

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ

ИНСТИТУТ "МЕЖДУНАРОДНЫЙ ТОМОГРАФИЧЕСКИЙ ЦЕНТР"
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи



БАРСКАЯ ИРИНА ЮРЬЕВНА

**Исследование термо- и фотоиндуцированных магнитных
аномалий в молекулярных магнетиках на основе меди и
нитроксильных радикалов методом ЭПР**

Специальность 01.04.17 —

«Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний
вещества»

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

д. ф.-м. н. Федин М. В.

Новосибирск – 2015

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	15
1.1 Классический спиновый кроссовер.....	15
1.1.1 Введение.....	15
1.1.2 Понятие спинового кроссовера и его открытие.....	17
1.1.3 Экспериментальные методики для исследования спинового кроссовера.....	21
1.1.4 Открытие LIESST-эффекта.....	28
1.2 Особенности молекулярных магнетиков типа $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$	32
1.2.1 Введение.....	32
1.2.2 Спиновые состояния и особенности ЭПР спектроскопии в применении к обменно-связанным триадам соединений $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$	37
1.2.3 Межкластерные обменные взаимодействия между спиновыми триадами.....	46
1.2.4 Исследование явления фотопереключения в $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$	52
1.2.5 Применение ИК спектроскопии для изучения магнитно-структурных переходов в соединениях $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$	59
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	67
2.1 Объекты исследования и методы приготовления образцов.....	67
2.2 Описание экспериментальной установки.....	74
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ТОПОЛОГИИ МАГНИТНЫХ ЦЕПЕЙ В ПОЛИМЕРНО-ЦЕПОЧЕЧНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАГНЕТИКАХ СЕМЕЙСТВА $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$	77
3.1 Введение.....	77
3.2 Результаты и их обсуждение.....	78
3.3 Заключение.....	87
ГЛАВА 4. ОСОБЕННОСТИ МЕЖКЛАСТЕРНЫХ ОБМЕННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СОЕДИНЕНИЯХ $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}_{\text{tert}}$ С МОДИФИЦИРОВАННОЙ СТРУКТУРОЙ ЛИГАНДА.....	88

4.1	Введение	88
4.2	Экспериментальные результаты и их обсуждение	89
4.3	Теоретические расчеты	95
4.4	Заключение.....	100
ГЛАВА 5. ИЗУЧЕНИЕ ФОТОИНДУЦИРОВАННЫХ МАГНИТНО-СТРУКТУРНЫХ АНОМАЛИЙ В МОДИФИЦИРОВАННОМ СОЕДИНЕНИИ $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}_{\text{tert}}$ С ТРЕТ-БУТИЛПИРАЗОЛИЛНИТРОКСИЛЬНЫМ РАДИКАЛОМ		
5.1	Введение	102
5.2	Экспериментальные результаты и их обсуждение	103
5.2.1	Структура комплекса и его оптические свойства.....	103
5.2.2	Фотоиндуцированная фрагментация кристаллов и формирование тонкой поликристаллической пленки	106
5.2.3	LIESST-эффект и релаксационные свойства.....	108
5.3	Заключение.....	113
ГЛАВА 6. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТА ФОТОПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ И РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ТЕРМИЧЕСКИ НЕПЕРЕКЛЮЧАЕМОМ КОМПЛЕКСЕ $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$		
6.1	Введение	116
6.2	Экспериментальные результаты и их обсуждение	117
6.2.1	Термопереключение. Глубина термической конверсии	117
6.2.2	Новый поход к синтезу – внедрение в полимерную матрицу	118
6.2.3	LIESST-эффект и релаксационные свойства.....	120
6.3	Заключение.....	130
ГЛАВА 7. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ФОТОИНДУЦИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАГНЕТИКАХ ТИПА $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ МЕТОДОМ ИК СПЕКТРОСКОПИИ.....		
7.1	Введение	132
7.2	Результаты и обсуждение	133
7.3	Заключение.....	139

ЗАКЛЮЧЕНИЕ	141
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ.....	143
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	144
ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ	160
БЛАГОДАРНОСТИ	166

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

На протяжении последних сорока лет наблюдается растущий интерес к молекулярным материалам, обладающим набором свойств, привлекательных для практического применения. Во многом этот интерес обусловлен миниатюризацией используемых устройств, приборов и стремлением к уменьшению размеров их компонент. [1–3] До настоящего времени тенденция к миниатюризации активно проявлялась в кремниевых технологиях, стимулируя исследования в областях физики и химии твердого тела, а также технологические разработки на все меньших масштабах. [4] Однако, как известно, кремниевые технологии приближаются к своему физическому пределу миниатюризации, когда дальнейшее уменьшение размеров становится уже невозможным. [4] Для того, чтобы перейти на новый уровень – уровень работы на молекулярных масштабах – необходим поиск принципиально новых материалов. При этом необходимо, чтобы такие материалы могли выполнять традиционные функции электроники и выступать как хранители информации, переключатели, транзисторы и т.д. [5 – 10]

В качестве потенциальных кандидатов рассматриваются многие органические, неорганические и координационные соединения. При этом координационные соединения особенно интересны, поскольку широкие возможности варьирования координирующих ионов металлов и лигандов позволяют регулировать конечные физические свойства и их комбинации. В частности, в этой области крайне популярны спин-кроссоверные соединения (в зарубежной литературе распространено обозначение SCO = spin-crossover) на основе переходных металлов с d^n электронной конфигурацией ($n=4-7$) и органических лигандов. [11 – 15]

Изменение спиновых состояний в спин-кроссоверных соединениях может быть индуцировано разнообразными внешними воздействиями: изменением

температуры, воздействием света, применением давления, магнитного поля и т.д. [16 – 21] Функционирование при комнатной температуре, устойчивость при многократных повторениях температурных циклов, короткие времена реагирования, эффекты гистерезиса и другие особенности спин-кроссоверных соединений создают широкий простор для их потенциальных применений, например, в молекулярной электронике, спинтронике, для хранения информации, в качестве дисплеев нового поколения, и т.д.

Ввиду высокой актуальности и перспективности данной области исследований постоянно ведется поиск новых молекулярных магнетиков с необычными свойствами. Так, относительно недавно был открыт принципиально новый класс соединений на основе меди(II) и нитроксильных радикалов, демонстрирующих поведение, сходное с классическим спиновым кроссовером и получившее название неклассического спинового кроссовера. [22 – 28] Среди них – семейство полимерно-цепочечных соединений $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ (hfac – гексафторацетилацетонат, L^{R} – нитроксильный лиганд с R заместителем), содержащих двух- и трех-спиновые обменно-связанные кластеры меди(II) и нитроксильных радикалов. [28 – 31]

Явление неклассического спинового кроссовера в соединениях типа $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ проявляется при воздействии температуры, света, давления. [32 – 34] Кроме того, магнитные свойства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ чрезвычайно чувствительны к изменениям в структуре лиганда, [32, 35] упаковке полимерных цепей, [36, 37] включению растворителя в межцепочечное пространство, [38 – 40] что дает возможность химическим образом варьировать в широких пределах разнообразные физические свойства этих соединений. Как и классические спин-кроссоверные соединения, комплексы $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ привлекательны для потенциального применения в области спинтроники, наноразмерных сенсоров, высокоплотного хранения информации, сверхчувствительных датчиков давления и т.д.

Для создания наиболее перспективных молекулярных магнетиков необходимо детальное понимание процессов и механизмов, имеющих место в

этом классе соединений, а также развитие физико-химических методов характеристики и контроля свойств данных соединений. В отличие от классического спинового кроссовера, неклассический спиновый кроссовер в $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ представляет собой гораздо более сложное и менее изученное явление, понимание которого необходимо для дальнейшего эффективного развития этой области.

Объекты исследования

В данной диссертационной работе исследовались полимерно-цепочечные комплексы соединений семейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ (hfac – гексафторацетилацетонат, L^{R} – нитроксильный лиганд с заместителем R), содержащих двух - или трех-спиновые обменно-связанные кластеры меди(II) с нитроксильными радикалами. Данные соединения демонстрируют разнообразные магнитно-структурные аномалии, индуцируемые внешними воздействиями.

Методы исследования

Несмотря на то, что соединения семейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ обладают большой энергией внутрикластерного обменного взаимодействия, было показано, что метод ЭПР спектроскопии, наряду с магнетохимическими исследованиями и рентгеноструктурным анализом, может быть успешно использован для изучения магнитных свойств данных соединений. [30 – 32] В настоящей диссертационной работе методом стационарного ЭПР в двух частотных диапазонах были изучены представители семейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$, а также их модифицированные аналоги с измененной структурой нитроксильного лиганда. Для исследования особенностей структуры фотоиндуцированного метастабильного состояния была применена ИК спектроскопия среднего диапазона. Для дополнительной характеристики соединений привлекалась оптическая спектроскопия видимого диапазона. Для интерпретации экспериментальных результатов использовалось теоретическое моделирование в среде Matlab на основе пакета Easyspin.

Цели и задачи

Целью данной работы является углубление понимания механизмов термо- и фотоиндуцированных магнитно-структурных аномалий в молекулярных магнетиках семейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ методом ЭПР с привлечением вспомогательных методик (ИК, оптической спектроскопии) и теоретического моделирования.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Исследование макроскопической топологии магнитных цепей в соединениях $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$.
2. Изучение межкластерных (межцепочечных) обменных взаимодействий и возможностей управления ими посредством химической модификации лигандов в соединениях $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$.
3. Установление особенностей фотопереключения и релаксации в соединениях семейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ с *трет*-бутилпиразоллил-нитроксильными лигандами.
4. Исследование возможности фотогенерации термически-недостижимого метастабильного состояния $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ и характеристика его свойств.
5. Исследование структуры фотоиндуцированного метастабильного состояния в соединениях типа $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$.

Научная новизна

В данной работе впервые исследована макроскопическая топология межкластерных обменных взаимодействий в семействе соединений типа $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$, продемонстрирована зависимость пространственной размерности магнитных свойств от величины межкластерного обменного взаимодействия. Для соединений с сильным межкластерным обменным взаимодействием достоверно показано одномерное (1D) макроскопическое магнитное поведение. Также впервые исследованы соединения нового подкласса $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{R}}$ с

трет-бутилпиразолилнитроксильными лигандами. Установлено, что модификация лиганда существенна для реализации обменных взаимодействий и приводит к подавлению межцепочечных обменных взаимодействий и увеличению межкластерных внутрицепочечных обменных взаимодействий. Исследован эффект фотопереключения в модифицированном соединении $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{Me}}$, в котором наблюдается существенное увеличение температуры наблюдения фотоиндуцированного состояния вплоть до 65 К. Также исследованы преимущества нового подхода к синтезу молекулярных магнетиков $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ в прозрачной в видимом диапазоне полимерной матрице. В частности, изучено влияние полимерной матрицы на магнитные свойства соединения и эффективность фотооблучения. Продемонстрирована возможность фотогенерации термонедостижимого состояния на примере $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$. Кроме того, впервые изучена структура фотовозбужденного метастабильного состояния в серии соединений $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$.

Научная и практическая значимость

Исследуемые в данной диссертации молекулярные магнетики семейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ являются интересными не только с фундаментальной точки зрения, но и ввиду их потенциального применения в молекулярно-спиновых устройствах, спинтронике, наноразмерных сенсорах и т.д. Для успешного практического применения необходимо уметь синтезировать такие соединения с заранее заданными химическими и физическими свойствами и уметь управлять ими, что возможно только в случае детального понимания протекающих процессов и их механизмов. Проведенные в данной диссертационной работе исследования вносят существенный вклад в понимание происходящих магнитно-структурных аномалий в соединениях типа $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$. В частности, получена ключевая информация об обменных взаимодействиях, механизмах фотопереключения и свойствах метастабильных фотоиндуцированных состояний. Результаты данной диссертационной работы могут найти применение в усовершенствовании свойств

молекулярных магнетиков типа $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$.

Научные положения, выносимые на защиту

1. Методика определения макроскопической топологии межкластерных обменных взаимодействий в молекулярных магнетиках семейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ на основе экспериментальных данных ЭПР спектроскопии.
2. Особенности межкластерных обменных взаимодействий и влияние модификации структуры нитроксильного радикала на магнитно-структурные аномалии соединений подсемейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{R}}$ с *tert*-бутилпиразоллил-замещенными нитроксильными радикалами.
3. Увеличение температуры наблюдения метастабильного фотоиндуцированного состояния в молекулярном магнетике $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{Me}}$ с модифицированной структурой нитроксильного радикала вплоть до 65 К.
4. Методика характеристики магнитно-резонансных параметров термически-недостижимого состояния с помощью фотогенерации на примере соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$.
5. Особенности структуры метастабильного фотоиндуцированного состояния в соединениях $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$.

Достоверность

Достоверность выводов и результатов работы обеспечена комплексным подходом к экспериментальным исследованиям и их интерпретации с использованием современного экспериментального оборудования, экспериментальных и теоретических подходов. Полученные результаты находятся в согласии с имеющимися в литературе данными.

Личный вклад соискателя

Весь объем экспериментальных данных получен лично соискателем. Автор участвовал в постановке задачи, разработке плана исследований,

обсуждении результатов, принимал непосредственное участие в подготовке публикаций по теме диссертационной работы.

Апробация работы

Результаты работы были представлены и обсуждались на следующих конференциях и симпозиумах: Всероссийская конференция с международным участием "Спектроскопия и томография электронного парамагнитного резонанса в химии и биологии" (Москва, Россия, 2011 г.), The Annual International Meeting of the Royal Society of Chemistry Electron Spin Resonance Conference (Манчестер, Великобритания, 2012), VIII International Voevodsky Conference (Новосибирск, Россия, 2012), Magnetic Resonance and Magnetic Phenomena in Chemical and Biological Physics (Новосибирск, Россия, 2012), The 7th Japanese-Russian International Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices (Аваджи, Япония, 2013), The 14th International Conference on Molecule-based Magnets (Санкт-Петербург, Россия, 2014), School for young scientists "Magnetic Resonance and Magnetic Phenomena in Chemical and Biological Physics" (Новосибирск, Россия, 2014), The 8th Russian-Japanese Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices (Казань, Россия, 2014), XXVI Симпозиум «Современная химическая физика (Туапсе, Россия, 2014), Siberian Youth Conference "Current Topics in Organic Chemistry" (Шерегеш, Россия, 2015).

Список публикаций

По теме диссертации опубликовано 28 научных работ, из них 4 статьи в рецензируемых журналах из списка рекомендованных ВАК и 24 тезиса докладов конференций.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения и списка цитируемой литературы, состоящего из 177 наименований. Работа изложена

на 167 страницах машинописного текста, содержит 47 рисунков и 5 таблиц. Материалы диссертации изложены по главам следующим образом.

Во введении отражена актуальность темы диссертации, сформулированы основные цели и задачи работы, приведены положения, выносимые на защиту, дана краткая аннотация глав диссертации.

Первая глава представляет собой литературный обзор, посвященный текущему состоянию исследований в области классического и неклассического спинового кроссовера в молекулярных магнетиках. В частности, обсуждается понятие термического спинового кроссовера, его открытие, возможные применения и дальнейших работах в этой области; описываются наиболее часто применяемые методики для характеристики классических спин-кроссоверных комплексов; описывается эффект фотопереключения и LIESST-эффект в спин-кроссоверных соединениях. После обсуждения исследований в области классического спинового кроссовера автор приводит обзор работ в области неклассического спинового кроссовера в соединениях типа $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$, которые непосредственным образом связаны с исследованиями данной диссертации. В частности, подробно описываются особенности применения ЭПР спектроскопии для характеристики соединений семейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$; рассматриваются известные ранее данные о межкластерных обменных взаимодействиях, явлении фотопереключения, характеристики структуры соединений данного семейства.

Во второй главе охарактеризованы объекты исследования, описаны методики приготовления образцов, указаны условия проведения и детали экспериментов.

В третьей главе представлены результаты исследования макроскопической топологии магнитных цепей в молекулярных магнетиках

$\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ методом ЭПР спектроскопии. Описана методика анализа экспериментальных данных для определения направления магнитных цепей. Показана корреляция между величиной межкластерного обменного взаимодействия и пространственной размерностью магнитных свойств. Для соединений с сильным межкластерным обменным взаимодействием достоверно продемонстрировано одномерное (1D) магнитное поведение.

В четвертой главе исследованы соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{R}}$ с измененной структурой лиганда методом ЭПР (вместо традиционного нитронилнитроксильного радикала использовался *трет*-бутилпиразоллил-замещенный нитроксильный радикал). Показано влияние структуры нитроксильного радикала на межкластерные межцепочечные и внутрицепочечные обменные взаимодействия. Проведено численное моделирование экспериментальных спектров ЭПР с использованием подхода модифицированных уравнений Блоха.

В пятой главе показаны особенности эффекта фотопереключения и LIESST-эффекта в молекулярном магнетике $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{Me}}$ на основе меди и *трет*-бутилпиразоллил-замещенного нитроксильного радикала. Продемонстрировано влияние структуры нитроксильного лиганда на время жизни фотоиндуцированного метастабильного состояния.

В шестой главе на примере соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$ продемонстрирована принципиальная возможность фотогенерации термически-недостижимого магнитно-структурного состояния. Сравнительный анализ исследуемого термически непереключаемого соединения и термически переключаемого аналога $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ позволил охарактеризовать особенности фотоиндуцированного состояния в $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$. Кроме того, изучаемые в данной главе соединения были синтезированы новым методом инкорпорации микрокристаллов в прозрачную полимерную матрицу для оптимизации

условий фотооблучения. Обсуждаются преимущества данного подхода и влияние полимерной матрицы на магнитные свойства соединений.

В седьмой главе исследуются особенности структуры фотоиндуцированных метастабильных состояний в соединениях $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ методом ИК спектроскопии среднего диапазона с фотовозбуждением. Обсуждаются причины наблюдаемых отличий между фото- и термоиндуцированными состояниями.

В заключении представлены основные результаты, полученные в данной диссертационной работе.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Классический спиновый кроссовер

1.1.1 Введение

Спиновый кроссовер представляет собой переключение между двумя спиновыми состояниями молекулы (так называемые высокоспиновое (HS) и низкоспиновое (LS) состояния) и наблюдается для переходных металлов с электронной конфигурацией d^4-d^7 . На сегодняшний день, начиная с момента открытия этого эффекта Камби с соавторами, [41] сотни различных (моно- и полиядерных) спин-кроссоверных комплексов были синтезированы в твердом, жидком или гелеобразном состоянии. Свойства этих соединений на молекулярном уровне описываются теорией поля лигандов. [42] Для описания на макроскопическом уровне, как правило, используются представления об электрон-фононных взаимодействиях и теория упругости для кристаллических решеток. [43] Также для спин-кроссоверных соединений теоретически обоснованы и поняты эффекты влияния температуры, давления, света, магнитного поля на характер магнитных аномалий. [44] Изменение в d электронной конфигурации сопровождается значительным изменением длины связи и молекулярного объема. Поэтому переключение между молекулярными спиновыми состояниями сопровождается разнообразными изменениями физических свойств. Помимо очевидного изменения магнитной восприимчивости и цвета, наблюдается изменение диэлектрических и механических свойств. [45 – 49]

Материалы на основе спин-кроссоверных молекул обладают рядом важных свойств для их потенциального применения: 1) спиновый переход осуществляется даже при редуцировании размеров системы вплоть до нескольких нанометров; 2) переключение спинового состояния может

происходить при комнатной температуре; 3) в процессе переключения происходят ультрабыстрые (сотни фемтосекунд) изменения электронных состояний; 4) имеется широкое химическое многообразие объектов и подходов для дизайна новых соединений с заданными свойствами.

Изначально воспринимавшийся как не более чем любопытный эффект, спиновый кроссовер развился в большую междисциплинарную область, которая привлекает внимание материаловедов, химиков-неоргаников, квантовых химиков, физиков, спектроскопистов, теоретиков, биохимиков, химиков-синтетиков, специалистов в области нанотехнологий, и даже геологов и биологов. Область применения спин-кроссоверных материалов необычайно широка. Так, например, Fe(II) производные 1,2,4-триазола являются прекрасными кандидатами на роль «умных» контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии. Предполагается, что такие системы также могут использоваться как температурные сенсоры при гипотермическом лечении опухолей. [50] Также, в силу небольшого размера и высокой чувствительности, спин-кроссоверные соединения могут выступать в качестве молекулярных сенсоров не только температуры, но и давления, слабых магнитных полей, светового излучения. [51 – 59] Конечно, основная область применения, во многом обусловившая столь живой интерес к спин-кроссоверным комплексам – это молекулярные переключатели для высокоплотного хранения информации, спинтроники, квантовых компьютеров, оптических дисплеев и т.д.

Присущая спин-кроссоверным соединениям бистабильность (HS и LS состояния), возможность контролируемо изменять состояние молекул разнообразными методами (температура, давление, свет, электрическое и магнитное поля), малый размер, фемтосекундное время отклика, возможность объединять спиновый кроссовер с дополнительными свойствами (молекулы-гости, [60,61] проводимость, [62] магнитный обмен, [63] цис-, транс-изомеризация, [64] люминесценция, [65] и многое другое) – все это не оставляет сомнений, что область спинового кроссовера чрезвычайно

многообещающа и привлекательна для дальнейших междисциплинарных исследований.

1.1.2 Понятие спинового кроссовера и его открытие

Как уже отмечалось, спиновый кроссовер наблюдается для ряда комплексов переходных металлов с d^n электронной конфигурацией и представляет собой изменение спинового состояния комплекса под действием внешних воздействий, таких как температура (исторически первый открытый эффект), давление, фотооблучение, приложение магнитного поля. Как правило, спиновые состояния при этом изменяются между высокоспиновым (HS) и низкоспиновым (LS). Происхождение термина «спиновый кроссовер» обязано пересечению (кроссоверу) зависимостей энергии HS и LS состояний (основных термов) от силы поля лигандов. Термин «спиновый переход» употребляется почти синонимично к спиновому кроссоверу, однако имеет более широкую коннотацию, включая сопутствующие спиновому кроссоверу эффекты.

Впервые явление термического спинового кроссовера было открыто Камби с соавторами в 1931 г. на комплексе Fe(III) дитиокарбамат [41] почти одновременно с появлением теории поля лигандов (теория кристаллического поля). [66] Но лишь спустя ~30 лет Эвальд с соавторами показали, что причиной возникновения термического спинового кроссовера является резкая зависимость силы поля лиганда от расстояния между атомами и разница длин связей металл-лиганд в двух состояниях. [67] Рассмотрим подробнее явление термического спинового кроссовера.

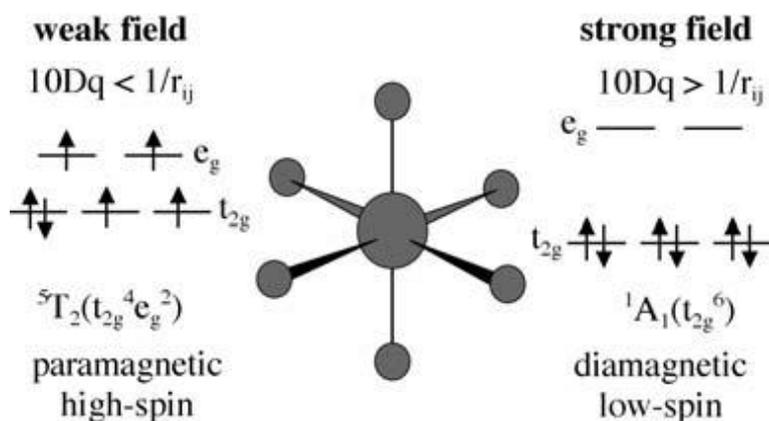


Рисунок 1 – Электронная конфигурация двух возможных основных состояний для иона Fe(II) в октаэдрическом окружении. Заимствовано из [68].

В идеально-октаэдрическом окружении (координации) лигандов происходит расщепление пятикратно-вырожденной nd орбитали иона переходного металла на два набора состояний: 1) три орбитали d_{xy} , d_{yz} и d_{xz} , которые являются базисом неприводимого представления t_{2g} ; 2) две орбитали d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$, базис неприводимого представления e_g группы симметрии O_h . [66, 69] Орбитали t_{2g} представления являются несвязывающими и лежат ниже по энергии, чем анти-связывающие орбитали e_g представления. [70] Расщепление между двумя наборами орбиталей носит название расщепления в поле лигандов и обозначается параметром $10Dq$, характеризующим силу поля лигандов. Сила поля лиганда широко варьируется в зависимости от конкретного набора лигандов и иона металла. [71] Как правило, параметр $10Dq$ зависит от расстояния между ионом металла и лигандом как $\frac{1}{r^n}$, где $n=5-6$. [72] Для систем с более чем одним d -электроном следует учитывать также и электрон-электронное отталкивание P (энергия спаривания спинов). Рассмотрим, к чему это приводит, на широко известном примере иона Fe(II) с шестью d -электронами, которые необходимо распределить по двум наборам орбиталей (t_{2g} и e_g).

В случае, если электрон-электронное отталкивание превышает расщепление в поле лигандов, электроны разместятся на орбиталях согласно правилу Хунда (основное состояние обладает максимальной мультиплетностью). В результате основным состоянием иона Fe(II) будет

парамагнитное, так называемое высокоспиновое (HS) ${}^5T_{2g}(t_{2g}^4 e_g^2)$ состояние. Если же, напротив, $10Dq$ будет больше энергии спаривания спинов, то Fe(II) будет обладать иным основным состоянием – диамагнитным низкоспиновым (LS) ${}^1A_{1g}(t_{2g}^6)$ состоянием (рисунок 1).

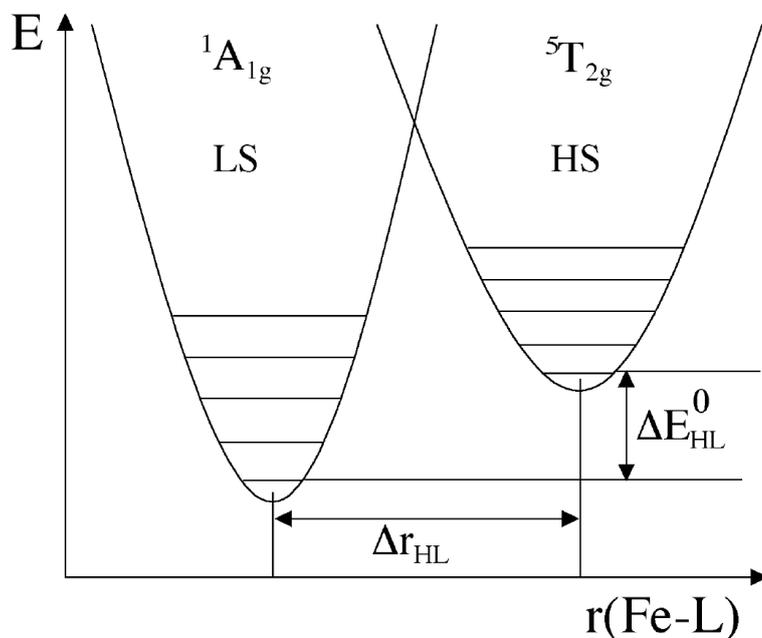


Рисунок 2 – Адиабатический потенциал для HS (высокоспинового) и LS (низкоспинового) состояния вдоль наиболее важной для спинового кроссовера координаты реакции: полносимметричного колебания длины связи металл–лиганд (Fe-L). Заимствовано из [42].

Для комплексов на основе Fe(II) справедливо следующее утверждение: длина связи металл-лиганд в HS состоянии (r_{HS}) заметно больше, чем в LS состоянии (r_{LS}). Этот факт обусловлен тем, что в случае HS состояния два из шести d электронов занимают анти-связывающую e_g орбиталь, в то время как в LS состоянии все шесть электронов сидят на несвязывающей t_{2g} орбитали. Экспериментальные значения для Fe-N координации составляют от 1.95 до 2.00 Å для r_{LS} и от 2.12 до 2.18 для r_{HS} . [73,74] Как следствие, на конфигурационной координатной диаграмме (т.е. графике зависимости энергии системы как функции смещения ядер) для полносимметричного валентного колебания потенциальные ямы двух состояний (HS и LS) сдвинуты как в горизонтальном, так и в вертикальном направлении (рисунок 2).

Используя конфигурационную диаграмму, изображенную на рисунке 2, несложно сформулировать условия возникновения термического спинового кроссовера: для термического заселения высокоспинового состояния необходимо, чтобы разница между энергиями нулевых колебаний для HS и LS состояний $\Delta E_{HL}^0 = E_{HS}^0 - E_{LS}^0$ по порядку величины равнялась термической энергии $k_B T$. В этом случае при низких температурах комплексы будут находиться в LS состоянии, а при повышении температуры переключаться вследствие энтропийного фактора в HS состояние. Основными вкладами в увеличение энтропии при переходе из LS в HS состояние являются электронный (большее вырождение по спину для HS состояния) и колебательный вклад от изменения вибронной структуры уровней (более низкие колебательные частоты и, как следствие, большая плотность колебательных состояний для HS состояния). Т.е. с точки зрения квантовой механики LS состояние является основным при всех температурах, но при повышении температуры до $k_B T \sim \Delta E_{HL}^0$ HS состояние становится термодинамически более выгодным.

Отметим, что часто встречающееся утверждение «для наблюдения спинового кроссовера необходимо, чтобы энергия спаривания электронов примерно равнялась расщеплению в поле лигандов» весьма обманчиво. Энергия спаривания электронов P практически не зависит от расстояния металл-лиганд. При этом параметр $10Dq$ изменяется в зависимости от длины связи металл-лиганд таким образом, что в HS состоянии $10Dq$ существенно меньше P , а в LS состоянии $10Dq$ существенно больше P (переход из HS в LS состояние сопровождается изменением параметра $10Dq$ примерно в 2 раза). Таким образом, условие наблюдения спинового кроссовера следует формулировать как $10Dq_{HS} < P < 10Dq_{LS}$. [67] На конфигурационной диаграмме точка $10Dq = P$ соответствует точке пересечения двух потенциальных ям.

Спиновый кроссовер возможен для производных ионов металлов с d^4 , d^5 , d^6 и d^7 электронной конфигурацией. Экспериментально он продемонстрирован для комплексов всех переходных металлов первого ряда с такими

электронными конфигурациями: Cr(II), Mn(II), Mn(III), Fe(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Ni(III). [75–79] Для переходных металлов второго ряда $d^4 - d^7$ в литературе встречаются редкие примеры комплексов, демонстрирующих спиновый кроссовер, однако меньшая энергия спинового спаривания вместе с более сильным полем лиганда существенно уменьшает количество возможных вариантов. На сегодняшний день наибольшее количество спин-кроссоверных комплексов получено для d^6 конфигурации, причем большинство из них синтезированы на основе Fe(II).

Подводя итог вышесказанному, в процессе спинового кроссовера происходит два наиболее значимых изменения в комплексах: 1) изменение длины связи металл-лиганд, 2) изменение магнитных свойств. Исследование спиновых переходов осуществляется разнообразными методиками, такими как СКВИД-магнетометрия, ^{57}Fe мёссбауэровская спектроскопия, электронная спектроскопия, ИК спектроскопия, рентгеноструктурный анализ (РСА), магнитно-резонансные методы и др. Краткий обзор методик представлен в следующем разделе.

1.1.3 Экспериментальные методики для исследования спинового кроссовера

Измерение магнитной восприимчивости

Измерение магнитной восприимчивости как функции от температуры $\chi(T)$ (СКВИД-магнетометрия) является одним из основных и легкодоступных методов характеристики спин-кроссоверных соединений. Изменение спинового состояния из LS в HS приводит к значительному увеличению магнитного момента образца, что ясно проявляется на кривой $\chi(T)$. Для измерения $\chi(T)$, как правило, используются СКВИД-магнетометры, обладающие большей чувствительностью и точностью по сравнению с устаревшими методиками Фарадея, Гуи.

Вид кривой $\chi(T)$ для спин-кроссоверных соединений определяется температурно-зависимыми вкладами магнитной восприимчивости двух состояний по формуле:

$$\chi(T) = \gamma_{HS} \cdot \chi_{HS} + (1 - \gamma_{HS}) \cdot \chi_{LS}, \quad (1)$$

где χ_{HS} и χ_{LS} - магнитные восприимчивости соответствующих состояний, а γ_{HS} - доля HS состояния. Соответственно, зная значения χ_{HS} , χ_{LS} и измерив величину $\chi(T)$, легко получить кривую спинового перехода, которая обычно представляется в виде $\gamma_{HS}(T)$. Помимо кривой $\chi(T)$, данные магнитной восприимчивости отображают в виде графиков зависимости χT от температуры, а также в терминах эффективного магнитного момента $\mu_{\text{eff}}(T) = \sqrt{8\chi T}$.

Современные технологии позволяют измерять магнитную восприимчивость в широком диапазоне температур (включая гелиевые температуры) и при воздействии различных внешних возмущений: гидростатического давления, [80] фотооблучения, [68] высоких магнитных полей [53].

⁵⁷Fe Мессбауэровская спектроскопия

Мёссбауэровская спектроскопия основана на резонансном поглощении атомным ядром монохроматического γ -излучения, испускаемого радиоактивным источником (эффект Мёссбауэра). Несмотря на то, что эффект Мёссбауэра имеет место для более чем 40 элементов, для практического применения подходят не более 15 из них. [81,82] Лимитирующие факторы – время жизни и энергия возбужденного ядра, используемого в Мёссбауэровской спектроскопии, поскольку время жизни определяет минимальную ширину спектральной линии, которая не должна превышать сверхтонкие расщепления, а энергия γ -кванта определяет энергию отдачи.

Среди всех вариантов наибольшее распространение получила ⁵⁷Fe Мессбауэровская спектроскопия, ставшая стандартной методикой характеристики спин-кроссоверных соединений на основе железа. Изомерный

сдвиг d и квадрупольное расщепление ΔE_Q (два наиболее информативных параметра, извлекаемых из Мёссбауэровских спектров) значительно отличаются в HS и LS состояниях как для Fe(II), так и для Fe(III). [82] Т.е., если оба спиновых состояния присутствуют в определенной степени (не менее чем ~3%), и время релаксации $LS \leftrightarrow HS$ флуктуаций больше Мессбауэровского временного окна (определяется временем жизни возбужденного состояния, которое составляет около 100 нс для ^{57}Fe), то оба спиновых состояния становятся различимыми в итоговом спектре.

Помимо кривой спинового перехода $\gamma_{\text{HS}}(T)$ из Мессбауэровских спектров можно извлечь дополнительную ценную информацию о спин-кроссоверных соединениях. Так, например, изомерный сдвиг d пропорционален спиновой плотности s -электрона на ядре и, соответственно, напрямую зависит от заселенности s -электронов и косвенно (через эффект экранировки) зависит от заселенности d -электронов на валентной оболочке. Таким образом, можно получить информацию о степени окисления, спиновом состоянии и некоторых свойствах связи (ковалентность, электроотрицательность лиганда и т.д.). [81, 82]

Квадрупольное расщепление ΔE_Q наблюдается только при наличии неоднородного электрического поля на Мёссбауэровском ядре, которое может быть вызвано несферическим распределением электронной плотности на валентной оболочке или же несимметричным окружением в решетке. [81, 82] Информация о ΔE_Q дает представление о молекулярном окружении, степени окисления и о спиновом состоянии.

Магнитное расщепление ΔH_M , как правило, не наблюдается в спектрах спин-кроссоверных соединений вследствие усреднения до нуля магнитного поля на ядре за время Мёссбауэровского временного окна (усреднение вызвано быстрой флуктуацией спина валентного электрона и, соответственно, Фермиевского контактного взаимодействия). Однако магнитно-дипольное расщепление может наблюдаться при помещении образца во внешнее магнитное поле, причем величина расщепления ΔH_M изменяется в зависимости

от спинового состояния. Кроме того, Мёссбауэровская спектроскопия может быть использована для измерения времени жизни состояний, времени релаксации для $LS \leftrightarrow HS$ флуктуаций [83] на основе анализа формы линии спектров и теории релаксации Блюма [84–86].

Оптическая спектроскопия

Термический спиновый переход всегда сопровождается изменением цвета (явление термохромизма). Часто термохромизм носит выраженный характер и может наблюдаться даже визуально, что позволяет легко и быстро определить наличие перехода по отслеживанию цвета соединения в зависимости от температуры. Для некоторых соединений на основе Fe(II) (например, $[\text{Fe}(\text{alkyltetrazole})_6]^{2+}$) цвет определяется только полосами поглощения лиганда и меняется от бесцветного в HS состоянии до ярко-пурпурного в LS состоянии. [87] Однако для большинства систем в оптических спектрах видимого диапазона присутствуют дополнительные полосы поглощения (вследствие разрешенности по спину или по четности переходов с переносом заряда), которые меняют цвет соединения и делают термохромизм менее явным. [88, 89] В этом случае исследуют зависимости оптических спектров от температуры и анализируют сдвиги или изменения интенсивностей соответствующих полос поглощения. Оптическая спектроскопия также является незаменимым инструментом в определении структуры электронных уровней в спин-кроссоверных соединениях.

Кроме того, знание положения и интенсивности оптических переходов важно для корректного проведения экспериментов по фотооблучению, LIESST-эффекту (раздел 1.1.4), измерению релаксационных кинетик. [68, 90] Данные оптической спектроскопии с временным разрешением (вплоть до фемтосекундного разрешения) позволяют охарактеризовать короткоживущие метастабильные состояния, формирующиеся в процессе спиновых переходов. [91 – 94]

ИК спектроскопия

Уменьшение населенности анти-связывающей e_g орбитали и возрастание населенности несвязывающей орбитали t_{2g} при переходе из HS в LS состояние сопровождается увеличением силы связи металл–лиганд. Этот факт отражается в колебательных спектрах дальнего ИК диапазона спин-кроссоверных соединений ($\sim 250 - 500 \text{ см}^{-1}$). [95, 96] Например, в работах [97 – 99] по температурному поведению ИК спектров дальнего диапазона были установлены колебательные полосы поглощения, принадлежащие HS или LS состоянию. На основании этих данных были получены кривые спинового перехода $\gamma_{HS}(T)$.

Однако непосредственное установление мод колебаний связи металл-лиганд часто бывает затруднительным, поэтому для наблюдения в основном используют внутренние моды лиганда, т.к. изменение силы связи между координационным атомом и лигандом влияет и на силы связей соседей первого порядка. Для спин-кроссоверных соединений на основе Fe(II) наблюдение спинового перехода чаще всего осуществляется по колебаниям в CO и CN группах лиганда, частота которых лежит в среднем ИК диапазоне. [100, 101] ИК спектроскопия спин-кроссоверных соединений используется не только для получения рутинных данных о виде кривых спинового перехода и определения температуры термического спинового кроссовера, [102, 103] но и для исследования гистерезисных явлений, [101] влияния эффекта давления, LIESST-эффекта. [98, 99] Особенно интересен последний случай, поскольку помимо информации об особенностях LIESST ИК спектроскопия дает косвенную информацию о структуре фотовозбужденного состояния.

Рентгеноструктурный анализ (РСА)

Как упоминалось ранее, термический спиновый кроссовер сопровождается изменением длины связи металл-лиганд вследствие перераспределения заселенности анти-связывающей e_g и несвязывающей t_{2g}

орбиталей. Так, для Fe(II) изменение суммарного спина на $\Delta S=2$ приводит к изменению длины связи на $\sim 10\%$ ($\Delta r = r_{HS} - r_{LS} \approx 220 \text{ пм} - 200 \text{ пм} \approx 20 \text{ пм}$); [104] для Fe(III) также с $\Delta S=2$ изменение Δr несколько меньше ($\Delta r \approx 13 \text{ пм}$), поскольку в LS состоянии один электрон все же остается на e_g орбитали; для Co(II) изменение еще меньше ($\Delta r \approx 10 \text{ пм}$), т.к. при переходе в LS состояние $\Delta S=1$ только один электрон переходит с e_g на t_{2g} орбиталь.

Величина Δr играет существенную роль в кооперативных процессах и релаксационных кинетиках. Соответственно, определение кристаллической структуры при температурах выше и ниже спинового перехода крайне информативно с точки зрения природы спиновых переходов (взаимосвязь с кристаллографическим фазовым переходом, эффекты кооперативности). Даже в случае невозможности получения монокристалла для определения полной кристаллической структуры, данные порошковой рентгеновской дифракции остаются информативными относительно природы спинового перехода (плавный/резкий) и происходящих изменений в параметрах решетки. [105]

Немало активному применению PCA способствовало развитие технических возможностей рентгеновских дифракционных методов. CCD детекторы и фокусирующие устройства (зеркало Гёбеля) многократно сократили время эксперимента; использование криогенных систем позволило работать при гелиевых температурах и исследовать LIESST-эффект методом PCA [106, 107]; применение LCLS (Linac Coherent Light Source) источников света сделало возможным сверхбыстрый фемтосекундный PCA, а значит и характеризацию структуры короткоживущих состояний [108, 109].

Спектроскопия магнитного резонанса

Протонная ЯМР спектроскопия широко применяется для исследования спинового кроссовера в растворах. Магнитная восприимчивость измеряется методом Эванса, т.е. из измерения разницы химических сдвигов, вызванной присутствием парамагнитной частицы по сравнению с чистым раствором—

стандартом. [110, 111] Впервые эта методика для спин-кроссоверных соединений была применена к Fe(II) в трис(пиразолил)боратных системах. [112] Твердотельная ЯМР спектроскопия, напротив, практически не применяется для спин-кроссоверных систем, за исключением установления факта спинового перехода по анализу ширины линии, поскольку большое число химически неэквивалентных протонов лиганда приводит к трудно интерпретируемым широким линиям с точки зрения анализа деталей спинового перехода.

Более интересная информация о механизме спиновых переходов может быть получена на основе данных о времени релаксации T_1 . Первые результаты в этой области были представлены Озаровски [113], в работе которого было продемонстрировано уменьшение времени T_1 при увеличении расстояния между протонами и парамагнитным ионом для соединений на основе Fe(II). Вслед за этой работой появились другие подробные исследования поведения T_1 в зависимости от температуры для соединений на основе Fe(II) и их цинковых аналогов, [114 – 116] в ходе которых было показано, что функция $\ln T_1(1/T)$ обладает несколькими минимумами, соответствующими туннельным (при низких температурах) и классическим (при высоких температурах) вращениям групп, и спиновый кроссовер происходит не в статичной кристаллической решетке, а в динамическом окружении.

Несмотря на указанные возможности ЯМР, ЭПР спектроскопия применяется для исследования спин-кроссоверных соединений значительно чаще, поскольку два наиболее широких класса (на основе Fe(III) и Co(II)) обладают хорошо разрешенными характерными ЭПР спектрами для HS и LS состояний. Для соединений Fe(III) в HS состоянии отсутствует спин-орбитальное взаимодействие (терм 6S), т.е. время релаксации достаточно велико, а ЭПР сигнал характеризуется соответствующим g-фактором и D, E параметрами расщепления в нулевом поле. В LS состоянии (2T_2) спин-орбитальное взаимодействие уже присутствует, однако при низких температурах колебания затормаживаются, электрон-фононное

взаимодействие уменьшается, и время релаксации остается достаточно долгим. [117, 118]

Для соединений на основе Co(II) ЭПР спектроскопия также является актуальным методом. [119 – 121] Однако спин-орбитальное взаимодействие в HS состоянии (4T_1) уменьшает время спин-решеточной релаксации, затрудняя получение спектров при комнатной температуре. Поэтому ЭПР спектры HS состояния, как правило, получают при температурах чуть выше температуры спинового перехода.

В случае Fe(II) комплексов в HS состоянии (5T_2) спин-орбитальное взаимодействие так велико (короткое время спин-решеточной релаксации), что ЭПР спектры могут быть получены только при температурах ниже 20 К. В этом случае применяется допирование Fe(II) спин-кроссоверных комплексов подходящими ЭПР пробами: Mn(II) или Cu(II). Применение допирования – альтернативная техника ЭПР спектроскопии для изучения спинового кроссовера по поведению сигнала молекулы-гостя. Этот метод впервые был использован МакГарви с соавторами для $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ и $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ (2-pic=2-picolylamine), допированных 1% Mn(II), [122] а затем позднее в работе [123] для $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, допированного 10% Cu(II).

Таким образом, ЭПР спектроскопия является простым и информативным методом для характеристики спин-кроссоверных соединений, а именно выявления особенностей спиновых переходов и происходящих структурных изменений.

1.1.4 Открытие LIESST-эффекта

В начале 1980-х произошло два события, ключевых для дальнейшего развития исследований спин-кроссоверных соединений. Прежде всего, МакГарви с соавторами обнаружили, что для многих Fe(II) спин-кроссоверных комплексов в растворе высокоспиновое состояние может быть создано за счет

импульсного лазерного возбуждения низкоспинового состояния. [124, 125] Типичное время жизни светоиндуцированного высокоспинового состояния при комнатных температурах составило несколько микросекунд. Вторым открытием стал эксперимент Хаузера с соавторами, [88, 126] в ходе которого было показано, что при криогенных температурах релаксация из возбужденного высокоспинового состояния в основное низкоспиновое замедляется настолько сильно, что с помощью облучения в видимом диапазоне Fe(II) спин-кроссоверная система может быть количественно «захвачена» в метастабильном высокоспиновом состоянии. Это явление получило название LIESST-эффекта (Light-Induced Excited Spin State Trapping, что переводится как светоиндуцированный захват возбужденного спинового состояния).

Открытие LIESST-эффекта повлекло за собой волну исследований, посвященных механизму захвата, [87, 127] особенностям фотопереключения и влиянию химических и физических параметров на время жизни метастабильного состояния. [128, 129]

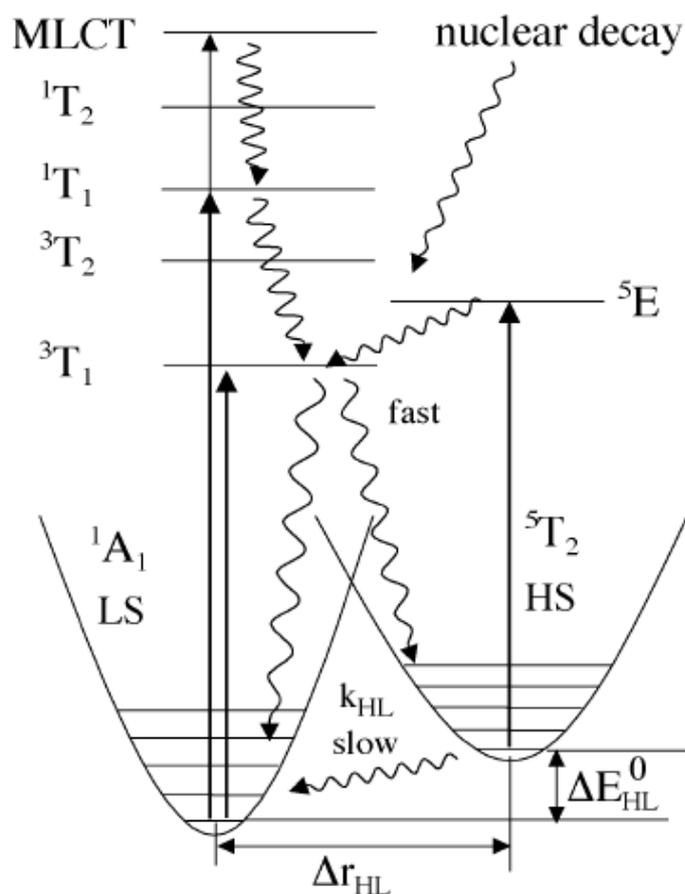


Рисунок 3 – Электронная структура для Fe(II) спин-кроссоверных соединений. Механизмы LIESST-эффекта и обратного LIESST-эффекта. Переходы за счет фотовозбуждения показаны сплошными стрелками, релаксационные переходы – волнистыми стрелками. [68]

В 1984 году впервые удалось пронаблюдать LIESST-эффект в кристаллической фазе в соединении $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$, ptz=1-пропилтетразол. [88, 126] Облучение на характерных длинах волн, соответствующих поглощению низкоспинового состояния, приводит к фотоиндуцированному заселению высокоспинового состояния за счет уменьшения заселенности низкоспинового состояния. Изменение спинового состояния сопровождается изменением цвета кристалла с розово-красного на бесцветный. При понижении температуры эффективность светопереключения повышается и достигает почти 100% при облучении в полосе поглощения ${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^1\text{T}_1$ (рисунок 3, 4) при температуре 10 К.

Механизм LIESST-эффекта схематично представлен на рисунке 3: быстрый и сильно неадиабатичный интеркомбинационный переход [130]

изменяет начальное спиновое состояние с низкоспинового на высокоспиновое. Наличие энергетического барьера между высокоспиновым и низкоспиновым состоянием, который обеспечивается большой разницей между соответствующими длинами связей металл-лиганд (Δr_{HL}) и малой величиной энергии нулевых колебаний (ΔE_{HL}^0), позволяет эффективно захватывать метастабильное состояние при низких температурах.

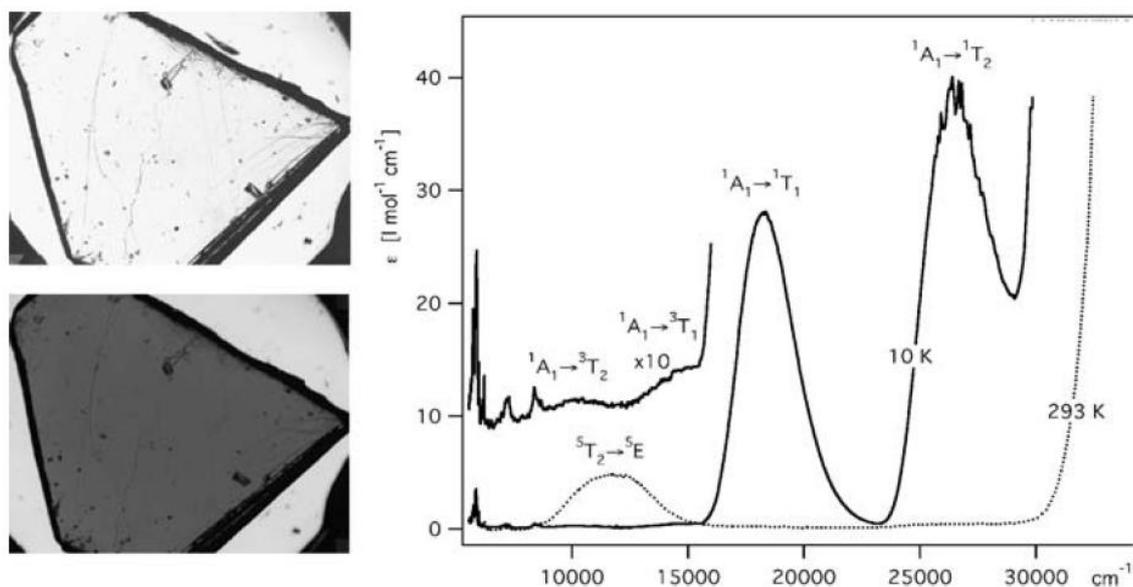


Рисунок 4 – Фотография монокристалла $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ при температуре 293 К (верхняя картинка) и 10 К (нижняя картинка) и соответствующие спектры оптического поглощения (справа). [127]

На сегодняшний день LIESST-эффект достаточно хорошо изучен в классических спин-кроссоверных соединениях с применением различных методик (РСА, СКВИД, ИК, ЭПР, УФ, Мёссбауэрская спектроскопия) в различных фазовых состояниях (жидкость, кристаллическая структура, гель). Основным препятствием на пути к потенциальному применению спин-кроссоверных соединений в области магнитного высокоплотного хранения информации является резкое увеличение скорости релаксации из высокоспинового в низкоспиновое состояние при температурах выше ~ 50 К. Решением этой проблемы может стать химическая модификация соединений для достижения большей величины энергетического барьера.[131] Большие

надежды возлагаются и на фотоиндуцированную бистабильность для соединений с термическим гистерезисом, где облучение позволяет создать неограниченно долгоживущие состояния. [132 – 134] По всем вышеперечисленным направлениями ведутся активные исследования, которые, как предполагается, позволят решить проблему низких рабочих температур.

1.2 Особенности молекулярных магнетиков типа $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$

1.2.1 Введение

В 2002 году в Лаборатории Многоспиновых Координационных Соединений МТЦ СО РАН, возглавляемой чл.-корр. В. И. Овчаренко, впервые были успешно синтезированы магнитоактивные комплексы состава $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$, где hfac=гексафторацетилацетонат, L^{R} =пиразолил-замещенный нитроксильный лиганд (рисунок 5). [135] Соединения типа $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ представляют собой семейство новых переключаемых молекулярных магнетиков на основе ионов меди(II), соединенных между собой нитроксильными радикалами. Во многих соединениях кристаллы также содержат молекулы растворителя (Solv) в межцепочечном пространстве ($\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}} \cdot 0.5\text{Solv}$).

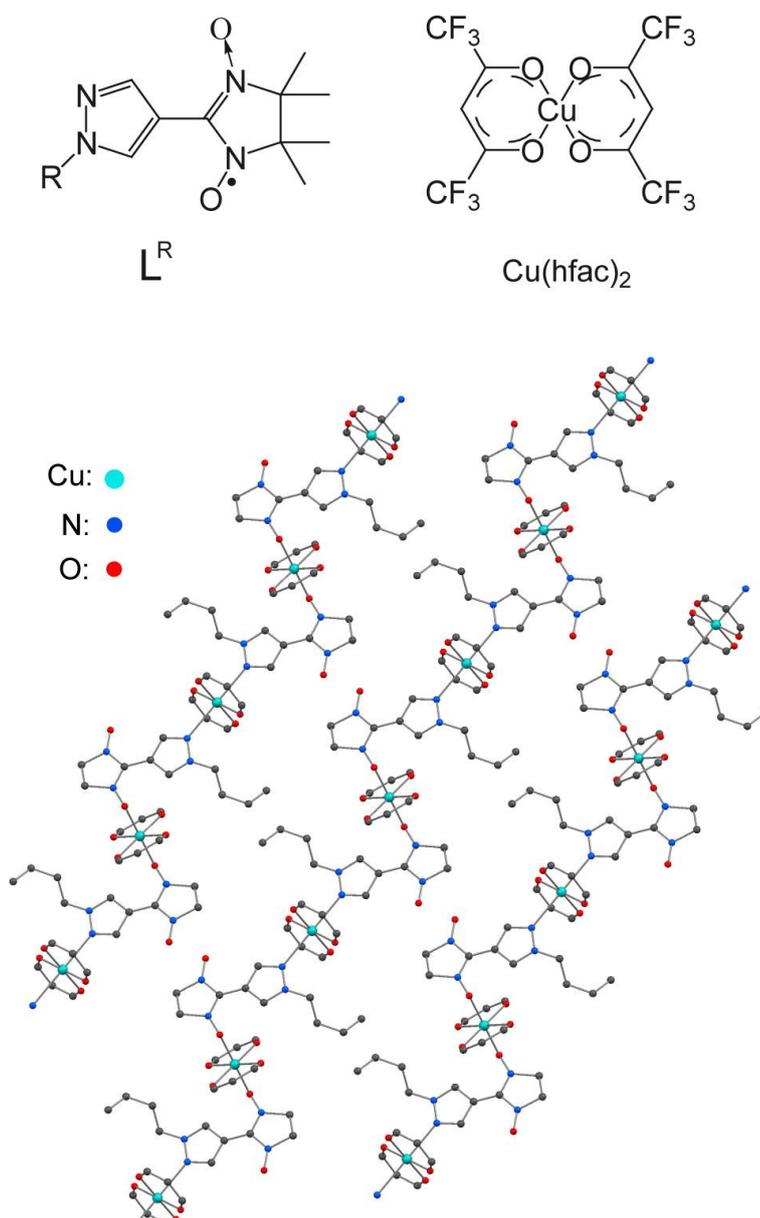


Рисунок 5 – Химическая структура $Cu(hfac)_2$ и нитронитроксильного радикала L^R (верхняя картинка). Полимерно-цепочечная структура одного из представителей семейства $Cu(hfac)_2L^R - Cu(hfac)_2L^{Bu}$ (нижняя картинка). Н атомы и CH_3 группы опущены для ясности. Заимствовано из [136].

На первый взгляд, кажется, что эти соединения не имеют ничего общего с классическими спин-кроссоверными комплексами на основе железа или кобальта. Тем более что электронная структура меди(II) $3d^9$ исключает возможность спинового кроссовера, равно как невозможен он и для нитроксильных радикалов с одним неспаренным электроном и полным спином $S=1/2$. Однако, согласно данным СКВИД магнетометрии, соединения семейства $Cu(hfac)_2L^R$ демонстрируют необычные магнитно-структурные аномалии при

изменении температуры (рисунок 6).

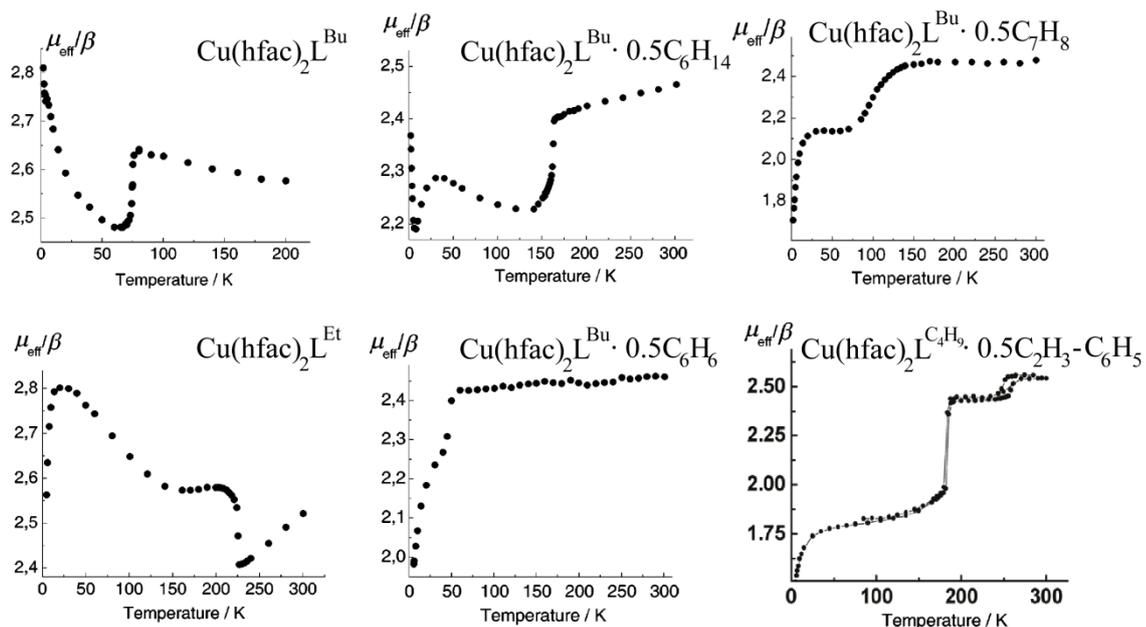


Рисунок 6 – Кривые зависимости эффективного магнитного момента μ_{eff} от температуры для различных представителей семейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ (указаны непосредственно на рисунке), демонстрирующие высокую чувствительность магнитных свойств к вариации лиганда и растворителя. Данные заимствованы из [32], [36].

Изменения эффективного магнитного момента качественно напоминают поведение Fe/Co спин-кроссоверных систем. [28] Более того, данные РСА анализа говорят о значительных структурных перестройках в фрагментах медь(II)–нитроксильный радикал, в ходе которых меняется направление вытянутой Ян-Тейлеровской оси координационного октаэдра, а комплекс переключается между двумя различными конфигурациями, показанными на рисунке 7.

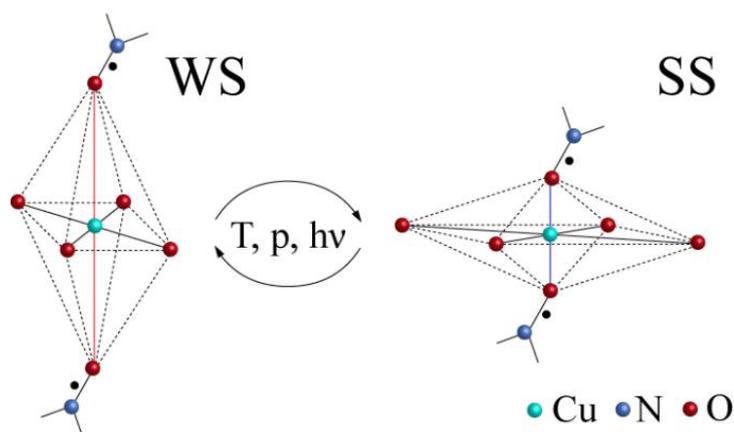


Рисунок 7 – Схематическое изображение изменения координационного октаэдра CuO_6 в процессе магнитно-структурных перестроек.

Несмотря на то, что изменение объема элементарной ячейки в ходе таких перестроек достаточно значительно (вплоть до 13%), спиновые переходы полностью обратимы как со структурной, так и с магнитной точек зрения. Этот процесс имеет определенную аналогию с процессом дыхания, в связи, с чем соединения такого типа также называют «дышащими кристаллами». Природа магнитных аномалий, по характеру зависимости сходных с классическим спин-кроссоверным поведением, заключается в изменении полного спина в гетероспиновом обменно-связанном кластере медь(II)–нитроксильный радикал (или нитроксил-медь(II)-нитроксил) вследствие структурной перестройки координационного окружения иона металла. Данное явление изменения полного спина в обменных кластерах таких комплексов получило название «неклассического спинового перехода». [135]

Подавляющее большинство соединений семейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ имеет полимерно-цепочечную структуру, организованную по координационному мотиву «голова-голова». Такие полимерные цепи (рисунок 5) состоят из последовательно чередующихся фрагментов двух типов: первый тип – ион меди, имеющий неспаренный электрон (здесь и далее, одиночная медь, Cu^2), второй тип – трехспиновый обменный кластер нитроксил-медь(II)-нитроксил (здесь и далее, спиновая триада). Магнитно-структурные аномалии происходят в спиновых триадах и, как правило, проявляются в переходах между двумя

четко выраженными состояниями. Помимо соединений на основе спиновых триад с так называемой координацией типа «голова-голова», удалось синтезировать и подкласс соединений с координацией типа «голова-хвост». В этом случае полимерная цепь представляет собой последовательность двухспиновых магнитных кластеров медь(II)–нитроксильный радикал. Соединения с мотивом «голова-хвост» также демонстрируют способность к обратимым термоиндуцированным перестройкам с изменением величины магнитного момента и длины связи медь-радикал. [37] Поскольку соединений семейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ с мотивом цепи «голова-хвост» относительно мало, в дальнейшем мы будем рассматривать в основном системы «голова-голова», содержащие спиновые триады нитроксил-медь(II)-нитроксил.

В случае, когда координационный октаэдр CuO_6 вытянут вдоль оси $\text{O}_L\text{--Cu--O}_L$ (где O_L – атомы кислорода NO-групп нитроксильных радикалов), нитроксильные лиганды находятся в аксиальной позиции, расстояние между спинами меди и радикала достаточно велико (длина связи Cu--O_L составляет $\sim 2.3 \text{ \AA}$), эффективное перекрывание орбитали меди и орбиталей нитроксильного радикала также мало. Соответственно, состояние с такой геометрией характеризуется слабым ферромагнитным обменным взаимодействием и носит название слабосвязанного состояния (здесь и далее $\text{WS}=\text{weakly-coupled spin state}$). Как правило, WS состояние наблюдается при температурах выше температуры спинового перехода (T_{ST}). При понижении температуры до $T < T_{\text{ST}}$ направление Ян-Тейлеровской оси меняется, и координационный октаэдр CuO_6 оказывается вытянутым вдоль оси $\text{O}_{\text{hfac}}\text{--Cu--O}_{\text{hfac}}$ (где O_{hfac} – атомы кислорода гексафторацетилацетоната меди). В такой геометрии нитроксильные лиганды находятся в экваториальных положениях, расстояние между спинами меди и нитроксила уменьшается (длина связи Cu--O_L составляет $\sim 2.0 \text{ \AA}$), эффективность перекрывания орбиталей меди и нитроксильного радикала существенно увеличивается. Такое состояние, наблюдаемое при температурах $T < T_{\text{ST}}$, характеризуется сильным антиферромагнитным обменным взаимодействием и называется

сильносвязанным состоянием (здесь и далее SS=strongly-coupled spin state).

Поскольку WS и SS состояния имеют сильно отличающиеся друг от друга магнитные, структурные и оптические свойства, магнитно-структурные переходы WS \leftrightarrow SS активно исследовались на протяжении последних десяти лет широким спектром методик, включая СКВИД магнетометрию, РСА, ЭПР, ИК и оптическую спектроскопию. [137 – 141] Кроме того, для соединений типа Cu(hfac) $_2$ L^R в литературе известны теоретические работы с использованием *ab initio* вычислений [142, 143], теории упругости [144 – 147] и феноменологических подходов [148].

Следует отметить, что в исследовании особенностей соединений типа Cu(hfac) $_2$ L^R одну из ключевых ролей сыграла именно ЭПР спектроскопия. Так, например, именно данные ЭПР дали информацию о присутствующих в системах магнитных взаимодействиях, большая часть которой недоступна другими методами. [30 – 33, 137 – 139, 149 – 153] Именно с помощью метода ЭПР удалось впервые показать возможность фотопереключения и LIESST-эффекта в соединениях Cu(hfac) $_2$ L^R. [33] Далее будет представлен более подробный обзор особенностей ЭПР спектроскопии в применении к семейству соединений Cu(hfac) $_2$ L^R, а также обзор работ, имеющих наибольшую значимость для постановки целей и задач данной диссертации.

1.2.2 Спиновые состояния и особенности ЭПР спектроскопии в применении к обменно-связанным триадам соединений Cu(hfac) $_2$ L^R

Во всех известных на данный момент соединениях семейства Cu(hfac) $_2$ L^R спиновые триады симметричны и линейны (угол O_L–Cu–O_L близок к 180°). Спиновый гамильтониан такой линейной трехспиновой обменно-связанной системы нитроксил-медь(II)-нитроксил имеет вид [149]:

$$\hat{H} = \beta \mathbf{B} \mathbf{g}^R (S^{R1} + S^{R2}) + \beta \mathbf{B} \mathbf{g}^{\text{Cu}} S^{\text{Cu}} - 2J(S^{R1} + S^{R2})S^{\text{Cu}} - 2J'S^{R1}S^{R2}, \quad (2)$$

где индексы R₁ и R₂ соответствуют двум нитроксильным радикалам, а

индекс Cu – иону меди; \mathbf{g}^R и \mathbf{g}^{Cu} являются соответствующими g-тензорами. Поскольку анизотропия g-тензора для иона меди существенно больше, чем для нитроксильных радикалов, нитроксильные радикалы можно считать эквивалентными с изотропным значением g-фактора 2.007, т.е. $\mathbf{g}^R = g^R \mathbf{1}$, где $\mathbf{1}$ – единичная матрица. Магнитное поле ориентировано вдоль оси z: $\mathbf{B} = [0, 0, B]$; J – константа обменного взаимодействия между нитроксильным радикалом и ионом меди(II) ($J < 0$ соответствует антиферромагнитному обменно-взаимодействию). Для линейной спиновой триады J' много меньше J , и последним членом в уравнении (2) можно пренебречь. Кроме того, в спиновый гамильтониан не входят дипольные взаимодействия между спинами триады и сверхтонкие взаимодействия с ядром меди(II), поскольку экспериментально расщепление в нулевом поле и сверхтонкое расщепление не наблюдаются в спектрах ЭПР вследствие обменного сужения.

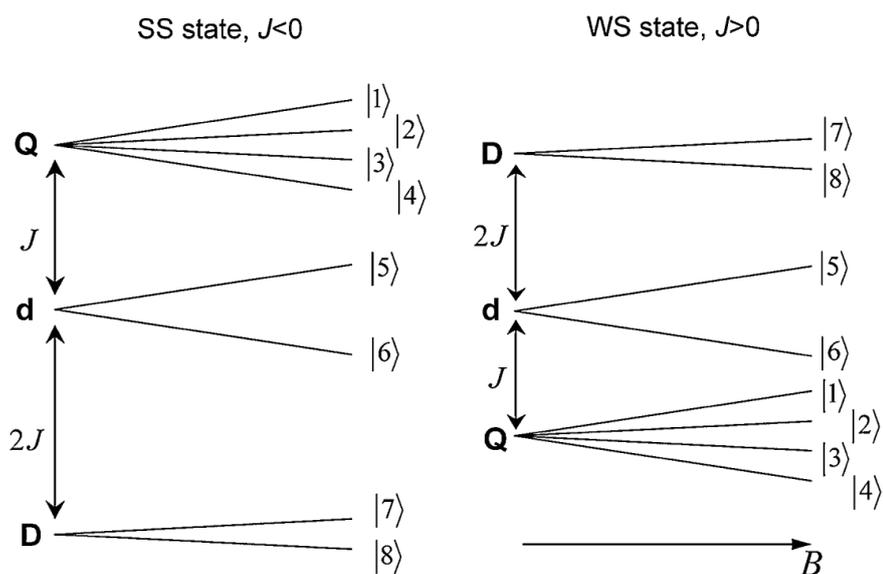


Рисунок 8 – Схема энергетических уровней обменно-связанной спиновой триады в WS и SS состояниях для спинового гамильтониана (2). Заимствовано из [136].

Схема уровней энергии спиновой триады для спинового гамильтониана (2) показана на рисунке 8. Как правило, пересечение уровней не реализуется, поскольку для SS состояний справедливо приближение $|J| \gg B$ ($|J| \gg 100 \text{ см}^{-1} \sim 10 \text{ Т}$), в случае же WS состояния, несмотря на меньшие значения обменного взаимодействия $|J| \sim 10\text{-}20 \text{ см}^{-1}$, приближение в большинстве случаев остается

применимым. [154]

Волновые функции в случае $B=0$ в базисе $|S_z^{R1} S_z^{Cu} S_z^{R2}\rangle$, где $(\alpha = +1/2, \beta = -1/2)$, имеют вид: [137]

$$\begin{aligned}
 |1\rangle &= |\alpha\alpha\alpha\rangle \\
 |2\rangle &= (|\alpha\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\alpha\rangle + |\alpha\beta\alpha\rangle)/\sqrt{3} \\
 |3\rangle &= (|\alpha\beta\beta\rangle + |\beta\beta\alpha\rangle + |\beta\alpha\beta\rangle)/\sqrt{3} \\
 |4\rangle &= |\beta\beta\beta\rangle \\
 |5\rangle &= (|\alpha\alpha\beta\rangle - |\beta\alpha\alpha\rangle)/\sqrt{2} \\
 |6\rangle &= (|\alpha\beta\beta\rangle - |\beta\beta\alpha\rangle)/\sqrt{2} \\
 |7\rangle &= (|\alpha\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\alpha\rangle - 2|\alpha\beta\alpha\rangle)/\sqrt{6} \\
 |8\rangle &= (|\alpha\beta\beta\rangle + |\beta\beta\alpha\rangle - 2|\beta\alpha\beta\rangle)/\sqrt{6}.
 \end{aligned} \tag{3}$$

Соответствующие значения энергии для двух дублетов D ($S = 1/2$) и d ($S = 1/2$) и одного квартета Q ($S = 3/2$) равны $E_D=2J$, $E_d=0$ and $E_Q=-J$; соответствующие g-фактора равны [149, 155]:

$$\begin{aligned}
 g^D &= (4g^R - g^{Cu})/3, \\
 g^d &= g^{Cu}, \\
 g^Q &= (2g^R + g^{Cu})/3.
 \end{aligned} \tag{4}$$

С точки зрения магнитных свойств, SS и WS состояния значительно отличаются друг от друга. Рассмотрим проявления этих различий при регистрации двумя часто применяемыми методами СКВИД магнетометрии и ЭПР спектроскопии.

СКВИД магнетометрия

Эффективный магнитный момент спиновой триады может быть рассчитан следующим образом:

$$\mu_{triad,eff}^2(T) = \sum_{I=D,d,Q} (g^I)^2 S^I (S^I + 1) \cdot K_B^I, \tag{5}$$

Для СКВИД измерений анизотропия g-тензора имеет крайне слабое значение, поэтому в качестве g^I в уравнении (5) можно использовать усредненные изотропные значения g-факторов мультиплетов D,d,Q. S^I – полный спин соответствующего мультиплета, параметр K_B^I описывает заселенность соответствующих мультиплетов согласно распределению Больцмана:

$$K_B^I = \frac{(2S^I + 1) \cdot e^{-E^I/kT}}{\sum_{P=D,d,Q} (2S^P + 1) \cdot e^{-E^P/kT}}, \quad (6)$$

где E^I – энергия соответствующего мультиплета, в которой в силу $B \ll |J|$, $B \ll kT$ можно пренебречь Зеемановской разницей заселенностей $(2S+1)$ состояний каждого мультиплета. Тогда зависимость эффективного момента можно записать, используя уравнения (5) и (6), в следующем виде:

$$\mu_{triad,eff}^2(T) = \frac{3(g^D)^2 + 3(g^d)^2 \cdot e^{2J/kT} + 30(g^Q)^2 \cdot e^{3J/kT}}{4(1 + e^{2J/kT} + 2e^{3J/kT})}. \quad (7)$$

Упрощенно полагая $g^D = g^d = g^Q = 2$, для WS состояния ($|J|/kT \approx 0$) получаем значение эффективного магнитного момента $\mu_{triad,eff}^{WS} = 3\beta$; в случае SS состояния ($|J|/kT \gg 1$, $J < 0$) получаем $\mu_{triad,eff}^{WS} \approx 1.73\beta$. Т.е. при изменении спинового состояния $WS \leftrightarrow SS$ наблюдается заметное изменение величины магнитного момента.

Кроме спиновых триад в значение полного эффективного магнитного момента для соединений семейства $Cu(hfac)_2L^R$ вносит вклад магнитный момент одиночных ионов меди. Соответственно, данные по магнитной восприимчивости этих соединений могут быть описаны двумя независимыми вкладками от этих фрагментов:

$$\mu_{eff}^2 = 0.5\mu_{triad,eff}^2 + 0.5\mu_{Cu2,eff}^2, \quad (8)$$

где $\mu_{triad,eff}$ соответствует вкладу спиновых триад, а $\mu_{Cu2,eff}$ – иону одиночной меди. Эффективный магнитный момент для одиночных ионов меди равен $\mu_{Cu2,eff} \approx 1.86\beta$, полагая $g^{Cu2} \sim 2.15$. Используя эти значения, а также

значение эффективного магнитного момента для спиновой триады в двух состояниях и формулу (8), можно легко получить значения эффективных магнитных моментов для соединений типа $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ в двух спиновых состояниях: сильносвязанном $\mu_{eff}^{SS} \approx 1.78 \beta$ и слабосвязанном $\mu_{eff}^{WS} \approx 2.54 \beta$. Эти оценочные теоретические значения хорошо согласуются с экспериментальными данными.

ЭПР спектроскопия

В SS состоянии ($|J| \gg kT$) преимущественно заселен нижний дублет D ($J < 0$ соответствует антиферромагнитному обменному взаимодействию), причем при типичных значениях $g^{\text{Cu}} \sim 2.15$ и $g^{\text{R}} \sim 2.007$, все компоненты g-тензора мультиплета D оказываются меньше g-фактора свободного электрона ($g^{\text{D}} < 2$).

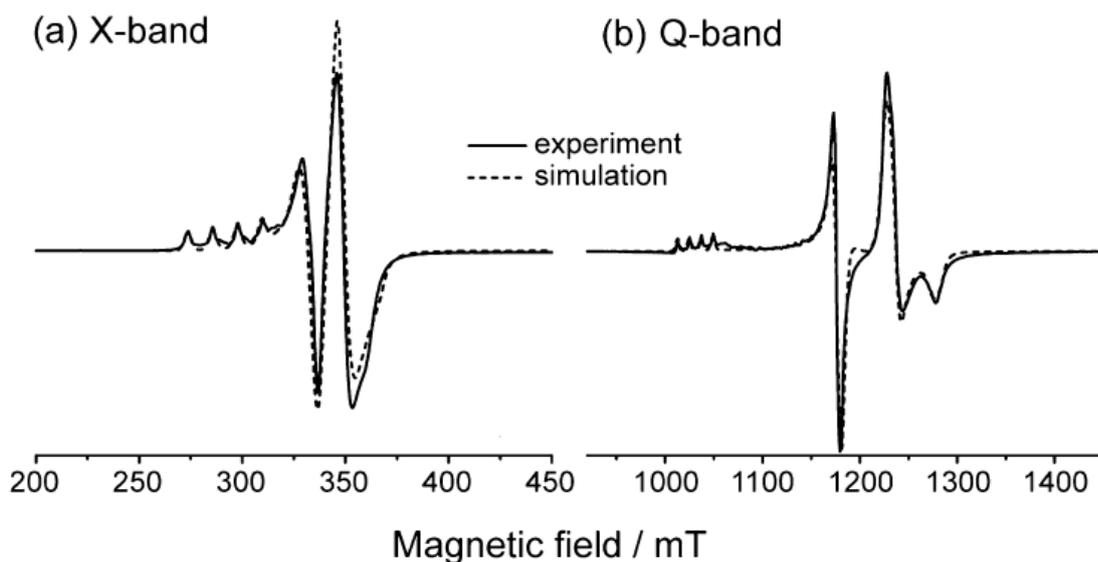


Рисунок 9 – Экспериментальные (сплошная линия) и теоретические (пунктирная линия) ЭПР спектры $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ соединения при $T = 90 \text{ K}$ в X-диапазоне (а) и Q-диапазоне (б). При теоретическом моделировании использовались следующие параметры: 1) для одиночного иона меди(II): $g_{\perp} = 2.075$, $g_{\parallel} = 2.371$, $A_{ZZ} = 15 \text{ мТл}$; 2) для спиновой триады: $g_x = 2.047$, $g_y = 2.097$, $g_z = 2.287$, $J = -115 \text{ см}^{-1}$. Заимствовано из [149].

Действительно, экспериментальные спектры ЭПР соединений семейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ подтверждают это заключение. На рисунке 9 представлены спектры

ЭПР соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ при температуре $T=90$ К ($T < T_{\text{ST}} \sim 250$ К), полученные в двух частотных диапазонах X (9 ГГц) и Q (34 ГГц). Спектры состоят из двух вкладов: сигнала одиночных ионов меди(II) и сигнала спиновых триад в области g -факторов, меньших 2. Экспериментальные спектры хорошо моделируются теоретически в обоих частотных диапазонах с использованием выражения

$$g_{SS}^{\text{triad}} = g^D = (4g^R - g^{\text{Cu}})/3 \text{ и значений } g^R = 2.007, g^{\text{Cu}} = [2.047, 2.097, 2.287].$$

Вторые интегралы от сигнала Cu_2 ($S = 1/2$) и спиновых триад в SS состоянии приблизительно равны, означая, что эффективный спин триады также равен $1/2$. Возможность наблюдения сверхтонкого расщепления $A_{zz} \neq 0$ на ядре меди(II) (спин ядра $I=3/2$) для одиночной меди Cu_2 однозначно свидетельствует о ее магнитной изолированности. Исходя из этого, можно оценить величину обменного взаимодействия между одиночными ионами меди Cu_2 и соседними магнитными кластерами (одиночные ионы меди Cu_2 или же спиновые триады) $J_{\text{one}} \ll A_{zz} \approx 0.014 \text{ см}^{-1}$.

В то же время сверхтонкое расщепление на параллельной компоненте g -тензора спиновой триады не наблюдается, что говорит о присутствии достаточно сильных межкластерных взаимодействий, которые будут подробно обсуждены в разделе 1.2.3.

Таким образом, согласно теоретическим представлениям и экспериментальным данным, переход спиновых триад в SS состояние отражается в форме ЭПР спектра, где появляются необычные сигналы с $g < 2$. Появление сигналов с $g < 2$ однозначно свидетельствует, во-первых, об антиферромагнитном характере обменного взаимодействия, и, во-вторых, является ясным свидетельством перехода спиновой триады в SS состояние. В таблице 1 представлены типичные значения g -тензора спиновой триады в SS состоянии, полученные экспериментально для нескольких представителей семейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$, а также значения величины обменного взаимодействия J , оцененные по критерию $|J| \gg kT$ в SS состоянии.

Таблица 1 – Экспериментальные значения эффективного g -тензора спиновой триады и величины обменного взаимодействия $|J|$ ($J < 0$, антиферромагнитное обменное взаимодействие) в спиновой триаде в SS состоянии для представителей семейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ соединений. Заимствовано из [136].

Соединение	g_{SS}^{triad}	$ J / \text{см}^{-1}$	T / K
$\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_{16}$	[1.993; 1.983; 1.905]	>150	< 110
$\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_8\text{H}_{16}$	[1.993; 1.987; 1.905]	>140	< 100
$\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_8\text{H}_{18}$	[1.990; 1.979; 1.908]	>100	< 70
$\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$	[1.991; 1.974; 1.909]	>125	< 90
$\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_8\text{H}_{10}$	[1.998; 1.983; 1.905]	>140	< 100

В WS состоянии ($|J| < kT$) заселены все три мультиплета Q, d, D, и магнитная неэквивалентность SS и WS состояний будет проявляться при любом знаке обменного взаимодействия в спиновой триаде. Однако согласно теоретическим предположениям и экспериментальным результатам, в WS состоянии в спиновых триадах реализуется ферромагнитное обменное взаимодействие. [154]

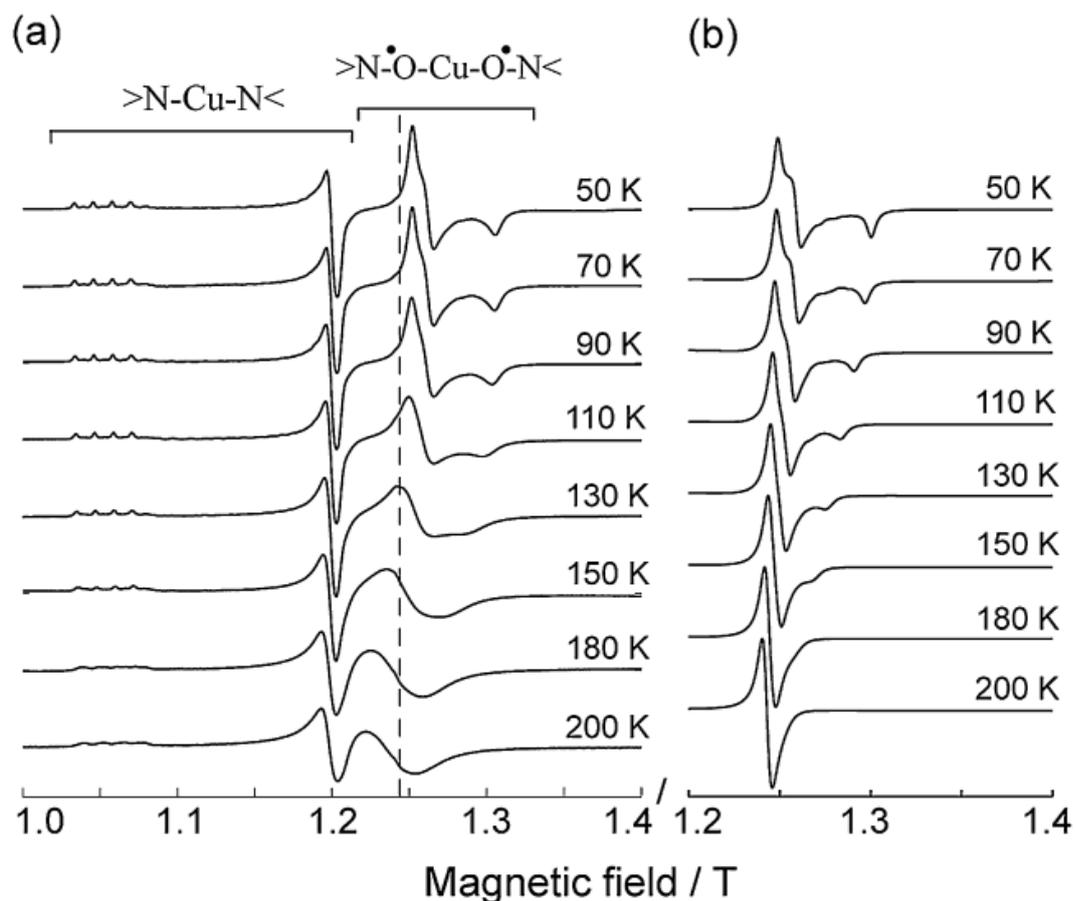


Рисунок 10 – (а) Экспериментальные ЭПР спектры для поликристаллического порошка соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ в Q-диапазоне ($\nu_{\text{mw}} = 34.83$ ГГц); g-фактор=2 соответствует магнитному полю В равному ~ 1.24 Т (пунктирная линия). (б) Теоретически моделированные ЭПР спектры спиновых триад при наличии эффекта быстрого динамического смешивания (подробнее в [32, 137]). Температуры, при которых проводились эксперименты, указаны на рисунке справа. Все кривые нормированы на максимальное значение. Заимствовано из [32, 137].

Поскольку в WS состоянии заселены все три мультиплета, в спектрах ЭПР можно было бы ожидать появление трех сигналов с g-факторами g^{D} , g^{d} , g^{Q} , однако этого не происходит. На примере соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ было показано, что в экспериментальных спектрах ЭПР для слабосвязанного состояния наблюдается одна неразрешенная линия с g-фактором ~ 2.045 Лоренцевой формы, второй интеграл от которой соответствует трем несвязанным спином с $S=1/2$. [149] Такое поведение объясняется динамическим смешиванием – быстрыми электронными переходами между мультиплетами спиновых триад [32, 137] – и обменным сужением.

Если скорость таких переходов превышает частотную разницу между положениями индивидуальных ЭПР линий мультиплетов, то все три линии сливаются в одну обменно-суженную линию, положение которой соответствует «центру масс» спектра. Феноменологически, в случае, если частотная разница между положениями линий мультиплетов меньше микроволновой частоты детекции, эффективный g -фактор спиновой триады в WS состоянии может быть рассчитан следующим образом (детали расчета в [32]):

$$\mu_{triad,eff}^2(T) = \frac{3(g^D)^2 + 3(g^d)^2 \cdot e^{2J/kT} + 30(g^Q)^2 \cdot e^{3J/kT}}{8(1 + e^{2J/kT} + 2e^{3J/kT})}. \quad (9)$$

Тогда для WS состояния ($|J| \ll kT$) эффективный g -фактор спиновой триады оказывается равным $g_{eff} = g^Q$ (поскольку $g^D + g^d = 2g^Q$, что следует из уравнения 4). В случае же SS состояния ($|J| \gg kT$, $J < 0$), как и ранее, получаем $g_{eff} = g^D$. Таким образом, при изменении спинового состояния эффективный g -фактор смещается на ~ 0.1 (оценочно полагая $g^D = 1.96$ и $g^Q = 2.05$), что, например, в W-диапазоне (94 ГГц) соответствует сдвигу положения линии спиновой триады на заметную величину порядка ~ 150 мТл.

Если говорить о природе возникновения динамического смешивания, то среди возможных вариантов (модуляция обменного взаимодействия, динамический эффект Яна-Теллера, межкластерные обменные взаимодействия), как было показано авторами работы [153], основную роль играет межкластерное обменное взаимодействие между спиновыми триадами. В разделе 1.2.3 влияние межкластерного обменного взаимодействия будет рассмотрено более подробно, сейчас же ограничимся общими рассуждениями.

В случае динамического смешивания, вызванного межкластерными обменными взаимодействиями, соседние спиновые триады обмениваются электронами, и, соответственно, каждый конкретный электрон перемещается по цепи обменно-связанных триад, каждый раз находясь в одном из трех спиновых мультиплетов. Скорость «прыжков» можно оценить как обратное значение соответствующего обменного взаимодействия, т.е. $k_{mix} \sim 1/J_{inter}$. Тогда даже при

относительно небольшом обменном взаимодействии порядка $1 \text{ см}^{-1} k_{\text{mix}}$ составляет около $\sim 3 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$, что соответствует режиму быстрого динамического смешивания, наблюдаемому в экспериментальных спектрах ЭПР.

1.2.3 Межкластерные обменные взаимодействия между спиновыми триадами

Как уже упоминалось ранее, большая часть соединений типа $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ имеет полимерно-цепочечную структуру, состоящую из последовательно чередующихся фрагментов спиновых триад и одиночных ионов меди(II) (рисунок 5). Одиночные ионы меди магнитно-изолированы, поскольку в спектрах ЭПР явно проявляется разрешенная структура СТВ этих ионов. Аналогично этому можно было бы предположить, что спиновые триады также магнитно-изолированы, поскольку они отделены друг от друга в полимерной цепи одиночными магнитно-изолированными ионами меди.

Однако в работе [31] было показано, что, хотя спиновые триады и не взаимодействуют с одиночными ионами меди, они не являются магнитно-изолированными, а имеет место взаимодействие спиновых триад со спиновыми триадами соседних полимерных цепей. Причиной этого является высокая спиновая плотность на концевых (не координированных) NO группах нитроксильного радикала и способствующее обменному взаимодействию перекрытие электронных орбиталей NO групп нитроксильных радикалов соседних полимерных цепей. Наличие межкластерных обменных взаимодействий было показано экспериментально методом ЭПР и подтверждено теоретически с помощью квантово-химических вычислений.

Зависимость эффективного магнитного момента $\mu_{\text{eff}}(T)$ для большинства соединений $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ демонстрирует резкое уменьшение при $T < 10\text{-}15 \text{ К}$ (рисунок 6), что, как правило, свидетельствует о присутствии

межмолекулярных обменных взаимодействий. Однако в силу того, что СКВИД магнитометрия детектирует макроскопические свойства вещества и неселективна по отношению к спиновым триадам/одиночным ионам меди, по виду зависимости $\mu_{\text{eff}}(T)$ невозможно определить, какие именно парамагнитные центры связаны обменным взаимодействием.

В силу вышеуказанных причин, для экспериментального доказательства наличия межкластерных обменных взаимодействий авторы использовали ЭПР спектроскопию. Поскольку ЭПР сигналы одиночного иона меди(II) и спиновой триады спектрально разрешены, становится возможным измерить зависимость магнитной восприимчивости от температуры отдельно для одиночной меди $\chi_{\text{Cu}_2}(T)$ и для спиновой триады $\chi_{\text{triad}}(T)$ (второй интеграл спектра ЭПР парамагнитного центра прямо пропорционален его магнитной восприимчивости). Форма кривой отношения индивидуальных магнитных восприимчивостей $\xi = \chi_{\text{triad}}/\chi_{\text{Cu}_2}$, измеренных для монокристалла с неперекрывающимися сигналами иона меди(II) и спиновой триады, совпала с формой зависимости кривой $\mu_{\text{eff}}(T)$, измеренной СКВИД магнитометрией (рисунок 11).

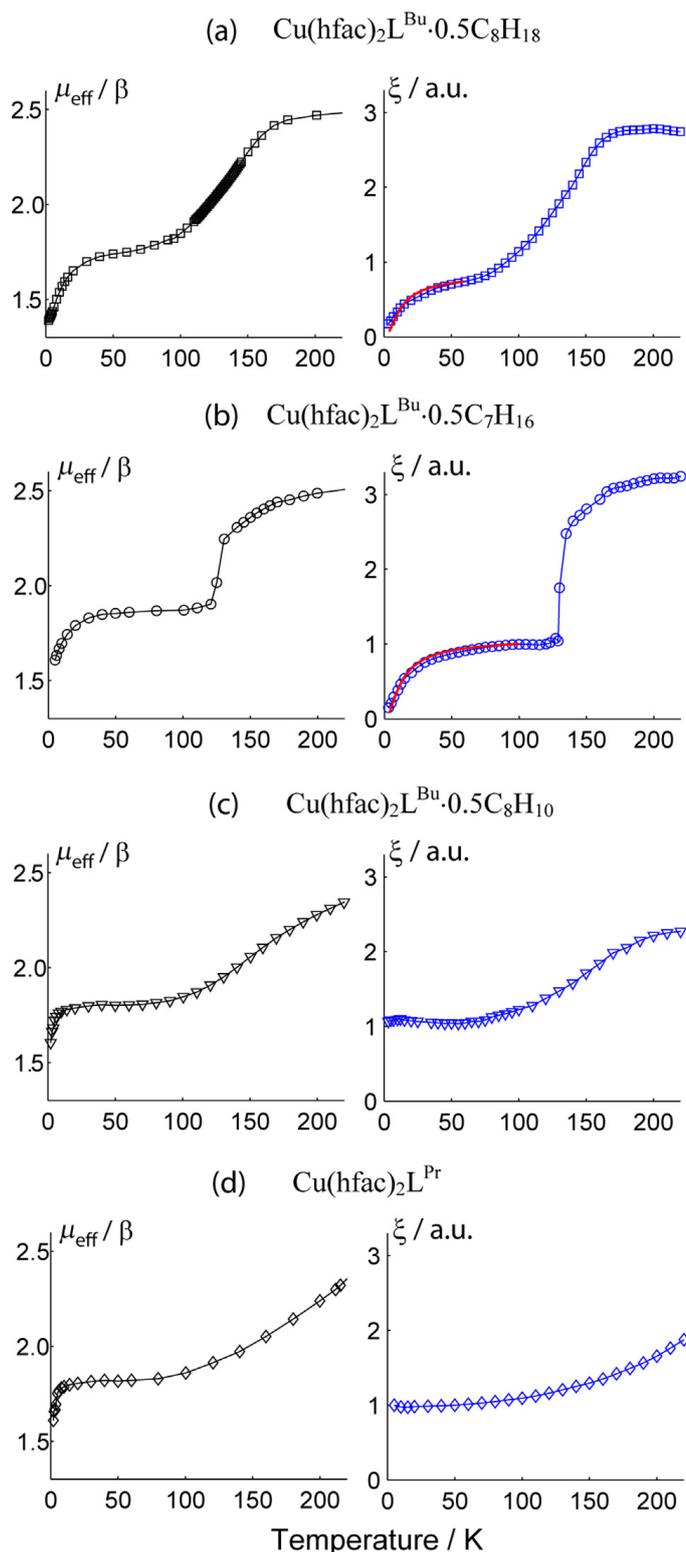


Рисунок 11 – Левая колонка: температурная зависимость эффективного магнитного момента соединения для исследуемых соединений (указаны на Рисунок). Правая колонка: температурная зависимость отношения второго интеграла сигнала спиновой триады ко второму интегралу сигнала одиночного иона меди $\xi = I_{\text{triad}}/I_{\text{Cu}2} \propto \chi_{\text{triad}}/\chi_{\text{Cu}2}$ по данным ЭПР. Красной линией показаны результаты теоретического моделирования функции $\xi(T)$ в низкотемпературной области. Заимствовано из [31].

Этот факт означает, что основной вклад в уменьшение магнитной восприимчивости $\mu_{\text{eff}}(T)$ вносит изменение магнитной восприимчивости спиновых триад, что, в свою очередь, подтверждает наличие межкластерных обменных взаимодействий между спиновыми триадами. В статье [31] были изучены четыре представителя семейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$, имеющие принципиально различное поведение эффективного магнитного момента $\mu_{\text{eff}}(T)$ при низких температурах (рисунок 11) и, следовательно, различные величины межмолекулярного/межкластерного взаимодействия. Так, для двух из них $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_8\text{H}_{18}$ и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_{16}$ характерно сильное межкластерное обменное взаимодействие, а для двух других соединений $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_8\text{H}_{10}$ и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ – более слабое обменное взаимодействие. Вне зависимости от предполагаемой величины межкластерного обменного взаимодействия для всех четырех соединений наблюдалось превосходное согласие форм кривых $\xi(T)$ и $\mu_{\text{eff}}(T)$, что еще раз однозначно подтверждает наличие обменной связи между спиновыми триадами (на рисунке 11 с,d данные магнитной восприимчивости приведены вплоть до $T=2$ К, в то время как, в силу технических ограничений, данные ЭПР приведены при $T>4$ К, что объясняет отсутствие «загиба» $\xi(T)$ в диапазоне 2-4 К).

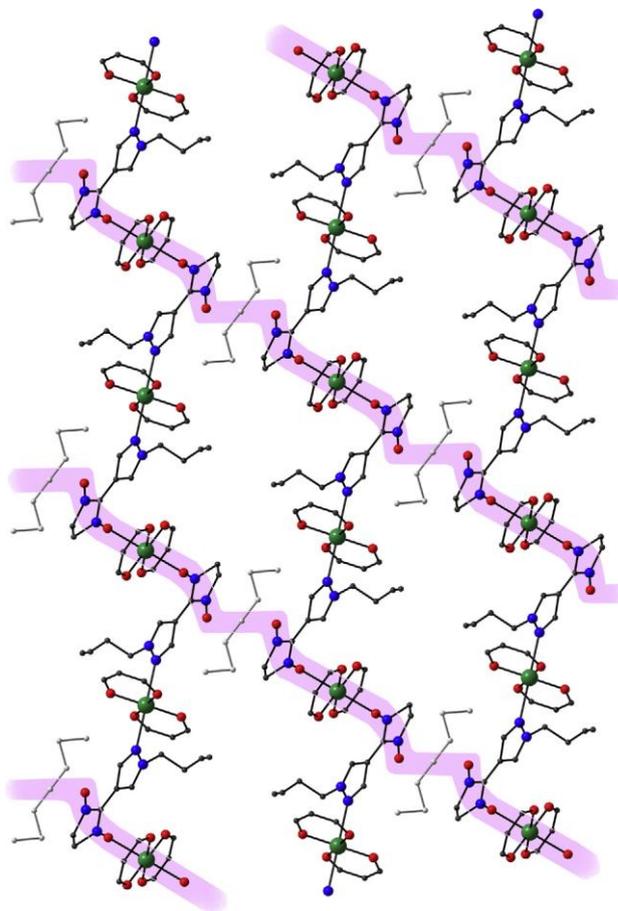


Рисунок 12 – Структура полимерных цепей и каналов обменных взаимодействий (выделено розовым) на примере комплекса $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_{16}$. Отметим, что в 3D структуре молекулы растворителя (гептан) не занимают положение между NO группами соседних цепей, как это кажется на рисунке. Cu: ●; O: ●; C: ●; N ●. Атомы H и группы CH_3 и CF_3 опущены для простоты. Заимствовано из [31].

На основе экспериментальных данных авторы статьи предложили топологию межкластерных обменных взаимодействий (рисунок 12), в которой направление магнитных «цепей» не совпадает с направлением структурных полимерных цепей.

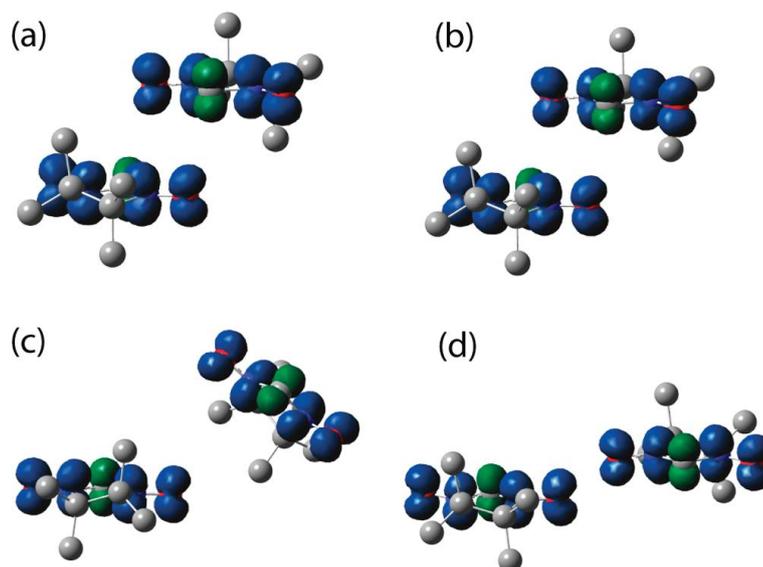


Рисунок 12 – Распределение спиновой плотности в соседних нитронитроксильных радикалах: а) $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}}\cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_{16}$, б) $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}}\cdot 0.5\text{C}_8\text{H}_{18}$, в) $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$, г) $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}}\cdot 0.5\text{C}_8\text{H}_{10}$. При расчете использовался метод UB3LYP с базисом 6-31+G(d) (цветовой код: голубой, >0.005 ; зеленый <-0.005). Заимствовано из [31].

Таблица 2 – Параметры обменного взаимодействия между ближайшими соседними нитроксильными радикалами, принадлежащими разным полимерным цепям. При расчетах использовались данные РСА структуры при соответствующих температурах, применялся метод UB3LYP с базисом 6-31+G*. Значение $d(\text{O-O})$ соответствует минимальному расстоянию между атомами кислорода взаимодействующих радикалов. Данные заимствованы из [31].

Соединение	T / К	$J_{\text{inter}} / \text{cm}^{-1}$	$d(\text{O-O}) / \text{Å}$
$\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}}\cdot 0.5\text{C}_8\text{H}_{18}$	100	-9.55	4.00
$\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}}\cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_{16}$	120	-9.74	3.92
$\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}}\cdot 0.5\text{C}_8\text{H}_{10}$	60	-0.94	3.30
$\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$	50	-0.33	5.26

Кроме того, в работе приводятся данные квантово-химических расчетов величины обменного взаимодействия между нитроксильными радикалами соседних полимерных цепей (таблица 2), которые подтверждают наличие корреляции между величиной обменного взаимодействия и поведением $\mu_{\text{eff}}(T)$ в области низких температур. Если взаимная ориентация NO групп способствует перекрыванию соответствующих орбиталей (рисунок 13), величина обменного

взаимодействия достаточно велика ($\sim 10 \text{ см}^{-1}$), в противном случае обменное взаимодействие не превышает 1 см^{-1} .

Следует отметить, что приведенные в статье экспериментальные данные лишь косвенно подтверждают 1D поведение соединений семейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ на молекулярном уровне. Поскольку топология магнитных цепей играет значительную роль в происходящих магнитных аномалиях, несомненно необходимо провести более детальные исследования в данном направлении и показать 1D поведение на «макроскопическом» уровне.

1.2.4 Исследование явления фотопереключения в $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$

Новым импульсом к дальнейшему активному исследованию семейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ стало открытие в 2008 году явления фотопереключения, [33] перспективного с точки зрения применения данных магнетиков в области оптически управляемых молекулярных спиновых устройств, магнитного высокоплотного хранения информации, и др. Основной сложностью наблюдения фотопереключения в соединениях $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ являются крайне большие коэффициенты экстинкции (порядка нескольких тысяч $\text{M}^{-1}\text{см}^{-1}$ на длинах волн 400-700 нм для соединения в растворе гексана). Поэтому эффективное облучение реализуется лишь в малом приповерхностном слое кристалла толщиной порядка 10^{-6} м, и дальнейшее проникновение света вглубь кристалла затруднено. Как следствие, изучение фотопереключения с помощью РСА или СКВИД магнетометрии на сегодняшний момент не представляется возможным. В случае же ЭПР, высокая чувствительность позволила использовать образцы в виде микрокристаллов, смешанных со стеклующейся жидкостью (например, глицерином), для которых эффективно облучается практически весь объем исследуемого вещества.

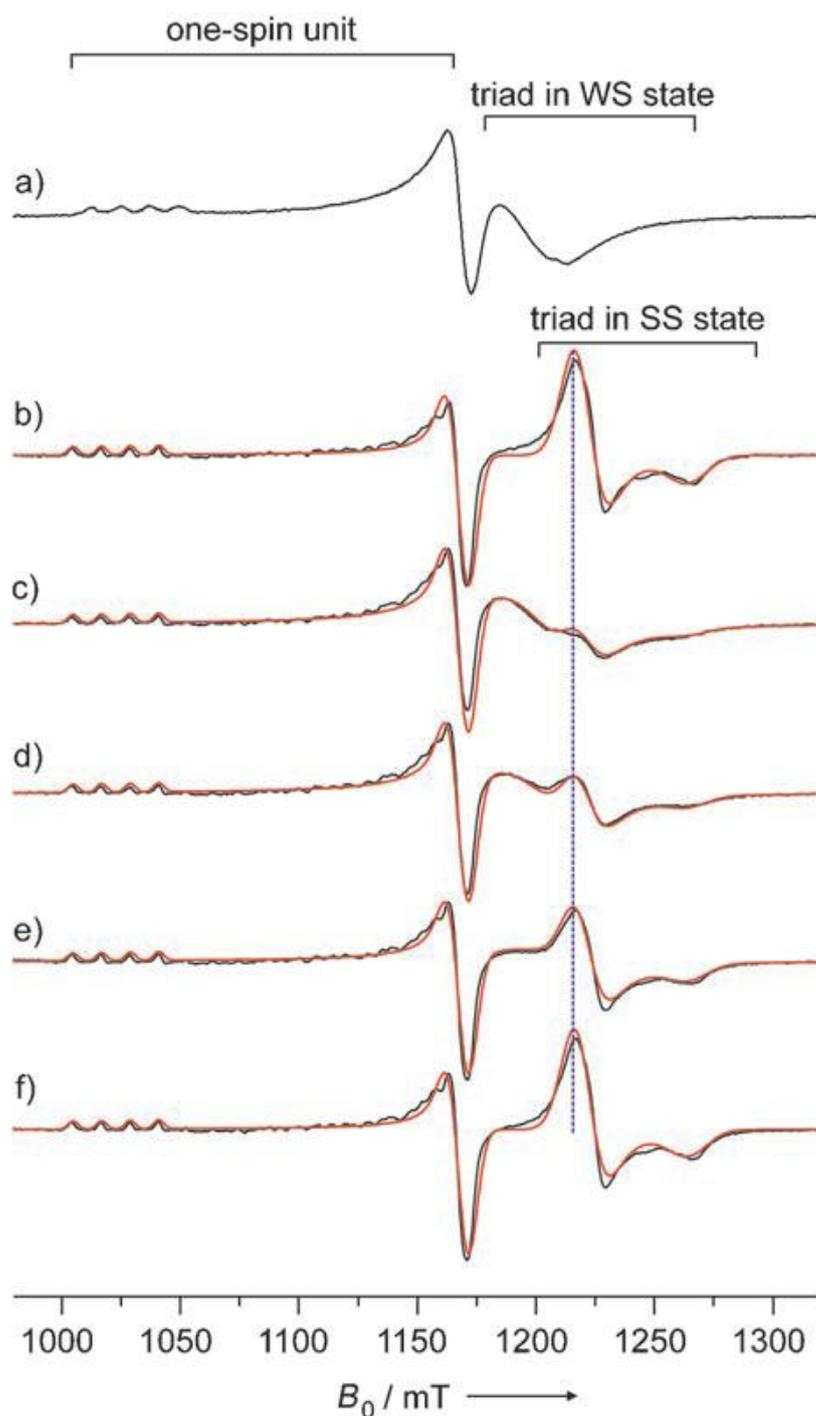


Рисунок 14 – Стационарные ЭПР спектры а) чистого поликристаллического вещества $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ при температуре 210 К, $\nu_{\text{mw}}=33.98$ ГГц, и (b-f) $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$, смешанного с глицерином, при температуре 7 К, $\nu_{\text{mw}}=33.94$ ГГц. b) спектр, полученный до облучения, c) спектр, полученный сразу после облучения на длине волны 900 нм, d) 5 минут и e) 210 минут после облучения, f) спектр, полученный после нагревания образца до 20 К, а затем охлаждения обратно до 7 К. Оценка глубины фотоконверсии составила около c) 82%, d) 65%, e) 40% по данным моделирования (спектры обозначены красным цветом). Заимствовано из [33].

Впервые эффект фотопереключения и LIESST-эффект были зарегистрированы на соединении $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ в глицериновой суспензии методом ЭПР. Было показано, что при облучении светом на длине волны 900 нм при гелиевых температурах ($T < 20$ К) соединение переходит из основного (при данной температуре) сильносвязанного SS состояния в метастабильное слабосвязанное WS состояние, время жизни которого составляет несколько часов (рисунок 14). Позднее эффект фотопереключения и LIESST-эффект были обнаружены во многих соединениях семейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$, причем во всех случаях наблюдались схожие тенденции как в фотопереключении, так и в релаксационных свойствах.

В работе [138] была подробно исследована релаксация из метастабильного слабосвязанного WS состояния в основное сильносвязанное SS состояние в трех соединениях $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$, $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_3\text{H}_7\text{-C}_5\text{H}_6$, $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_8\text{H}_{10}$ с различной степенью кооперативности и температурной зависимостью термического спинового перехода (рисунок 15).

Несмотря на то, что исследовались магнитно-концентрированные микрокристаллы, сигмоидальной самоускоряющейся релаксации, типичной в таком случае для железных спин-кросоверных соединений, [68], не наблюдалось. Напротив, наблюдаемая релаксация носила ярко выраженный самозамедляющийся характер (рисунок 15) для всех трех соединений. Причиной такого необычного поведения является крайне широкое распределение скоростей релаксации в различных кластерах, что обусловлено широким распределением величины энергетического барьера между слабо- и сильносвязанными состояниями. Разумно предположить, что кластеры, расположенные вблизи поверхности кристалла, могут релаксировать быстрее, в то время как структурные перестройки глубоко внутри кристалла стерически затруднены ввиду присутствия еще неотрелаксировавших соседних кластеров.

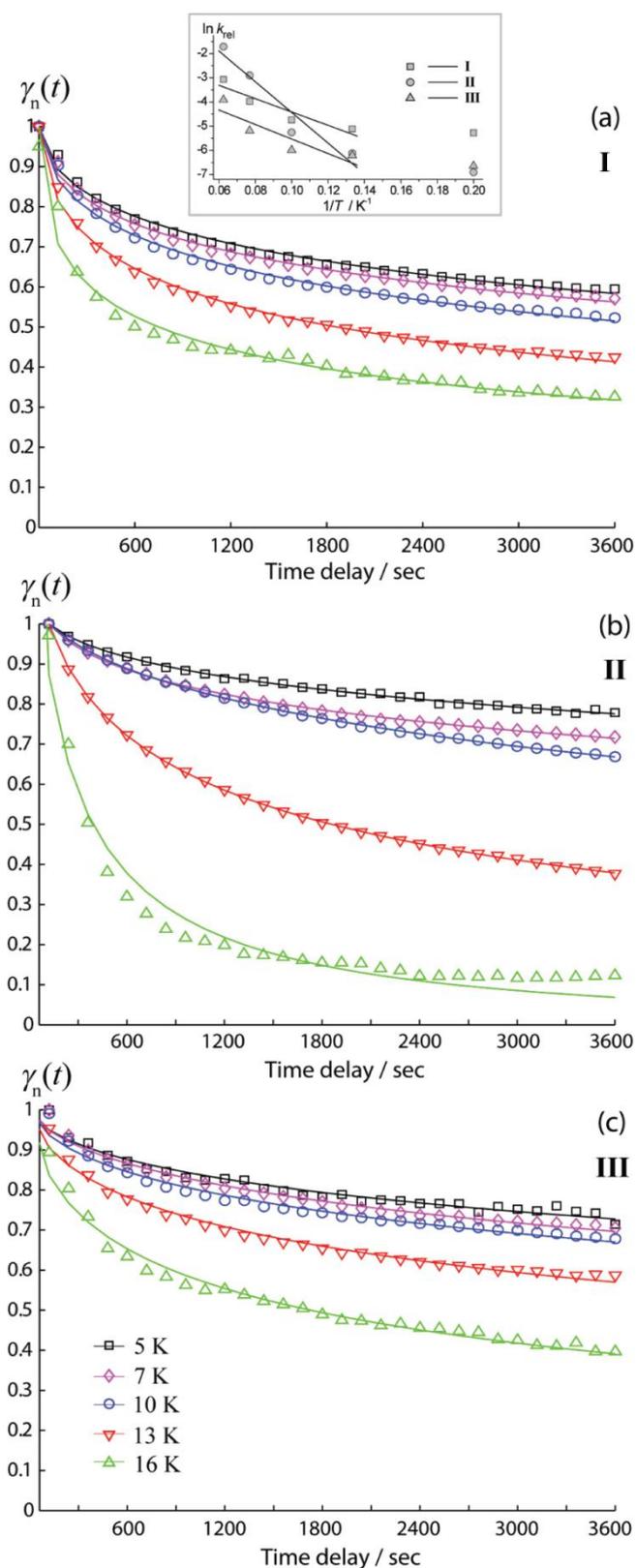


Рисунок 15 – Нормированные релаксационные кривые $\gamma_n(t)$, где γ – доля переключенных спиновых триад, измеренные для соединений I) $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$, II) $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_3\text{H}_7\text{-C}_5\text{H}_6$, III) $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_8\text{H}_{10}$ в температурном диапазоне 5-16 К. Сплошной линией обозначены результаты теоретического моделирования. Заимствовано из [138].

Другим объяснением широкого распределения может быть конформационное разупорядочение в кристаллической структуре – разброс по ориентациям молекул растворителя и алкильных заместителей нитроксильного радикала, который наблюдается методом РСА. Кроме того, существование множества низколежащих термически-достижимых спиновых уровней в фотоиндуцированном WS состоянии также может вносить свой вклад в распределение энергии активации. Так, расщепление между энергетическими уровнями возбужденных спиновых мультиплетов триады d и D в WS состоянии составляет $J \sim 10 \text{ см}^{-1} \sim 15 \text{ К}$, а межкластерное обменное взаимодействие между соседними спиновыми триадами ($J \sim 1-10 \text{ см}^{-1}$) приводит к дополнительному расщеплению уровней, создавая таким образом «квази-континуум» спиновых состояний в диапазоне $0-20 \text{ см}^{-1}$. Самозамедляющийся характер релаксации наблюдался для всех изученных соединений семейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$, способных к фотопереключению, и является характерной чертой для этих систем.

Следует отметить, что во всех исследованиях соединений $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$, упомянутых выше, использовалась ЭПР спектроскопия в стационарном режиме. Применение к соединениям $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ импульсных ЭПР методик для определения спиновых состояний и наблюдения термо- и фотопереключений невозможно, поскольку данные системы магнитно-концентрированы и скорость электронной релаксации крайне высока. Решением этой проблемы могло бы стать магнитное разбавление образцов (например, синтез аналогов $\text{Zn}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ с допированием Cu), однако на сегодняшний момент синтетические методы не позволяют получить изоструктурных магнитно-разбавленных аналогов.

Тем не менее, для исследования механизмов фотопереключения и релаксации в соединениях $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ оказалось возможным применение крайне информативного метода ЭПР с временным разрешением (ВР ЭПР), который объединяет в себе преимущества стационарного ЭПР и возможность отслеживания процесса во времени. [139] В данной статье эксперименты проводились в W-диапазоне (94 ГГц) с наносекундным временным разрешением. В ходе исследования было обнаружено, что «прямая» конверсия

сильносвязанного состояния в слабосвязанное состояние невидима в наносекундном диапазоне. Наблюдаемые в ВР ЭПР кинетики соответствуют «вторичному процессу» релаксации между мультиплетами фотоиндуцированного метастабильного WS состояния (из возбужденного дублетного спинового состояния в потенциальной яме метастабильного WS (рисунок 16) в основное квартетное состояние метастабильного WS состояния). Релаксация носит моноэкспоненциальный характер, и ее температурная зависимость свидетельствует в пользу прямого релаксационного процесса при $T < 15$ К.

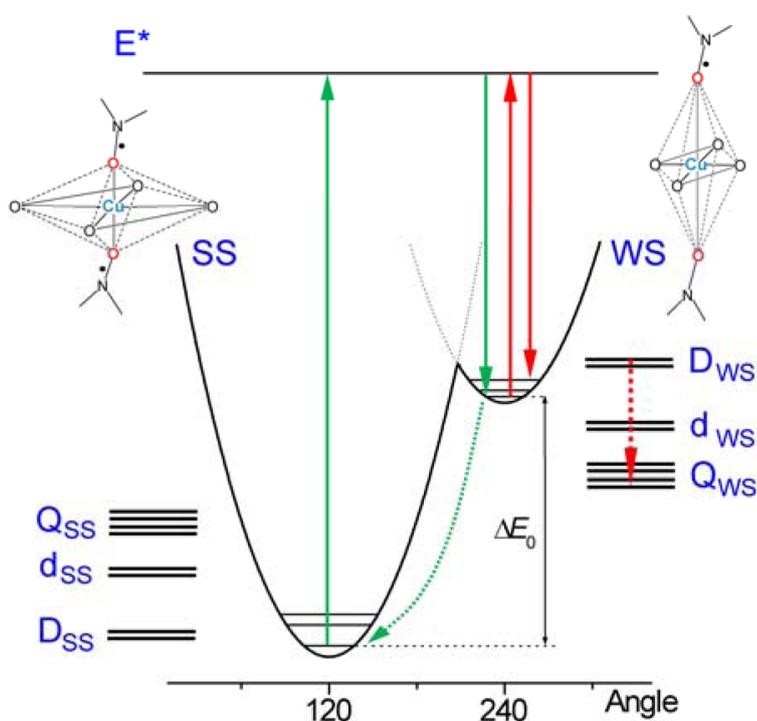


Рисунок 16 – Схематическое изображение поверхности потенциальной энергии для соединений $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$. Две потенциальные ямы соответствуют сильно- и слабосвязанному состояниям. Диаграмма спиновых уровней для основных вибронных уровней и структура спиновой триады изображены слева и справа. Зелеными и красными стрелками обозначены «прямой» и «вторичный» процессы фотовозбуждения и релаксации. Пунктирной зеленой линией схематически изображена туннельная релаксация из фотоиндуцированного слабосвязанного состояния в основное сильносвязанное. Пунктирной красной линией обозначен процесс электронной спиновой релаксации в слабосвязанном состоянии, который наблюдается в ВР ЭПР. Заимствовано из [139].

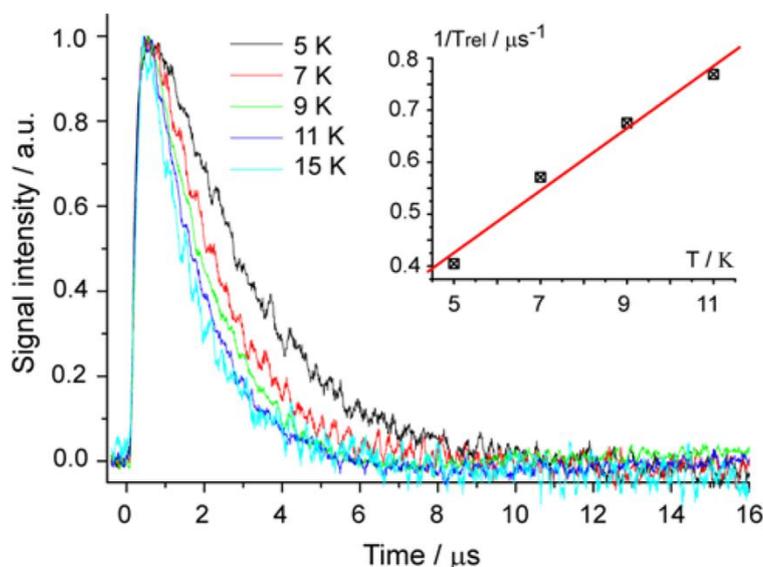


Рисунок 17 – Температурная зависимость релаксационных кинетик (релаксация из D_{ws} в Q_{ws}) в температурном диапазоне $T=5-15$ К. Вставка: зависимость скорости релаксации ($1/T_{rel}$) от температуры (T). Красной линией изображен результат линейной аппроксимации экспериментальных данных с использованием уравнения $1/T_{rel}=0.12+0.06T$ мкс^{-1} . Заимствовано из [139].

Помимо информации о релаксационных процессах, методика ВР ЭПР продемонстрировала два чрезвычайно важных факта. Во-первых, несмотря на то, что фотовозбуждение происходит одновременно в области полос поглощения SS и WS состояний (что неудивительно вследствие значительного перекрытия соответствующих спектров), $SS \rightarrow WS$ конверсия доминирует над обратной $WS \rightarrow SS$ конверсией. Это может служить объяснением тому факту, что до сих не удалось зарегистрировать обратное $WS \rightarrow SS$ фотопереключение, в то время как $SS \rightarrow WS$ фотопереключение наблюдается в большинстве соединений. Во-вторых, время $SS \rightarrow WS$ фотопереключения составляет менее 100 нс, что хорошо согласуется с оценкой, полученной из данных оптической спектроскопии с фемтосекундным временным разрешением. [156]

Несмотря на то, что соединения класса $Cu(hfac)_2L^R$ впервые были синтезированы достаточно давно, на данный момент информации о столь интересном и потенциально перспективном эффекте фотопереключения и LIESST не так много. На данный момент в литературе нет полного представления о механизме фотопереключения, равно как и нет четкой

стратегии по улучшению свойств этих необычных и многообещающих соединений. Все это стимулирует активный интерес к явлению фотопереключения в соединениях $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ и создает предпосылки для дальнейших исследований.

1.2.5 Применение ИК спектроскопии для изучения магнитно-структурных переходов в соединениях $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$

Совсем недавно в дополнение к уже активно применяющимся методикам (РСА, СКВИД магнитометрия, ЭПР) была использована ИК спектроскопия среднего и дальнего диапазонов для исследования магнитно-структурных аномалий в соединениях $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$. [141]. В этой работе было показано, что использование ИК спектроскопии совместно с квантово-химическими расчетами является новым перспективным методом исследования магнитно-структурных аномалий в соединениях семейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ на молекулярном уровне. Для исследования методом ИК среднего и дальнего диапазона в температурном интервале $T = 20 - 295 \text{ K}$ были выбраны два представителя этого семейства: $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ с резким магнитно-структурным переходом и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ с плавным магнитно-структурным переходом. В ходе работы исследовались два типа образцов данных соединений: 1) таблетки, приготовленные по стандартной для ИК исследований методике (смешивание мелкого поликристаллического порошка изучаемого соединения с ИК-прозрачным порошком и последующее прессование полученной смеси в таблетку); 2) тонкие монокристаллы соединений толщиной 10-15 мкм.

На основании анализа температурно-зависимых ИК спектров для двух типов образцов было установлено, что процедура прессования соединения в KBr таблетку приводит к частичному подавлению магнитно-структурного перехода. Так, монокристалл соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ претерпевает полный переход при $\sim 141 \text{ K}$, в то время как в таблетке KBr переход становится более

плавным и менее выраженным, и даже при 20 К переходит только 50-60% кластеров). За исключением эффекта прессования, особенности проявления магнитно-структурного перехода для обоих типов образцов аналогичны. Остановимся подробнее на корреляции между переходом, происходящим в соединении, и изменением вида ИК спектров.

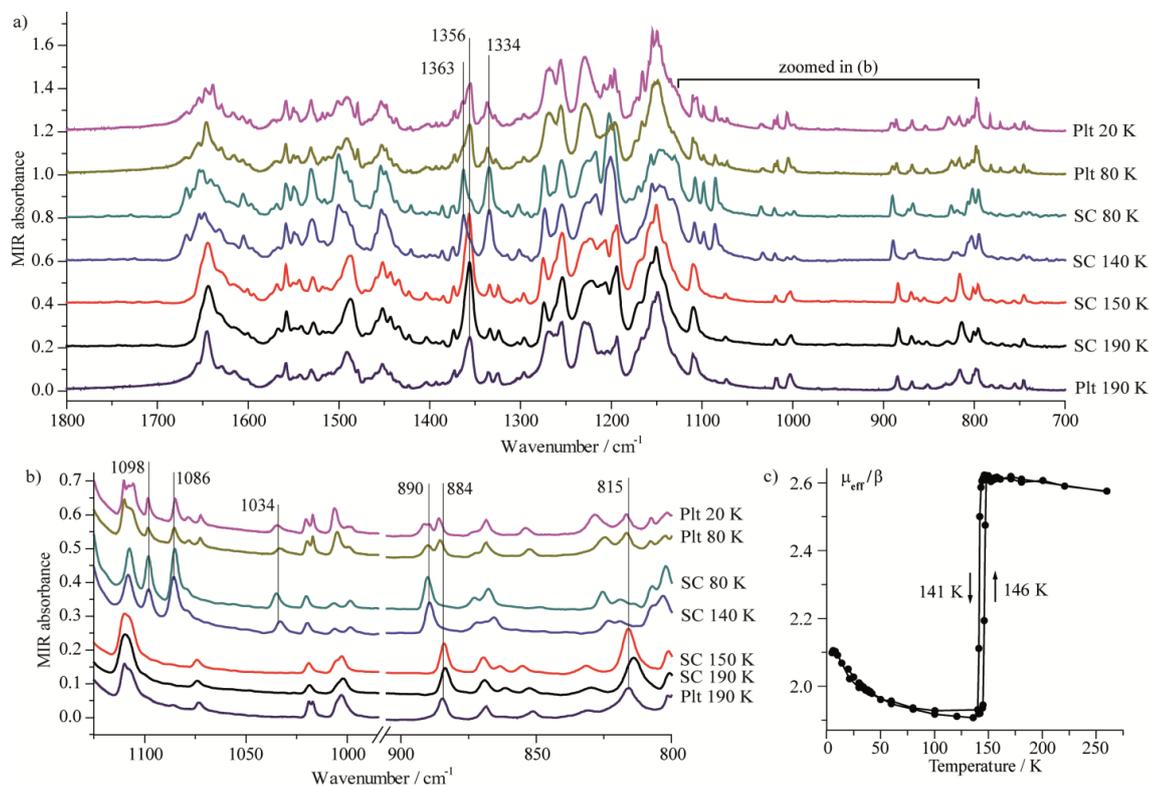


Рисунок 18 – ИК спектры среднего диапазона (a,b) и температурная зависимость эффективного магнитного момента (c) для соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$. (a) ИК спектры среднего диапазона, измеренные для монокристалла (SC) и таблеточного образца (Pt) соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$. Температуры указаны на рисунке справа. (b) Масштабированная часть ИК спектров среднего диапазона с характерными для магнитно-структурного перехода полосами поглощения. Заимствовано из [141].

Магнитно-структурный переход сопровождается появлением новых колебательных полос и исчезновением/уменьшением интенсивности ранее присутствовавших в спектре полос поглощения. К сожалению, большая часть таких полос поглощения перекрывается с полосами, остающимися неизменными в процессе перехода, что усложняет анализ. Однако авторам работы удалось найти в среднем ИК диапазоне для обоих соединений характеристические спектрально-разрешенные линии, интенсивность которых

зависит от температуры аналогично зависимости кривой магнитно-структурного перехода.

На рисунке 18а показаны ИК спектры среднего диапазона ($1800-700\text{ см}^{-1}$) для соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ (монокристалл SC и таблеточный образец Plt) при температуре выше и ниже перехода ($T_{\text{ST}} \sim 141\text{ К}$). Как упоминалось ранее, в таблеточном образце магнитно-структурный переход несколько затягивается и становится менее выраженным, но все особенности проявления перехода аналогичны монокристаллу, поэтому дальнейшее обсуждение будет проведено для монокристалла, как для более явного случая.

Как видно из рисунка 18а, спектр соединения при температурах выше перехода практически не изменяется (190, 150 К). Соответственно, структура комплекса остается неизменной в этом температурном диапазоне. При понижении температуры ниже температуры перехода ИК спектр соединения претерпевает существенные изменения. Наиболее явные и простые для интерпретации изменения в виде появления/исчезновения новых полос поглощения происходят в диапазоне $1125\text{ см}^{-1} - 800\text{ см}^{-1}$ (рисунок 18b). Сравнение спектров при 150 К и 140 К показывает, что в результате магнитно-структурного перехода появляются новые колебательные полосы с максимумом на 1098 , 1086 и 1034 см^{-1} , происходит сдвиг полосы с максимумом на 884 в полосу с максимумом на 890 см^{-1} , а также исчезает колебательная полоса с максимумом на 815 см^{-1} . Дальнейшее понижение температуры никак не влияет на вид ИК спектров, а лишь приводит к частичному обужению некоторых линий (рисунок 18a,b). Таким образом, выраженные изменения в ИК спектрах среднего диапазона для соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ происходят вследствие магнитно-структурного перехода, в полном согласии с данными РСА и СКВИД-магнетометрии. [29, 37]

Также авторы статьи показали, что ИК спектроскопия позволяет измерять величину доли перешедшего состояния по отношению интенсивности характеристических полос поглощения, например 884 см^{-1} (WS состояние) и 890 см^{-1} (SS состояние). Форма полученной кривой хорошо соответствует виду

зависимости $\mu_{\text{eff}}(T)$.

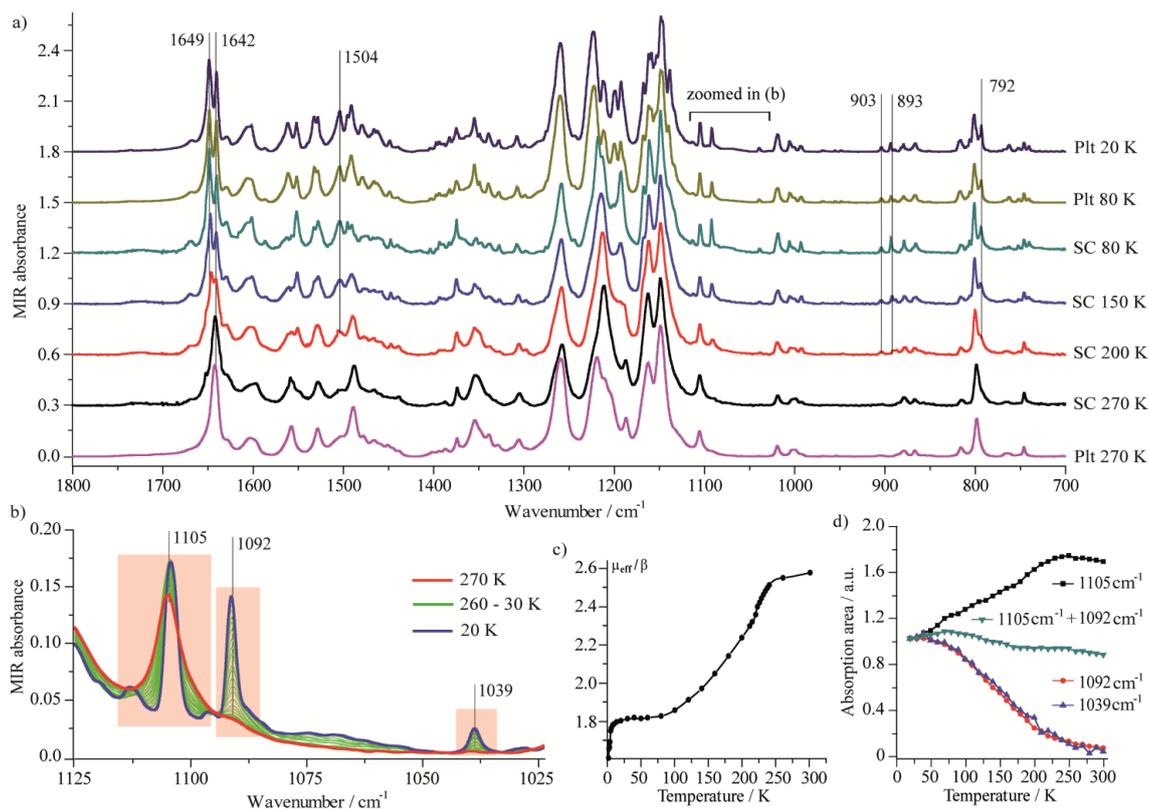


Рисунок 19 – ИК спектры среднего диапазона (a,b) и температурная зависимость эффективного магнитного момента (c) для соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$. (a) ИК спектры среднего диапазона, измеренные для монокристалла (SC) и таблеточного образца (Plt) соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$. Температуры указаны на рисунке справа. (b) Масштабированная часть ИК спектров среднего диапазона, демонстрирующая динамику появления новых полос поглощения при понижении температуры. Закрашенные области соответствуют диапазону частот, в которых проводилось интегрирование интенсивности соответствующих линий. (d) Температурная зависимость интегральной интенсивности полос поглощения, изображенных на рисунке 19b. Все интенсивности для ясности нормированы на значение при 20 K. [141]

Как видно из рисунка 19, магнитно-структурный переход в соединении $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ сопровождается изменением формы и интенсивности различных полос поглощения. Так же как и в $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$, для таблеточного образца наблюдается частичное подавление перехода. Среди наиболее заметных изменений: при понижении температуры ниже температуры перехода полоса поглощения с максимумом на 1650 cm^{-1} расщепляется на две полосы с максимумами на 1650 и 1670 cm^{-1} ; появляются новые полосы поглощения с максимумами на 1504 , 1092 , 1039 , 903 , 893 , 792 cm^{-1} . По сравнению с

$\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$, в ИК спектрах $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ ни одна из колебательных полос среднего ИК диапазона не исчезает (сдвигается) полностью при понижении температуры.

Для измерения отношения доли SS и WS состояний были выбраны две характеристические линии, претерпевающие наиболее сильные изменения, с максимумами на 1092 (соответствует SS состоянию) и 1105 cm^{-1} (предположительно состоит из вклада одиночной меди и триады в WS состоянии). Поведение полученной кривой отношения двух состояний совпадает с данными $\mu_{\text{eff}}(T)$. Любопытно, что суммарная интенсивность этих двух полос является температурно-независимой (изменения колеблются в пределах 10%), что может означать принадлежность этих колебательных полос к одной и той же колебательной моде.

Таким образом, полученные данные о магнитно-структурном переходе для соединений $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ методом ИК спектроскопии среднего диапазона находятся в полном согласии с результатами исследования с помощью других методик (РСА, СКВИД, ЭПР). Помимо этого ИК спектроскопия предоставляет новую, недоступную другими методами, информацию о механизме магнитно-структурного перехода. Так, в случае с $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ плавный переход сопровождается плавными изменениями в ИК спектрах. При этом в процессе перехода не было зарегистрировано плавного сдвига по частоте колебательных полос, вместо этого наблюдалось плавное изменение интенсивностей характеристических полос. Такое поведение означает, что в процессе плавного магнитно-структурного перехода наблюдается не плавное изменение геометрии соответствующего состояния, а сосуществование двух различных состояний (WS, SS), чьи структуры являются температурно-независимыми, а доли состояний зависят от температуры. Полученная информация чрезвычайно ценна, поскольку она дает новое понимание о механизме плавных переходов в соединениях типа $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ на молекулярном уровне и отвергает возможность плавных структурных перестроек как основного механизма таких переходов.

Помимо экспериментальных данных ИК спектроскопии, в данной работе приведены результаты квантово-химических расчетов. Необходимо отметить, что отнесение той или иной полосы ИК спектра к определенной моде колебаний весьма затруднительно в случае таких громоздких систем как соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$. Поэтому в работе [141] была проведена серия квантово-химических вычислений для фрагментов системы, включая оптимизацию геометрии и моделирование ИК спектров для трехспинового кластера $\text{Cu}(\text{hfac})_2$, координированного двумя L^{Pr} лигандами, и для одиночного кластера $\text{Cu}(\text{hfac})_2$. Оптимизация геометрии трехспинового кластера выполнена для состояний с полным спином $S=3/2$ и $S=1/2$. В обоих случаях удалось локализовать минимум потенциальной энергии, и оптимизованные структуры близки к соответствующим структурам по данным РСА.

На рисунке 20 показаны расчетные ИК спектры для соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$. Несмотря на то, что расчеты проводились только для изолированного комплекса, представленные расчетные ИК спектры удовлетворительно воспроизводят поведение экспериментальных ИК спектров до и после перехода. Более того, квантово-химические расчеты также удовлетворительно предсказывают величину и направление сдвига колебательных полос вследствие магнитно-структурного перехода. Так, например, согласно расчетам для валентного колебания $\text{C}=\text{O}$ группы $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ фрагмента в $\text{L}^{\text{Pr}}\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$, изменения частоты для WS и SS состояний составляет 7 см^{-1} (1608 см^{-1} для WS ($S=3/2$) и 1615 см^{-1} для SS ($S=1/2$)), а экспериментальное значение составляет около 8 см^{-1} .

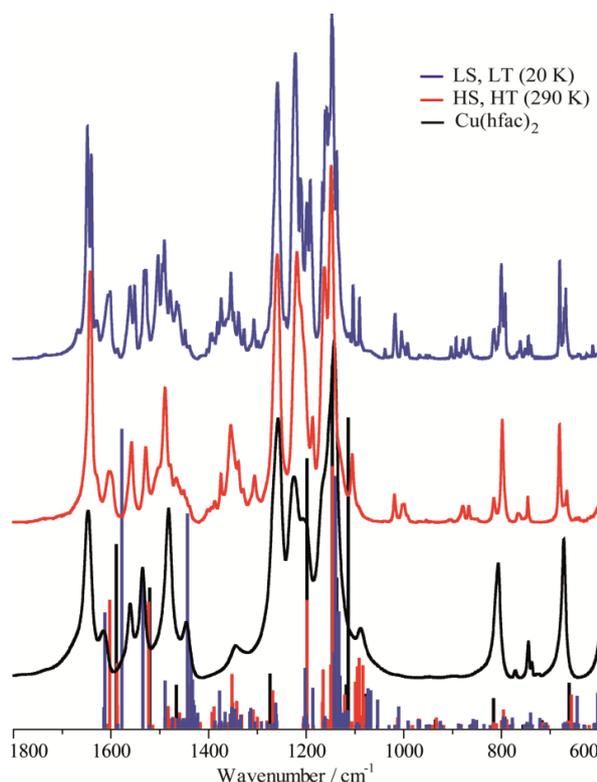


Рисунок 20 – Экспериментальные ИК спектры среднего диапазона для таблеточного образца $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ при температуре 290 К (красный) и 20 К (синий), а также для изолированного фрагмента $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ при комнатной температуре (черный). Положение и относительная интенсивность ИК переходов рассчитаны с использованием D3-VP86/def2-TZVP для спиновой триады $\text{L}^{\text{Pr}}\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ ($S=3/2$) (красные вертикальные линии) и методом нарушенной симметрии для $S=1/2$ (синие вертикальные линии). Заимствовано из [141].

Характеристические колебательные полосы с максимумом на 1105 cm^{-1} и 1091 cm^{-1} (рисунок 19) не могут быть отнесены однозначным образом к определенной моде колебаний, поскольку в этой области теоретического спектра присутствует достаточно большое количество линий от разных мод. Однако, принимая во внимание экспериментально наблюдаемый сдвиг частоты на 14 cm^{-1} , авторы считают, что наиболее вероятно отнесение этих линий к валентным колебаниям CO и CF групп с максимумом на 1068 cm^{-1} при температурах выше температуры перехода. Подробное отнесение рассчитанных методами квантовой химии ИК частот и соответствующих им мод колебаний можно найти в разделе вспомогательных материалов статьи [141] (таблицы S1, S2, S3). Квантово-химические вычисления позволили определить соответствие между температурно-зависимыми линиями поглощения и соответствующими

колебательными модами, а также удовлетворительным образом описать экспериментально наблюдаемые ИК спектры и их изменения в процессе магнитно-структурного перехода.

Как следует из вышеописанного, ИК спектроскопия совместно с методами квантовой химии является новым информативным методом для изучения температурно-зависимых магнитно-структурных аномалий в соединениях семейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$, что создает предпосылки для ее применения также и в исследованиях фотоиндуцированных магнитно-структурных аномалий.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Объекты исследования и методы приготовления образцов

Все соединения, исследуемые в рамках данной работы, были предоставлены сотрудниками Лаборатории Многоспиновых Координационных Соединений МТЦ СО РАН. Данные по рентгеноструктурному анализу получены д.х.н. Романенко Галиной Владиславовной, данные магнитных восприимчивостей соединений получены к.х.н. Артемом Степановичем Богомяковым.

Полимерно-цепочечные представители семейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$, исследуемые в третьей главе, были синтезированы к.х.н. Марюниной Ксенией Юрьевной согласно разработанной ранее методике. [32, 37] Они представляют собой небольшие кристаллы темно-синего цвета прямоугольной формы с характерными размерами порядка 1-2 мм. Для установления влияния величины обменного взаимодействия на магнитный мотив были отобраны соединения с различными значениями обменного взаимодействия между нитронилнитроксильными радикалами соседних полимерных цепей: $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$, $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_8\text{H}_{10}$ (C_8H_{10} = о-ксилол) с относительно слабым обменным взаимодействием (до 1 см^{-1}) и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_{16}$ (C_7H_{16} =гептан), $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_8\text{H}_{18}$ (C_8H_{18} =октан) с относительно сильным обменным взаимодействием (до 11 см^{-1}). Кривые температурной зависимости эффективного магнитного момента для этих соединений представлены на рисунке 21 [157].

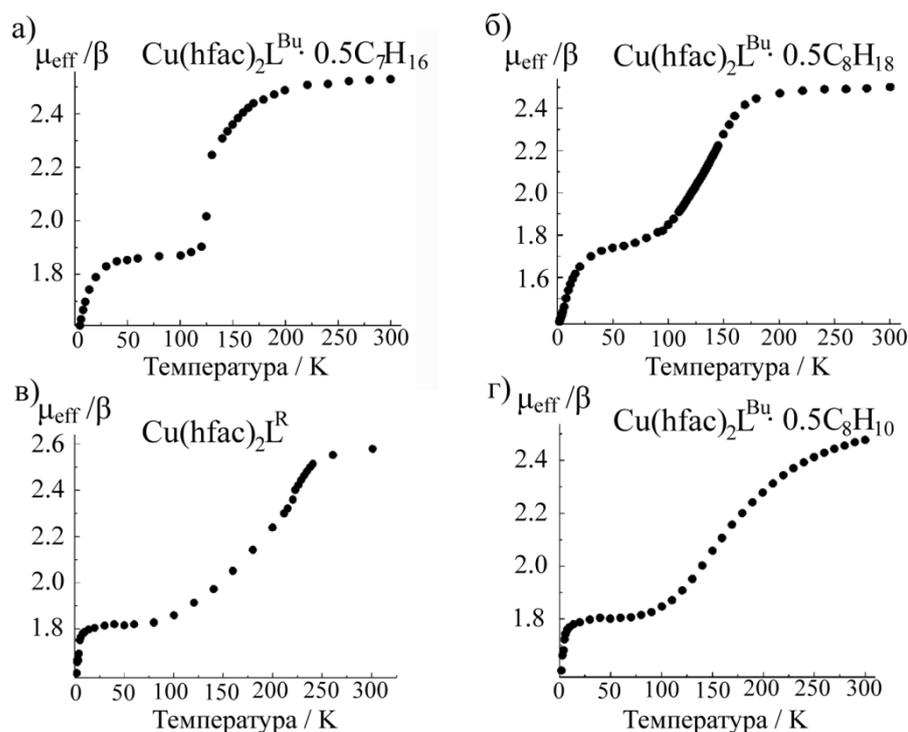


Рисунок 21 – Температурная зависимость эффективного магнитного момента для четырех изученных соединений семейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$: а) $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_{16}$, б) $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_8\text{H}_{18}$, в) $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$, г) $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_8\text{H}_{10}$. [157]

Во всех экспериментах, описанных в третьей главе, изучались монокристаллические образцы. При помощи микроскопа отбирались кристаллы правильной формы, с плоскими, хорошо ограниченными поверхностями, затем качество кристаллов дополнительно контролировалось по виду ЭПР спектров.

В четвертой главе были исследованы молекулярные магнетики семейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ с модифицированной структурой нитроксильного лиганда (рисунок 22): вместо привычных нитронилнитроксильных радикалов в качестве парамагнитного лиганда использовались *трет*-бутилпиразолил-замещенные нитроксильные радикалы $\text{L}^{\text{R}}_{\text{tert}}$, где R=Me, Et, Pr. Синтез модифицированных соединений был выполнен к.х.н. Толстиком Святославом Евгеньевичем. [158] Данные соединения также представляют собой небольшие кристаллы с характерными размерами порядка 0.5-1 мм. В отличие от классических соединений $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$, цвет кристаллов $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}_{\text{tert}}$ сильно зависит от их спинового состояния (рисунок 23) и меняется от светло-желтого в случае слабосвязанного состояния до насыщенно-красного в случае сильносвязанного

СОСТОЯНИЯ.

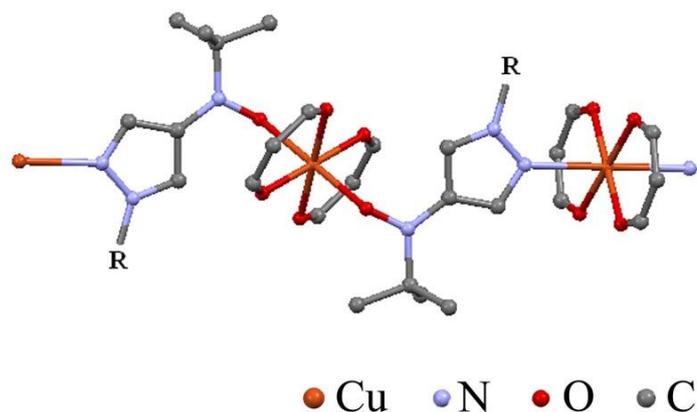


Рисунок 22 – Кристаллическая структура исследуемых соединений подсемейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$, где $\text{R}=\text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}$. Для простоты атомы F и H опущены.

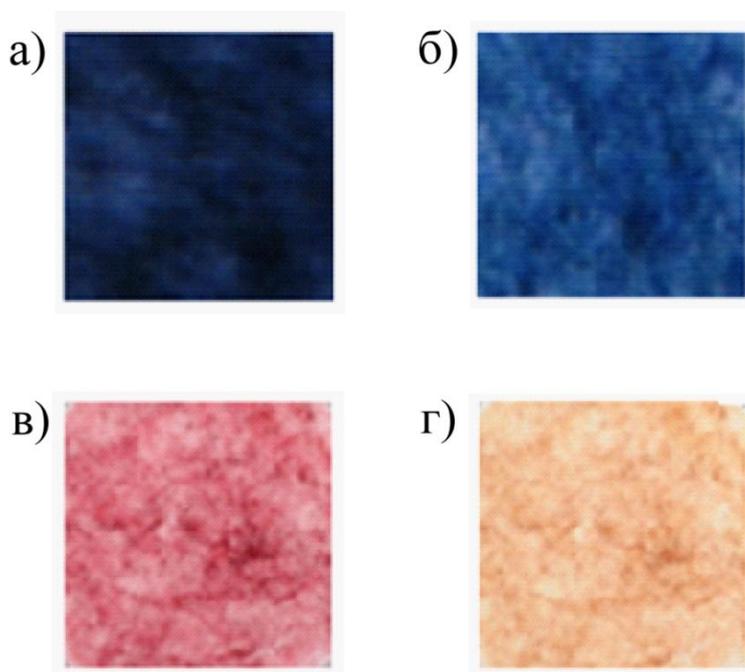


Рисунок 23 – Явление термохромизма для соединений семейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$: а) $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ в сильносвязанном состоянии, б) $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ в слабосвязанном состоянии, в) $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}} \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_{16}$ в сильносвязанном состоянии, г) $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}} \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_{16}$ в слабосвязанном состоянии.

В главе 4 исследовались поликристаллические образцы трех представителей модифицированных соединений: $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}} \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_{16}$, $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}} \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_{16}$, $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}} \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_{16}$. Температура перехода для них лежит в широком диапазоне – около 90 К для соединения с метильным заместителем, около 190 К для соединения с этильным заместителем (рисунок

24). Температура перехода для соединения с пропильным заместителем лежит в области температур выше комнатной (рисунок 24), и поэтому все проведенные исследования при $T = 4 - 295$ К соответствуют низкотемпературной фазе данного соединения. Следует отметить, что модифицированные соединения претерпевают спиновый переход лишь при удалении растворителя (гептана) из межцепочечного пространства. [158] Для этого все образцы перед началом измерений десольватировались под вакуумом ($\sim 10^{-2}$ мбар). Основной сложностью работы с модифицированными соединениями является их низкая химическая стабильность: *трет*-бутилнитроксильный радикал постепенно разлагается в диамагнитный продукт, и соединение теряет свою способность к спиновым переходам. Для предотвращения разложения образцы хранились при температуре -20°C , и степень их деградации оценивалась по данным ЭПР спектроскопии.

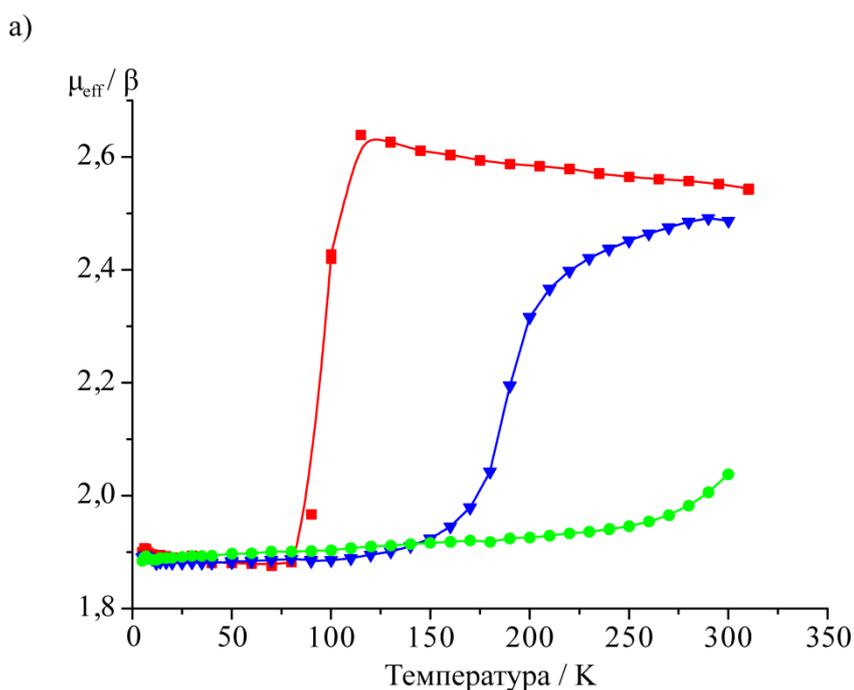


Рисунок 24 – а) Температурная зависимость эффективного магнитного момента для трех соединений типа $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}_{\text{tert}}$, изученных в четвертой главе: (■) $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}_{\text{tert}} \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_{16}$, (▲) $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}_{\text{tert}} \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_{16}$, (●) $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}_{\text{tert}} \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_{16}$; б) структура *трет*-бутилпиразол-замещенного нитроксильного радикала.

Во всех экспериментах, описанных в четвертой главе, использовались поликристаллические образцы исследуемых соединений. Для приготовления

поликристаллических образцов кристаллы соединения растирались в агатовой ступке, а степень их измельчения подбиралась экспериментальным путем. При недостаточном измельчении порошка спектр ЭПР образца проявлял сильную ориентационную зависимость. С другой стороны, его чрезмерное дробление приводило к обрыву полимерных цепей и, как следствие, появлению сигнала от нитроксильного радикала с g -фактором 2.007. Появление сигнала от радикалов является крайне нежелательным фактом, который усложняет анализ ЭПР спектров, так как лежит в интересующем нас диапазоне магнитного поля.

Модифицированное соединение $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{Me}}$ также было исследовано в экспериментах по фотооблучению, результаты которых представлены в пятой главе. Для этого использовались высушенные под вакуумом ($\sim 10^{-2}$ мбар) монокристаллы данного соединения с характерными размерами порядка 0.5-1 мм. При облучении светом на длине волны $\lambda \approx 540$ нм при температуре жидкого азота монокристаллы $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{Me}}$, помещенные в кварцевую ЭПР ампулу, растрескивались с интенсивным разлетанием образующихся фрагментов. В результате этого, после ~ 5 минут облучения монокристалл полностью фрагментировался, а на внутренних стенках кварцевой ампулы формировалась тонкая поликристаллическая пленка, размер микрокристаллов в которой не превышал 10^{-2} мм. Такая тонкая поликристаллическая пленка демонстрирует магнитное поведение, аналогичное поликристаллическому порошку, но при этом обладает хорошей проницаемостью для облучения, как вследствие своей малой толщины, так и благодаря более низким коэффициентам экстинкции *трет*-бутилпиразолилнитроксидов по сравнению с нитронилнитроксилами. Результаты, представленные в пятой главе, были получены на тонких поликристаллических пленках соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{Me}}$, сформированных в результате облучения монокристаллов этого соединения при температуре жидкого азота.

Исследуемые в шестой главе соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$ были синтезированы д.х.н. Третьяковым Евгением Викторовичем. Несмотря на то, что эти соединения отличаются лишь алкильным заместителем (изо-пропил и

пропил) в нитроксильном радикале и их кристаллическая структура схожа, магнитные свойства имеют достаточно сильные отличия (рисунок 25, 26). Так, для соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$ температура спинового перехода превышает температуры, при которых соединение химически стабильно, и слабосвязанное состояние оказывается термически недостижимым во всем экспериментальном диапазоне температур. В то же время, $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ испытывает плавный переход, который завершается при ~ 250 К.

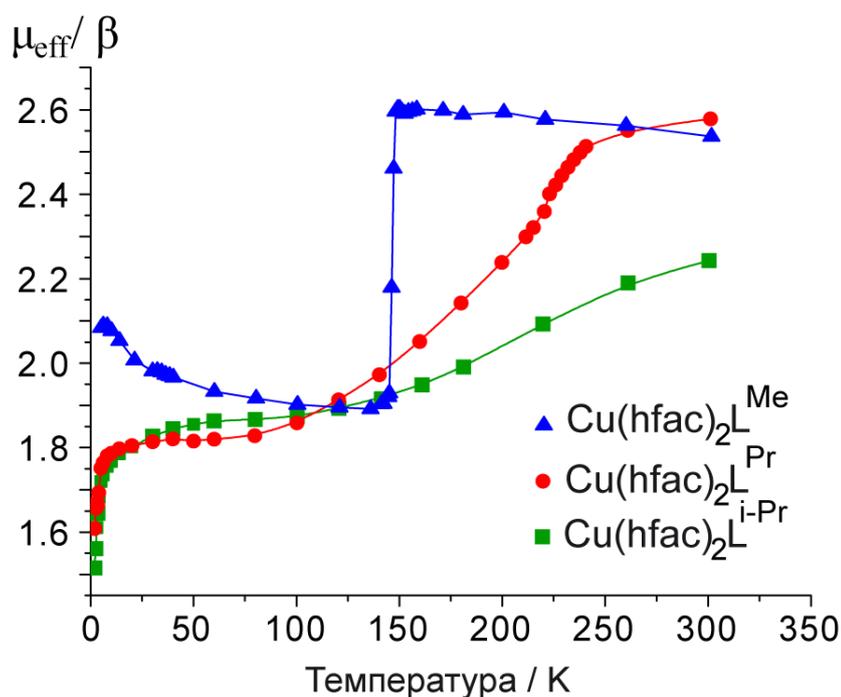


Рисунок 25 – Температурная зависимость эффективного магнитного момента для $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$, $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$ и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$.

Соединение $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ уже было подробно исследовано в серии работ [28, 30, 31, 33, 138, 139, 141, 153, 156] и использовалось в данной работе как реперное для проведения сравнительного анализа с неизученным ранее $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$. Комплексное сравнение фотопереключаемых и релаксационных свойств позволило извлечь, как будет показано далее, ценную информацию о термодостижимом слабосвязанном состоянии $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$.

Для увеличения стабильности соединений и их эффективного фотооблучения д.х.н. Е.В. Третьяковым был разработан новый подход к синтезу соединений семейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$, в котором формирование микрокристаллов происходит непосредственно в поливинилхлоридной (ПВХ)

матрице $[-\text{CH}_2-\text{CHCl-}]_n$. Для этого низкомолекулярный поливинилхлорид (1 г) растворяется в дихлорэтаноле (200 мл), затем в полученном ПВХ-содержащем растворе (0.3 мл) растворяется соответствующее кристаллическое соединение и итоговая смесь помещается в кварцевую ампулу. Кварцевая ампула вращается в роторном испарителе при комнатной температуре в течение часа при постепенном уменьшении давления от 200 до 60 торр, а затем удерживается при пониженном давлении 60 торр на протяжении часа. В результате вышеописанных процедур на внутренних стенках ампулы формируется тонкая, полупрозрачная, коричневая пленка, содержащая олигомеры данного соединения. При хранении в нормальных условиях происходит постепенная полимеризация олигомеров $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ в ПВХ матрице, которая сопровождается визуальным изменением цвета с коричневого на голубой. Такие образцы демонстрируют крайне высокую стабильность (могут храниться несколько лет при температуре -20°C) и высокую эффективность фотооблучения (достигающую для некоторых образцов 100%). Размер микрокристаллов в пленке кристаллов при этом составляет десятки мкм.

В седьмой главе исследуются три соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$, $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$, $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$ (рисунок 25, 26) методом ИК спектроскопии. Для ИК исследований в среднем диапазоне применялась стандартная методика приготовления образцов: 1 мг измельченного вещества смешивался со 140 мг порошка KBr, полученная порошковая смесь прессовалась под вакуумом в пресс-форме диаметром 13 мм при давлении около 5 тонн на протяжении 5 минут. Как было показано ранее, [141] процедура прессования приводит к частичному подавлению магнитно-структурного перехода, однако не сказывается на особенностях его проявлений в ИК спектрах. Следует отметить, что спрессованные таблетки KBr прозрачны в видимом диапазоне и не влияют на условия облучения образцов.

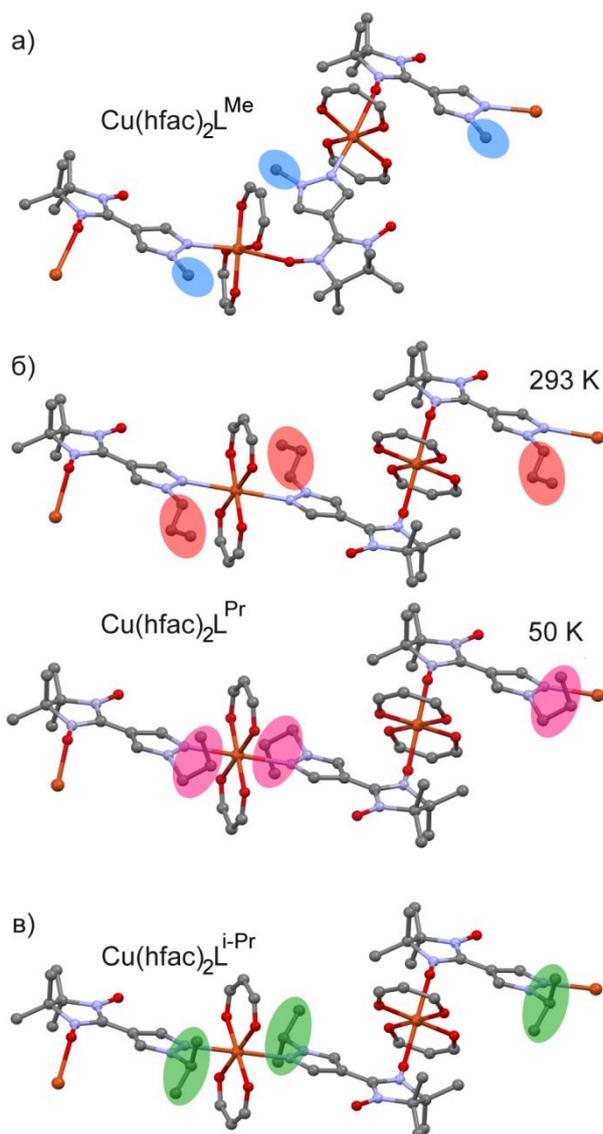


Рисунок 26 – Структура соединений при комнатной температуре а) $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ с координацией типа «голова-хвост», в) $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$ с координацией типа «голова-голова»; б) $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ с координацией типа «голова-голова» при температуре выше (293 К) и ниже (50 К) температуры магнитно-структурного перехода. Алкильные заместители нитронилнитроксильного радикала выделены цветом.

2.2 Описание экспериментальной установки

Все экспериментальные результаты по ЭПР спектроскопии, представленные в данной работе, были выполнены в МТЦ СО РАН на коммерческом ЭПР спектрометре Bruker Eleksys E580 X/Q-диапазонов, оснащённом оборудованием для низкотемпературных измерений (криостатом,

гелиевой переливной линией, термоконтроллером и температурными датчиками). Измерение температурно-зависимых спектров ЭПР образцов производилось в диапазоне температур 5-293 К. Все спектры были получены в стационарном режиме. Моделирование спектров ЭПР проводилось в среде Matlab с помощью пакета программ Easyspin. [159]

Для *in situ* облучения использовался твердотельный Nd:YAG лазер LOTIS-III и оптический параметрический генератор. Частота импульсов облучения составляла 10 Гц при мощности каждого импульса 0.5-3 мДж (измерение мощности проводилось на выходе из оптоволоконной системы) на длине волны 470 и 540 нм для исследований, представленных в Главе 5, и 900 нм для исследований, представленных в Главе 6. Типичное время облучения составляло около 5-10 минут, по истечении этого времени спектры ЭПР переставали изменяться, свидетельствуя о переключении спинового состояния всех триад, способных к фотопереключению, и о достижении максимальной глубины конверсии. Спектры поглощения соединений в ближнем УФ и видимом диапазоне, представленные в пятой главе, были получены на коммерческом ИК-Фурье спектрометре Bruker Vertex v-80 с дополнительными оптическими компонентами для расширения спектрального диапазона до видимой и ультрафиолетовой области. Измерения проводились в диапазоне 400-900 нм с разрешением 4 см^{-1} . Для измерения спектра поглощения использовались таблеточные образцы $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{Me}}$. Спектры были получены при температурах выше и ниже температуры фазового перехода (80 К и 150 К). Коррекция базовой линии проводилась по спектрам поглощения таблеток, изготовленных из чистого KBr.

ИК спектры поликристаллических порошков соединений, исследуемых в главе 7, были записаны в среднем ИК диапазоне $4000\text{--}550 \text{ см}^{-1}$ при температурах $T=5\text{--}300 \text{ К}$ на коммерческом ИК-Фурье спектрометре Bruker Vertex v-80 (Bruker Optics, Germany), оснащенный криостатом для работы при гелиевых температурах и МСТ детектором, охлаждаемым жидким азотом. Спектры были записаны с разрешением 2 см^{-1} . Образцы термостатировались на

протяжении 5 минут для всех температурно-зависимых измерений. В экспериментах по фотооблучению, описанных в седьмой главе, использовалась стационарная галогенная лампа со средней мощностью излучения 20 мВт/см^2 . При облучении образец располагался под углом 45° по отношению сканирующему ИК излучению; облучение проводилось *in situ* перпендикулярно сканирующему излучению. Типичное время облучения составляло 10 минут, после которых не наблюдалось никаких дальнейших значительных изменений в ИК спектрах.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ТОПОЛОГИИ МАГНИТНЫХ ЦЕПЕЙ В ПОЛИМЕРНО-ЦЕПОЧЕЧНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАГНЕТИКАХ СЕМЕЙСТВА $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$

3.1 Введение

Относительно недавнее открытие одноцепочечных молекулярных магнетиков (single-chain magnets, SCM) возобновило интерес к низкоразмерным, в частности одномерным (1D), молекулярным магнетикам, которые привлекательны главным образом с точки зрения высокоплотного магнитного хранения информации. [160 – 163] Магнитные свойства данного типа молекулярных соединений чаще всего определяются обменными взаимодействиями между ковалентно-связанными парамагнитными центрами. С этой точки зрения кристаллическая структура выступает базисом для обоснования доминирующих путей обмена, которые, в свою очередь, определяют макроскопическое магнитное поведение. [164,165] Однако такой подход в ряде случаев приводит к неверной интерпретации магнитных данных, особенно в тех случаях, когда в системе присутствует дополнительно хотя бы одно слабое обменное взаимодействие. [166] В этих случаях ЭПР спектроскопия может предоставить фундаментально важную информацию о магнитной размерности, магнитном поведении и основных каналах обменных взаимодействий.

В ходе подробного исследования соединений семейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ в статье 2010 года впервые было высказано предположение о магнитной одномерности данного типа соединений. [31] Было показано, что относительно слабое обменное взаимодействие ($|J_{\text{inter}}| < 10 \text{ см}^{-1}$) реализуется между близко расположенными нитроксильными радикалами соседних полимерных цепей, а значит, магнитные цепи имеют одномерный характер и не совпадают с направлением роста полимерной цепи, как этого можно было бы ожидать. Эти

данные были также подтверждены квантово-химическими расчетами локального значения $|J_{\text{inter}}|$ между взаимодействующими нитроксильными радикалами. Таким образом, авторы определили локальное направление распространения обменного взаимодействия и обосновали его локальную одномерность. Однако никаких явных свидетельств одномерного магнитного поведения данных соединений на макроскопической шкале, равно как и установления макроскопического направления магнитных цепей, до сих пор представлено не было. Данная глава посвящена детальному исследованию топологии магнитных цепей, в том числе определению их направления по отношению к структурным полимерным цепям, а также изучению магнитной размерности данных соединений. Для изучения были выбраны четыре представителя семейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$. Два соединения, $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_8\text{H}_{18}$ и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_{16}$, демонстрируют достаточно сильное межкластерное обменное взаимодействие (9.55 см^{-1} и 9.74 см^{-1} , соответственно), в то время как $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_8\text{H}_{10}$ и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ (0.94 см^{-1} и 0.33 см^{-1} , соответственно) обладают более слабым межкластерным обменным взаимодействием. Столь явная (почти десятикратная) разница в величине межкластерного обменного взаимодействия позволила изучить его влияние на топологию магнитных цепей в семействе молекулярных магнетиков $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$.

3.2 Результаты и их обсуждение

Если соединения типа $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ действительно являются одномерными с точки зрения каналов обменных взаимодействий, они должны демонстрировать типичное для одномерных магнетиков поведение угловой зависимости ширины линии ЭПР. Для одномерных магнетиков дипольный вклад в ширину линии ЭПР усредняется, эффект обменного сужения становится значителен, и угловая зависимость ширины линии описывается уравнением

$$\Delta B_{pp}(\varphi) = \alpha + \beta(3 \cos^2 \varphi - 1)^{4/3}, \quad (9)$$

где φ – угол между направлением магнитной цепи и направлением магнитного поля, α и β – варьируемые коэффициенты. [167] Данная угловая зависимость имеет два максимума: абсолютный при $\varphi=0^\circ$ и локальный при $\varphi=90^\circ$; а также два минимума при $\varphi=\pm 54.74^\circ$, соответствующих магическому углу, вращение под которым, например, широко используется в ЯМР.

В случае произвольной ориентации кристалла и при вращении вокруг произвольной оси максимум зависимости ширины линии от угла вращения будет соответствовать минимальному углу между магнитной цепью и магнитным полем. Следовательно, в этот момент магнитная цепь будет лежать в плоскости, натянутой на вектора направления магнитного поля и направление оси вращения. Таким образом, если ориентация монокристалла в пространстве и направление полимерных цепей по отношению к плоскостям кристалла известны, то определение взаимной ориентации полимерной и магнитной цепи не составляет труда. Следует отметить, что для монокристаллов, исследуемых в данной главе, анизотропия g-тензора иона меди(II) в спиновой триаде приводит лишь к смещению положения ЭПР сигнала триады (изменению резонансной частоты), а анизотропия сверхтонкого взаимодействия усредняется обменными взаимодействиями между соседними полимерными цепями. Таким образом, данными анизотропными вкладками в уширение линий можно пренебречь.

тензоров одиночной меди (g_{Cu2}) и спиновой триады (g_{triad}), [32]; 2) углы между данными g -тензорами, полученные из данных рентгеноструктурного анализа [31] в предположении, что компонента g_{zz} тензора направлена вдоль вытянутой оси координационного октаэдра. Кроме того, предполагается, что магнитные цепи лежат в плоскости полимерных цепей, так как расстояние между плоскостями цепей в различных слоях в кристалле гораздо больше межцепочечного расстояния внутри одного слоя. Таким образом, одновременное моделирование угловой зависимости сигналов одиночной меди и спиновой триады позволяет однозначным образом определить ориентацию монокристалла по отношению к магнитному полю (как показано на рисунке 27), а угловая зависимость ширины линии спиновой триады ΔB_{pp} также может быть извлечена из этих экспериментальных данных.

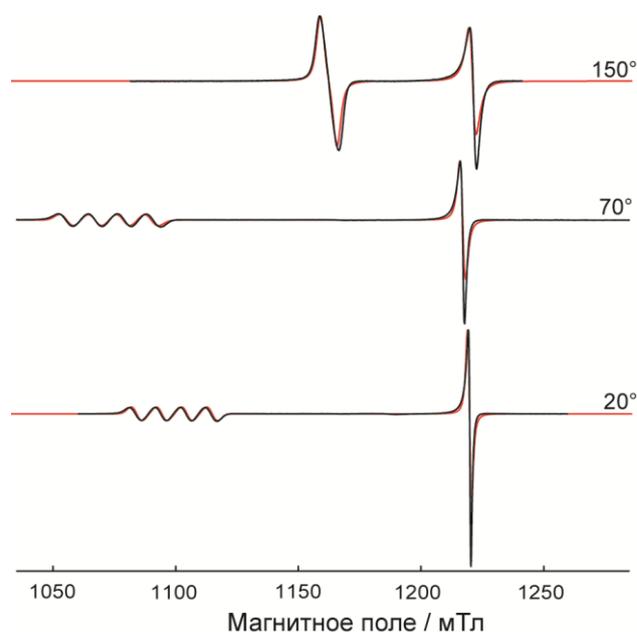


Рисунок 28 – Угловая зависимость спектра ЭПР Q-диапазона для монокристалла соединения $Cu(hfac)_2L^{Bu} \cdot 0.5C_7H_{16}$; в качестве примера показаны три различных ориентации при повороте относительно магнитного поля. Красной линией показаны результаты моделирования, используя параметры из таблицы 3.

Для всех четырех соединений были определены ориентации кристаллов и соответствующие углы между направлениями полимерных и магнитных цепей (Θ_{p-m}) используя вышеописанную методику. Как правило, в экспериментах

позиционирование кристалла производилось несколько раз в поисках наиболее удобной и ясной для интерпретации ориентации. Все эксперименты проводились при температурах ниже температуры спинового перехода, поскольку ширина сигнала ЭПР в SS состоянии заметно уже в сравнении с WS состоянием; кроме того, в SS состоянии сигналы ЭПР спиновой триады ($g_{\text{triad}} < 2$) и одиночной меди ($g_{\text{Cu}} > 2$) практически не перекрываются при всех ориентациях. Следует понимать, что структурная разница между SS и WS состояниями может привести к различному магнитному поведению; однако ввиду вышеуказанных трудностей, на сегодняшний момент изучение зависимости $\Delta B_{pp}(\varphi)$ в WS состоянии представляется чрезвычайно сложным. Отметим также, что недавние квантово-химические расчеты для одного из соединений $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_8\text{H}_{18}$ показали, что межкластерное (межцепочечное) обменное взаимодействие в WS состоянии меньше аналогичного в SS состоянии всего в 2 раза, что не является принципиальным для 1D поведения. [168]

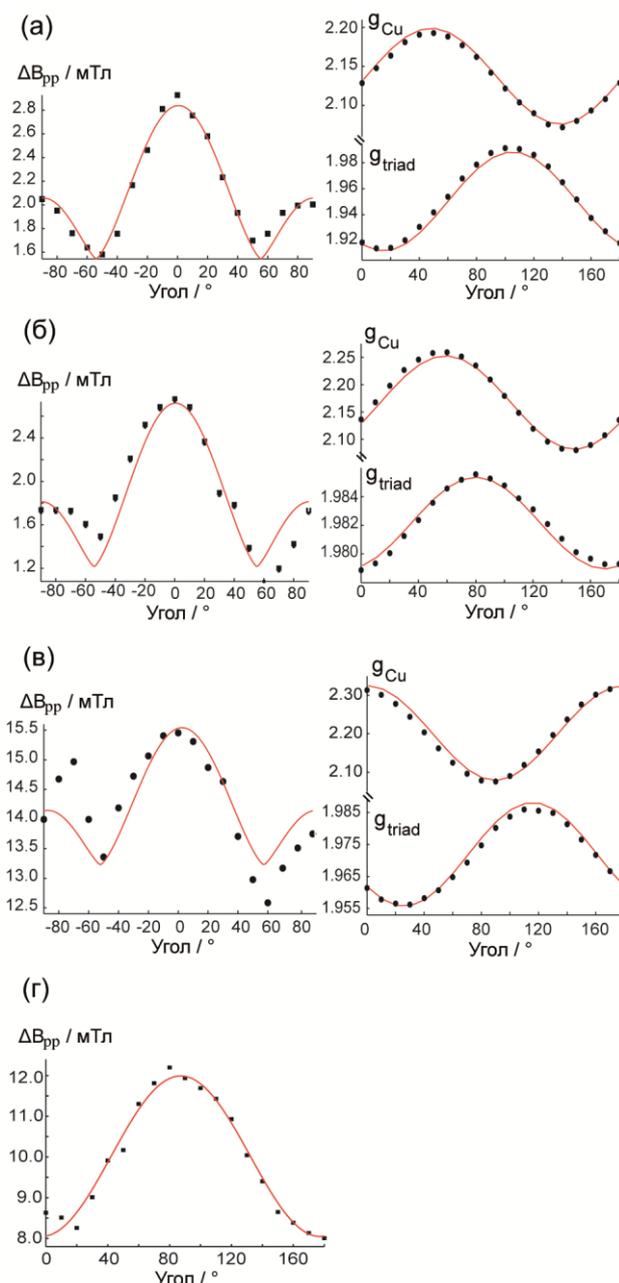


Рисунок 29 – Угловая зависимость ширины линии спиновой триады ΔB_{pp} (левая колонка), g -фактора спиновой триады (g_{triplet}) и одиночной меди (g_{Cu}) (правая колонка) для соединений $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_8\text{H}_{18}$, $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_{16}$, $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_8\text{H}_{10}$ и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ (а, б, в, г, соответственно). Моделирование зависимости $\Delta B_{pp}(\varphi)$ было выполнено с использованием уравнения 9 и параметров, представленных в таблице 3. Красная линия на рисунке 29г соответствует моделированию с использованием зависимости $\Delta B_{pp}(\varphi) \propto \cos^2 \varphi$.

В таблице 3 представлены все параметры, использовавшиеся в процессе моделирования экспериментальных данных для соединений $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_8\text{H}_{18}$, $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_{16}$ и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_8\text{H}_{10}$.

Таблица 3 – Параметры моделирования экспериментальных данных для соединений $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_{16}$, $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_8\text{H}_{18}$, $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_8\text{H}_{10}$. Значения угла $\Theta_{\text{p-m}}$ были получены из анализа ЭПР и РСА данных, значение $|\text{J}_{\text{inter}}|$ взято из статьи [31]. Главные значения g-факторов взяты из статьи. [32]

	$\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_8\text{H}_{18}$	$\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_{16}$	$\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_8\text{H}_{10}$
$ \text{J}_{\text{inter}} , \text{см}^{-1}$	9.55	9.74	0.94
g_{triad}	[1.998 1.987 1.905]	[1.991 1.981 1.903]	[1.988 1.983 1.905]
g_{Cu2}	[2.062 2.081 2.350]	[2.060 2.082 2.346]	[2.060 2.082 2.360]
$\alpha, \text{мТл}$	1.55	1.22	13.22
$\beta, \text{мТл}$	0.51	0.59	0.92
$\Theta_{\text{p-m}}, ^\circ$ (ЭПР)	46.2	40.1	39.7
$\Theta_{\text{p-m}}, ^\circ$ (РСА)	52.3	50.7	48.8

Соединения с относительно сильным обменным взаимодействием между нитроксильными радикалами соседних полимерных цепей демонстрируют типичное 1D магнитное поведение. Их угловая зависимость ширины линии спиновой триады достаточно симметрична и имеет два минимума при $\varphi \approx 55^\circ$ (рисунок 29). Полученные углы между направлением роста полимерных цепей и направлением магнитных цепей для обоих соединений составляет около $\theta_{\text{p-m}} \approx 40-46^\circ$ (таблица 3). Соединение $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_8\text{H}_{10}$ с более слабым обменным взаимодействием также демонстрирует 1D магнитное поведение с двумя характерными минимумами угловой зависимости ширины линии триады при $\varphi \approx 55^\circ$, но полученная кривая значительно более асимметрична (по сравнению с двумя предыдущими соединениями) по отношению к линии $\varphi = 0^\circ$ (рисунок 29в). Предположительно, другие слабые обменные взаимодействия, равно как и дипольное взаимодействие, могут вносить вклад в ширину линии с угловой зависимостью, пропорциональной $\cos^2 \varphi$, что приводит к искажению формы линии $\Delta V_{\text{pp}}(\varphi)$, описываемой уравнением (9). В пользу этого факта также говорит и значительно большая абсолютная ширина линии для соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_8\text{H}_{10}$ по сравнению с $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_8\text{H}_{18}$ и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_{16}$. Все это прекрасно согласуется с меньшим значением $|\text{J}_{\text{inter}}|$, а значит и меньшим эффективным обменным сужением, приводящим к

уменьшению 1D характера зависимости $\Delta V_{pp}(\varphi)$ и проявлению других механизмов уширения.

Следует отметить, что эксперименты проводились в двух частотных диапазонах (9 и 34 ГГц), и наблюдаемые тенденции были одинаковы. Также форма линии сигнала спиновой триады для соединений $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_8\text{H}_{18}$, $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_{16}$ и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_8\text{H}_{10}$ представляет собой суперпозицию Гауссовой и Лоренцевой, с доминирующим вкладом Лоренцевой формы линии при $\varphi \approx 55^\circ$ и Гауссовой формы линии при $\varphi \approx 0^\circ$, что также типично для 1D магнетиков. [167]

Как следует из таблицы 3, наблюдается хорошее согласие между значениями θ_{p-m} , полученными из данных ЭПР и из данных РСА. Последние были получены путем анализа структуры в предположении, что магнитные цепи распространяются вдоль вектора, соединяющего смежные спиновые триады соседних полимерных цепей (рисунок 27). Согласие данных ЭПР и РСА однозначно доказывает, что магнитные цепи в соединениях типа $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ формируются вследствие межкластерных обменных взаимодействий между спиновыми триадами соседних полимерных цепей, и для них наблюдается 1D поведение на макроскопическом масштабе. Значение θ_{p-m} , полученное из данных ЭПР, систематически несколько больше, чем значение, полученное из данных РСА. Наилучшее согласие наблюдается для соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_8\text{H}_{18}$ с наиболее симметричной зависимостью $\Delta V_{pp}(\varphi)$. Последнее ведет к логичному заключению, что любые дополнительные механизмы уширения линии оказывают влияние на точность получаемых значений θ_{p-m} .

В случае соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ был применен аналогичный подход для установления направления магнитных цепей относительно полимерных цепей. Однако при любых ориентациях монокристалла типичного 1D поведения не наблюдалось, а угловая зависимость ширины линии спиновой триады хорошо описывалась функцией $\cos^2\varphi$. В такой ситуации установление величины θ_{p-m} невозможно. Причиной такого поведения, по всей видимости, является

слишком малое межцепочечное обменное взаимодействие в $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ по сравнению с рассмотренными ранее соединениями ($|\text{J}_{\text{inter}}| \sim 0.33 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с $\sim 10 \text{ см}^{-1}$ для $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_8\text{H}_{18}$, $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_{16}$, и $\sim 1 \text{ см}^{-1}$ для $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_8\text{H}_{10}$). В свою очередь, столь малое обменное взаимодействие объясняется «неудачной» взаимной ориентацией нитроксильных радикалов соседних полимерных цепей, при которой перекрывание соответствующих орбиталей минимально.

Другим возможным объяснением слабого проявления 1D магнитного поведения в $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ может быть различное направление полимерных цепей в соседних полимерных слоях. Для этого соединения в каждом слое полимерные цепи сонаправлены, но в различных слоях это направление различно. Такой тип структуры нетипичен для соединений $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$, и, возможно, является дополнительной причиной отсутствия выраженного 1D поведения в $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$.

Сравнивая вид зависимости $\Delta\text{V}_{\text{pp}}(\varphi)$ для всех четырех соединений, очевиден вывод, что с понижением величины обменного взаимодействия $|\text{J}_{\text{inter}}|$ 1D поведение становится все менее выраженным. Так, соединение $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_8\text{H}_{10}$ представляет собой промежуточный случай между ярко выраженными 1D магнетиками $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_8\text{H}_{18}$, $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_{16}$ и не проявляющим 1D поведения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$. Таким образом, эмпирически полученное критическое значение $|\text{J}_{\text{inter}}|$ для наблюдения одномерного поведения в соединениях семейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ составляет около 1 см^{-1} .

3.3 Заключение

В данной главе представлены результаты исследования топологии межкластерных обменных взаимодействий и соответствующих им магнитных цепей в серии соединений семейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$. Моделирование экспериментально полученных угловых зависимостей спектров ЭПР позволило определить относительное направление магнитных и структурных цепей в трех представителях этого семейства. Полученные данные подтверждают, что магнитные цепи в данных соединениях формируются спиновыми триадами соседних полимерных цепей, связанными между собой межкластерным обменным взаимодействием. Кроме того, характерный вид угловой зависимости ширины линии спиновой триады однозначно подтверждает макроскопическое 1D поведение этих соединений. Такое поведение характерно для соединений с относительно сильными обменными взаимодействиями ($|\text{J}_{\text{inter}}| \sim 1-10 \text{ см}^{-1}$), но не обнаруживается для соединения с относительно слабым обменным взаимодействием ($|\text{J}_{\text{inter}}| \sim 0.33 \text{ см}^{-1}$). Установленные в ходе данной работы факты представляют важность с точки зрения общего понимания магнитных свойств соединений типа $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$, а также могут быть полезны для дальнейшего теоретического исследования этих систем. Проведенное исследование не только подтверждает обнаруженное ранее наличие межкластерного межцепочечного взаимодействия, но и предоставляет принципиально новую информацию о макроскопических магнитных свойствах соединений типа $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$.

ГЛАВА 4. ОСОБЕННОСТИ МЕЖКЛАСТЕРНЫХ ОБМЕННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СОЕДИНЕНИЯХ $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}_{\text{tert}}$ С МОДИФИЦИРОВАННОЙ СТРУКТУРОЙ ЛИГАНДА

4.1 Введение

Во всех изучаемых ранее соединениях $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ в качестве нитроксильного лиганда использовался пиразолил-замещенный нитронилнитроксильный радикал L^{R} . Несмотря на успешное использование алкил-пиразолил-замещенных нитронилнитроксильных радикалов ($\text{R}=\text{Me}$, Et , Pr , Bu) постоянно ведется поиск новых парамагнитных лигандов, позволяющих модифицировать свойства образующихся комплексов. Поскольку неклассический спиновый кроссовер в соединениях $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ чрезвычайно чувствителен к варьированию структуры нитроксильного радикала, нахождение подходящего парамагнитного лиганда позволило бы существенно расширить семейство таких соединений и варьировать их магнитные свойства в более широком диапазоне. Кроме того, как упоминалось в Главе 3, для соединений типа $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ межцепочечные обменные взаимодействия между нитроксильными радикалами соседних полимерных цепей играют одну из ключевых ролей в происходящих магнитных аномалиях. [31] В этом плане, изменение структуры нитроксильного радикала может позволить контролируемо управлять этими обменными процессами, а значит и магнитными свойствами этих соединений. С этой целью были синтезированы модифицированные соединения с новым функциональным лигандом. Предполагалось, что при замене нитронилнитроксильного радикала на *tert*-бутилпиразолил-замещенный нитроксильный радикал величина межкластерного обменного взаимодействия изменится принципиальным образом, поскольку при удалении одной из NO групп, за счет которой и

реализовывался обмен между соседними полимерными цепями, межцепочечный обмен должен быть подавлен.

В данной главе представлены результаты изучения соединений семейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{R}}$ с модифицированным лигандом и различными алкильными заместителями (метильным, этильным, пропильным ($\text{R}=\text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}$)) методом стационарной ЭПР спектроскопии Q-диапазона. Экспериментальные данные сопровождаются теоретическим моделированием. Кроме того, в этой главе обсуждаются основные особенности и отличия ЭПР спектров данных соединений $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{R}}$ от немодифицированных $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$, их температурная зависимость и проявление спиновых переходов, и, наконец, особенности реализации каналов обменных взаимодействий в модифицированных образцах.

4.2 Экспериментальные результаты и их обсуждение

Для трех соединений с модифицированной структурой лиганда $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{R}}$ ($\text{R}=\text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}$) были получены спектры ЭПР Q-диапазона при температурах $T=75\text{-}293$ К. Температура спинового перехода для этих трех соединений сильно различается и составляет $T_{\text{ST}}\sim 90$ К для $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{Me}}$, $T_{\text{ST}}\sim 190$ К для $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{Et}}$. В случае же $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{Pr}}$ температура спинового перехода лежит выше температуры его химической стабильности, и во всем измеряемом температурном диапазоне данное соединение находится в SS состоянии (рисунок 24). Таким образом, для трех выбранных соединений можно ожидать, что спектры ЭПР будут претерпевать изменения, обусловленные спиновыми переходами, при существенно различных температурах.

Как видно из рисунков 30-32, спектры ЭПР соединений с модифицированным нитроксильным лигандом принципиально отличаются от типичных спектров ЭПР соединений $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$. [32, 33, 136 – 138, 149, 152]

Как правило, соединения семейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ демонстрируют хорошо разрешенные, неперекрывающиеся сигналы спиновой триады и одиночной меди ($\text{Cu}2$), которая оказывается магнитно-изолированной и не участвует в происходящих обменных процессах. В случае же соединений с *трет*-бутилпиразолил-замещенными нитроксильными радикалами, сигналы ЭПР меди $\text{Cu}2$ и спиновой триады не разрешаются ни при каких температурах, что говорит о присутствии сильного на шкале ЭПР обменного взаимодействия *внутри* полимерной цепи (чего не наблюдалось ранее). Следовательно, медь $\text{Cu}2$ оказывается уже не магнитно-изолированной, как ранее в соединениях $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$, а связанной обменным взаимодействием со спиновой триадой.

Другими словами, если ранее реализовывалось межцепочечное обменное взаимодействие, то теперь основную роль играет внутривещечное межкластерное обменное взаимодействие. Уменьшение величины обменного взаимодействия между цепями привело к одновременному изменению направления распространения обменного взаимодействия – это интересный и важный результат с точки зрения понимания магнитно-структурных корреляций в данных соединениях.

Несмотря на обменное сужение и неразрешенность индивидуальных линий ЭПР, спектры по-прежнему остаются достаточно информативными. Видно, что форма спектров претерпевает наиболее сильные изменения при температуре фазового перехода. Так, для соединений $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{Me}}$ и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{Et}}$ в зависимости от температуры наблюдается два явно различимых типа спектров: 1) обменно-суженный, неразрешенный, близкий к изотропному спектр при температурах выше фазового перехода, и 2) спектр более сложной формы с разрешенными спектральными особенностями (при этом присутствуют как сигнал с $g > 2$, так и сигнал с $g < 2$ – проявление сигнала спиновой триады в SS состоянии) при температурах ниже температуры спинового перехода.

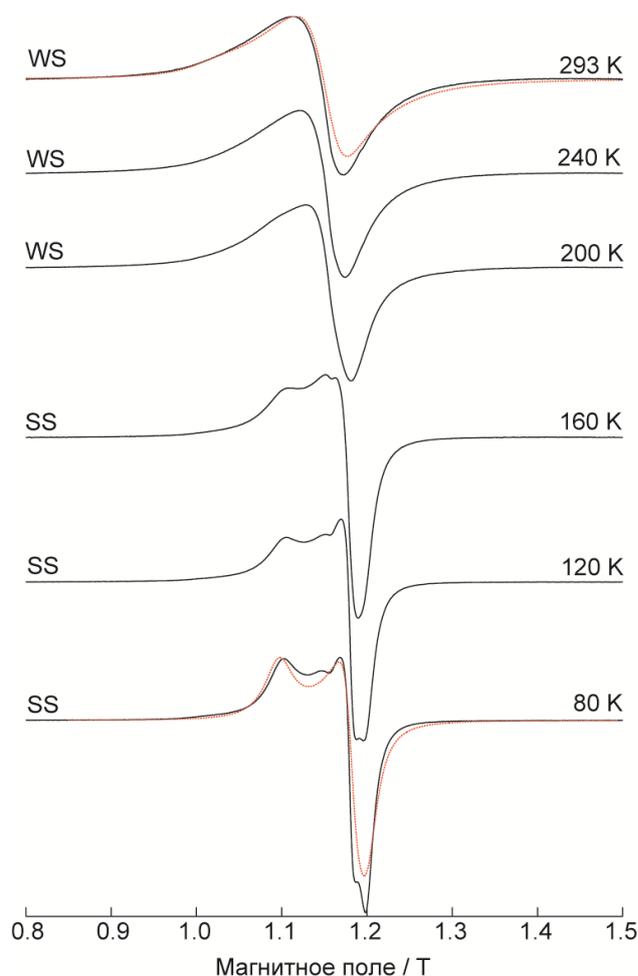


Рисунок 30 – Экспериментальные спектры ЭПР Q-диапазона ($\nu_{mw} \approx 33.52$ ГГц) соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{tert}^{\text{Me}}$ (поликристаллический образец) в диапазоне температур 293-80 К (указаны на рисунке справа). Соответствие спектров SS или WS спиновому состоянию указано на рисунке слева. Расчетные спектры при 293 К и 80 К показаны красной пунктирной линией. При моделировании использовался следующий набор параметров: $g_R = 2.007$, $g_{\text{Cu}1} = [2.05; 2.10; 2.30]$, $g_{\text{Cu}2} = [2.075; 2.075; 2.370]$; при 293 К: $\tau = 1 \cdot 10^{-10} \text{ c}^{-1}$, $T_2^{\text{triad}} = 8 \cdot 10^{-11} \text{ c}^{-1}$, $T_2^{\text{Cu}2} = 4 \cdot 10^{-7} \text{ c}^{-1}$, $\theta = 54^\circ$; при 80 К: $\tau = 1.1 \cdot 10^{-11} \text{ c}^{-1}$, $T_2^{\text{triad}} = 2.2 \cdot 10^{-10} \text{ c}^{-1}$, $T_2^{\text{Cu}2} = 4 \cdot 10^{-6} \text{ c}^{-1}$, $\theta = 77^\circ$.

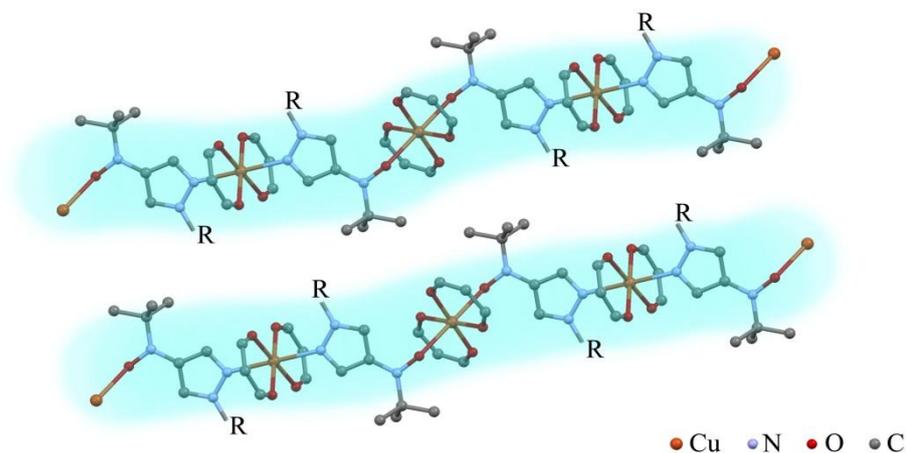


Рисунок 31 – Наглядное представление направления распространения обменного взаимодействия (выделено голубым) по отношению к структурным полимерным цепям в соединениях типа $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{ter}}^{\text{R}}$ ($\text{R}=\text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}$).

Для соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{Pr}}$ во всем экспериментальном диапазоне температур $T=75\text{-}293\text{ K}$ значительных изменений формы линий и их положений не наблюдается, однако спектр при комнатной температуре напоминает один из спектров соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{Et}}$ в процессе спинового перехода (рисунок 33). Последнее свидетельствует о начале спинового перехода в $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{Pr}}$ в районе комнатных температур, однако термическое разложение вещества при более высоких температурах исключает возможность экспериментального исследования всего спинового перехода.

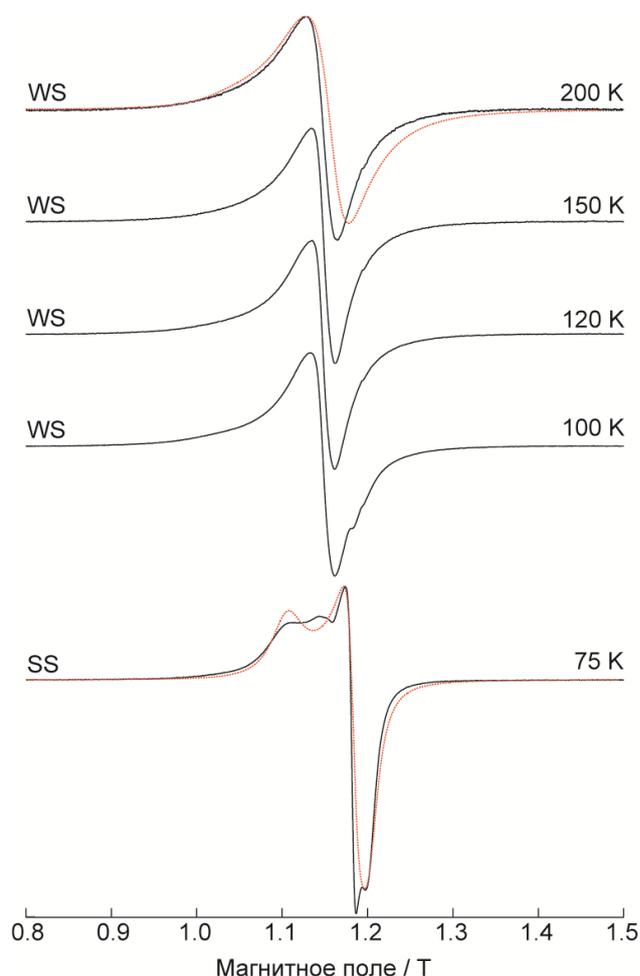


Рисунок 32 – Экспериментальные спектры ЭПР Q-диапазона ($\nu_{mw} \approx 33.85$ ГГц) соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{tert}^{\text{Et}}$ (поликристаллический образец) в диапазоне температур 200-75 K (указаны на рисунке справа). Соответствие спектров SS или WS спиновому состоянию указано на рисунке слева. Расчетные спектры при 200 K и 75 K показаны красной пунктирной линией. При моделировании использовался следующий набор параметров: $g_R = 2.007$, $g_{\text{Cu}1} = [2.05; 2.10; 2.30]$, $g_{\text{Cu}2} = [2.075; 2.075; 2.370]$; при 200 K: $\tau = 1 \cdot 10^{-10} \text{ c}^{-1}$, $T_2^{\text{triad}} = 1.1 \cdot 10^{-11} \text{ c}^{-1}$, $T_2^{\text{Cu}2} = 4 \cdot 10^{-7} \text{ c}^{-1}$, $\theta = 54^\circ$; при 75 K: $\tau = 2 \cdot 10^{-11} \text{ c}^{-1}$, $T_2^{\text{triad}} = 3 \cdot 10^{-10} \text{ c}^{-1}$, $T_2^{\text{Cu}2} = 4 \cdot 10^{-6} \text{ c}^{-1}$, $\theta = 77^\circ$.

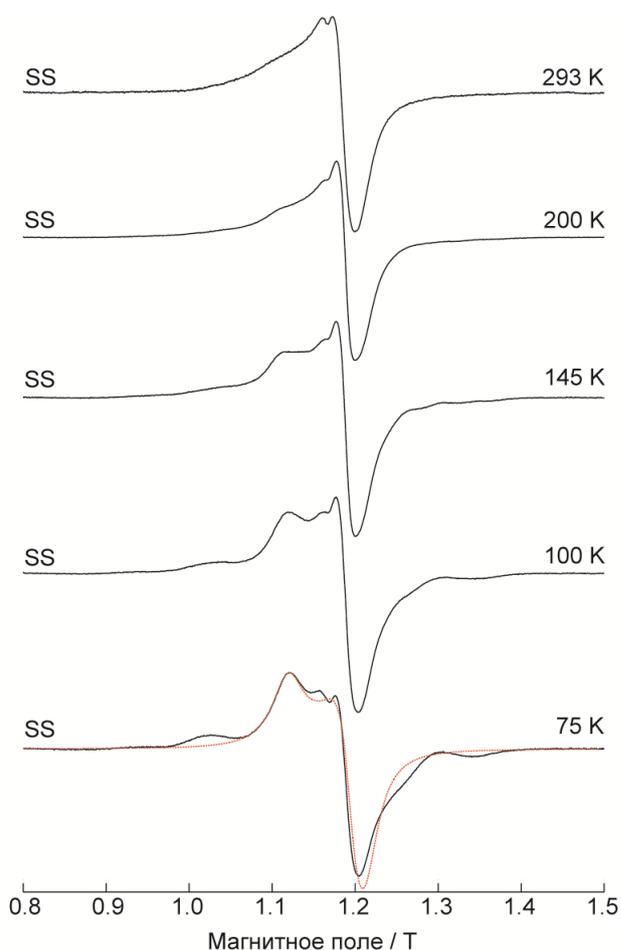


Рисунок 33 – Экспериментальные спектры ЭПР Q-диапазона ($\nu_{mw} \approx 33.85$ ГГц) соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{tert}^{\text{Pr}}$ (поликристаллический образец) в диапазоне температур 293-75 К (указаны на рисунке справа). Соответствие спектров SS или WS спиновому состоянию указано на рисунке слева. Расчетный спектр при 75 К показан красной пунктирной линией. При моделировании использовался следующий набор параметров: $g_R = 2.007$, $g_{\text{Cu1}} = [2.05; 2.10; 2.30]$, $g_{\text{Cu2}} = [2.075; 2.075; 2.370]$; при 75 К: $\tau = 1.1 \cdot 10^{-11} \text{ c}^{-1}$, $T_2^{\text{triad}} = 1.5 \cdot 10^{-10} \text{ c}^{-1}$, $T_2^{\text{Cu2}} = 4 \cdot 10^{-6} \text{ c}^{-1}$, $\theta = 77^\circ$.

Наличие межкластерного внутрицепочечного обменного взаимодействия между спином триады и спином одиночной меди(II) усложняет интерпретацию спектров, и для более полного понимания спектров требуется привлечение теоретического моделирования.

4.3 Теоретические расчеты

Спиновый гамильтониан для соединений типа $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{R}}$ можно записать в следующем общем виде:

$$\hat{H} = \beta \mathbf{B} \mathbf{g}^{\text{R}} (\mathbf{S}^{\text{R1}} + \mathbf{S}^{\text{R2}}) + \beta \mathbf{B} \mathbf{g}^{\text{Cu1}} \mathbf{S}^{\text{Cu1}} - 2J (\mathbf{S}^{\text{R1}} + \mathbf{S}^{\text{R2}}) \mathbf{S}^{\text{Cu1}} + \beta \mathbf{B} \mathbf{g}^{\text{Cu2}} \mathbf{S}^{\text{Cu2}} + \hat{H}_{\text{inter}} \quad (10)$$

где первые три слагаемых относятся к спиновой триаде, индексы R1 и R2 соответствуют нитроксильным радикалам в спиновой триаде, индекс Cu1 относится к меди в спиновой триаде, а g^{R} и g^{Cu1} – соответствующие g-тензоры. Нитроксильные радикалы R1 и R2 полагаются одинаковыми с изотропным g-фактором. \mathbf{B} соответствует внешнему магнитному полю, направленному вдоль оси z, J – обменному взаимодействию в спиновой триаде между Cu1 и каждым из нитроксильных радикалов (отрицательное значение J соответствует антиферромагнитному взаимодействию). Для простоты модели можно пренебречь взаимодействием радикалов в триаде, поскольку обменное взаимодействие между радикалами составляет не более нескольких см^{-1} , в то время как обменное взаимодействие между медью и нитроксильными радикалами достигает сотен см^{-1} . Четвертое слагаемое относится к одиночной меди Cu2 с g-фактором g^{Cu2} . Последнее слагаемое характеризует межкластерные обменные взаимодействия между ними. Напомним, что в отсутствие обменных взаимодействий между одиночной медью и спиновой триадой ($\hat{H}_{\text{inter}} = 0$), энергетическая схема уровней спиновой триады ($|J| \gg B$) состоит из трех мультиплетов: двух дублетов (A и B) и одного квартета (C) с соответствующими g-тензорами (формула 4). [149, 155]

При температурах ниже температуры спинового перехода спиновая триада находится в сильносвязанном SS состоянии ($|J| \gg kT$, $J < 0$), при этом заселен только нижний мультиплет A и эффективный g-фактор спиновой триады равен g^{A} . При температурах выше температуры спинового перехода спиновая триада находится в слабосвязанном WS состоянии ($|J| \ll kT$) и описывается, как было показано ранее [32], тензором g^{C} . В данной

теоретической модели спиновая триада будет рассматриваться как эффективный парамагнитный центр со спином 1/2 и g-фактором g^A при нахождении в SS состоянии, и как эффективный парамагнитный центр со спином 3/2 и g-фактором g^C при нахождении в WS состоянии.

Межкластерное обменное взаимодействие \hat{H}_{inter} может быть записано в следующей форме:

$$\hat{H}_{inter} = -\sum 2J_{inter} S_i^{Cu2} S_i^{triad}, \quad (11)$$

где суммирование проводится по бесконечной обменно-связанной полимерной цепи. Бесконечная цепь может быть смоделирована кольцевой структурой, состоящей из достаточного количества фрагментов, чтобы дальнейшее увеличение их числа уже не сказывалось на итоговой форме спектра. Однако при такой форме записи в виде стационарного гамильтониана невозможно учесть динамику вследствие детектирования спектров микроволновым полем, а значит и затруднительно воспроизвести наблюдаемую в экспериментах форму линий.

Поэтому для моделирования экспериментальных спектров ЭПР, которые представляют собой суперпозицию обменно-суженных сигналов одиночной меди и спиновой триады, сначала находились принципиальные позиции линий из решения спинового гамильтониана отдельно для спиновой триады и для одиночной меди, а затем процесс частотного обмена моделировался с помощью модифицированных уравнений Блоха [169, 170]. Подобный подход ранее успешно применялся к системам типа $Cu(hfac)_2L^R$. [137, 151] При этом система кинетических уравнений для макроскопической намагниченности может быть записана в следующем виде:

$$\begin{cases} \frac{dG^{triad}}{dt} = \left(-\frac{1}{T_2^{triad}} - i \cdot (\omega - \omega^{triad}) - \frac{1}{\tau^{triad}} \right) \cdot G^{triad} + \frac{1}{\tau^{Cu2}} \cdot G^{Cu2} - i \cdot \omega_1 \cdot M_0^{triad} \\ \frac{dG^{Cu2}}{dt} = \left(-\frac{1}{T_2^{Cu2}} - i \cdot (\omega - \omega^{Cu2}) - \frac{1}{\tau^{Cu2}} \right) \cdot G^{Cu2} + \frac{1}{\tau^{triad}} \cdot G^{triad} - i \cdot \omega_1 \cdot M_0^{Cu2}, \end{cases} \quad (12)$$

где комплексные переменные $G^{triad, Cu2} = M_x^{triad, Cu2} - iM_y^{triad, Cu2}$ характеризуют поперечную намагниченность спиновой триады и одиночной

меди, соответственно; $M_0^{triad, Cu2}$ – их равновесные значения намагниченности (полагаем, что $M_z^{triad, Cu2} \approx M_0^{triad, Cu2}$), ω_1 – амплитуда микроволнового поля, $T_2^{triad, Cu2}$ – индивидуальные времена поперечной релаксации этих центров, а $\tau^{triad, Cu2}$ характеризуют время пребывания электрона на каждом из двух центров, что соответствует обратной величине скорости обмена между триадой и одиночной медью.

Форма линии поглощения спектра ЭПР определяется из численного решения уравнения (12) в условиях стационара (полагая $\frac{dG^{triad, Cu2}}{dt} = 0$) в виде $M_y = -Im(G^{triad} + G^{Cu2})$. Необходимо принять во внимание тот факт, что в экспериментах исследовались поликристаллические образцы. Соответственно, при моделировании необходимо провести суммирование спектров ЭПР, рассчитанных отдельно для каждой из ориентаций. Относительные ориентации g-тензоров спиновой триады и одиночной меди учитывались в теоретической модели на основе данных рентгеноструктурного анализа как угол θ между удлиненными осями O–Cu–O и N–Cu–N координационных октаэдров.

На рисунке 34а (верхний ряд) представлены расчетные спектры одиночной меди и спиновой триады в WS состоянии (характерный g-фактор равен g^C) без учета обменного взаимодействия. Для ясности интерпретации спектры нормированы на максимум, однако без нормировки их интегральная интенсивность отличается в 3 раза (3 спина в спиновой триаде и 1 спин у одиночной меди). На рисунке 34а (нижний ряд) представлены расчетные спектры одиночной меди и спиновой триады в WS состоянии при включении достаточно сильного межкластерного внутрицепочечного обменного взаимодействия. Соотношения $\tau^{triad} = 3\tau^{Cu2} = 3\tau$, $M_0^{triad} = 3M_0^{Cu2}$ позволяют учесть трехкратную разницу в интегральной интенсивности линий ЭПР от одиночной меди и триады.

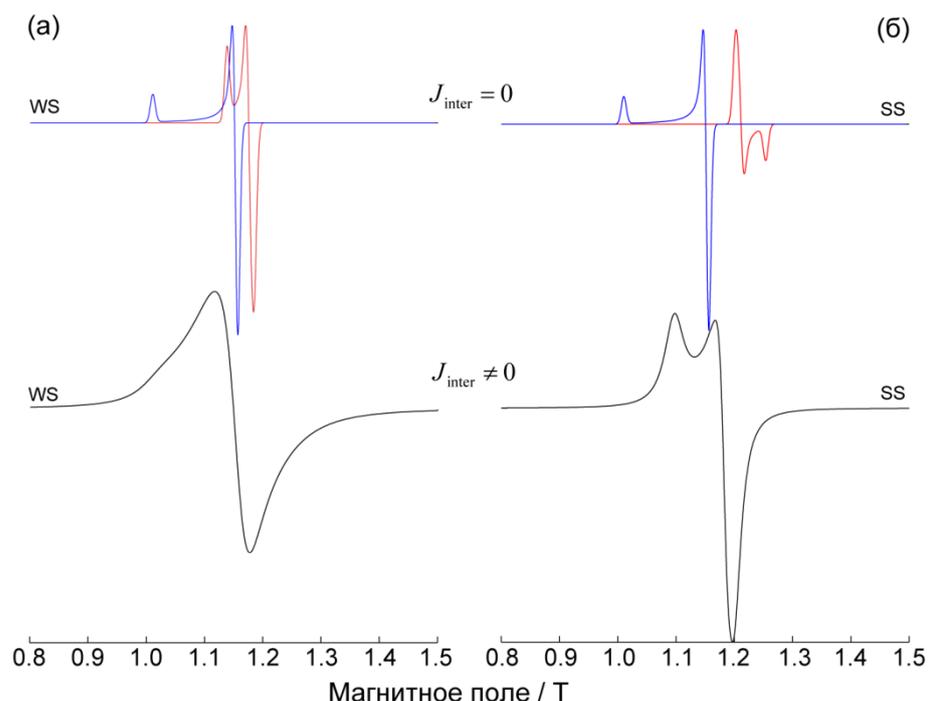


Рисунок 34 – Теоретическое моделирование спектров ЭПР соединений $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{R}}$ в WS (а) и SS (б) спиновых состояниях. В верхнем ряду изображены отдельные спектры спиновой триады (—) и одиночной меди (—) в отсутствии обменного взаимодействия ($J_{\text{inter}}=0$). В нижнем ряду располагаются моделированные спектры при наличии обменного взаимодействия между одиночной медью и спиновой триадой ($J_{\text{inter}}\neq 0$). Параметры, использованные при моделировании, указаны в описании к рисункам 30, 32, 33. Для ясности спектры нормированы на максимум.

На рисунке 34б (верхний ряд) показаны расчетные спектры одиночной меди и спиновой триады в SS состоянии (характерный g-фактор равен g^{A}) без учета обменного взаимодействия. Интегральная интенсивность обоих спектров одинакова, поскольку в SS состоянии триады заселен только нижний дублет со спином $S=1/2$. На рисунке 34б (нижний ряд) изображены расчетные спектры одиночной меди и спиновой триады в SS состоянии при наличии достаточно сильного межкластерного обменного взаимодействия ($\tau^{\text{triad}} = \tau^{\text{Cu2}} = \tau$, $M_0^{\text{triad}} = M_0^{\text{Cu2}}$).

Как видно из рисунков 30 и 32, теоретические спектры достаточно хорошо описывают положение и принципиальную форму линий для сильносвязанного SS и слабосвязанного WS состояний в соединениях $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{Me}}$ и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{Et}}$. В случае с соединением $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{Pr}}$

основные особенности экспериментального спектра ЭПР также отражены в модельном спектре, однако дополнительные пики при $B=1.05$ Тл и $B=1.35$ Тл в теоретическом спектре не воспроизводятся. Вероятно, эти сигналы возникают из-за дополнительного слабого межцепочечного обмена или же вследствие дипольных взаимодействий, которые не были учтены в рамках данной простой модели. Тем не менее, удалось достичь качественного согласия теоретических и экспериментальных спектров для всех трех соединений. Теоретическое моделирование позволило подтвердить, что широкие линии ЭПР с неразрешенными особенностями, наблюдаемые в этих соединениях при температурах выше спинового перехода, представляют собой сигнал спиновой триады в WS состоянии, обменно-связанной с одиночной медью. Наблюдаемые при температурах ниже спинового перехода линии с разрешенными спектральными особенностями относятся к спиновой триаде в SS состоянии, опять же обменно-связанной с одиночной медью.

На основании теоретического моделирования и полученных экспериментальных данных можно оценить величину межкластерного обменного взаимодействия между одиночной медью и спиновой триадой. Поскольку сигналы от спиновой триады и одиночной меди спектрально не разрешены, разница частот между ними ($|g^{C,A} - g^{Cu2}|$) должна быть меньше, чем скорость спинового обмена ($1/\tau \sim 2J_{inter}$), что дает $|J_{inter}| > 2.5 \cdot 10^9 \text{ c}^{-1} \sim 0.1 \text{ см}^{-1}$. Этот результат хорошо согласуется с теоретическим моделированием: наилучшее согласие экспериментальных и теоретических спектров удается достичь при $|J_{inter}| > 5 \cdot 10^9 \text{ c}^{-1} \sim 0.15 \text{ см}^{-1}$ для слабосвязанного WS состояния, и при $|J_{inter}| > 4.5 \cdot 10^{10} \text{ c}^{-1} \sim 1.5 \text{ см}^{-1}$ для сильносвязанного SS состояния.

Любопытно, что согласно результатам теоретического моделирования межкластерное обменное взаимодействие между одиночной медью и спиновой триадой в SS состоянии несколько больше, чем между одиночной медью и спиновой триадой в WS состоянии. Однако на первый взгляд экспериментальные данные противоречат этому (ширина линии в случае WS

состояния несколько уже, и линия выглядит более изотропной). Кажущееся противоречие объясняется тем, что при переходе спиновой триады из WS состояния с характерным g -фактором g^C в SS состояние с g -фактором g^A разница в положении ЭПР линий обменно-связанных центров становится больше ($|g^C - g^{Cu2}| < |g^A - g^{Cu2}|$), так что обменно-суженная линия выглядит более широкой и менее однородной.

Таким образом, использование теоретического моделирования позволило глубже понять происходящие магнитные аномалии в новых соединениях типа $Cu(hfac)_2L_{tert}^R$ с модифицированной структурой нитроксильного радикала, правильно интерпретировать проявления спиновых переходов триады в спектрах ЭПР, а также оценить величину межкластерного внутрицепочечного обменного взаимодействия.

4.4 Заключение

В данной главе представлены результаты ЭПР исследования новых термопереключаемых молекулярных магнетиков семейства $Cu(hfac)_2L_{tert}^R$. Эти соединения отличаются от изученных ранее типом нитроксильного лиганда. На основании результатов предыдущих исследований ожидалось, что замена нитронилнитроксильного лиганда на *трет*-бутилпиразолил-замещенный нитроксильный радикал приведет к подавлению межцепочечного обменного взаимодействия между соседними полимерными цепями.

В ходе исследования трех представителей этого типа соединений $Cu(hfac)_2L_{tert}^{Me}$, $Cu(hfac)_2L_{tert}^{Et}$ и $Cu(hfac)_2L_{tert}^{Pr}$ было установлено, что такая модификация лиганда действительно подавляет межцепочечный обмен, но и также приводит к увеличению межкластерного внутрицепочечного обменного взаимодействия вплоть до нескольких cm^{-1} . Изменение направления обменного взаимодействия проявляется в спектрах ЭПР в обменно-суженной форме линий и неразрешенности сигналов от одиночной меди и спиновой триады. Несмотря

на то, что интерпретация спектров существенно усложняется из-за обменного сужения, по-прежнему изменение спинового состояния ($SS \leftrightarrow WS$) существенно влияет на вид спектров ЭПР $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{R}}$.

Результаты теоретического моделирования с использованием модифицированных уравнений Блоха подтвердили правильность отнесения разного типа спектров к одному из двух спиновых состояний спиновой триады. Это исследование ясно иллюстрирует успешность применения ЭПР спектроскопии для характеристики спиновых переходов в новых комплексах $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{R}}$ и создает основу для дальнейших исследований эффектов фотопереключения в этих соединениях, которые и будут представлены в следующей главе.

ГЛАВА 5. ИЗУЧЕНИЕ ФОТОИНДУЦИРОВАННЫХ МАГНИТНО-СТРУКТУРНЫХ АНОМАЛИЙ В МОДИФИЦИРОВАННОМ СОЕДИНЕНИИ $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}_{\text{tert}}$ С *ТРЕТ*-БУТИЛПИРАЗОЛИЛНИТРОКСИЛЬНЫМ РАДИКАЛОМ

5.1 Введение

Как уже отмечалось ранее (раздел 1.2.4), одним из основных препятствий на пути изучения фотопереключения в молекулярных магнетиках типа $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ является их крайне высокая оптическая плотность и, как следствие, необходимость привлекать либо более сложные физические методы характеристики соединений, либо специфические методики приготовления образцов. Альтернативным путем решения данной проблемы может стать химическая модификация соединений, а именно изменение структуры нитроксильного лиганда, вносящего основной вклад в спектры поглощения данных соединений в видимом диапазоне. Потенциально, такой подход позволит снизить оптическую плотность модифицированных соединений, а значит, и сделать их более подходящими для исследования особенностей фотопереключения.

В предыдущей главе были представлены результаты исследования термопереключаемых соединений, в которых в качестве координирующего лиганда вместо традиционно используемых нитронилнитроксильных радикалов использовались новые *трет*-бутилпиразоллил-замещенные нитроксильные радикалы. Модифицированные нитроксильные радикалы не только позволяют изменить направление каналов обменного взаимодействия, но и обладают существенным преимуществом перед их немодифицированными аналогами – коэффициент экстинкции модифицированных радикалов значительно ниже нитронилнитроксильных радикалов, что крайне перспективно для исследования фотопереключения в комплексах на их основе. Действительно, оказалось, что

модифицированные комплексы типа $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{R}}$ обладают меньшим коэффициентом поглощения в видимом и ближнем УФ диапазоне. Уменьшение коэффициента поглощения в необходимом нам спектральном диапазоне делает их привлекательными кандидатами для решения озвученной выше задачи и требует детального изучения явления фотопереключения в данном типе соединений.

В данной главе будут рассмотрены результаты исследования фотоиндуцированных магнитно-структурных аномалий в одном из представителей новых, оптически более прозрачных, соединений с *трет*-бутилпиразолил-замещенным нитроксильным радикалом с метильным заместителем. В ходе подробного изучения этого комплекса выявились как преимущества данного типа соединений (улучшение эффективности фотооблучения, увеличение температуры наблюдения LIESST-эффекта), так и их возможные недостатки (недостаточная химическая стабильность). На основании полученной в ходе исследований информации была предложена дальнейшая стратегия по улучшению свойств соединений семейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$.

5.2 Экспериментальные результаты и их обсуждение

5.2.1 Структура комплекса и его оптические свойства

Вследствие высокого коэффициента экстинкции соединений типа $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ в УФ и видимом диапазонах, наблюдение фотопереключения и LIESST-эффекта в монокристаллах ранее было невозможным. Эта проблема частично решалась с помощью специальной процедуры приготовления образцов: поликристаллический порошок исследуемого соединения смешивался с глицерином, далее полученная суспензия подвергалась быстрой заморозке. [33, 138, 139] Однако такая методика применима только для крайне

стабильных соединений; кроме того, при температурах выше температуры плавления глицерин частично растворяет полимерные цепи соединения, что приводит к необратимой модификации магнитных свойств. Неспособность к многократным термическим переключениям, сложность приготовления, недостаточная стабильность образцов, полученных данным методом – все это стимулировало активный поиск новых соединений с улучшенными свойствами. В качестве такого кандидата было рассмотрено соединение $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{Me}}$ с модифицированной структурой парамагнитного лиганда.

Действительно, как видно из сравнения рисунков 35, 36, соединение $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{Me}}$ демонстрирует большую оптическую прозрачность в диапазоне 400-700 нм по сравнению с классическими представителями $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$. Кроме того, термоиндуцированные структурные перестройки в $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{Me}}$ сопровождаются ярко-выраженным явлением термохромизма. Цвет кристаллов меняется от темно-желтого при высоких температурах до насыщенно-красного цвета при низких температурах (рисунок 24), что свидетельствует о сильной температурной зависимости оптических спектров.

Оптические спектры данного соединения при температурах выше температуры спинового перехода ($T > T_{\text{ST}} \sim 90 \text{ K}$) состоят из двух температурно-независимых сигналов: полосы поглощения *трет*-бутилпиразолил-замещенного радикала с максимумом на 450 нм и малоинтенсивного широкого сигнала в районе 900 нм, соответствующего d-d переходам меди(II). При температурах ниже температуры термического перехода ($T < T_{\text{ST}} \sim 90 \text{ K}$) появляется дополнительный сигнал с максимумом на 540 нм. Данный пик может быть отнесен к полосе переноса заряда с металла на лиганд (MLCT=metal-ligand charge transfer). Рост интенсивности этой полосы поглощения при понижении температуры связан с сокращением длины связи между медью и кислородом нитроксильного радикала, которая уменьшается при спиновом переходе почти на 12%. Примечательно, что, несмотря на значительные различия в структуре лиганда, в классических соединениях $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ при температурах ниже температуры спинового перехода также

наблюдается MLCT полоса с максимумом на длине волны около 500 нм (рисунок 36). [139]

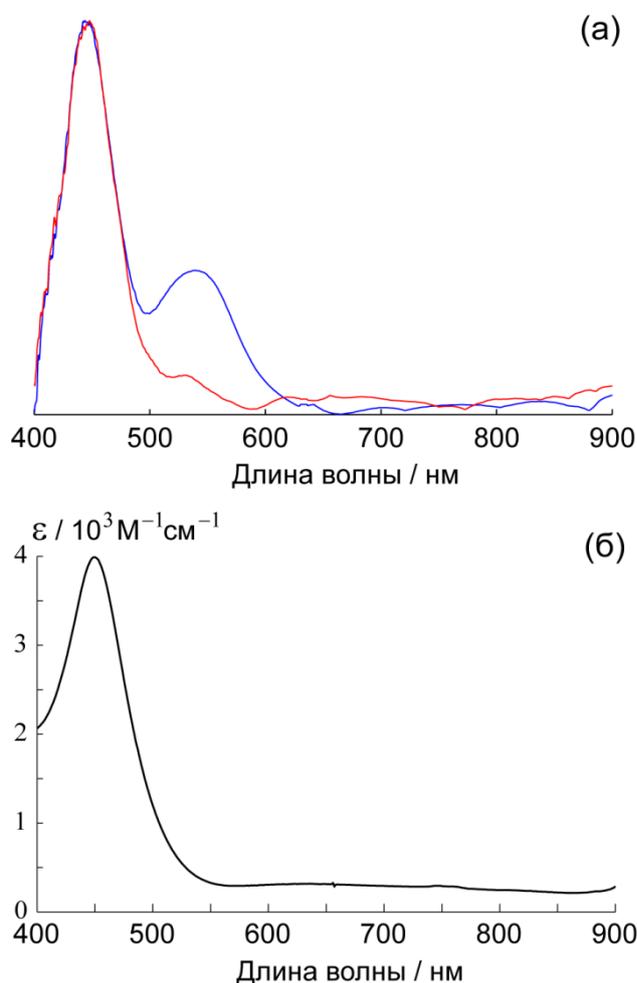


Рисунок 35 – (а) Спектры поглощения в УФ и видимом диапазоне соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{Me}}$, спрессованного в таблетку KBr. Спектры получены при температуре 80 К (—) и 150 К (—); оптическая плотность составляет около ≈ 0.05 при $\lambda=450$ нм. MLCT полоса соответствует линии поглощения с максимумом в районе 540 нм. (б) Спектр поглощения в УФ и видимом диапазоне соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{Me}}$, растворенного в гексане. Для всех спектров произведена коррекция базовой линии.

В предыдущей главе были подробно описаны особенности ЭПР спектроскопии при исследовании термического спинового перехода в семействе модифицированных соединений вида $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{R}}$, где $\text{R}=\text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}$. Принципиально важным результатом для исследований этой главы является тот факт, что, несмотря на обменно-суженный тип спектров ЭПР данных соединений (причиной которого является сильное межкластерное обменное

взаимодействие вдоль полимерных цепей), спектры WS и SS состояний различимы и представляют собой: 1) практически изотропную линию для WS состояния, и 2) линию с разрешенными структурными особенностями в SS состоянии, в числе которых и сигнал с g-фактором меньше 2, характерный для данного состояния. Таким образом, определение спинового состояния триад методом стационарного ЭПР остается возможным и для модифицированного соединения.

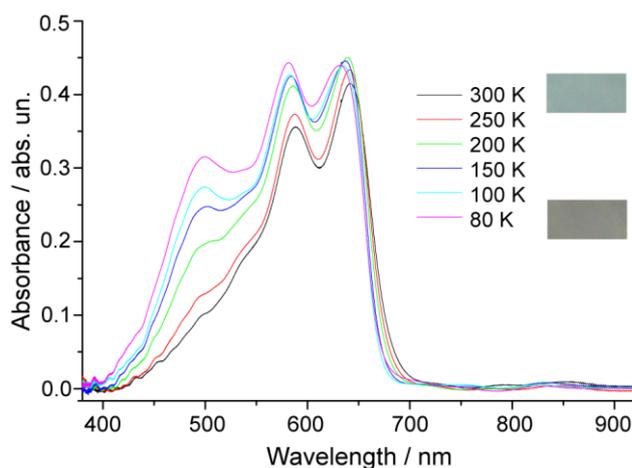


Рисунок 36 – Спектры поглощения в УФ и видимом диапазоне соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$, инкорпорированного в ПВХ матрицу при температуре $T=80\text{-}300\text{ K}$ (указано в подписи справа). Явление термохромизма продемонстрировано справа на фотографиях пленки, которая изменяет свой цвет от фиолетово-серого при $T=80\text{ K}$ до голубовато-серого при $T=300\text{ K}$. (Заимствовано из [139]).

5.2.2 Фотоиндуцированная фрагментация кристаллов и формирование тонкой поликристаллической пленки

Ожидалось, что, благодаря большей оптической прозрачности, облучение монокристалла $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{Me}}$ при гелиевых температурах на длине волны, соответствующей MLCT-полосе поглощения, приведет к фотопереключению всего монокристалла из сильносвязанного состояния в метастабильное слабосвязанное состояние. Однако поведение модифицированного соединения

оказалось принципиально иным: выяснилось, что его облучение индуцирует фрагментацию кристалла с интенсивным разлетанием кусков по всему доступному объему ампулы. Дальнейшее облучение на протяжении нескольких минут с максимальной мощностью импульсов не более 0.5-1 мДж приводит к постепенной фрагментации всех кристаллов и завершается формированием стабильной тонкой поликристаллической пленки, которая прочно держится на внутренних стенках ампулы (рисунок 37); средний размер микрокристаллов в пленке не превышает 1-2 мкм.

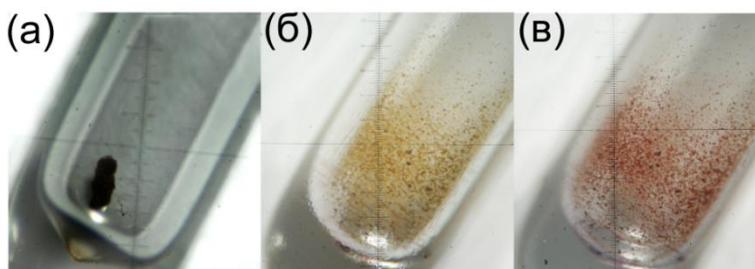


Рисунок 37 – (а) Кварцевая ампула с монокристаллом соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{Me}}$ перед облучением. (б) и (в) Тонкая поликристаллическая пленка, сформированная под действием облучения на длине волны 540 нм при температуре жидкого азота (77 К) на протяжении 2 минут, фотография сделана при (б) комнатной температуре, (в) при 77 К.

Фотоиндуцированная фрагментация происходит только при температурах ниже температуры спинового перехода, что дает основания связывать ее именно с резким увеличением объема элементарной ячейки при быстром переходе триады из сильносвязанного в слабосвязанное состояние (согласно данным рентгеноструктурного анализа объем элементарной ячейки для модифицированных соединений в слабосвязанном состоянии примерно на 5% больше, чем в сильносвязанном). [158] Этот эффект свидетельствует о снижении эластичности модифицированных соединений, поскольку классические соединения способны выдерживать многократные термо- и фотоиндуцированные переключения, сохраняя при этом свою кристаллическую целостность.

Однако само по себе наблюдение фотоиндуцированной фрагментации уже демонстрирует способность модифицированных соединений к спиновому переключению под действием облучения. Также необходимо отметить, что

эффективность фрагментации и качество сформированной тонкокристаллической пленки сильно зависят от длины волны облучения. Так, на $\lambda \approx 470$ нм по-прежнему наблюдается фрагментация кристаллов, однако она менее выражена по сравнению с облучением на 540 нм. Предполагается, что лимитирующий фактор фрагментации – критический размер кристаллов, при котором микрокристаллы способны обратимо расширяться/сжиматься при изменении спинового состояния. Оценка критического размера кристалла была проведена в предположении о неравномерности поглощения света как ключевого фактора для фрагментации кристаллов. Полагая, что в кристалле $\epsilon \approx 10^3 \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-1}$ (рисунок 35) и концентрация радикалов $C \approx 2 \text{ М}$, можно оценить линейный размер кристалла $l \approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ мм}$, для которого поглощение света будет равномерным во всем объеме ($\epsilon l C = 1$). Эта простейшая оценка хорошо согласуется с наблюдаемым средним размером кристаллов в поликристаллической пленке, который составляет около 10^{-2} мм .

Любопытно, что несмотря на значительные изменения, произошедшие с соединением под действием фотооблучения, полученная тонкая поликристаллическая пленка сохраняет все свойства, характерные для ее кристаллического аналога: температуру спинового перехода, принципиальный вид спектров ЭПР, способность к термо- и фотопереключению. Кроме того, получившиеся пленки более прозрачны, что позволяет эффективно облучать практически весь объем образца. Все вышеперечисленные факты позволяют использовать полученные тонкие поликристаллические пленки для дальнейшего исследования фотоиндуцированных эффектов.

5.2.3 LIESST-эффект и релаксационные свойства

На рисунке 38 представлены спектры ЭПР тонкой поликристаллической пленки соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{Me}}$ в слабосвязанном и сильносвязанном

состоянии спиновой триады (20 и 110 К, соответственно). Как уже упоминалось ранее, сигналы одиночной меди и спиновой триады не разрешены даже в Q-диапазоне из-за сильного внутрицепочечного обменного взаимодействия (около $\sim 1.5 \text{ см}^{-1}$ в сильносвязанном состоянии) между этими парамагнитными центрами. При температурах выше температуры спинового перехода ($T > T_{ST}$) спектр состоит из одной крайне широкой линии и дополнительного малоинтенсивного сигнала с g-фактором 2.007, соответствующего свободному нитроксильному радикалу, который появляется в процессе фрагментации кристалла и образования дефектов в полимерных цепях. При понижении температуры до $T < T_{ST}$ в области g-фактора ≈ 2 появляются дополнительные интенсивные сигналы, что свидетельствует о переключении спиновых триад в сильносвязанное состояние.

Интерпретацию спектров ЭПР также затрудняет наличие дополнительного сигнала от мономеров иона $\text{Cu}(\text{hfac})_2$. Этот сигнал – следствие невысокой стабильности модифицированных соединений с *трет*-бутилпиразолилнитроксильными радикалами, которые постепенно деградируют, что и приводит к увеличению сигнала мономера. К счастью, несмотря на присутствие нежелательного сигнала, наиболее информативная часть спектра локализована в области $g < 2$, характеризующей переключение спинового состояния. Эта область спектра свободна от сигналов примесей, что позволяет подробно исследовать явление фотопереключения в этой системе. Как видно из рисунка 38, спектры ЭПР тонкой поликристаллической пленки, сформированной методом фотоиндуцированной фрагментации, схожи с их порошковыми аналогами, однако интенсивность сигнала от мономеров $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ несколько выше, поскольку часть полимерных цепей разрушается в процессе фрагментации. Тем не менее, в спектре преобладает сигнал от соединения с сохранившейся полимерно-цепочечной структурой и, как и ранее, наиболее информативная часть спектра с g-фактором меньше 2 свободна от вклада, связанного с обрывами цепей.

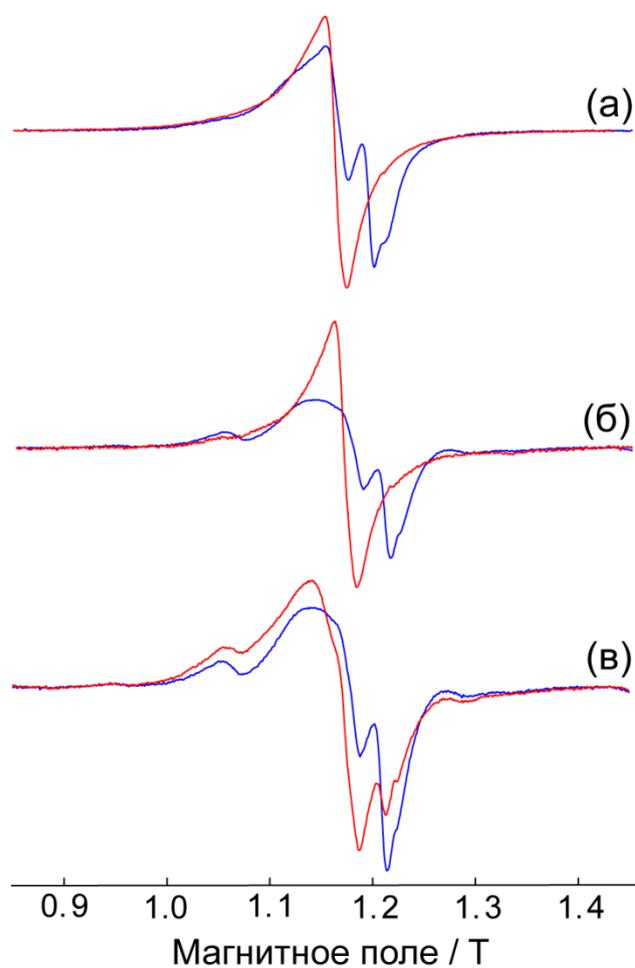


Рисунок 38 – (а) Стационарные спектры ЭПР чистого поликристаллического порошка $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{Me}}$ при температуре 20 К (—) и 110 К (—), $\nu_{\text{mw}} \approx 33.35$ и 33.56 ГГц соответственно; (б) стационарные спектры ЭПР тонкой поликристаллической пленки $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{Me}}$ при температуре 20 К (—) и 110 К (—), $\nu_{\text{mw}} \approx 33.35$ ГГц; (в) стационарные спектры ЭПР тонкой поликристаллической пленки $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{Me}}$ при температуре 60 К непосредственно перед облучением (—) и сразу после него (—), $\nu_{\text{mw}} \approx 33.67$ ГГц.

По аналогии с хорошо изученными спин-кроссоверными комплексами железа, известно, что изменение размера микрокристаллов может сильно влиять на кооперативность спинового кроссовера. Одним из свидетельств снижения кооперативности при уменьшении размера кристаллов является «размывание» термического перехода, т.е. увеличение его ширины и сдвига по температуре. Однако, согласно проведенным нами дополнительным экспериментам, такой эффект отсутствует для тонкой поликристаллической пленки $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{Me}}$, и пленка претерпевает термический переход при той же температуре ($T_{\text{ST}} \sim 90$ К), а ширина его не превышает 20 К.

Таким образом, тонкая поликристаллическая пленка, сформированная методом фотоиндуцированной фрагментации, проявляет все магнитные свойства, характерные для соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{Me}}$, и способна к эффективному фотопереключению, а значит, может быть использована для исследования фотопереключения в модифицированном соединении. По завершении процесса фрагментации, получившаяся пленка $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{Me}}$ демонстрирует обратимую способность к фотопереключению (рисунок 38), аналогично кристаллическим соединениям типа $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$. Облучение светом на длине волны 540 нм на протяжении 5-7 минут при температуре 60 К приводит к переключению из сильносвязанного в слабосвязанное состояние около 33% триад; особенно отчетливо этот процесс можно проследить по уменьшению интенсивности пика сильносвязанного состояния в поле $B=1183$ мТл. Как показали дополнительные эксперименты, облучение образцов на длине волны 470 нм также приводит к фотопереключению, однако с меньшей эффективностью. Этот эффект может быть объяснен достаточно большой шириной MLCT линии с максимумом на 540 нм, так что переключение длиной волны 470 нм есть результат возбуждения на краю той же самой абсорбционной линии ($\lambda_{\text{max}}=540$ нм).

Ключевой особенностью модифицированного соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{Me}}$ стало существенное увеличение температуры метастабильности фотоиндуцированного слабосвязанного состояния. Если для типичных соединений $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ эта температура не превышает 20 К, для модифицированного соединения температура наблюдения приближается к температуре кипения жидкого азота и достигает 60-65 К. На рисунке 39 изображена релаксационная кривая для $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{Me}}$ при температуре 60 К с типичным для соединений этого типа самозамедляющимся характером релаксации [138]. Такая зависимость может быть описана, используя широкое Гауссово распределение энергии активации $N(E_A) \propto \exp(-(E_A - E_A^0)^2/2\sigma^2)$ для термоактивируемой релаксации из фотоиндуцированного WS состояния в основное (при данной температуре) SS состояние.

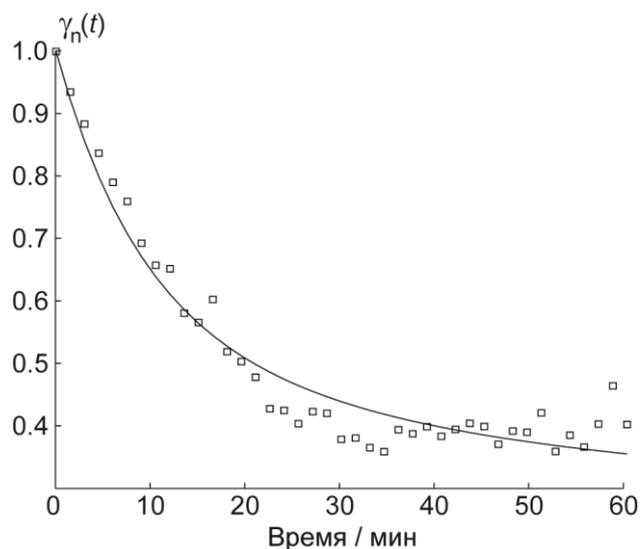


Рисунок 39 – Релаксационная зависимость доли кластеров, переключенных в слабосвязанное состояние $\gamma_n(t)$ (кривая нормирована на значение $\gamma_n(t=0)$) для тонкой поликристаллической пленки соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{Me}}$ при 60 К. Сплошной черной линией показан результат моделирования с использованием следующих параметров распределения: $E_A^0 = 84 \text{ см}^{-1}$ и $\sigma = 48 \text{ см}^{-1}$.

Следует отметить, что существенное повышение температуры наблюдения LIESST-эффекта вплоть до температур, близких к температуре жидкого азота, было зарегистрировано впервые. Увеличение стабильности фотоиндуцированного состояния может быть связано с понижением эластичности кристаллов, а значит и большим стерическим затруднением перестройки кристаллической структуры. В пользу этого объяснения говорит и факт фрагментации крупных кристаллов при фотооблучении, который не наблюдался никогда ранее в типичных соединениях (соединения типа $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$, напротив, во время циклов нагрева-охлаждения и облучения лазером сохраняли свою монокристаллическую структуру). На молекулярном уровне уменьшение эластичности означает увеличение потенциального барьера между сильно- и слабосвязанным состоянием, что и увеличивает стабильность фотоиндуцированного слабосвязанного состояния. К сожалению, расчет эластичности таких соединений методами квантовой химии на данный момент не представляются возможными ввиду его чрезвычайной сложности, и пока для рассмотрения доступна лишь изолированная спиновая триада. [143]

Другим возможным объяснением является изменение магнитного мотива цепи в $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{Me}}$ по сравнению с типичными соединениями $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$. Как было показано в четвертой главе, в модифицированных соединениях направление распространения магнитных цепей совпадает с направлением структурных полимерных цепей. Кроме того, ранее было продемонстрировано, что парамагнетизм лиганда играет ключевую роль в магнитных аномалиях соединений такого типа, [158] равно как и обменные взаимодействия между нитроксильными радикалами. [31] Таким образом, различие в магнитном мотиве также может играть важную роль в LIESST-эффекте и релаксационных свойствах, однако эта гипотеза требует более детального исследования.

5.3 Заключение

Данная глава посвящена исследованию фотопереключения и LIESST-эффекта, которые впервые удалось реализовать в одном из представителей нового подсемейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ – в соединении $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{Me}}$ с модифицированным парамагнитным лигандом: *трет*-бутилпиразолил-замещенным нитроксильным радикалом. Модифицированное соединение обладает улучшенными оптическими характеристиками по сравнению с немодифицированными аналогами – коэффициент экстинкции $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{Me}}$ существенно ниже, чем для классических комплексов с нитронилнитроксильными радикалами. Также изменение спинового состояния в данном соединении сопровождается более явным термохромизмом и сильной зависимостью оптических спектров от температуры. Так, при температурах ниже температуры спинового перехода в спектрах поглощения наблюдается появление дополнительной MLCT полосы с максимумом на ~540 нм, соответствующей переносу заряда с металла на лиганд.

Детальное изучение модифицированного комплекса выявило ряд значительных отличий по сравнению с ранее изученными комплексами с

нитронилнитроксильными радикалами. Так, было показано, что при облучении светом с длиной волны $\lambda \sim 540$ нм при температурах ниже температуры термического спинового перехода происходит фрагментация монокристалла, в результате которой формирует тонкий, прозрачный поликристаллический слой. Причиной такого поведения является уменьшение эластичности соединения вследствие его структурной модификации. При облучении монокристалла светом происходит быстрое переключение спиновых триад из сильносвязанного в слабосвязанное состояние и, как следствие, резкая структурная перестройка; из-за неоднородного поглощения света создаются деформационные напряжения в объеме кристалла, что и приводит к его фрагментации. При этом сформированный таким образом тонкослойный поликристаллический образец не только сохраняет все магнитные свойства своего кристаллического аналога, но и приобретает улучшенные характеристики с точки зрения изучения особенностей фотопереключения (высокая температура наблюдения LIESST-эффекта, эффективность фотооблучения образца). Все вышеназванное позволяет успешно применять такие тонкопленочные образцы для ЭПР характеристики эффекта фотопереключения.

Особенности явления фотопереключения и релаксационных процессов для $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{tert}^{\text{Me}}$ оказались принципиально сходными с процессами в типичных соединениях $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$. Однако в модифицированном соединении наблюдается значительное (от 20 К до 60-65 К) увеличение температуры наблюдения LIESST-эффекта, что, несомненно, является существенным шагом на пути дизайна магнетиков, переключающихся при комнатной температуре. Тем не менее, нельзя не упомянуть о химической нестабильности *трет*-бутилпиразолонитроксильных радикалов и их постепенной деградации в диамагнитный продукт. В свете полученных данных, становится очевидным необходимость дальнейшей работы в данном направлении. Дизайн новых соединений со стабильным нитроксильным лигандом, близким по электронной структуре к *трет*-бутилпиразолонитроксильному, позволит объединить

преимущества классических и модифицированных соединений: высокую стабильность с одной стороны, и низкий коэффициент экстинкции в требуемом диапазоне 400-900 нм с другой.

ГЛАВА 6. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТА ФОТОПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ И РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ТЕРМИЧЕСКИ НЕПЕРЕКЛЮЧАЕМОМ КОМПЛЕКСЕ $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$

6.1 Введение

Как уже отмечалось выше, интерес к исследованиям в области магнитоактивных материалов обусловлен их потенциальным применением в области спинтроники, наноразмерных сенсоров, высокоплотного хранения информации и квантовых компьютеров. Но, говоря о возможном применении, важно понимать, что для технологического использования таким соединениям необходимо удовлетворять, по крайней мере, двум требованиям: 1) рабочая область температур должна находиться вблизи комнатной температуры; 2) необходима высокая прочность и стабильность соединения.

В случае соединений типа $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ принципиальным температурным ограничением фотопереключения является температура термического фазового перехода, поскольку эти соединения на настоящий момент способны переключаться лишь однонаправленно, из сильносвязанного в слабосвязанное состояние, а сильносвязанное состояние является основным только при температурах ниже температуры спинового перехода. Соответственно, оптимальным решением проблемы может стать смещение температуры термического перехода в область температур выше комнатной. Все ранее изученные соединения семейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$, способные к фотопереключению, демонстрировали завершённый термический спиновый переход в диапазоне 2-300 К, так что оба спиновых состояния могли быть изолированы при определенных температурах и изучены различными методиками (РСА анализ, СКВИД магнитометрия, ЭПР спектроскопия, ИК спектроскопия).

В данной главе представлены результаты исследования уникального соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$, которое во всем температурном диапазоне своей химической стабильности не проявляет завершеного перехода в слабосвязанное спиновое состояние, т.е. чистое слабосвязанное WS состояние является термически недостижимым. Однако под действием фотооблучения удалось создать, зарегистрировать и изучить свойства этого возбужденного метастабильного состояния, опираясь на известные данные для изученного ранее термопереключаемого аналога – соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$. Кроме того, для улучшения стабильности и оптимизации условий фотооблучения изучаемые соединения были внедрены в полимерную матрицу. Поскольку такой подход был реализован впервые, в данной главе также анализируется влияние полимерной матрицы на магнитные и оптические свойства внедренных соединений семейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$.

6.2 Экспериментальные результаты и их обсуждение

6.2.1 Термопереклечение. Глубина термической конверсии

Эффективный магнитный момент $\mu_{\text{eff}}(T)$ для соединений $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$ и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ демонстрирует плавное изменение в широком температурном диапазоне $T=4-300$ К (рисунок 26). Для соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ переход из сильносвязанного в слабосвязанное состояние завершается при $T \sim 300$ К, в то время как значение $\mu_{\text{eff}}(300 \text{ К})$ для соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$ соответствует суперпозиции $\sim 56\%$ слабосвязанного состояния и $\sim 44\%$ сильносвязанного состояния (детали расчета обсуждаются ниже). В таком случае извлечь информацию о слабосвязанном состоянии, его магнитных и структурных свойствах методами РСА, СКВИД, ЭПР и ИК спектроскопии становится достаточно трудно.

Для оценки глубины термической конверсии в соединении $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$ примем во внимание, что соединения такого типа представляют собой последовательно чередующиеся фрагменты одиночной меди(II) и трехспиновых кластеров меди с двумя нитроксильными радикалами. Соответственно, данные по магнитной восприимчивости этих соединений могут быть описаны двумя независимыми вкладками от этих фрагментов согласно формулам (5-8), что дает $\mu_{eff}^{SS} \approx 1.78 \beta$ и $\mu_{eff}^{WS} \approx 2.54 \beta$. Для соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ с завершенным спиновым переходом экспериментальные данные прекрасно согласуются с этой оценкой. В случае соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$ даже при температуре 300 К лишь часть спиновых триад изменили свое спиновое состояние. Обозначая за γ долю триад, переключившихся в слабосвязанное состояние, можно получить уравнение на эффективный магнитный момент для соединения с незавершенным спиновым переходом:

$$\mu_{eff}^2(300 \text{ K}) = 0.5 \left(\gamma (\mu_{triad,eff}^{WS})^2 + (1 - \gamma) (\mu_{triad,eff}^{SS})^2 \right) + 0.5 \mu_{Cu_2,eff}^2 \quad (13)$$

Используя экспериментально полученное значение для $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$ $\mu_{eff}(300 \text{ K}) \approx 2.242\beta$, находим $\gamma \approx 0.56$, т.е. $\approx 56\%$ спиновых триад находятся в слабосвязанном состоянии и $\approx 44\%$ в сильносвязанном.

6.2.2 Новый подход к синтезу – внедрение в полимерную матрицу

В главе 5 уже отмечалась проблема стабильности образцов, пригодных для экспериментов по фотооблучению. Напомним лишь, что вследствие крайне высокой оптической плотности соединений $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ проведение экспериментов по фотопереключению и LIESST весьма затруднительно. Применяемый ранее метод приготовления образцов на основе смешивания вещества с глицерином [33, 138, 139] имеет ряд существенных недостатков (неспособность к многократным термическим переключениям, сложность приготовления, недостаточная стабильность). Контролируемые способы

управления оптическими свойствами посредством химической модификации соединения пока находятся на начальной стадии разработки, которая уже выявила ряд трудностей данного подхода (химическая нестабильность, изменение магнитных свойств). В качестве регулярного контролируемого способа получения стабильных образцов соединений семейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$, пригодных для фотоэкспериментов, был использован метод инкорпорации микрокристаллов соединения в поливинилхлоридную (ПВХ) матрицу (методика синтеза подробно описана в главе 2).

Соединения типа $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ крайне чувствительны к внешним воздействиям, и влияние ПВХ матрицы, равно как и уменьшение размера кристаллов, может оказать существенное воздействие на магнитные свойства соединений. Так, по аналогии с классическими спин-кроссоверными соединениями, известно, что кооперативность соединения зависит от размера частиц, и уменьшение размера частиц ведет к уширению термического перехода, увеличению его плавности. [171 – 174] Поскольку аналогичное поведение можно ожидать и в случае соединений $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$, ниже представлены результаты исследования влияния ПВХ матрицы и изменения размера частиц до масштаба микрокристаллов на особенности термического перехода на примере термопереключаемого аналога, соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$.

На рисунке 40 показаны спектры ЭПР в температурном диапазоне 50-220 К для а) чистого поликристаллического соединения, и б) соединения, синтезированного в матрице ПВХ. Спиновое состояние триады может быть определено по сигналу в области с g-фактором < 2 , который появляется при переходе в сильносвязанное состояние. Изменение спектров ЭПР Q-диапазона при понижении температуры свидетельствует о сдвиге термического перехода в область более низких температур для соединения, инкорпорированного в ПВХ матрицу, по сравнению с чистым поликристаллическим аналогом; величина температурного сдвига составляет около 40 К. При температурах ниже 50 К трансформация спектров ЭПР для обоих типов образца завершается, и дальнейшее понижение температур принципиально не изменяет вид спектров.

Основываясь на результатах, полученных для соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$, можно заключить, что внедрение в ПВХ матрицу не оказывает существенного влияния на наблюдаемые магнитные аномалии в семействе соединений $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$, а лишь приводит к небольшому температурному смещению и затягиванию перехода. Таким образом, новый подход позволяет получать стабильные образцы с высокой эффективностью облучения, которые прекрасно подходят для исследования явления фотопереключения в данных соединениях.

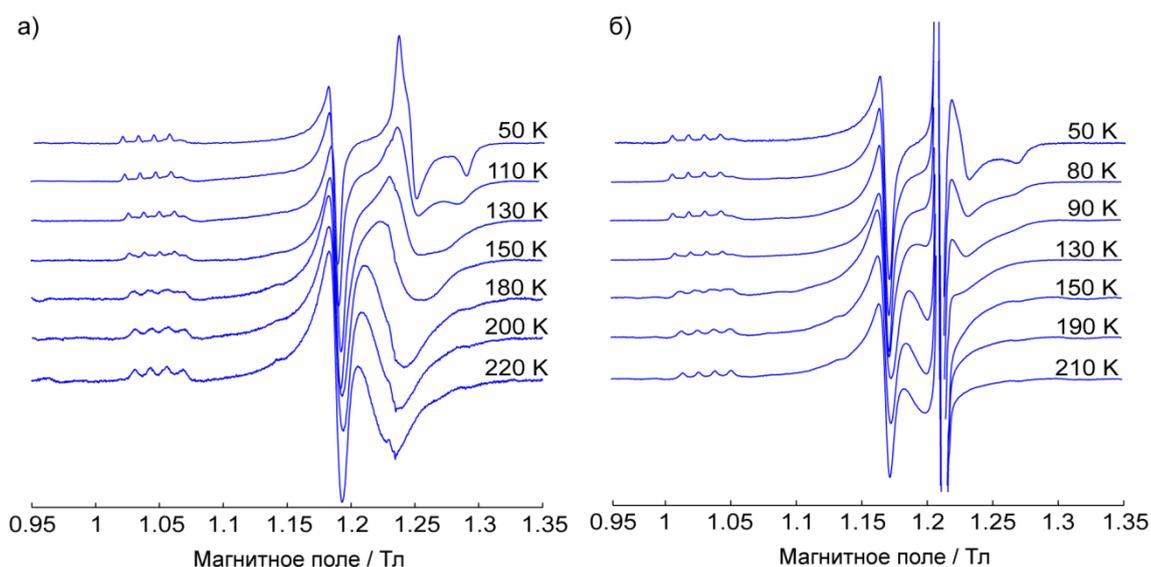


Рисунок 40 – Стационарные спектры ЭПР соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ в температурном диапазоне 50-220 К (а) чистый поликристаллический образец; (б) синтезированный в матрице ПВХ; $\nu_{\text{mw}} \approx 33.9$ ГГц. Линия в поле 1.21 Тл, наблюдаемая только для (б), связана с примесью свободного радикала, интегральная интенсивность которой не превышает $\sim 10\%$.

6.2.3 LIESST-эффект и релаксационные свойства

Спектры ЭПР соединений $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$ и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ состоят из сигнала спиновых триад и сигнала одиночной меди (рисунок 41). Кроме того, в спектрах присутствует примесный сигнал от свободного нитроксильного радикала в области g -фактора ~ 2.007 , интегральный вклад которого не превышает $\sim 10\%$ от общего числа спинов. На рисунке 41 отчетливо видно, что облучение светом приводит к значительному изменению в спектрах:

анизотропный сигнал с g -фактором <2 трансформируется в широкую, изотропную линию меньшей интенсивности с g -фактором >2 , что однозначно свидетельствует о фотопереключении спиновых триад из сильносвязанного состояния в слабосвязанное. Для того, чтобы получить индивидуальные спектры сильносвязанного и слабосвязанного состояний, для обоих соединений была выполнена описанная ниже процедура последовательного моделирования и вычитания спектров.

Вклады от одиночной меди и свободного нитроксильного радикала не зависят от температуры и воздействия света, а значит одинаковым образом входят во все спектры. К тому же, при температурах ниже температуры спинового перехода, в Q -диапазоне сигналы от спиновой триады и одиночной меди практически не перекрываются. Соответственно, из низкотемпературных спектров до облучения светом можно извлечь последовательным моделированием сигнал от нитроксильного радикала, сигнал одиночной меди и сигнал спиновой триады в сильносвязанном состоянии (рисунок 41). После облучения светом сигнал от спиновых триад обеспечивается двумя вкладками: сильносвязанного состояния (от той части триад, которые по какой-либо причине не подверглись облучению и потому не переключились) и слабосвязанного состояния (от части триад, перешедших в метастабильное слабосвязанное состояние). Единственным неизвестным сигналом оказывается сигнал слабосвязанного фотоиндуцированного состояния, который может быть получен последовательным вычитанием из спектра после облучения вклада одиночной меди, нитроксильного радикала и части сигнала от триады в сильносвязанном состоянии. Вклад от фотопереключенных спиновых триад составил около 70% для соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$ и практически 100% для соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$. Моделирование получившегося экспериментального спектра широкой Гауссовой линией [33] позволило получить теоретический вид спектра ЭПР слабосвязанного возбужденного состояния для обоих соединений.

Рисунок 42 наглядно демонстрирует принципиальную возможность соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$ к фотопереключению, несмотря на то, что

слабосвязанное состояние для него оказывается термически недостижимым. Спектры триад в слабосвязанном состоянии для $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$ и его термопереключаемого аналога $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ достаточно похожи, обладают сходными ширинами линий и значениями g-фактора (таблица 4), что позволяет предполагать сходную электронную структуру.

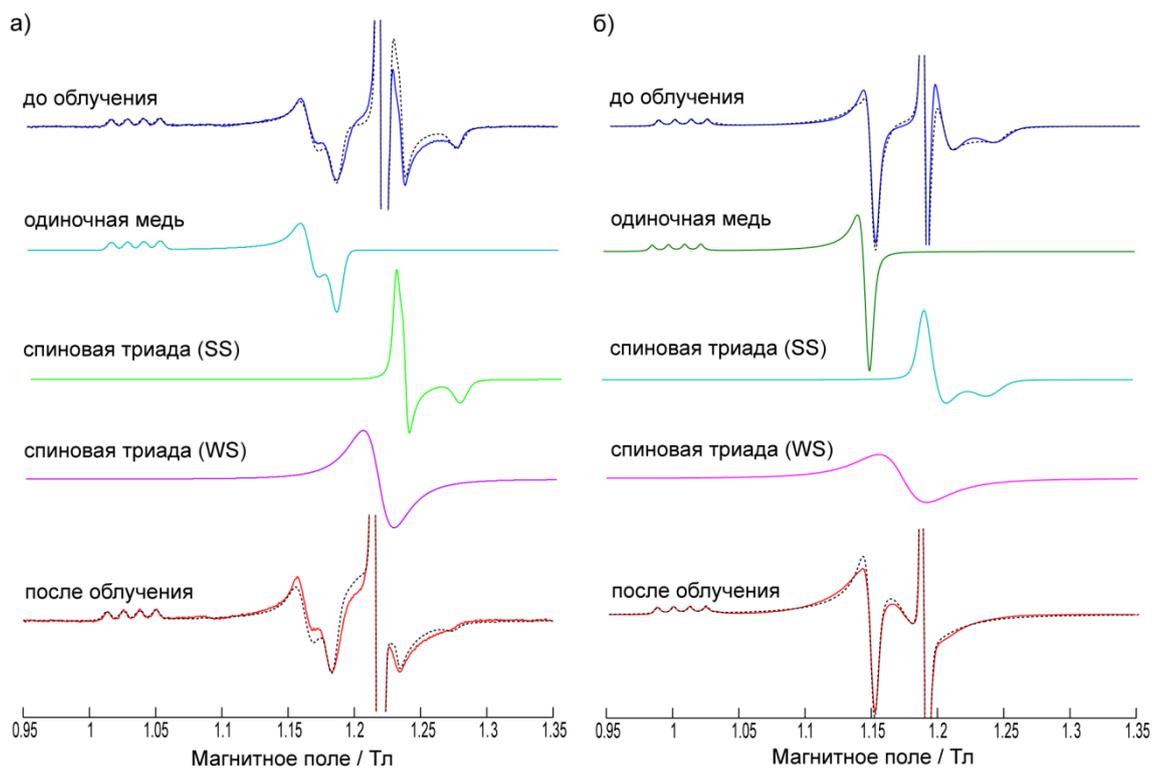


Рисунок 41 – Стационарные спектры ЭПР Q-диапазона для соединений $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$ (а) и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ (б), инкорпорированных в ПВХ матрицу, при температуре 7 К до и сразу после облучения (600 с на длине волны 900 нм) (черная пунктирная линия). Результаты теоретического моделирования показаны цветными линиями: спектры до облучения (—) и сразу после облучения (—); индивидуальный вклад одиночной меди (—); индивидуальный вклад спиновых триад в WS/SS состоянии (—/—).

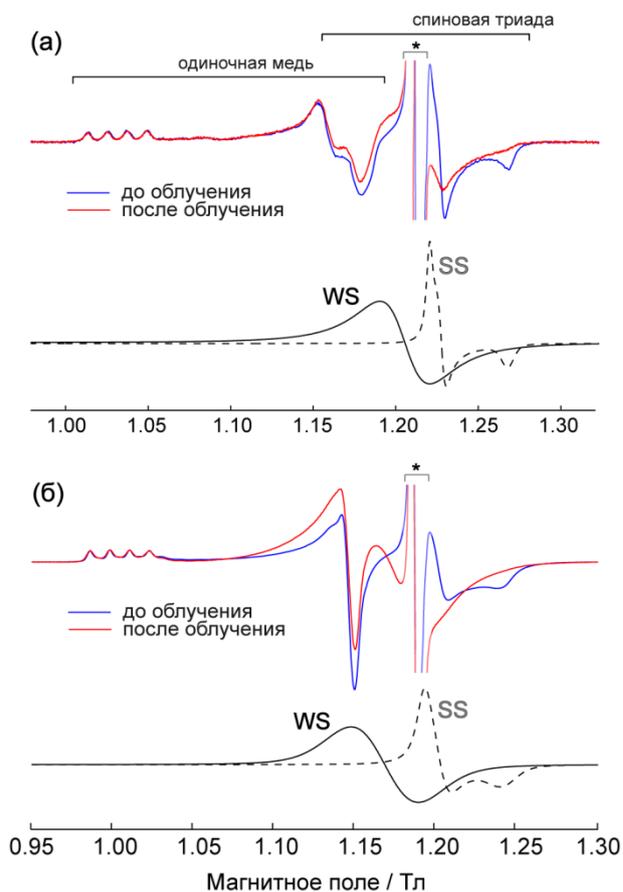


Рисунок 42 – Стационарные спектры ЭПР соединений (а) $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$ и (б) $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$, инкорпорированных в матрицу ПВХ. Спектры получены при температуре $T=7$ К до облучения (—) и сразу после облучения (—). Облучение осуществлялось на длине волны 900 нм на протяжении 600 с. Примесь свободного нитроксильного радикала ($g \approx 2.007$) отмечена звездочкой (*). В нижних частях рисунка представлены отдельные спектры триады в сильно- (SS) и слабосвязанном (WS) состоянии, полученные теоретическим моделированием.

Также были подробно рассмотрены релаксационные свойства возбужденного слабосвязанного состояния. Аналогично соединению $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$, фотоиндуцированное слабосвязанное состояние $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$ метастабильно при температурах $T < 20$ К (рисунок 43). Релаксация из метастабильного фотоиндуцированного состояния в основное сильносвязанное состояние носит явный самозамедляющийся характер. Такое поведение типично для соединений семейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ и объясняется широким распределением энергии активационного барьера (E_A) между потенциальными ямами сильно- и слабосвязанного состояний (раздел 1.2.4). [138] В результате

быстро релаксирующие кластеры вносят свой вклад в начальную стадию релаксации на коротких временах, а медленно релаксирующие кластеры – на больших временах, и их итоговая суперпозиция представляет собой кривую самозамедляющейся формы.

На рисунке 43 представлены кривые релаксации $\gamma_n(t)$, где $\gamma_n(t)$ – доля триад в фоиндуцированном слабосвязанном состоянии, нормированная на начальное значение $\gamma_n(t=0)$, для соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$ и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$. Видно, что кривые имеют принципиально сходный самозамедляющийся характер. Полагая, что скорость релаксации описывается формулой для термически-активированного туннелирования $k_{\text{rel}}=k_0 \cdot \exp(-E_A/kT)$, [138] экспериментальные кривые $\gamma_n(t)$ хорошо моделируются в предположении о Гауссовом распределении величины активационного барьера E_A со стандартным отклонением σ (таблица 4).

Следует отметить, что во всем температурном диапазоне наблюдения LIESST-эффекта (5-13 К) скорость релаксации соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$ несколько выше скорости релаксации соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ при той же температуре, причем эта разница в скоростях сильно зависит от температуры, как видно из графика 43б, построенного в Аррениусовских координатах $\ln(k_{\text{rel}})$ от $(1/T)$. Полученные в результате моделирования значения E_A и k_0 также оказываются несколько выше для соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$ по сравнению с $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$, что находится в прекрасном согласии с качественными рассуждениями, следующими из теории Бухкса, [175] получившей широкое применение в изучении релаксации в классических спин-кроссоверных соединениях. С одной стороны, скорость туннелирования из метастабильного состояния в основное тем выше, чем больше разница энергий между минимумами потенциальных ям для сильносвязанного и слабосвязанного состояний (ΔE_0). С другой стороны, чем больше ΔE_0 , тем выше температура термического спинового перехода, а поскольку температура спинового перехода для соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$ существенно выше температуры

спинового перехода для соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$, следует ожидать более быструю релаксацию для соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$.

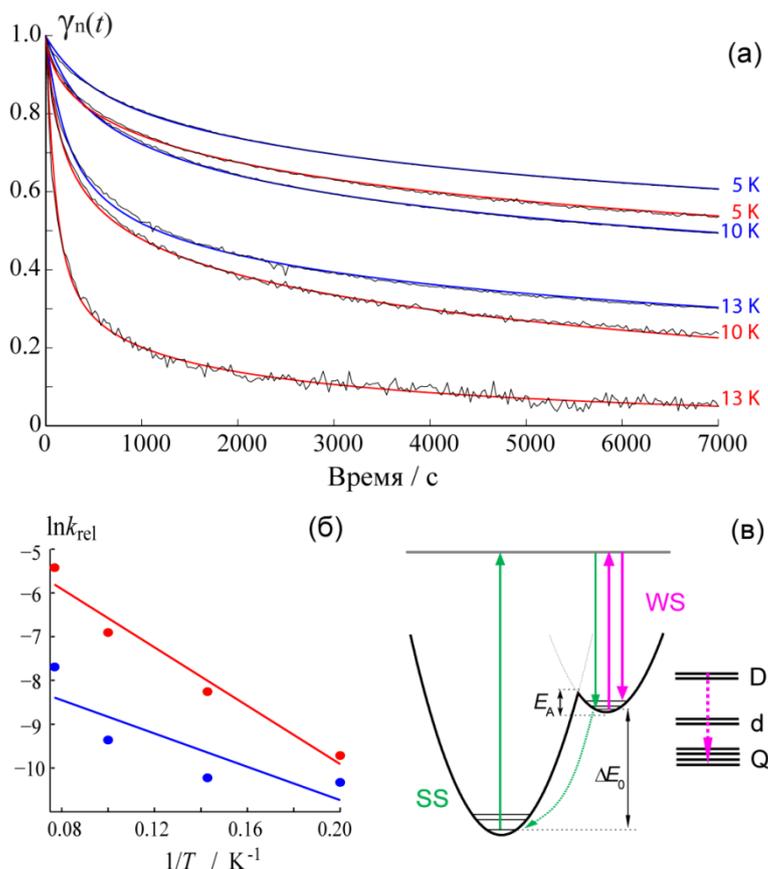


Рисунок 43 – (а) Нормированные релаксационные кривые $\gamma_n(t)$ для соединений $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$ (—) и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ (—) в температурном диапазоне 5-13 К. Цветными линиями изображены результаты теоретического моделирования. (б) Зависимость скорости релаксации от температуры в псевдо-Аррениусовских координатах. (в) Схема поверхностей потенциальной энергии для слабо- (WS) и сильносвязанного (SS) состояния. Зелеными стрелками обозначен «прямой» процесс (глава 1) фотовозбуждения через промежуточное состояние и квантового туннелирования в основное состояние. Розовыми стрелками обозначен «вторичный» (глава 1) процесс фотовозбуждения и релаксации, который типично наблюдается в ВР ЭПР экспериментах. Слева также обозначена электронная структура спиновых мультиплетов в случае ферромагнитного обменного взаимодействия.

Значения величин E_A и k_0 , полученные для соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ в ПВХ матрице (таблица 4), слегка отличаются от соответствующих значений, полученных для суспензии в глицерине ($E_{A,\text{glycerol}} = 19 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ и $k_{0,\text{glycerol}} = (3.2 \pm 1.3) \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ [138]). Небольшое уменьшение скорости релаксации в случае образца в ПВХ матрице может быть объяснено тем фактом, что средний размер

кристаллов в нем значительно меньше, чем в случае суспензии с глицерином. Это означает, что в ПВХ матрице меньшие оптически более прозрачные кристаллы могут быть переключены под действием света полностью, в то время как в суспензии с глицерином в каждом кристалле лишь часть кристалла способна к фотопереключению, и из-за образующейся границы раздела фаз внутри кристалла возникают механические напряжения, которые и приводят к уменьшению времени релаксации.

Таблица 4 – Параметры моделирования спектров ЭПР и релаксационных зависимостей для соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$ и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$, где g_{triad} представляет собой g -тензор спиновой триады в сильносвязанном и слабосвязанном состоянии; Γ_{triad} – ширина линии ЭПР спиновой триады в слабосвязанном состоянии; k_0 , E_A и σ – параметры, характеризующие релаксацию системы.

	$\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$	$\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$
$g_{\text{triad}}(\text{SS})$	[1.990 1.977 1.919]	[1.991 1.982 1.916]
$g_{\text{triad}}(\text{WS})$	2.0165	2.0336
$\Gamma_{\text{triad}}(\text{WS}) / \text{мТл}$	53.7	65.8
$k_0 / \text{с}^{-1}$	$(3.9 \pm 0.7) \cdot 10^{-2}$	$(9.8 \pm 1.7) \cdot 10^{-4}$
$E_A / \text{см}^{-1}$	23.3 ± 3.1	13.3 ± 5.9
$\sigma / \text{см}^{-1}$	5 K: 11 7 K: 16 10 K: 17 13 K: 20	5 K: 11 7 K: 24 10 K: 22 13 K: 27

Температурная зависимость максимальной глубины конверсии ($\gamma_{\text{max}} \equiv \gamma_n(t=0)$), изображенная на рисунке 44, дает возможность охарактеризовать термически-недостижимое возбужденное состояние еще одним образом. Такие кривые отображают результат конкуренции процесса фотопереключения и релаксации. В полном согласии с наблюдаемыми релаксационными тенденциями, зависимость $\gamma_{\text{max}}(T)$ для соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$ начинает спадать несколько раньше по сравнению с соединением $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$, так что

кривая оказывается сдвинута в область более низких температур на 3-4 К. Важно, что для обоих соединений достигается температурное плато при $T \sim 5-7$ К (наступает насыщение), и именно при этих температурах оптимально проводить эксперименты по фотооблучению. Эффективность фотопереключения для $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ в матрице ПВХ близка к 100%, для соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$ она несколько ниже $\sim 67\%$. Эти предельные значения определяются морфологией образцов и условиями эффективности фотооблучения, в то время как кривая $\gamma_{\text{max}}(T)$, полученная после вычитания темновых спектров, является истинной характеристикой максимальной глубины конверсии и не зависит от условий засветки и типа образца.

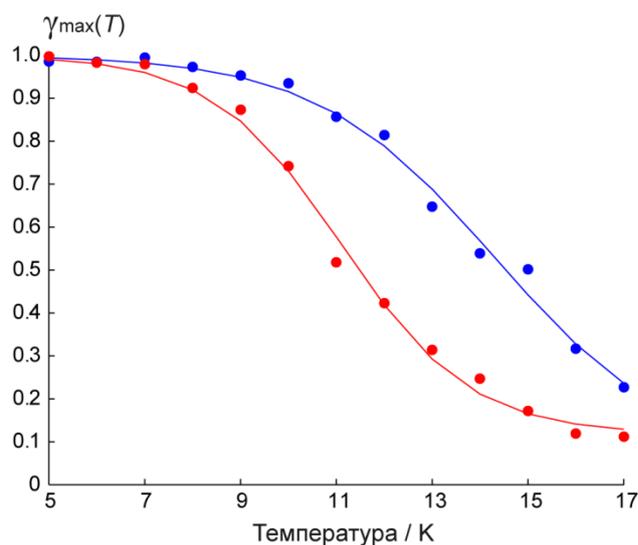


Рисунок 44 — Температурная зависимость максимальной глубины конверсии $\gamma_{\text{max}} = \gamma_n(t=0)$ для соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$ (—) и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ (—). Кривые нормированы на значение $\gamma_{\text{max}}(T = 5 \text{ К})$.

Таким образом, в данной главе были показаны два значимых факта: 1) термодостижимое состояние для соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$ может быть создано под действием облучения при криогенных температурах, несмотря на то, что оно является термически недостижимым; 2) релаксационные свойства возбужденного метастабильного слабосвязанного состояния для соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$ принципиально схожи со свойствами термопереключаемого аналога $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$, и все установленные различия согласуются в рамках принятой теоретической модели.

Отметим, что дополнительные исследования методом ВР ЭПР, проведенные в Университете г. Осака М.В. Фединым и коллегами по аналогии с примененной методикой в [139], позволили определить знак и оценить величину обменного взаимодействия в спиновых триадах $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$, находящихся в фотоиндуцированном термически-недостижимом WS состоянии. На рисунке 44 показаны кинетики ВР ЭПР W-диапазона соединений $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$ и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ при температурах $T=5-15$ К, зарегистрированные непосредственно после лазерного импульса. Такие кинетики характеризуют процесс релаксации между мультиплетами фотоиндуцированного WS состояния. [139] В случае ферромагнитного обменного взаимодействия в WS состоянии начальный спад за время менее 1 мкс соответствует депопуляции основного кватерного состояния (Q). Дальнейшее увеличение сигнала вызвано электронной релаксацией из возбужденного дублетного состояния (D) в кватерное состояние (Q) фотоиндуцированного WS состояния. В случае же антиферромагнитного обменного взаимодействия расположение мультиплетов в WS состоянии будет обратным и, соответственно, наблюдаемая фаза кинетики будет противоположна. В ходе эксперимента было установлено, что фазы кинетики ВР ЭПР для $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$ и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ одинаковы. Для $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ установлен факт ферромагнитного обменного взаимодействия в спиновых триадах. [30, 31, 139] Соответственно, достоверно можно заключить, что в спиновых триадах $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$ также наблюдается ферромагнитное обменное взаимодействие.

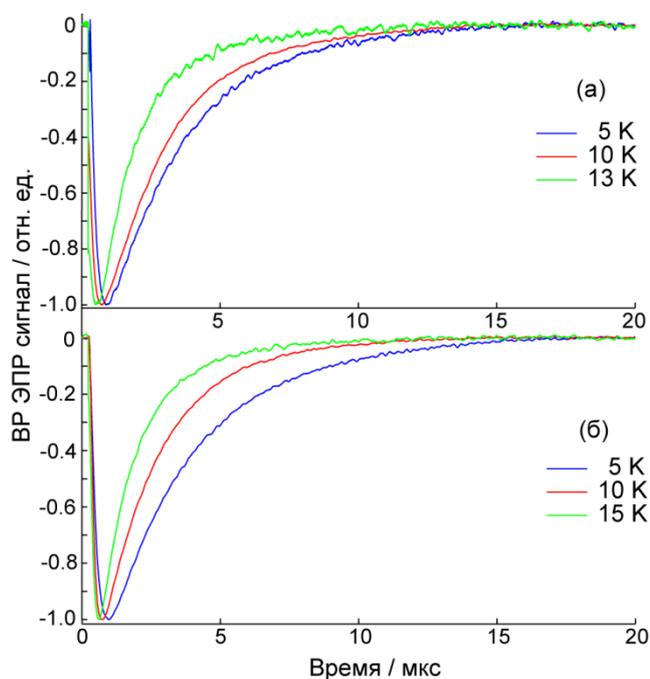


Рисунок 44 – Кинетики ВР ЭПР W-диапазона соединений а) $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$ и б) $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ при температурах $T=5-13$ (15) К (указаны на рисунке справа).

Таблица 5 – Характеристическое время (моноэкспоненциальной) релаксации между мультиплетами фотоиндуцированного метастабильного WS состояния, полученное из анализа кинетик ВР ЭПР, изображенных на рисунке 46.

	$\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$		$\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{n-Pr}}$	
$T_{\text{rel}} / \text{мкс}$	5 К:	3.01	5 К:	3.32
	10 К:	2.57	10 К:	2.25
	13 К:	1.61	15 К:	1.54

Предположительный механизм электронной спиновой релаксации из возбужденного дублетного состояния D в основное кватерное состояние Q метастабильного состояния WS – прямой релаксационный процесс, [139] а значит, величина расщепления между мультиплетами оказывает непосредственное влияние на скорость релаксации. Как видно из рисунка 44 и таблицы 5, параметры релаксации $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$ близки к $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$, а значит близки и величины обменных взаимодействий в спиновых триадах обоих соединений, согласно оценкам составляющие около $|J| < 20 \text{ см}^{-1}$. [30, 153] Таким образом, используя методы стационарного и времяразрешенного ЭПР, впервые

удалось охарактеризовать электронную структуру и релаксационные свойства термонедостижимого фотоиндуцированного метастабильного WS состояния в соединении $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$.

6.3 Заключение

В данной главе была показана принципиальная возможность фотопереключения спинового состояния в молекулярном магнетике $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$, который не способен к термическому спиновому переходу. Возбужденное термонедостижимое спиновое состояние было создано под действием облучения в области длин волн видимого диапазона при криогенных температурах (ниже 15 К). В этих условиях время жизни возбужденного состояния составляет несколько часов, что позволяет подробно исследовать его электронную структуру и релаксационные свойства методом ЭПР. Сравнение с хорошо изученным термопереключаемым аналогом – соединением $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$, обладающим сходной структурой – позволило получить дополнительную информацию об электронной структуре термически-недостижимого состояния.

Специально для этой задачи была применена новая методика синтеза соединений, внедренных в матрицу ПВХ. Полученные таким методом образцы оказались не только чрезвычайно стабильными, пригодными для продолжительного хранения, но и позволили увеличить эффективность облучения, которая в некоторых образцах достигала практически 100%. В рамках этой работы было изучено влияние ПВХ матрицы на магнитные свойства инкорпорированного в нее соединения. Как и ожидалось, уменьшение размера кристаллов и влияние внешней среды несколько снижают эффект кооперативности в данном типе соединений, что делает термический переход более плавным, а сама температура спинового перехода несколько смещается в область низких температур. В то же время, сама по себе возможность фотопереключения термически непереключаемого соединения семейства

$\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ является крайне перспективной. Это означает, что для такого соединения возможно переключение из основного сильносвязанного состояния в возбужденное слабосвязанное во всем температурном диапазоне 2-350 К. Такой эффект наблюдался ранее только для нескольких спин-кроссоверных комплексов на основе железа, но никогда ранее не был зарегистрирован для молекулярных магнетиков на основе меди. [15, 132 176]

Конечно, говоря о переключении при высоких температурах, необходимо отметить, что скорость релаксации из метастабильного фотоиндуцированного состояния в основное резко увеличивается при повышении температуры. Однако, как показали исследования методом оптической фемтосекундной спектроскопии, соединения типа $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ могут быть использованы как сверхбыстрые (менее 50 фс) спиновые переключатели,[156] которые могут работать и при комнатных температурах и найти применение в молекулярных спиновых устройствах.

ГЛАВА 7. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ФОТОИНДУЦИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАГНЕТИКАХ ТИПА $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ МЕТОДОМ ИК СПЕКТРОСКОПИИ

7.1 Введение

Несмотря на то, что явление фотопереключения и LIESST-эффект в соединениях $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ активно исследовались на протяжении более семи лет, на сегодняшний момент нет достоверной информации о столь важной характеристике, как структура фотоиндуцированного метастабильного WS состояния (здесь и далее mHT кристаллическая фаза). Также отсутствует информация и о сравнении структуры mHT и структуры высокотемпературной кристаллической фазы (HT, соответствующей термоиндуцированному WS состоянию). Высокий коэффициент экстинкции соединений $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ на данный момент не позволяет наблюдать LIESST непосредственно в монокристаллах, и, соответственно, делает недоступным получение прямой информации о структуре фотоиндуцированного метастабильного состояния методом РСА.

В недавней работе [141] для изучения механизма термопереключения соединений $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ на молекулярном уровне авторы применили ИК спектроскопию (раздел 1.2.5). В ходе этого исследования были найдены температурно-зависимые характеристические полосы поглощения, соответствующие либо HT кристаллической фазе (наблюдается в случае слабосвязанного WS спинового состояния), либо LT кристаллической фазе (наблюдается в случае сильносвязанного SS спинового состояния). Кроме того, привлечение квантово-химических расчетов позволило установить корреляцию между наблюдаемыми ИК спектрами и структурой комплексов. Опираясь на

эти данные, ИК спектроскопия была успешно использована в качестве непрямого метода идентификации структуры фотоиндуцированного метастабильного состояния в соединениях типа $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$.

В данной главе представлены результаты исследования LIESST-эффекта методом ИК спектроскопии среднего диапазона в двух представителях семейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$: $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ с резким магнитно-структурным переходом при $T_{\text{ST}} \sim 145$ К, и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ с плавным магнитно-структурным переходом в диапазоне 100-250 К. Сравнение ИК спектров термо- и фотоиндуцированных состояний показало, что в случае $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ структура метастабильного состояния мНТ аналогична НТ фазе. В случае же $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ обнаружены различия в структурах термо- и фотоиндуцированных состояний. На основе дополнительного исследования родственного соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$, а также квантово-химических расчетов работы [141], установлены особенности структуры метастабильного состояния мНТ для соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$.

7.2 Результаты и обсуждение

В работе [141] было показано, что магнитно-структурный переход в $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ проявляется в ИК спектрах среднего диапазона в появлении/исчезновении новых характеристических полос поглощения, интенсивность которых зависит от температуры и может быть использована для оценки глубины термоиндуцированной конверсии $\text{НТ} \leftrightarrow \text{ЛТ}$. В этой же работе приведено подробное отнесение полос поглощения данных соединений в среднем ИК диапазоне к колебаниям различных групп. Следует отметить, что каждая конкретная полоса обусловлена сразу несколькими типами колебаний, что делает отнесение линий достаточно сложным.

Используя аналогичный подход, была исследована фотоиндуцированная конверсия $\text{ЛТ} \rightarrow \text{мНТ}$. На рисунке 45а представлены ИК спектры соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ в диапазоне $1100\text{--}800$ cm^{-1} , в котором происходят наиболее

заметные изменения. Преимущественно колебания в данном диапазоне соответствуют деформационным колебаниям CO групп и валентным колебаниям связи CF в CF₃ группах hfac лиганда.

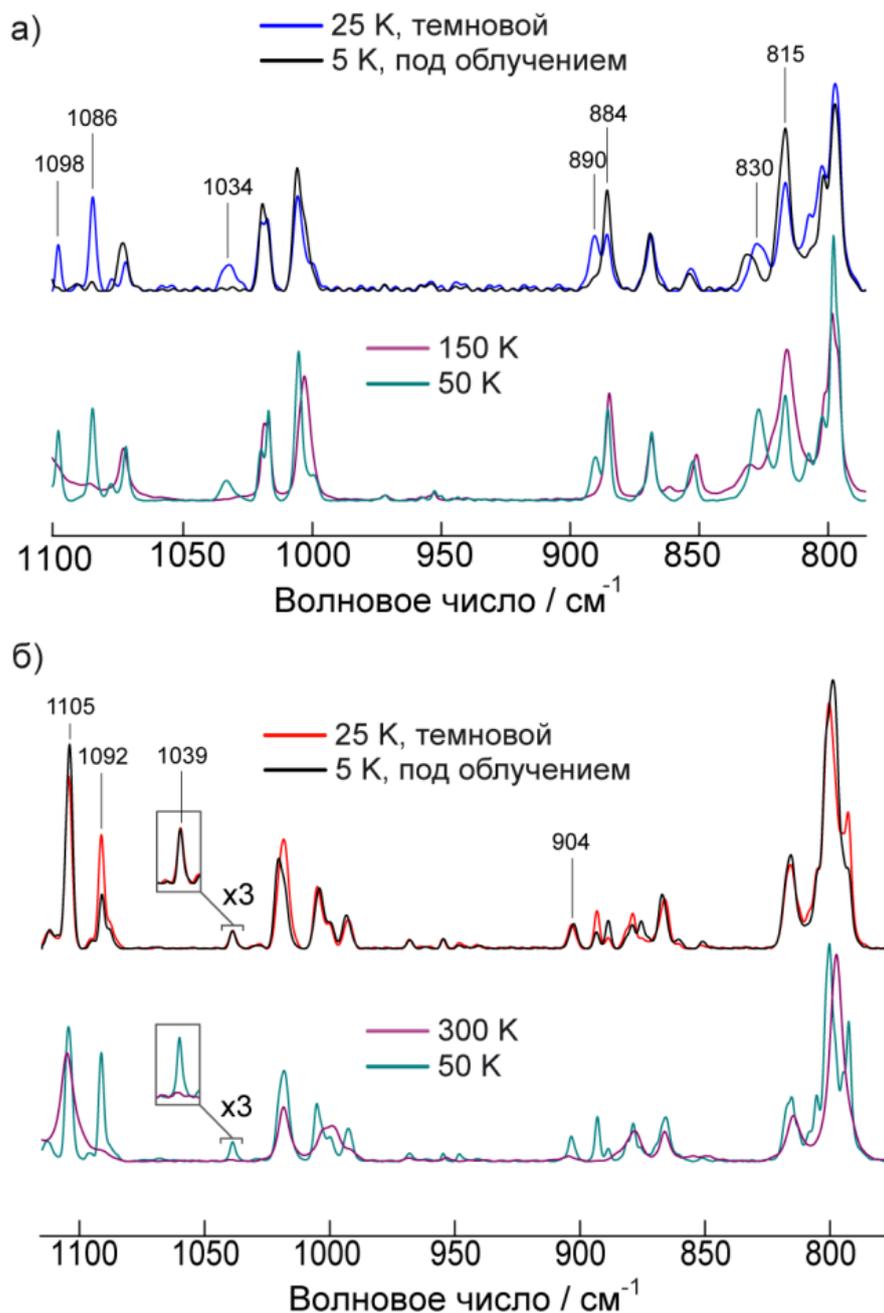


Рисунок 45 – ИК спектры среднего диапазона для а) Cu(hfac)₂L^{Me} в термоиндуцированной НТ фазе (фиолетовый, 150 К), в фотоиндуцированной mНТ фазе (черный, 5 К), в LT кристаллической фазе при температуре 50 К (бирюзовый) и 25 К (синий); б) Cu(hfac)₂L^{Pr} в термоиндуцированной НТ фазе (фиолетовый, 300 К), в фотоиндуцированной mНТ фазе (черный, 5 К), в LT кристаллической фазе при температуре 50 К (бирюзовый) и 25 К (красный).

Темновые спектры были записаны не при температуре 5 К, а при

температуре 25 К чтобы избежать дополнительного фотопереключения сканирующим излучением. Для сравнения фотоиндуцированных изменений спектров с термоиндуцированными были также получены ИК спектры при температуре выше (150 К) и ниже (50 К) температуры магнитно-структурного перехода.

Как видно из рисунка 45а колебательные полосы, характерные для LT фазы, исчезают при облучении видимым светом (1098 см^{-1} , 1086 см^{-1} , 1034 см^{-1} , 890 см^{-1}). В свою очередь, интенсивность характеристических полос HT увеличивается (884 см^{-1} , 815 см^{-1}). Аналогичное поведение наблюдается в случае термического перехода – в ИК спектрах термоиндуцированной HT фазы и фотоиндуцированной mHT фазы нет принципиальных отличий. Таким образом, геометрическая структура фотоиндуцированной метастабильной фазы mHT соответствует структуре HT фазы.

В случае $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ (рисунок 45б) также наблюдается уменьшение интенсивности характеристических полос поглощения LT фазы (1092 см^{-1} , 887 см^{-1}) и увеличение интенсивности полос поглощения HT фазы (1105 см^{-1} , 893 см^{-1}). Однако интенсивность некоторых характеристических для LT фазы полос поглощения (1039 см^{-1} и 904 см^{-1}) не изменяется под действием света, в то время как она претерпевает изменения при термоиндуцированной конверсии (рисунок 45б). Исходя из вида ИК спектров, можно однозначно утверждать об имеющихся отличиях в структуре термо- и фотоиндуцированной фазы $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$. Для установления причины этих отличий необходимо подробнее рассмотреть механизм термоиндуцированного переключения.

Согласно данным РСА основные термоиндуцированные структурные перестройки, как правило, происходят в медь-нитроксильных кластерах. Так, например, в процессе термоиндуцированной перестройки соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ меняются лишь длины связей в координационном октаэдре меди. В случае же $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ ориентация пропильной группы нитронилнитроксильного лиганда существенно отличается в HT и LT фазах (рисунок 26). Это позволяет предположить, что наблюдаемые отличия в ИК

спектрах НТ и мНТ фаз $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ могут быть связаны с отличиями в ориентации пропильной группы в этих фазах.

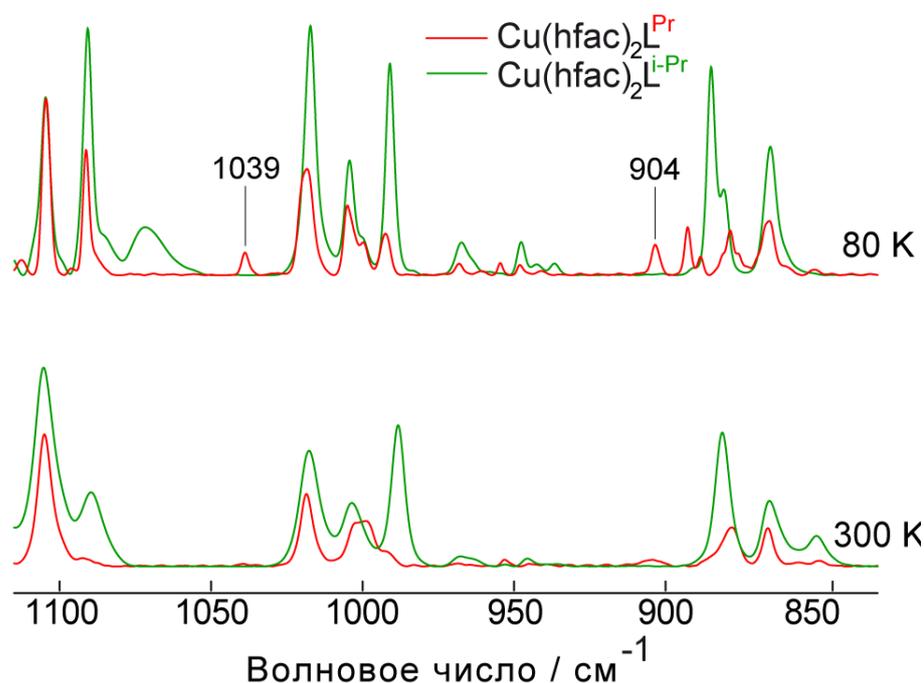


Рисунок 46 – ИК спектры среднего диапазона для монокристаллов соединений $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$ при температурах 80 и 300 К. На рисунке подписаны частоты колебаний, нечувствительных к фотооблучению характеристических полос ЛТ фазы $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$.

Для подтверждения этой гипотезы было исследовано соединение $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$ со сходной $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ структурой и магнитными свойствами, но отличающееся заместителем в радикальном лиганде (изомером пропильной группы). Предполагалось, что отличия в структуре заместителя нитроксильного радикала повлияют на полосы поглощения, соответствующие колебаниям этой группы. Действительно, ИК спектры соединений $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$ и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ оказались сходными, как в случае НТ, так и в случае ЛТ фазы. Однако характеристические полосы поглощения (1039 см^{-1} и 904 см^{-1}), присутствующие в ЛТ фазе $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ и нечувствительные к фотооблучению, отсутствуют в ИК спектрах ЛТ фазы соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$ (рисунок 46). Соответственно, проведенный эксперимент однозначно подтверждает отнесение колебательных полос поглощения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ с максимумами на 1039 см^{-1} и 904 см^{-1} к

пропильной группе нитроксильного лиганда. Квантово-химические расчеты, проведенные в [141], также предсказывают наличие полос поглощения пропильной группы в данном частотном диапазоне.

Кроме того, используя данные ИК спектроскопии была оценена стабильность фотоиндуцированного состояния в $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$, измерена зависимость максимальной глубины конверсии γ_{max} от температуры и оценено максимальное время релаксации при $\text{mHT} \rightarrow \text{LT}$ конверсии. Для оценки доли mHT и LT фазы (γ) были выбраны наиболее характерные и хорошо разрешенные полосы поглощения: (i) две полосы поглощения с максимумом на 884 cm^{-1} (mHT фаза) и 890 cm^{-1} (LT фаза) для $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ соединения; (ii) две полосы поглощения с максимумом на 1105 cm^{-1} (mHT фаза) и 1092 cm^{-1} (LT фаза) для $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ соединения. При стационарном фотооблучении кривая зависимости $\gamma_{\text{max}}(T)$ соответствует максимальной конверсии из LT фазы в метастабильную mHT фазу, которая может быть достигнута при данной температуре, принимая во внимание процесс релаксации в основную LT фазу.

Как видно из рисунка 47, фотоиндуцированное метастабильное состояние в $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ демонстрирует более высокую стабильность по сравнению с $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$. Так, $\text{LT} \rightarrow \text{mHT}$ конверсия для $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ начинается при температуре 25 К и выходит на плато при температуре около 10 К. В случае же $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$, фотоиндуцированная $\text{LT} \rightarrow \text{mHT}$ конверсия начинается при 20 К, но выходит на плато лишь при температурах $T < 5 \text{ K}$. Эту же тенденцию подтверждает и вид кривых релаксации из метастабильного mHT состояния в основное LT состояние при 5 К (рисунок 47 б): на шкале нескольких часов mHT состояние в $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ практически не релаксирует, и его доля остается постоянной, в то время как в $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ соединении за 10 минут около 6% mHT состояния переходит в основное LT состояние.

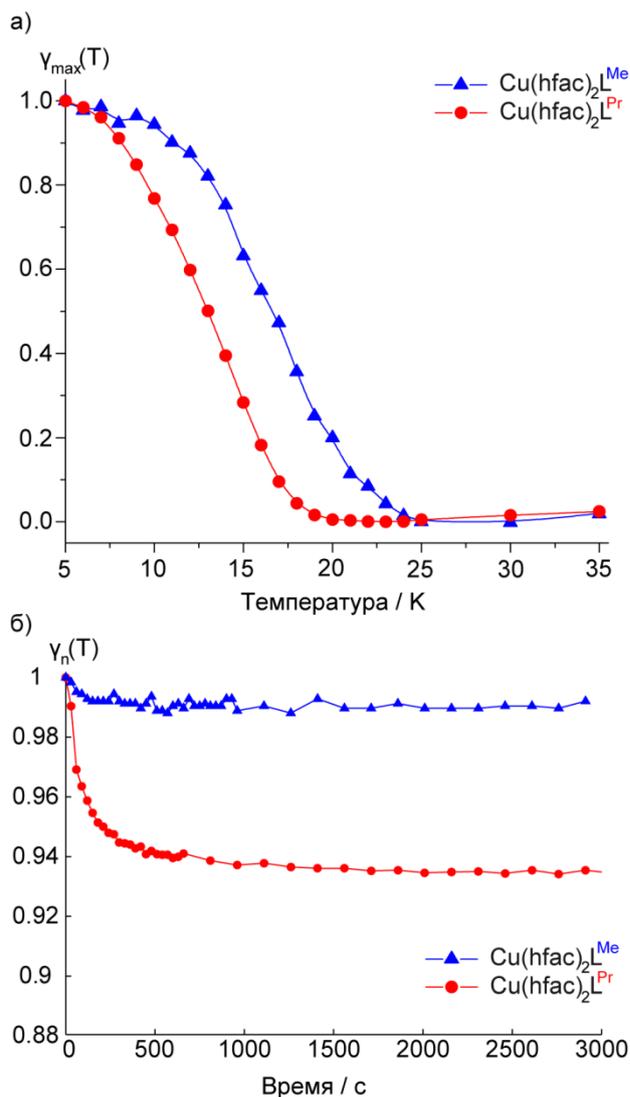


Рисунок 47 – а) Зависимость максимальной глубины конверсии $\gamma_{\max}=\gamma_n(t=0)$ в фотоиндуцированное метастабильное состояние от температуры для соединений $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$. Кривые нормированы на значение γ_{\max} при 5 К; б) нормированная релаксационная кривая $\gamma_n(t)$ для соединений $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ при температуре 5 К.

Причиной более высокой стабильности фотоиндуцированного состояния $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ по сравнению с $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ является большая величина активационного барьера E_A между LT и mHT фазами. Этот факт, равно как и температура магнитно-структурного перехода для обоих соединений ($\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ – 146 К, $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ – 200 К) находятся в согласии с теорией Бухса [177]: скорость термически-активируемой туннельной релаксации тем выше, чем больше разница между энергиями состояний (ΔE_0), и чем больше ΔE_0 , тем выше температура магнитно-структурного перехода в

термоиндуцированное состояние.

7.3 Заключение

В данной главе с помощью ИК спектроскопии среднего диапазона была исследована структура фотоиндуцированного метастабильного состояния в двух представителях семейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$: $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$. В случае соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ все характеристические полосы, соответствующие LT фазе, исчезают под действием фотооблучения, а интенсивность характеристических полос поглощения НТ фазы возрастает. Соответственно, ИК спектр фотоиндуцированной метастабильной mНТ фазы идентичен спектру термоиндуцированной НТ фазы, что предполагает одинаковую структуру для термо- и фотоиндуцированного WS состояний.

В случае соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ в спектрах mНТ фазы наблюдаются некоторые отличия от НТ фазы – несколько характеристических полос поглощения LT фазы, отсутствующих в НТ фазе, не исчезают под действием фотооблучения. Детальное исследование показывает, что причина этого состоит в различии в ориентациях пропильного заместителя в нитроксильном радикале, имеющая место в термоиндуцированных НТ и LT фазах. В процессе фотопереключения соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ основные перестройки происходят в координационном октаэдре меди и не затрагивают периферию (в т.ч. пропильную группу нитроксильного радикала). Поэтому локальное окружение меди при фотооблучении претерпевает перестройки в геометрию, соответствующую НТ фазе, а периферия остается в геометрии, соответствующей LT фазе. Этот факт также подтверждается исследованием структурного аналога $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ – $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$ с изомером пропильной группы заместителя нитроксильного радикала.

Кроме того, в данной главе приводится краткая характеристика стабильности фотоиндуцированных метастабильных состояний $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ и

$\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$: исследуется глубина максимальной конверсии в mHT состояние в зависимости от температуры и скорость релаксации при 5 К. Повышенная стабильность в $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ по сравнению с $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ хорошо согласуется с теоретическими предсказаниями в рамках теории Бухса. [175]

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данная работа посвящена изучению термо- и фотоиндуцированных магнитных аномалий в молекулярных магнетиках семейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ на основе меди и нитроксильных радикалов. Основными результатами работы являются:

1. Разработана и применена методика исследования топологии межкластерных обменных взаимодействий в цепочно-полимерных молекулярных магнетиках семейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ методом ЭПР. Установлена корреляция между величиной межкластерного обменного взаимодействия, реализующегося между близлежащими нитроксильными радикалами соседних полимерных цепей, и пространственной размерностью магнитных цепей. Для соединений с сильным межкластерным обменным взаимодействием продемонстрировано макроскопическое одномерное (1D) магнитное поведение и установлено направление магнитных цепей по отношению к структурным полимерным цепям. Полученные значения углов между полимерной и магнитной цепями хорошо согласуются с данными рентгеноструктурного анализа для предложенной топологии межкластерных обменных взаимодействий.
2. Исследованы соединения нового подсемейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{R}}$ с *tert*-бутилпиразол-замещенными нитроксильными радикалами. Установлено, что межцепочечные обменные взаимодействия в соединениях $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{R}}$ подавлены, а доминирующими межкластерными взаимодействиями являются внутрицепочечные обменные взаимодействия. Изменения в спектрах ЭПР, наблюдаемые при спиновых переходах, удовлетворительно описываются численным моделированием на основе

модифицированных уравнений Блоха. Получены оценки величины межкластерного внутрицепочечного обменного взаимодействия.

3. Соединения подсемейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{R}}$ проявляют эффекты фотопереключения и релаксации аналогично соединениям $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$, и одновременно обладают улучшенными оптическими свойствами для реализации фотопереключения. Время жизни фотоиндуцированного состояния в $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{Me}}$ значительно больше, чем в типичных соединениях $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$, что позволяет реализовать фотопереключение при более высоких температурах, достигающих ~ 65 К.
4. На примере соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$, внедренного в полимерную матрицу поливинилхлорида, впервые показана принципиальная возможность фотопереключения в термически-непереключаемом соединении семейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$, что в перспективе открывает возможность применения подобных соединений при комнатных температурах. Сравнительный анализ термически-непереключаемого соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$ и термически-переключаемого аналога $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ позволил охарактеризовать особенности электронной структуры фотоиндуцированного состояния в $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$.
5. Изучены структурные особенности метастабильных фотоиндуцированных состояний в соединениях $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ методом ИК спектроскопии среднего диапазона. Показано соответствие структур термо- и фотоиндуцированных состояний для $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$. В случае $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ обнаружены различия в структурах термо- и фотоиндуцированных состояний, связанные с различной пространственной ориентацией пропильного заместителя нитроксильного радикала. Данный вывод подтвержден дополнительным исследованием соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$, отличающегося изомерной формой пропильного заместителя.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

SCO (spin-crossover) – спин-кроссоверные соединения

HS – высокоспиновое состояние для спин-кроссоверных соединений

LS – низкоспиновое состояние для спин-кроссоверных соединений

Cu(hfac)₂L^R – семейство полимерно-цепочечных соединений, где hfac – гексафторацетилацетонат, L^R – нитроксильный лиганд с R заместителем

LIEST-эффект (Light-Induced Excited Spin State Trapping) – светоиндуцированный захват возбужденного спинового состояния

WS (weakly-coupled spin state) – слабосвязанное состояние в соединениях Cu(hfac)₂L^R, характеризуется слабым ферромагнитным обменным взаимодействием

SS (strongly-coupled spin state) – сильносвязанное состояние в соединениях Cu(hfac)₂L^R, характеризуется сильным антиферромагнитным обменным взаимодействием

L^R_{tert} – *tert*-бутилпиразоллил-замещенный нитроксильный радикал

MLCT (metal-ligand charge transfer) – полоса поглощения, соответствующая переносу заряда с металла на лиганд

HT фаза – кристаллическая фаза, соответствующая WS спиновому состоянию

LT фаза – кристаллическая фаза, соответствующая SS спиновому состоянию

mHT фаза – кристаллическая фаза, соответствующая фотоиндуцированному WS спиновому состоянию

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Feynman, R.P. / There's plenty of room at the bottom (data storage). A reprint of the talk. / R.P. Feynman // *Journal of Microelectromechanical Systems*. – 1992. – Vol. 1 – P. 60–66.
2. Brock, D. C. Understanding Moore's Law: Four Decades of Innovation / D. C. Brock. – Philadelphia: Chemical Heritage Press, 2006.
3. Moore, G. E. Cramming more components onto integrated circuits / G. E. Moore // *Electronics Magazine*. – 1965. – P. 4.
4. Schaller, R. Technological innovation in the semiconductor industry: a case study of the International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS) / R. Schaller // *Management of Engineering and Technology*. – 2001. – P. 195.
5. Aviram, A. Molecular Rectifier / A. Aviram, M.A. Ratner // *Chemical Physics Letters*. – 1974. – Vol. 29. – P. 277.
6. Day, P. Proceeding of the Royal Institution of Great Britain / P. Day // *Proceeding of the Royal Institution of Great Britain*. – 1998. – Vol. 69.
7. Large on–off ratios and negative differential resistance in a molecular electronic devices / J. Chen, M. A. Reed, A. M. Rawlett, J. M. Tour // *Science*. – 1999. – Vol. 286. – P. 1550.
8. Artificial molecular machines / V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2000. – Vol. 39. – P. 3348
9. Logic gates and computation from assembled nanowire building blocks / Y. Huang, X. Duan, Y. Cui, et. al. // *Science*. – 2001. – Vol. 294. – P. 1313–1317.
10. Balzani, V. The bottom–up approach to molecular level devices and machines / V. Balzani, A. Credi, M. Venturi // *Chem. Eur. J.* – 2002. – Vol. 8. – P.5525–5532
11. Halcrow, M. A. Spin–Crossover Materials: Properties and Applications / M. A. Halcrow. – John Wiley & Sons, 2013.
12. Gütllich, P. Spin Crossover in Transition Metal Compounds / P. Gütllich , H. A. Goodwin // *Topics Curr. Chem.* / P. Gütllich, H. A. Goodwin. – Berlin: Springer–Verlag Verlin Heidelberg, 2004. – P. 233–235.
13. Multifunctionality in spin crossover materials / A. B. Gaspar, V. Ksenofontov, M. Serebyuk, P. Gutlich // *Coord. Chem. Rev.* – 2005. – Vol. 249. – P. 2661–2676.

14. A Complete High-to-Low spin state Transition of Trivalent Cobalt Ion in Octahedral Symmetry in SrCo_{0.5}Ru_{0.5}O₃-delta / J. M. Chen, Y. Y. Chin, M. Valldor, et. al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – Vol. 136. – P. 1514–1519.
15. Rational Design of a Photomagnetic Chain: Bridging Single-Molecule Magnets with a Spin-Crossover Complex / R. Ababei, C. Pichon, O. Roubeau, et. al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – Vol. 135, № 39. – P. 14840–14853.
16. Hard-X-ray-induced excited-spin-state trapping / G. Vanko, F. Renz, G. Molnar, et.al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007. – Vol. 46, № 28. – P. 5306–5309.
17. Reversible Switching of a Cobalt Complex by Thermal, Pressure, and Electrochemical Stimuli: Abrupt, Complete, Hysteretic Spin Crossover / M. G. Cowan, J. Olguin, S. Narayanaswamy, et.al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – Vol. 134, № 6. – P. 2892–2894.
18. Bousseksou, A. Switching of molecular spin states in inorganic complexes by temperature, pressure, magnetic field and light: Towards molecular devices / A. Bousseksou, G. Molnar, G. Matouzenko // *European Journal of Inorganic Chemistry.* – 2004. – Vol. 22. – P. 4353–4369.
19. Real, J. A. Thermal, pressure and light switchable spin-crossover materials // J. A. Real, A. B. Gaspar, M. C. Munoz // *Dalton Transactions.* – 2005. – Vol. 12. – P. 2062–2079.
20. Gütlich, P. Thermal and optical switching of iron (II) complexes / P. Gütlich, A. Hauser, H. Spiering // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1994. – Vol. 33, № 20. – P. 2024–2054.
21. Dynamic triggering of a spin-transition by a pulsed magnetic field / A. Bousseksou, N. Negre, M. Goiran, et.al. // *The European Physical Journal B* – 2000. – Vol. 13, № 3. – P. 451–456.
22. Crystal structure and magnetic properties of two nitronyl nitroxide biradicals and of their copper(II) complexes / A. Caneschi, P. Chiesi, L. David, et. al. // *Inorg. Chem.* – 1993. – Vol. 32. – P. 1445–1453.
23. A new type of thermally induced spin transition associated with an equatorial-axial conversion in a copper –nitroxide cluster / F. Lanfranc de Panthou, E. Belorizky, R. Calemczuk, et. al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1995. – Vol. 117. – P. 11247–11253.
24. Rey, P. Copper(II) Nitroxide Molecular Spin-transition Complexes / P.Rey, V. I. Ovcharenko / *Magnetism: Molecules to Materials II. Molecule-Based Materials* / J. S. Miller, M. Drillon. – Wiley-VCH: Weinheim, 2003. – P. 41–63.

25. Okazawa, A. Ferro- and Antiferromagnetic Coupling Switch Accompanied by Twist Deformation around the Copper(II) and Nitroxide Coordination Bond / A. Okazawa, D. Hashizume, T. Ishida // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – Vol. 132. – №33. – P. 11516–11524.
26. Loops, Chains, Sheets, and Networks from Variable Coordination of Cu(hfac)(2) with a Flexibly Hinged Aminoxyl Radical Ligand / M. Baskett, A. Paduan, N. F. Oliveira, et. al. // *Inorganic Chemistry*. – 2011. – Vol. 50. – №11. – P. 5060–5074.
27. A new-type of thermally-induced spin transition associated with an equatorial–axial conversion in a copper(II)–nitroxide cluster / F. L. Depanthou, E. Belorizky, R. Calemczuk, et. al. // *Journal of the American Chemical Society*. – 1995. – Vol. 117. – №45. – P. 11247–11253.
28. Ovcharenko, V. I. Breathing Crystals from Copper Nitroxyl Complexes / V. I. Ovcharenko, E. G. Bagryanskaya // *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications*/ M. A. Halcrow – John Wiley & Sons, 2013. – P. 239–280.
29. Crystal structures and magnetic properties of Cu(II) complexes with pyrazole-substituted iminonitroxyl radicals: New trinuclear heterospin complexes / V. I. Ovcharenko, S. V. Fokin, G. V. Romanenko, et. al. // *Journal of Structural Chemistry*. – 2002. – Vol. 43. – №5. – P. 828–834.
30. High-field EPR reveals the strongly temperature-dependent exchange interaction in "Breathing" Crystals $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ / S. L. Veber, M. V. Fedin, A. I. Potapov, et. al. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – Vol. 130. – №8. – P. 2444–2445.
31. Intercluster Exchange Pathways in Polymer-Chain Molecular Magnets $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ Unveiled by Electron Paramagnetic Resonance / M. V. Fedin, S. L. Veber, K. Yu. Maryunina, et. al. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – Vol. 132. – №39. – P. 13886–13891.
32. Thermally induced spin transitions in nitroxide-copper(II)-nitroxide spin triads studied by EPR / M. Fedin, S. Veber, I. Gromov, et. al. // *Inorganic Chemistry*. – 2007. – Vol. 46. – №26. – P. 11405–11415.
33. Light-induced excited spin state trapping in an exchange-coupled nitroxide-copper(II)-nitroxide cluster / M. Fedin, V. Ovcharenko, R. Sagdeev, et. al. // *Angewandte Chemie-International Edition*. – 2008. – Vol. 47. – №36. – P. 6897–6899.
34. Pressure Effect On Spin-Crossover-Like Phenomena In Cu(II)-Nitroxide Complex/ K. Maryunina, X. Zhang, S. Nishihara, et. al. // *The 14th International*

Conference on Molecule-Based Magnets: Books of Abstracts, 5–10 July 2014. – Saint Petersburg, Russia. – P. 61.

35. Spirocyclic derivatives of nitronyl nitroxides in the design of heterospin Cu–II complexes manifesting spin transitions / N. A. Artiukhova, K. Yu. Maryunina, S. V. Fokin, et. al. // Russian Chemical Bulletin. – 2013. – Vol. 62. – №10. – P. 2132–2140.

36. Relationship between the Thermally Induced Reorientations of Aromatic Solvate Molecules in Cu(hfac)(2)–Nitroxide Breathing Crystals and the Character of the Magnetic Anomaly / G. V. Romanenko, K. Yu. Maryunina, A. S. Bogomyakov, et al. // Inorganic Chemistry. – 2011. – Vol. 50. – №14. – P. 6597–6609.

37. Spin transitions in non-classical systems / V. I. Ovcharenko, K. Yu. Maryunina, S. V. Fokin, et. al. // Russian Chemical Bulletin. – 2004. – Vol. 53. – №11. – P. 2406–2427.

38. Thermally Induced Magnetic Anomalies in Solvates of the Bis(hexafluoroacetylacetonate)copper(II) Complex with Pyrazolyl-Substituted Nitronyl Nitroxide / V. I. Ovcharenko, G. V. Romanenko, K. Yu. Maryunina, et. al. // Inorganic Chemistry. – 2008. – Vol. 47. – №20. – P. 9537–9552.

39. Complexes of Cu–II with nitroxides and their magnetochemical behavior / K. Yu. Maryunina, G. V. Romanenko, E. M. Zueva, et al. // Russian Chemical Bulletin. – 2013. – Vol. 62. – №11. – P. 2337–2344.

40. Phase transitions in the solvate of the heterospin complex Cu(hfac)(2) with the nitronyl nitroxide radical / Z. V. Dobrokhotova, A. V. Tyurin, M. A. Ryumin, et. al. // Russian Chemical Bulletin. – 2013. – Vol. 62. – №2. – P. 403–407.

41. Cambi, L. Über die magnetische Suszeptibilität der komplexen Verbindungen / L. Cambi, L. Szego // Szego Ber. Dtsch. Chem. Ges. – 1931. – Vol. 64. – №259. – P. 2591–2598.

42. Hauser, A. Ligand field theoretical considerations / A. Hauser // Spin Crossover in Transition Metal Compounds I. – 2004. – Vol. 233. – P. 49–58.

43. Total free energy of a spin-crossover molecular system / H. Spiering, K. Boukheddaden, J. Linares, F. Varret // Physical Review B. – 2004. – Vol. 70. – №18. – P. 184106.

44. Gütlich, P. Thermal and optical switching of iron (II) complexes / P. Gütlich, A. Hauser, H. Spiering // Angewandte Chemie International Edition in English. – 1994. – Vol. 33. – №20. – P. 2024–2054.

45. Hauser, A. 4-Wave-Mixing In The Fe(II) Spin-Crossover System $Zn_1-X_{\text{fex}}(\text{Ptz})_6(\text{Bf}_4)_2$ (Ptz = 1-Propyltetrazole) / A. Hauser // *Chemical Physics Letters*. – 1993. – Vol. 202. – №1–2. – P. 173–178.
46. Photoswitching of the dielectric constant of the spin-crossover complex $\text{Fe}(\text{L})(\text{CN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / S. Bonhommeau, T. Guillon, L. M. L. Daku, et. al. // *Angewandte Chemie-International Edition*. – 2006. – Vol. 45. – №10. – P. 1625–1629.
47. One-dimensional tunable photonic crystals with spin crossover material for the terahertz range / P. Mounaix, N. Lascoux, J. Degert, et. al. // *Applied Physics Letters*. – 2006. – Vol. 89. – №17. – P. 3.
48. Thermal spin transition in $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-trz})(3)\text{Br}_2$ investigated by spectroscopic ellipsometry / E. D. Loutete-Dangui, F. Varret, E. Codjovi, et. al. // *Physical Review B*. – 2007. – Vol. 75. – №18. – P. 7.
49. Observation of a thermal hysteresis loop in the dielectric constant of spin crossover complexes: towards molecular memory devices / A. Bousseksou, G. Molnar, P. Demont, J. Menegotto // *Journal of Materials Chemistry*. – 2003. – Vol. 13. – №9. – P. 2069–2071.
50. Muller, R. N. Spin transition molecular materials: Intelligent contrast agents for magnetic resonance imaging / R. N. Muller, L. Vander Elst, S. Laurent // *Journal of the American Chemical Society*. – 2003. – Vol. 125. – №27. – P. 8405–8407.
51. Molecular spin crossover phenomenon: recent achievements and prospects / A. Bousseksou, G. Molnar, L. Salmon, W. Nicolazzi // *Chemical Society Reviews*. – 2011. – Vol. 40. – №6. – P. 3313–3335.
52. Dynamic triggering of a spin-transition by a pulsed magnetic field / A. Bousseksou, N. Negre, M. Goiran, et. al. // *The European Physical Journal B – Condensed Matter and Complex Systems*. – 2000. – Vol. 13. – №3. – P. 451–456.
53. The Spin Crossover Phenomenon Under High Magnetic Field / A. Bousseksou, F. Varret, M. Goiran, et. al. // *Spin Crossover in Transition Metal Compounds III*: Springer Berlin Heidelberg, 2004. – 3: Vol. 235. – 978-3-540-40395-1 – P. 65–84.
54. Tunable bistability in a three-dimensional spin-crossover sensory- and memory-functional material / A. Galet, A. Gaspar, M. Munoz, et. al. // *Advanced Materials*. – 2005. – Vol. 17. – №24. – P. 2949.
55. Linares, J. Pressure and Temperature Spin Crossover Sensors with Optical Detection / J. Linares, E. Codjovi, Y. Garcia // *Sensors*. – 2012. – Vol. 12. – №4. – P. 4479–4492.

56. Real, J. A. Thermal, pressure and light switchable spin–crossover materials / J. A. Real, A. B. Gaspar, M. C. Munoz // Dalton Transactions. – 2005. – №12. – P. 2062–2079.
57. Electrostatic spin crossover effect in polar magnetic molecules / N. Baadji, M. Piacenza, T. Tugsuz, et. al. // Nat Mater. – 2009. – Vol. 8. – №10. – P. 813–817.
58. Electric–Field–Induced Charge–Transfer Phase Transition: A Promising Approach Toward Electrically Switchable Devices / G. Molnár, S. Bonhommeau, S. Cobo, et. al. // Journal of the American Chemical Society. – 2009. – Vol. 131. – №41. – P. 15049–15054.
59. The Effect Of A Magnetic–Field On The High–Spin Reversible Low–Spin Transition In Fe(Phen)2(Ncs)2 / Y. Qi, E. W. Muller, H. Spiering, P. Gutlich // Chemical Physics Letters. – 1983. – Vol. 101. – №4–5. – P. 503–505.
60. Bidirectional Chemo–Switching of Spin State in a Microporous Framework / M. Ohba, K. Yoneda, G. Agusti, et. al. // Angew. Chem., Int. Ed. – 2009. – Vol. 48. – P. 4767.
61. Dynamic Interplay between Spin–Crossover and Host–Guest Function in a Nanoporous Metal–Organic Framework Material / P. D. Southon, L. Liu, E. A. Fellows, et. al. // J. Am. Chem. Soc. – 2009. – Vol. 131. – P. 10998.
62. [Fe(sal2–trien)][Ni(dmit)2]: towards switchable spin crossover molecular conductors / S. Dorbes, L. Valade, J. A. Real, C. Faulmann // Chem. Commun. – 2005. – Vol. 69. – P. 70.
63. Light induced excited pair spin state in an Iron(II) binuclear spin–crossover compound / J.–F. Letard, J. A. Real, N. Moliner, et. al. // J. Am. Chem. Soc. – 1999. – Vol. 121. – P. 10630 – 10631.
64. Ligand–Driven Light–Induced Spin Change Activity and Bidirectional Photomagnetism of Styrylpyridine Iron(II) Complexes in Polymeric Media / M.–L. Boillot, S. Pillet, T. Antoine, et. al. // Inorg. Chem. – 2009. – Vol. 48. – P. – 4729.
65. Matsuda, M. Thin film of a spin crossover complex [Fe(dpp)2](BF4)2 / M. Matsuda, H. Tajima // Chem. Lett. – 2007. – Vol. 36. – P. 700–701.
66. Bethe, H. Theorie der Beugung von Elektronen an Kristallen / H. Bethe // Annalen der Physik. – 1928. – Vol. 392. – №17. – P. 55–129.
67. Anomalous Behaviour at the $6A^1-2T^2$ Crossover in Iron (III) Complexes / A. H. Ewald, R. L. Martin, I. G. Ross, A. H. White // Proceedings of the Royal Society A. – 1964. – Vol. 280. – P. 235–257.

68. Hauser, A. Light-Induced Spin Crossover and the High-Spin→Low-Spin Relaxation / A. Hauser // Spin Crossover in Transition Metal Compounds II. – Springer Berlin Heidelberg, 2004. – Vol. 234. – P. 155–198.
69. Sugano, S. Multiplets of transition metal ions / S. Sugano, Y. Tanabe, H. Kamimura. – New York: Academic Press, Pure and Applied Physics, 1970.
70. Shriver, D.T. Inorganic Chemistry, 3rd edn. / D. T. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford. – New York: Oxford University Press, 1990.
71. Jorgensen, C. K. Absorption spectra and chemical bonding in complexes / C. K. Jorgensen. – Oxford: Pergamon, UK, 1962.
72. Schlfer, H. L. Einführung in die ligandenfeldtheorie / H. L. Schlfer, G. Gliemann. – Frankfurt: Akademische Verlagsgesellschaft, 1980.
73. Supplement. Tables of bond lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 2. Organometallic compounds and co-ordination complexes of the d- and f-block metals / A.G. Orpen, L. Brammer, H. A. Frank, et. al. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1989. – Vol. 12. – P. 1–83.
74. The crystal structure of Tutton's salts. VI. Vanadium(II), iron(II) and cobalt(II) ammonium sulfate hexahydrates / H. Montgomery, R. V. Chastain, J. J. Natt, et. al. // Acta Cryst. – 1967. – Vol. 22. – P. 775–780.
75. Goodwin, H. Spin Crossover in Cobalt(II) Systems / H. Goodwin. // Spin Crossover in Transition Metal Compounds II / P. Gülich, H. A. Goodwin. – Springer Berlin Heidelberg, 2004. – P. 23–47.
76. Kusz, J. Structural Investigations of Tetrazole Complexes of Iron(II) / J. Kusz, P. Gülich, H. Spiering. // Spin Crossover in Transition Metal Compounds II / P. Gülich, H. A. Goodwin. – Springer Berlin Heidelberg, 2004. – P. 129–153.
77. Van Koningsbruggen, P. Iron(III) Spin Crossover Compounds / P. van Koningsbruggen, Y. Maeda, H. Oshio/ ред. P. Gülich, H. A. Goodwin. // Spin Crossover in Transition Metal Compounds I / P. Gülich, H. A. Goodwin. – Springer Berlin Heidelberg, 2004. – P. 259–324.
78. Garcia, Y. Thermal Spin Crossover in Mn(II), Mn(III), Cr(II) and Co(III) Coordination Compounds / Y. Garcia, P. Gülich. // Spin Crossover in Transition Metal Compounds II / P. Gülich, H. A. Goodwin. – Springer Berlin Heidelberg, 2004. – P. 49–62.
79. Reinen, D. High- und Low-Spin-Verhalten des Ni³⁺-Ions in oktaedrischer Koordination / D. Reinen, C. Friebel, V. Propach // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1974. –

Vol. 408. – P. 187–204

80. Ksenofontov, V. Pressure Effect Studies on Spin Crossover and Valence Tautomeric Systems / V. Ksenofontov, A. Gaspar, P. Gülich. // Spin Crossover in Transition Metal Compounds III / P. Gülich, H. A. Goodwin. – Springer Berlin Heidelberg, 2004. – P. 23–64.

81. Greenwood, N. N. Mössbauer spectroscopy / N. N. Greenwood, T. C. Gibb. – London: Chapman Hall Ltd, 1971. – P. 688.

82. Gülich, P. Mössbauer spectroscopy and transition metal chemistry. Fundamentals and Applications / P. Gülich, R. Link, A. X. Trautwein. – Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1978. P. 569.

83. Adler, P. Investigation Of The 1A1–Reversible–5T2 Intersystem Crossing Dynamics Of An Iron(II) Spin–Crossover Complex In The Solid–State By Mossbauer–Spectroscopy / P. Adler, H. Spiering, P. Gutlich // Inorganic Chemistry. – 1987. – Vol. 26. – №23. – P. 3840–3845.

84. Blume, M. Stochastic Theory of Line Shape: Generalization of the Kubo–Anderson Model / M. Blume // Physical Review. – 1968. – Vol. 174. – №2. – P. 351–358.

85. Blume, M. Mossbauer Spectra in a Fluctuating Environment / M. Blume, J. A. Tjon // Physical Review. – 1968. – Vol. 165. – №2. – P. 446–456.

86. Palacio, F. Magnetic phenomena in molecular materials / F. Palacio // Molecular Magnetism: From Molecular Assemblies to the Devices / E. Coronado, P. Delhaes, D. Gatteschi, J. S. Miller. – Kluwer: NATO ASI E 321, 1996. – P. 5–63.

87. Hauser, A. Intersystem Crossing In The Fe(Ptz)₆ (Bf₄)₂ Spin Crossover System (Ptz = 1–Propyltetrazole) / A. Hauser // Journal of Chemical Physics. – 1991. – Vol. 94. – №4. – P. 2741–2748.

88. Light–Induced Excited–Spin–State Trapping In Iron(II) Spin–Crossover Systems – Optical Spectroscopic And Magnetic–Susceptibility Study / S. Decurtins, P. Gutlich, K. M. Hasselbach, et. al. // Inorganic Chemistry. – 1985. – Vol. 24. – №14. – P. 2174–2178.

89. Hauser A. Light–Induced Excited Spin State Trapping (LIESST) In Fe(2–Mephen)₃ 2+ Embedded In Polymer Matrices / A. Hauser, J. Adler, P. Gutlich // Chemical Physics Letters. – 1988. – Vol. 152. – №6. – P. 468–472.

90. On the Competition Between Relaxation and Photoexcitations in Spin Crossover Solids under Continuous Irradiation / F. Varret, K. Boukheddaden, E. Codjovi, et. al.

// Spin Crossover in Transition Metal Compounds II / P. Gülich, H. A. Goodwin. – Springer Berlin Heidelberg, 2004. – P. 199–229.

91. Femtosecond Spin–State Photoswitching of Molecular Nanocrystals Evidenced by Optical Spectroscopy / R. Bertoni, M. Lorenc, A. Tissot, et. al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2012. – Vol. 51. – P.7485–7489.

92. The Role of Ligand–Field States in the Ultrafast Photophysical Cycle of the Prototypical Iron(II) Spin–Crossover Compound [Fe(ptz)₆](BF₄)₂ / A. Marino, P. Chakraborty, M. Servol, et. al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2014. – Vol. 53. – P. 3863–3867.

93. Femtosecond Soft X–ray Spectroscopy of Solvated Transition–Metal Complexes: Deciphering the Interplay of Electronic and Structural Dynamics / N. Huse, H. Cho, K. Hong, et. al. // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2011. – Vol 2. – P. 880–884.

94. Light–induced spihn crossover in Fe(II)–based complexes: the full photocycle unraveled by ultrafast optical and X–ray spectroscopies / A. Cannizzo, C. J. Milne, C. Consani, et. al. // *Coord. Chem. Rev.* – 2010. – Vol. 254. – P. 2677– 2686.

95. Takemoto, J.H. Effect of magnetic crossover on the low–frequency IR spectrum of [Fe(1,10–Phenanthroline)₂(NCS)₂] / J.H. Takemoto, B. Hutchinson // *Inorg. Nucl. Chem. Letters.* – 1972. – Vol. 8. – P. 769 – 772.

96. Takemoto, J.H. Low–Frequency Infrared Spectra of Complexes Which Exhibit Magnetic Crossover. I. Iron(II) Complexes of 1,10–Phenanthroline and 2,2'–Bipyridine / J.H. Takemoto, B. Hutchinson // *Inorg. Chem.* – 1973. – Vol. 12. – P. 705 – 708.

97. High–spin ↔ low–spin transition in hexacoordinate complexes of iron(II) with monodentate 1–alkyltetrazole ligands: a variable–temperature Moessbauer, magnetic susceptibility, and far–infrared study / E. W. Muller, J. Ensling, H. Spiering, P. Gutlich // *Inorg. Chem.* – 1983. – Vol. 22. – P. 2074–2078.

98. Herber, R. VTFTIR and light–induced excited spin state trapping in bis(2,2'–bipyridine)bis(thiocyanato)iron and related spin–crossover compounds / R. Herber // *Inorg. Chem.* – 1987. – Vol. 26. – P. 173–178.

99. Figg, D. C. Spin crossover and light–induced excited–spin–state trapping in bis(thiocyanato)bis(2,2'–bi–2–thiazoline)iron(II) and bis(selenocyanato)bis(2,2'–bi–2–thiazoline)iron(II) / D. C. Figg, R. H. Herber // *Inorg. Chem.* – 1990. – Vol. 29. – P. 2170–2173.

100. Brehm, G. Estimation of the Vibrational Contribution to the Entropy Change Associated with the Low– to High–Spin Transition in Fe(phen)₂(NCS)₂ Complexes:

Results Obtained by IR and Raman Spectroscopy and DFT Calculations / G. Brehm, M. Reiher, S. Schneider // *J. Phys. Chem. A.* – 2002. – Vol. 106 (50). – P. 12024–12034.

101. Infrared detection of the hysteresis in the thermally induced spin–crossover in bis(4,4'–bis–1,2,4–triazole)bis(thiocyanato–N)iron(II) monohydrate / C.L. Zilverentant, G.A. Van Albada, A. Bousseksou, et. al. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2000. – Vol. 303. – P. 287–290.

102. Weinberger, P. Variable temperature far and mid FT–IR as a valuable tool to determine the spin transition temperature of iron(II) spin–crossover coordination compounds / P. Weinberger, M. Grunert // *Vib. Spectrosc.* – 2004. – Vol. 34. – P. 175–186.

103. Catena – [μ – Tris(1,2–bis(tetrazol–1–yl)ethane – N₄,N₄') iron(II)] bis(tetrafluoroborate): synthesis, structure, spectroscopic and magnetic characterization of a chain–type coordination polymer spin–crossover compound / J. Schweifer, P. Weinberger, K. Mereiter, et. al. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2002. – Vol. 339. – P. 297–306.

104. König, E. Nature and dynamics of the spin–state interconversion in metal complexes / E. König // *Struct. Bond.* – 1991. – Vol. 76. – P. 51–152.

105. König, E. The nature of spin–state transitions in solid complexes of iron(II) and the interpretation of some associated phenomena / E. König, G. Ritter, S. K. Kulshreshtha // *Chem. Rev.* – 1985. – Vol. 85. – P. 219–234.

106. Structural Aspects of Spin Crossover. Example of the [Fe^{II}Ln(NCS)₂] Complexes/ Philippe Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, et. al // *Spin Crossover in Transition Metal Compounds III* / P. Gülich, H. A. Goodwin. – Springer Berlin Heidelberg, 2004. – P. 99–125.

107. Kusz, J. Structural Investigations of Tetrazole Complexes of Iron(II) / J. Kusz, P. Gutlich, H. Spiering // *Spin Crossover in Transition Metal Compounds III* / P. Gülich, H. A. Goodwin. – Springer Berlin Heidelberg, 2004. – P. 130–152.

108. Picosecond Time–Resolved X–Ray Emission Spectroscopy: Ultrafast Spin–State Determination in an Iron Complex / G. Vanko, P. Glatzel, V. T. Pham, et. al. // *Angewandte Chemie–International Edition.* – 2010. – Vol. 49. – №34. – P. 5910–5912.

109. Light–induced spin crossover in Fe(II)–based complexes: The full photocycle unraveled by ultrafast optical and X–ray spectroscopies / A. Cannizzo, C. J. Milne, C. Consani, et. al. // *Coordination Chemistry Reviews.* – 2010. – Vol. 254. – №21–22. –

P. 2677–2686.

110. Evans, D. F. The determination of the paramagnetic susceptibility of substances in solution by nuclear magnetic resonance / D. F. Evans // *J. Chem. Soc.* – 1959. – P. 2003–2005.

111. Evans, D. F. Variable–temperature magnetic–susceptibility measurements of spin equilibria for iron(III) dithiocarbamates in solution / D. F. Evans, T. A. James // *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* – 1979. – P. 723–726.

112. Jesson, J. P. Spin equilibria in octahedral iron(II) poly((1–pyrazolyl)–borates / J. P. Jesson, S. Trofimenko, D. R. Eaton // *J. Am. Chem. Soc.* – 1967.– Vol. 89 (13). P. 3158–3164.

113. EPR and NMR study of the spin–crossover transition in bis(4,4′–bi–1,2,4–triazole)bis(thiocyanato)iron hydrate and bis(4,4′–bi–1,2,4–triazole)bis(selenocyanato)iron hydrate. X–ray structure determination of Fe(4,4′–bi–1,2,4–triazole)₂(SeCN)₂·nH₂O / A. Ozarowski, Yu. Shunzhong, B. R. McGarvey, et. al. // *Inorg. Chem.* – 1991. – Vol. 30 (16). – P. 3167–3174.

114. Bokor, M. Solid–State NMR of 1–Propyltetrazole Complexes of Iron(II) and Zinc(II). 1H Spin–Lattice Relaxation Time / M. Bokor, T. Marek, K. Tompa // *J. Mag. Res. Ser. A.* – 1996. – Vol. 122. – P. 157–164.

115. Temperature dependence of solid state 1H NMR line shapes and M2 in polycrystalline BF₄[–] salts of 1–propyltetrazole complexes of iron(II) and zinc(II) / T. Marek, M. Bokor, Gy. Lasanda, et. al. // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2000. – Vol. 61 (4). – P. 621–631.

116. Bokor, M. Dynamics of BF₄[–] anion reorientation in the spin–crossover compound [Fe(14–n–propyl–1H–tetrazole)₆](BF₄)₂ and in its ZnII analogue / M. Bokor, T. Marek, K. Tompa // *Eur. Phys. J. D.* – 1999. – Vol. 7. – P. 567–571.

117. Timken, M. D. Dynamics of spin–state interconversion and cooperativity for ferric spin–crossover complexes in the solid state. 4. Pyruvic acid thiosemicarbazone complex / M. D. Timken, S. R. Wilson, D. N. Hendrickson // *Inorg. Chem.* – 1985. – Vol. 24. – P. 3450–3457.

118. Kennedy, J. D. Structure and bonding in recently isolated metallaboranes / J. D. Kennedy // *Inorg. Chem.* – 1986. Vol. 25. – P. 111–112.

119. Schmidt, J. G. Complexes of cobalt(II). IV. Electron paramagnetic resonance spectra of some magnetically anomalous complexes of cobalt(II) / J. G. Schmidt, W. S. Brey Jr., R. C. Stoufer // *Inorg. Chem.* – 1967. – Vol. 6 (2). – P. 268–271

120. Novikov, V. Spin–Crossover Anticooperativity Induced by Weak Intermolecular Interactions / V. Novikov, I. Ananyev, A. Pavlov, et al. // *J. PHYS. CHEM. LETT.* – 2014. – Vol. 5. – P. 496–500.
121. Voloshin, Y. Tris–Dioximate Cobalt(I,II,III) Clathrochelates: Stabilization of Different Oxidation and Spin States of an Encapsulated Metal Ion by Ribbed Functionalization / Y. Voloshin, O. Varzatskii, V. Novikov, et. al. // *EUROPEAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY.* – 2010. – Vol. 34. – P. 5401–5415.
122. Electron spin resonance and Moessbauer study of the high–spin–low–spin transition in [Fe(phen)2(NCS)2] and [Fe(pic)3]Cl2.EtOH / P. S. Rao, A. Reuveni, B. R. McGarvey, et. al. // *Inorg. Chem.* – 1981. – Vol. 20 (1). – P. 204–207.
123. Vreugdenhil, W. A copper(II) dope as a detector for the high–spin .tautm. low–spin transition in the two–dimensional compound [trans–bis(thiocyanato)bis(4,4'–bi–1,2,4–triazole)iron] hydrate / W. Vreugdenhil, J. G. Haasnoot, O. Kahn, et. al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1987. – Vol. 109. – P. 5272–5273.
124. Lawthers, I. Spin–State Relaxation Dynamics In Iron(III) Complexes – Photochemical Perturbation Of The 2T Reversible 6A Spin Equilibrium By Pulsed–Laser Irradiation In The Ligand–To–Metal Charge–Transfer Absorption–Band / I. Lawthers, J. J. McGarvey // *Journal of the American Chemical Society.* – 1984. – Vol. 106. – №15. – P. 4280–4282.
125. McGarvey, J. J. Photochemically–Induced Perturbation Of The 1A –Reversible– 5T Equilibrium In Fe–Ii Complexes By Pulsed Laser Irradiation In The Metal–To–Ligand Charge–Transfer Absorption–Band / J. J. McGarvey, I. Lawthers // *Journal of the Chemical Society–Chemical Communications.* – 1982. – №16. – P. 906–907.
126. Light–Induced Excited Spin State Trapping In A Transition–Metal Complex – The Hexa–1–Propyltetrazole–Iron (III) Tetrafluoroborate Spin–Crossover System / S. Decurtins, P. Gutlich, C. P. Kohler, et. al. // *Chemical Physics Letters.* – 1984. – Vol. 105. – №1. – P. 1–4.
127. Hauser, A. Reversibility Of Light–Induced Excited Spin State Trapping in the Fe(Ptz)6(BF4)2 and the Zn1–xFex(Ptz)6(BF4)2 Spin–Crossover Systems / A. Hauser // *Chemical Physics Letters.* – 1986. – Vol. 124. – №6. – P. 543–548.
128. Hauser, A. Intersystem Crossing In Fe(II) Coordination–Compounds / A. Hauser // *Coordination Chemistry Reviews.* – 1991. – Vol. 111. – P. 275–290.
129. Hauser, A. Intersystem Crossing Dynamics In Fe(II) Coordination–Compounds / A. Hauser, A. Vef, P. Adler // *Journal of Chemical Physics.* – 1991. – Vol. 95. – №12. – P. 8710–8717.

130. Subpicosecond Delta-S=2 Intersystem Crossing In Low-Spin Ferrous Complexes / J. K. McCusker, K. N. Walda, R. C. Dunn, et. al. // *Journal of the American Chemical Society*. – 1992. – Vol. 114. – №17. – P. 6919–6920.
131. LIESST effect studies of Iron(II) spin-crossover complexes with phosphine ligands: Relaxation kinetics and effects of solvent molecules / C. C. Wu, J. Jung, P. K. Ganzel, et. al. // *Inorganic Chemistry*. – 1997. – Vol. 36. – №23. – P. 5339–5347.
132. Field Iron(II) Complex Converted by Light into a Long-Lived High-Spin State / F. Renz, H. Oshio, V. Ksenofontov, et. al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2000. – Vol. 39. – P. 3699–3700.
133. A photomagnetic effect for controlling spin states of Iron(II) complexes in molecular materials / M. L. Boillot, A. Sour, P. Delhaès, et. al. // *Coord. Chem. Rev.* – 1999. – Vol. 190. – P. 47–59.
134. First Evidence of a Photoinduced Spin Change in an Fe(III) Complex Using Visible Light at Room Temperature / A. Sour, M. L. Boillot, E. Riviere, et. al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 1999. – Vol. 12. – P. 2117–2119
135. Nonclassical Spin Transition / V. I. Ovcharenko, S. V. Fokin, G. V. Romanenko, et.al. // *J. Struct. Chem.* – 2002. – Vol. 43. – P. 153–167.
136. 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. – №0. – P. 341–356.
137. Electron spin exchange processes in strongly coupled spin triads / M. V. Fedin, S. L. Veber, I. A. Gromov, et. al. // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2007. – Vol. 111. – №20. – P. 4449–4455.
138. Self-Decelerating Relaxation of the Light-Induced Spin States in Molecular Magnets Cu(hfac)(2)L-R Studied by Electron Paramagnetic Resonance / M. V. Fedin, K. Yu. Maryunina, R.Z. Sagdeev, et. al. // *Inorganic Chemistry*. – 2012. – Vol. 51. – №1. – P. 709–717.
139. 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, et. al. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2012. – Vol. 134. – №39. – P. 16319–16326.
140. Influence of Intense THz Radiation on Spin State of Photoswitchable Compound Cu(hfac)(2)L-Pr / S. L. Veber, M. V. Fedin, K. Yu. Maryunina, et. al. // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2013. – Vol. 117. – №7. – P. 1483–1491.

141. FTIR Study of Thermally Induced Magnetostructural Transitions in Breathing Crystals / S. L. Veber, M. V. Fedin, E. G. Bagryanskaya, et. al. // *Inorganic chemistry*. – 2015. – Vol. 54. – №7. – P. 3446–3455.
142. Interplay between lattice, orbital, and magnetic degrees of freedom in the chain–polymer Cu(II) breathing crystals / S. V. Streltsov, M. V. Petrova, V. A. Morozov, et. al. // *Physical Review B*. – 2013. – Vol. 87. – №2. – P. 024425.
143. Theoretical Description of the Structure and Magnetic Properties of Nitroxide–Cu(II)–Nitroxide Spin Triads by Means of Multiconfigurational Ab Initio Calculations / S. Vancoillie, L. Rullsek, F. Neese, K. Pierloot // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2009. – Vol. 113. – №21. – P. 6149–6157.
144. Morozov, V. Spin crossover in an elastic chain of exchange clusters beyond mean field approximation / V. Morozov, N. Lukzen, V. Ovcharenko // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2010. – Vol. 12. – №41. – P. 13667–13673.
145. Morozov, V. A. Cooperative spin–crossover–like transitions in the inhomogeneous chain of exchange clusters / V. A. Morozov // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2013. – Vol. 15. – №24. – P. 9931–9939.
146. Morozov, V. A. Theory of Spin–Peierls Transitions in Chains of Exchange Clusters / V. A. Morozov, N. N. Lukzen, V. I. Ovcharenko // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2008. – Vol. 112. – №7. – P. 1890–1893.
147. Morozov, V. A. Development of the spin crossover model for compressible and nonuniform chains of exchange clusters / V. A. Morozov // *Russian Chemical Bulletin*. – 2012. – Vol. 61. – №10. – P. 1837–1844.
148. Zueva, E. M. Microscopic mechanisms of magnetic transitions in chain polymeric copper(II) complexes with nitronyl nitroxide radicals / E. M. Zueva, E. R. Ryabykh, A. M. Kuznetsov // *Russian Chemical Bulletin*. – 2009. – Vol. 58. – №8. – P. 1654–1662.
149. Electron Paramagnetic Resonance of Three–Spin Nitroxide–Copper(II)–Nitroxide Clusters Coupled by a Strong Exchange Interaction / M. Fedin, S. Veber, I. Gromov, et. al. // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2006. – Vol. 110. – №7. – P. 2315–2317.
150. Diamagnetic dilution due to the phase spin transition – An opportunity for the EPR study of intercluster exchange in “breathing” crystals of copper(II) hexafluoroacetylacetonate with pyrazole–substituted nitronyl nitroxide / S.L. Veber, M.V. Fedin, K.Y. Maryunina, et. al. // *Inorganica Chimica Acta*. – 2008. – Vol. 361. – №14–15. – P. 4148–4152.

151. Dynamic mixing processes in spin triads of "breathing crystals" $\text{Cu}(\text{hfac})(2)\text{L-R}$: a multifrequency EPR study at 34, 122 and 244 GHz / M.V. Fedin, S.L. Veber, G.V. Romanenko, et. al. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2009. – Vol. 11. – №31. – P. 6654–6663
152. EPR spectroscopy of thermally induced and light-induced spin transitions in heterospin exchange clusters of compounds $\text{Cu}(\text{hfac})(2)\text{L-R}$ / M.V. Fedin, S.L. Veber, R.Z. Sagdeev, et. al. // *Russian Chemical Bulletin*. – 2010. – Vol. 59. – №6. – P. 1065–1079.
153. Temperature-Dependent Exchange Interaction in Molecular Magnets $\text{Cu}(\text{hfac})(2)\text{L-R}$ Studied by EPR: Methodology and Interpretations / S.L. Veber, M.V. Fedin, K.Y. Maryunina, et. al. // *Inorganic Chemistry*. – 2011. – Vol. 50. – №20. – P. 10204–10212.
154. Musin, R. N. Delocalization mechanism of ferromagnetic exchange interactions in complexes of copper(II) with nitroxyl radicals / R. N. Musin, P. V. Schastnev, S. A. Malinovskaya // *Inorganic Chemistry*. – 1992. – Vol. 31. – №20. – P. 4118–4121.
155. Banci, L. EPR spectra of trinuclear complexes. Octachlorodiadeniniumtricopper(II) tetrahydrate / L. Banci, A. Bencini, D. Gatteschi // *Inorganic Chemistry*. – 1983. – Vol. 22. – №19. – P. 2681–2683.
156. Ultrafast Photoswitching in a Copper-Nitroxide-Based Molecular Magnet / W. Kaszub, A. Marino, M. Lorenc, et. al. // *Angewandte Chemie-International Edition*. – 2014. – Vol. 53. – №40. – P. 10636–10640.
157. Ovcharenko, V. I.; Romanenko, G. V.; Maryunina, K. Yu.; Bogomyakov, A. S.; Gorelik, E. V. *Inorg. Chem.* – 2008. – 47 – 9537–9552.
158. Crucial Role of Paramagnetic Ligands for Magnetostructural Anomalies in "Breathing Crystals" / E. V. Tretyakov, S. E. Tolstikov, A. O. Suvorova, et. al. // *Inorganic Chemistry*. – 2012. – Vol. 51. – №17. – P. 9385–9394.
159. Stoll, S. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR / S. Stoll, A. Schweiger // *Journal of Magnetic Resonance*. – 2006. – Vol. 178. – №1. – P. 42–55.
160. Design of single chain magnets through cyanide-bearing six-coordinate complexes / R. Lescouezec, L. M. Toma, J. Vaissermann, et. al. // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2005. – Vol. 249. – №23. – P. 2691–2729.
161. The Canted Antiferromagnetic Approach to Single-Chain Magnets / K. Bernot, J. Luzon, R. Sessoli, et. al. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – Vol. 130. – №5. – P. 1619–1627.

162. Cobalt(II)–Nitronyl Nitroxide Chains as Molecular Magnetic Nanowires / A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Lalioti, et. al. // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2001. – Vol. 40. – №9. – P. 1760–1763.
163. Evidence for Single–Chain Magnet Behavior in a MnIII–NiII Chain Designed with High Spin Magnetic Units: A Route to High Temperature Metastable Magnets / R. Clérac, H. Miyasaka, M. Yamashita, C. Coulon // *Journal of the American Chemical Society*. – 2002. – Vol. 124. – №43. – P. 12837–12844.
164. Carlin, R. L. *Magnetochemistry* / R. L. Carlin. – Berlin: Springer–Verlag, 1986.
165. Kahn, O. *Molecular Magnetism* / O. Kahn. – Weinheim: Wiley–VCH, 1993.
166. Determination of the relevant magnetic interactions in low–dimensional molecular materials: the fundamental role of single crystal high frequency EPR / R. A. Allao, A. K. Jordao, J. Resende, et. al. // *Dalton Transactions*. – 2011. – Vol. 40. – №41. – P. 10843–10850.
167. Bencini, A. *Electron Paramagnetic Resonance of Exchange Coupled Systems* / A. Bencini, D. Gatteschi. – Berlin: Springer–Verlag Verlin Heidelberg, 1990.
168. On the mechanism of the magnetostructural transitions in copper-nitroxide-based switchable molecular magnets: insights from ab initio quantum chemistry calculations / J. Jung, B. Guennic, M. V. Fedin, V. I. Ovcharenko, C. J. Calzado // *Inorg. Chem.* – 2015.
169. Molin, Yu. *Spin Exchange* / Yu. Molin, K. Salikhov, K. Zamaraev. – Berlin: Springer, 1980.
170. Carrington, A. *Introduction to Magnetic Resonance with Applications and Chemical Physics* / A. Carrington, A. McLachlan. – New York: Harper & Row Publishers, 1969.
171. Halcrow, M. A. *Spin–Crossover Materials: Properties and Applications* / Halcrow, M. A. – John Wiley & Sons, 2013.
172. Molecular spin crossover phenomenon: recent achievements and prospects / A. Bousseksou, G. Molnar, L. Salmon, W. Nicolazzi // *Chemical Society Reviews*. – 2011. – Vol. 40. – №6. – P. 3313–3335.
173. Towards the Ultimate Size Limit of the Memory Effect in Spin–Crossover Solids / J. Larionova, L. Salmon, Y. Guari, et. al. // *Angewandte Chemie–International Edition*. – 2008. – Vol. 47. – №43. – P. 8236–8240.;
174. Gülich, P. *Spin Crossover in Transition Metal Compounds* / P. Gülich, H. A. Goodwin // *Topics Curr. Chem.* / P. Gülich, H. A. Goodwin. – Berlin: Springer–

Verlag Verlin Heidelberg, 2004.

175. Spin Conversion Processes In Solutions / E. Buhks, G. Navon, M. Bixon, J. Jortner // Journal of the American Chemical Society. – 1980. – Vol. 102. – №9. – P. 2918–2923.

176. Photomagnetic properties of an iron(II) low–spin complex with an unusually long–lived metastable LIESST state / J. S. Costa, C. Balde, C. Carbonera, et. al. // Inorganic Chemistry. – 2007. – Vol. 46. – №10. – P. 4114–4119.

177. Spin conversion processes in solutions / E. Buhks, G. Navon, M. Bixon, J. Jortner // J. Am. Chem. Soc. – 1980. – Vol. 102. – P. 2918–2923.

ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных журналах:

[A1] EPR of Spin Transitions in Complexes of $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ with tert-Butylpyrazolyl nitroxides [Text] / M. V. Fedin, **I. Yu. Drozdyuk**, E. V. Tretyakov, S. E. Tolstikov, V. I. Ovcharenko, E. G. Bagryanskaya // Appl. Magn. Reson. – 2011. – Vol. 41, Iss. 2-4. – P. 383-392

[A2] Topology of exchange interactions in copper-nitroxide based molecular magnets studied by EPR [Text] / **I. Yu. Drozdyuk**, K. Yu. Maryunina, R. Z. Sagdeev, V. I. Ovcharenko, E. G. Bagryanskaya, M. V. Fedin // Mol. Phys. – 2013. – Vol. 111, Iss. 18-19. – P. 2903-2907

[A3] Light-induced magneto-structural anomalies in polymer-chain complex of $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ with tert-butylpyrazolyl nitroxides [Text] / **I. Yu. Drozdyuk**, S. E. Tolstikov, E. V. Tretyakov, S. L. Veber, V. I. Ovcharenko, R. Z. Sagdeev, E. G. Bagryanskaya, M. V. Fedin // J. Phys. Chem. A. – 2013. – Vol. 117, Iss. 30. – P. 6483-6488

[A4] Photoswitching of a Thermally Unswitchable Molecular Magnet $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$ Evidenced by Steady-State and Time-Resolved Electron Paramagnetic Resonance [Text] / **I. Yu. Barskaya**, E. V. Tretyakov, R. Z. Sagdeev, V. I. Ovcharenko, E. G. Bagryanskaya, K. Yu. Maryunina, T. Takui, K. Sato, M. V. Fedin // J. Am. Chem. Soc. – 2014. – Vol. 136, Iss. 28. – P. 10132-10138

Тезисы докладов и труды научных конференций:

[A5] ЭПР спиновых переходов в комплексах $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с трет-бутилпиразолилнитроксилами [Текст] / **И. Ю. Дроздюк**, М. В. Федин, Е. В. Третьяков, С. Е. Толстикова, В. И. Овчаренко, Е. Г. Багрянская // Спектроскопия и томография электронного парамагнитного резонанса в химии и биологии:

Тез. докл., всерос. конф. с междунар. уч., Москва, Россия, 6-11 окт. 2011. – Москва: Изд-во АЛЬТ-Консул, 2011. – С. 51.

[A6] Intercluster exchange interactions and spin state switching in copper-nitroxide based molecular magnets $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ studied by EPR [Text] / **I. Drozdyuk**, M. Fedin, E. Tretyakov, S. Tolstikov, V. Ovcharenko, E. Bagryanskaya // The Annual International Meeting of the Royal Society of Chemistry Electron Spin Resonance Conference: Abstracts of Inter. Conf., Manchester, UK, 25-29 March 2012. – Manchester: The University of Manchester Press, 2012. – P. 21.

[A7] Investigation of intercluster exchange interactions and light-induced spin state switching in molecular magnets $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ using EPR [Text] / **I. Yu. Drozdyuk**, M. V. Fedin, S. E. Tolstikov, E. V. Tretyakov, V. I. Ovcharenko, R. Z. Sagdeev, E. G. Bagryanskaya // VIII International Voevodsky Conference: Abstracts of Inter. Conf., Novosibirsk, Russia, 15-19 July 2012. – Novosibirsk: SB RAS Press, 2012. – P. 128.

[A8] Light-induced magneto-structural anomalies in polymer-chain complex of $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ with tert-butylpyrazolyl-nitroxides [Text] / **I. Yu. Drozdyuk**, S. E. Tolstikov, E. V. Tretyakov, S. L. Veber, V. I. Ovcharenko, R. Z. Sagdeev, E. G. Bagryanskaya, M. V. Fedin // Magnetic Resonance and Magnetic Phenomena in Chemical and Biological Physics: Abstracts of Inter. Conf., Novosibirsk, Russia, 16-21 July 2012. – Novosibirsk: SB RAS Press, 2012. – P. 43.

[A9] Light-induced phenomena in copper-nitroxide based molecular magnets: on the way to understand the mechanism [Text] / M. V. Fedin, **I. Yu. Drozdyuk**, K. Yu. Maryunina, S. E. Tolstikov, E. V. Tretyakov, H. Matsuoka, S. Yamauchi, V. I. Ovcharenko, E. G. Bagryanskaya // VI International Conference “High-Spin Molecules and Molecular Magnets”: IV Russian - Japanese Workshop On Open Shell Compounds And Molecular Spin Devices: Abstracts of Inter. Conf., Rostov-on-Don, Russia, 8-13 Sept. 2012. – Rostov-on-Don: SFedU Press, 2012. – P. 64.

[A10] Thermally or light induced phase transition in $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ complexes with tert-butylpyrazolyl-nitroxides [Text] / E. V. Tretyakov, S. E. Tolstikov, A.O.

Suvorova, G. V. Romanenko, A. S. Bogomyakov, M. V. Fedin, **I. Yu. Drozdyuk**, E. G. Bagryanskaya, D. V. Stass, Yu. N. Molin, R. Z. Sagdeev, V. I. Ovcharenko // VI International Conference “High-Spin Molecules and Molecular Magnets”: IV Russian - Japanese Workshop On Open Shell Compounds And Molecular Spin Devices: Abstracts of Inter. Conf., Rostov-on-Don, Russia, 8-13 Sept. 2012.– Rostov-on-Don: SFedU Press, 2012. – P. 63.

[A11] Light-induced spin dynamics in copper-nitroxide based molecular magnets: an EPR study [Text] / M. V. Fedin, E. G. Bagryanskaya, H. Matsuoka, S. Yamauchi, **I. Yu. Drozdyuk**, S. L. Veber, K. Yu. Maryunina, E. V. Tretyakov, V. I. Ovcharenko, R. Z. Sagdeev // 8th Asia-Pacific EPR/ESR Symposium: Abstracts of Inter. Conf., Beijing, China, 11-15 Oct. 2012. – Beijing, 2012. – P. 68.

[A12] EPR of thermo- and photoswitchable copper-nitroxide based molecular magnets [Text] / M. V. Fedin, S. Veber, **I. Drozdyuk**, K. Maryunina, E. Tretyakov, H. Matsuoka, S. Yamauchi, R. Sagdeev, V. Ovcharenko, E. Bagryanskaya // 18th ISMAR (International Society of Magnetic Resonance) Conference: Abstracts of Inter. Conf., Rio de Janeiro, Brazil, 19-24 May 2013. P. – Rio de Janeiro, 2013. – P. 25–26.

[A13] Thermo/photo-switchable molecular nanomagnets based on copper-nitroxide clusters: an EPR study [Text] / M. V. Fedin, S. L. Veber, **I. Yu. Drozdyuk**, E. V. Tretyakov, K. Yu. Maryunina, V. I. Ovcharenko, E. G. Bagryanskaya // The 7th Russian-French Workshop on Nanosciences and Nanotechnologies: Abstracts of Inter. Conf., Novosibirsk, Russia, 3-6 июня 2013. – Novosibirsk: SB RAS Press, 2013. – P. 92.

[A14] EPR of "breathing" materials with nitroxides [Text] / M. V. Fedin, S. L. Veber, **I. Yu. Drozdyuk**, E. V. Tretyakov, V. I. Ovcharenko, A. M. Sheveleva D. I. Kolokolov, A. G. Stepanov, E. G. Bagryanskaya // European Magnetic Resonance Meeting EUROMAR: Abstracts of Inter. Conf., Crete, Greece, 30 June-5 July 2013. – Crete, 2013. – P. 115.

[A15] EPR of switchable magneto-active materials with nitroxides [Text] / E.

G. Bagryanskaya, M. V. Fedin, S. L. Veber, **I. Yu. Drozdyuk**, E. V. Tretyakov, V. I. Ovcharenko, A. M. Sheveleva, D. I. Kolokolov, A. G. Stepanov // Modern Development of Magnetic Resonance: Abstracts of Inter. Conf., Казань, Россия, 24-28 сент. 2013. – Казань, 2013. – P. 115.

[A16] Copper-nitroxide based thermo/photo-switchable molecular magnets: an EPR study [Text] / M. Fedin, S. Veber, **I. Drozdyuk**, K. Maryunina, E. Tretyakov, V. Ovcharenko, E. Bagryanskaya // The 3rd International Congress on Natural Sciences "ICNS 2013": Abstracts of Inter. Conf., Niigata, Japan, 12-14 Oct. 2013. – Niigata, 2013. – P. 31.

[A17] "Breathing" materials with nitroxides: an EPR study [Text] / M. V. Fedin, S. L. Veber, **I. Yu. Drozdyuk**, E. V. Tretyakov, V. I. Ovcharenko, A. M. Sheveleva, D. I. Kolokolov, A. G. Stepanov, E. G. Bagryanskaya // The 52nd Annual Meeting of the Society of Electron Spin Science and Technology "SEST 2013": Abstracts of Inter. Conf., Omiya, Japan, 24-26 Oct. 2013. – Omiya, 2013. – P. 58-59.

[A18] Switchable complexes of $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ with tert-butylpyrazolyl nitroxides [Text] / S. Tolstikov, E. Tretyakov, A. Bogomyakov, **I. Drozdyuk**, G. Romanenko, M. Fedin and V. Ovcharenko // 4th European conference on molecular magnetism: Abstracts of Inter. Conf., Karlsruhe, Germany, 6-10 окт. 2013. – Karlsruhe, 2013. – P. 116.

[A19] Induced Excited Spin Trapping in "breathing crystals" embedded in polyvinylchloride matrix [Text] / **I. Drozdyuk**, M. Fedin, E. Tretyakov, K. Yu. Maryunina, V. Ovcharenko, E. Bagryanskaya // The 7th Japanese-Russian International Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices: Abstracts of Inter. Conf., Awaji Island, Hyogo, Japan, 17-20 Nov. 2013. – Awaji, 2013. – P. 38.

[A20] Recent advances in EPR of copper-nitroxide based "breathing crystals" [Text] / M. V. Fedin, **I. Yu. Drozdyuk**, S. L. Veber, K. Yu. Maryunina, S. E. Tolstikov, E. V. Tretyakov, K. V. I. Ovcharenko, E. G. Bagryanskaya // The 7th Japanese-Russian International Workshop on Open Shell Compounds and Molecular

Spin Devices: Abstracts of Inter. Conf., Awaji Island, Hyogo, Japan, 17-20 Nov. 2013. – Awaji, 2013. – P. 17.

[A21] Photoswitching of thermally unswitchable copper-nitroxide based molecular magnet evidenced by steady-state and time-resolved EPR [Text] / M. Fedin, **I. Barskaya**, E. Tretyakov, K. Maryunina, V. Ovcharenko, E. Bagryanskaya, T. Takui, K. Sato // European Magnetic Resonance Meeting “EUROMAR”: Abstracts of Inter. Conf., Zürich, Switzerland, 29 June-3 July 2014. – Zürich, 2014. – P. 275.

[A22] Investigation of Thermally-Inaccessible spin state in molecular magnet $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$ by EPR [Text] / **I. Yu. Barskaya**, E. V. Tretyakov, R. Z. Sagdeev, V. I. Ovcharenko, E. G. Bagryanskaya, K. Yu. Maryunina, T. Takui, K. Sato, M. V. Fedin // The 14th International Conference on Molecule-based Magnets, Saint Petersburg: Abstracts of Inter. Conf., Sant-Petersberg, Russia, 5-10 July, 2014. – Novosibirsk: SB RAS Press, 2014. – P. 274.

[A23] Photoinduced Phenomena In Copper-Nitroxide Based “Breathing Crystals [Text] / M. V. Fedin, **I. Yu. Barskaya**, S. L. Veber, E. V. Tretyakov, R. Z. Sagdeev, E. G. Bagryanskaya, V. I. Ovcharenko // The 14th International Conference on Molecule-based Magnets, Saint Petersburg: Abstracts of Inter. Conf., Sant-Petersberg, Russia, 5-10 July, 2014. – Novosibirsk: SB RAS Press, 2014. – P. 274.

[A24] The EPR Study Of Light-Induced Thermally Inaccessible Spin State In Copper-Nitroxide Based Molecular Magnet [Text] / **I. Yu. Barskaya**, E. V. Tretyakov, R. Z. S.agdeev, V. I. Ovcharenko, E. G. Bagryanskaya, K. Yu. Maryunina, T. Takui, K. Sato, M. V. Fedin // School for young scientists "Magnetic Resonance and Magnetic Phenomena in Chemical and Biological Physics": Abstracts of Inter. Conf., Novosibirsk, Russia, 7-11 Sept., 2014. – Novosibirsk: SB RAS Press, 2014. – P. 32.

[A25] The Light-Induced Magnetic Anomalies In The Family Of Molecular Magnetic Based On Copper And Nitroxide Radicals [Text] / **I. Yu. Barskaya**, E. V. Tretyakov, S. L. Veber, S. E. Tolstikov, K. Yu. Maryunina, R. Z. Sagdeev, V. I.

Ovcharenko, E. G. Bagryanskaya, T. Takui, K. Sato, M. V. Fedin // The 8th Russian-Japanese Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices: Abstracts of Inter. Conf., Kazan, Russia, 29 Sept.-2 Oct., 2014. – Kazan, 2014. – P. 43.

[A26] Светоиндуцированные магнитные аномалии в молекулярных магнетиках на основе меди и нитроксильных радикалов [Текст] / **И. Ю. Барская**, С. Л. Вебер, Е. В. Третьяков, С. Е. Толстиков, В. И. Овчаренко, Е. Г. Багрянская, М. В. Федин // XXVI Симпозиум «Современная химическая физика»: Тез. докл., всеросс. конф., Туапсе, Россия, 20 сент.-1 окт., 2014. – Казань, 2014. – P. 31.

[A27] Peculiarities of photo-switching and LIESST effect in molecular magnets based on copper and nitroxide radicals [Text] / **I. Barskaya**, E. Tretyakov, V. Ovcharenko, E. Bagryanskaya, M. Fedin // Siberian Youth Conference "Current Topics in Organic Chemistry": Abstracts of Inter. Conf., Sheregesh, Russia, 20-26 March 2015. – Novosibirsk: SB RAS Press, 2014. – P. 103.

[A28] The geometrical structure of photo-generated spin states in copper-nitroxide molecular magnets evidenced by VT-FTIR [Text] / **I. Barskaya**, S. Veber, K. Maryunina, V. Ovcharenko, E. Bagryanskaya, M. Fedin // Siberian Youth Conference "Current Topics in Organic Chemistry": Abstracts of Inter. Conf., Sheregesh, Russia, 20-26 March 2015. – Novosibirsk: SB RAS Press, 2014. – P. 104.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор чрезвычайно признателен д.ф.-м.н. Матвею Владимировичу Федину за все эти годы научного руководства, за неистощимое терпение, постоянную заботу и неоценимую помощь в процессе работы и написании диссертации. Также автор благодарит к.ф.-м.н. Сергея Леонидовича Вебера за обучение и активную помощь в работе в области ИК спектроскопии. Отдельное спасибо проф., д.ф.-м.н. Елене Григорьевне Багрянской за научное консультирование, ценные советы и придание научного оптимизма. Работа частично была поддержана грантами Президента РФ (МД-276.2014.3) и РФФИ (14-03-00224).

Искренняя благодарность коллегам из лаборатории Многоспиновых Координационных Соединений МТЦ СО РАН за плодотворное сотрудничество, в особенности чл.-корр. РАН д.х.н., профессору Виктору Ивановичу Овчаренко, д.х.н. Евгению Викторовичу Третьякову, к.х.н. Святославу Евгеньевичу Толстикову, к.х.н. Ксении Юрьевне Марюниной.

Большое спасибо всей лаборатории Магнитного Резонанса МТЦ СО РАН: к.ф.-м.н. Крумкачевой Олесе Анатольевне, к.ф.-м.н. Шевелевой Алене Михайловне, Иванову Михаилу Юрьевичу, Жукас Людмиле Александровне за теплую дружескую атмосферу, в которой было легко и просто работать на протяжении всего этого времени.

Автор выражает благодарность Новосибирскому Государственному Университету, лично Тореевой Елене Юрьевне, и в особенности кафедре Химической и Биологической Физики в лице проф., д.ф.-м.н. Сергея Андреевича Дзюбы, к.ф.-м.н. Виталия Георгиевича Киселева и Риммы Ивановны Ратушковой за годы обучения, ценные знания и постоянную готовность оказать помощь.

Особую признательность хочется выразить своему мужу к.х.н. Даниле Андреевичу Барскому и своим родителям Юрию Николаевичу Дроздук, Наталье Юрьевне Дроздук за неутомимую поддержку, теплоту и создание комфортных условий для работы.