурных перестроек в структурном аналоге Cu(hfac)<sub>2</sub>(PPz<sup>Et</sup>) с диамагнитными лигандами.



**Рис. 93.** Фрагмент полимерной цепи соединения (a)  $[Cu(hfac)_2(NPz^{Et})] \cdot 0.5C_7H_{16}$  с парамагнитными лигандами и (б) его структурного аналога  $[Cu(hfac)_2(PPz^{Et})]$  с диамагнитными лигандами. [287]

Достоверно решить такую задачу методом магнитометрии не представляется возможным, так как в случае наличия магнитоструктурного перехода произойдет переворот оси Яна-Теллера в половине ионов меди(II), что может не повлиять на общую интегральную намагниченность порошкового образца. Метод рентгеноструктурного анализа имеет температурные ограничения: в доступном интервале температур (85-300 K) было показано, что комплекс Cu(hfac)<sub>2</sub>(PPz<sup>Et</sup>) не претерпевает структурных перестроек. Проверить на наличие перестроек оставшийся температурный интервал удалось с помощью метода ЭПР. Для этого были получены порошковые спектры комплекса в диапазоне 34 ГГц, а также спектры

монокристалла в диапазоне 244 ГГц. Спектры ЭПР порошкового образца (рисунок 94б) представляют собой характерный для октаэдрического окружения иона меди(II) спектр с разрешенной сверхтонкой структурой. Во всем температурном интервале от 290 до 10 К значимых изменений в порошковом спектре не происходит. Однако по порошковому спектру ЭПР также нельзя достоверно сказать о наличии/отсутствии структурного перехода, так как, даже в случае наличия такового, изменение ориентации оси Яна-Теллера может не привести к изменению вида порошкового спектра (главные компоненты g-тензора могут практически не измениться). Для окончательного подтверждения наличия/отсутствия структурных перестроек в  $Cu(hfac)_2(PPz^{Et})$  были выполнены эксперименты с монокристаллом  $Cu(hfac)_2(PPz^{Et})$  на высокопольном ЭПР (244 ГГц). Ориентация кристалла была выбрана таким образом, чтобы спектрально разделить два сигнала от двух типов ионов меди(II). Наличие структурного перехода при какой-либо температуре привело бы к смене позиции одного из этих сигналов. Однако, как видно из рисунка 94а, этого не произошло, что однозначно указывает на отсутствие структурных переходов в цепочечно-полимерном соединении Cu(hfac)<sub>2</sub>(PPz<sup>Et</sup>). На основании выполненного сравнительного анализа температурной динамики структуры и магнитных характеристик [Cu(hfac)<sub>2</sub>(NPz<sup>Et</sup>)]·и Cu(hfac)<sub>2</sub>(PPz<sup>Et</sup>) был сделан вывод о том, что наличие координированного нитроксильного фрагмента в цепочечно-полимерных структурах вида  $Cu(hfac)_2 L^R$  является необходимым условием для наблюдения магнитоструктурных переходов.



**Рис. 94.** (а) Спектры ЭПР монокристалла Cu(hfac)<sub>2</sub>(PPz<sup>Et</sup>), полученные в частотном диапазоне 244 ГГц в интервале температур T=10-260 К ( $v_{mw}\approx 243.68$  ГГц, произвольная ориентация кристалла). (б) Спектры ЭПР порошка Cu(hfac)<sub>2</sub>(PPz<sup>Et</sup>) полученные в частотном диапазоне 33 ГГц в интервале температур T=10-290 К ( $v_{mw}\approx 33.21$  ГГц). Значения температуры приведены справа. [287]

В работе [288] был успешно получен структурный аналог цепочечно-полимерного комплекса Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup> с мотивом «голова-голова» с использованием диамагнитных нитронилкетонов: Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup><sub>Ketone</sub>. Исследование соединений методами рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии показало (рисунок 95), что комплекс Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup><sub>Ketone</sub> оказался настолько похожим по строению и свойствам на Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup>, что в нем воспроизводится структурный переход (моноклинная-триклинная геометрия), происходящий в Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup> при высоких температурах (~220-320 К). Воспроизведение такого тонкого структурного эффекта позволило также надеяться на обнаружение в Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup><sub>Ketone</sub> второго структурного перехода, приводящего в случае его магнитного аналога к изменению магнитного момента соединения. Для Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup><sub>Ketone</sub>, конечно, не ожидалось изменение магнитного момента, но можно было ожидать структурный переход, сопровождающийся переворотом оси Яна-Теллера иона меди(II). В исходном соединении Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup> такой переход наблюдается при температуре ~ 140 К (рисунок 7). Однако, за исключением обозначенного выше структурного перехода, последующее охлаждение комплекса Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup><sub>Ketone</sub> от 282 К до 105 К не обнаружило никаких дальнейших структурных изменений (за исключением незначительного монотонного укорочения длин связей).

Для исследования Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup><sub>Ketone</sub> при температурах ниже 105 К была использована ЭПР-спектроскопия. Можно было предполагать, что если произойдет структурная перестройка и вытянутая ось Яна-Теллера шестикоординированного иона меди(II) изменит свое направление, то компонента g-тензора gz также должна поменяться с одной из двух других компонент наблюдать случае ЭПР-спектроскопии  $(g_x)$ или g<sub>v</sub>), что легко В На рисунке 96 показаны спектры ЭПР монокристалла монокристаллического образца. Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup><sub>Ketone</sub>, измеренные в частотном диапазоне ~34 ГГц в диапазоне температур 10-300 К. Эти спектры показывают две группы типичных сигналов меди(II), которые четко разделены при определенных ориентациях и могут быть отнесены к двум типам ионов меди(II), присутствующих в полимерных цепях. Спектры демонстрируют незначительные изменения с температурой, которые не могут быть обусловлены переворотом оси Яна-Теллера. Очевидно, что никакие компоненты д-тензоров не обмениваются между собой, а небольшие различия между формами спектров скорее определяются разной шириной линий при разной температуре. Так, ЭПР-спектроскопия не выявила никаких структурных перестроек (сопровождающихся переворотом оси Яна-Теллера) в координационных узлах меди(II) в Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup><sub>Ketone</sub>.



**Рис.** 95. (a) ИК-спектры таблетированных  $Cu(hfac)_2 L^{Me}$  and его кетон-содержащего аналога Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup><sub>Ketone</sub>, полученные при температуре 300 Κ. (б) ИКспектры Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup><sub>Ketone</sub> (монокристалл) при 219 и 218 К, полученные при понижении температуры. Полоса поглощения при 860 см<sup>-1</sup> выбрана для наблюдения петли гистерезиса структурного перехода. (в) Петля гистерезиса, полученная для Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup> (монокристалл). Фаза 2 соответствует низкотемпературной (триклинной) геометрии, тогда как фаза 1 соответствует высокотемпературной (моноклинной) геометрии. Стрелки указывают направление изменения температуры. (г) ИК-спектры Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup><sub>Ketone</sub> (монокристалл) при 282 и 281 К, полученные при понижении температуры. Полоса поглощения при 855 см<sup>-1</sup> выбрана для наблюдения петли гистерезиса структурного перехода. (д) Петля гистерезиса, полученная для Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup><sub>Ketone</sub> (монокристалл). Фаза 2 соответствует низкотемпературной (триклинной) геометрии, тогда как фаза 1 соответствует высокотемпературной (моноклинной) геометрии. Стрелки указывают направление изменения температуры. [288]

Таким образом было показано, что замена парамагнитного лиганда в Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup> на его диамагнитный аналог сохраняет чисто структурный фазовый переход (хотя петля гистерезиса заметно сужается), но магнитоструктурный переход при 147 К полностью исчезает. Это убедительно показывает, что для возникновения магнитоструктурных переходов в комплексах меди(II) с нитроксильными радикалами необходим не только ян-теллеровский характер перехода иона меди(II), но и наличие обменных взаимодействий между неспаренными электронами этого иона с парамагнитными лигандами.



**Рис. 96.** Спектры ЭПР монокристалла Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup><sub>Ketone</sub>, полученные в диапазоне частот 34 ГГц в температурном интервале T=10-300 К ( $\nu_{mw}$ ~33,3 ГГц, произвольная ориентация кристалла). (а) Спектры при фиксированном угле в зависимости от температуры. (б) Спектры, полученные при 10 и 110 К (сплошная и пунктирная линии, соответственно) в зависимости от угла поворота монокристалла. [288]

В работе [275] исследовался цепочечно-полимерный комплекс [Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Et</sup>]-I, имеющий мотив полимерной цепи «голова-хвост» (рисунок 97а). Особенностью данного комплекса является магнитоструктурный переход, происходящий при температуре ~ 125 К во всех двухспиновых кластерах медь(II)-нитроксил. В результате, при понижении температуры

соединение [Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Et</sup>]-I переходит из парамагнитного состояния в диамагнитное. Такое значительное отличие магнитных свойств и резких характер магнитоструктурного перехода делают [Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Et</sup>]-I интересным с прикладной точки зрения: в работе был сделан акцент на применении [Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Et</sup>]-I для измерения давлений. Методом ЭПР-спектроскопии было получено подтверждение перехода подавляющей части комплекса [Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Et</sup>]-I в диамагнитное состояние при низкой температуре.



Рис. 97. (а) Структура полимерной цепи соединения [Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Et</sup>]-I с мотивом "головахвост" (атомы H и группы CF<sub>3</sub> опущены для наглядности). (б) Спектры стационарного ЭПР в диапазоне частот 9 ГГц поликристаллического порошка [Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Et</sup>]-I, записанные при 80 и 300 К ( $v_{mw}$ ~9.6 ГГц). (в) Фрагмент ИК-спектра среднего диапазона монокристалла соединения [Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Et</sup>]-I при различных температурах. (г) Нормированная температурная зависимость доли высокотемпературной фазы  $\gamma_{HT}$ , рассчитанной из интегральной интенсивности полосы поглощения на 1032 см<sup>-1</sup>, площадь которой при 80 К была принята за 100 % низкотемпературной фазы. Вставка показывает температурную зависимость эффективного магнитного момента [Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Et</sup>]-I. [275]

Действительно, записанный при температуре 80 К спектр ЭПР порошкового образца  $[Cu(hfac)_2L^{Et}]$ -I демонстрирует остаточные сигналы ионов меди(II) и нитроксильного радикала с общей интенсивностью на уровне 0,7 % от интенсивности сигнала выше температуры магнитоструктурного перехода (рисунок 976). Предположительно, обнаруженные при 80 К парамагнитные центры могут быть обусловлены дефектами полимерных цепей как в объеме, так и на поверхности микрокристаллов. Методом ИК-спектроскопии был исследован микрокристалл  $[Cu(hfac)_2L^{Et}]$ -I в интервале температур 80-300 К с целью обнаружения термоиндуцированных структурных переходов. Анализ температурной зависимости ИК-спектров показал (фрагменты спектров приведены на рисунке 97в), что соединение  $[Cu(hfac)_2L^{Et}]$ -I претерпевает только один структурный переход, сопряженный с магнитным (рисунок 97г). Значимых изменений в ИК-спектрах при других температурах обнаружено не было, что согласуется с данными магнитометрии и рентгеноструктурного анализа.

 $[Cu(hfac)_2]_4(L^{Et})_2,$ работе комплекс В [289] был исследован молекулярный демонстрирующий два структурных перехода, один из которых также сопровождается спиновым. Структура комплекса изображена на вставке к рисунку 98в. При исследовании комплекса рентгеноструктурным анализом было обнаружено два структурных фазовых перехода. Магнитометрией было показано, что низкотемпературный структурный переход сопровождается также спиновым. Сложное поведение комплекса [Cu(hfac)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>(L<sup>Et</sup>)<sub>2</sub> было решено дополнительно исследовать методом ИК-спектроскопии. На рисунке 98а представлена чисел 1070-830 см<sup>-1</sup>) (диапазон волновых температурная зависимость ИК-спектра монокристалла [Cu(hfac)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>(L<sup>Et</sup>)<sub>2</sub> в температурном интервале 80-274 K, а также показаны области, для которых было проведено интегрирование и получены температурные зависимости интегралов (рисунок 98б). При охлаждении кристалла от 274 до 158 К интенсивность ИК-полос поглощения изменялась незначительно и монотонно. Ниже 158 К некоторые линии ИКпоглощения значительно изменили свою интенсивность и положение, что подтверждает данные рентгеноструктурного анализа, указывающие на наличие структурного перехода в этих температурах. Наблюдаемые изменения спектра были наиболее значительными в диапазоне энергий 849-841 см<sup>-1</sup>, в котором появилась новая полоса поглощения с центром в 847 см<sup>-1</sup>. Дальнейшее охлаждение до 80 К выявило еще один структурный переход, который сильно повлиял на все рассматриваемые полосы поглощения (рисунок 98б). Температура этого перехода хорошо согласуется с температурой магнитного перехода (рисунок 98в) и также демонстрирует гистерезис в несколько градусов. Таким образом, исследование соединения  $[Cu(hfac)_2]_4(L^{Et})_2$  методом ИК-спектроскопии позволило надежно подтвердить наличие обоих переходов, обнаруженных рентгеноструктурным анализом и магнитометрией. Каких-либо других структурных переходов в диапазоне температур 80-274 К обнаружено не было.



Рис. 98. Спектры среднего ИК-диапазона монокристалла молекулярного комплекса  $[Cu(hfac)_2]_4(L^{Et})_2$ , полученные в температурном интервале 80-274 К. (б) Температурные зависимости интегральной интенсивности полос поглощения в диапазонах, отмеченных в (а). (в) Температурная зависимость произведения  $\chi$ ·T(T). Сплошными линиями отмечены модельные кривые (пояснения приведены в статье [289]). Вставка показывает структуру молекулярного комплекса [Cu(hfac)\_2]\_4(L^{Et})\_2 (Н и CF\_3 опущены для ясности). [289]

Работа [290] посвящена исследованию двух полиморфов: [(Cu(hfac)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>ImN-*m*Py]-I и [(Cu(hfac)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>ImN-*m*Py]-II, где структура молекулы [(Cu(hfac)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>ImN-*m*Py] представлена на рисунке 99а. Магнитное поведение полиморфа [(Cu(hfac)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>ImN-*m*Py]-II имеет особенность с гистерезисом при температурах Т↓=37 К и Т↑=46 К из-за возникновения сильного антиферромагнитного межмолекулярного обменного взаимодействия между >N-O фрагментами соседних молекул. Проследить структурные изменения в твердом соединении при

T<50 К не удалось, по причине растрескивания кристаллов в процессе фазового перехода. Было показано, что стационарные спектры ЭПР значительно отличаются при температурах выше и ниже перехода (рисунок 99б). Несмотря на то, что в спектре присутствует сигнал с g~2.03, имеющий большую интенсивность, его вклад в интегральную интенсивность спектра незначителен (рисунок 99в). Предположительно данный сигнал обусловлен дефектами, образующимися в процессе магнитоструктурного перехода. Помимо сигнала от дефектов, для низкотемпературной модификации [(Cu(hfac)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>ImN-mPy]-II можно выделить два различных набора линий (рисунок 99г). Первый набор линий может быть отнесен к ионам меди(II), характеризующимся g-тензором с хорошо разрешенными компонентами  $g_{\perp}(g_x, g_y)$  и  $g_{\parallel}(g_z)$ , где g<sub>z</sub>-компонента определяется как широкая линия без разрешенного СТВ. Данный сигнал моделируется с помощью д-тензора с главными значениями [2.07 2.07 2.31]. Второй сигнал демонстрирует симметричные широкие линии с расщеплением ~320 мТл и может быть отнесен к триплетному состоянию с соответствующим диполь-дипольными взаимодействием. Подгонка расчетного спектра в предложенной модели S<sub>Tr</sub>=1 дает следующие параметры g<sub>Tr</sub>=2.14, D=300 мТл и E=0 мТл, где D и E имеют общепринятое для РНП определение. Следует отметить, что при понижении температуры до 20 К относительная интенсивность сигнала обменно-связанной спиновой пары медь(II)-нитроксил сильно уменьшается по сравнению с интенсивностью сигнала меди(II), что указывает на антиферромагнитный характер обменного взаимодействия в двухспиновой системе. Таким образом, метод ЭПР-спектроскопии показал наличие двух типов сигналов в спектре полиморфа [(Cu(hfac)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>ImN-mPy]-II ниже температуры магнитоструктурного перехода и позволил определить магнитно-резонансные параметры соответствующих парамагнитных центров.



**Рис. 99.** (а) Экспериментальная зависимость  $\gamma T(T)$  полиморфа [(Cu(hfac)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>ImN-*m*Py]-II. структуру комплекса [(Cu(hfac)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>ImN-mPy]. Вставка изображает молекулярную (б) Стационарный ЭПР-спектр поликристаллического образца полиморфа [(Cu(hfac)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>ImN-mPy]-II, полученный при температурах 45 К и 40 К на частоте СВЧ v<sub>mw</sub>≈34.08 ГГц. Наблюдаемые отличия в спектрах обусловлены магнитоструктурным переходом в [(Cu(hfac)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>ImN-mPy]-II. (в) Стационарный ЭПР-спектр поликристаллического образца полиморфа [(Cu(hfac)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>ImN*m*Ру]-II, полученный при температуре 20 К и v<sub>mw</sub>≈34.08 ГГц и его интеграл. Несмотря на то, что в экспериментальном спектре интенсивность узкого сигнала, отнесенного дефектам, достаточно высока, интеграл спектра подчеркивает незначительный вклад данного сигнала в общий парамагнитный сигнал комплекса. (г) Стационарный ЭПР-спектр поликристаллического [(Cu(hfac)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>ImN-*m*Py]-II, полученный при температуре образца полиморфа 20 K И v<sub>mw</sub>≈34.08 ГГц и его моделирование, включающее два вклада: спектр иона меди(II) (голубой) и спектр триплетного состояния с расщеплением в нулевом поле (зеленый). Параметры моделирования для иона меди(II): S<sub>Cu</sub>=1/2, g<sub>Cu</sub>=[2.06 2.06 2.31], СТВ на ядре меди(II) в модель не закладывалось. Параметры моделирования для триплетного состояния: S<sub>Tr</sub>=1, g<sub>Tr</sub>=2.14, D=300мТл и E=0мТл. Амплитуда представленного отдельно спектра триплетного состояния была увеличина в три раза для большей нагладности спектра. [290]

200

В работе [291] исследовалось цепочечно-полимерное соединение Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>5Et</sup>, которое в процессе синтеза может быть получено в двух полиморфных формах:  $\alpha$ -[Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>5Et</sup>] и β-[Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>5Et</sup>]. Схематическое изображение лиганда L<sup>5Et</sup> и фрагменты цепей полиморфных форм представлены на рисунке 100а,6. Особенностью полиморфа β-[Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>5Et</sup>] является обратимый магнитоструктурный переход, происходящий в интервале температур 300-150 К и приводящий к переходу соединения из парамагнитного в диамагнитное состояние (рисунок 100в). Полиморф  $\alpha$ -[Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>5Et</sup>] при первом понижении температуры показывает отличное от полиморфа β-[Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>5Et</sup>] поведение магнитного момента. Однако, при последующем нагреве и дальнейших циклах «охлаждение-нагрев» магнитное поведение исходного образца соответствует полиморфу β-[Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>5Et</sup>].



**Рис. 100.** (а) Схема радикала  $L^{5Et}$ . (б) Структура  $\alpha$ - и  $\beta$ - полиморфов цепочечнополимерного комплекса  $Cu(hfac)_2L^{5Et}$ . (в) Температурная зависимость эффективного магнитного момента  $\mu_{eff}(T)$  для  $Cu(hfac)_2L^{5Et}$  при циклическом охлаждении-нагреве. Первичное охлаждение полиморфа  $\alpha$ -[Cu(hfac)\_2L<sup>5Et</sup>] (•); нагрев охлажденного  $\alpha$ -[Cu(hfac)\_2L<sup>5Et</sup>] (□); первичное охлаждение полиморфа  $\beta$ -[Cu(hfac)\_2L<sup>5Et</sup>] (•); нагрев охлажденного  $\beta$ -[Cu(hfac)\_2L<sup>5Et</sup>] (•); повторное охлаждение  $\beta$ -[Cu(hfac)\_2L<sup>5Et</sup>] (•). [291]

Исследование полиморфа  $\alpha$ -[Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>5Et</sup>] методами ИК- и ЭПР-спектроскопии дало следующие результаты. На рисунке 101а представлен спектр  $\alpha$ -[Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>5Et</sup>] среднего ИКдиапазона, записанный при температуре 300 К, а также спектры, записанные при охлаждении образца до 8 К с последующим нагревом до 300 К. Индуцированные температурой фазовые превращения проявляются в ИК-спектре за счет изменения интенсивности ряда линий. Наиболее выраженные изменения в высокоэнергетичной части спектров показаны на рисунке Последующий нагрев образца 101a вертикальными отметками. ДО 300 K (уже  $\beta$ -[Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>5Et</sup>]) полиморфу соответствующего своей структуре практически по восстанавливает исходную форму ИК-спектра. Однако, ИК-спектры α-[Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>5Et</sup>] и β- $[Cu(hfac)_2L^{5Et}]$  в диапазоне волновых чисел ниже 900 см<sup>-1</sup> отличаются, что говорит о том, что структуры двух полиморфов различны. На рисунке 1016 показана эта часть ИК-спектров, измеренных в следующих температурных точках: 300 К→8 К→300 К→8 К→300 К. Среди индуцированных температурой изменений в спектрах можно выделить наиболее информативные, которые расположены вблизи 650 см<sup>-1</sup>: (i) полоса поглощения с центром на 652 см<sup>-1</sup> (выделена желтым цветом на рисунке 1016), которая проявляется в исходном спектре  $\alpha$ -[Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>5Et</sup>], уменьшается при охлаждении и уже не восстанавливается во время последующих циклов нагревания-охлаждения; (ii) полоса поглощения с центром на 646 см<sup>-1</sup>, которая отсутствует в исходном спектре α-[Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>5Et</sup>], появляется при охлаждении и показывает выраженную температурную зависимость ширины линии в последующих циклах нагревания-охлаждения (эта полоса рассматривалась как характеристическая полоса поглощения для полиморфа β-[Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>5Et</sup>]). Детальная температурная зависимость этих двух полос в первом цикле охлаждения-нагрева показана на рисунке 101в. Во время охлаждения α-[Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>5Et</sup>] полоса поглощения 652 см<sup>-1</sup> сначала уменьшается по ширине и постепенно меняет свое положение. Затем ее интенсивность уменьшается до нуля при определенной температуре. Эта полоса не восстанавливается в последующих циклах нагревания-охлаждения, что подтверждает необратимость перехода  $\alpha$ -[Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>5Et</sup>] $\rightarrow \beta$ -[Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>5Et</sup>]. Следует обратить внимание, что полоса 646 см<sup>-1</sup> появляется одновременно с исчезновением полосы 652 см<sup>-1</sup>, что указывает на прямой переход  $\alpha$ -[Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>5Et</sup>] в  $\beta$ -[Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>5Et</sup>], а не в какую-то другую промежуточную полиморфную форму. Как упоминалось выше, полоса 646 см<sup>-1</sup> остается во время нагрева образца, но значительно уширяется, когда температура приближается к 300 К.



**Рис. 101.** ИК-спектры соединений  $Cu(hfac)_2L^{5Et}$ , записанные в диапазоне температур 300-8 К. (а) ИК-спектры  $\alpha$ -[Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>5Et</sup>] записанные при охлаждении  $\alpha$ -[Cu(hfac)<sub>2</sub>L5Et] до 8 К и 300 K. последующем нагревании до Колебательные полосы, появляющиеся в  $\alpha$ -[Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>5Et</sup>], спектров при охлаждении высокоэнергетичной части показаны Фрагмент ИК-спектра (900-550 см<sup>-1</sup>)  $\alpha$ -[Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>5Et</sup>], вертикальными отметками. (б) записанный следующих точках температурной последовательности: В 300 К→8 К→300 К→8 К→300 К. Выделенная область указывает на положение колебательной полосы 652 см<sup>-1</sup>, отнесенной полиморфу α-[Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>5Et</sup>]. Колебательная полоса при 646 см<sup>-1</sup> отнесена полиморфу  $\beta$ -[Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>5Et</sup>]. (в) Температурная зависимость ИК-спектров, показывающая характерные полосы 652 см<sup>-1</sup> и 646 см<sup>-1</sup> для температурного цикла 300 K→8 K→300 K. [291]

На рисунке 102а показана температурная зависимость интегральной интенсивности полос 652 см<sup>-1</sup> ( $\alpha$ -[Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>5Et</sup>]) и 646 см<sup>-1</sup> ( $\beta$ -[Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>5Et</sup>]). При понижении температуры переход  $\alpha$ -[Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>5Et</sup>] $\rightarrow \beta$ -[Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>5Et</sup>] начинается при ~160-170 К и развивается наполовину при T~110 К, что хорошо согласуется с данными магнитометрии. Ширина полосы 646 см<sup>-1</sup> сильно увеличивается при нагревании образца от 8 К до 300 К, и это поведение

полностью воспроизводимо (рисунок 1026). Согласно рисунку 1016, многие колебательные полосы уширяются при повышении температуры. Можно отметить, что такое уширение согласуется с более низким качеством кристаллической ячейки, наблюдаемым методом PCA для высокотемпературной фазы β-[Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>5Et</sup>] [291].



Рис. 102. Температурная зависимость интегральных интенсивностей полос 652 см<sup>-1</sup> и  $\alpha$ -[Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>5Et</sup>]  $646 \text{ cm}^{-1}$ , являющихся характеристическими для И  $\beta$ -[Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>5Et</sup>], 2 K соответственно. Представлен температурный цикл с шагом в следующей последовательности: 300 К→8 К→300 К→8 К→300 К. (б) Температурная зависимость ширины полосы поглощения 646 см<sup>-1</sup>, полученная для того же температурного цикла. [291]

Спектры ЭПР обоих полиморфов, измеренные в диапазоне частот 34 ГГц, показаны на рисунке 103. Спектры, измеренные при охлаждении (представлены фиолетовым цветом), относятся к исходному полиморфу  $\alpha$ -[Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>5Et</sup>]; спектры, измеренные при нагревании (представлены красным цветом), относятся к β-[Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>5Et</sup>]. Порошковые спектры α-[Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>5Et</sup>], измеренные при высоких температурах (300-200 К), представляют собой одну практически симметричную обменно-суженную линию ЭПР, которая может быть смоделирована эффективным спином S=1/2 с g-фактором g<sub>iso</sub>=2.073. При понижении температуры до 75 К спектр становится более разрешенным, поскольку некоторые из кластеров медь(II)-нитроксил уже перешли в синглетное состояние при этой температуре, что уменьшает межкластерное обменное взаимодействие. Спектр α-[Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>5Et</sup>], измеренный при 75 К, может быть смоделирован эффективным спином S=1/2 с аксиальным g-тензором:  $g_x=g_y=2.04$ , g<sub>z</sub>=2.178. Отметим, что полученный g-тензор, скорее всего, представляет собой средний gтензор иона меди(II) и g-фактор нитроксильного радикала (g<sub>NO</sub>~2.01). Согласно этому предположению, основные компоненты g-тензора иона меди(II) могут быть оценены как g<sub>x</sub>=g<sub>y</sub>~2.07, g<sub>z</sub>~2.35. Спектр, измеренный при 30 К, показывает сигнал примесей (дефектов), которые, вероятно, обеспечивают ненулевой магнитный момент ниже 50 К (рисунок 100в).

Узкий сигнал соответствует нитроксильным радикалам, не участвующим в обменных процессах. Хотя эти сигналы видны при 30 К, интегральная интенсивность их сигнала ничтожно мала по сравнению с интенсивностью основного сигнала, зарегистрированного, например, при 200 К. Нагревание образца до 75 К (не показано на рисунке 103) и даже до 150 К не привело к появлению сигнала ЭПР (тем самым косвенно подтверждая необратимый структурный переход исходного исследуемого соединения). Сигнал ЭПР появился только тогда, когда температура образца достигает 200 К, однако он отличается от сигнала, измеренного при охлаждении при 200 К. Спектры, измеренные при нагревании при температуре 200 К, показывают два перекрывающихся сигнала: (i) центральная линия, которая, скорее всего, происходит от дефектов, наблюдаемых при 30 К, и вызвана обменным сужением сигнала ионов меди(II) с нитроксильными радикалами, и (ii) широкие левое (положительное) и правое (отрицательное) крылья, соответствующие индивидуальному триплетному состоянию обменно-связанного кластера медь(II)-нитроксил. Спектр триплетного состояния кластера медь(II)-нитроксил в соединении [Cu(hfac) $_2L^{5Et}$ ] может быть успешно зарегистрирован в довольно узком диапазоне температур около 200 К, где концентрация парамагнитных центров оптимальна. Ниже этой температуры амплитуда сигнала ЭПР данных кластеров слишком мала (поскольку большинство кластеров медь(II)-нитроксил находятся в синглетном состоянии), в то время как выше этой температуры количество кластеров медь(II)-нитроксил в триплетном состоянии резко возрастает (соответствует резкому увеличению магнитного момента  $\mu_{eff}(T)$ , рисунок 100в), что приводит к обменному сужению триплетного спектра. Наблюдаемое триплетное состояние может быть описано следующими параметрами: Str=1, giso=2.047, D=173 мТл, E=0, где параметры D и E имеют общепринятое для РНП определение. Спектр ЭПР полиморфа  $\beta$ -[Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>5Et</sup>], записанный при высокой температуре (275 K), представляет собой обменно-суженную симметричную линию ЭПР, в отличие от спектра  $\alpha$ -[Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>5Et</sup>], где все же видна некоторая несимметричность линии ЭПР.



Рис. 103. Температурная зависимость нормированных порошковых ЭПР-спектров соединения [Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>5Et</sup>], полученных в диапазоне 34 ГГц. Серые кривые, наложенные на экспериментальные спектры, являются результатом моделирования с использованием следующих параметров: охлаждение до 200 K, S=1/2,  $g_{iso}$ =2.073; охлаждение до 75 K: S=1/2,  $g_x=g_y=2.04$ ,  $g_z=2.178$ ; нагрев до 200 K: S<sub>1</sub>=1/2,  $g_{1iso}=2.069$ , S<sub>2</sub>=1,  $g_{2iso}=2.047$ , D=173 mT, E=0; нагрев до 275 K: S=1/2,  $g_{iso}=2.077$ . [291]

Таким образом, методом ИК-спектроскопии удалось подтвердить необратимый характер перехода полиморфа  $\alpha$ -[Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>5Et</sup>] в полиморф  $\beta$ -[Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>5Et</sup>] и показать обратимость термоиндуцированного магнитоструктурного перехода в  $\beta$ -[Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>5Et</sup>]. Методом ЭПР были получены магнитно-резонансные параметры полиморфа  $\alpha$ -[Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>5Et</sup>]. В случае полиморфа  $\beta$ -[Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>5Et</sup>] удалось записать разрешенный спектр триплетного состояния обменносвязанного кластера медь(II)-нитроксил и определить его магнитно-резонансные параметры. Методы ЭПР- и ИК-спектроскопии во многом подтвердили и дополнили экспериментальные данные, полученные методами магнитометрии и рентгеноструктурного анализа. Материалы данного раздела диссертационной работы опубликованы в статьях [275, 285-291].

206

## ГЛАВА 6. ФОТОПЕРЕКЛЮЧЕНИЕ МАГНИТОСТРУКТУРНЫХ СОСТОЯНИЙ В КОМПЛЕКСАХ МЕДИ(II) С НИТРОКСИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ КВАНТАМИ БЛИЖНЕГО ИК- И ВИДИМОГО ДИАПАЗОНОВ

# 6.1. Влияние интенсивного ТГц-излучения, резонансного колебательным переходам, на спиновое состояние фотопереключаемого комплекса Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup>

В опубликованных ранее работах было показано, что соединения Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>R</sup>, находясь при криогенных температурах (ниже 20 К), способны изменять свое магнитоструктурное, а значит и спиновое, состояние под действием света [11], причем детальное исследование релаксации метастабильного фотоиндуцированного состояния mWS -> SS для нескольких соединений семейства выявило ее необычный самозамедляющийся характер, который можно объяснить широким распределением параметров релаксации в mWS-состоянии [172]. Скорость обратной релаксации mWS→SS сильно зависит от температуры: при 4-5 К полная релаксация занимает несколько часов, тогда как при T>20 К она происходит за доли секунды и не может быть обнаружена/исследована методом стационарной ЭПР-спектроскопии. Исследование фотоинициируемых процессов в соединении  $Cu(hfac)_2 L^{Pr}$ , выполненное методом ВР ЭПР, среди прочего позволило продемонстрировать направленность релаксации фотовозбужденного состояния в сторону формирования метастабильного mWS, но не SS [284]. Это позволило объяснить высокую эффективность прямой фотоконверсии SS→mWS и отсутствие экспериментально обнаруженной возможности обратного фотопереключения mWS->SS, важного с технологической точки зрения. Так, в настоящее время релаксация, вызванная температурой, является единственным известным способом преобразования метастабильного mWS-состояния спиновой триады обратно в основное SS-состояние.

В то же время, низкоэнергетичный барьер между состояниями mWS и SS ( $E_A=19\pm5$  K, рисунок 104a) [172] дает основание предположить возможность индуцирования обратного релаксационного процесса с помощью "мягкого" ТГц-излучения (рисунок 104a, красная стрелка), которое позволит избежать возбуждения в электронное возбужденное состояние с более высокой энергией. Действительно, возбуждение кластера в одно из ненулевых колебательных состояний (mWS $\rightarrow$ mWS\*) терагерцовым излучением может вызвать последующую релаксацию mWS\* $\rightarrow$ SS (рисунок 104a). Эффективность такого обратного

релаксационного процесса будет зависеть от соотношения констант  $k_2/k_1$ , где  $k_1$  характеризует скорость колебательной релаксации mWS\* $\rightarrow$ mWS, а  $k_2$  характеризует скорость обратной релаксации mWS\* $\rightarrow$ SS. Таким образом, если  $k_1 < k_2$ , то можно было бы ожидать ускорения релаксации mWS $\rightarrow$ SS при резонансном (по отношению к колебательной системе) воздействии на образец терагерцовым излучением.



**Рис. 104.** (а) Схематическое изображение кругового сечения поверхности потенциальной энергии, демонстрирующего два минимума для ионов меди(II) трехспинового кластера соединения Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup>. Структуры, соответствующие основной (SS) и метастабильной (mWS) при криогенных температурах геометрии, показаны сверху. Показан ожидаемый механизм обратной релаксации, вызванной терагерцовым излучением. (б) Схематическое изображение протокола эксперимента, используемого при исследовании влияния ТГц-излучения на спиновое состояние триады, находящейся в фотоиндуцированном mWS-состоянии. [231]

Синхротроны и лазеры на свободных электронах (ЛСЭ) являются уникальными источниками интенсивного и перестраиваемого излучения в дальнем-ИК и терагерцовом диапазоне, и часто используются для ЭПР-исследований парамагнитных частиц с применением сверхвысоких частот и магнитных полей [150, 208, 292]. Эксперимент, описанный в данном разделе диссертационной работы, использует терагерцовое излучение не для возбуждения ЭПР-переходов, а для возбуждения колебательных переходов с одновременной регистрацией спинового состояния парамагнитного соединения с помощью ЭПР. Такая постановка эксперимента позволяет исследовать влияние мощного ТГц-излучения на процессы релаксации в фотопереключаемом соединении Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup>. Спектры дальнего ИК-диапазона этого соединения имеют интенсивные полосы поглощения, различные для основного (SS) и метастабильного (mWS) состояния, что позволяет реализовать селективное воздействие ТГц-излучением на колебательную систему этих состояний.

#### Экспериментальная часть

Описание Новосибирского лазера на свободных электронах (НСЛЭ) и станции ЭПРспектроскопии, используемых в экспериментах, приведено в разделе 2.2 диссертационной работы [224, 231]. Метод синтеза соединения Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> описан в статье [61]. В обсуждаемых в данном разделе диссертации экспериментах ЭПР для облучения образца использовалось два различных типа лазерного излучения: Nd:YaG-лазер с длиной волны 1064 нм и НЛСЭ, работающий в диапазоне 35-80 мкм. Для облучения образца ближним ИК-излучением (1064 нм) использовался стандартный оптический путь гелиевого криостата через его кварцевые окна (рисунок 105). Nd:YaG-лазер работал в режиме свободной генерации, когда оптический затвор оптического резонатора постоянно открыт, а длительность лазерного импульса составляет  $\approx$ 100 мкс (соответствует времени инверсной заселенности электронных уровней активной среды, создаваемой вспышкой ртутной лампы накачки).

Исследуемое соединение помещалось на дно ТГц-волновода, которое закрывалось полиэтиленовой пленкой, прозрачной как для ТГц-, так и для ближнего ИК-излучения. В результате во время ЭПР-эксперимента для облучения образца можно было использовать любой из двух источников излучения. Квазиоптическая система, основанная на двух плоских медных зеркалах, использовалась для юстировки терагерцового луча относительно волноводного держателя образца (рисунок 1056). Для включения/выключения терагерцового излучения использовался металлический затвор (не показан на рисунке 1056). Спектры дальнего ИК-диапазона соединения Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> были измерены при температурах 250 и 4 К и соответствуют высокотемпературной (состояние WS) и низкотемпературной (состояние SS) структуре Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup>.



**Рис. 105.** (а) Эскиз держателя образца, используемого для одновременного облучения образца терагерцовым излучением. Заштрихованная область показывают серебряное зеркальное покрытие. (б) Схема облучения образца в ЭПР-эксперименте. Составные части ЭПР-спектрометра, кроме криостата и резонатора, не приведены. Цифрами отмечены: (1) лазер Nd:YaG, (2) терагерцовый луч, (3) плоские медные зеркала, (4) держатель образца, (5) внешняя часть ЭПР-резонатора, (6) криостат ЭПР и (7) образец внутри резонатора ЭПР. [231]

Характеристические полосы поглощения соединения Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> в терагерцовом диапазоне частот

Спектры дальнего ИК-диапазона соединения Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup>, измеренные в диапазоне энергий 100-400 см<sup>-1</sup> при температурах T=250 K и 4 K, показаны на рисунке 106а. При понижении температуры линии поглощения сужаются, большинство из них сохраняет свое положение в спектре (рисунок 106а). Тем не менее, относительная интенсивность некоторых из них становится заметно меньше, одновременно наблюдается появление новых интенсивных линий [241]. На рисунке 1066 показана область ИК-спектра дальнего диапазона, где в результате понижения температуры появляются новые линии. При высокой температуре (250 K) в диапазоне 160-240 см<sup>-1</sup> присутствует только одна интенсивная линия с центром в  $\approx 200$  см<sup>-1</sup>, тогда как при низкой температуре (4 K) имеются две линии ( $\approx 200$  и  $\approx 220$  см<sup>-1</sup>) практически одинаковой интенсивности. Отнесение вышеупомянутых линий поглощения к определенным колебательным модам, которое может быть выполнено для простых молекул, таких как Cu-C–O [293], не представляется возможным для исследуемого комплекса из-за его сложной структуры. Тем не менее, с учетом данных PCA и выполненных квантовохимических расчетов [241] исследуемого соединения Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> можно сказать, что при высокой температуре интенсивная полоса поглощения на  $\approx 200$  см<sup>-1</sup> относится как к координационному узлу CuO<sub>4</sub>N<sub>2</sub>

210

(магнитно-изолированный ион меди(II)), так и CuO<sub>6</sub> (спиновая триада). При температурах ниже температуры магнитоструктурного перехода координационный узел CuO<sub>4</sub>N<sub>2</sub> сохраняет свою высокотемпературную геометрию, в то время как CuO<sub>6</sub> претерпевает значительные структурные изменения. По этой причине, при низкой температуре линия поглощения на  $\approx 200 \text{ см}^{-1}$  все еще находится в том же положении (соответствует координационному узлу CuO<sub>4</sub>N<sub>2</sub>), а новая линия сопоставимой интенсивности появляется в результате структурных перестроек (соответствует координационному узлу CuO<sub>4</sub>N), а новая линия сопоставимой интенсивности появляется в результате структурных перестроек (соответствует координационному узлу CuO<sub>6</sub>). Таким образом, спиновая триада в геометрии WS (T=250 K) имеет полосу поглощения на  $\approx 220 \text{ см}^{-1}$ .



**Рис. 106.** (а) Спектры дальнего ИК-диапазона соединения Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup>, измеренные при температурах 250 и 4 К. (б) Увеличенная область спектров, где новая линия интенсивного поглощения появляется при температуре ниже фазового перехода. Стрелками показаны энергии, на которых образец облучался терагерцовым излучением в последующих экспериментах. (в) Спектр поглощения атмосферы в дальнем ИК-диапазоне в нормальных условиях. Зарегистрированы полосы поглощения водяного пара. [231]

Как упоминалось ранее, фотоиндуцированный магнитоструктурный переход преобразует спиновую триаду из низкотемпературной геометрии в высокотемпературную (преобразование спинового состояния SS→mWS), что должно привести к смещению

интенсивной полосы поглощения с 220 на 200 см<sup>-1</sup>. На рисунке 1066 стрелками отмечены три предложенные энергии в колебательном спектре Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup>, которые целесообразно исследовать с помощью терагерцового излучения: две из них соответствуют характерным полосам поглощения спиновой триады на  $\approx 200$  и  $\approx 220$  см<sup>-1</sup>, а третья на  $\approx 235$  см<sup>-1</sup> соответствует «окну прозрачности» исследуемого соединения – области частот с отсутствующими явными полосами поглощения. При настройке длины волны НЛСЭ для проведения ЭПР-экспериментов учитывалась прозрачность атмосферы с целью избежать нежелательного поглощения излучения парами воды (рисунок 106в) на открытом участке хода луча.

Ниже представлены результаты двух различных типов экспериментов. Первый из них сосредоточен на изучении качества волновода ТГц-излучения и селективности поглощения ТГц в зависимости от энергии кванта излучения. Второй тип экспериментов исследует влияние терагерцового излучения на спиновое состояние спиновой триады в основном (SS) и фотоиндуцированном метастабильном (mWS) состояниях. В обоих случаях использовался монокристалл соединения Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> с целью упрощения интерпретации спектров ЭПР по сравнению с поликристаллическим образцом, но размер кристаллов в этих экспериментах был разным. Для первого типа экспериментов использовался монокристалл обычного размера (~1×1×2 мм<sup>3</sup>), тогда как для второго типа эксперимента была отобрана пластинка толщиной ~100-200 мкм и площадью ~1 мм<sup>2</sup>. Кристалл такой толщины был достаточно прозрачен для излучения ближнего ИК-диапазона (1064 нм), что позволяло выполнять фотопереключение спиновых триад в mWS состояние во всем объеме кристалла. Следует отметить, что тонкая пластина, используемая в экспериментах, также достаточно прозрачна для терагерцового излучения, поскольку она примерно в два раза тоньше эффективной толщины образца в таблетке, подготовленной для измерений в дальнем инфракрасном диапазоне (рисунок 106а). Можно сделать оценку, что при энергиях ~200 и 220 см<sup>-1</sup> тонкая пластинка поглощала примерно 20-40 % падающего ТГц-излучения. В то же время монокристалл для экспериментов первого типа в ~10 раз толще и, соответственно, практически полностью поглощает падающее ТГц-излучение тех же частот.

#### Эффективность поглощения ТГц-излучения образцом Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> в зависимости от длины волны излучения

На рисунке 107 показаны стационарные спектры ЭПР соединения  $Cu(hfac)_2L^{Pr}$ (монокристалл), измеренные при T=100 К. Спектры ЭПР представлены двумя сигналами, которые соответствуют двум типам парамагнитных центров: односпиновым ионам меди(II) (в координационных узлах  $CuO_4N_2$ ) и спиновым триадам нитроксил-медь(II)-нитроксил (в координационных узлах  $CuO_6$ ). Положение и форма первого сигнала не зависят от температуры (за исключением незначительного релаксационного расширения/сужения), тогда как для второго сигнала наблюдается сильная температурная зависимость из-за обратимых магнитоструктурных перестроек, происходящих в спиновых триадах [167, 250].



**Рис. 107.** Спектры ЭПР монокристалла Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> (произвольная ориентация), полученные в диапазоне CBЧ-частот  $v_{mw}\approx 9,73$  ГГц при температуре T=100 К: без терагерцового излучения (черная линия), стационарное облучение 55 мВт на 195 см<sup>-1</sup> (красная линия) и стационарное облучение 55 мВт на 235 см<sup>-1</sup> (синяя линия). Вставка показывает изменение эффективного магнитного момента  $\mu_{eff}$  образца, соответствующее изменениям температуры при облучении энергией кванта 195 см<sup>-1</sup> (красная линия) и 235 см<sup>-1</sup> (синяя линия). [231]

Падающее на образец ТГц-излучение частично или полностью поглощается образцом, и результирующая температура образца зависит от мощности и эффективности поглощения падающего излучения. Для исследования эффективности поглощения ТГц-излучения образцом, его облучали излучением с волновым числом 195 и 235 см<sup>-1</sup> и мощностью 55 мВт (на входе в волновод). Хотя температура резонатора ЭПР не меняется во время таких экспериментов, температура образца может измениться из-за поглощаемой мощности ТГц-излучения. Интенсивность ЭПР-сигнала определяется, в том числе, больцмановской заселенностью спиновой системы, меняющейся при изменении температуры. Относительное изменение интенсивности сигнала ЭПР первого типа (координационный узел CuO<sub>4</sub>N<sub>2</sub>) описывается выражением (46), которое и может быть использовано для оценки изменения температуры образца под действием ТГц-излучения:

$$\frac{I_{T_1}}{I_{T_2}} = \frac{(1 - \exp^{\frac{-g\rho B}{kT_1}})}{(1 - \exp^{\frac{-g\rho B}{kT_2}})} \approx \frac{T_2}{T_1}$$
(46)

где I<sub>T</sub> - интегральная интенсивность сигнала ЭПР при определенной температуре, Т температура образца, g – g-фактор, B - магнитное поле, а k - постоянная Больцмана. С помощью моделирования экспериментальных спектров были получены интегральные интенсивности сигналов, соответствующие односпиновым ионам меди(II). Затем, используя уравнение (46), было установлено, что температура образца увеличивается со 100 до 113±2 К при облучении энергией кванта 235 см<sup>-1</sup> и со 100 до 159±10 К при облучении энергией кванта 195 см<sup>-1</sup>. Следовательно, экспериментально было продемонстрировано, что образец поглощает гораздо больше ТГц-излучения, когда частота излучения соответствует полосе поглощения исследуемого соединения. Тем не менее, в случае 235 см<sup>-1</sup>, где образец не имеет явных полос поглощения, его температура все равно повышается во время облучения. Возможным объяснением этого является нагрев стеклянной стенки держателя образца падающим ТГцизлучением. Действительно, конец трубки держателя образца не покрыт серебряным напылением (с целью быть «прозрачным» для СВЧ-волны резонатора ЭПР), и эта часть трубки может довольно эффективно поглощать ТГц-излучение, поскольку стекло непрозрачно в дальней ИК-области. Тем не менее, очевидно, что нагрев образца гораздо более выражен, когда частота ТГц-излучения настроена резонансным образом к его полосам поглощения.

## Влияние ТГц-излучения на трехспиновый кластер в основном SS и метастабильном тWS состоянии

С целью обеспечения эффективного фотопереключения во всем объеме образца светом ближнего ИК-диапазона (1064 нм), в описанных ниже экспериментах использовался монокристалл Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> в форме тонкой пластинки. Перед выполнением экспериментов с фотопереключенными кластерами было исследовано возможное влияние ТГц-излучения на основное SS состояние образца, находящегося при температуре 5 К. На рисунке 108 показаны спектры ЭПР исследуемого соединения с включенным/выключенным ТГц-излучением для частот излучения, соответствующих линиям интенсивного поглощения (~200 и ~218 см<sup>-1</sup>) и прозрачной области (~236 см<sup>-1</sup>) спектра дальнего ИК-диапазона.

Во всех трех случаях спектры ЭПР сохраняют свою форму, но имеют несколько меньшую интенсивность по сравнению с темновым спектром (ТГц-излучение выключено). Таким образом, можно заключить, что в данном эксперименте не было обнаружено никакого эффекта ТГц-излучения на спиновую систему, за исключением умеренного нагрева образца. Моделирование спектров с учетом выражения (46) показывает, что во всех трех случаях температура образца не превышала 8 К ( $\Delta T_{max} \approx 2.5$  К при облучении на ~218 см<sup>-1</sup>). Эффект нагрева был наименьшим при облучении на ~236 см<sup>-1</sup> ( $\Delta T \approx 0.7$  К несмотря на то, что мощность

ТГц излучения при ~236 см<sup>-1</sup> была значительно выше, чем при ~200 и ~218 см<sup>-1</sup>), поскольку комплекс Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> не имеет интенсивных полос поглощения в данном диапазоне энергий.



**Рис.** 108. Спектры ЭПР монокристалла  $Cu(hfac)_2 L^{Pr}$  в виде тонкой пластинки (произвольная ориентация), измеренные в Х-диапазоне ( $v_{mw} \approx 9.74 \ \Gamma\Gamma\mu$ ) при температуре T=5 K: без ТГц облучения (черная линия), 30 мВт облучение при 200.4 см<sup>-1</sup> (красная линия), 40 мВт облучение при 217.8 см<sup>-1</sup> (зеленая линия) и 55 мВт облучение при 235.8 см<sup>-1</sup> (синяя линия). Звездочкой отмечен сигнал ЭПР-резонатора. [231]

Как было показано ранее [172], нагрев фотопереключаемого образца приводит к немедленному уменьшению доли mWS-состояний и ускорению релаксации в основное SS-состояние. Поэтому, в принципе, нагрев образца с помощью ТГц-излучения также может ускорить конверсию mWS→SS без участия механизма, изображенного на рисунке 104а (красная стрелка). Однако нагрев, вызванный поглощением ТГц-излучения в выполняемых экспериментах (см., например, рисунок 108), контролировался и был приемлемого уровня. Поэтому ожидалось, что большинство кластеров, находящихся в состоянии mWS в момент облучения ТГц-излучением, не перейдут в основное SS-состояние по причине нагрева образца. Таким образом, если в экспериментах с ТГц-облучением образца, находящегося в mWS состоянии, пронаблюдается значительное ускорение конверсии mWS→SS, то это можно будет отнести к релаксационным процессам, проходящим через селективное возбуждение характерных колебательных уровней системы (механизм, показанный на рисунке 104а).

Для изучения такого типа процессов была реализована следующая экспериментальная последовательность (рисунок 104б). (I) Монокристалл соединения  $Cu(hfac)_2 L^{Pr}$  был охлажден до 5 К в резонаторе ЭПР-спектрометра в темноте и был записан его спектр ЭПР. (II) Затем образец был облучен светом 1064 нм, чтобы вызвать переход в метастабильное (при температуре 5 K) состояние mWS. (III) После выключения света 1064 нм был записан спектр ЭПР состояния mWS для подтверждения факта фотопереключения. (IV) Затем образец был

облучен ТГц-излучением с одновременной регистрацией ЭПР-спектров во время облучения. (V) После выключения ТГц-излучения спектр ЭПР был записан снова. (VI) (этот пункт последовательности экспериментов не показан на рисунке 1046). Температура криостата была повышена до 25 К для перевода всех спиновых триад в основное состояние SS, а затем снова понижена до 5 К. Наконец, спектр ЭПР был снова записан при 5 К для сравнения с измеренным в начале экспериментального цикла.

Фотопереключение образца монокристалла Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> при 5 К с помощью ближнего ИК-излучения (1064 нм) значительно изменяет спектр ЭПР. На рисунке 109 сравниваются темновой спектр (a) и спектр после 1 минуты облучения образца светом с длиной волны 1064 нм (б). Сигнал ЭПР магнитно-изолированного иона меди(II) не имеет заметных изменений, за исключением области, перекрывающейся с сигналом спиновой триады. Напротив, сигнал спиновой триады значительно изменяет свою интенсивность и положение в спектре и напоминает сигнал WS состояния, полученного при высокой температуре (рисунок 107, красный спектр) [11]. После выключения излучения 1064 нм состояния mWS медленно релаксируют в SS, и спектр ЭПР изменяется, стремясь к своей первоначальной низкотемпературной форме [172]. Как было отмечено в разделе 1.4, этот процесс релаксации сильно зависит от температуры и при 5 К занимает несколько часов; поэтому в данных экспериментах он не учитывается, так как полный экспериментальный цикл (этапы I-VI на рисунке 104б) занимал менее 10 мин. После фотопереключения монокристалла Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> излучением 1064 нм и записи спектра ЭПР образец подвергался воздействию ТГц-излучения с энергией 200.4 см<sup>-1</sup>, которое, как ожидалось в соответствии с данными ИК-спектроскопии (рисунок 106б), будет поглощаться как фотопереключенными спиновыми триадами, так и магнитно-изолированными ионами меди(II). Одновременно с облучением ТГц-излучением, был записан спектр ЭПР образца (рисунок 109в). Уменьшение сигнала магнитно-изолированного иона меди(II) позволяет оценить нагрев образца терагерцовым излучением до температуры Т≈7.5 К. Как уже отмечалось ранее, такой нагрев приводит к изменению стационарного соотношения между SS и mWS состояниями (доля mWS уменьшается с увеличением температуры) [172]; поэтому сигнал ЭПР трехспиновых кластеров перемещается в высокопольную часть спектра, соответствующую SS-состоянию. Однако следует заметить, что ТГц-излучение не вызывает полной или значительной релаксации фотопереключенных спиновых триад из состояния mWS в состояние SS. Когда ТГц-излучение выключается, температура образца возвращается к 5 К и интенсивность сигнала ЭПР возрастает, в то время как его положение и форма остаются прежними (рисунок 109г). Для полного восстановления спектра ЭПР необходимо было повысить температуру образца до 25 К с помощью нагревателя
криостата, а затем снова понизить до 5 К. Записанный после этого спектр ЭПР полностью совпадает с исходным (рисунок 109д).



**Рис. 109.** Спектры ЭПР монокристалла  $Cu(hfac)_2 L^{Pr}$  в виде тонкой пластинки (произвольная ориентация), измеренные в Х-диапазоне ( $v_{mw\approx}9.74$  ГГц) при температуре T=5 K: (а) исходный спектр, (б) сразу после 1 минуты засветки излучением 1064 нм, (в) во время облучения ТГц-излучением мощностью 40 мВт при 200.4 см<sup>-1</sup>, (г) после выключения ТГц-излучения и (д) после прогрева облученного образца до 25 К и последующего охлаждения до 5 К. Звездочкой отмечен сигнал ЭПР-резонатора. [231]

Аналогичные эксперименты по фотопереключению, проведенные с использованием ТГц-излучения при 235.8 и 217.8 см<sup>-1</sup>, показали ту же тенденцию: отсутствие видимой ТГциндуцированной релаксации фотопереключенных спиновых триад в основное состояние SS, тогда как наблюдаемое изменение относительного количества SS и mWS состояний было объяснено повышением температуры монокристалла во время облучения.

Обобщая результаты проведенных экспериментов, можно сделать вывод, что (i) исследуемое соединение Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> поглощает ТГц-излучение в соответствии с его спектром дальнего ИК-диапазона, и может быть значительно нагрето в резонаторе ЭПР-спектрометра, и (іі) возбуждение выбранных колебательных мод спиновых триад в метастабильной геометрии не приводит к обратной mWS\*→SS релаксации, а основным эффектом ТГц-облучения является нагрев образца за счет колебательной релаксации. Существует два возможных объяснения второго наблюдения. Либо колебания, возбуждаемые ТГц-излучением, не связаны с координатой реакции преобразования mWS\*→SS, либо константа скорости интермодальной колебательной релаксации mWS\*→mWS значительно больше константы скорости релаксационного процесса mWS\* $\rightarrow$ SS ( $k_1 \gg k_2$ ). Процессы колебательной релаксации активно изучались в последние десятилетия с помощью фемтосекундной спектроскопии [294]. В частности, было установлено, что время колебательной релаксации сильно зависит от

соединения и его состояния (твердая/жидкая фаза), но в большинстве случаев находится в диапазоне от ~100 фс до ~1 пс [295-297]. Следует подчеркнуть, что вышеупомянутые времена релаксации были измерены для соединений существенно иной структуры, нежели цепочечно-полимерный комплекс Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup>; времена колебательной релаксации в последнем еще не изучены, но ожидается, что они не превышают 1 пс (k<sub>1</sub>~10<sup>12</sup> c<sup>-1</sup>). В то же время эффективная константа скорости релаксации k<sub>2</sub> термически заселенных колебательных состояний при комнатной температуре (kT≈200 см<sup>-1</sup>) для СКО-комплексов железа(II) ожидается порядка  $10^9$  c<sup>-1</sup>. Для изученного соединения Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> значение k<sub>2</sub> неизвестно, но проведенные здесь эксперименты указывают на то, что k<sub>2</sub><<k<sub>1</sub>. Вероятно, это является основной причиной того, что в изложенных экспериментах релаксационный процесс mWS\*→mWS доминирует над процессом mWS\*→SS.

#### Выводы

Для исследования влияния интенсивного ТГц-излучения на спиновое состояние и геометрию фотопереключаемого соединения Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> был использован ЭПР-спектрометр СВЧ-диапазона 9 ГГц, установленный на НЛСЭ. Использование специально разработанного держателя образца позволило облучать исследуемое соединение основной гармоникой Nd:YaG лазера (1064 нм) и ТГц-излучением непосредственно в резонаторе ЭПР-спектрометра. Спектры дальнего ИК-диапазона, измеренные для соединения Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> при высокой (250 K) и низкой (4 К) температурах, показали характеристические линии поглощения, соответствующие высоко- и низкотемпературной геометрии Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup>, и имеющие частоты в ТГц-диапазоне, доступном для генерации НЛСЭ. Подтверждена эффективность прямого поглощения ТГцизлучения исследуемым соединением внутри резонатора ЭПР: температура образца значительно увеличивается, когда частота ТГц-излучения соответствует линии поглощения образца. Фотопереключение спиновых триад Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> при 5 К излучением ближнего ИКдиапазона (1064 нм) и последующее облучение образца ТГц-излучением не выявили селективного влияния ТГц-излучения на переход из метастабильного mWS в основное SS состояние. Предположительно это связано с быстрыми процессами колебательной релаксации, протекающими в твердых телах на временах нескольких пикосекунд, что, вероятно, намного быстрее в сравнении со временем перехода колебательно возбужденного метастабильного состояния в основное.

Хотя селективное влияние ТГц-излучения на спиновые состояния соединения Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> в изложенной работе не обнаружено, наблюдаемые явления нагрева весьма интересны и перспективны для будущих экспериментов. Способность мощных ТГц-импульсов к быстрому и значительному повышению температуры образца без его разрушения и/или

создания электронных возбужденных состояний может быть использована в ряде экспериментов. Например, таким образом может быть изучено быстрое переключение спиновых состояний в СКО-соединениях вблизи температуры перехода (или в пределах петли гистерезиса). Другой интересной особенностью является то, что после выключения ТГцизлучения образец, помещенный в гелиевый криостат при криогенных температурах, должен испытывать достаточно быстрое охлаждение, что может быть использовано для изучения термоиндуцированного захвата возбужденных спиновых состояний (ТИЗВСС) [298, 299] и аналогичных явлений. Эти и другие подходы, основанные на импульсном нагреве ТГцизлучением исследуемого образца, будут находить развитие в последующих экспериментах на станции ЭПР-спектроскопии НЛСЭ. Материалы данного раздела диссертационной работы опубликованы в статьях [218, 231].

### 6.2. Структурные особенности фотоиндуцированных метастабильных состояний цепочечно-полимерных комплексов $Cu(hfac)_2 L^{Pr}$ и $Cu(hfac)_2 L^{Me}$

бистабильность, присущая соединениям  $Cu(hfac)_2L^R$ , обусловлена Магнитная переключением обменных взаимодействий между ДВУМЯ крайними случаями: (i) слабосвязанным спиновым (WS) состоянием, характеризующимся слабым ферромагнитным обменом между спинами меди(II) и нитроксильными радикалами (JJ|«kT), и (ii) сильносвязанным спиновым (SS) состоянием с сильными (|J|»kT) антиферромагнитными обменными взаимодействиями (рисунок 64). Эти два спиновых состояния соответствуют двум структурным состояниям с различной геометрией октаэдров CuO<sub>6</sub> или CuO<sub>5</sub>N. В случае термоиндуцированного переключения, состояние WS соответствует высокотемпературной структуре, тогда как состояние SS соответствует низкотемпературной структуре. Оба структурных состояния стабильны при соответствующих температурах и могут быть подробно изучены с помощью рентгеноструктурного анализа.

Фотоиндуцированное магнитоструктурное переключение в соединениях Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>R</sup> было впервые продемонстрировано в 2008 году [11]. Как было показано в разделе 1.4, наблюдаемые фотопереключенные структурные состояния метастабильны (mWS), и могут существовать продолжительное время только при гелиевых температурах. При этом, ввиду соединений Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>R</sup> большого коэффициента экстинкции [232]. относительно фотопереключение макроскопических кристаллов Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>R</sup> представляется невозможным. Эти два факта не позволили к настоящему времени изучить структуру метастабильных состояний методом РСА. Магнитно-резонансные и электронные параметры метастабильных состояний mWS оказались схожими с параметрами соответствующих стабильных состояний WS [172, 173, 284, 300]. Однако соответствие mWS состояний или определенная их схожесть с геометрией стабильных высокотемпературных состояний WS не была подтверждена никакими экспериментальными методами. В данном разделе диссертации сделана попытка косвенным образом охарактеризовать структуру фотоиндуцированных состояний mWS в соединениях  $Cu(hfac)_2L^R$  и сравнить полученные данные с данными для термоиндуцированных состояний WS. Для этого была использована ИК-спектроскопия, которая ранее была успешно задействована для характеризации магнитоструктурных переключений в соединениях  $Cu(hfac)_2 L^R$  [241]. В данном разделе диссертационной работы излагаются результаты исследования методом ИК-спектроскопии структурных особенностей фотопереключенных метастабильных состояний трех соединений семейства  $Cu(hfac)_2 L^R$ : (i)  $Cu(hfac)_2 L^{Me}$ , содержащего двухспиновые кластеры медь(II)-нитроксил, а также (ii) Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> и (iii) Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>i-Pr</sup>, которые содержат трехспиновые кластеры нитроксил-медь(II)-нитроксил.

Структуры полимерных цепей исследуемых соединений показаны на рисунке 110. Следует отметить, что возможность фотопереключения двухспиновых кластеров была продемонстрирована впервые.



**Рис. 110.** Структура исследованных цепочечно-полимерных соединений. (a)  $Cu(hfac)_2L^{Me}$ с мотивом «голова-хвост» (при температуре 293 K). (б)  $Cu(hfac)_2L^{Pr}$  с мотивом «голова-голова» при температуре выше (293 K) и ниже (50 K) температуры магнитоструктурного перехода. (в)  $Cu(hfac)_2L^{i-Pr}$  с мотивом «голова-голова» (при температуре 293 K). Алкильные заместители нитроксильного радикала выделены цветом. [301]

Исследуемые соединения Cu(hfac) $_{2}L^{Pr}$ , Cu(hfac) $_{2}L^{i-Pr}$  и Cu(hfac) $_{2}L^{Me}$  были синтезированы по разработанным ранее методикам [10, 61]. Характеризация физико-химических свойств этих соединений методами PCA, магнитометрии и ЭПР представлена в работах [164, 172, 173, 241, 284, 300]. В экспериментах с фотопереключением в качестве источника света использовалась галогеновая лампа, обеспечивающая среднюю мощность на образце около 20 мВт·см<sup>2</sup>. Свет галогеновой лампы непрерывно подавался на таблетку перпендикулярно инфракрасному сканирующему излучению ИК-спектрометра. В таких эксперимента таблетка была повернута на 45° относительно сканирующего излучения для возможности одновременного облучения образца как ИК-, так и видимым светом. Типичное время засветки образца перед началом записи ИК-спектров фотооблученного образца составляло ≈10 минут. Этого времени было достаточно, чтобы процесс фотопереключения вышел на стационар. Облучение образца светом внутри ЭПР-резонатора проводилось с использованием того же галогенового источника света, что и в экспериментах ИК-спектроскопии.

#### Результаты и обсуждение

На рисунке 111 показана зависимость эффективного магнитного момента от температуры  $\mu_{eff}(T)$  для соединений Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup> и Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> и показано схематическое изображение структур октаэдров, соответствующих состояниям SS и WS. Явления фотопереключения, подобные СИЗВСС, ранее наблюдались и изучались для соединения Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup>, где фотоиндуцированное состояние WS оказалось метастабильным при температурах T<20 K [11, 172, 284]. Явление фотопереключения для соединения Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup> ранее никогда не наблюдалось. Более того, фотопереключение никогда ранее не было продемонстрировано для соединений Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>R</sup> с двухспиновыми кластерами медь(II)-нитроксил; все предыдущие исследования касались переходов в трехспиновых кластерах. Таким образом, в данной работе была впервые продемонстрирована возможность фотопереключения соединений Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>R</sup> с двухспиновыми медь(II)-нитроксил.

На рисунке 112 показаны наиболее информативные фрагменты спектров среднего ИКдиапазона соединений Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup> (a) и Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> (б), полученные в соответствующих термических состояниях SS, WS и фотоиндуцированном mWS состоянии. Большинство колебательных мод в цепочечно-полимерных соединениях Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>R</sup> включают целый ряд нормальных колебаний, и, как правило, не могут быть отнесены к колебательным движениям узко ограниченной группы атомов [241]. По этой причине в настоящем разделе диссертации не ставится задача наглядного соотнесения наблюдаемых полос поглощения колебаниям определенных атомов полимерной цепи. Спектры термоиндуцированных состояний WS были записаны при температуре T=150 K для Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup> и T=300 K для Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup>, то есть при температурах выше магнитоструктурного перехода для обоих соединений (рисунок 111). ИКспектры состояний mWS, индуцированные светом при температуре 5 K, были записаны также при температуре 5 K для обоих соединений, чтобы достичь максимума эффективности фотопереключения. Состояния SS были измерены при температуре T=25 K, где фотопереключение становится невозможным для обоих соединений, и, таким образом, исключается любое возможное влияние сканирующего ИК-излучения на состояние SS.



**Рис. 111.** Температурная зависимость эффективного магнитного момента соединений  $Cu(hfac)_2L^{Me}$  (синий),  $Cu(hfac)_2L^{Pr}$  (красный),  $Cu(hfac)_2L^{i-Pr}$  (зеленый) [10]. Приведенный  $\mu_{eff}$  рассчитан для одного фрагмента  $Cu(hfac)_2L^R$ . Встроенные графические изображения структурных блоков  $CuO_6$  в состояниях SS, WS и mWS схематически отображают основные структурные изменения в  $CuO_6$ , индуцируемые изменением температуры или воздействием светом. [301]

Облучение светом галогеновой лампы образца  $Cu(hfac)_2L^{Me}$ , находящегося при температуре 5 К, приводит к явным изменениям его ИК-спектра относительно спектра SSсостояния (рисунок 112а). Все колебательные полосы, характерные для состояния SS, исчезают (1334, 1201, 1098, 1086, 1034, и 890 см<sup>-1</sup>). В то же время интенсивность колебательных полос, характерных для состояния WS, возрастает (1645, 1356, 1325, 884 и 815 см<sup>-1</sup>). Сравнение спектров, представленных на рисунке 112а (вверху и внизу) показывает полное сходство между ИК-спектрами термоиндуцированного WS состояния и состояния mWS, индуцированного светом. Несмотря на то, что ширина линий немного отличается, что логично ввиду сильно отличающихся температур записи спектров, остальная спектральная информация (положение и интенсивность полос) в значительной степени совпадает (и такое совпадение имеет место во всем среднем ИК-диапазоне). Таким образом, можно сделать вывод, что изменения длин связей в соединении Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup> происходят аналогично для термического (SS→WS) и светоиндуцированного (SS→mWS) магнитоструктурного перехода, подразумевая, что соответствующие кристаллические структуры состояний WS и mWS в ИК-спектрах не отличаются.



**Рис. 112.** (а) Спектры поглощения среднего ИК-диапазона соединения  $Cu(hfac)_2L^{Me}$ : (вверху) состояние SS (до засветки, зарегистрировано при температуре 25 K) и состояние mWS (после засветки, зарегистрировано при температуре 5 K); (внизу) состояния WS и SS, индуцированные температурой (150 и 25 K, соответственно). (б) Спектры поглощения среднего ИК-диапазона соединения  $Cu(hfac)_2L^{Pr}$ : (вверху) состояние SS (до засветки, зарегистрировано при температуре 25 K) и состояние mWS (после засветки, зарегистрировано при температуре 5 K); (внизу) состояния WS и SS, индуцированные температурой (300 и 25 K, соответственно). [301]

В случае второго исследованного соединения Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> наблюдаются весьма схожие тенденции (рисунок 1126). В результате облучения образца светом галогеновой лампы уменьшается интенсивность характерных колебательных полос состояния SS (1649, 1553, 1504, 1193, 1139, 1092, 893, 793 и 672 см<sup>-1</sup>); в то же время колебательные полосы, характерные для термоиндуцированного состояния WS (1641, 1558, 1355, 1105 и 798 см<sup>-1</sup>) увеличиваются по интенсивности. Экспериментально зарегистрированная эффективность фотопереключения для Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> не так высока, как в случае соединения Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup>; тем не менее, характерные

светоиндуцированные спектральные изменения явно наблюдаемы (см., например, полосы на 1105, 1091, 893 и 792 см<sup>-1</sup>).

Чтобы подтвердить, что изменения, наблюдаемые методом ИК-спектроскопии в случае соединения Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> действительно вызваны процессами фотопереключения светом, были проведены аналогичные эксперименты по фотопереключению Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> с регистрацией спинового состояния комплекса методом стационарной ЭПР-спектроскопии. В данных экспериментах использовался тот же самый образец – фрагмент таблетки KBr с соединением Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup>. Спектр ЭПР соединения Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> с действительно Sucception состояния комплекса методом стационарной ЭПР-спектроскопии. В данных экспериментах использовался тот же самый образец – фрагмент таблетки KBr с соединением Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup>. Спектр ЭПР соединения Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> содержит два типа парамагнитных центров, а именно спиновые триады и односпиновые магнитно-изолированные ионы меди(II) (см. рисунок 113). Очевидно, что сигнал спиновых триад резко меняется при облучении образца светом: характерный сигнал состояния SS с g-фактором g<2 замещается широким сигналом состояния mWS с g>2.



**Рис. 113.** Спектры стационарного ЭПР соединения  $Cu(hfac)_2 L^{Pr}$ , записанные в Хдиапазоне (~9.7 ГГц) при температуре 5 К до облучения в состоянии SS (темновое состояние) и после облучения в состоянии mWS (после засветки). Соотнесение наблюдаемых сигналов имеющимся в составе  $Cu(hfac)_2 L^{Pr}$  парамагнитным центрам указано сверху спектров. [301]

Аналогичные спектральные изменения ранее наблюдались и интерпретировались для того же соединения, диспергированного и впоследствии замороженного в глицерине или встроенного в пленку поливинилхлорида (ПВХ) [11, 172]. Достигнутая эффективность фотопереключения соединения Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> в матрице KBr ( $\approx$ 50 %) меньше по сравнению с таковой в ПВХ ( $\approx$ 100 %) или глицерине ( $\approx$ 80 %), что можно объяснить различными подходами к подготовке образцов, приводящими, например, к различным условиям облучения [11, 241, 300]. Температурные зависимости эффективности фотопереключения, полученные в

экспериментах по ИК-спектроскопии (соединение в матрице KBr) и ЭПР (соединение в глицерине) оказались аналогичными, что также подтверждает правомерность отнесения индуцируемых светом изменений в ИК-спектрах к появлению метастабильного состояния в процессе перехода SS→mWS.



**Рис. 114.** Температурная зависимость максимальной глубины конверсии  $\gamma_{max}(T)$  соединения Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> в метастабильное состояние mWS в глицерине (черный) и в матрице KBr (красный). Кривые нормированы на значение глубины конверсии, зарегистрированной при температуре 5 К. [301]

В отличие от Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Me</sup>, в случае соединения Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> некоторые характерные изменения, происходящие при термоиндуцированном магнитоструктурном переходе SS $\rightarrow$ WS, не происходят при светоиндуцированном магнитоструктурном переходе SS $\rightarrow$ mWS. Так, в результате облучения светом не наблюдается каких-либо изменений для колебательных полос с энергией 1039 и 904 см<sup>-1</sup>, тогда как эти же полосы практически полностью исчезают при повышении температуры с 25 до 300 К (рисунок 1126). Этот факт указывает на некоторые структурные различия между термоиндуцированным WS и светоиндуцированным mWS состояниями в соединении Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup>.

Предыдущие исследования магнитоструктурных состояний WS и SS в соединении  $Cu(hfac)_2L^{Pr}$  методом рентгеноструктурного анализа показали, что ориентация н-пропильного заместителя в нитроксильном радикале различна для WS и SS состояний (см. рисунок 110б, подкрашено цветом). Поскольку н-пропильный заместитель пространственно удален от фрагментов полимерной цепи, участвующих в основных магнитоструктурных перестройках (т.е. звеньев CuO<sub>6</sub>, содержащих спиновые триады), то вполне вероятно, что ориентация

пропильной группы может измениться при медленной термоиндуцированной конверсии SS→WS, но может не измениться при сверхбыстрой (<50 фс) [173] светоиндуцированной конверсии SS→mWS.

Чтобы проверить либо опровергнуть эту гипотезу, было проведено дополнительное исследование соединения Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>i-Pr</sup>, которое обладает практически идентичной структурой и схожими магнитными свойствами с соединением Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup>. Структурное отличие этих соединений заключается в том, что в пиразольном кольце нитроксильного радикала имеется изопропильный заместитель вместо н-пропильного (рисунок 1106 и в). Разумно предположить, что структурное различие в заместителях приведет к различию в положении соответствующих колебательных полос. Действительно, ИК-спектры Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>i-Pr</sup> и Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> довольно схожи при низких и высоких температурах (рисунок 115). Стоит отметить, что при 80 К оба соединения находятся в состоянии SS, тогда как при 300 К Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> находится в термоиндуцированном состоянии WS, но Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>i-Pr</sup> находится в смешанном состоянии SS/WS ( $\approx$ 40/60 % соответственно, по данным магнитометрии) [300]. Очевидно, что характерные полосы Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup>, которые нечувствительны к индуцированному светом переходу SS→mWS (1039 и 904 см<sup>-1</sup>), полностью отсутствуют в спектрах Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>i-Pr</sup>.



**Рис.** 115. Спектры поглощения среднего ИК-диапазона соединений  $Cu(hfac)_2L^{Pr}$  (красный) и  $Cu(hfac)_2L^{i-Pr}$  (зеленый), зарегистрированные при температурах 80 и 300 К. На спектрах показаны характерные полосы соединения  $Cu(hfac)_2L^{Pr}$ , которые оказались нечувствительны к светоиндуцированному переходу SS $\rightarrow$ mWS. [301]

Таким образом, выполненное сравнение соединений  $Cu(hfac)_2L^{i\cdot Pr}$  и  $Cu(hfac)_2L^{Pr}$  подтверждает сделанное ранее предположение, что полосы 1039 и 904 см<sup>-1</sup> в соединении  $Cu(hfac)_2L^{Pr}$  соответствуют колебаниям пропильного заместителя. Кроме того, квантовохимические расчеты также предсказывают наличие полос поглощения пропильного заместителя в обсуждаемом диапазоне частот [241]. Это позволяет заключить, что структура

светоиндуцированного состояния mWS в соединении Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> не идентична структуре соответствующего термоиндуцированного состояния WS: она аналогична для ключевых фрагментов цепи, вовлеченных в магнитоструктурный переход (кластеры CuO<sub>6</sub>, содержащие спиновые триады), но на периферии скорее напоминает основное состояние SS, по крайней мере, в отношении геометрии упаковки н-пропильного заместителя. Следует обратить внимание, что определенные различия между кристаллическими структурами свето- и термоиндуцированных высокоспиновых состояний широко обсуждались для соединений классического спинового кроссовера [302-308]. Таким образом, продемонстрированное в данном разделе диссертационной работы первое наблюдение таких различий в СКО-подобных соединениях Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>R</sup> еще раз указывает на сходство в магнитоструктурном поведении этих принципиально разных систем.

#### Выводы

Применение метода ИК-спектроскопии к исследованию светоиндуцированных метастабильных состояний в соединениях Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>R</sup> продемонстрировало высокую информативность этого метода и позволило получить ценную информацию о структурных особенностях исследованных соединений. В частности, было выполнено косвенное сравнение структур термоиндуцированных состояний WS и светоиндуцированных состояний mWS. Были исследованы два соединения, являющихся репрезентативными среди широкого класса семейства соединений  $Cu(hfac)_2 L^R$ . Для одного из них,  $Cu(hfac)_2 L^{Me}$ , не было обнаружено различий в ИК-спектрах термоиндуцированных WS и светоиндуцированных mWS состояний. Это означает, что соответствующие структуры практически идентичны. Для второго соединения Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> наблюдаются отчетливые различия в ИК-спектрах состояний WS и mWS. На основе сравнения с родственным соединением Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>i-Pr</sup> и результатов предшествующих квантовохимических расчетов было сделано предположение о различии геометрии периферийной пропильной группы в состояниях WS и mWS. Тогда как основные структурные перестройки в кластере нитроксил-медь(II)-нитроксил происходят одинаково в случае термического и светового воздействия, незначительные структурные изменения на периферии обменных кластеров, наблюдающиеся в случае термоиндуцированных переходов, могут быть подавлены в случае светоиндуцированных переходов. Так, для соединения Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup> в процессе светоиндуцированного перехода пропильная группа нитроксильного радикала сохраняет геометрию основного состояния SS, несмотря на то, что обменные кластеры принимают геометрию состояния WS. Глубокое понимание структурных состояний mWS необходимо особенностей для будущих исследований явлений фотопереключения и релаксации в соединениях Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>R</sup>. В частности, скорости релаксации

из фотоиндуцированного mWS состояния в основное состояние SS сильно зависят от локальных структурных изменений, создаваемых фотопереключаемым кластерами [172, 300]. По этой причине разработка подхода структурной характеризации состояний mWS, описанная здесь, является значительным шагом вперед для улучшения функциональных свойств соединений Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>R</sup>. Результаты данного раздела диссертационной работы опубликованы в статье [301].

### ГЛАВА 7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАГНИТНО-РЕЗОНАНСНЫХ ПАРАМЕТРОВ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ИОНОВ КОБАЛЬТА(I) И КОБАЛЬТА(II) МЕТОДОМ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ ГИГАГЕРЦОВОГО И ТЕРАГЕРЦОВОГО ЧАСТОТНЫХ ДИАПАЗОНОВ

# 7.1. Параметры тензора расщепления в нулевом магнитном поле и их температурная зависимость в серии высокоспиновых гексахлороклатрохелатов кобальта(I)

Комплексы кобальта, как правило, характеризуются большими значениями магнитной анизотропии, благодаря чему они активно исследуются в области мономолекулярного магнетизма [100, 309]. Тем не менее, детальные корреляции между магнитными свойствами и атомной и электронной структурой данных систем до сих пор находятся в стадии уточнения [310-312]. Подавляющее большинство таких исследований было выполнено для систем на основе ионов кобальта(II), тогда как о комплексах кобальта(I) подобной информации получено гораздо меньше [313-320].

В данном разделе диссертационной работы приводятся результаты исследования магнитной анизотропии серии гексахлороклатрохелатов кобальта(I). В данных системах ион кобальта имеет электронную конфигурацию  $3d^8$  и находится в высокоспиновом триплетном (S=1) состоянии, встречающемся гораздо реже, чем синглетное (S=0) состояние. В этих комплексах (см. рисунок 116) ион кобальта(I) координируется шестью атомами азота трех фрагментов дихлорглиоксима (GmCl<sub>2</sub>), которые образуют трехмерный лиганд, формирующий клатрохелатный остов  $[(GmCl_2)_3(BPh)_2]$ за счет связывания двумя фрагментами фенилбороновой кислоты (BPh), соответствующий тригонально-призматической геометрии. Лиганды образуют защитную оболочку (клетку) для иона кобальта(I), изолируя его от окружающей среды, что обуславливает высокую химическую стабильность данных клеточных комплексов [94, 321, 322]. Использованные в представленном исследовании комплексы имеют один и тот же анион (рисунок 116), тогда как изменение структуры достигалось заменой противоиона.



**Рис. 116.** Химическая структура аниона исследованных комплексов клатрохелатов кобальта(I), определенная для соединения [N(*n*-Bu)<sub>4</sub>]Co<sup>I</sup>(GmCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (BPh)<sub>2</sub>. [323]

Энергетические уровни основного спинового состояния изолированного (не взаимодействующего с парамагнитными центрами) высокоспинового иона кобальта(I) со спином S=1, описывались следующим спиновым гамильтонианом (47):

$$\widehat{H}_1 = D\left(\widehat{S}_z^2 - \frac{1}{3}\widehat{\boldsymbol{S}}^2\right) + E\left(\widehat{S}_x^2 - \widehat{S}_y^2\right) + \mu_B g \boldsymbol{B}_0 \cdot \widehat{\boldsymbol{S}}$$
(47)

Первый и второй члены спинового гамильтониана (47) соответствуют аксиальной и ромбической магнитной анизотропии высокоспинового иона кобальта(I) и приводят к расщеплению его энергетических уровней уже в нулевом магнитном поле. В случае одноионных молекулярных магнитов, параметры D и E тензора расщепления в нулевом магнитном поле (РНП) являются основными источниками расщепления энергетических уровней спинового состояния. Третий член спинового гамильтониана (47) описывает электронное зеемановское взаимодействие между неспаренными электронами иона кобальта(I) и внешним магнитным полем В<sub>0</sub>. Для исследованных систем параметр g был положен изотропным (ввиду отсутствия явных экспериментальных указаний на его анизотропию).

Наиболее подходящим методом исследования параметров РНП парамагнитных систем является ЭПР в энергетическом диапазоне квантов СВЧ, сравнимых или превышающих энергию РНП [324]. Однако, как правило, энергия РНП исследуемых комплексов заранее неизвестна, а большинство коммерчески доступных ЭПР-спектрометров имеют относительно малую энергию кванта СВЧ (E/hc~1.1 см<sup>-1</sup> для частоты 34 ГГц). В случае парамагнитных систем с целым значением спина и относительно большим значением РНП довольно часто реализуется ситуация, когда в доступном диапазоне магнитных полей ЭПР-переходы не наблюдаются. В таких случаях наиболее подходящим методом исследования является терагерцовая ЭПР-

спектроскопия с разверткой по частоте, хорошо себя продемонстрировавшая при изучении высокоспиновых ионов переходных металлов с большими значениями РНП [148, 150, 151, 325-334]. Применительно к системам со спином S=1 ЭПР-спектроскопия с разверткой по частоте позволяет определить параметры D и E тензора РНП непосредственно из спектра, зарегистрированного в нулевом поле, который содержит две линии ЭПР. Положение центра спектра будет соответствовать энергии D, а расщепление между линиями - 2E.

Для точного определения и анализа параметров РНП серии клатрохелатов кобальта(I) с различными протовоионами была использована комбинация методов ТГц-ЭПР и магнитометрии, а также квантовохимические расчеты.

#### Экспериментальная часть

 $[N(n-Bu)_4]Co^{1}(GmCl_2)_3(BPh)_2$  был синтезирован по описанной ранее методике [335]. Методы проведения квантовохимических расчетов изложены в статье [323]. Данные ТГц-ЭПР спектроскопии были получены на пользовательской станции ТГц-ЭПР синхротрона BESSY II [150]. В качестве широкополосного (4-50 см<sup>-1</sup>) источника ТГц-излучения использовалось когерентное синхротронное излучение [336]. Эксперименты проводились с разрешением 0.025 см<sup>-1</sup> (температурная зависимость спектров  $\Delta_{\rm B}A$  соединения [P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]Co<sup>1</sup>(GmCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(BPh)<sub>2</sub>) и 0.1 см<sup>-1</sup> (все остальные эксперименты). Образцы представляли собой поликристаллический порошок клатрохелата кобальта(I), смешанный с порошком полиэтилена (ПЭ) и спрессованный для формирования таблетки. Количественная характеризация приготовленных образцов приведена в таблице 10. Температура образца, расположенного в сверхпроводящем магните, могла варьироваться, что позволило изучать температурные эффекты. Два разных типа спектров ТГц-ЭПР ( $\Delta_{\rm B}$ А и  $\Delta_{\rm T}$ А, см. раздел 1.3.2) записывались при исследовании клатрохелатов кобальта(I). В спектрах  $\Delta_T A$  в качестве референса использовался сигнал, измеренный при более высокой температуре, тогда как в спектрах  $\Delta_{\rm B}A$  референсный сигнал (спектр) измерялся при той же температуре, но в магнитном поле 7 Т. Спектры  $\Delta_{T,B}A$  были получены как  $\Delta_{T,B}A = log 10(I_{ref}/I_0)$ , где  $I_{ref}$  – это эталонный спектр, а  $I_0$  – это спектр, измеренный при указанных условиях.

	[N( <i>n</i> -	$[P(Me_2N)_4]Co^{l}(Gm)$	$[P(C_6H_5)_4]Co^{I}(G$
	$Bu_4]Co^{I}(GmCl_2)_3$	$Cl_{2}_{3}(BPh)_{2}$	$mCl_2)_3(BPh)_2$
	$(BPh)_2$		
Количество вещества (мг)	159	97	101
Полиэтиленовый порошок (мг)	103	100	100
Итоговая масса таблетки (мг)	253	170	188

Таблица 10. Массовые характеристики исследованных образцов.

#### Результаты и обсуждение

Температурная зависимость величины магнитной восприимчивости  $\chi T$  соединения [N(*n*-Bu)<sub>4</sub>]Co<sup>I</sup>(GmCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(BPh)<sub>2</sub> представлена на рисунке 117. Значение  $\chi T$  при 300 K равно 1.06 см<sup>3</sup>Кмоль<sup>-1</sup>, что ожидаемо для спина S=1 ( $\chi T \approx \frac{g^2 S(S=1)}{8}$  см<sup>3</sup>Кмоль<sup>-1</sup>=1.06 см<sup>3</sup>Кмоль<sup>-1</sup> для значения *g*=2.06). Зависимость  $\chi T$  от температуры (отсутствие изменений при охлаждении до 50 K с последующим резким падением при дальнейшем понижении температуры) свидетельствует либо о значительном антиферромагнитном взаимодействии (порядка нескольких см<sup>-1</sup>), либо о расщеплении спиновых уровней в нулевом магнитном поле.



Рис. 117. Экспериментальные данные температурной зависимости магнитной восприимчивости χT поликристаллического образца (черные кружки 0)  $[N(n-Bu)_4]Co^{I}(GmCl_2)_3(BPh)_2$ . Красная и зеленая пунктирные линии демонстрируют результаты моделирования с использованием уравнения (47) при D/hc=14.4 см<sup>-1</sup>, E/hc=0 см<sup>-1</sup> и g=2.036 (наилучшее соответствие экспериментальной зависимости  $\gamma$ T) и D/hc=16.43 см<sup>-1</sup>, E/hc=0.0 см<sup>-1</sup> и g=2.0 (наилучшее соответствие спектрам ТГц-ЭПР). Зависимость  $\chi T$ , рассчитанная из результатов расчетов CASSCF/NEVPT2, показана синей пунктирной линией. На вставке показано изображение аниона изученных клатрохелатов кобальта(I). Цветовой код: ион кобальта(I) – пурпурный, О – красный, N – синий, Cl – зеленый, С – серый, В – розовый. Атомы водорода опущены для наглядности. Ось псевдо-С3 симметрии проходит через атомы B, Co(I) и B. [323]

Для определения типа взаимодействия, обуславливающего наблюдаемое поведение  $\chi T$  при низких температурах, были выполнены эксперименты ТГц-ЭПР. Данный вид

спектроскопии позволяет напрямую и с высокой точностью определить параметры РНП.  $\Delta_{\rm B}A$  спектры ТГц-ЭПР соединения [N(*n*-Bu)<sub>4</sub>]Co<sup>I</sup>(GmCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (BPh)<sub>2</sub>, измеренные при температуре 5 К и при различных магнитных полях, показаны на рисунке 118а. В нулевом магнитном поле спектр демонстрирует полосу поглощения на 16.43 см<sup>-1</sup>, которая расширяется и резко меняет свою форму во внешнем магнитном поле. Сильные изменения при изменении магнитного поля указывают на то, что данная полоса поглощения имеет магнитную, а не электрическую природу происхождения.

Температурная зависимость энергии поглощения данной полосы в отсутствие магнитного поля показана на рисунке 1186. При самых низких температурах (ниже 7 K) значение  $\Delta_{\rm T}$ A не могло быть надежно определено из-за практически полного поглощения излучения образцом. Амплитуда  $\Delta_{\rm T}$ A уменьшается с ростом температуры, что также является явным признаком магнитодипольного перехода (в случае электрических дипольных переходов такой зависимости не наблюдается). Положение резонанса непосредственно определяется параметрами D и E. Магнитная анизотропия в  $[N(n-Bu)_4]Co^I(GmCl_2)_3$  (BPh)<sub>2</sub> является аксиальной в пределах экспериментальной точности ( $E/hc \leq 0.1 \text{ см}^{-1}$ ), поскольку наблюдается только одна узкая полоса поглощения. Более того, энергия перехода (определяемая как максимум  $\Delta_{\rm T}$ A) уменьшается с ростом температуры с 16.43(2) см<sup>-1</sup> при 2.7 K до 16.27(4) см<sup>-1</sup> при 38 K (рисунок 118в). Причина наблюдаемого сдвига обсуждается ниже. Ширина линии от температуры не зависит (в пределах экспериментальной ошибки).

Подгонка экспериментальной температурной зависимости  $\chi T$  с помощью программы PHI [337] и уравнения (47) удовлетворительна только в том случае, если предполагается положительное значение D (рисунок 117). Подгонка дает следующие наилучшие параметры для  $[N(n-Bu)_4]Co^I(GmCl_2)_3$  (BPh)<sub>2</sub>: D/hc=14.4 см<sup>-1</sup>, E/hc=0 см<sup>-1</sup> и g=2.036. *Ab initio* расчеты в рамках подхода CASSCF/NEVPT2, выполненные д.х.н. Ю.В. Нелюбиной в программе ORCA [323], дают очень похожую температурную зависимость  $\chi T$  (рисунок 117); однако рассчитанные магнитные параметры отличаются (D/hc=18.7 см<sup>-1</sup>, E/hc=0.0 см<sup>-1</sup> и g=2.08). Очевидно, что, хотя вычислительные методы очень информативны [338, 339], в настоящем случае они дают D и g, которые значимо отличаются от экспериментальных значений.



118. Рис. (a) Полевая зависимость ТГп-ЭПЬ спектров соединения  $[N(n-Bu)_4]Co^{l}(GmCl_2)_3(BPh)_2: \Delta_BA$  спектры (черные линии) и их моделирование (зеленые точки, D/hc=16.43 см<sup>-1</sup>, E/hc=0.0 см<sup>-1</sup>, и g=2.0) при различных напряженностях магнитного поля  $B_0$  и фиксированной температуре 5 К. Спектры смещены в соответствии с величиной магнитного поля и масштабированы одинаковым коэффициентом. Для данных, измеренных в нулевом магнитном поле, использовался другой масштабный коэффициент (указан на рисунке). Расчетные энергии перехода для ориентации магнитного поля В<sub>0</sub> перпендикулярно (пунктир) и параллельно (сплошная линия) главной оси молекулярной анизотропии показаны синими линиями. (б) Температурная зависимость ТГц-ЭПР спектров соединения  $[N(n-Bu)_4]Co^{l}(GmCl_2)_3(BPh)_2: \Delta_TA$  спектры, измеренные в нулевом магнитном поле при различных температурах. (в) Энергия поглощения (максимум пика) магнитодипольного перехода как функция температуры.

В отличие от измерений магнитной восприимчивости и квантовохимических расчетов, ТГц-ЭПР является спектроскопическим методом, который дает возможность прямого измерения параметров РНП. Так, моделирование полевой зависимости ТГц-ЭПР спектров соединения  $[N(n-Bu)_4]Co^I(GmCl_2)_3(BPh)_2$  с помощью программы EasySpin [331, 340, 341] (в рамках уравнения (47)) позволяет получить следующие магнитно-резонансные параметры: D/hc=16.43(1) см<sup>-1</sup>, E/hc=0.0(1) см<sup>-1</sup>, и g=2.0(1). Температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\chi$ T также хорошо воспроизводится с помощью этих параметров (рисунок 117).

Использование двух различных методов оценки магнитной анизотропии позволяет сравнить их точность. Спектроскопическая характеризация параметров РНП с помощью ТГц-

ЭПР обеспечивает самую высокую точность, учитывая прямой характер определения энергии магнитодипольных переходов. В случае магнитометрии можно получить удовлетворительное согласие с измеренной кривой  $\chi$ T для относительно широкого диапазона значений D и E. Соответственно, магнитометрия дает только оценку параметров магнитной анизотропии. Квантовохимические расчеты дают разумную оценку параметров РНП соединения [N(*n*-Bu)<sub>4</sub>]Co<sup>I</sup>(GmCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(BPh)<sub>2</sub>, но на момент их выполнения не достигали точности определения методом TГц-ЭПР спектроскопии. Поэтому экспериментальные методы, такие как TГц-ЭПР, целесообразно использовать для проверки рассчитанных параметров РНП ионов переходных металлов.

Степень окисления +1 является нетипичной для кобальта. Те комплексы кобальта(I), параметры РНП которых были исследованы ранее, существенно отличаются по структуре, поэтому сравнение с комплексом  $[N(n-Bu)_4]Co^{l}(GmCl_2)_3(BPh)_2$  не видится целесообразным. Можно лишь упомянуть, что были найдены значения D/hc в диапазоне от -180 до +38 см<sup>-1</sup> [313-320]. Как в эксперименте, так и в результате расчетов комплекса  $[N(n-Bu)_4]Co^{I}(GmCl_2)_3(BPh)_2$ , параметр ромбической анизотропии Е был найден равным нулю. Это обусловлено симметрией первой координационной сферы лигандной оболочки, где ион кобальта(I) лежит на псевдо-С<sub>3</sub> оси (имеется небольшое отклонение от идеальной С<sub>3</sub> симметрии) [335]. В случае идеальной симметрии С<sub>3</sub> гамильтониан (47) должен коммутировать с оператором С<sub>3</sub>, что выполняется только при нулевом Е [342]. По-видимому, имеющиеся искажения молекулы  $[N(n-Bu)_4]Co^{l}(GmCl_2)_3(BPh)_2$  от идеальной структуры с симметрией C<sub>3</sub> не приводят к экспериментально регистрируемой ромбичности РНП.

С целью дальнейшего изучения влияния структурных изменений на параметры РНП были исследованы комплексы  $[P(Me_2N)_4]Co^I(GmCl_2)_3(BPh)_2$  и  $[P(C_6H_5)_4]Co^I(GmCl_2)_3(BPh)_2$ , которые отличаются от комплекса  $[N(n-Bu)_4]Co^I(GmCl_2)_3(BPh)_2$  типом противоиона. В процессе синтеза соединений  $[P(Me_2N)_4]Co^I(GmCl_2)_3(BPh)_2$  и  $[P(C_6H_5)_4]Co^I(GmCl_2)_3(BPh)_2$  удалось получить лишь поликристаллические порошки, где размеры единичных кристаллов не позволяли выполнить исследование комплекса методом РСА. Поэтому влияние замены противоиона на свойства координационного окружения иона кобальта(I) исследовались с помощью ТГц-ЭПР спектроскопии.

ТГц-ЭПР спектры соединения  $[P(Me_2N)_4]Co^1(GmCl_2)_3(BPh)_2$  опубликованы в статье [323]; в диссертационной работе приводится лишь их анализ. Резонансное поглощение в нулевом поле наблюдается при 16.67(6) см<sup>-1</sup>, причем положение пика не меняется с повышением температуры от 2.5 до 35 К [323]. Ширина линии резонансного поглощения увеличивается в ненулевых магнитных полях, что указывает на магнитное происхождение данного поглощения [323]. Моделирование экспериментальных спектров с помощью пакета

программ EasySpin в рамках уравнения (47) позволило определить следующие параметры для соединения  $[P(Me_2N)_4]Co^{I}(GmCl_2)_3(BPh)_2$ : D/hc=16.67(4) см<sup>-1</sup>, E/hc=0.0(1) см<sup>-1</sup>, и g=2.0(1).

ТГц-ЭПР спектры соединения  $[P(C_6H_5)_4]Co^1(GmCl_2)_3(BPh)_2$ , полученные в магнитных полях до 6 Тл, представлены на рисунке 119. Следует обратить внимание, что в нулевых магнитных полях было зарегистрировано два резонанса в энергиях 16.48(2) и 16.96(1) см<sup>-1</sup>. В дальнейшем обсуждении данные резонансы обозначаются как 1 и 2, соответственно. Увеличение магнитного поля приводит к уширению полос поглощения, что указывает на их магнитную природу. При этом, резонанс 1 смещается в основном в более низкие энергии, а резонанс 2 – в более высокие. Дополнительные особенности в спектрах для различных магнитных полей наблюдались при энергиях ~16.2, 18.6 и 21.1 см<sup>-1</sup>. Однако изменение величины магнитного поля не влияет на положение данных особенностей в спектре и их ширину, что, по всей видимости, указывает на их немагнитную природу.



Рис. 119. Полевая зависимость ТГц-ЭПР спектров соединения  $[P(C_6H_5)_4]Co^I(GmCl_2)_3(BPh)_2$ :  $\Delta_BA$  спектры (черные линии) и их моделирование (зеленые линии, D/hc=16.72 см<sup>-1</sup>, E/hc=0.24 см<sup>-1</sup>, и g=2.0) при различных магнитных полях B<sub>0</sub> и фиксированной температуре 2.4 К. Спектры смещены в соответствии с величиной магнитного поля и масштабированы одинаковым коэффициентом (за исключением двух спектров, полученных при B<sub>0</sub>=0 и 0.5 Тл). Энергии перехода, рассчитанные для ориентации в поле B<sub>0</sub> параллельно основным осям молекулярной анизотропии (пунктирные, точечные и сплошные для осей х, у и z, соответственно), показаны синими линиями. [323]

Температурная зависимость двух резонансов показана на рисунке 120. Оба резонанса уменьшают поглощение с увеличением температуры, что указывает на переход в основное состояние. Важно обратить внимание, что энергия перехода 1 не меняется с увеличением температуры, тогда как энергия перехода 2 уменьшается с ростом температуры с 16.96(1) см<sup>-1</sup> при 2.4 К до 16.7(1) при 30.2 К. Наблюдение двух резонансов в нулевых полях ТГц-ЭПР спектров указывает на ненулевое значение параметра ромбичности Е тензора РНП. Моделирование экспериментальных спектров соединения  $[P(C_6H_5)_4]Co^I(GmCl_2)_3(BPh)_2$ , представленных на рисунке 119, с помощью программы EasySpin в рамках уравнения (47) позволило воспроизвести экспериментальную зависимость  $\Delta_BA$  с использованием следующих параметров: D/hc=16.72(2) см<sup>-1</sup>, E/hc=0.24(3) см<sup>-1</sup> и g=2.0(1). Следует отметить, что спектры, полученные в нулевых магнитных полях, могут быть воспроизведены в расчетах с использованием двух типов парамагнитных центров с немного отличающимися параметрами D/hc и нулевым E/hc. Однако в такой модели уширение с магнитным полем происходит симметрично, что не подтверждается экспериментом.



**Рис.** 120. Температурная зависимость ТГц-ЭПР спектров соединения [P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]Co<sup>I</sup>(GmCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(BPh)<sub>2</sub>. Слева:  $\Delta_{T}$ А спектры, измеренные в нулевом магнитном поле при различных температурах. Справа: энергии поглощения (максимумы пиков) магнитодипольных переходов как функция температуры. [323]

Различия значений параметра D трех исследованных клатрохелатов Co(I) (таблица 11) на порядок превышают точность определения методом ТГц-ЭПР, что указывает на достоверность наблюдаемых отличий. При этом точность определения параметра D такими методами как магнитометрия и квантовохимические расчеты значительно хуже наблюдаемого разброса параметров среди исследованных соединений. Кроме того, отсутствие кристаллов соединений

 $[P(Me_2N)_4]Co^I(GmCl_2)_3(BPh)_2$  и  $[P(C_6H_5)_4]Co^I(GmCl_2)_3(BPh)_2$  не позволяет получить их структурные данные. Поэтому для этих соединений выполнение квантовохимических расчетов не представляется возможным. Наблюдаемое для соединения  $[P(C_6H_5)_4]Co^I(GmCl_2)_3(BPh)_2$  отношение E/D, равное 0.014(2), невелико, но достоверно отлично от нуля. Следовательно, большее значение ромбичности в соединении  $[P(C_6H_5)_4]Co^I(GmCl_2)_3(BPh)_2$  по сравнению с двумя другими соединениями объясняется более сильным отклонением от симметрии C<sub>3</sub>. Это изменение может быть результатом каких-либо смещений в лигандном окружении иона кобальта(I), вызванных более объемным противоионом  $[P(C_6H_5)_4]^+$  по сравнению с  $[N(n-Bu)_4]^+$  или  $[P(Me_2N)_4]^+$ .

Таблица 11. Параметры магнитной анизотропии соединений клатрохелатов кобальта(I), полученные различными методами.

Соединение	Метод	D/hc, см <sup>-1</sup>	E/hc, см <sup>-1</sup>	g
$[N(n-Bu)_4]Co^{l}(GmCl_2)_3(BPh)_2$	CASSCF/NEVPT2	18.7	0.0	2.08
$[N(n-Bu)_4]Co^{l}(GmCl_2)_3(BPh)_2$	χT	14.4	0.0	2.036
$[N(n-Bu)_4]Co^{l}(GmCl_2)_3(BPh)_2$	ТГц-ЭПР	16.43(1)	0.0(1)	2.0(1)
$[P(Me_2N)_4]Co^{l}(GmCl_2)_3(BPh)_2$	ТГц-ЭПР	16.67(4)	0.0(1)	2.0(1)
$[P(C_6H_5)_4]Co^{l}(GmCl_2)_3(BPh)_2$	ТГц-ЭПР	16.72(2)	0.24(3)	2.00(5)

Еще одним важным экспериментальным наблюдением является то, что энергия расщепления в нулевом магнитном поле комплексов  $[N(n-Bu)_4]Co^I(GmCl_2)_3(BPh)_2$  и  $[P(C_6H_5)_4]Co^I(GmCl_2)_3(BPh)_2$ , регистрируемая с помощью ТГц-ЭПР, уменьшается с увеличением температуры (см. рисунки 118 и 120). Как правило, параметры РНП предполагаются независимыми от температуры. Однако зависящие от температуры структурные изменения в окружении парамагнитного иона на самом деле приводят к изменениям параметров РНП, и метод ТГц-ЭПР спектроскопии, благодаря своей высокой точности, позволяет это продемонстрировать. Изменения в окружении парамагнитного иона конужении парамагнитного искажениями [335], колебаниями решетки [343, 344], расширением решетки [345, 346], динамическими искажениями [98, 347, 348], динамическими эффектами Яна-Теллера [349, 350], или слабыми межмолекулярными обменными взаимодействиями [351].

Если в исследуемых соединениях имеет место структурный фазовый переход, то кристаллическая упаковка клатрохелатов кобальта(I) должна изменяться с температурой, как это ранее наблюдалось для схожего по структуре клатрохелата кобальта(II) [335]. Структурный фазовый переход может быть исследован методом РСА. Однако в интересующем нас диапазоне температур (2-30 K) это практически нереализуемо. Следует отметить, что, как правило, структурный фазовый переход приводит к довольно резким изменениям в кристаллической упаковке. В свою очередь, это должно приводить к резким изменениям параметров РНП, чего

не наблюдается в случае исследованных соединений. Таким образом, наличие структурного фазового перехода в соединениях [N(n-Bu)<sub>4</sub>]Co<sup>I</sup>(GmCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(BPh)<sub>2</sub> и [P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]Co<sup>I</sup>(GmCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(BPh)<sub>2</sub> как причины наблюдаемых изменений РНП кажется маловероятным.

Другой возможной причиной температурной зависимости РНП являются динамические искажения, аналогичные исследованным ранее для комплексов железа(II) [347] и никеля(II) [348]. Относительно недавно было показано, что небольшие структурные различия в двух полиморфах клатрохелата кобальта(II) приводят к 50 % разнице в параметре D [98]. С точки зрения РСА, признаки динамических искажений должны отражаться либо в регистрируемых форме тепловых эллипсоидов. длинах связей, либо В Рентгеновская структура [N(n-Bu)<sub>4</sub>]Co<sup>1</sup>(GmCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(BPh)<sub>2</sub> при 100 К почти идеально аксиальна, а тепловой эллипсоид иона кобальта кажется лишь слегка вытянутым в направлении одного из ребер хелата (что указывает на некоторое его анизотропное движение при 100 К). Однако, поскольку ион Co(I) расположен на оси симметрии, отклонения в молекулярной структуре скорее всего будут усреднены, как это было показано для высокоспинового клатрохелата кобальта(II) [335]. Во всех приведенных в данном абзаце ссылках комплексы имеют орбитально вырожденное основное состояние, подверженное искажениям Яна-Теллера или Реннера-Теллера, отвечающим за динамические искажения. В отличие от них,  $d^8$ -ион Co(I) находится в тригонально-призматической геометрии и имеет орбитально невырожденное основное состояние. Поэтому термически активируемые динамические искажения как причина наблюдаемых температурных изменений параметра РНП в комплексах  $[N(n-Bu)_4]Co^{l}(GmCl_2)_3(BPh)_2$  и  $[P(C_6H_5)_4]Co^{l}(GmCl_2)_3(BPh)_2$  также маловероятны.

Третьей возможной причиной зависящего от температуры РНП, которая здесь будет рассмотрена, являются структурные изменения, вызванные тепловым расширением решетки [345]. Надо сказать, что в настоящий момент отсутствует информация о потенциальной взаимосвязи между температурной динамикой решетки и изменением параметров РНП клатрохелата кобальта(I). Однако для аналогичного комплекса кобальта(II) [346] элементарная ячейка расширяется приблизительно на 0.1 % при изменении температуры с 30 до 60 К, что может быть использовано в качестве разумной оценки теплового расширения для клатрохелата кобальта(I).

В дополнение к вышеперечисленным возможным причинам изменения параметров РНП клатрохелатов кобальта(I), обусловленным изменениями в структуре, в работе [323] в качестве возможных причин также обсуждаются спин-фононные и межмолекулярных обменные взаимодействия. В итоге, на основании имеющихся в настоящий момент данных, нельзя исключить из рассмотрения ни одно из предложенных объяснений температурного поведения РНП. Тем не менее, структурный фазовый переход или динамический эффект Яна-Теллера кажутся маловероятными, а температурное расширение решетки, спин-фононные эффекты или

слабые межмолекулярные обменные взаимодействия – более вероятными причинами наблюдаемого сдвига РНП клатрохелатов кобальта(I).

#### Выводы

В рамках описанной работы методом ТГц-ЭПР спектроскопии были определены с высокой точностью параметры РНП в серии клатрохелатов кобальта(I). Совместный анализ данных ТГц-ЭПР и магнитометрии для комплекса  $[N(n-Bu)_4]Co^{I}(GmCl_2)_3(BPh)_2$  позволил определить как абсолютное значение, так и знак D/hc=+16.43(1) см<sup>-1</sup>. Было показано, что метод ТГц-ЭПР обеспечивает гораздо более высокую точность и надежность в определении параметров РНП, чем моделирование данных магнитной восприимчивости. Параметр  $[N(n-Bu)_4]Co^{I}(GmCl_2)_3(BPh)_2$ ромбичности тензора РНП комплекса равен нулю (E/hc=0.0(1) см<sup>-1</sup>). Данное наблюдение объясняется тем, что рентгеновская структура  $[N(n-Bu)_4]Co^{l}(GmCl_2)_3(BPh)_2$  демонстрирует лишь незначительное отклонение от идеальной  $C_3$ -симметрии. Тензор РНП комплекса P(Me<sub>2</sub>N)<sub>4</sub>]Co<sup>I</sup>(GmCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(BPh)<sub>2</sub> также оказался полностью  $(E/hc=0.0(1) \text{ cm}^{-1})$ с аксиальным несколько большим значением параметра D  $(D/hc=6.67(4) \text{ см}^{-1})$ . Напротив, для комплекса  $[P(C_6H_5)_4]Co^{I}(GmCl_2)_3(BPh)_2$  была обнаружена незначительная ромбичность (D/hc=16.72(2) см<sup>-1</sup>, E/hc=0.24(3) см<sup>-1</sup>), что указывает на искажение симметрии С<sub>3</sub>.

 $[P(Me_2N)_4]Co^{I}(GmCl_2)_3(BPh)_2$  и  $[P(C_6H_5)_4]Co^{I}(GmCl_2)_3(BPh)_2$ Комплексы были синтезированы так же, как и комплекс  $[N(n-Bu)_4]Co^{1}(GmCl_2)_3(BPh)_2$ , но с использованием других противоионов. Хотя смена противоиона может показаться несущественной для координационной сферы иона кобальта(I), ТГц-ЭПР спектроскопия надежно фиксирует различия в параметрах РНП этих систем. Следовательно, данный метод является подходящим для изучения особенностей влияния различных противоионов на лигандную оболочку иона кобальта(I). Более того, учитывая невозможность получения монокристаллов требуемого для РСА размера, для систем [P(Me<sub>2</sub>N)<sub>4</sub>]Co<sup>I</sup>(GmCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (BPh)<sub>2</sub> и [P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]Co<sup>I</sup>(GmCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(BPh)<sub>2</sub> ТГц-ЭПР был единственным методом, позволившим в какой-то степени охарактеризовать особенности координационного окружения кобальта(I) в этих системах. Высокое спектральное разрешение ТГц-ЭПР позволило выявить температурную зависимость параметров РНП кобальта(I). В качестве предполагаемых причин температурной зависимости РНП были обозначены структурные фазовые переходы, колебания решетки, температурное расширение решетки, динамические искажения, динамический эффект Яна-Теллера и слабые межмолекулярные обменные взаимодействия. Был сделан вывод, что имеющиеся в настоящий момент экспериментальные и расчетные данные не позволяют установить достоверную причину наблюдаемой температурной зависимости параметров РНП кратрохелатов кобальта(I).

Вероятно, аналогичные исследования в будущем с использованием образцов с узкими линиями и высокоточной спектроскопии позволят получить дополнительные данные для комплексного анализа получаемых зависимостей. Представленный в разделе материал опубликован в работе [323].

## 7.2. Влияние диамагнитного разбавления на статические и динамические магнитные характеристики мономолекулярного магнита пивалата кобальта(II)

Ключевым функциональным свойством мономолекулярных магнитов (МММ) является способность сохранять неравновесную намагниченность в течение требуемого (как правило, длительного) времени. Данное свойство МММ определяется типом и величиной магнитной анизотропии, проявляемой конкретным МММ [18, 347, 352, 353]. В настоящий момент считается, что моноионные магниты (МИМ) являются наиболее перспективными системами с самыми большими барьерами магнитной анизотропии и самыми высокими температурами блокировки намагниченности [14, 15, 99, 354, 355]. Среди них, комплексы ионов переходных металлов представляют собой оптимальную платформу для разработки МИМ благодаря накопленным знаниям об их магнитно-структурных корреляциях [19, 99]. Особое внимание в этой связи было уделено ионам кобальта(II), где большая константа спин-орбитального взаимодействия может приводить к значительной магнитной анизотропии [19, 88, 93, 94, 100, 101, 148, 356].

Тогда большинство исследований МИМ проводятся как с использованием концентрированной твердой фазы (порошки вещества), многие приложения МИМ требуют возможности контроля магнитных взаимодействий между отдельными парамагнитным центрами, а также физической возможности адресоваться к этим центрам. По этой причине приближение к реальным спиновым устройствам требует пространственного разделения МИМ, которое может быть достигнуто, например, путем нанесения парамагнитных молекул МИМ на поверхность [17, 357-359] или допированием в решетку диамагнитного аналога (магнитное разбавление). Помимо практической простоты, последний способ также представляет дополнительные экспериментальные возможности для фундаментального исследования меж- и внутримолекулярных взаимодействий в МИМ. По этой причине метод диамагнитного разбавления довольно часто применяется в исследованиях МИМ. Так, диамагнитное разбавление применялось для проверки молекулярной природы происхождения медленной релаксации намагниченности [360] и выявления и характеризации множественных релаксационных процессов [361, 362]. Эта стратегия также успешно использовалась для изучения роли межмолекулярных дипольных взаимодействий [363-366]. В ряде работ было показано значительное увеличение времени магнитной релаксации при разбавлении [151, 367-370].

При использовании метода магнитного разбавления, как правило, подразумевается, что встраивание МИМ в диамагнитную решетку изменяет только величину межмолекулярных взаимодействий парамагнитных центров, но не меняет внутримолекулярные магнитные свойства МИМ. Это с хорошей точностью так, если диамагнитная решетка и МИМ изоструктурны. Однако данное предположение следует принимать с осторожностью, т.к., например, диамагнитный цинк(II) (3d<sup>10</sup>) широко используется для диамагнитного разбавления [151, 366, 371], но его координационное окружение может отличаться от окружения парамагнитных ионов переходных металлов, таких, например, как кобальт(II). В таких случаях допирование комплексов кобальта(II) в структурно отличную диамагнитную решетку комплекса цинка(II) изменяет геометрию первого под действием химического давления второго. Подобные явления были ранее продемонстрированы на примере спин-кроссоверных соединений, содержащих другие ионы переходных металлов [372-374]. В этой связи важно понять, в какой степени структурные различия между диамагнитной решеткой и встроенным МИМ могут влиять на внутримолекулярные магнитные характеристики данного МИМ.

В данном разделе диссертационной работы излагаются результаты исследования магнитно-структурных корреляций для комплекса  $[Co_xZn_{(1-x)}(piv)_2(2-NH_2-Py)_2]$  (далее обозначенный как  $1_x$ , с x = 1, 0.9, 0.75, 0.5, 0.25, 0.1, 0.03, 0.01, 0, где piv означает анион триметилуксусной кислоты, а 2-NH<sub>2</sub>-Py – 2-аминопиридин), который демонстрирует медленную релаксацию намагниченности в присутствии внешнего магнитного поля. Для выявления изменений молекулярной структуры и микроскопических магнитных свойств в процессе разбавления парамагнитного иона кобальта(II) диамагнитным цинком(II) в соединении  $1_x$  использовались такие экспериментальные методы, как PCA анализ, ЭПР-спектроскопия CBЧ- и ТГц-диапазона, магнитометрия в переменном магнитном поле, а также современные квантовохимические расчеты.

#### Экспериментальная часть

Монокристаллы комплексов  $[Co_xZn_{(1-x)}(piv)_2(2-NH_2-Py)_2]$  (**1**<sub>x</sub>, при x = 1, 0.9, 0.75, 0.5, 0.25, 0.1, 0.03, 0.01, 0) были получены в соответствии с процедурами, описанными в работе [375]. Дифракционные данные для всех комплексов были собраны на дифрактометре Bruker SMART APEX II (графитовый монохроматор,  $\lambda$ (MoK $\alpha$ )=0.71073 Å). Данные магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле были получены на магнитометре Quantum Design MPMS-XL SQUID (США) с использованием тонко измельченных поликристаллических порошков (~20 мг) в диапазоне температур 2-5 К при постоянном поле 0.2 Тл и переменном поле 0.35 мТл, осциллирующем в диапазоне частот 0.1-1500 Гц. Данные ТГц-ЭПР спектроскопии были получены на пользовательской станции ТГц-ЭПР синхротрона BESSY II

[147, 150, 376]. В качестве широкополосного источника ТГц-излучения использовалась ртутная дуговая лампа. Образцы для ТГц-ЭПР были приготовлены в виде таблеток диаметром 10 мм, содержащих ~20 мг  $1_x$ , смешанных с приблизительно 100 мг полиэтиленового порошка. Эксперименты проводились при температуре 5 К. Спектры ТГц-ЭПР представлены в виде спектров деления, полученных путем деления спектра, измеренного во внешнем магнитном поле  $B_0$ , на спектр, измеренный в поле  $B_0+1$  Тл [147]. Стационарная ЭПР-спектроскопия в диапазоне частот ~9.7 ГГц была реализована на спектрометре Bruker Elexsys E580 (Германия), оснащенном гелиевым криостатом Oxford Instruments (ER 4118CF-O) и температурным контроллером ITC 503S (Великобритания). Резонатор ER 4118X-MD5 (Bruker, Германия) был модифицирован путем замены диэлектрической сапфировой вставки на вставку германата висмута (внутренний диаметр 3 мм) для уменьшения сигналов базовой линии резонатора [193]. Экспериментальные спектры как ТГц-ЭПР, так и ЭПР СВЧ-диапазона 9 ГГц моделировались с помощью пакета программ EasySpin [331, 340, 341]. Использованные в квантовохимических расчетах методы и некоторые дополнительные детали экспериментов приведены в статье [377].

#### Результаты и обсуждение

Параметры монокристаллов  $1_X$  были определены для x = 1, 0.9, 0.75, 0.5, 0.25, 0.1 и 0. Чистые вещества кобальта(II) и цинка(II) ( $1_1$  и  $1_0$ , соответственно) характеризуются моноклинной пространственной группой P21/с, но имеют различные параметры ячейки [377]. Структуры  $1_0$  и  $1_1$  представлены на рисунке 121 (а) и (б), соответственно. В  $1_1$  ион металла находится в искаженном октаэдрическом окружении лиганда. Соответствующая мера формы [378] составляет  $S_Q(O_h)=4.12$ . Лигандное окружение для  $1_0$  соответствуют тетраэдрическому с параметром  $S_Q(T_d)=1.04$ . На рисунке 121 (в) показаны изменения в структуре и магнитных свойствах, вызванные постепенным разбавлением. Рисунок демонстрирует длину связи металла с одним из координированных атомов кислорода и энергию расщепления в нулевом магнитном поле основного спинового состояния иона кобальта(II) в зависимости от концентрации.

Все образцы, кроме  $1_{0.5}$ , кристаллизуются в одной кристаллической фазе согласно данным порошковой рентгеновской дифракции [377]. Для  $1_{0.5}$  наблюдались две фазы с долей 92 % и 8 % [377]. В случае данного образца далее рассматривалась только преобладающая фаза. Постепенное уменьшение концентрации кобальта(II) в  $1_1$ ,  $1_{0.9}$ ,  $1_{0.75}$  и  $1_{0.5}$  приводит к незначительным изменениям длин связей. Гораздо более выраженные изменения наблюдаются при дальнейшем уменьшении концентрации ионов кобальта(II) с  $1_{0.5}$  до  $1_{0.25}$ . Полученная при концентрации x=0.25 структура очень похожа на структуры  $1_{0.1}$  и  $1_0$ . Поэтому в дальнейшем обсуждении образцы будут сгруппированы в две группы: материалы с высокой концентрацией (MBK),  $1_1$ ,  $1_{0.9}$ ,  $1_{0.75}$  и  $1_{0.5}$ , и материалы с низкой концентрацией (MHK),  $1_{0.25}$ ,  $1_{0.1}$ ,  $1_{0.03}$ ,  $1_{0.01}$ 

(последние две были изучены только методом ЭПР в Х-диапазоне). Исчерпывающая информация о структуре указанных соединений представлена в работе [377].



Рис. 121. Геометрия молекул матрицы определяет геометрию парамагнитных молекул, таким образом влияя на магнитную анизотропию ионов кобальта(II) в материалах с низкой (МНК) и высокой (МВК) концентрацией ионов кобальта(II). (а и б) Изображены молекулярные структуры  $1_0$  и  $1_1$ , соответственно. М обозначает металл (Со либо Zn). Тензоры, представляющие анизотропный отклик крамерсова дублета основного состояния на магнитное поле, рассчитанные с помощью SOC-NEVPT2, показаны наложением формы светло-голубого цвета на молекулярные структуры. В 1<sub>1</sub> ион металла находится в искаженном октаэдрическом координационном окружении и характеризуется легкоплоскостной магнитной анизотропией. В 10 ион металла находится в искаженном тетраэдрическом координационном окружении и характеризуется легкоосной магнитной анизотропией. (в) Энергия расщепления в нулевом магнитном поле  $\Delta$  спинового основного состояния, полученная из экспериментов ТГц-ЭПР (черные прямоугольники) и рассчитанная с помощью SOC-NEVPT2 (синие ромбы). Резкое увеличение  $\Delta$  с увеличением содержания кобальта(II) наблюдается в диапазоне концентраций кобальта(II) около 50 %. Это изменение анизотропии вызвано структурными изменениями кобальта(II), координационной сферы которые можно проследить, например, по соответствующим длинам связей. Показана длина связи между металлом и атомом кислорода О<sub>2</sub> (красные круги и шкала справа). Соответствующие графики для остальных атомов в первой координационной оболочке приведены в опубликованной работе [377].

Во многих приложениях возможность применения МММ определяется временем релаксации их намагниченности. Это свойство удобно определять с помощью измерений магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле [352]. Для образцов  $1_1$ ,  $1_{0.9}$ ,  $1_{0.75}$ ,  $1_{0.5}$ ,  $1_{0.25}$  и  $1_{0.1}$  магнитная восприимчивость вне фазы переменного тока измерялась при приложенном постоянном поле величиной 200 мТл. Полученные температурные зависимости времен магнитной релаксации  $\tau$  приведены на рисунке 122в. Для групп соединений МНК и МВК наблюдаются явные различия в температурном поведении  $\tau$ . Анализ данных зависимостей делался в предположении того, что релаксация может происходить через прямой, рамановский и орбаховский процессы [344].

$$\frac{1}{\tau} = BT + CT^n + \frac{1}{\tau_0} e^{-\frac{U_{eff}}{k_B T}}$$
(48)

где первый линейный по температуре Т член описывает прямой процесс. Второй член описывает рамановский процесс, где экспонента n должна быть равна 9 для крамерсова иона кобальта(II). [344]. Однако возможны и меньшие значения n, если вклад вносят как оптические, так и акустические фононы [344]. Подгонка методом наименьших квадратов была выполнена для данных, представленных в виде lnt как функции 1/Т. Результаты подгонки в полном объеме приведены в работе [377]. Для описания релаксации МВК было достаточно включить прямой и рамановский процессы. В случае подгонки зависимости 1<sub>1</sub> экспонента n необходимо варьировать, и ее оптимальное значение равняется n=7.6, тогда как для 10.9, 10.75 и 10.5 было получено отличное согласие расчета и эксперимента с п равным 9. Включение процесса Орбаха вместо рамановского процесса позволяет достаточно хорошо описать данные, однако полученные значения U<sub>eff</sub> были более чем в 3 раза ниже экспериментально наблюдаемых. Следовательно, целесообразно исключить этот механизм релаксации для МВК. Для МНК рассмотрение только прямого и рамановского процессов с фиксированным n=9 при моделировании данных дало плохие результаты. Варьирование п в расчете приводит к п от 12.5 до 13. Такая высокая экспонента считается необоснованной. Оставив n=9 фиксированным и включив процесс Орбаха, было получено хорошее согласие расчета и эксперимента с Ueff достаточно близким к экспериментально наблюдаемому (U<sub>eff</sub>~46 см<sup>-1</sup> для 1<sub>0.25</sub> и U<sub>eff</sub>~40 см<sup>-1</sup> для 10.1). Наличие процесса Орбаха означает наличие энергетического барьера для термическииндуцируемой релаксации. Следовательно, можно заключить, что МНК имеет такой барьер. Таким образом, подгонка методом наименьших квадратов показывает, что в случае МВК преобладают рамановские и прямые процессы [371]. Однако этих процессов оказалась недостаточно для описания релаксации в МНК, где для достижения удовлетворительного согласия между моделированием и экспериментом пришлось включить дополнительный

процесс Орбаха [371]. Следует обратить внимание, что процесс релаксации Орбаха ускоряет магнитную релаксацию при повышении температуры гораздо быстрее, чем степенные функции прямого и рамановского процессов. По этой причине релаксационный процесс Орбаха приводит к более крутой температурной зависимости т для группы МНК по сравнению с МВК. Общее увеличение скорости релаксации с увеличением концентрации кобальта(II) для групп МНК и МВК может быть объяснено сопутствующим увеличением межмолекулярных спинспиновых взаимодействий.



Рис. 122. Магнитная восприимчивость в переменном магнитном поле позволила выявить различия в свойствах магнитной релаксации МНК и МВК. (а и б) Изображены зависимости магнитной восприимчивости вне фазы,  $\chi''$ , в переменном магнитном поле от частоты тока, f, для 1<sub>0.5</sub> и 1<sub>0.25</sub>, измеренные в приложенном внешнем магнитном поле 200 мТл. (в) Полученные времена релаксации  $\tau$ , демонстрирующие различные температурные зависимости для МНК (синие символы) и МВК (красные символы). Сплошные линии соответствуют подгонке уравнением (48) с использованием наилучших параметров. [377]

Статические параметры спинового гамильтониана обусловлены геометрией и электронной структурой парамагнитной молекулы и важны для понимания релаксации ее намагниченности. В случае высокоспинового кобальта(II) (S=3/2) равновесные магнитные свойства характеризуются магнитно-резонансными параметрами крамерсова дублета основного состояния (g-тензором) и разницей энергий  $\Delta$  между основным и первым возбужденным

крамерсовым дублетом (энергия расщепления в нулевом магнитном поле, см. рисунок 123 б и в). ЭПР является подходящим методом для определения энергий переходов между этими уровнями. Однако в данном случае энергии меж- и внутрикрамеровских переходов лежат в разных энергетических диапазонах. По этой причине были использованы ТГц-ЭПР спектроскопия и спектроскопия ЭПР Х-диапазона (9 ГГц). ТГц-ЭПР позволяет возбуждать междублетные переходы и тем самым напрямую определять величину  $\Delta$  [148, 151, 311]. В свою очередь, спектроскопия ЭПР Х-диапазона ( $hv\approx0.33$  см<sup>-1</sup> «  $\Delta$ ) позволяет регистрировать переходы внутри основного крамерсова дублета (см. рисунок 123 б и в), которые наиболее чувствительны к ромбичности и типу магнитной анизотропии [379].

ТГц-ЭПР позволил определить  $\Delta$ =75 см<sup>-1</sup> и  $\Delta$ =49 см<sup>-1</sup> для МВК и МНК, соответственно (рисунок 123а). ЭПР Х-диапазона во всей серии МВК демонстрирует практически одинаковые резонансные поля 115 мТл, 170 мТл и 325 мТл, в то время как для МНК наблюдались резонансные поля 100 мТл, 745 мТл и 875 мТл (рисунок 123 (б) и (в), пунктирные вертикальные линии). Хотя формы спектров для серии МНК сильно различаются, наблюдаемые резонансные поля имеют схожие значения. Моделирование полученных спектров ЭПР Х-диапазона однозначно позволяет установить легкоосный и легкоплоскостной тип магнитной анизотропии для МНК и МВК, соответственно [377]. В обеих сериях соединений ширина линии увеличивается с ростом концентрации кобальта(II) (рисунок 124), что может быть объяснено увеличением межмолекулярных спин-спиновых взаимодействий.

Для моделирования спектров ЭПР, показанных на рисунке 124, и расчета энергетических уровней, изображенных на рисунке 123 б и в, использовался эффективный для S=3/2 спиновый гамильтониан:

$$\widehat{H}_{3/2} = D\left(\widehat{S}_z^2 - \frac{1}{3}\widehat{\boldsymbol{S}}^2\right) + E\left(\widehat{S}_x^2 - \widehat{S}_y^2\right) + \mu_B \boldsymbol{B}_0 \cdot \boldsymbol{g} \cdot \widehat{\boldsymbol{S}}$$
(49)

Первый и второй члены гамильтониана описывают расщепление в нулевом магнитном поле (РНП) с аксиальным и ромбическим параметрами D и E, соответственно. По определению,  $0 \le E/D \le \frac{1}{3}$ , ось анизотропии тензора РНП направлена по z. Положительные D соответствуют легкоплоскостной магнитной анизотропии, а отрицательные D – легкоосной магнитной анизотропии. Энергетическая разница между дублетами составляет  $\Delta = 2\sqrt{D^2 + 3E^2}$ . Третий член в уравнении (49) описывает анизотропное зеемановское взаимодействие, где g-тензор предполагается диагональным и аксиальным, т.е.  $g = \text{diag}(g_{\perp}, g_{\perp}, g_{\parallel})$ .



Рис. 123. ЭПР позволяет установить величину и знак магнитной анизотропии МНК и MBK. (а) Изображены спектры ТГц-ЭПР, полученные путем деления спектра, измеренного при 0 Тл, на спектр, измеренный при 1 Тл, из которых определены  $\Delta$ =75 см<sup>-1</sup> (MBK (красный)) и  $\Delta$ =49 см<sup>-1</sup> (MHK (синий)). (б) Показаны зависящие от магнитного поля энергетические уровни S=3/2 для легкоосной (D<0) анизотропии вместе со спектром ЭПР Х-диапазона (9 ГГц) МНК (синий цвет). Энергетические уровни крамерсовых дублетов основного и возбужденного состояний построены для магнитных полей, параллельных главной оси анизотропии (сплошные черные линии) и перпендикулярных ей (черные и серые пунктирные линии). Резонансные магнитные поля соответствующих переходов ЭПР показаны синими пунктирными линиями. (в) Показаны зависящие от ориентации спиновые энергетические уровни и спектр ЭПР MBK в Х-диапазоне (красная линия) для легкоплоскостной магнитной анизотропии (D>0). Резонансные поля отнесены к соответствующим переходам ЭПР красными пунктирными линиями. [377]

Экспериментальные спектры ЭПР наилучшим образом описываются следующими параметрами спинового гамильтониана (49):

MBK: 
$$D=36.7 \text{ cm}^{-1}$$
,  $E=4.5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g_{\perp}=2.53$ ,  $g_{\parallel}=2.21$   
MHK:  $D=-23.9 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E=3.1 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g_{\perp}=2.25$ ,  $g_{\parallel}=2.38$ 

Следует обратить внимание на то, что МВК и МНК имеют различные знаки параметра D. Детальный анализ спектров ЭПР Х-диапазона и их моделирование в рамках эффективного спинового гамильтониана S=3/2, а также S=1/2 приведены в работе [377].



Рис. 124. Нормированные спектры ЭПР Х-диапазона (~9.7 ГГц) соединений МВК (красный цвет) и МНК (синий цвет), а также результаты моделирования (зеленый цвет) спектров соединений 1<sub>1</sub>, 1<sub>0.5</sub> и 1<sub>0.01</sub>. Черным цветом представлен спектр резонатора (без нормировки). Температура образцов в процессе записи спектров составляла 10 К. Спектры смещены по оси ординат для наглядности. [377]

Взаимосвязь между экспериментальной структурной информацией с одной стороны и магнитными свойствами с другой может быть получена с помощью квантовохимических расчетов [101, 339]. Для этого *ab initio* расчеты были проведены для одной молекулы с ионом Co(II) в экспериментально полученных структурах  $1_1$ ,  $1_{0.9}$ ,  $1_{0.75}$ ,  $1_{0.55}$ ,  $1_{0.25}$ ,  $1_{0.1}$  и (фиктивной)  $1_0$  (расчеты выполнены Е.А. Сутуриной). Рассчитанные  $\Delta$  составили 82 см<sup>-1</sup>, 78 см<sup>-1</sup>, 77 см<sup>-1</sup>, 76 см<sup>-1</sup>, 45 см<sup>-1</sup>, 44 см<sup>-1</sup> и 43 см<sup>-1</sup>, соответственно. Полученные расчетные значения очень хорошо согласуются с экспериментальными результатами. Изменения в рассчитанных  $\Delta$  коррелируют с изменениями в длинах связей (рисунок 121в). Рассчитанный тензор магнитной анизотропии основного дублетного состояния (рисунок 121а и б) сплюснут для MBK и вытянут для MHK. Таким образом, MBK имеет легкоплоскостную, а MHK – легкоосную магнитную анизотропию.

Определив из экспериментальных данных ЭПР и квантовохимических расчетов тип магнитной анизотропии соединений МНК и МВК, можно объяснить динамику их намагниченности. Действительно, методом магнитометрии в переменном магнитном поле были получены существенно различные магнитные свойства для МНК и МВК, в то время как внутри каждой группы магнитные свойства практически идентичны (рисунок 122в). МВК характеризуется легкоплоскостной магнитной анизотропией. Для этого типа анизотропии отсутствует энергетический барьер для переориентации намагниченности из одного основного состояния в другое. Поэтому температурная зависимость времени магнитной релаксации хорошо описывается без учета каких-либо барьеров и связанных с ними процессов, что дополнительно подтверждает легкоплоскостной тип магнитной анизотропии МВК. Напротив, МНК характеризуется легкоосной магнитной анизотропией, и процесс Орбаха (термически-индуцируемая релаксация через энергетический барьер) необходимо было дополнительно включить в рассмотрение для описания экспериментальных результатов магнитометрии переменного поля.

#### Выводы

Применение ряда экспериментальных методов, таких как магнитометрия, ЭПРспектроскопия терагерцового и CBЧ-диапазона, рентгеноструктурный и элементный анализ, а также квантовохимические расчеты позволили успешно исследовать серию моноионных магнитов на основе иона кобальта(II) с различной степенью диамагнитного разбавления ионом цинка(II). Было установлено, что исходный комплекс 1<sub>1</sub> со 100 % содержанием ионов кобальта(II) представляет собой высокоспиновый (S=3/2) комплекс с легкоплоскостной магнитной анизотропией. Диамагнитное разбавление комплекса в диапазоне от 1<sub>1</sub> до 1<sub>0.5</sub> оказывает лишь незначительное влияние на структурные и магнитные свойства. В этом диапазоне концентраций оба типа ионов (Co(II) и Zn(II)) имеют одинаковое октаэдрическое координационное окружение. Однако при х $\leq$ 0.25 все молекулы в кристалле характеризуются искаженной тетраэдрической геометрией координационной сферы ионов кобальта(II) и цинка(II), соответствующей геометрии диамагнитной решетки хозяина (молекул на основе цинка(II)). Наблюдаемые при диамагнитном разбавлении структурные изменения вызывают переход от легкоплоскостной (D=36.7 см<sup>-1</sup>) к легкоосной (D=-23.9 см<sup>-1</sup>) магнитной анизотропии с пятикратным замедлением магнитной релаксации при 2 К.

Такое улучшение свойств МИМ можно рассматривать как случайное стечение обстоятельств и специфику наблюдаемой системы. Однако важность наблюдаемого явления выходит за рамки частного случая, который может быть положен в основу новой стратегии дизайна магнитоактивных материалов, где свойства МИМ изменяются и оптимизируются

252
путем введения молекул МИМ в правильно подобранную диамагнитную решетку. Даже комплексы, которые изначально считались неперспективными из-за их неподходящих для мономолекулярного магнетизма магнитных свойств, могут быть снова проанализированы в рамках предложенного подхода. Логично ожидать, что подобная перестройка при магнитном разбавлении должна происходить не только в МИМ на основе ионов кобальта(II), но и в других МИМ на основе ионов кобальта MMM.

Уровень понимания магнитно-структурных корреляций, представленных в данном достигнут разделе диссертационной работы, был благодаря сочетанию метолов рентгеноструктурного анализа, ЭПР-спектроскопии терагерцового и СВЧ-диапазонов, измерений восприимчивости в переменном магнитном поле в сочетании с современными квантовохимическими расчетами. Полученные результаты подчеркивают большой потенциал *ab initio* расчетов для основанного на знаниях дизайна целевых магнитных материалов. Было показано, что магнитное разбавление МИМ может изменять как внутри-, так и межмолекулярные спиновые взаимодействия. Полученные знания целесообразно использовать для разработки новых магнитных материалов с регулируемыми магнитными свойствами. Результаты данного раздела диссертационной работы опубликованы в статье [377].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе были развиты подходы комплексного спектроскопического исследования парамагнитных систем в микроволновом, терагерцовом и инфракрасном диапазонах с целью получения ключевой информации о магнитных взаимодействиях в интересах молекулярного магнетизма. Разработанные исследовательские подходы были апробированы на координационных соединениях меди(II) с нитроксильными радикалами, претерпевающих магнитоструктурные переходы, а также на высокоспиновых комплексах кобальта(I) и кобальта(II).

Микроволновой диапазон покрывает рабочие частоты наиболее распространенных ЭПРспектрометров (9 ГГц, 34 ГГц и 94 ГГц). Молекулярные магнетики с полуцелым спином, как правило, демонстрируют на этих частотах информативные спектры ЭПР. Исследование таких парамагнитных систем методом ЭПР в нескольких частотных СВЧ-диапазонах и в широком интервале температур позволяет извлечь ценные магнитно-резонансные параметры даже в случае сложного характера внутри- и межмолекулярных обменных взаимодействий. Для молекулярных магнетиков с целым спином и большими энергиями расщепления в нулевом магнитном поле, что часто наблюдается в случае мономолекулярных магнитов, энергии микроволновых квантов становится недостаточно для регистрации ЭПР-переходов, и в этом случае для исследования таких систем наиболее оптимальной становится ЭПР-спектроскопия терагерцового диапазона. Метод ТГц-ЭПР позволяет определить энергию межмультиплетных переходов, что крайне важно как для комплексного описания магнитных свойств мономолекулярного магнита, так и для получения точных магнитно-структурных корреляций. Для исследования высокоспиновых систем с полуцелым спином и большой энергией расщепления в нулевом магнитном поле возможно применение ЭПР-спектроскопии как микроволнового, так и терагерцового диапазона, что позволяет получить максимальных объем информации об изучаемой спиновой системе. Детальная информация о системе уровней мономолекулярного магнита, полученная методом ЭПР, необходима для экспериментов по селективному возбуждению высокоэнергетичных спиновых переходов терагерцовым излучением с целью развития методик манипулирования спиновым состоянием, а значит и намагниченностью мономолекулярного магнита. Созданная на базе Новосибирского лазера на свободных электронах станция ЭПР-спектроскопии позволяет исследовать фундаментальные аспекты спин-фононного взаимодействия мощного терагерцового излучения с парамагнитной системой, а также развивать важные с прикладной точки зрения подходы контроля спинового состояния мономолекулярных магнитов. Параллельное развитие как инструментальной базы, так и теоретических изысканий для данного рода экспериментов позволили заложить основы

нового направления исследований в молекулярном магнетизме с применением лазерного излучения терагерцового диапазона.

информации Полнота 0 молекулярных магнетиках, демонстрирующих магнитоструктурные переходы, может быть в значительной степени расширена за счет применения спектроскопии инфракрасного и видимого диапазонов. Любые термо- или фотоиндуцированные структурные перестройки, происходящие в исследуемом веществе, отражаются на его колебательном спектре. Продемонстрированные подходы детальной характеризации методом ИК-спектроскопии комплексов меди(II) с нитроксильными радикалами позволили показать высокую чувствительность метода к структурным фазовым переходам. Это позволяет отслеживать появление новых структурных фаз в широком диапазоне температур, определять с высокой точностью температуру фазового перехода, регистрировать наличие гистерезиса, конкретизировать механизм магнитоструктурного перехода. В свою видимого диапазона является очередь, спектроскопия ключевой для исследования термохромизма – важного с прикладной точки зрения явления, зачастую сопровождающего магнитоструктурные переходы. Детальная информация об оптических свойствах вещества в ближнем ИК- и видимом диапазонах позволяет понять механизм термохромизма и предложить стратегию синтеза молекулярных магнитных веществ с заданными оптическими свойствами. Кроме того, данные оптической спектроскопии необходимы для оптимизации экспериментов по фотопереключению молекулярных магнетиков и изучению фотоиндуцированных процессов. Комплексное исследование парамагнитных молекулярных систем в нескольких частотных диапазонах позволяет получить многогранную информацию, зачастую необходимую для корректной интерпретации наблюдаемых магнитных явлений и построения стратегии модификации структуры и свойств изучаемых магнитных материалов.

В качестве рекомендаций по применению результатов диссертации предлагается использовать выработанные подходы исследования парамагнитных комплексов меди(II) с нитроксильными радикалами методами ЭПР- и ИК-спектроскопии при изучении новых систем аналогичного типа. В ЭПР-исследованиях парамагнитных систем со слабыми сигналами предлагается использовать датчики на основе диэлектрического материала германат висмута. В процессе дизайна диамагнитно разбавленных молекулярных магнитов рекомендуется заранее учитывать влияние матрицы на характеристики магнитной анизотропии данных парамагнитных систем.

Перспективы дальнейшей разработки темы:

 Изучение влияния терагерцового монохроматического излучения, резонансного спиновым переходам высокоспиновых систем, на их спиновую динамику с целью развития методов манипулирования намагниченностью мономолекулярных магнитов.

- Исследование влияния терагерцового и инфракрасного монохроматического излучения на процессы прямого и обратного фотопереключения в парамагнитных комплексах меди(II) с нитроксильными радикалами, претерпевающих магнитоструктурные перестройки.
- Исследование влияния терагерцового излучения на процессы спиновой релаксации в простых модельных системах со спином S=1/2, обусловленной спин-фононными взаимодействиями.
- Апробация развитых подходов исследования парамагнитных систем меди(II) с нитроксильными радикалами методами ЭПР- и ИК-спектроскопии на новых типах парамагнитных комплексов 3d-металлов.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработана методология исследования влияния терагерцового излучения на спиновую динамику парамагнитных систем с ЭПР детектированием. Создана не имеющая мировых аналогов станция ЭПР-спектроскопии диапазона 9 ГГц на уникальной научной установке «Новосибирский лазер на свободных электронах». На примере комплексов меди(II) и кобальта(II) охарактеризованы процессы термического воздействия импульсного терагерцового излучения на исследуемый объект. Изучено влияние возбуждения колебательных переходов иона меди(II) в диапазоне энергий 200-240 см<sup>-1</sup> на скорость релаксации метастабильного состояния кластера нитроксил-медь(II)-нитроксил соединения Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>Pr</sup>, где L<sup>Pr</sup> – пропилпиразолил-замещенный нитронил нитроксил. Теоретически продемонстрирована возможность манипулирования намагниченностью мономолекулярного магнита путем резонансного воздействия циркулярно-поляризованным терагерцовым излучением на его спиновую систему.

2. Разработан датчик для ЭПР-спектроскопии частотного диапазона 9 ГГц на базе диэлектрического материала германат висмута (BGO). Продемонстрировано высокое качество базовой линии датчика, обусловленное низкой концентрацией парамагнитных дефектов в BGO. Показана целесообразность использования ЭПР-датчиков на базе BGO в исследованиях веществ с низкой концентрацией парамагнитных центров.

3. Развиты новые подходы получения и интерпретации температурной зависимости эффективного g-фактора и обменного взаимодействия в трехспиновых кластерах комплексов меди(II) с нитроксильными радикалами. Полученные для образцов  $Cu(hfac)_2 L^{Pr}$  и  $Cu(hfac)_2 L^{Bu} \cdot 0.5 C_8 H_{18}$  температурные зависимости эффективного g-фактора и обменного взаимодействия в спиновой триаде рассмотрены в рамках трех моделей магнитоструктурного перехода.

4. Выполнено исследование методом ИК-спектроскопии среднего и дальнего ИКдиапазонов термопереключаемых комплексов меди(II) с нитроксильными радикалами. Показан характер проявления магнитоструктурного перехода в ИК-спектрах, проведено отнесение ключевых полос поглощения соответствующим колебаниям. Установлено, что в процессе реализации магнитоструктурного перехода происходит образование новой структурной фазы с постепенным замещением предшествующей, а в промежуточных температурах данные фазы сосуществуют. 5. Развиты подходы применения спектроскопии ближнего инфракрасного и видимого диапазонов к изучению термопереключаемых комплексов меди(II) с нитроксильными радикалами. Показано, что оптические свойства комплексов в видимом диапазоне определяются нитроксильными радикалами, тогда как фрагмент Cu(hfac)<sub>2</sub> вносит основной вклад в ближний ИК-диапазон. Наблюдаемый термохромизм комплексов обусловлен спектральным сдвигом полос поглощения нитроксильных радикалов в сторону более высоких энергий при магнитоструктурном переходе в низкотемпературное состояние, а также появлением новой полосы поглощения, отнесенной к полосе с переносом заряда.

6. Методом ИК-спектроскопии изучены фотоиндуцированные метастабильные состояния в комплексах меди(II) с нитроксильными радикалами на примере соединений  $Cu(hfac)_2L^{Me}$  и  $Cu(hfac)_2L^{Pr}$ . Установлено, что структуры фотоиндуцированного и термоиндуцированного состояний в данных соединениях могут отличаться. Для соединения  $Cu(hfac)_2L^{Me}$  структуры фото- и термоиндуцированного состояний совпадают, тогда как в случае соединения  $Cu(hfac)_2L^{Pr}$  в процессе фотоиндуцированного перехода пропильная группа нитроксильного радикала сохраняет геометрию низкотемпературного состояния, несмотря на то, что обменные кластеры принимают геометрию высокотемпературной фазы. Впервые продемонстрирована возможность фотопереключения в метастабильное состояние комплексов  $Cu(hfac)_2L^R$  с мотивом «голова-хвост», содержащих двухспиновые кластеры медь(II)-нитроксил.

7. Применен комплексный подход исследования методами ЭПР- и ИК-спектроскопии ряда молекулярных магнетиков на основе ионов меди(II) и нитроксильных радикалов, позволивший определить их магнитно-резонансные параметры, охарактеризовать как внутри-, так и межкластерные обменные взаимодействия и изучить структурную динамику в процессе термоиндуцированных магнитоструктурных переходов.

8. С применением ЭПР микроволнового и терагерцового диапазонов исследованы магнитные и структурные характеристики серии парамагнитных комплексов кобальта. Для ряда высокоспиновых гексахлороклатрохелатов кобальта(I) определены параметры магнитной анизотропии, показана их зависимость от температуры, предложены модели для объяснения данного эффекта. Изучено влияние диамагнитного разбавления на статические и динамические свойства мономолекулярного магнита на основе иона кобальта(II)  $Co_x Zn_{(1-x)}(piv)_2(2-NH_2-Py)_2$ . Показано, что тип магнитной анизотропии  $Co_x Zn_{(1-x)}(piv)_2(2-NH_2-Py)_2$  может контролируемо изменяться с легкоплоскостного на легкоосный, что является новым подходом получения мономолекулярных магнитов с целевыми свойствами.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- ЭПР электронный парамагнитный резонанс
- ТГц терагерц
- ТГц-ЭПР ЭПР-спектроскопия терагерцового диапазона
- ИК инфракрасный
- УФ ультрафиолетовый
- МММ мономолекулярный магнит
- МИМ моноионный магнит
- СКО спиновый кроссовер
- СИЗВСС светоиндуцированный захват возбужденного спинового состояния
- РНП расщепление в нулевом магнитном поле
- МБ магнетон Бора
- СКВИД сверхпроводящий квантовый интерференционный датчик
- ЭСЭ электронное спиновое эхо
- СВЧ сверхвысокочастотный
- РСА рентгеноструктурный анализ
- WS слабосвязанное спиновое состояние (weakly-coupled spin state)
- mWS метастабильное слабосвязанное спиновое состояние
- SS сильносвязанное спиновое состояние (strongly-coupled spin state)
- HS высокоспиновый (high spin)
- LS низкоспиновый (low spin)
- JT эффект Яна-Теллера, ось Яна-Теллера
- ДР диэлектрический резонатор
- ВGО германат висмута (Bi<sub>4</sub>(GeO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>
- ДФПГ 2,2-дифенил-1-пикрилгидразил
- НСЛЭ Новосибирский лазер на свободных электронах
- ППИ правополяризованное излучение
- ЛПИ левополяризованное излучение
- CVD chemical vapor deposition
- FWHM ширина на полувысоте (full width at half maximum)
- СТВ сверхтонкое взаимодействие
- ВР времяразрешенный

ВТ - высокотемпературный

- НТ низкотемпературный
- $\Pi \Im -$  полиэтилен
- Таб таблетированный
- МК монокристалл
- ПВХ поливинилхлорид
- DFT теория функционала плотности
- TD DFT времязависимая теория функционала плотности
- IMDHO смещенная независимая мода гармонического осциллятора
- ВЗМО верхняя занятая молекулярная орбиталь
- ОЗМО однократно (одноэлектронно) занятая молекулярная орбиталь
- НСМО нижняя свободная молекулярная орбиталь
- ПЗМЛ перенос заряда металл-лиганд
- ТИЗВСС термоиндуцированный захват возбужденных спиновых состояний
- МНК материал с низкой концентрацией ионов кобальта(II)
- MBК материал с высокой концентрацией ионов кобальта(II)



Cu(hfac)<sub>2</sub>

R=Me, Et, Pr, Bu

L<sup>R</sup>

## СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Coronado E. Molecular magnetism: from chemical design to spin control in molecules, materials and devices // Nature Reviews Materials. – 2020. – T. 5, № 2. – C. 87-104.

2. Magneto-structural correlations in exchange coupled systems. / Willett R. D., Gatteschi D., Kahn O.

- United States: D Reidel Publishing Co, 1985.

3. EPR of exchange coupled systems. / Bencini A., Gatteschi D.: Courier Corporation, 2012.

4. Caneschi A., Gatteschi D., Sessoli R., Rey P. Toward molecular magnets: the metal-radical approach // Accounts of Chemical Research. – 1989. – T. 22, № 11. – C. 392-398.

5. Ferlay S., Mallah T., Ouahès R., Veillet P., Verdaguer M. A room-temperature organometallic magnet based on Prussian blue // Nature. – 1995. – T. 378, № 6558. – C. 701-703.

6. Manriquez J. M., Yee G. T., McLean R. S., Epstein A. J., Miller J. S. A room-temperature molecular/organic-based magnet // Science. – 1991. – T. 252, № 5011. – C. 1415-1417.

7. Gütlich P., Hauser A., Spiering H. Thermal and Optical Switching of Iron(II) Complexes // Angewandte Chemie International Edition in English. – 1994. – T. 33, № 20. – C. 2024-2054.

8. Real J. A., Gaspar A. B., Muñoz M. C. Thermal, pressure and light switchable spin-crossover materials // Dalton Transactions. – 2005. – № 12. – C. 2062-2079.

9. Lanfranc de Panthou F., Belorizky E., Calemczuk R., Luneau D., Marcenat C., Ressouche E., Turek P., Rey P. A New Type of Thermally Induced Spin Transition Associated with an Equatorial - Axial Conversion in a Copper(II)-Nitroxide Cluster // Journal of the American Chemical Society. – 1995. – T. 117, № 45. – C. 11247-11253.

Ovcharenko V. I., Maryunina K. Y., Fokin S. V., Tretyakov E. V., Romanenko G. V., Ikorskii V. N. Spin transitions in non-classical systems // Russian Chemical Bulletin. – 2004. – T. 53, № 11. – C. 2406-2427.

11. Fedin M., Ovcharenko V., Sagdeev R., Reijerse E., Lubitz W., Bagryanskaya E. Light-Induced Excited Spin State Trapping in an Exchange-Coupled Nitroxide-Copper (II)-Nitroxide Cluster // Angewandte Chemie International Edition. – 2008. – T. 47, № 36. – C. 6897-6899.

 Maryunina K. Y., Zhang X., Nishihara S., Inoue K., Morozov V. A., Romanenko G. V., Ovcharenko V. I. A heterospin pressure sensor // Journal of Materials Chemistry C. – 2015. – T. 3, № 30. – C. 7788-7791.

13. Sessoli R., Gatteschi D., Caneschi A., Novak M. A. Magnetic bistability in a metal-ion cluster // Nature. – 1993. – T. 365, № 6442. – C. 141-143.

14. Goodwin C. A. P., Ortu F., Reta D., Chilton N. F., Mills D. P. Molecular magnetic hysteresis at 60 kelvin in dysprosocenium // Nature. – 2017. – T. 548, № 7668. – C. 439-442.

15. Guo F.-S., Day B. M., Chen Y.-C., Tong M.-L., Mansikkamäki A., Layfield R. A. Magnetic hysteresis up to 80 kelvin in a dysprosium metallocene single-molecule magnet // Science. – 2018. – T. 362, № 6421. – C. 1400-1403.

16. Raman K. V., Kamerbeek A. M., Mukherjee A., Atodiresei N., Sen T. K., Lazić P., Caciuc V., Michel R., Stalke D., Mandal S. K., Blügel S., Münzenberg M., Moodera J. S. Interface-engineered templates for molecular spin memory devices // Nature. – 2013. – T. 493, № 7433. – C. 509-513.

17. Cornia A., Mannini M., Sainctavit P., Sessoli R. Chemical strategies and characterization tools for the organization of single molecule magnets on surfaces // Chemical Society Reviews. -2011. - T. 40,  $N_{\rm P} 6. - C. 3076-3091.$ 

18. Neese F., Pantazis D. A. What is not required to make a single molecule magnet // Faraday Discussions. – 2011. – T. 148, № 0. – C. 229-238.

19. Frost J. M., Harriman K. L. M., Murugesu M. The rise of 3-d single-ion magnets in molecular magnetism: towards materials from molecules? // Chemical Science. – 2016. – T. 7, № 4. – C. 2470-2491.

20. Gütlich P., Hauser A., Spiering H. Thermal and optical switching of iron (II) complexes // Angewandte Chemie International Edition in English. – 1994. – T. 33, № 20. – C. 2024-2054.

21. Cambi L., Cagnasso A. Atti accad. naz. lincei, cl // Sci. Fis., Mat. Nat., Rend. – 1931. – T. 13, № 254. – C. 809.

22. Cambi L., Szegö L. Über die magnetische Susceptibilität der komplexen Verbindungen // Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series). – 1931. – T. 64, № 10. – C. 2591-2598.

23. Sim P. G., Sinn E. First manganese(III) spin crossover, first d4 crossover. Comment on cytochrome oxidase // Journal of the American Chemical Society. – 1981. – T. 103, № 1. – C. 241-243.

24. Bray K. L., Drickamer H. G. Pressure-induced spin-state isomerizations in weakly tetragonal Nickel(II) complexes with diethylthiourea // The Journal of Physical Chemistry. – 1990. – T. 94, № 18. – C. 7037-7040.

25. Kelly W. S. J., Ford G. H., Nelson S. M. Studies on the magnetic crossover in five-co-ordinate complexes of iron(II), cobalt(II), and nickel(II). Part I // Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical. – 1971. – C. 388-396.

26. Garcia Y., Gütlich P. Thermal Spin Crossover in Mn(II), Mn(III), Cr(II) and Co(III) Coordination Compounds // Spin Crossover in Transition Metal Compounds II. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2004. – C. 49-62.

27. Fedin M., Ovcharenko V., Sagdeev R., Reijerse E., Lubitz W., Bagryanskaya E. Light-Induced Excited Spin State Trapping in an Exchange-Coupled Nitroxide-Copper(II)-Nitroxide Cluster // Angewandte Chemie International Edition. – 2008. – T. 47, № 36. – C. 6897-6899.

28. Hauser A. Ligand Field Theoretical Considerations // Spin Crossover in Transition Metal Compounds I / Gütlich P., Goodwin H. A. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2004. – C. 49-58.

29. Zhu Y.-Y., Zhang Y.-Q., Yin T.-T., Gao C., Wang B.-W., Gao S. A Family of CoIICoIII3 Single-Ion Magnets with Zero-Field Slow Magnetic Relaxation: Fine Tuning of Energy Barrier by Remote Substituent and Counter Cation // Inorganic Chemistry. – 2015. – T. 54, № 11. – C. 5475-5486.

30. Khusniyarov M. M. How to Switch Spin-Crossover Metal Complexes at Constant Room Temperature // Chemistry – A European Journal. – 2016. – T. 22, № 43. – C. 15178-15191.

31. Zhao S.-Z., Yu Z.-M., Qin C.-Y., Xu P.-Y., Wang Y.-T., Li Y.-H., Wang S. Gradual two-step and room temperature spin crossover in Mn(III) complexes with nitro-substituted ligand // Inorganica Chimica Acta. – 2022. – T. 538. – C. 120976.

32. Aleshin D. Y., Nikovskiy I., Novikov V. V., Polezhaev A. V., Melnikova E. K., Nelyubina Y. V. Room-Temperature Spin Crossover in a Solution of Iron(II) Complexes with N,N'-Disubstituted Bis(pyrazol-3-yl)pyridines // ACS Omega. – 2021. – T. 6, № 48. – C. 33111-33121.

33. Wei H. H., Kao S. P. Mossbauer Study of the Effect of Intraligand Substituents on the Spin Crossover in Solid (Dithiocyanato)BIS(N-Substituted-Phenyl-2-Pyridinaldimine) Iron (II) // Journal of the Chinese Chemical Society. – 1985. – T. 32, № 4. – C. 399-403.

34. Franke P. L., Haasnoot J. G., Zuur A. P. Tetrazoles as ligands. Part IV. Iron(II) complexes of monofunctional tetrazole ligands, showing high-spin (p5T2g)  $\Leftrightarrow$  low-spin transitions // Inorganica Chimica Acta. – 1982. – T. 59. – C. 5-9.

35. Halcrow M. A., Capel Berdiell I., Pask C. M., Kulmaczewski R. Relationship between the Molecular Structure and Switching Temperature in a Library of Spin-Crossover Molecular Materials // Inorganic Chemistry. – 2019. – T. 58, № 15. – C. 9811-9821.

36. Decurtins S., Gütlich P., Köhler C. P., Spiering H., Hauser A. Light-induced excited spin state trapping in a transition-metal complex: The hexa-1-propyltetrazole-iron (II) tetrafluoroborate spin-crossover system // Chemical physics letters. – 1984. – T. 105,  $N_{\rm P}$  1. – C. 1-4.

37. Gütlich P., Gaspar A. B., Garcia Y. Spin state switching in iron coordination compounds // Beilstein journal of organic chemistry. – 2013. – T. 9, № 1. – C. 342-391.

38. Gütlich P., Poganiuch P. Thermal and Light-Induced Spin Crossover to a Metastable Low-Spin State in [Fe(mtz)6](CF3SO3)2 // Angewandte Chemie International Edition in English. – 1991. – T.
30, № 8. – C. 975-977.

39. Hauser A., Jeftić J., Romstedt H., Hinek R., Spiering H. Cooperative phenomena and light-induced bistability in iron(II) spin-crossover compounds // Coordination Chemistry Reviews. – 1999. – T. 190-192. – C. 471-491.

40. Breuning E., Ruben M., Lehn J.-M., Renz F., Garcia Y., Ksenofontov V., Gütlich P., Wegelius E., Rissanen K. Spin Crossover in a Supramolecular Fe4II [2×2] Grid Triggered by Temperature, Pressure, and Light // Angewandte Chemie International Edition. – 2000. – T. 39, № 14. – C. 2504-2507.

41. Renz F., Oshio H., Ksenofontov V., Waldeck M., Spiering H., Gütlich P. Strong Field Iron(II) Complex Converted by Light into a Long-Lived High-Spin State // Angewandte Chemie International Edition. – 2000. – T. 39, № 20. – C. 3699-3700.

42. Hauser A. Light-Induced Spin Crossover and the High-Spin→Low-Spin Relaxation // Spin Crossover in Transition Metal Compounds II / Gütlich P., Goodwin H. A. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2004. – C. 155-198.

43. Bonhommeau S., Molnár G., Galet A., Zwick A., Real J.-A., McGarvey J. J., Bousseksou A. One Shot Laser Pulse Induced Reversible Spin Transition in the Spin-Crossover Complex [Fe(C4H4N2){Pt(CN)4}] at Room Temperature // Angewandte Chemie International Edition. – 2005. – T. 44, № 26. – C. 4069-4073.

44. Sato O., Tao J., Zhang Y. Z. Control of magnetic properties through external stimuli // Angewandte Chemie International Edition. – 2007. – T. 46, № 13. – C. 2152-2187.

45. Evans D. F. The determination of the paramagnetic susceptibility of substances in solution by nuclear magnetic resonance // Journal of the Chemical Society. – 1959. – C. 2003-2005.

46. Weber B., Walker F. A. Solution NMR Studies of Iron(II) Spin-Crossover Complexes // Inorganic Chemistry. – 2007. – T. 46, № 16. – C. 6794-6803.

47. Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry. / Gütlich P., Link R., Trautwein A.: Springer Berlin Heidelberg, 2013.

48. Hauser A. Intersystem crossing in the [Fe(ptz)6](BF4)2 spin crossover system (ptz=1-propyltetrazole) // The Journal of Chemical Physics. – 1991. – T. 94, № 4. – C. 2741-2748.

49. Sorai M. Heat Capacity Studies of Spin Crossover Systems // Spin Crossover in Transition Metal Compounds III / Gütlich P., Goodwin H. A. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2004. – C. 153-170.

50. Mueller E. W., Ensling J., Spiering H., Guetlich P. High-spin - low-spin transition in hexacoordinate complexes of iron(II) with monodentate 1-alkyltetrazole ligands: a variable-temperature Moessbauer, magnetic susceptibility, and far-infrared study // Inorganic Chemistry. – 1983. – T. 22, No 14. – C. 2074-2078.

51. Timken M. D., Abdel-Mawgoud A. M., Hendrickson D. N. Dynamics of spin-state interconversion and cooperativity for ferric spin-crossover complexes in the solid state. 6. Magnetic and spectroscopic characterizations of [Fe(3-OEt-SalAPA)2]X (X = ClO4-, or BPh4-) // Inorganic Chemistry. – 1986. – T. 25,  $N_{2}$  2. – C. 160-164.

52. Kennedy B. J., McGrath A. C., Murray K. S., Skelton B. W., White A. H. Variable-temperature magnetic, spectral, and x-ray crystallographic studies of "spin-crossover" iron(III) Schiff-base-Lewis-base adducts. Influence of noncoordinated anions on spin-state interconversion dynamics in [Fe(salen)(imd)2]Y species (Y = ClO4-, BF4-, PF6-, BPh4-; imd = imidazole) // Inorganic Chemistry. -1987. - T. 26, No 4. - C. 483-495.

53. Anderson O. P., Kuechler T. C. Crystal and molecular structure of a nitroxyl radical complex of copper (II): Bis (hexafluoroacetylacetonato)(4-hydroxy-2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidinyl-N-oxy) copper (II) // Inorganic Chemistry. – 1980. – T. 19, № 6. – C. 1417-1422.

54. Caneschi A., Gatteschi D., Rey P. The chemistry and magnetic properties of metal nitronyl nitroxide complexes // Prog. Inorg. Chem. – 1991. – T. 39. – C. 331-429.

55. Bencini A., Benelli C., Gatteschi D., Zanchini C. Exchange interactions in bis (hexafluoroacetylacetonato)(4-hydroxy-2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidinyl-N-oxy) copper (II): a nitroxyl radical complex of copper (II) // Journal of the American Chemical Society. – 1984. – T. 106, № 20. – C. 5813-5818.

56. Grand A., Rey P., Subra R. X-ray diffraction characterization and electronic structure of a complex of copper (II) with a nitroxyl-. beta.-ketoester: bis [2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidin-4-yl-1-oxy) pivaloylacetato] copper (II) // Inorganic Chemistry. – 1983. – T. 22, № 3. – C. 391-394.

57. Laugier J., Rey P., Benelli C., Gatteschi D., Zanchini C. Unusual magnetic properties of the adduct of copper chloride with 2-phenyl-4, 4, 5, 5-tetramethylimidazoline-1-oxyl 3-oxide // Journal of the American Chemical Society. – 1986. – T. 108, № 22. – C. 6931-6937.

58. Gatteschi D., Laugier J., Rey P., Zanchini C. Crystal and molecular structure and magnetic properties of the adducts of copper (II) hexafluoroacetylacetonate with the nitroxide ligand 2-phenyl-4, 4, 5, 5-tetramethylimidazoline-1-oxyl 3-oxide // Inorganic Chemistry. – 1987. – T. 26, № 6. – C. 938-943.

59. Овчаренко В.И. М. К. Ю., Фокин С.В., Третьяков Е.В., Романенко Г.В., Икорский В.Н. . Спиновые переходы в неклассических системах // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2004. – Т. 11. – С. 2304–2325.

60. Ovcharenko V., Fokin S., Romanenko G., Ikorskii V., Tretyakov E., Vasilevsky S., Sagdeev R. Unusual spin transitions // Molecular Physics. – 2002. – T. 100, № 8. – C. 1107-1115.

61. Ovcharenko V. I., Fokin S. V., Romanenko G. V., Shvedenkov Y. G., Ikorskii V. N., Tretyakov E. V., Vasilevskii S. F. Nonclassical Spin Transitions // Journal of Structural Chemistry. – 2002. – T. 43, № 1. – C. 153-167.

62. Dobrokhotova Z. V., Tyurin A., Ryumin M., Novotortsev V., Maryunina K. Y., Romanenko G., Sagdeev R., Ovcharenko V. Phase transitions in the solvate of the heterospin complex Cu (hfac) 2 with the nitronyl nitroxide radical // Russian Chemical Bulletin. – 2013. – T. 62, No 2. – C. 403-407.

63. Romanenko G. V., Maryunina K. Y., Bogomyakov A. S., Sagdeev R. Z., Ovcharenko V. I. Relationship between the Thermally Induced Reorientations of Aromatic Solvate Molecules in Cu (hfac) 2–Nitroxide Breathing Crystals and the Character of the Magnetic Anomaly // Inorganic Chemistry. – 2011. – T. 50, No 14. – C. 6597-6609.

64. Ovcharenko V. I., Romanenko G. V., Maryunina K. Y., Bogomyakov A. S., Gorelik E. V. Thermally induced magnetic anomalies in solvates of the bis (hexafluoroacetylacetonate) copper (II) complex with pyrazolyl-substituted nitronyl nitroxide // Inorganic chemistry. – 2008. – T. 47, № 20. – C. 9537-9552.

65. Veber S. L., Fedin M. V., Maryunina K. Y., Romanenko G. V., Sagdeev R. Z., Bagryanskaya E. G., Ovcharenko V. I. Diamagnetic dilution due to the phase spin transition – An opportunity for the EPR study of intercluster exchange in "breathing" crystals of copper(II) hexafluoroacetylacetonate with pyrazole-substituted nitronyl nitroxide // Inorganica Chimica Acta. – 2008. – T. 361, № 14. – C. 4148-4152.

66. Morozov V. A., Lukzen N. N., Ovcharenko V. I. Theory of Spin-Peierls Transitions in Chains of Exchange Clusters // The Journal of Physical Chemistry B. – 2008. – T. 112, № 7. – C. 1890-1893.

67. Morozov V., Lukzen N., Ovcharenko V. Spin crossover in an elastic chain of exchange clusters beyond mean field approximation // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2010. – T. 12, № 41. – C. 13667-13673.

68. Morozov V. A. Description of spin-crossover in a heterogeneous chain of exchange clusters // Journal of Structural Chemistry. – 2013. – T. 54, № 6. – C. 997-1003.

69. Streltsov S., Petrova M., Morozov V., Romanenko G., Anisimov V., Lukzen N. Interplay between lattice, orbital, and magnetic degrees of freedom in the chain-polymer Cu (II) breathing crystals // Physical Review B. – 2013. – T. 87, № 2. – C. 024425.

70. Morozov V. A. Cooperative spin-crossover-like transitions in the inhomogeneous chain of exchange clusters // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2013. – T. 15, № 24. – C. 9931-9939.

71. Morozov V. A. Development of the spin crossover model for compressible and nonuniform chains of exchange clusters // Russian Chemical Bulletin. – 2012. – T. 61, № 10. – C. 1837-1844.

72. Morozov V. A., Sagdeev R. Z. Influence of the interaction of polymeric chains on thermal transitions of Jahn—Teller exchange clusters in compounds of "breathing" crystal family // Russian Chemical Bulletin. – 2017. – T. 66, № 2. – C. 201-207.

73. Jung J., Guennic B. L., Fedin M. V., Ovcharenko V. I., Calzado C. J. Mechanism of Magnetostructural Transitions in Copper-Nitroxide-Based Switchable Molecular Magnets: Insights from ab Initio Quantum Chemistry Calculations // Inorganic Chemistry. – 2015. – T. 54, № 14. – C. 6891-6899.

74. Ovcharenko V. I., Romanenko G. V., Maryunina K. Y., Bogomyakov A. S., Gorelik E. V. Thermally Induced Magnetic Anomalies in Solvates of the Bis(hexafluoroacetylacetonate)copper(II) Complex with Pyrazolyl-Substituted Nitronyl Nitroxide // Inorganic Chemistry. – 2008. – T. 47, № 20. – C. 9537-9552.

75. Morozov V. A., Petrova M. V., Lukzen N. N. Exchange coupling transformations in Cu (II) heterospin complexes of "breathing crystals" under structural phase transitions // AIP Advances. – 2015. – T. 5, № 8. – C. 087161.

76. Vancoillie S., Rulíšek L., Neese F., Pierloot K. Theoretical Description of the Structure and Magnetic Properties of Nitroxide–Cu(II)–Nitroxide Spin Triads by Means of Multiconfigurational Ab Initio Calculations // The Journal of Physical Chemistry A. – 2009. – T. 113, № 21. – C. 6149-6157.

77. Yang C., Jia L., Wang S., Gao C., Shi D., Hou Y., Gao S. Single Domain SmCo5@Co Exchangecoupled Magnets Prepared from Core/shell Sm[Co(CN)6]·4H2O@GO Particles: A Novel Chemical Approach // Scientific Reports. – 2013. – T. 3, № 1. – C. 3542.

78. Binns C. Chapter 1 - Tutorial Section on Nanomagnetism // Frontiers of Nanoscience / Binns C.Elsevier, 2014. – C. 1-32.

79. Lamichhane N., Sharifabad M. E., Hodgson B., Mercer T., Sen T. Chapter 13 - Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs) as therapeutic and diagnostic agents // Nanoparticle Therapeutics / Kesharwani P., Singh K. K.Academic Press, 2022. – C. 455-497.

80. Moghadam S. G., Parsimehr H., Ehsani A. 10 - Nano-alginate // Biopolymeric Nanomaterials / Kanwar S. и др. Elsevier, 2021. – С. 219-248.

81. Zhang J. X. J., Hoshino K. Chapter 7 - Nanomaterials for molecular sensing // Molecular Sensors and Nanodevices (Second Edition) / Zhang J. X. J., Hoshino K.Academic Press, 2019. – C. 413-487.

82. Montazer M., Harifi T. 16 - Magnetic nanofinishes for textiles // Nanofinishing of Textile Materials / Montazer M., Harifi T.Woodhead Publishing, 2018. – C. 225-240.

 Marghussian V. 4 - Magnetic Properties of Nano-Glass Ceramics // Nano-Glass Ceramics // Marghussian V. – Oxford: William Andrew Publishing, 2015. – C. 181-223.

84. Bagai R., Christou G. The Drosophila of single-molecule magnetism:
[Mn12O12(O2CR)16(H2O)4] // Chemical Society Reviews. – 2009. – T. 38, № 4. – C. 1011-1026.

85. Ako A. M., Hewitt I. J., Mereacre V., Clérac R., Wernsdorfer W., Anson C. E., Powell A. K. A Ferromagnetically Coupled Mn19 Aggregate with a Record S=83/2 Ground Spin State // Angewandte Chemie International Edition. – 2006. – T. 45, № 30. – C. 4926-4929.

86. Ishikawa N., Sugita M., Ishikawa T., Koshihara S.-y., Kaizu Y. Lanthanide Double-Decker Complexes Functioning as Magnets at the Single-Molecular Level // Journal of the American Chemical Society. – 2003. – T. 125, № 29. – C. 8694-8695.

87. Zadrozny J. M., Xiao D. J., Atanasov M., Long G. J., Grandjean F., Neese F., Long J. R. Magnetic blocking in a linear iron(I) complex // Nature Chemistry. – 2013. – T. 5, № 7. – C. 577-581.

88. Bunting P. C., Atanasov M., Damgaard-Moller E., Perfetti M., Crassee I., Orlita M., Overgaard J., van Slageren J., Neese F., Long J. R. A linear cobalt(II) complex with maximal orbital angular momentum from a non-Aufbau ground state // Science. – 2018. – T. 362, № 6421. – C. 1378.

89. Lampropoulos C., Hill S., Christou G. A Caveat for Single-Molecule Magnetism: Non-linear Arrhenius Plots // ChemPhysChem. – 2009. – T. 10, № 14. – C. 2397-2400.

90. Shrivastava K. N. Theory of Spin–Lattice Relaxation // Physica Status Solidi (D). – 1983. – T. 117, № 2. – C. 437-458.

91. Gatteschi D., Sessoli R. Quantum Tunneling of Magnetization and Related Phenomena in Molecular Materials // Angewandte Chemie International Edition. – 2003. – T. 42, No 3. – C. 268-297. 92. Karasawa S., Zhou G., Morikawa H., Koga N. Magnetic Properties of Tetrakis[4-( $\alpha$ -diazobenzyl)pyridine]bis(thiocyanato-N)cobalt(II) in Frozen Solution after Irradiation. Formation of a Single-Molecule Magnet in Frozen Solution // Journal of the American Chemical Society. – 2003. – T.

125, № 45. – C. 13676-13677.

93. Zhu Y.-Y., Cui C., Zhang Y.-Q., Jia J.-H., Guo X., Gao C., Qian K., Jiang S.-D., Wang B.-W., Wang Z.-M., Gao S. Zero-field slow magnetic relaxation from single Co(ii) ion: a transition metal single-molecule magnet with high anisotropy barrier // Chemical Science. – 2013. – T. 4, № 4. – C. 1802-1806.

94. Novikov V. V., Pavlov A. A., Nelyubina Y. V., Boulon M. E., Varzatski O. A., Voloshin Y. Z., Winpenny R. E. P. A Trigonal Prismatic Mononuclear Cobalt(II) Complex Showing Single-Molecule Magnet Behavior // Journal of the American Chemical Society. – 2015. – T. 137, № 31. – C. 9792-9795.

95. Novikov V. V., Pavlov A. A., Belov A. S., Vologzhanina A. V., Savitsky A., Voloshin Y. Z. Transition Ion Strikes Back: Large Magnetic Susceptibility Anisotropy in Cobalt(II) Clathrochelates // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2014. – T. 5, № 21. – C. 3799-3803.

96. Pavlov A. A., Savkina S. A., Belov A. S., Nelyubina Y. V., Efimov N. N., Voloshin Y. Z., Novikov V. V. Trigonal Prismatic Tris-pyridineoximate Transition Metal Complexes: A Cobalt(II)

Compound with High Magnetic Anisotropy // Inorganic Chemistry. – 2017. – T. 56, № 12. – C. 6943-6951.

97. Pavlov A. A., Aleshin D. Y., Savkina S. A., Belov A. S., Efimov N. N., Nehrkorn J., Ozerov M., Voloshin Y. Z., Nelyubina Y. V., Novikov V. V. A Trigonal Prismatic Cobalt(II) Complex as a Single Molecule Magnet with a Reduced Contribution from Quantum Tunneling // Chemphyschem. – 2019. – T. 20,  $N_{2}$  8. – C. 1001-1005.

98. Pavlov A. A., Nelyubina Y. V., Kats S. V., Penkova L. V., Efimov N. N., Dmitrienko A. O., Vologzhanina A. V., Belov A. S., Voloshin Y. Z., Novikov V. V. Polymorphism in a Cobalt-Based Single-Ion Magnet Tuning Its Barrier to Magnetization Relaxation // The Journal of Physical Chemistry Letters. -2016. - T. 7, No 20. - C. 4111-4116.

99. Gómez-Coca S., Aravena D., Morales R., Ruiz E. Large magnetic anisotropy in mononuclear metal complexes // Coordination Chemistry Reviews. – 2015. – T. 289-290. – C. 379-392.

100. Murrie M. Cobalt(II) single-molecule magnets // Chemical Society Reviews. – 2010. – T. 39, №
6. – C. 1986-1995.

101. Suturina E. A., Maganas D., Bill E., Atanasov M., Neese F. Magneto-Structural Correlations in a Series of Pseudotetrahedral Co-II(XR)(4) (2-) Single Molecule Magnets: An ab Initio Ligand Field Study // Inorganic Chemistry. – 2015. – T. 54, № 20. – C. 9948-9961.

102. Zimmerman J. E., Thiene P., Harding J. T. Design and Operation of Stable rf-Biased Superconducting Point-Contact Quantum Devices, and a Note on the Properties of Perfectly Clean Metal Contacts // Journal of Applied Physics. – 1970. – T. 41,  $N_{0}$  4. – C. 1572-1580.

103. Sawicki M., Stefanowicz W., Ney A. Sensitive SQUID magnetometry for studying nanomagnetism // Semiconductor Science and Technology. – 2011. – T. 26, № 6. – C. 064006.

104. Clarke J. Squid Fundamentals // SQUID Sensors: Fundamentals, Fabrication and Applications / Weinstock H. – Dordrecht: Springer Netherlands, 1996. – C. 1-62.

105. Калинников В.Т., Ракитин Ю.В. Введение в магнетохимию. // Метод статической магнитной восприимчивости в химии. М. Наука, 1980.

106. Калинников В. Т., Ракитин Ю. В., Новоторцев В. М. Современная магнетохимия обменных кластеров // Успехи химии. – 2003. – Т. 72, № 12. – С. 1123-1140.

107. Rakitin Y. V., Kalinnikov V. Advanced Magnetochemistry // Book Advanced Magnetochemistry // EditorNauka St. Petersburg, 1994.

108. EPR spectroscopy: fundamentals and methods. / Goldfarb D., Stoll S.: John Wiley & Sons, 2018.

109. Molecular nanomagnets. / Gatteschi D., Sessoli R., Villain J.: Oxford University Press on Demand, 2006.

110. Cole K. S., Cole R. H. Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics // The Journal of Chemical Physics. – 1941. – T. 9, № 4. – C. 341-351.

111. Banci L., Bencini A., Dei A., Gatteschi D. EPR spectra of and exchange interactions in trinuclear complexes.
2. Metal(II) adducts of tetradentate Schiff base copper(II) complexes // Inorganic Chemistry. – 1983. – T. 22, № 26. – C. 4018-4021.

112. Benelli C., Gatteschi D., Zanchini C., Latour J. M., Rey P. Weak exchange interactions between nitroxides and copper(II) ions monitored by EPR spectroscopy // Inorganic Chemistry. – 1986. – T. 25, № 23. – C. 4242-4244.

113. Богуславский Е. Г. Ш. А. А., Юданов В. Ф., Овчаренко В. И., Ларионов С. В. Магнитные взаимодействия в комплексах меди(II) с производными нитроксильного радикала имидазолина // Изв. АН СССР, сер. хим. . – 1984. № 7. – С. 1517-1524.

114. Стрюков В.Б. Ф. Д. Н., Зварыкина А.В. Температурный сдвиг линии ЭПР в обменносвязанных группах спинов // Письма в ЖЭТФ. – 1974. № 19. – С. 687-691.

115. Schnegg A. Very-High-Frequency EPR // eMagRes. - C. 115-132.

116. Bai H., Kynoch J. G., Hannahs S. T. Upgrade of the NHMFL Cryogenic System and the Index Heating Test Results on the 45-T Hybrid // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 2016. – T. 26,  $N_{0}$  4. – C. 1-4.

117. Painter T. A., Miller J. R., Summers L. T., Bonito-Oliva A., Devernoe A. L., Ciancetta G. M., King M. J., Bascunan J., Rutman G., Schaedler R. M. Progress in the manufacture of the cable-in-conduit Nb3Sn outsert coils for the 45 tesla hybrid magnet // IEEE Transactions on Magnetics. – 1994.
– T. 30. – C. 2204.

118. Eyssa Y. M., Bird M. D., Gao B. J., SchneiderMuntau H. J. Design and analysis of a 25T resistive NMR magnet // Ieee Transactions on Magnetics. – 1996. – T. 32, № 4. – C. 2546-2549.

119. Bratt P. J., Ringus E., Hassan A., Tol H. V., Maniero A.-L., Brunel L.-C., Rohrer M., Bubenzer-Hange C., Scheer H., Angerhofer A. EPR on Biological Samples beyond the Limits of Superconducting MagnetsThe Primary Donor Cation of Purple Bacterial Photosynthesis // The Journal of Physical Chemistry B. – 1999. – T. 103, No 50. – C. 10973-10977.

120. Bratt P. J., Heathcote P., Hassan A., van Tol J., Brunel L.-C., Schrier J., Angerhofer A. EPR at 24 T of the primary donor radical cation from Blastochloris viridis // Chemical Physics. – 2003. – T. 294, № 3. – C. 277-284.

121. Hassan A. K., Pardi L. A., Krzystek J., Sienkiewicz A., Goy P., Rohrer M., Brunel L. C. Ultrawide Band Multifrequency High-Field EMR Technique: A Methodology for Increasing Spectroscopic Information // Journal of Magnetic Resonance. – 2000. – T. 142, № 2. – C. 300-312.

122. Date M., Motokawa M., Seki A., Kuroda S.-i., Matsui K.-i., Nakazato H., Mollymoto H. Submillimeter Electron Spin Resonance. II Megagauss Magnets and ESR in CuCl22H2O // Journal of the Physical Society of Japan. – 1975. – T. 39, № 4. – C. 898-904.

123. Wolf B., Lüthi B., Schmidt S., Schwenk H., Sieling M., Zherlitsyn S., Kouroudis I. New experimental techniques for pulsed magnetic fields – ESR and ultrasonics // Physica B: Condensed Matter. – 2001. – T. 294-295. – C. 612-617.

124. Ohta H., Tomoo M., Okubo S., Sakurai T., Fujisawa M., Tomita T., Kimata M., Yamamoto T., Kawauchi M., Kindo K. Recent developments of high field ESR systems in Kobe // Journal of Physics: Conference Series. – 2006. – T. 51. – C. 611-614.

125. Okubo S., Ohta H., Inagaki Y., Sakurai T. High-field ESR systems in Kobe // Physica B: Condensed Matter. – 2004. – T. 346-347. – C. 627-632.

126. Caspers C., Silva P. F. d., Soundararajan M., Haider M. A., Ansermet J.-P. Field and frequency modulated sub-THz electron spin resonance spectrometer // APL Photonics. – 2016. – T. 1, № 2. – C. 026101.

127. Siaw T. A., Leavesley A., Lund A., Kaminker I., Han S. A versatile and modular quasi opticsbased 200GHz dual dynamic nuclear polarization and electron paramagnetic resonance instrument // J Magn Reson. – 2016. – T. 264. – C. 131-153.

128. Mathies G., Blok H., Disselhorst J. A. J. M., Gast P., van der Meer H., Miedema D. M., Almeida R. M., Moura J. J. G., Hagen W. R., Groenen E. J. J. Continuous-wave EPR at 275GHz: Application to high-spin Fe3+ systems // Journal of Magnetic Resonance. – 2011. – T. 210, № 1. – C. 126-132.

129. Nagy K. L., Quintavalle D., Fehér T., Jánossy A. Multipurpose High-Frequency ESR Spectrometer for Condensed Matter Research // Applied Magnetic Resonance. – 2011. – T. 40, № 1. – C. 47-63.

130. Schlegel C., Dressel M., Slageren J. v. Broadband electron spin resonance at 4–40 GHz and magnetic fields up to 10 T // Review of Scientific Instruments. – 2010. – T. 81, № 9. – C. 093901.

131. Tol J. v., Brunel L.-C., Wylde R. J. A quasioptical transient electron spin resonance spectrometer operating at 120 and 240 GHz // Review of Scientific Instruments. – 2005. – T. 76, № 7. – C. 074101.

132. Hofbauer W., Earle K. A., Dunnam C. R., Moscicki J. K., Freed J. H. High-power 95 GHz pulsed electron spin resonance spectrometer // Review of Scientific Instruments. – 2004. – T. 75, № 5. – C. 1194-1208.

133. Blok H., Disselhorst J. A., Orlinskii S. B., Schmidt J. A continuous-wave and pulsed electron spin resonance spectrometer operating at 275 GHz // J Magn Reson. – 2004. – T. 166, № 1. – C. 92-99.

134. Annino G., Cassettari M., Fittipaldi M., Longo I., Martinelli M., Massa C. A., Pardi L. A. Highfield, multifrequency EPR spectroscopy using whispering gallery dielectric resonators // J Magn Reson. – 2000. – T. 143, № 1. – C. 88-94.

135. Fuchs M. R., Prisner T. F., Möbius K. A high-field/high-frequency heterodyne induction-mode electron paramagnetic resonance spectrometer operating at 360 GHz // Review of Scientific Instruments. – 1999. – T. 70, № 9. – C. 3681-3683.

136. Smith G. M., Lesurf J. C. G., Mitchell R. H., Riedi P. C. Quasi-optical cw mm-wave electron spin resonance spectrometer // Review of Scientific Instruments. – 1998. – T. 69, № 11. – C. 3924-3937.

137. Earle K. A., Tipikin D. S., Freed J. H. Far-infrared electron-paramagnetic-resonance spectrometer utilizing a quasioptical reflection bridge // Review of Scientific Instruments. – 1996. – T. 67, № 7. – C. 2502-2513.

138. Reijerse E. J., van Dam P. J., Klaassen A. A. K., Hagen W. R., van Bentum P. J. M., Smith G. M. Concepts in high-frequency EPR — Applications to bio-inorganic systems // Applied Magnetic Resonance. – 1998. – T. 14, № 2. – C. 153-167.

139. Rohrer M., Brügmann O., Kinzer B., Prisner T. F. High-field/high-frequency EPR spectrometer operating in pulsed and continuous-wave mode at 180 GHz // Applied Magnetic Resonance. – 2001. – T. 21, № 3. – C. 257-274.

140. van Slageren J., Vongtragool S., Gorshunov B., Mukhin A. A., Karl N., Krzystek J., Telser J., Müller A., Sangregorio C., Gatteschi D., Dressel M. Frequency-domain magnetic resonance spectroscopy of molecular magnetic materials // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2003. – T. 5, № 18. – C. 3837-3843.

141. Konovalov A. A., Tarasov V. F. Millimeter and submillimeter EPR spectroscopy // Radiophysics and Quantum Electronics. – 2007. – T. 50, № 10. – C. 813.

142. Mitsudo S., Higuchi T., Kanazawa K., Idehara T., Ogawa I., Chiba M. High Field ESR Measurements Using Gyrotron FU Series as Radiation Sources // Journal of the Physical Society of Japan. – 2003. – T. 72, № Suppl.B. – C. 172-176.

143. Janssen P., De Wolf I., Laursen I. EPR in LiHoF4 with a far infrared laser // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1985. – T. 46, № 12. – C. 1387-1391.

144. Kutter C., Moll H. P., van Tol J., Zuckermann H., Maan J. C., Wyder P. Electron-spin echoes at 604 GHz using far infrared lasers // Phys Rev Lett. – 1995. – T. 74, № 15. – C. 2925-2928.

145. Muller F., Hopkins M. A., Coron N., Grynberg M., Brunel L. C., Martinez G. A high magnetic field EPR spectrometer // Review of Scientific Instruments. – 1989. – T. 60, № 12. – C. 3681-3684.

146. Ohta H., Okubo S., Kawakami K., Fukuoka D., Inagaki Y., Kunimoto T., Hiroi Z. Submillimeter Wave ESR System Using the Pulsed Magnetic Field and Its Applications to One Dimensional Antiferromagnetic System // Journal of the Physical Society of Japan. – 2003. – T. 72, № Suppl.B. – C. 26-35.

147. Nehrkorn J., Holldack K., Bittl R., Schnegg A. Recent progress in synchrotron-based frequencydomain Fourier-transform THz-EPR // J Magn Reson. – 2017. – T. 280. – C. 10-19.

148. Rechkemmer Y., Breitgoff F. D., van der Meer M., Atanasov M., Hakl M., Orlita M., Neugebauer P., Neese F., Sarkar B., van Slageren J. A four-coordinate cobalt(II) single-ion magnet with coercivity and a very high energy barrier // Nature Communications. – 2016. – T. 7. – C. 10467

149. Ray K., Begum A., Weyhermüller T., Piligkos S., van Slageren J., Neese F., Wieghardt K. The electronic structure of the isoelectronic, square-planar complexes [FeII(L)2]2- and [CoIII(L Bu)2]-(L2- and (L Bu)2-=benzene-1,2-dithiolates): an experimental and density functional theoretical study // J Am Chem Soc. – 2005. – T. 127, № 12. – C. 4403-4415.

150. Schnegg A., Behrends J., Lips K., Bittl R., Holldack K. Frequency domain Fourier transform THz-EPR on single molecule magnets using coherent synchrotron radiation // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2009. – T. 11, № 31. – C. 6820-6825.

151. Palacios M. A., Nehrkorn J., Suturina E. A., Ruiz E., Gómez-Coca S., Holldack K., Schnegg A., Krzystek J., Moreno J. M., Colacio E. Analysis of Magnetic Anisotropy and the Role of Magnetic Dilution in Triggering Single-Molecule Magnet (SMM) Behavior in a Family of Co(II) Y(III) Dinuclear Complexes with Easy-Plane Anisotropy // Chemistry. – 2017. – T. 23, № 48. – C. 11649-11661.

152. Takemoto J. H., Hutchinson B. Effect of magnetic crossover on the low-frequency IR spectrum of [Fe(1,10-phenanthroline)2(NCS)2] // Inorganic and Nuclear Chemistry Letters. – 1972. – T. 8, № 9. – C. 769-772.

153. Takemoto J. H., Hutchinson B. Low-frequency infrared spectra of complexes which exhibit magnetic crossover. I. Iron(II) complexes of 1,10-phenanthroline and 2,2'-bipyridine // Inorganic Chemistry. – 1973. – T. 12, № 3. – C. 705-708.

154. Weinberger P., Grunert M. Variable temperature far and mid FT-IR as a valuable tool to determine the spin transition temperature of iron(II) spin-crossover coordination compounds // Vibrational Spectroscopy. -2004. - T. 34, No 1. - C. 175-186.

155. Brehm G., Reiher M., Schneider S. Estimation of the vibrational contribution to the entropy change associated with the low- to high-spin transition in Fe(phen)2(NCS)2 complexes: Results obtained by IR and Raman spectroscopy and DFT calculations // Journal of Physical Chemistry A. – 2002. – T. 106,  $N_{0}$  50. – C. 12024-12034.

156. Zilverentant C. L., van Albada G. A., Bousseksou A., Haasnoot J. G., Reedijk J. Infrared detection of the hysteresis in the thermally induced spin-crossover in bis(4,4'-bis-1,2,4-triazole)bis(thiocyanato-N)iron(II) monohydrate // Inorganica Chimica Acta. – 2000. – T. 303, № 2. – C. 287-290.

157. Schweifer J., Weinberger P., Mereiter K., Boca M., Reichl C., Wiesinger G., Hilscher G., van Koningsbruggen P. J., Kooijman H., Grunert M., Linert W. catena-[ $\mu$ -Tris(1,2-bis(tetrazol-1-yl)ethane-N4,N4')iron(II)] bis(tetrafluoroborate): synthesis, structure, spectroscopic and magnetic characterization of a chain-type coordination polymer spin-crossover compound // Inorganica Chimica Acta. – 2002. – T. 339. – C. 297-306.

158. Griaznova T. P., Katsyuba S. A., Shakirova O. G., Lavrenova L. G. Variable temperature IR spectroscopy and quantum chemistry as the tool for diagnostics of metal spin state // Chemical Physics Letters. -2010. - T. 495, No 1. - C. 50-54.

159. Herber R., Casson L. M. Light-induced excited-spin-state trapping: evidence from variable temperature Fourier transform measurements // Inorganic Chemistry. – 1986. – T. 25, № 6. – C. 847-852.

160. Figg D. C., Herber R. H. Spin crossover and light-induced excited-spin-state trapping in bis(thiocyanato)bis(2,2'-bi-2-thiazoline)iron(II) and bis(selenocyanato)bis(2,2'-bi-2-thiazoline)iron(II) // Inorganic Chemistry. – 1990. – T. 29, № 11. – C. 2170-2173.

161. Herber R. H. VTFTIR and light-induced excited spin state trapping in bis(2,2'-bipyridine)bis(thiocyanato)iron and related spin-crossover compounds // Inorganic Chemistry. – 1987.
- T. 26, № 1. - C. 173-178.

162. Петраковский Г.А. В. А. М., Великанов Д.А., Шиян Я.Г., Овчаренко В.И., Икорский В.Н., Романенко Г.В., Фурсова Е.Ю., Шимчак Р. . Магнитный резонанс в гетероспиновых цепочечно-полимерных комплексах Cu(hfac)2LR // Жур. Структ. Хим. – 2006. – Т. 47. – С. 462-467.

163. Осипьян Ю. А. М. Р. Б., Баскаков А. А., Овчаренко В. И., Фокин С. В. . Дефекты структуры в молекулярных кристаллах на основе гетероспиновых комплексов меди // Физика Твердого Тела. – 2003. – Т. 45. – С. 1396-1401.

164. Fedin M. V., Veber S. L., Bagryanskaya E. G., Ovcharenko V. I. Electron paramagnetic resonance of switchable copper-nitroxide-based molecular magnets: An indispensable tool for intriguing systems // Coordination Chemistry Reviews. – 2015. – T. 289-290. – C. 341-356.

165. Musin R. N., Schastnev P. V., Malinovskaya S. A. Delocalization mechanism of ferromagnetic exchange interactions in complexes of copper(II) with nitroxyl radicals // Inorganic Chemistry. – 1992. – T. 31,  $N_{2}$  20. – C. 4118-4121.

166. Fedin M. V., Veber S. L., Gromov I. A., Ovcharenko V. I., Sagdeev R. Z., Schweiger A., Bagryanskaya E. G. Electron paramagnetic resonance of three-spin nitroxide-copper(II)-nitroxide clusters coupled by a strong exchange interaction // J Phys Chem A. – 2006. – T. 110,  $N_{2}$  7. – C. 2315-2317.

167. Fedin M., Veber S., Gromov I., Maryunina K., Fokin S., Romanenko G., Sagdeev R., Ovcharenko V., Bagryanskaya E. Thermally Induced Spin Transitions in Nitroxide–Copper(II)–Nitroxide Spin Triads Studied by EPR // Inorganic Chemistry. – 2007. – T. 46, № 26. – C. 11405-11415.

168. Fedin M. V., Veber S. L., Gromov I. A., Ovcharenko V. I., Sagdeev R. Z., Bagryanskaya E. G. Electron Spin Exchange Processes in Strongly Coupled Spin Triads // The Journal of Physical Chemistry A. – 2007. – T. 111, № 20. – C. 4449-4455.

169. Introduction to Magnetic Resonance with Applications to Chemistry and Chemical Physics. / Carrington A., McLachlan A. D.: Harper & Row, 1967.

170. Fedin M. V., Veber S. L., Romanenko G. V., Ovcharenko V. I., Sagdeev R. Z., Klihm G., Reijerse E., Lubitz W., Bagryanskaya E. G. Dynamic mixing processes in spin triads of "breathing crystals" Cu(hfac)2LR: a multifrequency EPR study at 34, 122 and 244 GHz // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2009. – T. 11, № 31. – C. 6654-6663.

171. Hoffmann S. K., Goslar J. Effects of Vibronic Dynamics of Cu(H2O)6Complexes and Electron Spin Relaxation in Temperature Dependence of EPR Linewidth in Diamagnetic Tutton Salt Single Crystals // Acta Physica Polonica A. – 2006. – T. 110. – C. 807-816.

172. Fedin M. V., Maryunina K. Y., Sagdeev R. Z., Ovcharenko V. I., Bagryanskaya E. G. Self-Decelerating Relaxation of the Light-Induced Spin States in Molecular Magnets Cu(hfac)2LR Studied by Electron Paramagnetic Resonance // Inorganic Chemistry. – 2012. – T. 51, № 1. – C. 709-717.

173. Kaszub W., Marino A., Lorenc M., Collet E., Bagryanskaya E. G., Tretyakov E. V., Ovcharenko V. I., Fedin M. V. Ultrafast Photoswitching in a Copper-Nitroxide-Based Molecular Magnet // Angewandte Chemie International Edition. – 2014. – T. 53, № 40. – C. 10636-10640.

174. Fedin M. V., Veber S. L., Maryunina K. Y., Romanenko G. V., Suturina E. A., Gritsan N. P., Sagdeev R. Z., Ovcharenko V. I., Bagryanskaya E. G. Intercluster Exchange Pathways in Polymer-Chain Molecular Magnets Cu(hfac)2LR Unveiled by Electron Paramagnetic Resonance // Journal of the American Chemical Society. -2010. - T. 132, No 39. - C. 13886-13891.

175. Webb A. Cavity- and waveguide-resonators in electron paramagnetic resonance, nuclear magnetic resonance, and magnetic resonance imaging // Prog Nucl Magn Reson Spectrosc. – 2014. – T. 83. – C. 1-20.

176. Dutka M., Oles T., Mossakowski M., Froncisz W. Rectangular loop-gap resonator with the light access to the sample // Journal of Magnetic Resonance. – 2011. – T. 210, № 1. – C. 44-50.

177. Twig Y., Suhovoy E., Blank A. Sensitive surface loop-gap microresonators for electron spin resonance // Review of Scientific Instruments. – 2010. – T. 81, № 10. – C. 104703.

178. Rosenbaum F. J. Dielectric Cavity Resonator for ESR Experiments // Review of Scientific Instruments. – 1964. – T. 35, № 11. – C. 1550-1554.

179. Annino G., Cassettari M., Longo I., Martinelli M. Dielectric resonators in ESR: Overview, comments and perspectives // Applied Magnetic Resonance. – 1999. – T. 16, № 1. – C. 45-62.

180. Sienkiewicz A., Vileno B., Garaj S., Jaworski M., Forro L. Dielectric resonator-based resonant structure for sensitive ESR measurements at high-hydrostatic pressures // Journal of Magnetic Resonance. – 2005. – T. 177, № 2. – C. 261-273.

181. Bromberg S. E., Chan I. Y. Enhanced sensitivity for high-pressure EPR using dielectric resonators // Review of Scientific Instruments. – 1992. – T. 63, № 7. – C. 3670-3673.

182. Golovina I. S., Kolesnik S. P., Geifman I. N., Belous A. G. Novel multisample dielectric resonators for electron paramagnetic resonance spectroscopy // Rev Sci Instrum. – 2010. – T. 81, № 4. – C. 044702.

183. Raitsimring A., Astashkin A., Enemark J. H., Blank A., Twig Y., Song Y., Meade T. J. Dielectric Resonator for Ka-Band Pulsed EPR Measurements at Cryogenic Temperatures: Probehead Construction and Applications // Applied Magnetic Resonance. – 2012. – T. 42, № 4. – C. 441-452.

184. Friedlander S., Ovchar O., Voigt H., Bottcher R., Belous A., Poppl A. Dielectric Ceramic EPR Resonators for Low Temperature Spectroscopy at X-band Frequencies // Applied Magnetic Resonance. – 2015. – T. 46, № 1. – C. 33-48.

185. Golovina I., Geifman I., Belous A. New ceramic EPR resonators with high dielectric permittivity // Journal of Magnetic Resonance. – 2008. – T. 195, № 1. – C. 52-59.

186. Mattar S. M., Emwas A. H. A tuneable doubly stacked dielectric resonator housed in an intact TE102 cavity for electron paramagnetic resonance spectroscopy // Chemical Physics Letters. – 2003. – T. 368, № 5-6. – C. 724-731.

187. Elnaggar S. Y., Tervo R., Mattar S. M. Optimal dielectric and cavity configurations for improving the efficiency of electron paramagnetic resonance probes // Journal of Magnetic Resonance. – 2014. – T. 245. – C. 50-57.

188. Elnaggar S. Y., Tervo R., Mattar S. M. Coupled modes, frequencies and fields of a dielectric resonator and a cavity using coupled mode theory // Journal of Magnetic Resonance. -2014. - T. 238. - C. 1-7.

189. Mattar S. M., ElNaggar S. Y. Analysis of two stacked cylindrical dielectric resonators in a TE102 microwave cavity for magnetic resonance spectroscopy // Journal of Magnetic Resonance. – 2011. – T. 209,  $N_{2}$  2. – C. 174-182.

190. Annino G., Cassettari M., Martinelli M. Axially open nonradiative structures: An example of single-mode resonator based on the sample holder // Review of Scientific Instruments. – 2005. – T. 76,  $N_{\rm P}$  8. – C. 084702.

191. Mett R. R., Sidabras J. W., Golovina I. S., Hyde J. S. Dielectric microwave resonators in TE011 cavities for electron paramagnetic resonance spectroscopy // Review of Scientific Instruments. – 2008.
– T. 79, № 9. – C. 094702.

192. Bletskan D. I., Bratus V. Y., Luk'yanchuk A. R., Maslyuk V. T., Parlag O. A. Determining residual impurities in sapphire by means of electron paramagnetic resonance and nuclear activation analysis // Technical Physics Letters. – 2008. – T. 34, № 7. – C. 612-614.

193. Ivanov M. Y., Nadolinny V. A., Bagryanskaya E. G., Grishin Y. A., Fedin M. V., Veber S. L. Bismuth germanate as a perspective material for dielectric resonators in EPR spectroscopy // Journal of Magnetic Resonance. – 2016. – T. 271. – C. 83-89.

194. Gusev V. A., Kupriyanov I. N., Antsygin V. D., Vasiliev Y. V., Shlegel V. N., Kuznetsov G. N., Ivannikova N. V., Korchagin A. I., Lavrukhin A. V., Petrov S. E., Fadeev S. N. Features of radiation damage of BGO crystals grown by the low-thermal-gradient Czochralski technique // Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section a-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment. -2001. - T. 460, No 2-3. - C. 457-464.

195. Link J., Fontanella J., Andeen C. G. Temperature variation of the dielectric properties of bismuth germanate and bismuth germanium oxide // Journal of Applied Physics. – 1980. – T. 51, № 8. – C. 4352-4355.

196. Petkova P. Anisotropic magneto-optical properties of vanadium in Bi4Ge3O12 // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2016. – T. 410. – C. 5-9.

197. Quantitative EPR. Quantitative Epr. / Eaton G. R., Eaton S. S., Barr D. P., Weber R. T. – Vienna: Springer-Verlag Wien, 2010. Quantitative Epr. – 1-185 c.

198. Quine R. W., Mitchell D. G., Eaton G. R. A General Purpose Q-Measuring Circuit Using Pulse Ring-Down // Concepts in Magnetic Resonance Part B-Magnetic Resonance Engineering. – 2011. – T.
39B, № 1. – C. 43-46.

199. Shtin N. A., Romero J. M. L., Prokhorov E. Theory of fundamental microwave absorption in sapphire (alpha-Al2O3) // Journal of Applied Physics. – 2009. – T. 106, № 10. – C. 104115.

200. Krzystek J., Sienkiewicz A., Pardi L., Brunel L. C. DPPH as a standard for high-field EPR // Journal of Magnetic Resonance. – 1997. – T. 125, № 1. – C. 207-211.

201. Kuzhelev A. A., Trukhin D. V., Krumkacheva O. A., Strizhakov R. K., Rogozhnikova O. Y., Troitskaya T. I., Fedin M. V., Tormyshev V. M., Bagryanskaya E. G. Room-Temperature Electron Spin Relaxation of Triarylmethyl Radicals at the X- and Q-Bands // Journal of Physical Chemistry B. – 2015. – T. 119, N 43. – C. 13630-13640.

202. Zhang X. C., Shkurinov A., Zhang Y. Extreme terahertz science // Nature Photonics. – 2017. – T. 11, № 1. – C. 16-18.

203. Yin X., Ng B. W. H., Abbott D. Terahertz Sources and Detectors // Terahertz Imaging for Biomedical Applications: Pattern Recognition and Tomographic Reconstruction / Yin X. и др. – New York, NY: Springer New York, 2012. – C. 9-26.

204. Lewis R. A. A review of terahertz sources // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2014. – T. 47, № 37. – C. 374001.

205. Gold S. H., Nusinovich G. S. Review of high-power microwave source research // Review of Scientific Instruments. – 1997. – T. 68, № 11. – C. 3945-3974.

206. Tan P., Huang J., Liu K., Xiong Y., Fan M. Terahertz radiation sources based on free electron lasers and their applications // Science China Information Sciences. – 2012. – T. 55, № 1. – C. 1-15.

207. Takahashi S., Brunel L. C., Edwards D. T., van Tol J., Ramian G., Han S., Sherwin M. S. Pulsed electron paramagnetic resonance spectroscopy powered by a free-electron laser // Nature. – 2012. – T. 489, № 7416. – C. 409-413.

208. Zvyagin S. A., Ozerov M., Čižmár E., Kamenskyi D., Zherlitsyn S., Herrmannsdörfer T., Wosnitza J., Wünsch R., Seidel W. Terahertz-range free-electron laser electron spin resonance spectroscopy: Techniques and applications in high magnetic fields // Review of Scientific Instruments. – 2009. – T. 80, № 7. – C. 073102.

209. Ozerov M., Bernáth B., Kamenskyi D., Redlich B., Meer A. F. G. v. d., Christianen P. C. M., Engelkamp H., Maan J. C. A THz spectrometer combining the free electron laser FLARE with 33 T magnetic fields // Applied Physics Letters. – 2017. – T. 110, № 9. – C. 094106.

210. Daranciang D., Goodfellow J., Fuchs M., Wen H., Ghimire S., Reis D. A., Loos H., Fisher A. S., Lindenberg A. M. Single-cycle terahertz pulses with >0.2 V/Å field amplitudes via coherent transition radiation // Applied Physics Letters. – 2011. – T. 99, № 14. – C. 141117.

211. Wu Z., Fisher A. S., Goodfellow J., Fuchs M., Daranciang D., Hogan M., Loos H., Lindenberg A. Intense terahertz pulses from SLAC electron beams using coherent transition radiation // Review of Scientific Instruments. – 2013. – T. 84, № 2. – C. 022701.

212. Gensch M., Bittner L., Chesnov A., Delsim-Hashemi H., Drescher M., Faatz B., Feldhaus J., Fruehling U., Geloni G. A., Gerth C., Grimm O., Hahn U., Hesse M., Kapitzki S., Kocharyan V., Kozlov O., Matyushevsky E., Morozov N., Petrov D., Ploenjes E., Roehling M., Rossbach J., Saldin E. L., Schmidt B., Schmueser P., Schneidmiller E. A., Syresin E., Willner A., Yurkov M. V. New infrared undulator beamline at FLASH // Infrared Physics & Technology. – 2008. – T. 51, № 5. – C. 423-425.

213. Feikes J., von Hartrott M., Ries M., Schmid P., Wüstefeld G., Hoehl A., Klein R., Müller R., Ulm G. Metrology Light Source: The first electron storage ring optimized for generating coherent THz radiation // Physical Review Special Topics - Accelerators and Beams. – 2011. – T. 14, № 3. – C. 030705.

214. Park J., Kim C., Lee J., Yim C., Kim C. H., Lee J., Jung S., Ryu J., Kang H.-S., Joo T. Generation, transport, and detection of linear accelerator based femtosecond-terahertz pulses // Review of Scientific Instruments. -2011. - T. 82,  $N_{\rm P} 1. - C. 013305$ .

215. Chiadroni E., Bellaveglia M., Calvani P., Castellano M., Catani L., Cianchi A., Pirro G. D., Ferrario M., Gatti G., Limaj O., Lupi S., Marchetti B., Mostacci A., Pace E., Palumbo L., Ronsivalle C., Pompili R., Vaccarezza C. Characterization of the THz radiation source at the Frascati linear accelerator // Review of Scientific Instruments. – 2013. – T. 84, № 2. – C. 022703.

216. Nasse M. J., Schuh M., Naknaimueang S., Schwarz M., Plech A., Mathis Y.-L., Rossmanith R., Wesolowski P., Huttel E., Schmelling M., Müller A.-S. FLUTE: A versatile linac-based THz source // Review of Scientific Instruments. – 2013. – T. 84, № 2. – C. 022705.

217. Perucchi A., Mitri S. D., Penco G., Allaria E., Lupi S. The TeraFERMI terahertz source at the seeded FERMI free-electron-laser facility // Review of Scientific Instruments. – 2013. – T. 84, № 2. – C. 022702.

218. Kulipanov G. N., Bagryanskaya E. G., Chesnokov E. N., Choporova Y. Y., Gerasimov V. V., Getmanov Y. V., Kiselev S. L., Knyazev B. A., Kubarev V. V., Peltek S. E., Popik V. M., Salikova T. V., Scheglov M. A., Seredniakov S. S., Shevchenko O. A., Skrinsky A. N., Veber S. L., Vinokurov N. A. Novosibirsk Free Electron Laser—Facility Description and Recent Experiments // IEEE

Transactions on Terahertz Science and Technology. – 2015. – T. 5, № 5. – C. 798-809.

219. Bogani L., Wernsdorfer W. Molecular spintronics using single-molecule magnets // Nature Materials. – 2008. – T. 7, № 3. – C. 179-186.

220. Woodruff D. N., Winpenny R. E. P., Layfield R. A. Lanthanide Single-Molecule Magnets // Chemical Reviews. – 2013. – T. 113, № 7. – C. 5110-5148.

221. Bertaina S., Gambarelli S., Mitra T., Tsukerblat B., Müller A., Barbara B. Quantum oscillations in a molecular magnet // Nature. – 2008. – T. 453, № 7192. – C. 203-206.

222. Ferrando-Soria J., Moreno Pineda E., Chiesa A., Fernandez A., Magee S. A., Carretta S., Santini P., Vitorica-Yrezabal I. J., Tuna F., Timco G. A., McInnes E. J. L., Winpenny R. E. P. A modular design of molecular qubits to implement universal quantum gates // Nature Communications. – 2016. – T. 7, № 1. – C. 11377.

223. Petukhov K., Bahr S., Wernsdorfer W., Barra A. L., Mosser V. Magnetization dynamics in the single-molecule magnet Fe-8 under pulsed microwave irradiation // Physical Review B. – 2007. – T. 75, № 6. – C. 064408.

224. Veber S. L., Tumanov S. V., Fursova E. Y., Shevchenko O. A., Getmanov Y. V., Scheglov M. A., Kubarev V. V., Shevchenko D. A., Gorbachev L. I., Salikova T. V., Kulipanov G. N., Ovcharenko V. I., Fedin M. V. X-band EPR setup with THz light excitation of Novosibirsk Free Electron Laser: Goals, means, useful extras // Journal of Magnetic Resonance. – 2018. – T. 288. – C. 11-22.

225. Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions. / Abragam A., Bleaney B.: Oxford University Press, 1970.

226. van Slageren J., Vongtragool S., Mukhin A., Gorshunov B., Dressel M. Terahertz Faraday effect in single molecule magnets // Physical Review B. – 2005. – T. 72, № 2. – C. 020401.

227. Sorace L., Wernsdorfer W., Thirion C., Barra A. L., Pacchioni M., Mailly D., Barbara B. Photonassisted tunneling in a Fe8 single-molecule magnet // Physical Review B. – 2003. – T. 68, № 22. – C. 220407. 228. Maryasov A. G., Bowman M. K., Fedin M. V., Veber S. L. Theoretical Basis for Switching a Kramers Single Molecular Magnet by Circularly-Polarized Radiation // Materials. – 2019. – T. 12, № 23. – C. 3865.

229. Murray K. S. The Development of Spin-Crossover Research // Spin-Crossover Materials, 2013. – C. 1-54.

230. Tumanov S. V., Veber S. L., Tolstikov S. E., Artiukhova N. A., Romanenko G. V., Ovcharenko V. I., Fedin M. V. Light-Induced Spin State Switching and Relaxation in Spin Pairs of Copper(II)– Nitroxide Based Molecular Magnets // Inorganic Chemistry. – 2017. – T. 56, № 19. – C. 11729-11737. 231. Veber S. L., Fedin M. V., Maryunina K. Y., Boldyrev K. N., Sheglov M. A., Kubarev V. V., Shevchenko O. A., Vinokurov N. A., Kulipanov G. N., Sagdeev R. Z., Ovcharenko V. I., Bagryanskaya E. G. Influence of Intense THz Radiation on Spin State of Photoswitchable Compound Cu(hfac)2LPr // The Journal of Physical Chemistry A. – 2013. – T. 117, № 7. – C. 1483-1491.

232. Barskaya I. Y., Veber S. L., Suturina E. A., Sherin P. S., Maryunina K. Y., Artiukhova N. A., Tretyakov E. V., Sagdeev R. Z., Ovcharenko V. I., Gritsan N. P., Fedin M. V. Spin-state-correlated optical properties of copper(ii)–nitroxide based molecular magnets // Dalton Transactions. – 2017. – T. 46, № 38. – C. 13108-13117.

233. Vinokurov N. A., Shevchenko O. A. Free electron lasers and their development at the Budker Institute of Nuclear Physics, SB RAS // Physics-Uspekhi. – 2018. – T. 61, № 5. – C. 435-448.

234. Knyazev B. A., Bagryanskaya E. G., Chesnokov E. N., Choporova Y. Y., Gerasimov V. V., Getmanov Y. V., Goldenberg B. G., Kulipanov G. N., Kozlov A. S., Kubarev V. V., Nikitin A. K., Pavelyev V. S., Peltek S. E., Popik V. M., Salikova T. V., Scheglov M. A., Serednyakov S. S., Shevchenko O. A., Skrinsky A. N., Veber S. L., Vinokurov N. A. Novosibirsk Free Electron Laser as a User Facility // Physics Procedia. – 2016. – T. 84. – C. 27-34.

235. Kubarev V. V., Sozinov G. I., Scheglov M. A., Vodopyanov A. V., Sidorov A. V., Melnikov A. R., Veber S. L. The Radiation Beamline of Novosibirsk Free-Electron Laser Facility Operating in Terahertz, Far-Infrared, and Mid-Infrared Ranges // IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology. – 2020. – T. 10, № 6. – C. 634-646.

236. Antokhin E. A., Akberdin R. R., Arbuzov V. S., Bokov M. A., Bolotin V. P., Burenkov D. B., Bushuev A. A., Veremeenko V. F., Vinokurov N. A., Vobly P. D., Gavrilov N. G., Gorniker E. I., Gorchakov K. M., Grigoryev V. N., Gudkov B. A., Davydov A. V., Deichuli O. I., Dementyev E. N., Dovzhenko B. A., Dubrovin A. N., Evtushenko Y. A., Zagorodnikov E. I., Zaigraeva N. S., Zakutov E. M., Erokhin A. I., Kayran D. A., Kiselev O. B., Knyazev B. A., Kozak V. R., Kolmogorov V. V., Kolobanov E. I., Kondakov A. A., Kondakova N. L., Krutikhin S. A., Kryuchkov A. M., Kubarev V. V., Kulipanov G. N., Kuper E. A., Kuptsov I. V., Kurkin G. Y., Labutskaya E. A., Leontyevskaya L. G., Loskutov V. Y., Matveenko A. N., Medvedev L. E., Medvedko A. S., Miginsky S. V., Mironenko

L. A., Motygin S. V., Oreshkov A. D., Ovchar V. K., Osipov V. N., Persov B. Z., Petrov S. P., Petrov V. M., Pilan A. M., Poletaev I. V., Polyanskiy A. V., Popik V. M., Popov A. M., Rotov E. A., Salikova T. V., Sedliarov I. K., Selivanov P. A., Serednyakov S. S., Skrinsky A. N., Tararyshkin S. V., Timoshina L. A., Tribendis A. G., Kholopov M. A., Cherepanov V. P., Shevchenko O. A., Shteinke A. R., Shubin E. I., Scheglov M. A. First lasing at the high-power free electron laser at Siberian center for photochemistry research // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2004. – T. 528, № 1. – C. 15-18. 237. Shevchenko O. A., Arbuzov V. S., Vinokurov N. A., Vobly P. D., Volkov V. N., Getmanov Y. V., Gorbachev Y. I., Davidyuk I. V., Deychuly O. I., Dementyev E. N., Dovzhenko B. A., Knyazev B. A., Kolobanov E. I., Kondakov A. A., Kozak V. R., Kozyrev E. V., Kubarev V. V., Kulipanov G. N., Kuper E. A., Kuptsov I. V., Kurkin G. Y., Krutikhin S. A., Medvedev L. E., Motygin S. V., Ovchar V. K., Osipov V. N., Petrov V. M., Pilan A. M., Popik V. M., Repkov V. V., Salikova T. V., Sedlyarov I. K., Serednyakov S. S., Skrinsky A. N., Tararyshkin S. V., Tribendis A. G., Tcheskidov V. G., Chernov K. N., Scheglov M. A. The Novosibirsk Free Electron Laser – Unique Source of Terahertz and Infrared Coherent Radiation // Physics Procedia. – 2016. – T. 84. – C. 13-18.

238. Kaltenecker K. J., Kelleher E. J. R., Zhou B., Jepsen P. U. Attenuation of THz Beams: A "How to" Tutorial // Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves. – 2019. – T. 40, № 8. – C. 878-904.

239. Fursova E., Romanenko G., Sagdeev R., Ovcharenko V. Mononuclear Mn(II), Co(II), and Cu(II) pivalates // Polyhedron. – 2014. – T. 81. – C. 27-31.

240. Zhukas L. A., Veber S. L., Mikenas T. B., Yurkin M. A., Karpova E. V., Maltsev V. P., Mamatyuk V. I., Echevskaya L. G., Bagryanskaya E. G., Zakharov V. A. Size-dependent optical properties of polyethylene powders in far-IR region: On the way to universal matrix // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. -2014. - T. 147. - C. 1-7.

241. Veber S. L., Suturina E. A., Fedin M. V., Boldyrev K. N., Maryunina K. Y., Sagdeev R. Z., Ovcharenko V. I., Gritsan N. P., Bagryanskaya E. G. FTIR Study of Thermally Induced Magnetostructural Transitions in Breathing Crystals // Inorganic Chemistry. – 2015. – T. 54, № 7. – C. 3446-3455.

242. Basics of Continuous Wave EPR. Quantitative Epr. / Eaton G. R., Eaton S. S., Barr D. P., Weber R. T., 2010. Quantitative EPR. – C. 1-192.

243. Forbes M. D. E., Jarocha L. E., Sim S., Tarasov V. F. Chapter One - Time-Resolved Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy: History, Technique, and Application to Supramolecular and Macromolecular Chemistry // Advances in Physical Organic Chemistry / Williams I. H., Williams N. H.Academic Press, 2013. – C. 1-83.

244. Feher G., Isaacson R. A., McElroy J. D. Observation of EPR lines using temperature modulation // Review of Scientific Instruments. – 1969. – T. 40, № 12. – C. 1640-1641.

245. Landee C. P., Westrum E. F. Thermophysical measurements on transitionmetal tungstates II. Heat capacities of antiferromagnetic nickel and cobalt tungstates // The Journal of Chemical Thermodynamics. -1976. - T. 8, No 5. - C. 471-491.

246. Vargaftik N. B., Yakush L. V. Temperature dependence of thermal conductivity of helium // Journal of Engineering Physics. – 1977. – T. 32, № 5. – C. 530-532.

247. Marinelli A., Ratner D., Lutman A. A., Turner J., Welch J., Decker F. J., Loos H., Behrens C., Gilevich S., Miahnahri A. A., Vetter S., Maxwell T. J., Ding Y., Coffee R., Wakatsuki S., Huang Z. High-intensity double-pulse X-ray free-electron laser // Nature Communications. – 2015. – T. 6, № 1. – C. 6369.

248. Shevchenko O. A., Melnikov A. R., Tararyshkin S. V., Getmanov Y. V., Serednyakov S. S., Bykov E. V., Kubarev V. V., Fedin M. V., Veber S. L. Electronic Modulation of THz Radiation at NovoFEL: Technical Aspects and Possible Applications // Materials. – 2019. – T. 12, № 19. – C. 3063.

249. Kubarev V. V., Kazakevitch G. M., Jeong Y. U., Lee B. C. Quasi-optical highly sensitive Schottky-barrier detector for a wide-band FIR FEL // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2003. – T. 507,  $N_{\rm D}$  1. – C. 523-526.

250. Veber S. L., Fedin M. V., Potapov A. I., Maryunina K. Y., Romanenko G. V., Sagdeev R. Z., Ovcharenko V. I., Goldfarb D., Bagryanskaya E. G. High-Field EPR Reveals the Strongly Temperature-Dependent Exchange Interaction in "Breathing" Crystals Cu(hfac)2LR // Journal of the American Chemical Society. – 2008. – T. 130, № 8. – C. 2444-2445.

251. Veber S. L., Fedin M. V., Maryunina K. Y., Potapov A., Goldfarb D., Reijerse E., Lubitz W., Sagdeev R. Z., Ovcharenko V. I., Bagryanskaya E. G. Temperature-Dependent Exchange Interaction in Molecular Magnets Cu(hfac)2LR Studied by EPR: Methodology and Interpretations // Inorganic Chemistry. – 2011. – T. 50, № 20. – C. 10204-10212.

252. Ginsberg A. P., Lines M. E. Magnetic exchange in transition metal complexes. VIII. Molecular field theory of intercluster interactions in transition metal cluster complexes // Inorganic Chemistry. – 1972. – T. 11, № 9. – C. 2289-2290.

253. Hathaway B. J. A new look at the stereochemistry and electronic properties of complexes of the copper(II) ion // Complex Chemistry / Под ред. Emsley J. и др. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1984. – С. 55-118.

254. Reinen D., Atanasov M. Symmetry and vibronic coupling: The stereochemistry and the ground state potential surface of Cu2+ in five-coordination // Chemical physics. – 1991. – T. 155, № 2. – C. 157-171.

255. Electronic structure and properties of transition metal compounds: introduction to the theory. / Bersuker I. B.: John Wiley & Sons, 2010.

256. Simmons C. J., Stratemeier H., Hanson G. R., Hitchman M. A. Temperature Dependence of the Crystal Structure and g-Values of [(HC(Ph2PO)3)2Cu](ClO4)2·2H2O: Influence of Dynamic Jahn–Teller Coupling and Lattice Strain Interactions // Inorganic Chemistry. – 2005. – T. 44, № 8. – C. 2753-2760.

257. Hoffmann S. K., Goslar J., Hilczer W., Augustyniak-Jablokow M. A. Electron spin relaxation of vibronic Cu(H2O)6complexes in K2Zn(SO4)2·6H2O single crystals // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2001. – T. 13, № 4. – C. 707-718.

258. Silver B. L., Getz D. ESR of Cu2+ (H2O) 6. II. A quantitative study of the dynamic Jahn-Teller effect in copper-doped zinc Tutton's salt // The Journal of Chemical Physics. – 1974. – T. 61, № 2. – C. 638-650.

259. Bebendorf J., Bürgi H.-B., Gamp E., Hitchman M. A., Murphy A., Reinen D., Riley M. J., Stratemeier H. Temperature Dependence of the Crystal Structure and EPR Spectrum of Bis(1,3,5-Trihydroxycyclohexane)copper(II) Tosylate. A Unified Interpretation Using a Model of Dynamic Vibronic Coupling // Inorganic Chemistry. – 1996. – T. 35, № 25. – C. 7419-7429.

260. Riley M. J., Hitchman M. A., Mohammed A. W. Interpretation of the temperature dependent g values of the Cu (H2O) 2+ 6 ion in several host lattices using a dynamic vibronic coupling model // The Journal of chemical physics. – 1987. – T. 87, No 7. – C. 3766-3778.

261. Hitchman M. A., Maaskant W., van der Plas J., Simmons C. J., Stratemeier H. Cooperative Jahn–Teller Interactions in Dynamic Copper(II) Complexes. Temperature Dependence of the Crystal Structure and EPR Spectrum of Deuterated Ammonium Copper(II) Sulfate Hexahydrate // Journal of the American Chemical Society. – 1999. – T. 121, No 7. – C. 1488-1501.

262. Augustyniak M. A., Krupski L. The temperature dependence of the pressure switching of Jahn-Teller deformation in the deuterated ammonium copper Tutton salt // CHEMICAL PHYSICS LETTERS. – 1999. – T. 311, № 3-4. – C. 126-130.

263. Zueva E. M., Ryabykh E. R., Kuznetsov A. M. Microscopic mechanisms of magnetic transitions in chain polymeric copper(II) complexes with nitronyl nitroxide radicals // Russian Chemical Bulletin. – 2009. – T. 58, № 8. – C. 1654-1662.

264. Sorai M. Heat capacity studies of spin crossover systems // Spin crossover in transition metal compounds III. – 2004. – C. 153-170.

265. Fedin M. V., Veber S. L., Bagryanskaya E. G., Romanenko G. V., Ovcharenko V. I. Spatial distribution of phases during gradual magnetostructural transitions in copper(ii)–nitroxide based molecular magnets // Dalton Transactions. – 2015. – T. 44, № 43. – C. 18823-18830.

266. Bonner J. C., Fisher M. E. Linear magnetic chains with anisotropic coupling // Physical Review. – 1964. – T. 135, № 3A. – C. A640.

267. Gutlich P. Spin crossover in transition metal compounds I // P. Gütlich, H. A. Goodwin: Springer Science & Business Media, 2004.

268. Yang F.-L., Li B., Hanajima T., Einaga Y., Huang R.-B., Zheng L.-S., Tao J. An iron(ii) incomplete spin-crossover compound: pressure effects and Mössbauer spectroscopy study // Dalton Transactions. – 2010. – T. 39, № 9. – C. 2288-2292.

269. Lemercier G., Bousseksou A., Verelst M., Varret F., Tuchagues J. P. Dynamic spin-crossover in [FeII(TRIM)2]Cl2 investigated by Mössbauer spectroscopy and magnetic measurements // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1995. – T. 150, № 2. – C. 227-230.

270. Adler P., Spiering H., Guetlich P. Investigation of the  $1A1 \rightleftharpoons 5T2$  intersystem crossing dynamics of an iron(II) spin-crossover complex in the solid state by Moessbauer spectroscopy // Inorganic Chemistry. - 1987. - T. 26, No 23. - C. 3840-3845.

271. Baker Jr W. A., Long G. J. Infrared spectra of some magnetically anomalous iron(II) complexes // Chemical Communications (London). – 1965. – № 15. – C. 368-369.

272. Haddad M. S., Federer W. D., Lynch M. W., Hendrickson D. N. An explanation of unusual properties of spin-crossover ferric complexes // Journal of the American Chemical Society. – 1980. – T. 102, № 4. – C. 1468-1470.

273. Mueller E. W., Spiering H., Guetlich P. Effect of crystal quality on the spin-transition behavior in a cobalt(II) complex // Inorganic Chemistry. – 1984. – T. 23, № 1. – C. 119-120.

274. Wei H. H., Jean Y. C. The effect of particle size on the high-spin (5T2)  $\alpha$  low-spin (1A1) equilibrium in supported Fe(ppi)2(NCS)2 // Chemical Physics Letters. – 1984. – T. 106, No 6. – C. 523-526.

275. Artiukhova N. A., Romanenko G. V., Bogomyakov A. S., Barskaya I. Y., Veber S. L., Fedin M. V., Maryunina K. Y., Inoue K., Ovcharenko V. I. Cu(ii) complex with nitronyl nitroxide whose paramagnetism is suppressed by temperature decrease and/or pressure increase // Journal of Materials Chemistry C. – 2016. – T. 4, No 47. – C. 11157-11163.

276. De Munno G., Julve M., Lloret F., Cano J., Caneschi A. Magneto-Structural Effects of the Jahn-Teller Distortions on 2,2'-Bipyrimidine-, (bpm-) Bridged Dinuclear Copper(II) Complexes: Crystal Structures and Magnetic Properties of [Cu2(bpm)(H2O)4(SO4)2]\*3H2O and [Cu2(bpm)(H2O)8](SO4)2\*2H2O // Inorganic Chemistry. – 1995. – T. 34, № 8. – C. 2048-2053. 277. de Jong M., Seijo L., Meijerink A., Rabouw F. T. Resolving the ambiguity in the relation between Stokes shift and Huang–Rhys parameter // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2015. – T. 17, № 26. – C. 16959-16969.

278. Petrenko T., Neese F. Efficient and automatic calculation of optical band shapes and resonance Raman spectra for larger molecules within the independent mode displaced harmonic oscillator model // The Journal of Chemical Physics. – 2012. – T. 137, N 23. – C. 234107.

279. Bussière G., Beaulac R., Bélisle H., Lescop C., Luneau D., Rey P., Reber C. Excited States and Optical Spectroscopy of Nitronyl Nitroxides and their Lanthanide and Transition Metal Complexes // Transition Metal and Rare Earth Compounds: Excited States, Transitions, Interactions III / Yersin H. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2004. – C. 97-118.

280. Dreuw A., Head-Gordon M. Single-Reference ab Initio Methods for the Calculation of Excited States of Large Molecules // Chemical Reviews. – 2005. – T. 105, № 11. – C. 4009-4037.

281. Ferguson J. Crystal Spectra of Metal Coordination Compounds. IV. Bis-Acetylacetonato-Copper (II) // The Journal of Chemical Physics. – 1961. – T. 34, № 5. – C. 1609-1613.

282. Belford R. L., Calvin M., Belford G. Bonding in Copper(II) Chelates: Solvent Effects in Their Visible Absorption Spectra // The Journal of Chemical Physics. – 1957. – T. 26, № 5. – C. 1165-1174.

283. Drozdyuk I. Y., Tolstikov S. E., Tretyakov E. V., Veber S. L., Ovcharenko V. I., Sagdeev R. Z., Bagryanskaya E. G., Fedin M. V. Light-Induced Magnetostructural Anomalies in a Polymer Chain Complex of Cu(hfac)2 with tert-Butylpyrazolylnitroxides // The Journal of Physical Chemistry A. – 2013. – T. 117, № 30. – C. 6483-6488.

284. Fedin M. V., Bagryanskaya E. G., Matsuoka H., Yamauchi S., Veber S. L., Maryunina K. Y., Tretyakov E. V., Ovcharenko V. I., Sagdeev R. Z. W-Band Time-Resolved Electron Paramagnetic Resonance Study of Light-Induced Spin Dynamics in Copper–Nitroxide-Based Switchable Molecular Magnets // Journal of the American Chemical Society. – 2012. – T. 134, № 39. – C. 16319-16326.

285. Chupakhin O. N., Tretyakov E. V., Utepova I. A., Varaksin M. V., Romanenko G. V., Bogomyakov A. S., Veber S. L., Ovcharenko V. I. Ferro- and antiferromagnetic interactions in polymeric and molecular complexes of Cu(hfac)2 with 1-oxoazin-2-yl-substituted nitronyl nitroxides // Polyhedron. – 2011. – T. 30,  $N_{\rm P}$  4. – C. 647-653.

286. Fokin S. V., Tolstikov S. E., Tretyakov E. V., Romanenko G. V., Bogomyakov A. S., Veber S. L., Sagdeev R. Z., Ovcharenko V. I. Molecular magnets based on chain polymer complexes of copper(II) bis(hexafluoroacetylacetonate) with isoxazolyl-substituted nitronyl nitroxides // Russian Chemical Bulletin. – 2011. – T. 60, № 12. – C. 2470-2484.

287. Tretyakov E. V., Tolstikov S. E., Suvorova A. O., Polushkin A. V., Romanenko G. V., Bogomyakov A. S., Veber S. L., Fedin M. V., Stass D. V., Reijerse E., Lubitz W., Zueva E. M., Ovcharenko V. I. Crucial Role of Paramagnetic Ligands for Magnetostructural Anomalies in "Breathing Crystals" // Inorganic Chemistry. – 2012. – T. 51, № 17. – C. 9385-9394.

288. Tretyakov E. V., Romanenko G. V., Veber S. L., Fedin M. V., Polushkin A. V., Tkacheva A. O., Ovcharenko V. I. Cu(hfac)2 Complexes with Nitronyl Ketones Structurally Mimicking Nitronyl Nitroxides in Breathing Crystals // Australian Journal of Chemistry. – 2015. – T. 68, № 6. – C. 970-980.

289. Artiukhova N., Romanenko G., Letyagin G., Bogomyakov A., Veber S., Minakova O., Petrova M., Morozov V., Ovcharenko V. Spin Transition in the Cu(hfac)2 Complex with (4-Ethylpyridin-3-yl)-Substituted Nitronyl Nitroxide Caused by the "Asymmetric" Structural Rearrangement of Exchange Clusters in the Heterospin Molecule // Crystals. – 2019. – T. 9, No 6. – C. 285.

290. Maryunina K., Yamaguchi K., Nishihara S., Inoue K., Letyagin G., Romanenko G., Barskaya I., Veber S., Fedin M., Bogomyakov A., Petrova M., Morozov V., Ovcharenko V. Intermolecular Spin-Crossover-like Phenomenon Sensitive to Applied External Pressure in Heterospin Crystals // Crystal Growth and Design. – 2020. – T. 20, № 4. – C. 2796-2802.

291. Tolstikov S., Golomolzina I., Fokin S. V., Bogomyakov A., Morozov V., Tumanov S., Minakova O., Veber S., Fedin M. V., Gromilov S. A., Romanenko G. V., Ovcharenko V. Spin Transition Resulting from the Generation of a New Polymorph in the Metastable Phase // Crystal Growth and Design. -2021. - T. 21, No 1. - C. 260-269.

292. Takahashi S., Allen D. G., Seifter J., Ramian G., Sherwin M. S., Brunel L.-C., van Tol J. Pulsed EPR spectrometer with injection-locked UCSB free-electron laser // Infrared Physics & Technology. – 2008. – T. 51, № 5. – C. 426-428.

293. Tremblay B. t., Manceron L. Far-infrared spectrum and structure of copper monocarbonyl isolated in solid argon // Chemical physics. – 1999. – T. 242, № 2. – C. 235-240.

294. Zewail A. H. Femtochemistry: Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond // The Journal of Physical Chemistry A. – 2000. – T. 104, № 24. – C. 5660-5694.

295. Rhinehart J. M., Challa J. R., McCamant D. W. Multimode Charge-Transfer Dynamics of 4-(Dimethylamino)benzonitrile Probed with Ultraviolet Femtosecond Stimulated Raman Spectroscopy // The Journal of Physical Chemistry B. – 2012. – T. 116, № 35. – C. 10522-10534.

296. Jarota A., Tondusson M., Galle G., Freysz E., Abramczyk H. Ultrafast Dynamics of Metal Complexes of Tetrasulphonated Phthalocyanines // The Journal of Physical Chemistry A. – 2012. – T. 116, № 16. – C. 4000-4009.

297. van der Veen R. M., Cannizzo A., van Mourik F., Vlček A., Chergui M. Vibrational Relaxation and Intersystem Crossing of Binuclear Metal Complexes in Solution // Journal of the American Chemical Society. – 2011. – T. 133, № 2. – C. 305-315.

298. Avendano C., Hilfiger M. G., Prosvirin A., Sanders C., Stepien D., Dunbar K. R. Temperature and Light Induced Bistability in a Co3[Os(CN)6]2 6H2O Prussian Blue Analog // Journal of the American Chemical Society. – 2010. – T. 132, № 38. – C. 13123-13125.

299. Craig G. A., Sánchez Costa J., Roubeau O., Teat S. J., Aromí G. Coupled Crystallographic Order–Disorder and Spin State in a Bistable Molecule: Multiple Transition Dynamics // Chemistry – A European Journal. – 2011. – T. 17, № 11. – C. 3120-3127.

300. Barskaya I. Y., Tretyakov E. V., Sagdeev R. Z., Ovcharenko V. I., Bagryanskaya E. G., Maryunina K. Y., Takui T., Sato K., Fedin M. V. Photoswitching of a Thermally Unswitchable Molecular Magnet Cu(hfac)2Li-Pr Evidenced by Steady-State and Time-Resolved Electron Paramagnetic Resonance // Journal of the American Chemical Society. – 2014. – T. 136, № 28. – C. 10132-10138.

301. Barskaya I. Y., Veber S. L., Fokin S. V., Tretyakov E. V., Bagryanskaya E. G., Ovcharenko V. I., Fedin M. V. Structural specifics of light-induced metastable states in copper(II)-nitroxide molecular magnets // Dalton Transactions. – 2015. – T. 44, № 48. – C. 20883-20888.

302. MacLean E. J., McGrath C. M., O'Connor C. J., Sangregorio C., Seddon J. M. W., Sinn E., Sowrey F. E., Teat S. J., Terry A. E., Vaughan G. B. M., Young N. A. Structural Study of the Thermal and Photochemical Spin States in the Spin Crossover Complex [Fe(phen)2(NCSe)2] // Chemistry – A European Journal. – 2003. – T. 9, № 21. – C. 5314-5322.

303. Money V. A., Radosavljevic Evans I., Halcrow M. A., Goeta A. E., Howard J. A. K. Light induced excited high spin-state trapping in [FeL2](BF4)2 (L = 2,6-di(pyrazol-1-yl)pyridine) // Chemical Communications. – 2003. –  $N_{2}$  1. – C. 158-159.

304. Thompson A. L., Goeta A. E., Real J. A., Galet A., Carmen Muñoz M. Thermal and light induced polymorphism in iron(ii) spin crossover compounds // Chemical Communications. – 2004. – № 12. – C. 1390-1391.

305. Marchivie M., Guionneau P., Howard J. A. K., Chastanet G., Létard J.-F., Goeta A. E., Chasseau D. Structural Characterization of a Photoinduced Molecular Switch // Journal of the American Chemical Society. – 2002. – T. 124, № 2. – C. 194-195.

306. Kusz J., Spiering H., Gutlich P. X-ray structure study of the light-induced metastable states of the spin-crossover compound [Fe(mtz)6](BF4)2 // Journal of Applied Crystallography. -2001. - T. 34,  $N_{\odot} 3. - C. 229-238$ .

307. Chen L. X., Wang Z., Burdett J. K., Montano P. A., Norris J. R. X-ray Absorption Studies on Electronic Spin State Transitions of Fe(II) Complexes in Different Media // The Journal of Physical Chemistry. – 1995. – T. 99, № 20. – C. 7958-7964.

308. Lee J.-J., Sheu H.-s., Lee C.-R., Chen J.-M., Lee J.-F., Wang C.-C., Huang C.-H., Wang Y. X-ray Absorption Spectroscopic Studies on Light-Induced Excited Spin State Trapping of an Fe(II) Complex // Journal of the American Chemical Society. – 2000. – T. 122, № 24. – C. 5742-5747.

309. Craig G. A., Murrie M. 3d single-ion magnets // Chemical Society Reviews. – 2015. – T. 44, № 8. – C. 2135-2147.

310. Vaidya S., Tewary S., Singh S. K., Langley S. K., Murray K. S., Lan Y., Wernsdorfer W., Rajaraman G., Shanmugam M. What Controls the Sign and Magnitude of Magnetic Anisotropy in Tetrahedral Cobalt(II) Single-Ion Magnets? // Inorganic Chemistry. – 2016. – T. 55, № 19. – C. 9564-9578.

311. Suturina E. A., Nehrkorn J., Zadrozny J. M., Liu J., Atanasov M., Weyhermuller T., Maganas D., Hill S., Schnegg A., Bill E., Long J. R., Neese F. Magneto-Structural Correlations in Pseudotetrahedral Forms of the Co(SPh)(4) (2-) Complex Probed by Magnetometry, MCD Spectroscopy, Advanced EPR Techniques, and ab Initio Electronic Structure Calculations // Inorganic Chemistry. – 2017. – T. 56, N $\stackrel{1}{\sim}$  5. – C. 3102-3118.

312. Ziegenbalg S., Hornig D., Görls H., Plass W. Cobalt(II)-Based Single-Ion Magnets with Distorted Pseudotetrahedral [N2O2] Coordination: Experimental and Theoretical Investigations // Inorganic Chemistry. – 2016. – T. 55, № 8. – C. 4047-4058.

313. Meier S. C., Holz A., Kulenkampff J., Schmidt A., Kratzert D., Himmel D., Schmitz D., Scheidt E.-W., Scherer W., Bülow C., Timm M., Lindblad R., Akin S. T., Zamudio-Bayer V., von Issendorff B., Duncan M. A., Lau J. T., Krossing I. Access to the Bis-benzene Cobalt(I) Sandwich Cation and its Derivatives: Synthons for a "Naked" Cobalt(I) Source? // Angewandte Chemie International Edition. – 2018. - T. 57, No 30. – C. 9310-9314.

314. Zhao P., Brown Z., Fettinger J. C., Grandjean F., Long G. J., Power P. P. Synthesis and Structural Characterization of a Dimeric Cobalt(I) Homoleptic Alkyl and an Iron(II) Alkyl Halide Complex // Organometallics. – 2014. – T. 33, № 8. – C. 1917-1920.

315. Lin C.-Y., Fettinger J. C., Grandjean F., Long G. J., Power P. P. Synthesis, Structure, and Magnetic and Electrochemical Properties of Quasi-Linear and Linear Iron(I), Cobalt(I), and Nickel(I) Amido Complexes // Inorganic Chemistry. – 2014. – T. 53, № 17. – C. 9400-9406.

316. Al-Afyouni M. H., Suturina E., Pathak S., Atanasov M., Bill E., DeRosha D. E., Brennessel W. W., Neese F., Holland P. L. Spin Isomers and Ligand Isomerization in a Three-Coordinate Cobalt(I) Carbonyl Complex // Journal of the American Chemical Society. – 2015. – T. 137, № 33. – C. 10689-10699.

317. O'Hare D., Rai-Chaudhuri A., Murphy V. Synthesis and magnetic properties of 1:1 salts containing the bis( $\eta$ 6-hexamethylbenzene)cobalt cation // Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. – 1993. – No 20. – C. 3071-3074.
318. Rose M. J., Bellone D. E., Di Bilio A. J., Gray H. B. Spectroscopic and magnetic properties of an iodo CoI tripodal phosphine complex // Dalton Transactions. – 2012. – T. 41, № 38. – C. 11788-11797.

319. Krzystek J., Ozarowski A., Zvyagin S. A., Telser J. High Spin Co(I): High-Frequency and -Field EPR Spectroscopy of CoX(PPh3)3 (X = Cl, Br) // Inorganic Chemistry. – 2012. – T. 51, № 9. – C. 4954-4964.

320. England J., Bill E., Weyhermüller T., Neese F., Atanasov M., Wieghardt K. Molecular and Electronic Structures of Homoleptic Six-Coordinate Cobalt(I) Complexes of 2,2':6',2''-Terpyridine, 2,2'-Bipyridine, and 1,10-Phenanthroline. An Experimental and Computational Study // Inorganic Chemistry. -2015. - T. 54, No 24. - C. 12002-12018.

321. Clathrochelates: synthesis, structure and properties. / Voloshin Y. Z., Kostromina N. A. e., Krämer R.: Elsevier, 2002.

322. Voloshin Y. Z., Varzatskii O. A., Vorontsov I. I., Antipin M. Y. Tuning a Metal's Oxidation
State: The Potential of Clathrochelate Systems // Angewandte Chemie International Edition. – 2005. –
T. 44, № 22. – C. 3400-3402.

323. Nehrkorn J., Veber S. L., Zhukas L. A., Novikov V. V., Nelyubina Y. V., Voloshin Y. Z., Holldack K., Stoll S., Schnegg A. Determination of Large Zero-Field Splitting in High-Spin Co(I) Clathrochelates // Inorganic Chemistry. – 2018. – T. 57, № 24. – C. 15330-15340.

324. Krzystek J., Telser J. Measuring giant anisotropy in paramagnetic transition metal complexes with relevance to single-ion magnetism // Dalton Transactions. – 2016. – T. 45, № 42. – C. 16751-16763.

325. Pinkowicz D., Southerland H. I., Avendaño C., Prosvirin A., Sanders C., Wernsdorfer W., Pedersen K. S., Dreiser J., Clérac R., Nehrkorn J., Simeoni G. G., Schnegg A., Holldack K., Dunbar K. R. Cyanide Single-Molecule Magnets Exhibiting Solvent Dependent Reversible "On" and "Off" Exchange Bias Behavior // Journal of the American Chemical Society. – 2015. – T. 137, № 45. – C. 14406-14422.

326. Moseley D. H., Stavretis S. E., Thirunavukkuarasu K., Ozerov M., Cheng Y., Daemen L. L., Ludwig J., Lu Z., Smirnov D., Brown C. M., Pandey A., Ramirez-Cuesta A. J., Lamb A. C., Atanasov M., Bill E., Neese F., Xue Z.-L. Spin–phonon couplings in transition metal complexes with slow magnetic relaxation // Nature Communications. – 2018. – T. 9, No 1. – C. 2572.

327. Novitchi G., Jiang S., Shova S., Rida F., Hlavička I., Orlita M., Wernsdorfer W., Hamze R., Martins C., Suaud N., Guihéry N., Barra A.-L., Train C. From Positive to Negative Zero-Field Splitting in a Series of Strongly Magnetically Anisotropic Mononuclear Metal Complexes // Inorganic Chemistry. – 2017. – T. 56, № 24. – C. 14809-14822.

328. Rasheed W., Draksharapu A., Banerjee S., Young Jr. V. G., Fan R., Guo Y., Ozerov M., Nehrkorn J., Krzystek J., Telser J., Que Jr. L. Crystallographic Evidence for a Sterically Induced Ferryl Tilt in a Non-Heme Oxoiron(IV) Complex that Makes it a Better Oxidant // Angewandte Chemie International Edition. – 2018. – T. 57, № 30. – C. 9387-9391.

329. Bucinsky L., Breza M., Lee W.-T., Hickey A. K., Dickie D. A., Nieto I., DeGayner J. A., Harris T. D., Meyer K., Krzystek J., Ozarowski A., Nehrkorn J., Schnegg A., Holldack K., Herber R. H., Telser J., Smith J. M. Spectroscopic and Computational Studies of Spin States of Iron(IV) Nitrido and Imido Complexes // Inorganic Chemistry. – 2017. – T. 56, № 8. – C. 4751-4768.

330. Marx R., Moro F., Dörfel M., Ungur L., Waters M., Jiang S. D., Orlita M., Taylor J., Frey W., Chibotaru L. F., van Slageren J. Spectroscopic determination of crystal field splittings in lanthanide double deckers // Chemical Science. – 2014. – T. 5, № 8. – C. 3287-3293.

331. Nehrkorn J., Telser J., Holldack K., Stoll S., Schnegg A. Simulating Frequency-Domain Electron Paramagnetic Resonance: Bridging the Gap between Experiment and Magnetic Parameters for High-Spin Transition-Metal Ion Complexes // Journal of Physical Chemistry B. – 2015. – T. 119, № 43. – C. 13816-13824.

332. Dreiser J., Pedersen K. S., Schnegg A., Holldack K., Nehrkorn J., Sigrist M., Tregenna-Piggott P., Mutka H., Weihe H., Mironov V. S., Bendix J., Waldmann O. Three-Axis Anisotropic Exchange Coupling in the Single-Molecule Magnets NEt4[MnIII2(5-Brsalen)2(MeOH)2MIII(CN)6] (M=Ru, Os) // Chemistry – A European Journal. – 2013. – T. 19, № 11. – C. 3693-3701.

333. Dreiser J., Schnegg A., Holldack K., Pedersen K. S., Schau-Magnussen M., Nehrkorn J., Tregenna-Piggott P., Mutka H., Weihe H., Bendix J., Waldmann O. Frequency-Domain Fourier-Transform Terahertz Spectroscopy of the Single-Molecule Magnet (NEt4)[Mn2(5-Brsalen)2(MeOH)2Cr(CN)6] // Chemistry – A European Journal. – 2011. – T. 17, № 27. – C. 7492-7498.

334. Pedersen K. S., Dreiser J., Nehrkorn J., Gysler M., Schau-Magnussen M., Schnegg A., Holldack K., Bittl R., Piligkos S., Weihe H., Tregenna-Piggott P., Waldmann O., Bendix J. A linear single-molecule magnet based on [RuIII(CN)6]3- // Chemical Communications. – 2011. – T. 47, № 24. – C. 6918-6920.

335. Voloshin Y. Z., Varzatskii O. A., Novikov V. V., Strizhakova N. G., Vorontsov I. I., Vologzhanina A. V., Lyssenko K. A., Romanenko G. V., Fedin M. V., Ovcharenko V. I., Bubnov Y. N. Tris-Dioximate Cobalt(I,II,III) Clathrochelates: Stabilization of Different Oxidation and Spin States of an Encapsulated Metal Ion by Ribbed Functionalization // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2010. – T. 2010, № 34. – C. 5401-5415.

336. Abo-Bakr M., Feikes J., Holldack K., Kuske P., Peatman W. B., Schade U., Wüstefeld G., Hübers
H. W. Brilliant, Coherent Far-Infrared (THz) Synchrotron Radiation // Physical Review Letters. –
2003. – T. 90, № 9. – C. 094801.

337. Chilton N. F., Anderson R. P., Turner L. D., Soncini A., Murray K. S. PHI: A powerful new program for the analysis of anisotropic monomeric and exchange-coupled polynuclear d- and f-block complexes // Journal of Computational Chemistry. – 2013. – T. 34, № 13. – C. 1164-1175.

338. Retegan M., Cox N., Pantazis D. A., Neese F. A First-Principles Approach to the Calculation of the on-Site Zero-Field Splitting in Polynuclear Transition Metal Complexes // Inorganic Chemistry. – 2014. – T. 53, № 21. – C. 11785-11793.

339. Atanasov M., Aravena D., Suturina E., Bill E., Maganas D., Neese F. First principles approach to the electronic structure, magnetic anisotropy and spin relaxation in mononuclear 3d-transition metal single molecule magnets // Coordination Chemistry Reviews. – 2015. – T. 289-290. – C. 177-214.

340. Nehrkorn J., Schnegg A., Holldack K., Stoll S. General Magnetic Transition Dipole Moments for Electron Paramagnetic Resonance // Physical Review Letters. – 2015. – T. 114, № 1. – C. 010801.

341. Stoll S., Schweiger A. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR // Journal of Magnetic Resonance. – 2006. – T. 178, № 1. – C. 42-55.

342. Atomic energy levels in crystals. / Prather J. L.: US Department of Commerce, National Bureau of Standards, 1961.

343. Zheng W.-C., Wu S.-Y. Theoretical studies of the temperature dependence of zero-field splitting of Cr3+ centers in ruby // Physical Review B. – 1996. – T. 54, № 2. – C. 1117-1122.

344. Shrivastava K. N. Lattice dynamic effects in electron paramagnetic resonance // Physics Reports. – 1975. – T. 20, № 3. – C. 137-227.

345. Owens F. J. 6 - EPR of Transition Ions as a Probe of Structural Changes // Magnetic Resonance of Phase Transitions / Owens F. J. и др. Academic Press, 1979. – С. 291-330.

346. Novikov V. V., Ananyev I. V., Pavlov A. A., Fedin M. V., Lyssenko K. A., Voloshin Y. Z. Spin-Crossover Anticooperativity Induced by Weak Intermolecular Interactions // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2014. – T. 5, № 3. – C. 496-500.

347. Atanasov M., Zadrozny J. M., Long J. R., Neese F. A theoretical analysis of chemical bonding, vibronic coupling, and magnetic anisotropy in linear iron(ii) complexes with single-molecule magnet behavior // Chemical Science. -2013. - T. 4,  $N_{\rm P} 1. - C. 139-156$ .

348. Ruamps R., Maurice R., Batchelor L., Boggio-Pasqua M., Guillot R., Barra A. L., Liu J., Bendeif E.-E., Pillet S., Hill S., Mallah T., Guihéry N. Giant Ising-Type Magnetic Anisotropy in Trigonal Bipyramidal Ni(II) Complexes: Experiment and Theory // Journal of the American Chemical Society. – 2013. – T. 135, № 8. – C. 3017-3026.

349. Dobe C., Andres H.-P., Tregenna-Piggott P. L. W., Mossin S., Weihe H., Janssen S. Variable temperature inelastic neutron scattering study of chromium(II) Tutton salt: manifestation of the  $5E \otimes e$  Jahn–Teller effect // Chemical Physics Letters. – 2002. – T. 362, No 5. – C. 387-396.

350. Tregenna-Piggott P. L. W., Weihe H., Barra A.-L. High-Field, Multifrequency EPR Study of the [Mn(OH2)6]3+ Cation: Influence of  $\pi$ -Bonding on the Ground State Zero-Field-Splitting Parameters // Inorganic Chemistry. – 2003. – T. 42, No 25. – C. 8504-8508.

351. Psaroudaki C., Zvyagin S. A., Krzystek J., Paduan-Filho A., Zotos X., Papanicolaou N. Magnetic excitations in the spin-1 anisotropic antiferromagnet NiCl2–4SC(NH2)2 // Physical Review B. – 2012.
– T. 85, № 1. – C. 014412.

352. Molecular Nanomagnets. / Gatteschi D., Sessoli R., Villain J.: OUP Oxford, 2006.

353. Milios C. J., Inglis R., Vinslava A., Bagai R., Wernsdorfer W., Parsons S., Perlepes S. P., Christou G., Brechin E. K. Toward a Magnetostructural Correlation for a Family of Mn6 SMMs // Journal of the American Chemical Society. – 2007. – T. 129, № 41. – C. 12505-12511.

354. Rinehart J. D., Long J. R. Exploiting single-ion anisotropy in the design of f-element single-molecule magnets // Chemical Science. – 2011. – T. 2, № 11. – C. 2078-2085.

355. Randall McClain K., Gould C. A., Chakarawet K., Teat S. J., Groshens T. J., Long J. R., Harvey B. G. High-temperature magnetic blocking and magneto-structural correlations in a series of dysprosium(iii) metallocenium single-molecule magnets // Chemical Science. – 2018. – T. 9, № 45. – C. 8492-8503.

356. Yao X. N., Du J. Z., Zhang Y. Q., Leng X. B., Yang M. W., Jiang S. D., Wang Z. X., Ouyang Z. W., Deng L., Wang B. W., Gao S. Two-Coordinate Co(II) Imido Complexes as Outstanding Single Molecule Magnets // Journal of the American Chemical Society. – 2017. – T. 139, № 1. – C. 373-380.
357. Gatteschi D., Cornia A., Mannini M., Sessoli R. Organizing and Addressing Magnetic Molecules

// Inorganic Chemistry. – 2009. – T. 48, № 8. – C. 3408-3419.

358. Allouche F., Lapadula G., Siddiqi G., Lukens W. W., Maury O., Le Guennic B., Pointillart F., Dreiser J., Mougel V., Cador O., Coperet C. Magnetic Memory from Site Isolated Dy(III) on Silica Materials // Acs Central Science. – 2017. – T. 3, № 3. – C. 244-249.

359. Chen C. H., Krylov D. S., Avdoshenko S. M., Liu F., Spree L., Westerstrom R., Bulbucan C., Studniarek M., Dreiser J., Wolter A. U. B., Buchner B., Popov A. A. Magnetic hysteresis in self-assembled monolayers of Dy-fullerene single molecule magnets on gold // Nanoscale. – 2018. – T. 10, № 24. – C. 11287-11292.

360. Liu J., Chen Y.-C., Liu J.-L., Vieru V., Ungur L., Jia J.-H., Chibotaru L. F., Lan Y., Wernsdorfer W., Gao S., Chen X.-M., Tong M.-L. A Stable Pentagonal Bipyramidal Dy(III) Single-Ion Magnet with a Record Magnetization Reversal Barrier over 1000 K // Journal of the American Chemical Society. – 2016. – T. 138, № 16. – C. 5441-5450.

361. Habib F., Lin P. H., Long J., Korobkov I., Wernsdorfer W., Murugesu M. The use of magnetic dilution to elucidate the slow magnetic relaxation effects of a Dy2 single-molecule magnet // J Am Chem Soc. – 2011. – T. 133, № 23. – C. 8830-8833.

362. Habib F., Korobkov I., Murugesu M. Exposing the intermolecular nature of the second relaxation pathway in a mononuclear cobalt(ii) single-molecule magnet with positive anisotropy // Dalton Transactions. -2015. - T. 44, No 14. - C. 6368-6373.

363. Zadrozny J. M., Long J. R. Slow magnetic relaxation at zero field in the tetrahedral complex [Co(SPh)4]2 // J Am Chem Soc. – 2011. – T. 133, № 51. – C. 20732-20734.

364. Huang W., Liu T., Wu D., Cheng J., Ouyang Z. W., Duan C. Field-induced slow relaxation of magnetization in a tetrahedral Co(ii) complex with easy plane anisotropy // Dalton Transactions. – 2013. – T. 42, № 43. – C. 15326-15331.

365. Hu Z. B., Feng X., Li J., Zhang Y. Q., Yin L., Wang Z. X., Ouyang Z. W., Kurmoo M., Song Y. Optimal diamagnetic dilution concentration for suppressing the dipole-dipole interaction in single-ion magnets // Dalton Transactions. – 2020. – T. 49, № 7. – C. 2159-2167.

366. Ceglarska M., Stefanczyk O., Ohkoshi S. I., Majcher-Fitas A. M. Influence of magnetic dilution on relaxation processes in a solid solution comprising tetrahedral Co/Zn-II complexes // Dalton Transactions. – 2020. – T. 49, № 20. – C. 6807-6815.

367. Meihaus K. R., Rinehart J. D., Long J. R. Dilution-induced slow magnetic relaxation and anomalous hysteresis in trigonal prismatic dysprosium(III) and uranium(III) complexes // Inorg Chem. – 2011. – T. 50, № 17. – C. 8484-8489.

368. Titos-Padilla S., Ruiz J., Herrera J. M., Brechin E. K., Wersndorfer W., Lloret F., Colacio E. Dilution-triggered SMM behavior under zero field in a luminescent Zn2Dy2 tetranuclear complex incorporating carbonato-bridging ligands derived from atmospheric CO2 fixation // Inorg Chem. – 2013. – T. 52, № 16. – C. 9620-9626.

369. Li J., Han Y., Cao F., Wei R. M., Zhang Y. Q., Song Y. Two field-induced slow magnetic relaxation processes in a mononuclear Co(ii) complex with a distorted octahedral geometry // Dalton Trans. – 2016. – T. 45, № 22. – C. 9279-9284.

370. Ruamps R., Batchelor L. J., Guillot R., Zakhia G., Barra A.-L., Wernsdorfer W., Guihéry N., Mallah T. Ising-type magnetic anisotropy and single molecule magnet behaviour in mononuclear trigonal bipyramidal Co(ii) complexes // Chemical Science. – 2014. – T. 5, № 9. – C. 3418-3424.

371. Gómez-Coca S., Urtizberea A., Cremades E., Alonso P. J., Camón A., Ruiz E., Luis F. Origin of slow magnetic relaxation in Kramers ions with non-uniaxial anisotropy // Nat Commun. – 2014. – T. 5. – C. 4300.

372. Docherty R., Tuna F., Kilner C. A., McInnes E. J. L., Halcrow M. A. Suppression of the Jahn-Teller distortion in a six-coordinate copper(II) complex by doping it into a host lattice // Chemical Communications. – 2012. – T. 48, № 34. – C. 4055-4057.

373. Daubric H., Berger R., Kliava J., Chastanet G., Nguyen O., Létard J. F. Light-induced excited spin-state trapping of Fe2+ observed by electron paramagnetic resonance of Mn2+ // Physical Review B. – 2002. – T. 66, № 5. – C. 054423.

374. Tumanov S. V., Veber S. L., Greatorex S., Halcrow M. A., Fedin M. V. Interplay between Dopant Species and a Spin-Crossover Host Lattice during Light-Induced Excited-Spin-State Trapping Probed by Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy // Inorganic Chemistry. – 2018. – T. 57, № 15. – C. 8709-8713.

375. Bokach N. A., Kukushkin V. Y., Haukka M., Mikhailova T. B., Sidorov A. A., Eremenko I. L. Co(II)-mediated and microwave assisted coupling between 2,6-diaminopyridine and nitriles. A new synthetic route to N-(6-aminopyridin-2-yl)carboximidamides // Russian Chemical Bulletin. – 2006. – T. 55, No 1. – C. 36-43.

376. Nehrkorn J., Martins B. M., Holldack K., Stoll S., Dobbek H., Bittl R., Schnegg A. Zero-field splittings in metHb and metMb with aquo and fluoro ligands: a FD-FTTHz-EPR study // Molecular Physics. – 2013. – T. 111, № 18-19. – C. 2696-2707.

377. Nehrkorn J., Valuev I. A., Kiskin M. A., Bogomyakov A. S., Suturina E. A., Sheveleva A. M., Ovcharenko V. I., Holldack K., Herrmann C., Fedin M. V., Schnegg A., Veber S. L. Easy-plane to easy-axis anisotropy switching in a Co(ii) single-ion magnet triggered by the diamagnetic lattice // Journal of Materials Chemistry C. – 2021. – T. 9, No 30. – C. 9446-9452.

378. Alvarez S., Avnir D., Llunell M., Pinsky M. Continuous symmetry maps and shape classification. The case of six-coordinated metal compounds // New Journal of Chemistry. – 2002. – T. 26, № 8. – C. 996-1009.

379. Transition Ion Electron Paramagnetic Resonance. / Pilbrow J. R.: Clarendon Press, 1990.