

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Новосибирск - 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук (МТЦ СО РАН)

**Научный
консультант**

Матвей Владимирович Федин
доктор физико-математических наук, профессор РАН,
главный научный сотрудник лаборатории ЭПР спектроскопии

**Официальные
оппоненты**

Леонид Викторович Кулик
доктор физико-математических наук, профессор РАН,
ФГБУН Институт химической кинетики и горения
им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской
академии наук (г. Новосибирск), ведущий научный сотрудник
лаборатории химии и физики свободных радикалов

Марат Ревгерович Гафуров
доктор физико-математических наук,
ФГАОУ ВО Казанский (Приволжский) федеральный
университет (г. Казань), и.о. директора Института физики
КФУ

Владимир Кузьмич Черкасов
доктор химических наук, член-корреспондент РАН,
ФГБУН Институт металлоорганической химии
им. Г.А. Разуваева Российской академии наук (г. Нижний
Новгород), заведующий лабораторией металлокомплексов с
редокс-активными лигандами

**Ведущая
организация**

ФГБУН Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, г. Москва

Защита состоится “__” _____ 2022 г. в 10.00 часов на заседании диссертационного совета 24.1.086.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) по адресу: просп. Академика Лаврентьева, 3, г. Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН и на сайте организации по адресу: <http://www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet/>

Автореферат разослан “__” сентября 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук, доцент



А.С. Потапов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 парамагнитного резонанса (ЭПР) является ключевым спектроскопическим

методом исследования электронной спиновой системы парамагнитных объектов. Характеризуя систему спиновых уровней молекулярных магнетиков, метод ЭПР зачастую позволяет объяснить суть наблюдаемых магнитных явлений и определить дальнейшие этапы проблемно-ориентированных 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, валентная таутомерия, мономолекулярный магнетизм и др.), используемыми парамагнитными системами (органические радикалы, комплексы переходных металлов, лантанидов, смешанные системы и др.), характером взаимодействия с магнитным полем (ферромагнетики, ферримангнетики, 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 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, что позволяет детально исследовать механизмы магнитной релаксации, выявлять магнитоструктурные корреляции, разрабатывать 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 обменно-связанного 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 Хииси Ивамуре, 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.

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.
2. 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.
3. 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.
5. Исследование структурных особенностей фотоиндуцированной метастабильной фазы комплексов меди(II) с нитроксильными радикалами, демонстрирующих магнитоструктурные переходы.
6. Изучение методами ЭПР- и ИК-спектроскопии магнитных явлений в широком ряду молекулярных и цепочно-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 легкоплоскостной 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 цепочно-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 цепочно-полимерных комплексов; были получены магнитно-резонансные 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. Разработанные методы и подходы изучения парамагнитных соединений выводят на качественно новый уровень комплексность получаемой 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 магнито-структурных 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 ИК-спектроскопии. Исследования методом стационарного ЭПР в диапазоне частот 9 и 34 ГГц, а также исследования методом ИК-спектроскопии проводились в лаборатории ЭПР-

спектроскопии МТЦ СО РАН. Исследования методом стационарного ЭПР в диапазоне частот 94 ГГц проводились в лаборатории профессора Даниэлы Голдфарб, Институт Вейцмана, Реховот, Израиль. Исследования методом стационарного ЭПР в диапазоне частот 244 ГГц проводились в лаборатории профессора Вольфганга Любича, Институт бионеорганической химии им. Макса Планка, Мюльхайм, Германия. Эксперименты по изучению влияния ТГц-излучения на процессы релаксации метастабильных состояний в комплексе $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ 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:

1. Методология исследования влияния терагерцового излучения на спиновую динамику парамагнитных систем с ЭПР детектированием и установка для реализации данных исследований.
2. 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 и значимость основных выводов работы международным научным сообществом подтверждаются публикацией результатов исследований в ведущих рецензируемых 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, 2010), Ростове-на-Дону (VI International Conference “High-Spin Molecules and Molecular Magnets”, 2012), Санкт-Петербурге (The 14th International Conference on Molecular-Based Magnets, 2014), Ливингстоне (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.).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении отражена актуальность темы диссертационной работы, степень разработанности темы исследования, приведены цели и задачи работы, обозначена научная новизна, теоретическая и практическая значимость, описана методология и методы исследования, представлены положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой литературный обзор, включающий четыре раздела. В первом разделе раскрывается понятие молекулярного магнетизма, описывается фундаментальный интерес к данному научному направлению, а также потенциальные приложения. Во втором разделе описаны такие магнитные явления в комплексах 3d-металлов, как спиновый кроссовер, «неклассический» спиновый кроссовер и мономолекулярный магнетизм. В третьем разделе изложены такие методики изучения молекулярных магнетиков как магнитометрия, методы электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и инфракрасной спектроскопии. Четвертый раздел посвящен описанию ключевых результатов предшествующих исследований методом ЭПР цепочно-полимерных комплексов $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$, где hfac – гексафторацетилацетонат анион, а L^{R} – нитроксильный радикал, содержащий пиразольный заместитель в положении 2 имидазолинового цикла (рисунок 1), претерпевающих магнитоструктурные переходы.

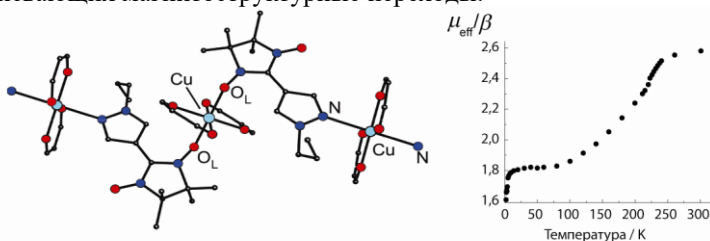


Рис. 1. Структура цепочно-полимерного комплекса $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$, где L^{Pr} – нитроксильный радикал с пропильным заместителем, и изменение эффективного магнитного момента соединения вследствие магнитоструктурного перехода.

Вторая глава посвящена развитию методов исследования парамагнитных комплексов 3d-металлов в микроволновом и терагерцовом диапазонах: описана работа по созданию высокочувствительного датчика ЭПР-спектроскопии диапазона 9 ГГц на базе диэлектрического материала германат висмута ($\text{Bi}_4(\text{GeO}_4)_3$, BGO), а также работа по созданию станции ЭПР-спектроскопии диапазона 9 ГГц на Новосибирском лазере на свободных электронах (НЛСЭ).

Датчик ЭПР - СВЧ-резонатор - является важным компонентом ЭПР-спектрометра, в значительной степени определяющим итоговую

чувствительность всей установки. Диэлектрические СВЧ-резонаторы (обозначаемые далее как ДР) получили широкое распространение за счет высокой чувствительности и возможности эффективной работы как в стационарном, так и в импульсном режимах. Резонатор, произведенный фирмой Брукер – Bruker ER 4118X-MD-5W1 (MD-5) – является одним из наиболее

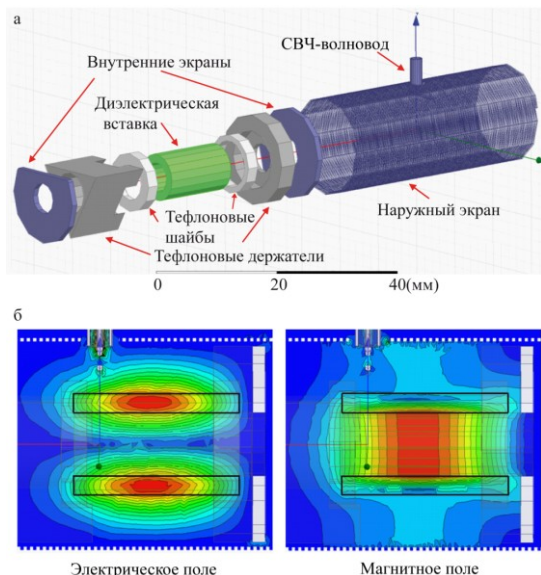


Рис. 2. (а) Трехмерный вид компьютерной модели резонаторной полости MD-5 (в разборе). (б) Визуализация электрической и магнитной компоненты СВЧ-поля в режиме TE011, рассчитанная для вставок BGO с внутренним диаметром 5 мм. Красный цвет соответствует максимальной амплитуде компоненты СВЧ-поля, синий – нулю. Моделирование проводилось в ANSYS HFSS™.

диэлектрических вставок из BGO были определены с помощью компьютерных расчетов с использованием пакета программ ANSYS HFSS™. На рисунке 2 показан трехмерный вид используемой компьютерной модели (в разборе) и визуализация требуемой моды колебаний TE011. В таблице 1 приведены полученные наружные диаметры (НД), внутренние диаметры (ВД) и высоты цилиндров (В). Для краткости в последующем обсуждении и подписях к рисункам будут использоваться округленные значения ВД для каждой вставки BGO, например, вставка с ВД=1.94 мм будет называться как BGO_2мм. На рисунке 3 приведены температурная зависимость резонансной частоты исследованных вставок, характерные кривые «звона» резонатора с

распространенных и широко используемых в области ЭПР-спектроскопии. В рамках выполненной работы был предложен и реализован способ улучшения параметров резонатора MD-5 путем замены его сапфировой диэлектрической вставки на вставку из BGO. Получены характеристики нового резонатора как в стационарном, так и в импульсном режиме, выполнено сравнение данных параметров с параметрами стандартного ДР MD-5.

Оптимальные размеры

соответствующей вставкой и итоговая температурная зависимость добротности.

Таблица 1. Полученные размеры диэлектрических вставок, изготовленных из BGO (ВД, НД, В), толщина стенки вставки BGO (δR), рассчитанная и экспериментально измеренная резонансная частота (f_{calc} и f_{exp}), чувствительность (отклик) резонансной частоты к основным изменениям размеров ($\Delta f/VD$, $\Delta f/ND$, $\Delta f/V$). Каждое значение частоты соответствует критически связанному резонатору. Знак для столбцов $\Delta f/VD$ и $\Delta f/ND$ представляет тенденцию (уменьшение или увеличение) сдвига частоты по отношению к изменениям соответствующего размера. Для $\Delta f/V$ абсолютное значение сдвига резонансной частоты находится в пределах 10 МГц для всех вставок.

ВД, мм	НД, мм	В, мм	δR , мм	$f_{calc.}$, ГГц	$f_{exp.}$, ГГц	$\Delta f/VD$, МГц/100 мкм	$\Delta f/ND$, МГц/100 мкм	$ \Delta f/V $, 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

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. Наблюдаемая высокая чувствительность резонансной частоты вставок BGO обусловлена более выраженной температурной зависимостью диэлектрической проницаемости этого материала: $\epsilon_{BGO}(6\text{ К})=15.69$ меняется до значения $\epsilon_{BGO}(295\text{ К})=16.30$.

Значение добротности (Q) каждой вставки и результирующая температурная зависимость добротности измерялись методом записи и моделирования кривой “звона” резонатора. 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). 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 при комнатной температуре на порядок выше по сравнению с сапфиром ($2.5 \cdot 10^{-5}$ против $3 \cdot 10^{-6}$). Поэтому предполагается, что “скачок” кривой Q(T) при T<80 К в случае BGO_2мм определяется сильным уменьшением диэлектрических потерь в BGO.

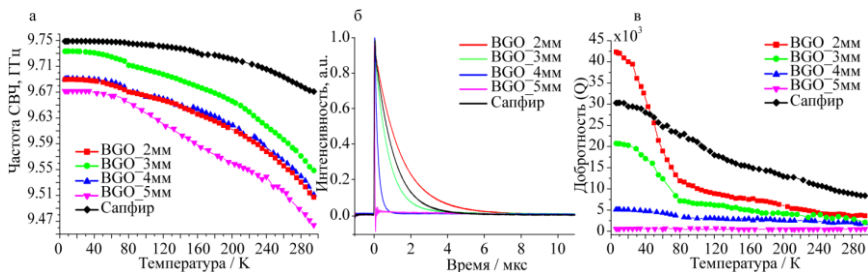


Рис. 3. (а) Температурная зависимость резонансной частоты. (б) Кривые затухания «звона» резонаторов для всех исследованных вставок BGO и сапфира, измеренные при 6 К. (в) Температурная зависимость значения добротности, измеренная методом анализа «звона» для всех исследованных вставок BGO и сапфира.

Сравнение сигналов базовой линии исследуемых диэлектрических вставок проводилось в режиме стационарного ЭПР. Сапфир имеет довольно интенсивный фоновый сигнал, обусловленный примесями в его структуре. Данные сигналы растут при понижении температуры и затрудняют анализ регистрируемых полезных сигналов со слабой интенсивностью, особенно в области половинного магнитного поля. В свою очередь, материал BGO имеет высокую чистоту, обуславливающую гораздо более чистую базовую линию.

Сигналы базовой линии всех диэлектрических вставок BGO очень схожи. Наиболее интенсивные сигналы BGO были получены с использованием BGO_2мм (из-за самого высокого значения добротности Q среди других вставок BGO). На рисунке 4 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.

Исследования BGO вставок в стационарных экспериментах ЭПР позволили продемонстрировать, что вставки BGO 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) BGO вставок. В случае пересвязанного резонатора, соответствующего импульсным экспериментам ЭПР, было получено увеличение напряженности поля B_1 на исследуемом образце при той же мощности

СВЧ практически в два раза для вставки BGO_2мм по сравнению со стандартной вставкой из сапфира.

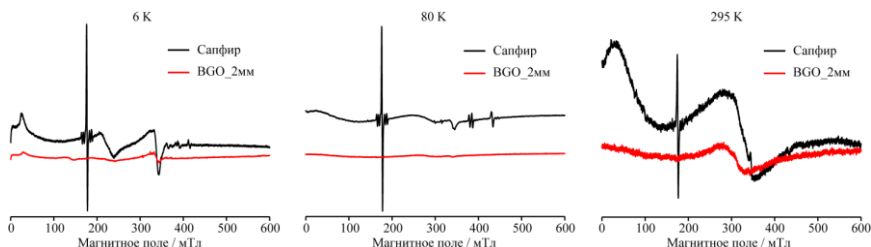


Рис. 4. Сигналы базовой линии вставок BGO_2мм и сапфира, измеренные при различных температурах в режиме стационарного ЭПР. Все спектры были записаны при ослаблении СВЧ-мощности 15 дБ и амплитуде модуляции 5 Гс. Ослабление СВЧ-мощности на уровне 0 дБ соответствует мощности 200 мВт. Базовая линия BGO_2мм смещена вниз для лучшего сравнения с линией сапфира.

Таким образом, в первой части второй главы было предложено и апробировано использование материала BGO в диэлектрических датчиках ЭПР-спектрометров. Показано, что использование BGO вместо штатного материала сапфир позволяет существенно улучшить качество базовой линии в стационарных экспериментах, а также поднять чувствительность датчика как в стационарном, так и в импульсном режимах работы.

Во второй части второй главы описана станция ЭПР-спектроскопии диапазона 9 ГГц на НЛСЭ, генерирующем терагерцовое излучение. Среди многообразия существующих в настоящий момент ТГц-источников лишь источники на свободных электронах способны сочетать в себе такие востребованные экспериментаторами свойства как перестраиваемость длины волны излучения и высокая мощность. Учитывая, что диапазон генерируемых частот, доступный НЛСЭ, начинается от $\sim 1,2$ ТГц и простирается до среднего ИК диапазона (~ 30 ТГц), была выбрана следующая концепция экспериментальной установки ЭПР на базе НЛСЭ: ЭПР-спектрометр X-диапазона (~ 9 ГГц) используется для наблюдения за прямым и косвенным влиянием высокоинтенсивного излучения НЛСЭ на исследуемую спиновую систему (такие эксперименты можно назвать “ТГц-накачка – ЭПР-детектирование”). Внешний вид созданной станции и обозначение основных ее элементов представлены на рисунке 5.

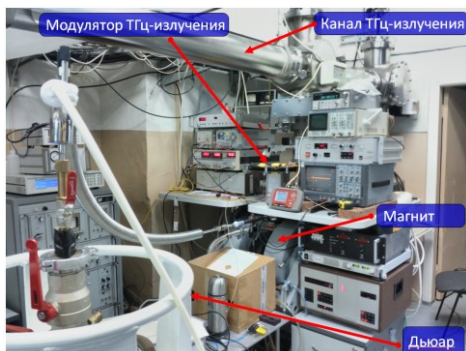


Рис. 5. Фотография станции ЭПР-спектроскопии на НЛСЭ. На рисунке подписан модулятор терагерцового излучения НЛСЭ на входе в мультимодальный ТГц-волновод ЭПР-резонатора, электромагнит, канал ТГц-излучения и дьюар с жидким гелием.

Мономолекулярные магниты (МММ) исследуются на станции ЭПР-спектроскопии НЛСЭ с целью разработки подхода манипулирования их намагниченностью. 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 6а:

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 расщепления в нулевом магнитном поле (РНП) с большим отрицательным значением его аксиального параметра 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, 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.

Другая задача станции ЭПР-спектроскопии X-диапазона на НЛСЭ также связана с молекулярным магнетизмом, но в данном случае касается парамагнитных соединений меди(II) со стабильными нитроксильными радикалами, проявляющих магнитоструктурную бистабильность. При гелиевых температурах данные комплексы могут находиться как в основном, так и в метастабильном магнитоструктурном состоянии

(рисунок 6б). С учетом величины барьера активации E_A ($E_A \sim 10-20$ К), процесс релаксации из метастабильного состояния в основное может быть индуцирован квантом сравнительно небольшой энергии (по сравнению с видимым светом) через возбуждение колебательных уровней (данный механизм изображен на рисунке 6б) либо через низкоэнергетические d-d переходы иона меди(II). В обоих случаях мощное и перестраиваемое по длине волны излучение ЛСЭ оптимально подходит для таких экспериментов.

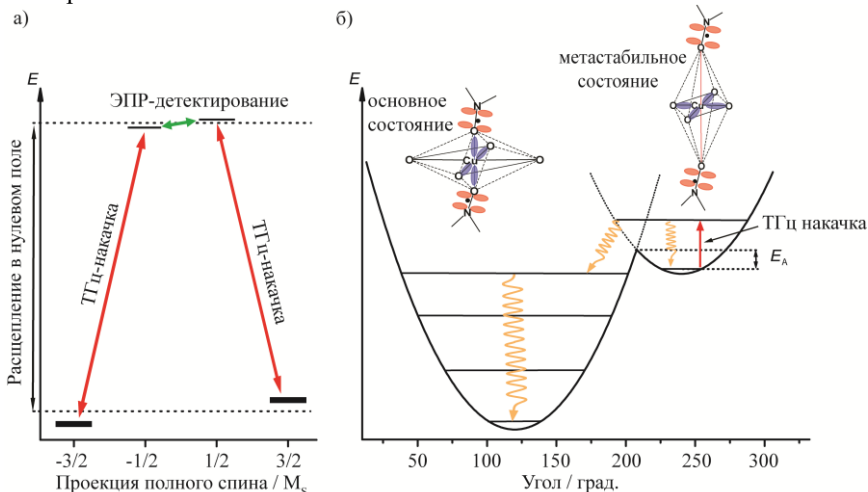


Рис. 6. (а) Схематическое изображение энергетических уровней спиновой системы $S=3/2$ с отрицательным значением аксиального параметра тензора расщепления в нулевом магнитном поле (РНП) во внешнем поле магнита. Красными стрелками показаны ЭПР-переходы, которые могут быть индуцированы терагерцовым излучением. (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.

Приведенные здесь задачи охватывают лишь часть возможностей будущего применения установки ЭПР-спектроскопии на НЛСЭ. Следует отметить, что при планировании любых экспериментов должны тщательно учитываться сопутствующие тепловые эффекты, которые являются неизбежным следствием воздействия мощного ТГц-излучения на образец и которым в диссертационной работе было уделено отдельное внимание. Так, было показано, что типичные времена термической релаксации при гелиевых температурах составляют единицы миллисекунд, значительно увеличиваясь при повышении температуры образца.

В третьей главе на примере соединений $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_8\text{H}_{18}$ (C_8H_{18} = октан), претерпевающих термоиндуцированный магнитоструктурный переход, описано температурное поведение эффективного g-фактора спиновой триады (g_{eff}) цепочно-полимерных комплексов меди(II) с нитроксильными радикалами и приводится интерпретация его температурной зависимости в рамках трех моделей магнитоструктурных переходов. На рисунке 7а схематически изображено температурное изменение геометрии трехспиновой кластера нитроксил-медь(II)-нитроксил, входящего в структуру соединений и обуславливающего наблюдаемое изменение магнитного момента (рисунок 7б).

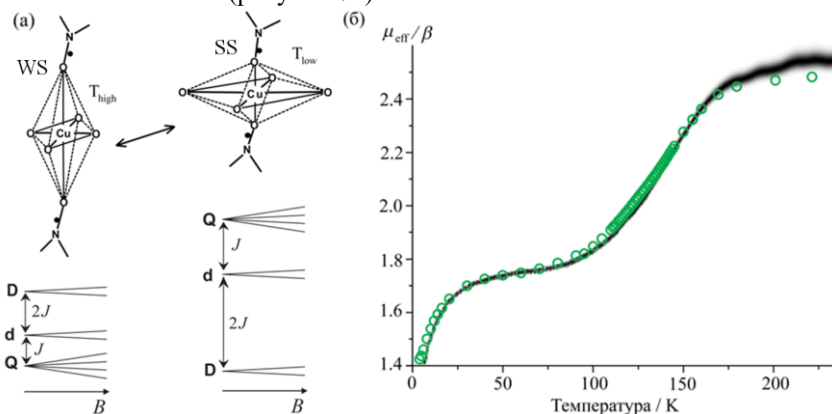


Рис. 7. (а) Схематическое изображение термоиндуцированных структурных изменений в октаэдре CuO_6 и соответствующее расположение энергетических уровней трехспиновой системы нитроксил-медь(II)-нитроксил. Q, d и D обозначают кватертный и два дублетных мультиплета спиновой триады, соответственно. Параметр J обозначает обменное взаимодействие нитроксил-медь(II) спиновой триады и удовлетворяет условиям: $J > 0$, $|J| < kT$ в высокотемпературной геометрии октаэдра CuO_6 ; $J < 0$, $|J| > kT$ в низкотемпературной геометрии октаэдра CuO_6 , где k-константа Больцмана, а T – температура. Спиновое состояние системы в высокотемпературной геометрии обозначается WS (weakly-coupled spin state), в низкотемпературной – SS (strongly-coupled spin state). (б) Экспериментальные зависимости $\mu_{\text{eff}}(T)$ (●) и расчет (—) с использованием полученной функции $J(T)$ для монокристалла соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_8\text{H}_{18}$.

Было рассмотрено два различных подхода к получению зависимости $g_{\text{eff}}(T)$: с использованием образцов поликристаллического порошка или монокристаллов. В первом случае не требуется получение монокристаллов и настройка их ориентации по отношению к магнитному полю ЭПР-спектрометра, однако последующий анализ порошковых спектров с целью вычисления эффективного g-фактора необходимо делать путем их численного моделирования, что затруднительно ввиду ряда неизвестных параметров, например, скорости релаксации спиновых состояний в разных мультиплетах. Также было показано, что использование монокристаллов

обеспечивает более качественные экспериментальные данные, но требует определенной ориентации в магнитном поле, при которой g -фактор иона меди(II) остается постоянным ($g^{\text{Cu}}(T)=\text{const}$) в процессе магнитоструктурного перехода. Примеры кривых $g_{\text{eff}}(T)$, полученных таким образом для монокристалла соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_8\text{H}_{18}$ в частотных диапазонах 34 (Q-) и 94 (W-) ГГц, приведены на рисунке 8а.

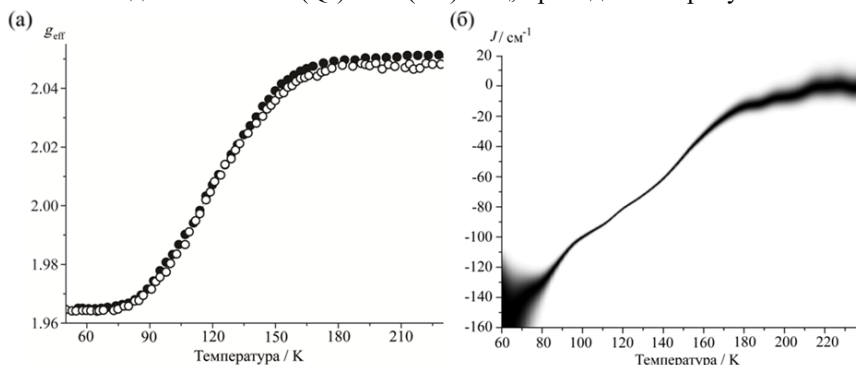


Рис. 8. (а) Зависимости $g_{\text{eff}}(T)$, полученные из ЭПР-спектров Q- (●) и W-диапазона (○) для монокристаллов соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_8\text{H}_{18}$. Выбранные ориентации монокристаллов в магнитном поле спектрометра соответствуют критерию $g^{\text{Cu}}(T) \approx \text{const}$. (б) Температурная зависимость обменного взаимодействия $J(T)$ $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_8\text{H}_{18}$, рассчитанная с использованием экспериментальной функции $g_{\text{eff}}(T)$, полученной в Q-диапазоне, и выражения (1). Погрешность экспериментального определения g -фактора (± 0.0005) учтена при подгонке и определяет ширину расчетного распределения в интервале промежуточных температур.

Плавный характер наблюдаемых структурных перестроек и зависимостей $g_{\text{eff}}(T)$ в соединении $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_8\text{H}_{18}$ и аналогичных ему вызывает ряд вопросов относительно интерпретации этих величин. Были рассмотрены три возможные модели, объясняющие наблюдаемые структурные и магнитные явления в магнитоактивных соединениях $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$. Внутрикластерное обменное взаимодействие охарактеризовано в рамках каждой модели путем интерпретации экспериментально полученных зависимостей $g_{\text{eff}}(T)$.

Модель «А»: постепенные структурные изменения в октаэдре CuO_6 . Экспериментальные зависимости магнитной восприимчивости $\mu_{\text{eff}}(T)$, РСА-данные и данные ЭПР ($g_{\text{eff}}(T)$) свидетельствуют о постепенном характере изменений, происходящих в соединениях меди(II) с нитроксильными радикалами, представленных в данном разделе. Поэтому было естественно предположить, что структурные и магнитные свойства октаэдров CuO_6 , содержащих спиновые триады, действительно изменяются плавным образом. В такой 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 . Полученные зависимости $g_{\text{eff}}(T)$ удовлетворяют условиям быстрого смешивания сигналов отдельных мультиплетов триады, что позволяет использовать аналитическое выражение (1) для их интерпретации:

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

где $g^R \approx 2.007$ и g^{Cu} можно определить из высокотемпературных или низкотемпературных спектров через выражения $g^{\text{Cu}} = 3g^Q - 2g^R$ и $g^{\text{Cu}} = 4g^R - 3g^D$, соответственно (g^Q и g^d – g -фактора соответствующих мультиплетов). Неизвестным параметром, который необходимо определить путем подгонки экспериментальной зависимости $g_{\text{eff}}(T)$, является температурная зависимость внутрикластерного обменного взаимодействия $J(T)$.

На рисунке 86 показано распределение $J(T)$ для соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_8\text{H}_{18}$, соответствующее экспериментальной зависимости $g_{\text{eff}}(T)$, измеренной для монокристалла в Q-диапазоне (рисунок 8а). Кривая $J(T)$ демонстрирует 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.

С целью проверки достоверности полученных функций $J(T)$ были рассчитаны соответствующие зависимости μ_{eff} для последующего их сравнения с экспериментальным значением $\mu_{\text{eff}}(T)$. μ_{eff} рассчитывался с помощью выражения:

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

Здесь индексы «tr» и «is» соответствуют спиновой триаде и магнитно-изолированному иону меди(II), соответственно. Уменьшение величины эффективного магнитного момента при температурах $T < 50$ К вызвано межкластерным обменным взаимодействием (J_{int}), которое было учтено с помощью общепринятого в литературе подхода ($J_{\text{int}} = -12$ см⁻¹ для $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_8\text{H}_{18}$). Было показано, что функции $J(T)$, полученные из данных ЭПР-спектроскопии, достаточно хорошо описывают зависимости $\mu_{\text{eff}}(T)$ для обоих соединений (зависимость для $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_8\text{H}_{18}$ приведена на рисунке 7б). Продemonстрированное хорошее согласие экспериментальной и расчетной $\mu_{\text{eff}}(T)$ подтверждает корректность полученных функций $J(T)$ в рамках предложенной модели. В обсуждаемой модели «А» функции $J(T)$ имеют буквальный смысл, т.е. обменное взаимодействие в каждой спиновой триаде подразумевается постепенно

изменяющимися из-за постепенного удлинения и укорочения соответствующих связей в октаэдрах CuO_6 при изменении температуры.

Модель «Б»: усреднение за счет колебаний, обусловленное динамическим эффектом Яна-Теллера. Исследование методом РСА семейства соединений $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$, демонстрирующих постепенные магнитоструктурные переходы, показывает формирование при промежуточных температурах «сплюснутой» геометрии октаэдров CuO_6 для всех соединений. 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, поэтому данные рентгеновской дифракции, ЭПР и магнитной восприимчивости отражают значения, усредненные во времени и/или пространстве. При низких и высоких температурах октаэдры CuO_6 постоянно находятся в геометриях НТ и ВТ 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 даст соответствующие зависимости наблюдаемых параметров. Основным параметром, характеризующим протекание магнитоструктурного перехода в рамках данной модели, 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_6 из ВТ геометрии в НТ геометрию. Тогда плавная кривая магнитной восприимчивости $\mu_{\text{eff}}(T)$ отражает зависящее от температуры соотношение спиновых триад в ВТ и НТ состояниях. Если распределение одной фазы в другой (ВТ/НТ) является случайным, прямая интерпретация РСА данных также даст усредненную геометрию (в данном случае пространственное среднее). Таким образом, в рамках модели «С» рассчитывается отношение ВТ/НТ в зависимости от температуры. Наличие сильного межкластерного обменного взаимодействия обуславливает наблюдения единственной обменно-суженной линии ЭПР стохастически распределенных кластеров в ВТ и НТ состояниях. Выполненный анализ данных ЭПР однозначно показал, что в модели статических спиновых триад в случае затянутых по температуре магнитоструктурных переходов соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ 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 был установлен верхний предел размера домена ~ 5 -10 нм.

В **четвертой главе** описана спектроскопия термопереключаемых комплексов меди(II) с нитроксильными радикалами в инфракрасном и видимом диапазонах. Изучение соединений $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ методом ИК-спектроскопии важно для понимания на молекулярном уровне механизма постепенного изменения магнитного момента в этих соединениях, которое может быть объяснено как постепенным изменением свойств отдельного кластера, так и присутствием магнитно-неэквивалентных типов кластеров, относительное соотношение которых зависит от температуры. ИК-спектры поликристаллических порошков и монокристаллов исследуемых соединений были измерены в среднем и дальнем ИК-диапазонах при $T=20$ -295 К и $T=80$ -295 К, соответственно.

Соединение $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ представляет собой пример цепочно-полимерного комплекса, демонстрирующего плавное изменение эффективного магнитного момента в процессе магнитоструктурного перехода (рисунок 9в). 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 обменно-связанных трехспиновых кластеров в фиксированный момент времени находится в одной из двух геометрических конфигурациях (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 $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$. На рисунке 9а показаны спектры среднего ИК-диапазона (1800 - 700 см^{-1}) соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$, 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. При понижении температуры образца МК полоса с максимумом на 1650 см^{-1} разделяется на две полосы, одна из которых имеет амплитуду, сравнимую с изначальной полосой, а вторая сдвинута в сторону более высоких энергий (1670 см^{-1}). Кроме того, появляется набор новых полос: одна из них на 1504 см^{-1} заметно перекрывается с соседними полосами, две полосы в диапазоне 1000 - 1100 см^{-1} интенсивны и хорошо разрешены, две полосы на 903 и 893 см^{-1} имеют относительно слабую интенсивность, а последняя на 792 см^{-1} появляется на «плече» существующей полосы на 800 см^{-1} .

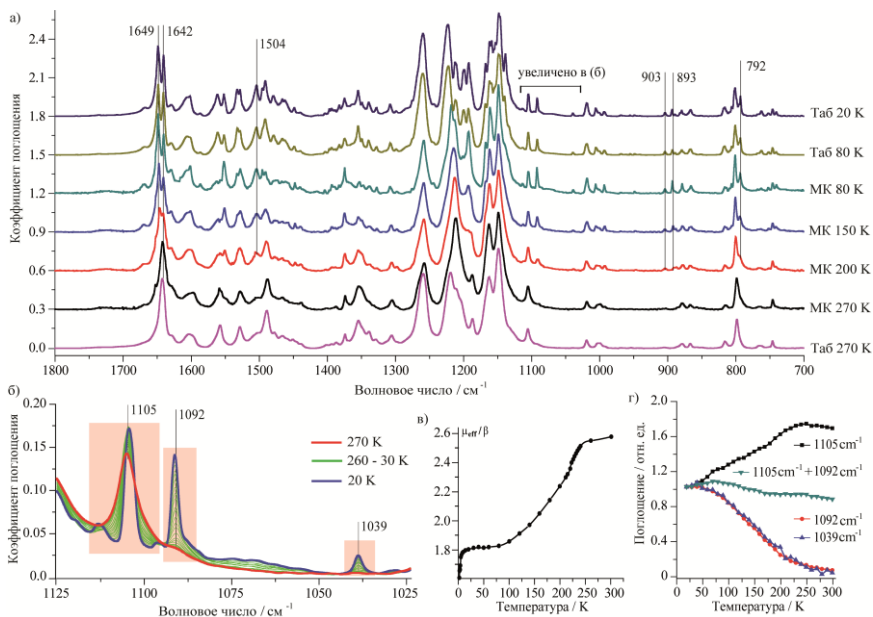


Рис. 9. ИК-спектры среднего ИК-диапазона (а,б), температурная зависимость эффективного магнитного момента (в) и температурная зависимость площади пиков поглощения соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ (г). (а) ИК-спектры среднего ИК-диапазона, измеренные для образцов $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ 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 $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$. (г) Температурная зависимость областей пиков поглощения для образца Таб, показанных в (б). Все интенсивности были нормированы на единицу при самой низкой температуре (20 К).

Рисунок 9а 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 9а, демонстрируют схожее температурное поведение, которое детально показано на примере новых полос в спектральной области 1100-1000 cm^{-1} (рисунок 9б). Необходимо отметить, что частоты этих полос остаются постоянными, но интенсивность зависит от температуры. Таким образом, может быть сделан вывод, что понижение температуры приводит к образованию новой структурной низкотемпературной фазы НТ в $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$. Однако количество НТ-фазы зависит от температуры, что

подразумевает сосуществование ВТ- и НТ-фаз при промежуточных температурах.

Квантовохимические расчеты удовлетворительно предсказывают значения и направление изменения частоты колебаний, вызванного магнитоструктурным переходом фаз ВТ→НТ. Например, согласно расчетам для валентного колебания С=О фрагмента $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ в структурном блоке $\text{L}^{\text{Pr}}\text{-Cu}(\text{hfac})_2\text{-L}^{\text{Pr}}$ разность частот в фазе ВТ и НТ равна 7 см^{-1} (1608 см^{-1} для фазы ВТ и 1615 см^{-1} для фазы НТ). Это значение хорошо совпадает с экспериментальной разницей в 8 см^{-1} для полос, регистрируемых в районе 1650 см^{-1} . Колебательные полосы с положением 1105 см^{-1} и 1091 см^{-1} (рисунок 9б) не могут быть однозначно отнесены к определенной колебательной моде, поскольку в этой области расчетного спектра много линий. Тем не менее, принимая во внимание экспериментально наблюдаемое изменение частоты (14 см^{-1}), наиболее вероятным колебанием является валентное колебание СО и CF, имеющее расчетную энергию колебания 1068 см^{-1} при высокой температуре (изменение ВТ→НТ составляет 14 см^{-1}). Однако это также может быть набор валентных колебаний CF (с наиболее интенсивными модами с энергией 1083 см^{-1} при высокой температуре), которые характеризуются изменением энергии ВТ→НТ на $6\text{-}15\text{ см}^{-1}$. Результаты ИК-экспериментов предоставляют важную дополнительную информацию, которая однозначно исключает возможность постепенных структурных изменений в спиновых триадах во время затянутых магнитоструктурных переходов.

В ближнем ИК- и видимом диапазонах были исследованы экспериментально и теоретически электронные спектры поглощения монокристаллов трех представителей семейства соединений $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$: $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$, $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et-CP}}$ и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$, где первые два характеризуются резким магнитоструктурным переходом, тогда как последнее соединение – плавным (рисунок 10). Спектры видимого и ближнего ИК-диапазона монокристаллов комплексов $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$, $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et-CP}}$, измеренные при высоких температурах (в состоянии WS, рисунок 1а), очень напоминают спектры лигандов и представляют собой набор полос колебательной прогрессии с положением наиболее интенсивной полосы в районе 650 нм (рисунок 11). 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 понижении

температуры ниже температуры магнитоструктурного перехода полоса колебательной прогрессии, связанная с радикалами, смещается в сторону более высоких энергий.

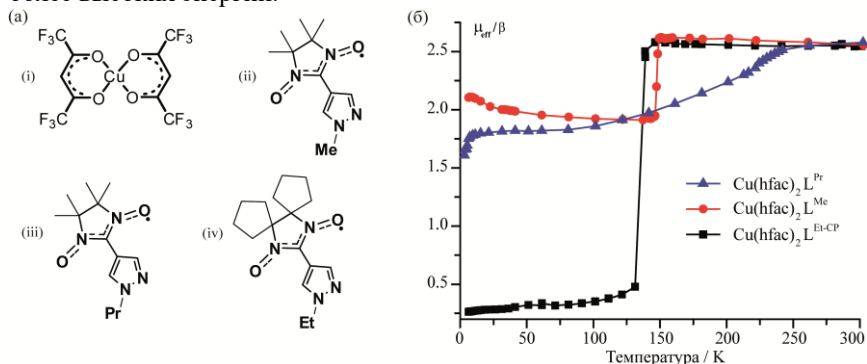


Рис. 10. (а) Химические формулы $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ (i), L^{Me} (ii), L^{Pr} (iii) и $\text{L}^{\text{Et-CP}}$ (iv). Атомы водорода не показаны для ясности. (б) Температурная зависимость эффективного магнитного момента исследуемых соединений.

Спектральные изменения, наблюдаемые для этих комплексов при понижении температуры, различаются, что отражает особенности их магнитоструктурных переходов. Например, в случае $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ только половина кластеров претерпевает магнитоструктурный переход, тогда как в случае $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et-CP}}$ все кластеры переходят в состояние SS (рисунок 7а). Следовательно, низкотемпературный спектр $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ 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 $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$. В случае $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et-CP}}$ наблюдается только один набор полос, который соответствует двухспиновым кластерам в SS-состоянии. В случае соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ магнитоструктурный переход происходит в широком интервале температур ($\sim 90\text{--}240 \text{ K}$). При этом, понижение температуры приводит к одновременному смещению спектра с колебательной прогрессией и появлению дополнительной бесструктурной полосы с центром в районе $\sim 500 \text{ nm}$, которая была отнесена к полосе переноса заряда (лиганд-металл или металл-лиганд). Помимо уже обозначенных выше спектральных изменений, наблюдающихся при понижении температуры, рисунок 11 демонстрирует также появление слабых полос поглощения в ближнем ИК-диапазоне. Расчеты *ab initio* показывают, что наблюдаемые в ближнем ИК-диапазоне полосы соответствуют d-d переходам иона меди(II). Изменение первой координационной сферы иона меди(II), вызванное магнитоструктурным переходом, приводит к изменению как интенсивности, так и положения d-d переходов.

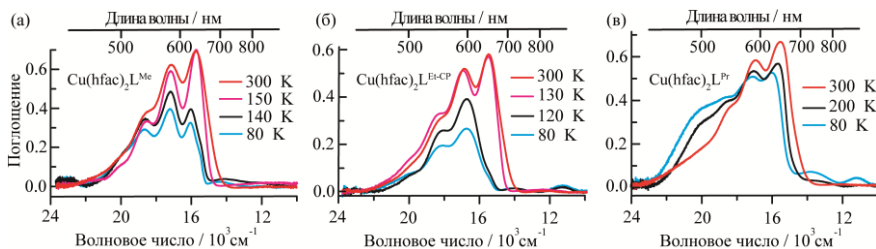


Рис. 11. Спектры поглощения видимого и ближнего ИК-диапазона монокристаллов (а) $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$, (б) $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et-CP}}$ и (в) $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ до и после магнитоструктурного перехода.

В пятой главе на примере восьми соединений описано применение развитых в предыдущих главах подходов в рамках методов ЭПР- и ИК-спектроскопии к исследованию молекулярных и цепочечно-полимерных комплексов меди(II) с нитроксильными радикалами. Например, среди исследованных соединений описан комплекс $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]\text{-I}$ (I обозначает первую модификацию комплекса), имеющий мотив полимерной цепи «голова-хвост» (рисунок 12а). Особенностью данного комплекса является магнитоструктурный переход, происходящий при температуре ~ 125 K во всех двухспиновых кластерах медь(II)-нитроксил. В результате, при понижении температуры соединение $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]\text{-I}$ переходит из парамагнитного состояния в диамагнитное. Такое значительное отличие магнитных свойств и резкий характер магнитоструктурного перехода делают $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]\text{-I}$ интересным с прикладной точки зрения: в работе был сделан акцент на применении $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]\text{-I}$ для измерения давлений. Методом ЭПР-спектроскопии был подтвержден переход подавляющей части комплекса $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]\text{-I}$ в диамагнитное состояние при низкой температуре. Действительно, записанный при температуре 80 K спектр ЭПР порошкового образца $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]\text{-I}$ демонстрирует остаточные сигналы ионов меди(II) и нитроксильного радикала с общей интенсивностью на уровне 0,7 % от интенсивности сигнала выше температуры магнитоструктурного перехода (рисунок 12б). Методом ИК-спектроскопии был исследован микрокристалл $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]\text{-I}$ в интервале температур 80-300 K с целью обнаружения термоиндуцированных структурных переходов. Анализ температурной зависимости ИК-спектров показал (фрагменты спектров приведены на рисунке 12в), что соединение $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]\text{-I}$ претерпевает только один структурный переход, сопряженный с магнитным (рисунок 12г). Значимых изменений в ИК-спектрах при других температурах обнаружено не было, что согласуется с данными магнитометрии и рентгеноструктурного анализа. Множественные примеры, описанные в пятой главе, продемонстрировали способность методов ЭПР- и ИК-спектроскопии получать ключевую информацию в исследованиях комплексов меди(II) с нитроксильными радикалами.

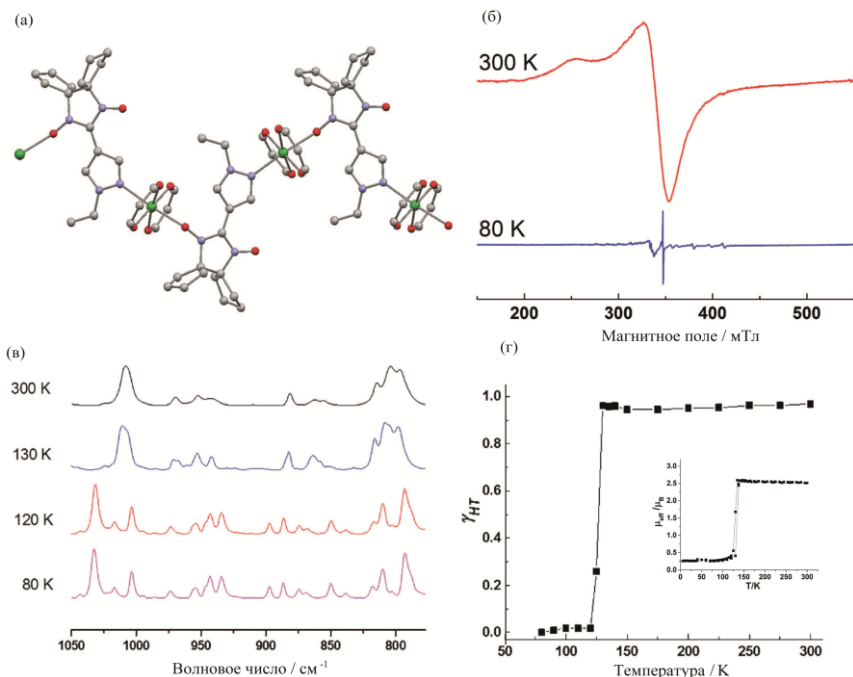


Рис. 12. (а) Структура полимерной цепи соединения $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]\text{-I}$ с мотивом "голова-хвост" (атомы Н и группы CF_3 опущены для наглядности). (б) Спектры стационарного ЭПР в диапазоне частот 9 ГГц поликристаллического порошка $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]\text{-I}$, записанные при 80 и 300 К ($\nu_{\text{mw}} \sim 9.6$ ГГц). (в) Фрагмент ИК-спектра среднего диапазона монокристалла соединения $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]\text{-I}$ при различных температурах. (г) Нормированная температурная зависимость доли высокотемпературной фазы γ_{HT} , рассчитанной из интегральной интенсивности полосы поглощения на 1032 см^{-1} , площадь которой при 80 К была принята за 100 % низкотемпературной фазы. Вставка показывает температурную зависимость эффективного магнитного момента $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]\text{-I}$.

В шестой главе исследовалось влияние интенсивного ТГц-излучения, резонансного колебательным переходам, на спиновое состояние фотоперключаемого комплекса $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$, а также структурные особенности фотоиндуцированных метастабильных состояний цепочно-полимерных комплексов $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$.

Фотоиндуцированное магнитоструктурное переключение в соединениях $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ было впервые продемонстрировано в 2008 году. Наблюдаемые фотоперключенные структурные состояния метастабильны (mWS), и могут существовать продолжительное время только при гелиевых температурах (рисунок 6б). Исследование фотоиндуцированных процессов в соединении $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$, выполненное ранее методом ВР ЭПР, среди прочего позволило продемонстрировать направленность релаксации фотовозбужденного состояния в сторону формирования метастабильного

mWS, но не SS (основного) состояния. В настоящее время отсутствует возможность обратного фотопереключения mWS→SS, важного с технологической точки зрения. Низкоэнергетичный барьер между состояниями mWS и SS ($E_A=19\pm5$ К, рисунок 6б) дает основание предположить возможность инициирования обратного релаксационного процесса с помощью “мягкого” ТГц-излучения (рисунок 6б, красная стрелка), которое позволит избежать перехода в электронное возбужденное состояние с более высокой энергией.

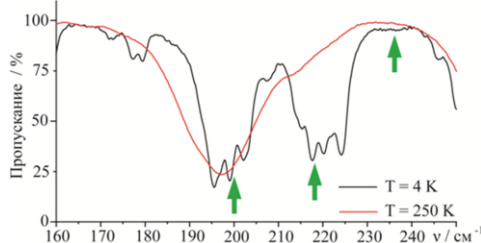


Рис. 13. Спектры дальнего ИК-диапазона соединения $\text{Cu(hfac)}_2\text{L}^{\text{Pr}}$, измеренные при температурах 250 и 4 К. Стрелками показаны энергии, на которых образец облучался терагерцовым излучением в последующих экспериментах.

Спиновая триада в высокотемпературной геометрии WS ($T=250$ К) имеет полосу поглощения на ≈ 200 см^{-1} , тогда как та же триада в низкотемпературной геометрии SS ($T=4$ К) имеет полосу поглощения на ≈ 220 см^{-1} . На рисунке 13 стрелками отмечены три предложенные энергии в колебательном спектре $\text{Cu(hfac)}_2\text{L}^{\text{Pr}}$, которые целесообразно исследовать с помощью терагерцового

излучения: две из них соответствуют характерным полосам поглощения спиновой триады на ≈ 200 и ≈ 220 см^{-1} , а третья на ≈ 235 см^{-1} соответствует «окну прозрачности» исследуемого соединения – области частот с отсутствующими явными полосами поглощения. Для исследования эффективности поглощения ТГц-излучения монокристаллом $\text{Cu(hfac)}_2\text{L}^{\text{Pr}}$ в резонаторе ЭПР-спектрометра кристалл облучали излучением с волновым числом 195 и 235 см^{-1} и мощностью 55 мВт (на входе в волновод). Используя уравнение

$$\frac{I_{T_1}}{I_{T_2}} = \frac{(1 - \exp^{-\frac{g\beta B}{kT_1}})}{(1 - \exp^{-\frac{g\beta B}{kT_2}})} \approx \frac{T_2}{T_1} \quad (3)$$

где I_T - интегральная интенсивность сигнала ЭПР при определенной температуре, T - температура образца, g - g -фактор, B - магнитное поле, а k - постоянная Больцмана, было установлено, что температура образца увеличивается со 100 до 113 ± 2 К при облучении энергией кванта 235 см^{-1} и со 100 до 159 ± 10 К при облучении энергией кванта 195 см^{-1} . Следовательно, экспериментально было продемонстрировано, что образец поглощает гораздо больше ТГц-излучения, когда частота излучения резонансна колебательному переходу исследуемого соединения.

С целью обеспечения эффективного фотопереключения во всем объеме образца светом ближнего ИК-диапазона (1064 нм), в описанных ниже экспериментах использовался монокристалл $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ 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. Для изучения такого типа процессов была реализована следующая экспериментальная последовательность. (I) Монокристалл соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ 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 К) 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) 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.

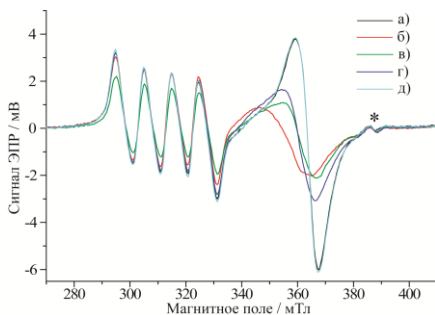


Рис. 14. Спектры ЭПР монокристалла $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ в виде тонкой пластинки (произвольная ориентация), измеренные в X-диапазоне ($\nu_{\text{mw}} \approx 9.74$ ГГц) при температуре $T=5$ К: (а) исходный спектр, (б) сразу после 1 минуты засветки излучением 1064 нм, (в) во время облучения ТГц-излучением мощностью 40 мВт при 200.4 см^{-1} , (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.

Фотопереключение образца монокристалла $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ при 5 К с помощью ближнего ИК-излучения (1064 нм) значительно изменяет спектр ЭПР. На рисунке 14 сравниваются темновой спектр (а) 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 14, красный спектр). После выключения излучения 1064 нм состояния mWS медленно релаксируют в SS, и спектр ЭПР изменяется, стремясь к своей первоначальной низкотемпературной форме. 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) занимал менее 10 мин. После фотопереключения монокристалла $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ излучением 1064 нм и записи спектра ЭПР образец подвергался воздействию ТГц-излучения с энергией 200.4 см^{-1} , которое, как ожидалось в соответствии с данными ИК-спектроскопии (рисунок 13), будет поглощаться как фотопереключенными спиновыми триадами, так и магнитно-изолированными ионами меди(II). Одновременно с облучением ТГц-излучением, был записан спектр ЭПР образца (рисунок 14, спектр в). Уменьшение сигнала магнитно-изолированного иона меди(II) позволяет оценить нагрев образца терагерцовым излучением до температуры $T \approx 7.5 \text{ К}$. Как уже отмечалось ранее, такой нагрев приводит к изменению стационарного соотношения между SS и mWS состояниями (доля mWS уменьшается с увеличением температуры); 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 14, спектр г). 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 14, спектр д). Аналогичные эксперименты по фотопереключению, проведенные с использованием ТГц-излучения при 235.8 и 217.8 см^{-1} , показали ту же тенденцию. Обобщая результаты проведенных экспериментов, можно сделать вывод, что (i) исследуемое соединение $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ поглощает ТГц-излучение в соответствии с его спектром дальнего ИК-диапазона, и может быть значительно нагрето в резонаторе ЭПР-спектрометра, и (ii) возбуждение выбранных колебательных мод спиновых триад в метастабильной геометрии не приводит к обратной $\text{mWS}^* \rightarrow \text{SS}$ релаксации, а основным эффектом ТГц-облучения является нагрев образца за счет колебательной релаксации.

Во втором разделе шестой главы приводятся результаты исследования структурных особенностей фотоиндуцированных метастабильных состояний цепочно-полимерных комплексов $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$.

Ввиду относительно большого коэффициента экстинкции соединений $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$, фотопереключение макроскопических кристаллов $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ не представляется возможным, что не позволило к настоящему времени изучить структуру метастабильных состояний методом РСА. Применяя метод ИК-спектроскопии, сделана попытка косвенным образом охарактеризовать структуру фотоиндуцированных состояний mWS в соединениях $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ и сравнить полученные данные с данными для термоиндуцированных состояний WS. Приведены результаты исследования методом ИК-спектроскопии структурных особенностей фотопереключенных метастабильных состояний трех соединений семейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$: (i) $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$, содержащего двухспиновые кластеры медь(II)-нитроксил, а также (ii) $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ и (iii) $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$, которые содержат трехспиновые кластеры нитроксил-медь(II)-нитроксил.

В экспериментах с фотопереключением в качестве источника света использовалась галогеновая лампа, обеспечивающая среднюю мощность на образце около $20 \text{ мВт}\cdot\text{см}^2$. Свет галогеновой лампы непрерывно подавался на таблетку перпендикулярно инфракрасному сканирующему излучению ИК-спектрометра. В таких экспериментах таблетка была повернута на 45° относительно сканирующего излучения для возможности одновременного облучения образца как ИК-, так и видимым светом. Типичное время засветки перед началом записи ИК-спектров фотооблученного образца составляло ≈ 10 минут. Этого времени было достаточно, чтобы процесс фотопереключения вышел на стационар.

На рисунке 15 показаны наиболее информативные фрагменты спектров среднего ИК-диапазона соединений $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ (а) и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ (б), полученные в соответствующих термических состояниях SS, WS и фотоиндуцированном mWS состоянии. Облучение светом галогеновой лампы образца $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$, находящегося при температуре 5 К, приводит к явным изменениям его ИК-спектра относительно спектра SS-состояния (рисунок 15а). Все колебательные полосы, характерные для состояния SS, исчезают (1334 , 1201 , 1098 , 1086 , 1034 , и 890 см^{-1}). В то же время интенсивность колебательных полос, характерных для состояния WS, возрастает (1645 , 1356 , 1325 , 884 и 815 см^{-1}). Сравнение спектров, представленных на рисунке 15а (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).

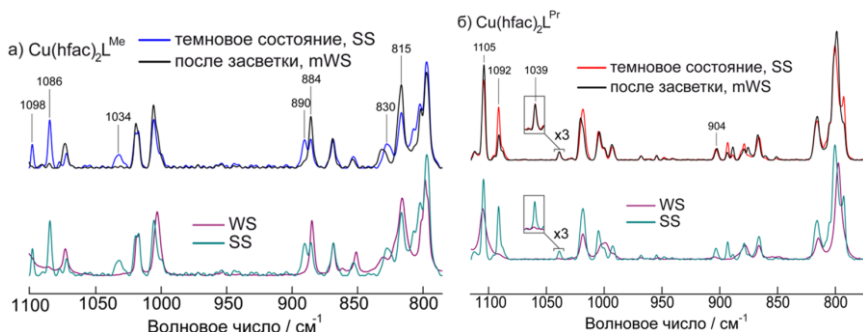


Рис. 15. (а) Спектры поглощения среднего ИК-диапазона соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$: (вверху) состояние SS (до засветки, зарегистрировано при температуре 25 K) и состояние mWS (после засветки, зарегистрировано при температуре 5 K); (внизу) состояния WS и SS, индуцированные температурой (150 и 25 K, соответственно). (б) Спектры поглощения среднего ИК-диапазона соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$: (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).

Таким образом сделан вывод, что изменения длин связей в соединении $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ происходят аналогично для термического ($\text{SS} \rightarrow \text{WS}$) и светоиндуцированного ($\text{SS} \rightarrow \text{mWS}$) магнитоструктурного перехода, так как ИК-спектры кристаллических структур, соответствующих состояниям WS и mWS, идентичны. В отличие от $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$, в случае соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ некоторые характерные изменения, происходящие при термоиндуцированном магнитоструктурном переходе $\text{SS} \rightarrow \text{WS}$, не наблюдаются для светоиндуцированного магнитоструктурного перехода $\text{SS} \rightarrow \text{mWS}$. Так, в результате облучения светом не наблюдается каких-либо изменений для колебательных полос с энергией 1039 и 904 cm^{-1} , тогда как эти же полосы практически полностью исчезают при повышении температуры с 25 до 300 K (рисунок 15б). Этот факт указывает на структурные различия между термоиндуцированным WS и светоиндуцированным mWS состояниями в соединении $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$. Путем проведения аналогичных экспериментов со схожим соединением $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$, а также анализа квантовохимических расчетов был сделан вывод, что в процессе светоиндуцированного перехода пропильная группа нитроксильного радикала сохраняет геометрию основного состояния SS, несмотря на то, что обменные кластеры принимают геометрию состояния WS.

В **седьмой главе** приводятся результаты исследования тензора расщепления в нулевом магнитном поле и его температурная зависимость в серии высокоспиновых гексахлороклатрохелатов кобальта(II), а также влияние диамагнитного разбавления на статические и динамические

магнитные характеристики мономолекулярного магнита пивалата кобальта(II).

Гексахлороклатрохелаты кобальта(I) формулой $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BPh})_2]^-$ с противоанионами $[\text{N}(n\text{-Bu})_4]^+$, $[\text{P}(\text{Me}_2\text{N})_4]^+$ и $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^+$ (рисунок 16а), исследованные в данном разделе диссертации методом ТГц-ЭПР спектроскопии, имеют электронную конфигурацию иона $3d^8$ и находятся в высокоспиновом триплетном ($S=1$) состоянии. Энергетические уровни основного спинового состояния изолированного (не взаимодействующего с соседними парамагнитными центрами) высокоспинового иона кобальта(I) со спином $S=1$, описывались спиновым гамильтонианом

$$\hat{H}_1 = D(\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3}\hat{S}^2) + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) + \mu_B g \mathbf{B}_0 \cdot \hat{\mathbf{S}} \quad (4)$$

где все обозначения имеют их общепринятое значение.

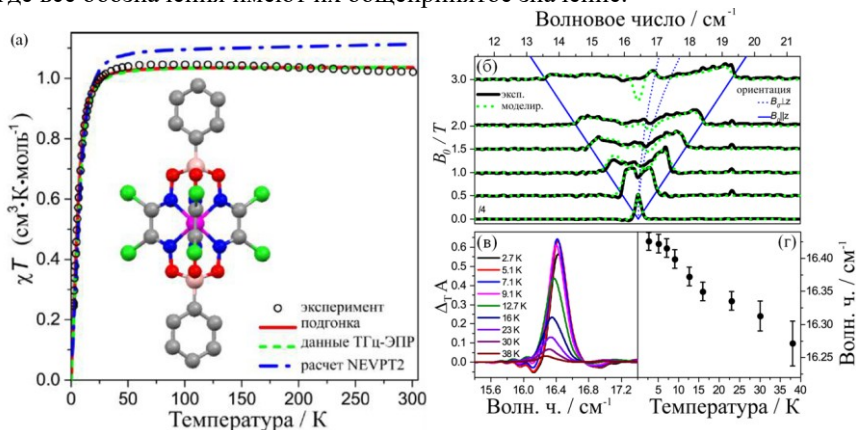


Рис. 16. (а) Экспериментальные данные температурной зависимости магнитной восприимчивости χT (черные кружки $\circ$) поликристаллического образца $[\text{N}(n\text{-Bu})_4][\text{Co}^{\text{I}}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BPh})_2]$ с модельными кривыми, полученными различными методами. На вставке показано изображение аниона изученных клатрохелатов кобальта(I). Цветовой код: ион кобальта(I) – пурпурный, O – красный, N – синий, Cl – зеленый, C – серый, B – розовый. Атомы водорода опущены для наглядности. Ось псевдо- C_3 симметрии проходит через атомы B, Co(I) и B. (б) Полевая зависимость ТГц-ЭПР спектров соединения $[\text{N}(n\text{-Bu})_4][\text{Co}^{\text{I}}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BPh})_2]$: ТГц-ЭПР спектры (черные линии) и их моделирование (зеленые точки, $D/hc=16.43 \text{ cm}^{-1}$, $E/hc=0.0 \text{ cm}^{-1}$, и $g=2.0$) при различных напряженностях магнитного поля B_0 и фиксированной температуре 5 K. Расчетные энергии перехода для ориентации магнитного поля B_0 перпендикулярно (пунктир) и параллельно (сплошная линия) главной оси молекулярной анизотропии показаны синими линиями. (в) Температурная зависимость ТГц-ЭПР спектров соединения $[\text{N}(n\text{-Bu})_4][\text{Co}^{\text{I}}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BPh})_2]$: ТГц-ЭПР спектры, измеренные в нулевом магнитном поле при различных температурах. (г) Энергия поглощения (максимум пика) магнитодипольного перехода как функция температуры.

ТГц-ЭПР спектры соединения $[\text{N}(n\text{-Bu})_4][\text{Co}^{\text{I}}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BPh})_2]$, измеренные при температуре 5 K и при различных магнитных полях, показаны на рисунке 16б. В нулевом магнитном поле спектр

демонстрирует полосу поглощения на 16.43 см^{-1} , которая расширяется и резко меняет свою форму во внешнем магнитном поле. Температурная зависимость энергии поглощения данной полосы в отсутствие магнитного поля показана на рисунке 16в. Амплитуда полосы уменьшается с ростом температуры, что является явным признаком магнитодипольного перехода. Положение резонанса непосредственно определяется параметрами D и E. Магнитная анизотропия в $[\text{N}(\text{n-Bu})_4][\text{Co}^{\text{I}}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BPh})_2]$ 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 наблюдаемой полосы) уменьшается с ростом температуры с $16.43(2)\text{ см}^{-1}$ при 2.7 К до $16.27(4)\text{ см}^{-1}$ при 38 К (рисунок 16г). Результаты экспериментального определения магнитной анизотропии методом ТГц-ЭПР спектроскопии для всех трех соединений, а также квантовохимическим методом и путем подгонки кривой намагниченности для соединения $[\text{N}(\text{n-Bu})_4][\text{Co}^{\text{I}}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BPh})_2]$ приведены в таблице 2.

Таблица 2. Параметры магнитной анизотропии соединений клатрохелатов кобальта(I), полученные различными методами.

Соединение	Метод	D/hc, см^{-1}	E/hc, см^{-1}	g
$[\text{N}(\text{n-Bu})_4][\text{Co}^{\text{I}}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BPh})_2]$	CASSCF/NEVPT2	18.7	0.0	2.08
$[\text{N}(\text{n-Bu})_4][\text{Co}^{\text{I}}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BPh})_2]$	χT	14.4	0.0	2.036
$[\text{N}(\text{n-Bu})_4][\text{Co}^{\text{I}}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BPh})_2]$	ТГц-ЭПР	16.43(1)	0.0(1)	2.0(1)
$[\text{P}(\text{Me}_2\text{N})_4][\text{Co}^{\text{I}}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BPh})_2]$	ТГц-ЭПР	16.67(4)	0.0(1)	2.0(1)
$[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3][\text{Co}^{\text{I}}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BPh})_2]$	ТГц-ЭПР	16.72(2)	0.24(3)	2.00(5)

Благодаря высокой точности определения параметров РНП методом ТГц-ЭПР спектроскопии удалось экспериментально пронаблюдать температурную зависимость параметров РНП, обусловленную температурными структурными изменениями в окружении парамагнитного иона (рисунок 16г). В качестве возможных причин таких изменений были рассмотрены структурные фазовые переходы, колебания решетки, термическое расширение решетки, динамические искажения, динамические эффекты Яна-Теллера, а также 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 клатрохелатов кобальта(I).

При исследовании магнитных свойств мономолекулярных магнитов значительное внимание уделяется методам их диамагнитного разбавления, что позволяет увеличить время магнитной релаксации за счет подавления межмолекулярных взаимодействий. Далее излагаются результаты исследования магнитно-структурных корреляций для комплекса $[\text{Co}_x\text{Zn}_{(1-x)}(\text{piv})_2(2\text{-NH}_2\text{-Py})_2]$ (обозначенный как $\mathbf{1}_x$, 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-NH₂-Py – 2-аминопиридин), который является мономолекулярным магнитом, демонстрируя медленную релаксацию намагниченности в присутствии внешнего магнитного поля. Для выявления изменений молекулярной структуры и микроскопических магнитных свойств в процессе разбавления парамагнитного иона кобальта(II) (конфигурация иона 3d⁷) диамагнитным цинком(II) (конфигурация иона 3d¹⁰) в соединении **1_x** использовались такие экспериментальные методы, как РСА, ЭПР-спектроскопия СВЧ- и ТГц-диапазона, магнитометрия в переменном магнитном поле, а также современные квантовохимические расчеты.

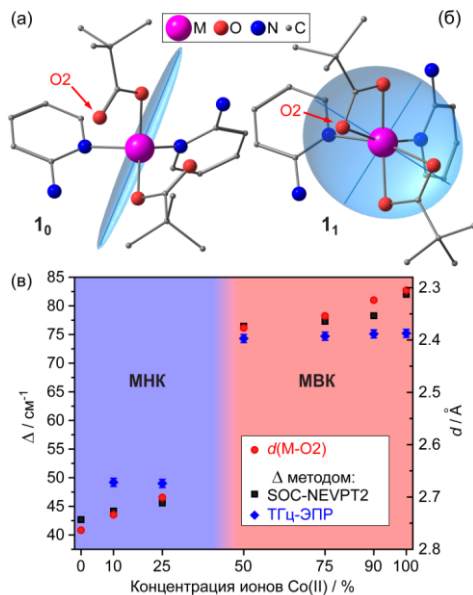


Рис. 17. (а и б) Изображены молекулярные структуры **1₀** и **1₁**, соответственно. М обозначает металлы (Co либо Zn). Анизотропный отклик крамерсова дублета основного состояния на магнитное поле, показаны наложением формы светло-голубого цвета на молекулярные структуры. (в) Энергия расщепления в нулевом магнитном поле Δ спинового основного состояния, полученная из экспериментов ТГц-ЭПР (черные прямоугольники) и рассчитанная с помощью SOC-NEVPT2 (синие ромбы). Показана длина связи между металлом и атомом кислорода O₂ (красные круги и шкала справа).

Было установлено, что исходный комплекс **1₁** со 100 % содержанием ионов кобальта(II) представляет собой высокоспиновый ($S=3/2$) комплекс с легкоплоскостной магнитной анизотропией. Диамагнитное разбавление комплекса в диапазоне от **1₁** до **1_{0.5}** (материалы с высокой концентрацией, MBK) 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 $x \leq 0.25$ (материалы с низкой концентрацией, MNK) происходит изменение структуры и все молекулы в кристалле характеризуются искаженной тетраэдрической геометрией координационной сферы ионов кобальта(II) и цинка(II), которая соответствует геометрии диамагнитной решетки хозяина (молекул на основе цинка(II)).

ТГц-ЭПР позволил определить $\Delta=75 \text{ см}^{-1}$ и $\Delta=49 \text{ см}^{-1}$ для MBK и MNK,

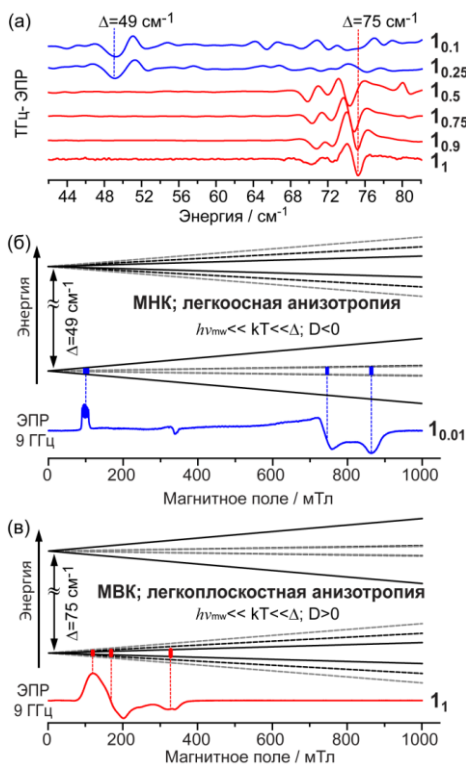


Рис. 18. (а) Спектры ТГц-ЭПР, из которых определены $\Delta = 75 \text{ cm}^{-1}$ (МВК (красный)) и $\Delta = 49 \text{ cm}^{-1}$ (МНК (синий)). (б) Показаны зависящие от магнитного поля энергетические уровни $S=3/2$ для легкоосной ($D < 0$) анизотропии вместе со спектром ЭПР X-диапазона (9 ГГц) МНК (синий цвет). Энергетические уровни крамеровских 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) Аналогично для МВК в X-диапазоне (красная линия), случай легкоплоскостной магнитной анизотропии ($D > 0$). Резонансные поля соответствующих переходов ЭПР показаны красными пунктирными линиями.

соответственно (рисунок 18а). ЭПР X-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 18 (б) и (в), пунктирные вертикальные линии). Хотя формы спектров для серии МНК сильно различаются, наблюдаемые резонансные поля имеют схожие значения. Моделирование полученных спектров ЭПР X-диапазона позволило однозначно установить легкоосный и легкоплоскостной тип магнитной анизотропии для МНК и МВК, соответственно.

Методом магнитометрии в переменном поле было показано, что изменение типа магнитной анизотропии при диамагнитном разбавлении приводит к пятикратному увеличению времени магнитной релаксации для соединений МНК, достигающему 100 мс при температуре 2 К.

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 путем введения молекул МИМ в правильно подобранную диамагнитную решетку.

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 $200\text{--}240\text{ см}^{-1}$ на скорость релаксации метастабильного состояния кластера нитроксил-медь(II)-нитроксил соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$, где L^{Pr} – пропилпиразолил-замещенный нитронил нитроксил. Теоретически продемонстрирована возможность манипулирования намагнитченностью 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. Развита 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 $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_8\text{H}_{18}$ 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 ИК-диапазонов 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. Развита 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 $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ 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 $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$. Установлено, что структуры фотоиндуцированного и термоиндуцированного состояний в данных соединениях могут отличаться. Для соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ структуры фото- и термоиндуцированного состояний совпадают, тогда как в случае соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ 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 фотопереклключения в метастабильное состояние комплексов $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ 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) $\text{Co}_x\text{Zn}_{(1-x)}(\text{piv})_2(2\text{-NH}_2\text{-Py})_2$. Показано, что тип магнитной анизотропии $\text{Co}_x\text{Zn}_{(1-x)}(\text{piv})_2(2\text{-NH}_2\text{-Py})_2$ может контролируемо изменяться с

легкоплоскостного на легкоосный, что является новым подходом получения мономолекулярных магнитов с целевыми свойствами.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Nehr Korn, J. Easy-plane to easy-axis anisotropy switching in a Co(II) single-ion magnet triggered by the diamagnetic lattice / J. Nehr Korn, I. A. Valuev, M. A. Kiskin, A. S. Bogomyakov, E. A. Suturina, A. M. Sheveleva, V. I. Ovcharenko, K. Holldack, C. Herrmann, M. V. Fedin, A. Schnegg, S. L. Veber // Journal of Materials Chemistry C. – 2021. – Vol. 9. – №30. – P. 9446-9452.
2. Tolstikov, S. Spin Transition Resulting from the Generation of a New Polymorph in the Metastable Phase / S. Tolstikov, I. Golomolzhina, S. V. Fokin, A. Bogomyakov, V. Morozov, S. Tumanov, O. Minakova, S. Veber, M. V. Fedin, S. A. Gromilov, G. V. Romanenko, V. Ovcharenko // Crystal Growth and Design. – 2021. – Vol. 21. – №1. – P. 260-269.
3. Kubarev, V. V. The Radiation Beamline of Novosibirsk Free-Electron Laser Facility Operating in Terahertz, Far-Infrared, and Mid-Infrared Ranges / V. V. Kubarev, G. I. Sozinov, M. A. Scheglov, A. V. Vodopyanov, A. V. Sidorov, A. R. Melnikov, S. L. Veber // IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology. – 2020. – Vol. 10. – №6. – P. 634-646.
4. Maryunina, K. Intermolecular Spin-Crossover-like Phenomenon Sensitive to Applied External Pressure in Heterospin Crystals / K. Maryunina, K. Yamaguchi, S. Nishihara, K. Inoue, G. Letyagin, G. Romanenko, I. Barskaya, S. Veber, M. Fedin, A. Bogomyakov, M. Petrova, V. Morozov, V. Ovcharenko // Crystal Growth and Design. – 2020. – Vol. 20. – №4. – P. 2796-2802.
5. Maryasov, A. G. Theoretical Basis for Switching a Kramers Single Molecular Magnet by Circularly-Polarized Radiation / A. G. Maryasov, M. K. Bowman, M. V. Fedin, S. L. Veber // Materials. – 2019. – Vol. 12. – №23. – P. 3865.
6. Shevchenko, O. A. Electronic Modulation of THz Radiation at NovoFEL: Technical Aspects and Possible Applications / O. A. Shevchenko, A. R. Melnikov, S. V. Tararyshkin, Y. V. Getmanov, S. S. Serednyakov, E. V. Bykov, V. V. Kubarev, M. V. Fedin, S. L. Veber // Materials. – 2019. – Vol. 12. – №19. – P. 3063.
7. Artiukhova, N. 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 / N. Artiukhova, G. Romanenko, G. Letyagin, A.

- Bogomyakov, S. Veber, O. Minakova, M. Petrova, V. Morozov, V. Ovcharenko // *Crystals*. – 2019. – Vol. 9. – №6. – P. 285.
8. Nehr Korn, J. Determination of Large Zero-Field Splitting in High-Spin Co(I) Clathrochelates / J. Nehr Korn, S. L. Veber, L. A. Zhukas, V. V. Novikov, Y. V. Nelyubina, Y. Z. Voloshin, K. Holldack, S. Stoll, A. Schnegg // *Inorganic Chemistry*. – 2018. – Vol. 57. – №24. – P. 15330-15340.
 9. Veber, S. L. X-band EPR setup with THz light excitation of Novosibirsk Free Electron Laser: Goals, means, useful extras / S. L. Veber, S. V. Tumanov, E. Y. Fursova, O. A. Shevchenko, Y. V. Getmanov, M. A. Scheglov, V. V. Kubarev, D. A. Shevchenko, L. I. Gorbachev, T. V. Salikova, G. N. Kulipanov, V. I. Ovcharenko, M. V. Fedin // *Journal of Magnetic Resonance*. – 2018. – Vol. 288. – P. 11-22.
 10. Barskaya, I. Y. Spin-state-correlated optical properties of copper(II)–nitroxide based molecular magnets / I. Y. Barskaya, S. L. Veber, E. A. Suturina, P. S. Sherin, K. Y. Maryunina, N. A. Artiukhova, E. V. Tretyakov, R. Z. Sagdeev, V. I. Ovcharenko, N. P. Gritsan, M. V. Fedin // *Dalton Transactions*. – 2017. – Vol. 46. – №38. – P. 13108-13117.
 11. Artiukhova, N. A. Cu(II) complex with nitronyl nitroxide whose paramagnetism is suppressed by temperature decrease and/or pressure increase / N. A. Artiukhova, G. V. Romanenko, A. S. Bogomyakov, I. Y. Barskaya, S. L. Veber, M. V. Fedin, K. Y. Maryunina, K. Inoue, V. I. Ovcharenko // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2016. – Vol. 4. – №47. – P. 11157-11163.
 12. Ivanov, M. Y. Bismuth germanate as a perspective material for dielectric resonators in EPR spectroscopy / M. Y. Ivanov, V. A. Nadolinny, E. G. Bagryanskaya, Y. A. Grishin, M. V. Fedin, S. L. Veber // *Journal of Magnetic Resonance*. – 2016. – Vol. 271. – P. 83-89.
 13. Barskaya, I. Y. Structural specifics of light-induced metastable states in copper(II)-nitroxide molecular magnets / I. Y. Barskaya, S. L. Veber, S. V. Fokin, E. V. Tretyakov, E. G. Bagryanskaya, V. I. Ovcharenko, M. V. Fedin // *Dalton Transactions*. – 2015. – Vol. 44. – №48. – P. 20883-20888.
 14. Fedin, M. V. Spatial distribution of phases during gradual magnetostructural transitions in copper(II)–nitroxide based molecular magnets / M. V. Fedin, S. L. Veber, E. G. Bagryanskaya, G. V. Romanenko, V. I. Ovcharenko // *Dalton Transactions*. – 2015. – Vol. 44. – №43. – P. 18823-18830.
 15. Kulipanov, G. N. Novosibirsk Free Electron Laser—Facility Description and Recent Experiments / G. N. Kulipanov, E. G. Bagryanskaya, E. N. Chesnokov, Y. Y. Choporova, V. V. Gerasimov, Y. V. Getmanov, S. L. Kiselev, B. A. Knyazev, V. V. Kubarev, S. E. Peltek, V. M. Popik, T. V. Salikova, M. A. Scheglov, S. S. Seredniakov, O. A. Shevchenko, A. N.

- Skrinsky, S. L. Veber, N. A. Vinokurov // IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology. – 2015. – Vol. 5. – №5. – P. 798-809.
16. Fedin, M. V. Electron paramagnetic resonance of switchable copper-nitroxide-based molecular magnets: An indispensable tool for intriguing systems / M. V. Fedin, S. L. Veber, E. G. Bagryanskaya, V. I. Ovcharenko // Coordination Chemistry Reviews. – 2015. – Vol. 289-290. – P. 341-356.
 17. Veber, S. L. FTIR Study of Thermally Induced Magnetostructural Transitions in Breathing Crystals / S. L. Veber, E. A. Suturina, M. V. Fedin, K. N. Boldyrev, K. Y. Maryunina, R. Z. Sagdeev, V. I. Ovcharenko, N. P. Gritsan, E. G. Bagryanskaya // Inorganic Chemistry. – 2015. – Vol. 54. – №7. – P. 3446-3455.
 18. Tretyakov, E. V. Cu(hfac)₂ Complexes with Nitronyl Ketones Structurally Mimicking Nitronyl Nitroxides in Breathing Crystals / E. V. Tretyakov, G. V. Romanenko, S. L. Veber, M. V. Fedin, A. V. Polushkin, A. O. Tkacheva, V. I. Ovcharenko // Australian Journal of Chemistry. – 2015. – Vol. 68. – №6. – P. 970-980.
 19. Zhukas, L. A. Size-dependent optical properties of polyethylene powders in far-IR region: On the way to universal matrix / L. A. Zhukas, S. L. Veber, T. B. Mikenas, M. A. Yurkin, E. V. Karpova, V. P. Maltsev, V. I. Mamatyuk, L. G. Echevskaya, E. G. Bagryanskaya, V. A. Zakharov // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 2014. – Vol. 147. – P. 1-7.
 20. Drozdyyuk, I. Y. Light-Induced Magnetostructural Anomalies in a Polymer Chain Complex of Cu(hfac)₂ with tert-Butylpyrazolyl nitroxides / I. Y. Drozdyyuk, S. E. Tolstikov, E. V. Tretyakov, S. L. Veber, V. I. Ovcharenko, R. Z. Sagdeev, E. G. Bagryanskaya, M. V. Fedin // The Journal of Physical Chemistry A. – 2013. – Vol. 117. – №30. – P. 6483-6488.
 21. Veber, S. L. Influence of Intense THz Radiation on Spin State of Photoswitchable Compound Cu(hfac)₂L^{Pr} / S. L. Veber, M. V. Fedin, K. Y. Maryunina, K. N. Boldyrev, M. A. Sheglov, V. V. Kubarev, O. A. Shevchenko, N. A. Vinokurov, G. N. Kulipanov, R. Z. Sagdeev, V. I. Ovcharenko, E. G. Bagryanskaya // The Journal of Physical Chemistry A. – 2013. – Vol. 117. – №7. – P. 1483-1491.
 22. Fedin, M. V. W-Band Time-Resolved Electron Paramagnetic Resonance Study of Light-Induced Spin Dynamics in Copper-Nitroxide-Based Switchable Molecular Magnets / M. V. Fedin, E. G. Bagryanskaya, H. Matsuoka, S. Yamauchi, S. L. Veber, K. Y. Maryunina, E. V. Tretyakov, V. I. Ovcharenko, R. Z. Sagdeev // Journal of the American Chemical Society. – 2012. – Vol. 134. – №39. – P. 16319-16326.
 23. Tretyakov, E. V. Crucial Role of Paramagnetic Ligands for Magnetostructural Anomalies in “Breathing Crystals” / E. V. Tretyakov, S. E. Tolstikov, A. O. Suvorova, A. V. Polushkin, G. V. Romanenko, A. S.

- Bogomyakov, S. L. Veber, M. V. Fedin, D. V. Stass, E. Reijerse, W. Lubitz, E. M. Zueva, V. I. Ovcharenko // *Inorganic Chemistry*. – 2012. – Vol. 51. – №17. – P. 9385-9394.
24. Fokin, S. V. Molecular magnets based on chain polymer complexes of copper(II) bis(hexafluoroacetylacetonate) with isoxazolyl-substituted nitronyl nitroxides / S. V. Fokin, S. E. Tolstikov, E. V. Tretyakov, G. V. Romanenko, A. S. Bogomyakov, S. L. Veber, R. Z. Sagdeev, V. I. Ovcharenko // *Russian Chemical Bulletin*. – 2011. – Vol. 60. – №12. – P. 2470-2484.
25. Veber, S. L. Temperature-Dependent Exchange Interaction in Molecular Magnets $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ Studied by EPR: Methodology and Interpretations / S. L. Veber, M. V. Fedin, K. Y. Maryunina, A. Potapov, D. Goldfarb, E. Reijerse, W. Lubitz, R. Z. Sagdeev, V. I. Ovcharenko, E. G. Bagryanskaya // *Inorganic Chemistry*. – 2011. – Vol. 50. – №20. – P. 10204-10212.
26. Chupakhin, O. N. Ferro- and antiferromagnetic interactions in polymeric and molecular complexes of $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ with 1-oxoazin-2-yl-substituted nitronyl nitroxides / O. N. Chupakhin, E. V. Tretyakov, I. A. Utepova, M. V. Varaksin, G. V. Romanenko, A. S. Bogomyakov, S. L. Veber, V. I. Ovcharenko // *Polyhedron*. – 2011. – Vol. 30. – №4. – P. 647-653.

Вебер Сергей Леонидович

СПЕКТРОСКОПИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАГНЕТИКОВ НА ОСНОВЕ
КОМПЛЕКСОВ МЕДИ И КОБАЛЬТА В МИКРОВОЛНОВОМ,
ТЕРАГЕРЦОВОМ И ИНФРАКРАСНОМ ДИАПАЗОНАХ

Автореф. дисс. на соискание ученой степени доктора физико-математических наук