

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ "МЕЖДУНАРОДНЫЙ ТОМОГРАФИЧЕСКИЙ ЦЕНТР"
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
МИНОБРНАУКИ РОССИИ

На правах рукописи

Туманов Сергей Витальевич

**ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТОВ ТЕРМО- И ФОТОПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ В НОВЫХ
МАГНИТОАКТИВНЫХ КОМПЛЕКСАХ НА ОСНОВЕ МЕДИ(II),
ЖЕЛЕЗА(II) И КОБАЛЬТА(II) МЕТОДАМИ ЭПР- И ИК-
СПЕКТРОСКОПИИ**

1.3.17 - Химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
кандидат физико-математических наук
Вебер Сергей Леонидович

Новосибирск – 2023

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Литературный обзор.....	12
1.1. Молекулярные магнетики	12
1.2. Спин-кроссоверные соединения	13
1.2.1. Введение.....	13
1.2.2. Спиновые состояния, термический спиновый кроссовер	14
1.2.3. Фотопереключение и LIESST-эффект	15
1.2.4. Допирование спин-кроссоверных соединений	16
1.3. Медь(II)-нитроксильные соединения	18
1.3.1. Введение.....	18
1.3.2. Спиновые состояния $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$	21
1.3.3. Типы и особенности обменных взаимодействий в медь(II)-нитроксильных соединениях	24
1.4. Особенности методик исследования молекулярных магнетиков	26
1.4.1. СКВИД-магнитометрия	26
1.4.2. ЭПР-спектроскопия	27
1.4.3. ИК спектроскопия	30
Глава 2. Экспериментальная часть	32
2.1. Исследуемые соединения и методы пробоподготовки.....	32
2.1.1. Спин-кроссоверные соединения $[\text{M}(\text{bpp}/\text{terpy})_2] [\text{BF}_4]_2$	32
2.1.1. Медь-нитроксильные соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$	32
2.2. Экспериментальные установки	36
Глава 3. Применение ЭПР для изучения вынужденного спинового переключения допированных парамагнитных центров меди(II) и кобальта(II) в спин-кроссоверных комплексах железа(II).....	38
3.1. Введение.....	38
3.2. Результаты и обсуждение	38
3.3. Заключение	44
Глава 4. Изучение кинетик фотопереключения и релаксации медь(II)-нитроксильных комплексов со спиновыми парами	45
4.1. Введение.....	45
4.2. Результаты и обсуждение	45
4.3. Заключение	55
Глава 5. Применение метода ЭПР для оценки обменных взаимодействий в медь(II)-нитроксильных комплексах со спиновыми парами.....	56
5.1. Введение.....	56
5.2. Моделирование межкластерного обменного взаимодействия в термическом слабосвязанном состоянии дуспинового соединения $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{5\text{Et}}]_2$	57
5.3. Оценка обменных взаимодействий в фотоиндуцированных состояниях медь(II)-нитроксильных комплексов со спиновыми парами	62
5.4. Заключение	68
Глава 6. Изучение медь(II)-нитроксильного соединения с двухступенчатым характером магнитоструктурного перехода.....	70

6.1. Введение.....	70
6.2. Результаты и обсуждения	71
6.3. Заключение	78
Результаты и выводы	79
Список сокращений.....	81
Список литературы	81

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

На протяжении последних 40 лет наблюдается растущий интерес к молекулярным магнитным материалам (молекулярным магнетикам), которые характеризуются уникальными с точки зрения классических магнитных материалов свойствами, открывая перспективы их применения в таких областях как молекулярная электроника, спинтроника, хранение и обработка информации, научное приборостроение, криогенная техника, медицина, энергетика, и т.д. Во многих перечисленных областях перспективность использования молекулярных магнетиков обусловлена общим трендом к миниатюризации новых приборов и устройств. Классические кремниевые технологии подходят к физическому пределу миниатюризации, вынуждая искать новые материалы, которые способны выступать как хранители информации, переключатели, транзисторы и т.д. В свою очередь, размеры активного элемента устройств на базе молекулярных магнетиков в пределах ограничены размерами самой магнитной молекулы, что, например, явным образом было продемонстрировано на примере широкого класса мономолекулярных магнитов. Благодаря отличительным макроскопическим свойствам, молекулярные магнитные материалы оказываются перспективны для замены классических магнитных материалов в тех случаях, когда налагаются дополнительные требования: быть на порядок легче, демонстрировать требуемые диэлектрические свойства или обладать оптической прозрачностью.

Среди класса молекулярных магнетиков отдельно выделяют подкласс магнитоактивных координационных комплексов, которые могут изменять свое магнитное (спиновое) состояние под воздействием внешних факторов, таких как температура, давление или свет. В частности, в этой области широко исследуются спин-кроссоверные соединения (SCO, spin-crossover) на основе переходных металлов и органических лигандов, а также полимерно-цепочечные соединения гексафторацетилацетоната меди(II) с нитроксильными радикалами $(\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}, \text{L}^{\text{R}}$ – нитронил-нитроксильный радикал с заместителем R), проявляющие схожие магнитные эффекты. Возможность изменять спиновое состояние данных комплексов под действием внешних стимулов определяет интерес к данным комплексам для задач спинтроники, хранения и обработки информации, а также для создания различного рода интерфейсов. Помимо этого, высокая механическая устойчивость при многократных температурных циклах, быстрые переходы между спиновыми состояниями, эффекты гистерезиса и другие особенности данных комплексов определяют множество направлений применения спин-кроссоверных и

аналогичных соединений, обуславливая актуальность темы исследований.

Степень разработанности темы исследования

Магнитоактивные комплексы на базе ионов переходных металлов стали активно исследоваться в интересах молекулярного магнетизма после открытия в 30 годах прошлого столетия явления спинового кроссовера. За прошедшие с тех пор годы сформировалось несколько четких направлений развития области молекулярного магнетизма применительно к металлоорганическим комплексам переходного ряда, среди которых можно выделить направление спин-кроссоверных и других соединений, демонстрирующих изменение магнитного момента в результате воздействия внешних факторов (температура, давление, свет и д.р.), направление мономолекулярных магнитов, способных удерживать намагниченность в масштабах одной молекулы, а также направление металлоорганических магнитных материалов, призванных заменить классические магнитные материалы в узкоспециализированных устройствах. Достигнутый прогресс в обозначенных направлениях стал возможен благодаря как развитию синтетических методов, так и развитию экспериментальных методов исследования получаемых металлоорганических комплексов, а также методов квантовохимических расчетов, что позволило установить детальные магнитоструктурные корреляции, необходимые для понимания наблюдаемых магнитных явлений и последующего направленного синтеза соединений с заданными магнитными свойствами. Среди методов исследования, применяемых в области молекулярного магнетизма и имеющих прямое отношение к данной работе следует указать спектроскопию Электронного Парамагнитного Резонанса (ЭПР), а также инфракрасную спектроскопию. Метод стационарного ЭПР позволяет с высокой точностью определять магнитно-резонансные параметры исследуемой системы, что важно для установления детальных магнитоструктурных корреляций и невозможно сделать другими методами (например, магнитометрией). В свою очередь, ИК-спектроскопия зарекомендовала себя как высокочувствительный метод для исследования магнитоактивных соединений, демонстрирующих магнитоструктурные перестройки. Действительно, любые изменения в структуре соединений находят отражения в ИК-спектрах, что позволяет, например, отслеживать и охарактеризовывать методом ИК-спектроскопии магнитоструктурные переходы.

Несмотря на то, что магнитоактивные координационные соединения ионов меди(II) с нитроксильными радикалами (медь(II)-нитроксильные соединения) изучаются уже более 20 лет, существует лишь несколько работ, где методы ЭПР- и ИК-спектроскопии применяются для исследования их магнитных свойств и структуры [1]. Так, метод стационарного ЭПР применялся для изучения структурных изменений обменных кластеров меди(II) с

нитроксильными радикалами в процессе магнитоструктурных переходов, обнаружения каналов межкластерных обменных взаимодействий и релаксации из фотоиндуцированных состояний для медь(II)-нитроксильных соединений, содержащих обменные кластеры меди(II) с нитроксильными радикалами. Методом ИК-спектроскопии была продемонстрирована возможность обнаружения магнитоструктурного перехода, также были объяснены оптические свойства магнитоактивных комплексов меди(II) с нитроксильными радикалами как в среднем и дальнем ИК-диапазонах, так и в видимом диапазоне. Подавляющая часть выполненных исследований проводилась на полимерно-цепочечных медь(II)-нитроксильных комплексах с бутильным, пропильным и метильными заместителями пиразольного кольца. При этом, в исследованных ранее комплексах магнитоактивной структурной единицей являлся обменно-связанный кластер нитроксил-медь(II)-нитроксил, содержащий три неспаренных электрона (спиновая триада), связанных обменным взаимодействием, определяющим магнитоактивное поведение комплекса. Выполненные ранее работы показывают, что методы ЭПР-, а также ИК-спектроскопии могут быть успешно применены к новым медь(II)-нитроксильным комплексам, содержащим двухспиновые обменно-связанные кластеры медь(II)-нитроксил (спиновые пары), с целью обнаружения и описания принципиально новых эффектов и свойств данных соединений, что будет способствовать построению единой теоретической базы, описывающей магнитное поведение данных комплексов и синтетические подходы получения новых соединений с требуемыми свойствами.

Цель и задачи

Цель данной работы заключалась в подробном изучении методами ЭПР- и ИК-спектроскопии магнитоструктурных эффектов, сопутствующих процессам термо- и фото-переключения двухспиновых обменно-связанных кластеров в комплексах меди(II) с нитроксильными радикалами, а также комплексов на основе железа(II), допированных парамагнитными центрами. Для достижения поставленных целей решались следующие задачи:

- Изучение фотоиндуцированных состояний комплексов меди(II) с нитроксильными радикалами, содержащих двухспиновые обменные кластеры медь(II)-нитроксил. Описание факторов, определяющих в данных комплексах релаксацию из фотопереключенного метастабильного состояния в основное.
- Изучение обменных взаимодействий в фотоиндуцированных состояниях комплексов меди(II) с нитроксильными радикалами, содержащих двухспиновые обменные кластеры медь(II)-нитроксил.
- Изучение особенностей спиновых состояний комплексов меди(II) с нитроксильными

радикалами, претерпевающих многоступенчатые магнитоструктурные переходы.

- Характеризация индуцированного решеткой изменения спинового состояния допированного иона меди(II) и кобальта(II) в спин-кроссоверных комплексах железа(II).

Научная новизна

- Впервые обнаружена и описана высокая стабильность фотоиндуцированных метастабильных состояний комплексов меди(II) с нитроксильными радикалами, содержащих двухспиновые обменно-связанные кластеры медь(II)-нитроксил. Это позволило впервые описать особенности обменных взаимодействий в фотоиндуцированных слабосвязанных состояниях медь(II)-нитроксильных соединений на примере комплексов $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ и $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_2\text{L}_2^{\text{PyMe}}][\text{Cu}(\text{hfac})_2]$.
- Эффект частичной ориентации микрокристаллов в высоком магнитном поле был впервые применен для получения структурных свойств изучаемого комплекса. Так, в данной работе впервые удалось выявить структурные особенности низкотемпературного состояния соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me/Me}}$.
- Впервые продемонстрирован эффект структурно-индуцированного переключения спинового состояния допированных ионов металла спин-кроссоверным переходом окружающей кристаллической решетки железа(II). Используемая методика также демонстрирует новый подход к изучению эффекта захвата светоиндуцированного возбужденного спинового состояния при низкой температуре (LIESST) в спин-кроссоверных соединениях на основе железа(II).

Теоретическая и практическая значимость

Комплексное использование ЭПР и ИК-спектроскопии позволяет подробно изучать эффекты фотопереключения и релаксации в спин-кроссоверных и медь(II)-нитроксильных соединениях. Предложенные методы изучения медь(II)-нитроксильных и спин-кроссоверных соединений являются шагом к практическому применению данных материалов в качестве элементов квантовых компьютеров, магнитных сенсоров, ячеек памяти в устройствах сверхплотного хранения информации. Исследование особенностей процессов фотопереключения необходимо при создании общей теоретической базы для разработки методов контролируемого переключения между магнитоструктурными состояниями медь(II)-нитроксильных комплексов, а изучение структурных и магнитных особенностей описанных в работе комплексов может иметь практическое значение для разработки направленного синтеза

новых многофункциональных спин-кроссоверных и медь(II)-нитроксильных соединений, а также устройств спинтроники на их основе.

Методология исследования

Методология исследования включала в себя методы стационарной ЭПР-спектроскопии, Фурье ИК-спектроскопии и высокопольного ЭПР. Исследования методом стационарного ЭПР в X и Q диапазонов, а также исследования методом ИК-спектроскопии проводились в лаборатории ЭПР-спектроскопии МТЦ СО РАН. Исследования методом высокопольного ЭПР на частоте 693 ГГц проводились в Лаборатории Высоких Магнитных полей в комплексе HZDR, Дрезден, Германия. Анализ ЭПР спектров производился с помощью моделирования в пакете Easyspin для Matlab. [11]

Положения выносимые на защиту

- Время жизни фотоиндуцированного метастабильного состояния двуспиновых обменно-связанных кластеров соединений меди(II) с нитроксильными радикалами значительно превышает аналогичное время жизни для трехспиновых обменно-связанных кластеров и составляет более 200 часов при температуре 5 К.
- Продемонстрирована возможность использования метода ЭПР-спектроскопии для оценки внутрикластерных обменных взаимодействий в фотоиндуцированных метастабильных состояниях двуспиновых обменно-связанных кластеров соединений меди(II) с нитроксильными радикалами.
- Частичная ориентация поликристаллов комплексов меди(II) с нитроксильными радикалами в магнитном поле высокой напряженности позволяет определить взаимную ориентацию g-тензоров парамагнитных центров в полимерной цепи комплекса.
- Ионы кобальта(II), допированные в структуру спин-кроссоверного комплекса железа(II), претерпевают спиновый переход, индуцируемый структурными перестройками окружающей матрицы.

Достоверность работы

Достоверность выводов и результатов работы обусловлена комплексным подходом к исследованиям, квалифицированным использованием современных экспериментальных методов, использованием нескольких экспериментальных техник и интерпретацией результатов с применением апробированных теоретических моделей. Значимость основных выводов работы

подтверждаются публикацией результатов исследований в ведущих рецензируемых профильных журналах, и представлением докладов на российских и международных конференциях. Все результаты, полученные в данной работе, находятся в согласии с имеющимися представлениями и известными литературными данными.

Апробация работы

Результаты работы были представлены и обсуждались на следующих конференциях и симпозиумах: The 54th Annual International Meeting of the ESR Spectroscopy Group of the Royal Society of Chemistry, The 13th Japanese-Russian Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices, Design of Magnetoactive Compounds, VII International conference "HIGH-SPIN MOLECULES AND MOLECULAR MAGNETS", The 16th International Conference on Molecule-based Magnets, 55-я Международная Научная Студенческая Конференция, VII International conference "HIGH-SPIN MOLECULES AND MOLECULAR MAGNETS".

Личный вклад соискателя

Все экспериментальные результаты, полученные в данной работе, были получены лично автором. Автор принимал непосредственное участие в разработке плана исследований, обсуждении результатов и написании публикаций по теме диссертационной работы.

Публикации

По материалам диссертационной работы опубликовано 4 научные статьи в высокорейтинговых рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, а также 8 тезисов докладов на международных и российских научных конференциях.

Соответствие специальности 1.3.17 - химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Диссертационная работа соответствует п. 2. «Пространственное и электронное строение, атомно-молекулярные параметры изолированных атомов, ионов, молекул; структура и свойства вандерваальсовых молекул, комплексов, ритберговских молекул, кластеров, ассоциатов, пленок, адсорбционных слоев, интеркалятов, межфазных границ, мицелл, дефектов; структура и свойства кристаллов, аморфных тел, жидкостей; поведение веществ и структурно-фазовые переходы в экстремальных условиях – в электрических и магнитных полях, в условиях статического и динамического сжатия, в полях лазерного излучения, в плазме и в гравитационных полях, при сверхнизких температурах и в других условиях» паспорта специальности 1.3.17 - Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний

вещества.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, шести глав, результатов и выводов, а также списка цитируемой литературы, состоящего из 157 наименований. Работа изложена на 89 страницах машинописного текста, содержит 34 рисунка и 3 таблицы. Материалы диссертации изложены по главам следующим образом.

Первая глава посвящена литературному обзору, в начале которого описывается текущее состояние области исследования структуры и свойств спин-кроссоверных и медь(II)-нитроксильных соединений. Далее описаны особенности применения методов СКВИД-магнитометрии, стационарной ЭПР-спектроскопии и ИК-спектроскопии к изучению молекулярных магнетиков, объяснены способы анализа экспериментальных данных, получаемых с помощью описанных методик.

Во второй главе диссертации описаны объекты исследования, изученные в данной работе: спин-кроссоверные и медь(II)-нитроксильные комплексы. Обсуждены методики приготовления образцов и использованное экспериментального оборудования.

В третьей главе представлены результаты исследования методом стационарного ЭПР спин-кроссоверных комплексов железа(II), допированных ионами кобальта(II) и меди(II). Используемая методика демонстрирует новый подход к изучению эффекта захвата светоиндуцированного возбужденного спинового состояния при низкой температуре (LIESST). В результате данной работы был обнаружен эффект структурно-индуцированного переключения допированных центров кобальта(II) переходом окружающей кристаллической решетки железа(II).

Четвертая глава посвящена изучению процессов фотопереключения двуспиновых кластеров в медь(II)-нитроксильных комплексах в метастабильное состояние и последующей их релаксации в основное. Для данных комплексов была обнаружена высокая стабильность фотоиндуцированного метастабильного состояния, время жизни которого на 1-2 порядка больше, чем в ранее изученных медь(II)-нитроксильных комплексах, содержащих трехспиновые кластеры. Сравнительный анализ релаксационных кривых и структурных особенностей двуспиновых и трехспиновых кластеров позволил сделать выводы о структурных факторах, определяющих скорость обратной релаксацией в подобных системах.

В пятой главе продолжено изучение медь(II)-нитроксильных комплексов, содержащих спиновые пары, методом ЭПР-спектроскопии. Выполнены оценки внутри- и межкластерных

обменных взаимодействий в WS состояниях данных соединений. В первой части главы с помощью моделирования изменений ЭПР спектра соединения $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{5\text{Et}}]$, находящегося в слабосвязанном спиновом состоянии в температурном диапазоне 5–300 К были обнаружены каналы межмолекулярных обменных взаимодействий и вычислены их значения. Во второй части главы предложена методика для оценки внутрикластерных обменных взаимодействий в фотопереключенных состояниях медь(II)-нитроксильных комплексов, содержащих спиновые пары. Данная оценка затем была выполнена для комплексов $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ и $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_2\text{L}_2^{\text{PyMe}}][\text{Cu}(\text{hfac})_2]$.

В шестой главе изучен комплекс $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me/Me}}$, претерпевающий двухступенчатый магнитоструктурный переход. Метод высокопольной ЭПР-спектроскопии в сочетании с ЭПР Q диапазона и Фурье-ИК спектроскопией позволил уточнить низкотемпературную структуру комплекса, определив направление вытянутой ян-теллеровской оси обменного медь-нитроксильного кластера.

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

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАГНЕТИКИ

Молекулярный магнетизм - это область научного знания на стыке физики и химии, которая изучает магнитные свойства молекул и их межмолекулярные магнитные взаимодействия. Соединения, исследуемые в области молекулярного магнетизма, принято называть молекулярными магнитами. Среди наиболее распространенных классов соединений в молекулярном магнетизме следует выделить мономолекулярные магниты, соединения, демонстрирующие явление валентного таутомеризма, комплексы с изменяемой мультиплетностью (спин-кроссоверные и медь(II)-нитроксильные) и металлоорганические комплексы.

Молекулярный магнетизм как отдельное направление исследования возник в 1980-х годах в результате перехода магнетохимии в междисциплинарную область. На данном этапе химики начали плодотворное сотрудничество с физиками с целью разработки, синтеза, характеристики и моделирования магнитных свойств новых молекулярных соединений. [2] В начальный период основное внимание ученых уделялось изучению простых модельных систем, образованных небольшим числом магнитно-связанных спиновых центров, с целью проверки существующих теорий, разработанных для твердотельных комплексов и касающихся обменных взаимодействий и делокализации электронов. [3] Впоследствии область молекулярного магнетизма расширилась в сторону химического дизайна и физического моделирования все более сложных магнитных материалов (например, полимерной цепи ионов металлов, связанных органическими радикалами). Примечательно, что межцепочечные обменные взаимодействия в таких системах вначале рассматривались как препятствие к изучению магнитных свойств материалов с 1D магнитным поведением. Однако впоследствии оказалось, что они могут вызывать дальний магнитный порядок в кристалле ниже критической температуры T_c . [4] Этот подход позволил создать множество новых молекулярных магнетиков с различной топологией и размерностями. [5–7]

Параллельно, сообщество магнетохимиков начало сосредотачивать свои усилия на изучении комплексов с изменяемой мультиплетностью, претерпевающих переход между спиновыми состояниями, а также на возможности контроля этой молекулярной бистабильности с помощью внешних физических воздействий, таких как температура, свет или давление. [8,9]

Данное явление, называемое спиновым кроссовером (SCO, spin-crossover), оказалось очень популярно в области молекулярной электроники [10–12], благодаря возможности создания молекулярного переключателя [13,14], а также для таких приложений, как молекулярные датчики, датчики давления [15], актуаторы [16] и тепловые дисплеи. [14]

Среди преимуществ молекулярных магнетиков перед классическими магнитными материалами выделяют их низкую плотность, их отличительные от классических магнитных материалов диэлектрические и оптические свойства. Это открывает возможность использования молекулярных магнетиков в таких областях как магнитная защита от низкочастотных полей, разработка трансформаторов и генераторов, имеющих малый вес, научное приборостроение, криогенная техника, спинтроника, хранение и переработка информации. Однако направленный дизайн данных соединений невозможен без глубокого понимания физических закономерностей, обуславливающих магнитоактивное поведение и их связи со структурой соединений.

1.2. СПИН-КРОССОВЕРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

1.2.1. ВВЕДЕНИЕ

Эффект спинового кроссовера заключается в обратимом переходе металлоорганической молекулы между двумя спиновыми состояниями. Данные состояния характеризуются как отличающимися структурными параметрами (такими как длины связей, молекулярные углы, кристаллическая упаковка), так и структурой спиновых уровней. Так, классический спиновый кроссовер наблюдается на ионах переходных металлов с электронной конфигурацией d^4 – d^7 , окруженных молекулами-лигандами. В процессе спинового кроссовера соединение переходит между высоко- и низкоспиновым состояниями (HS и LS, соответственно). Впервые данный эффект был обнаружен Камби с соавторами, которые показали сильную зависимость заселенности электронных уровней от температуры в три-дителиокарбаматах железа(III). [17] Потребовалось более тридцати лет для полного объяснения эффекта на примере комплекса железа(II) $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$, где было показано, что данные переходы происходят между уровнями $^5T_{2g}$ и $^1A_{1g}$ d-орбиталей, находящихся в кристаллическом поле октаэдрической симметрии. [18] Данная работа интенсифицировала усилия по изучению эффекта спинового кроссовера, который впоследствии был обнаружен также и для соединений с центральными ионами Fe(II), Fe(III), Cr(II), Ni(II), Ni(III), Mn(II), Mn(III) и Co(II). Последующие работы продемонстрировали ключевую роль ближайшего лигандного окружения в формировании

возможности перехода между двумя спиновыми состояниями. [19] Далее будут подробнее рассмотрены условия возникновения эффекта спинового кроссовера.

1.2.2. СПИНОВЫЕ СОСТОЯНИЯ, ТЕРМИЧЕСКИЙ СПИНОВЫЙ КРОССОВЕР

В ионе металла в октаэдрическом поле лигандов происходит расщепление вырожденных электронных уровней d-орбиталей на две группы с параметром расщепления $10Dq$, что описывается теорией кристаллического поля (Рисунок 1). [20] Параметр $10Dq$ называется силой кристаллического поля, а его величина резко падает при увеличении расстояния металл-лиганд: $10Dq \sim r_{(M-L)}^{-n}$ ($n=5-6$). [21] Для некоторых лигандов величина $10Dq$ значительно превышает энергию спаривания электронов (P), в таком случае соединение находится в низкоспиновом состоянии. Аналогично в случае, если величина $10Dq$ оказывается значительно меньше P , соединение формирует высокоспиновое состояние. Таким образом, подбирая правильные координирующие лиганды, можно синтезировать соединения, которые всегда находятся в высоко- или низкоспиновом состояниях. Особый интерес, однако, представляет переходный случай, когда возможна ситуация, в которой небольшое внешнее воздействие будет изменять спиновое состояние комплекса. Так, для комплексов железа(II), при переходных параметрах $10Dq^{HS} \approx 11500-12500 \text{ см}^{-1}$ и $10Dq^{LS} \approx 19000-21000 \text{ см}^{-1}$, возникает термический переход между высоко- и низкоспиновым состояниями комплекса, который называют (термическим) спин-кроссоверным переходом (Рисунок 1). [19] В данном случае колебательная и электронная энтропия высокоспинового состояния начинают преобладать над фактором меньшей энтальпии низкоспинового состояния, приводя к формированию спинового кроссовера (Рисунок 1). Таким образом, переход между высоко- и низкоспиновым состояниями комплекса может быть реализован только для определенного диапазона величин $10Dq$. Спиновый кроссовер как правило ярко проявляется на кривых $\chi T(T)$ либо $\mu(T)$ (χ – магнитная восприимчивость, μ – эффективный магнитный момент, $\mu^2 = \chi T$), что позволяет определять параметры перехода, такие как его температура, резкость, гистерезисные явления, а также долю задействованных магнитных центров.

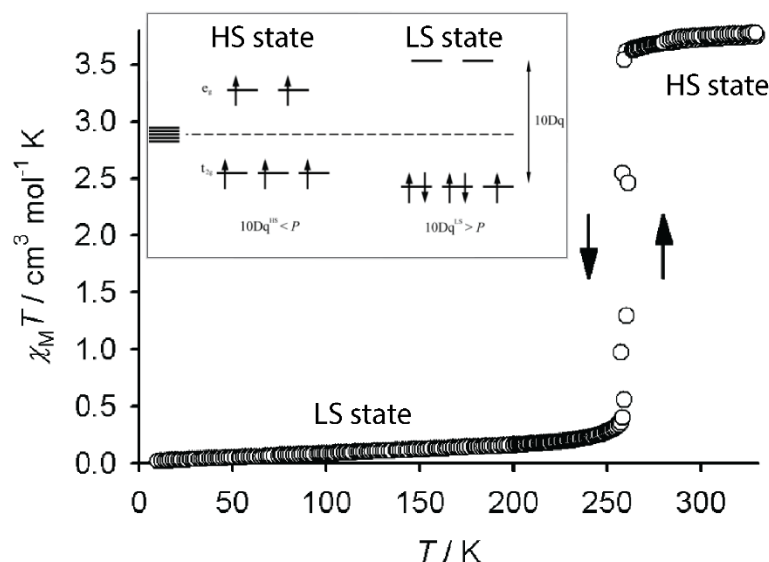


Рисунок 1. Характерная зависимость поведения магнитной восприимчивости χ спин-кроссового соединения на примере комплекса железа(II) $[\text{Fe}(\text{bpy})_2][\text{BF}_4]_2$. Во вставке приведена структура спиновых уровней для данного соединения. Адаптировано из [22]

Параметры термического спин-кроссового перехода (например, его температура) являются функцией силы кристаллического поля, которая в свою очередь определяется структурой лигандов и может контролироваться химически. Таким образом, открывается возможность синтеза соединений с требуемыми характеристиками спинового кроссовера. Так, в настоящее время активно ведется поиск соединений с наибольшей температурой спинового кроссовера [23], гистерезисными явлениями при переходах в процессе нагрева и охлаждения [24,25], многоступенчатыми переходами [26,27] и прочих. Помимо этого, важной теоретической задачей является определение основных факторов, влияющих на формирование спинового кроссовера.

1.2.3. ФОТОПЕРЕКЛЮЧЕНИЕ И LIESST-ЭФФЕКТ

Ключевым этапом развития спин-кроссовых соединений оказалось открытие возможности переключения между спиновыми состояниями под воздействием света. [28] Типичный эксперимент подобного типа приведен на рисунке . Образец при охлаждении претерпевает термический спиновый переход при температуре $T_{1/2}$. При криогенной температуре соединение в низкоспиновом состоянии облучается, в процессе чего формируется высокоспиновое состояние образца. На кривой χT фотопереключение проявляется как резкое увеличение магнитной восприимчивости, вплоть до достижения изначального высокотемпературного значения.

Эффект LIESST (от англ. Light-Induced Excited Spin-State Trapping) заключается в том, что

при достаточно низкой температуре после фотопереключения обратная релаксация оказывается настолько медленной, что соединение «захватывается» в фотопереключенном состоянии на время порядка нескольких часов. В типичном эксперименте далее выключается источник света и происходит контролируемое нагревание образца. В процессе нагрева соединение остается в высокоспиновом состоянии до достижения температуры $T(\text{LIESST})$, при которой тепловой энергии становится достаточно для преодоления активационного барьера термической релаксации, и комплекс возвращается в основное состояние. Таким образом, ниже $T(\text{LIESST})$ спин-кроссоверное соединение является бистабильным (на временах часов и дней) и может находиться либо в основном низкоспиновом основном состоянии, либо в метастабильном высокоспиновом фотопереключенном состоянии.

Впоследствии также была открыта возможность обратного фотопереключения, в процессе которого фотоиндуцированное высокоспиновое состояние под светом переходит обратно в низкоспиновое за счет облучения соединения на частоте, соответствующей $d-d$ переходу металлического центра (как правило, красный видимый свет). [29] Однако из-за относительно слабой интенсивности поглощения $d-d$ перехода, квантовый выход обратного фотопереключения оказывается низким, и достижение полного обратного переключения оказывается невозможно.

Итого, возможность переключения светом, как быстрого, доступного и контролируемого внешнего воздействия, а также эффекта LIESST послужило значительным толчком к исследованию спин-кроссоверных соединений в качестве потенциальных интерфейсов контроля спинов, датчиков и молекулярных устройств.

1.2.4. ДОПИРОВАНИЕ СПИН-КРОССОВЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Спиновый кроссовер наблюдается только для комплексов $3d^{4-7}$ металлов с лигандами, где ключевая роль лигандного окружения заключается в обеспечении требуемой величины параметра силы кристаллического поля $10Dq$. [30] Дизайн спин-кроссоверных соединений с новыми свойствами является сложной задачей, часто требующей нестандартных решений. Как следствие, формирование новой функциональности и свойств спин-кроссоверных соединений, не связанных с основным координированным ионом металла, часто реализуется через создание комплексных соединений. [30,31] Одна из таких возможностей – это допирование спин-кроссоверных комплексов.

Так, допированные центры позволяют предсказуемо влиять на кооперативность спинового

перехода и его температуру без значительного изменения структуры кристаллической решетки. [8] Подобные исследования сыграли важную роль в разработке моделей процессов спинового кроссовера [32] и понимания динамики LIESST эффекта. [33] Однако, несмотря на множество работ, исследующих спин-кроссоверные материалы с допированными центрами, использование данных центров в качестве спектроскопических зондов встречается редко. Большинство примеров связано с изучением методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) Mn^{2+} центров или высокоспиновых допированных ионов Co^{2+} , параметры расщепления в нулевом магнитном поле которых изменяются в процессе спин-кроссоверных переходов окружающей матрицы. [34–38]

С точки зрения сокристаллизации спин-кроссоверных соединений особенно выделяется комплекс $[Fe(bpp)_2][BF_4]_2$, где (bpp = 2,6-бипиразол-1-илпиридин) (Рисунок 2). Комплексы $[Fe(bpp)_2]$ хорошо изучены, они проявляют выраженный эффект спинового кроссовера и LIESST эффект при облучении зеленым лазерным светом при температуре ниже 10 K [39,40], демонстрируя 80–100 % фотопереключение в процессе облучения. Температура $T(LIESST)$ термической релаксации метастабильных высокоспиновых состояний, индуцируемых облучением, как правило находится в диапазоне от 65–100 K. $[Fe(bpp)_2][BF_4]_2$ претерпевает резкий и полный термический спиновый переход при 260 K с узкой воспроизводимой петлей гистерезиса с шириной 3 K, а температура термической релаксации метастабильного состояния $[Fe(bpp)_2][BF_4]_2$ $T(LIESST) = 81$ K.

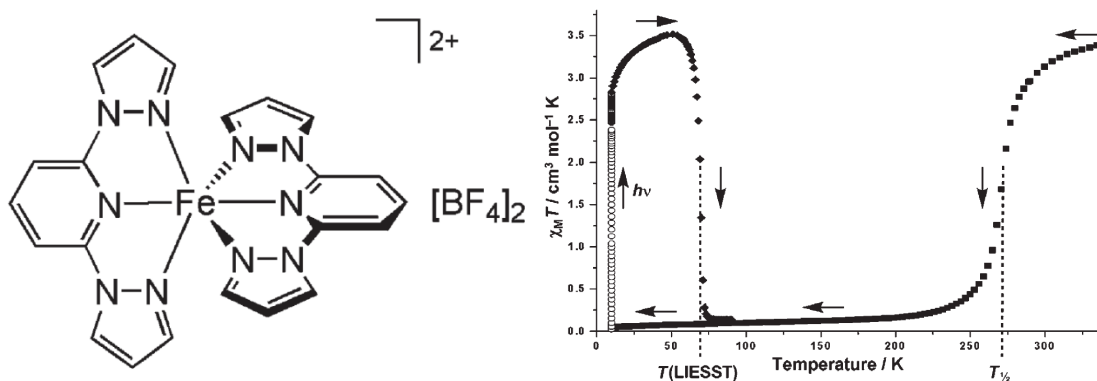


Рисунок 2. Структура и поведение магнитного момента спин-кроссоверного соединения $[Fe(bpp)_2][BF_4]_2$.
Займствовано из [41]

Две особенности $[Fe(bpp)_2]^{2+}$ выгодно отличают его от других популярных спин-кроссоверных соединений. Во-первых, для $[Fe(bpp)_2]^{2+}$ доступен ряд структурно близких соединений со спиновым переходом, что позволяет легко определять тенденции в изменениях их характеристик, а также их зависимость от структуры соединения. [30,39] Во-вторых, несмотря на то, что $[M(bpp/terpy)_2][BF_4]_2$ соединения были открыты относительно недавно [42],

они и их производные успешно показали себя в качестве гибких мультифункциональных систем в работах по изучению эффектов, сопутствующих спиновому кроссоверу, благодаря возможности включения в свою решетку допированных центров. Возможность сокристаллизации центров терпиридинового и бипиразолилпиридинового окружения впервые была показана на примере комплексов железа и рутения: $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]^{2+}$ и $[\text{Ru}(\text{terpy})_2]^{2+}$. [43] Также была показана возможность включения и других центров, таких как Co, Ni и Cu в решетку $[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{BF}_4]_2$. [42,44] Терпиридиновое и бипиразолилпиридиновое окружения оказываются устойчивыми в том числе в присутствии конкурирующих супрамолекулярных взаимодействий. [45]

Тот факт, что мы можем со-кристаллизовать две подобные молекулы в гомогенной фазе, сохраняя при этом их функциональные возможности, оказывается многообещающим с точки зрения получения многофункциональных спин-кроссоверных материалов. Форма молекулы $[\text{Ru}(\text{terpy})_2]^{2+}$ значительно отличается от формы $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]^{2+}$, имея при этом на 10 % больший объем. Таким образом, экспериментально наблюдаемая возможность сокристаллизации этих соединений показывает высокую гибкость комплекса с терпиридиновым окружением. Такой подход является потенциальной альтернативой для получения двойных солей функциональных катионов и анионов, ведущей к синтезу многофункциональных спин-кроссоверных материалов. Поскольку комплексы металлов с терпиридином могут обладать различными типами функциональности [46], включая спиновый кроссовер [47], это оказывается новым потенциальным методом получения многофункциональных переключаемых материалов. Исследования твердых растворов SCO комплексов, содержащих одни и те же лиганды и/или анионы, но разные ионы металлов, уже сыграли важную роль в разработке моделей распространения кооперативных спиновых переходов. [32] В главе 3 данное свойство использовалось для приготовления твердых растворов на основе $[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{BF}_4]_2$.

1.3. МЕДЬ(II)-НИТРОКСИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

1.3.1. ВВЕДЕНИЕ

Развитие методов синтеза комплексов переходных металлов со стабильными нитроксильными соединениями привело к открытию комплексов меди(II), магнитные свойства которых были аналогичны классическим спин-кроссоверным системам. [48–50] Первый из таких комплексов – комплекс $[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_4(\text{L}^6)_2$ – был описан Полем Рэ с соавторами. [49] Комплексы меди(II) имеют электронную конфигурацию d^9 с постоянным спином $S=1/2$. Таким

образом, в комплексах меди(II) с диамагнитными лигандами классический спиновый кроссовер невозможен. Магнитное поведение данных соединений было объяснено позднее, благодаря использованию магнитометрических методик, рентгеноструктурного анализа (РСА) и метода ЭПР. Было показано, что в соединениях $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ (где hfac – гексафторацетилацетонат меди(II), а L^{R} – нитронил-нитроксильный радикал с органическим заместителем R, R = Me, Pr, Et, Bu) формируются гетероспиновые медь-нитроксильные обменные кластеры, в которых возможно изменение их суммарного спина в результате структурной перестройки координационного окружения меди(II). [1] В последующих работах для многих медь(II)-нитроксильных комплексов были обнаружены возможности переключения их спинового состояния температурой, светом и давлением, а также эффекты LIESST и гистерезисные явления. [51–53]

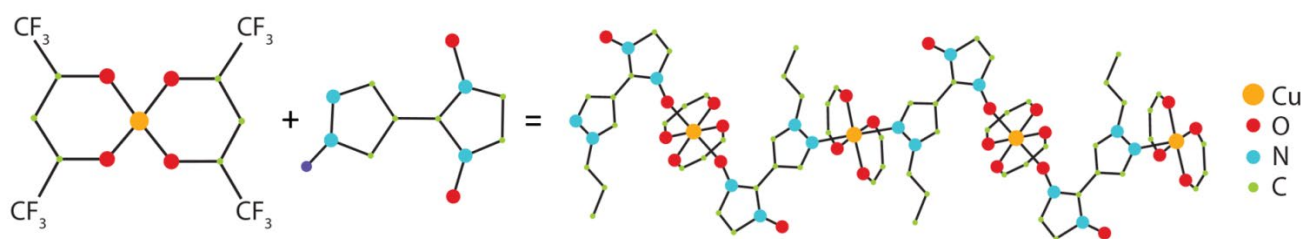


Рисунок 3. Структуры нитроксильного радикала L^{R} и гексафтор-ацетилацетоната (hfac) меди, используемых при синтезе меди(II)-нитроксильных магнитоактивных соединений

Исследования медь(II)-нитроксильных соединений длительное время были ограничены тем, что в процессе охлаждения при достижении температуры перехода, кристаллы комплексов разрушались, затрудняя их последующее изучение и полноценный структурный анализ. Однако в 2002 году в лаборатории многоспиновых координационных соединений МТЦ СО РАН, были получены соединения меди(II) с аномально высокой механической стабильностью. [54] Эти комплексы $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с пиразолил-замещенными нитроксильными лигандами (Рисунок 3) положили начало изучению гетероспиновых комплексов меди(II) с обратимыми магнитоструктурными переходами. [1,55] Многие подобные комплексы оказались способными переносить магнитоструктурный переход в монокристалльной форме без разрушения. Благодаря этому методом РСА была определена структура множества данных гетероспиновых комплексов и их твердых растворов при температурах до и после магнитного перехода, что дало позволило пронаблюдать динамику изменения структурных параметров в области фазового перехода для этих систем. [56,57] Несмотря на значительные изменения объемов элементарных ячеек монокристаллов в процессе циклов охлаждение-нагрев (до 20 %), сжатие и расширение кристаллов для многих подобных соединений являются обратимыми. [54,58] Благодаря данной структурной стабильности, несмотря на значительные изменения объема во время обратимых

переходов из одной модификации в другую при изменении температуры, подобные соединения получили название "дышащие кристаллы".

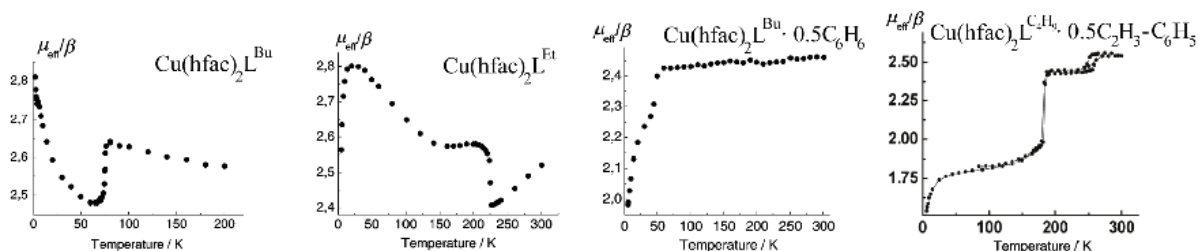


Рисунок 4. Примеры поведения магнитного момента для различных $\text{Cu(hfac)}_2\text{L}^{\text{R}}$ соединений

Ключевые особенности, отличающие $\text{Cu(hfac)}_2\text{L}^{\text{R}}$ комплексы от классических спин-кроссоверных соединений определяются их структурой. Данные комплексы имеют полимерно-цепочечное строение и объединены в кристаллическую упаковку. Полимерно-цепочечная структура дышащих кристаллов определяет значительное разнообразие возможных магнитных свойств медь(II)-нитроксильных соединений, поскольку последние комплексно определяются геометрией обменных кластеров, линкеров, наличием сольватов и кристаллической упаковкой (Рисунок 4). [54] Изменения в структуре нитроксильных радикалов, таких как, например, структура групп заместителей пиразольного кольца, ведут к изменению особенностей упаковки соединений в кристаллической решетке, параметров обменных взаимодействий и характера спинового перехода. [51] Таким образом, полимерная структура является преимуществом дышащих кристаллов перед классическими спин-кроссоверными соединениями, переходы в которых во многом определяются только параметром силы поля лигандов и не зависят от конкретной структуры используемых лигандов.

Полимерно-цепочечные комплексы $\text{Cu(hfac)}_2\text{L}^{\text{R}}$ имеют структуру полимерных цепей, организованную по одному из двух возможных координационных мотивов: "голова-голова" либо "голова-хвост". Соединения с одинаковой структурой, но разными мотивами полимерной цепи, как правило, имеют принципиально отличающееся магнитное поведение. В случае мотива "голова-голова" полимерные цепи состоят из последовательно чередующихся фрагментов: ионов меди, имеющих неспаренный электрон (одионый магнитно-изолированный ион меди, Cu^{2+}) и трехспиновых обменных кластеров нитроксил-медь(II)-нитроксил (спиновая триада). Во втором случае, при мотиве полимерной цепи "голова-хвост", в цепи образуются двуспиновые магнитные кластеры медь(II) – нитроксильный радикал. Такие комплексы менее изучены среди семейства комплексов $\text{Cu(hfac)}_2\text{L}^{\text{R}}$, однако в предыдущих работах было показано, что они демонстрируют способность к обратимым термоиндуцированным перестройкам, проявляют эффекты фотопереключения и LIESST. [59] За последние годы также было получено множество

соединений с димерной структурой, состоящих, например, из двух медных центров и двух нитроксильных радикалов, где может реализовываться обменное взаимодействие между несколькими ионами меди(II) и нитроксильными центрами, другие соединения включают димерные молекулы в структуру полимерной цепи, из-за чего в них сосуществуют как двуспиновые кластеры медь(II)-нитроксил, так и ионы магнитно-изолированной меди(II). [60]

Однако, полимерно-цепочечная структура медь(II)-нитроксильных соединений также приводят к тому, что лишь малая часть среди возможных медь(II)-нитроксильных комплексов проявляет эффекты перехода между спиновыми состояниями [54], что делает актуальной задачу разработки направленного синтеза магнитоактивных медь(II)-нитроксильных соединений.

1.3.2. СПИНОВЫЕ СОСТОЯНИЯ $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$

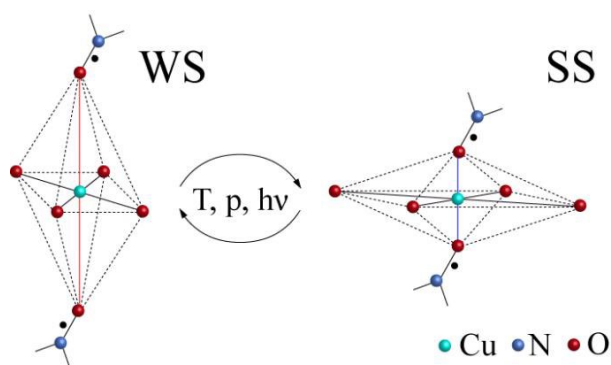


Рисунок 5. Изменения геометрии обменных CuO_6 кластеров в процессе магнитоструктурного перехода между сильносвязанными (SS) и слабосвязанными (WS) спиновыми состояниями, атомы hfac групп опущены.

Перейдем к вопросу формирования различных спиновых состояний в медь(II)-нитроксильных соединениях. $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ – это целое семейство комплексов, включающее соединения со значительно отличающимися структурами. Однако, именно формирование обменных кластеров меди(II) с нитроксильными радикалами является необходимым условием для возможности реализации переходов между различными спиновыми состояниями.

Как было сказано выше, полимерные цепи $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ могут формироваться с координационными мотивами "голова-голова", либо "голова-хвост". Так, при синтезе L^{R} радикал может координироваться к медному центру как со стороны диамагнитного пиразольного, так и со стороны парамагнитного нитронил-нитроксильного фрагмента. Ионы меди(II), координированные с обеих сторон пиразольными фрагментами, характеризуются спиновым состоянием $S = 1/2$, не проявляют эффектов изменения полного спина и не участвуют в формировании обменных цепей; поэтому такие ионы меди(II) будут называться магнитно-изолированными односпиновыми медными центрами, или просто изолированными ионами

меди(II). Ионы меди(II), координированные с обеих сторон нитронил-нитроксильными фрагментами, образуют обменные кластеры CuO_6 (O_6 отражает ближайшее окружение иона меди(II)), включающие три взаимодействующих спина, которые также называют обменными триадами. Аналогичная ситуация реализуется в случае, когда ион меди(II) с одной стороны координирован нитронил-нитроксильным, а с другой – пиразольным фрагментом, но тогда обменный CuO_5N_1 кластер содержит лишь два спина (обменная пара). [54,61]

Благодаря эффекту Яна-Теллера, характерному для иона меди(II) в октаэдрическом окружении и наличию обменных взаимодействий между неспаренными электронами иона меди(II) и нитроксильных радикалов оказывается возможным формирование двух стабильных форм обменных кластеров (Рисунок 5). В первой форме октаэдр CuO_6 вытянут вдоль оси $\text{O}_L\text{--Cu--O}_L$ (O_L – атомы кислорода NO-групп нитронил-нитроксильных радикалов), являющейся ян-теллеровской осью для иона меди(II) с конфигурацией d^9 . [62] Эффективное расстояние между неспаренными электронами иона меди(II) и радикала достаточно велико ($R_{\text{Cu--O}_L} \sim 2.3 \text{ \AA}$), из-за чего перекрывание орбиталей иона меди(II) с орбиталями радикала, несущими неспаренные электроны, также мало. В данном состоянии обменного кластера возникает слабое ферромагнитное обменное взаимодействие между спинами иона меди(II) и нитроксильных радикалов, из-за чего оно носит название слабосвязанного состояния (WS – weakly-coupled spin state). С точки зрения структуры, второе состояние отличается от слабосвязанного лишь направлением вытянутой ян-теллеровской оси иона меди(II). В данном состоянии координационный октаэдр CuO_6 вытянут вдоль оси $\text{O}_{\text{hfac}}\text{--Cu--O}_{\text{hfac}}$ (где O_{hfac} – атомы кислорода гексафторацетилацетоната меди(II)). Лиганды находятся в экваториальных положениях, из-за чего расстояние между спинами меди(II) и нитроксильных радикалов уменьшается ($R_{\text{Cu--O}_L} \sim 2.0 \text{ \AA}$), а эффективность перекрывания орбиталей меди(II) и орбиталей нитронил-нитроксильного радикала, несущих неспаренные электроны, значительно увеличивается. Аналогично, в данном состоянии возникает сильное антиферромагнитное обменное взаимодействие между спинами, из-за чего оно называется сильносвязанным состоянием (SS – strongly-coupled spin state).

Таким образом, WS и SS состояния медь(II)-нитроксильных соединений оказываются аналогами высоко- и низкоспиновых состояний спин-кроссоверных соединений. Как и в случае спинового кроссовера, переходы между SS и WS состояниями происходят под воздействием давления, света и температуры, а при низкой температуре возможно наблюдение LIESST эффекта, когда соединение захватывается в фотоиндуцированном WS состоянии, которое оказывается метастабильным при достаточно низкой температуре. [51,59,63] В некоторых соединениях в процессе WS-SS переходов также может заметно изменяться кристаллическая

упаковка полимерных цепей соединения, из-за чего изменяются такие физические характеристики данных соединений как объем элементарной ячейки, проводимость, оптическая плотность или цвет.

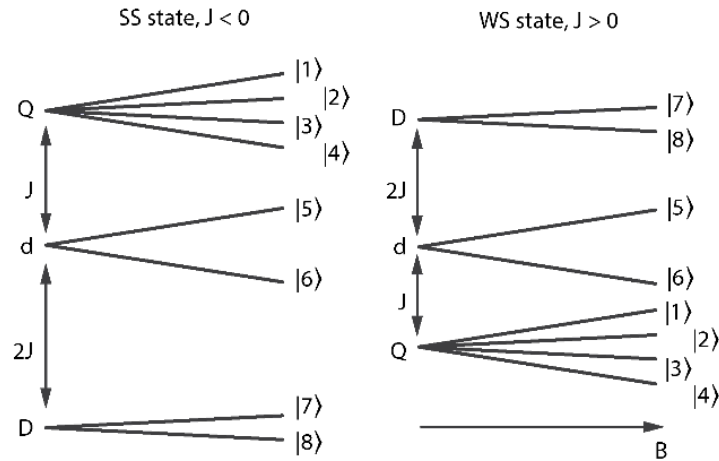


Рисунок 6. Структура спиновых уровней обменно-связанной системы нитроксил-медь(II)-нитроксил в WS и SS состояниях.

Структура спиновых уровней обменно-связанной системы нитроксил-медь(II)-нитроксил описывается гамильтонианом:

$$\hat{H} = \beta g^R (S^{R1} + S^{R2}) B_0 + \beta g^{Cu} S^{Cu} B_0 - 2J (S^{R1} + S^{R2}) S^{Cu}, \quad (1)$$

где индексы Cu, R1 и R2 относятся, соответственно, к центральной меди и двум нитроксильным радикалам (гамильтониан для случая двуспиновых систем получается подстановкой $S^{R2} = 0$). J в данном случае – прямое обменное взаимодействие Гейзенберга между неспаренными электронами меди(II) и нитроксильных радикалов. Данному гамильтониану в базисе $|S_z^{R1} S_z^{Cu} S_z^{R2}\rangle$ ($\alpha = 1/2$, $\beta = -1/2$) соответствуют собственные волновые функции следующего вида:

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

Анизотропия данной системы определяется анизотропией g-тензора иона меди, в используемом приближении g-тензор нитроксильных радикалов считается изотропным (g-фактор $g^R \approx 2.007$). Кроме этого, в гамильтониане (1) пренебрегают обменным взаимодействием

между нитроксильными радикалами, дипольными взаимодействиями и сверхтонким взаимодействием с ядром меди ($I_{Cu} = 3/2$). Рисунок 6 показывает схему спиновых уровней для спинного гамильтониана трехспиновых обменных кластеров, а именно, два уровня (D и d) со спином $1/2$ и один с $S = 3/2$ (Q). Положение данных уровней $E^D = 2J$, $E^d = 0$, $E^Q = -J$, а соответствующие данным уровням g-факторы равны [64,65]:

$$\begin{aligned} g^D &= \frac{4g^R - g^{Cu}}{3} \\ g^d &= g^{Cu} \\ g^Q &= \frac{2g^R + g^{Cu}}{3} \end{aligned}$$

При переходе между SS и WS состояниями изменяется характер обменных взаимодействий с ферромагнитного на антиферромагнитный, а поскольку положение уровней E^D и E^Q определяется знаком J, в процессе происходит "переворот" спиновых уровней. В результате сильное антиферромагнитное обменное взаимодействие в SS состоянии ($|J| > kT$) заселяет только нижний дублет D с g-фактором меньше 2. В WS состоянии со слабым ферромагнитным обменным взаимодействием оказываются заселены все три мультиплета Q, D и d.

1.3.3. Типы и особенности обменных взаимодействий в медь(II)-нитроксильных соединениях

Обменное взаимодействие часто встречается в медь(II)-нитроксильных комплексах и является важным фактором, обуславливающим возникновение магнитных особенностей, аналогичных тем, что встречаются в классических спин-кроссоверных соединениях. Обменные взаимодействия определяют как формирование обменных магнитоактивных кластеров, так и макроскопическое магнитное поведение всего комплекса.

В предыдущем разделе были рассмотрены особенности формирования обменных кластеров CuO_6 , в которых знак и величина прямого обменного взаимодействия Гейзенберга J между неспаренными электронами меди(II) и нитроксильными радикалами определяли структуру спиновых уровней данной системы (взаимное расположение мультиплетов Q, D и d). Для его обозначения в работах по изучению медь(II)-нитроксильных радикалов, как правило, используется термин "внутрикластерное" обменное взаимодействие.

Обнаружение ЭПР-сигналов отдельных Q, D и d мультиплетов оказывается невозможным в распространенных частотных диапазонах ЭПР-спектроскопии (9- и 34 ГГц) ввиду наличия процессов межмультиплетного спинного обмена [66], однако считается реализуемым в случае

использования высокопольного ЭПР. Тем не менее, косвенное подтверждение обозначенной спиновой структуры уровней возможно. Так, ранее было показано что в ЭПР-спектроскопии эффективный сигнал триады будет иметь лоренцеву форму линии с эффективным g-фактором, зависящим от величины внутримолекулярного обменного взаимодействия[53]:

$$g_{eff}(T) = \frac{(4g^R - g^{Cu}) + 3g^{Cu} \times e^{2J/kT} + 10(2g^R + g^{Cu}) \times e^{3J/kT}}{3(1 + e^{2J/kT} + 10e^{3J/kT})}$$

Яркая температурная зависимость эффективного g-фактора спиновой триады была продемонстрирована с помощью ЭПР-спектроскопии W-диапазона, что позволило протестировать подход определения температурной зависимости эффективного обменного взаимодействия в данных спиновых триадах. [52] Возможность оценки изменения внутрикластерного обменного взаимодействия J с температурой по изменению эффективного g-фактора спиновой триады была продемонстрирована на примере монокристалла $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5 \text{ C}_8\text{H}_{18}$ (Рисунок 7). По порядку величины внутрикластерное обменное взаимодействие для медь(II)-нитроксильных комплексов изменяется от $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$ в WS состоянии обменных кластеров, до $\sim -100 \text{ cm}^{-1}$ и менее в SS состоянии. [67–69] Особенности перехода комплекса $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ позволили оценить для него величину $J_{\text{intra}} = 8.8 \text{ cm}^{-1}$ с помощью данных СКВИД-магнетометрии. [70]

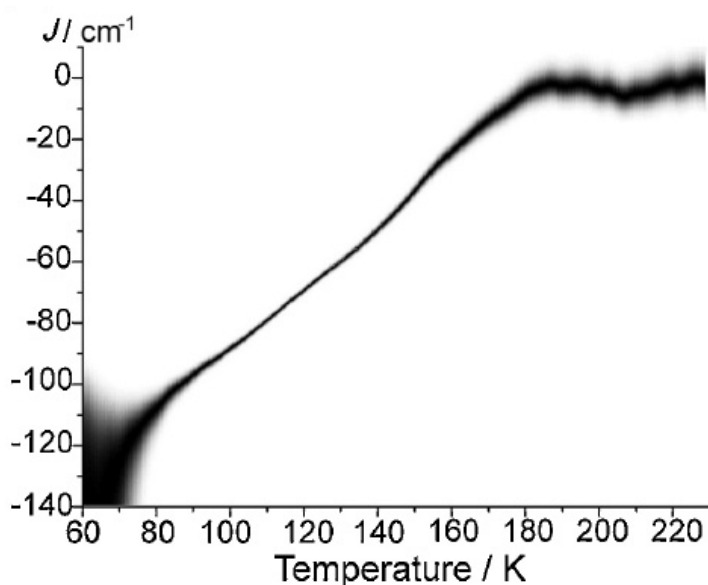


Рисунок 7. Изменение величины внутрикластерного обменного взаимодействия J между неспаренными электронами меди(II) и нитроксильными радикалами от температуры. Заимствовано из [52].

Второй важный вид обменного взаимодействия, встречающийся в медь(II)-нитроксильных комплексах это межмолекулярные обменные взаимодействия между спиновыми центрами соседних полимерных цепей, возможное за счет высокой спиновой плотности на концевых NO

группах нитронил-нитроксильных радикалов и особенностей расположения их электронных орбиталей.

Наличие междоцепочных обменных взаимодействий было экспериментально продемонстрировано методом ЭПР. [56] В данной работе на примере $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}}$ была показана возможность формирования 1D-магнитного поведения в медь(II)-нитроксильных соединениях благодаря междоцепочным обменным взаимодействиям. Помимо этого, было показано, что магнитные каналы не сонаправлены с направлением структурных полимерных цепей, а распространяются через обменно-связанные триады поперек структурных цепей (Рисунок 8).

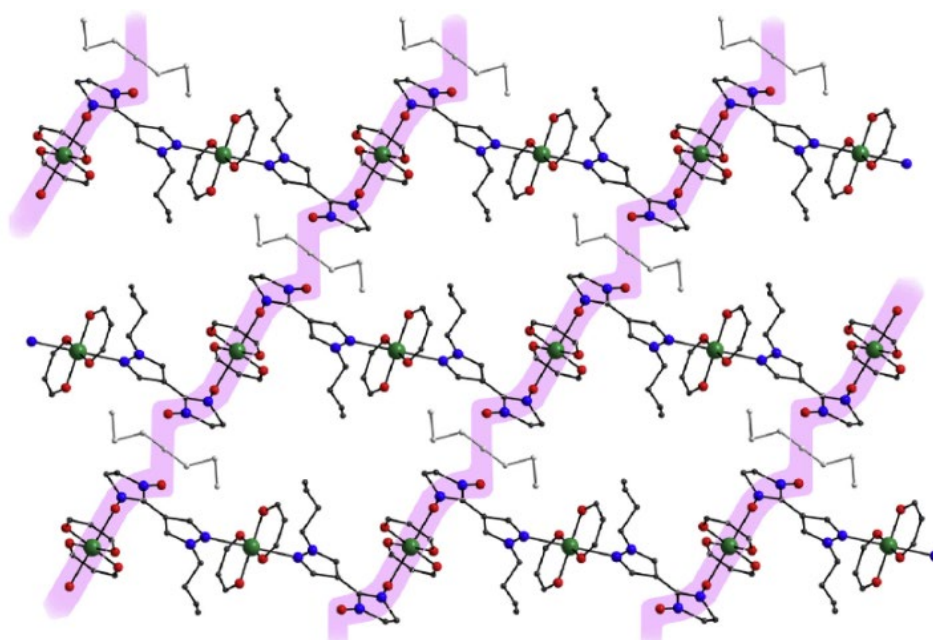


Рисунок 8. Распространение межмолекулярных обменных взаимодействий в полимерном медь(II)-нитроксильном соединении. Заимствовано из [33].

Данное взаимодействие реализуется между соседними триадами, и оказывается причиной, приводящей к спиновому обмену между Q, D и d мультиплетами. [71] Спиновые триады соседних полимерных цепей обмениваются электронами с высокой скоростью ($k = 3 \cdot 10^{10} \text{ c}^{-1}$), что соответствует режиму быстрого динамического смешивания и затрудняет прямое экспериментальное наблюдение мультиплетов Q, D и d.

1.4. ОСОБЕННОСТИ МЕТОДИК ИССЛЕДОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАГНЕТИКОВ

1.4.1. СКВИД-МАГНИТОМЕТРИЯ

СКВИД-магнитометрия (от англ. SQUID, superconducting quantum interference device) – один из самых популярных методов изучения магнитных материалов в области магнетохимии, оказываясь наиболее быстрым и прямым способом описания характера термических переходов между спиновыми состояниями соединения. Полученная информация представляется в виде графиков температурной зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$, $1/\chi(T)$, $\chi T(T)$, либо эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эфф}}(T)$. Зависимость кривой эффективного магнитного момента от температуры отражает величины и характер обменных взаимодействий, параметры термических переходов, а также типы взаимодействующих спиновых центров. Эффективный магнитный момент системы нескольких взаимодействующих спиновых центров рассчитывается по формуле (2) [72]:

$$\mu_{\text{эфф}}^2 = \frac{\sum_i (g_i)^2 S_i (S_i + 1) (2S_i + 1) e^{-E^i/kT}}{\sum_j (2S_j + 1) e^{-E^j/kT}} \quad (2)$$

где суммирование производится по всем мультиплетам системы, а g , S и E – их соответствующие g -фактор, спин и энергия. Изменение температуры влечет изменение бoльцмановской заселенности мультиплетов и, как следствие, величины $\mu_{\text{эфф}}$. Так, в случае антиферромагнитного обменного взаимодействия, когда нижний мультиплет имеет меньший полный спин, понижение температуры приведет к уменьшению величины $\mu_{\text{эфф}}$. Аналогично, ферромагнитное взаимодействие приведет к увеличению $\mu_{\text{эфф}}$.

Ограничения СКВИД-магнитометрии заключаются в том, что при использовании данного метода для изучения магнитоактивных комплексов интерпретация зависимостей $\mu_{\text{эфф}}$ часто усложняется из-за комбинации эффектов, вызванных обменными взаимодействиями и магнитоструктурными переходами. Кроме этого, например, использование СКВИД-магнитометрии для изучения фотоиндуцированных переходов и LIESST эффекта в комплексах меди(II), как правило, невозможно, так как метод СКВИД-магнитометрии требует достаточно большое количество вещества (несколько миллиграмм), которое сложно однородно облучить ввиду высокой оптической плотности исследуемых соединений.

1.4.2. ЭПР-СПЕКТРОСКОПИЯ

Электронный Парамагнитный Резонанс (ЭПР, ЭПР-спектроскопия) – еще один метод изучения магнитных свойств соединений, имеющий ряд преимуществ перед магнитометрическими методиками. ЭПР использует эффект поглощения СВЧ неспаренными электронами в магнитном поле для получения информации о магнитных и структурных

свойствах исследуемого соединения. Структура спиновых уровней электрона в значительной степени зависит от его непосредственного окружения, что делает ЭПР крайне чувствительным методом для изучения различных свойств парамагнитных соединений, которые могут быть недоступны другим техникам. Благодаря этому, метод ЭПР активно применяется для изучения различных видов молекулярных магнетиков, в том числе спин-кроссоверных и медь(II)-нитроксильных соединений. [1,73–75] Помимо определения основных магнитно-резонансных параметров парамагнитных соединений, таких как g тензоры, константы СТВ и параметры расщепления в нулевом поле, ЭПР позволяет определять тип и пространственную локализацию обменных взаимодействий, описывать особенности спиновых переходов, определять структурные особенности соединений. ЭПР-спектроскопия также менее требовательна к количеству исследуемого вещества в сравнении со СКВИД-магнитометрией (от ~ 0.1 мг соединения в случае SCO и медь(II)-нитроксильных соединений для ЭПР и ~ 30 и более мг для СКВИД), что открывает возможности изучения магнитных и структурных особенностей фотоиндуцированных состояний. Ниже рассмотрим особенности применения метода ЭПР к данным классам соединений.

Эффект спинового кроссовера возможен в ограниченном наборе соединений $3d^{4-7}$ ионов металлов в лигандном окружении [30], а именно в комплексах ионов железа(II), железа(III), кобальта(II), кобальта(III), никеля(II), и марганца(II). Однако на практике для последних трех он наблюдается редко. Два наиболее широких класса SCO соединений (на основе железа(III) и кобальта(II)) характеризуются хорошо разрешенными ЭПР спектрами и для высоко- и для низкоспиновых состояний. В процессе спинового кроссовера железо(III) переходит между состояниями LS: $^2T_{2g}$, $S = 1/2$ и HS: $^6A_{1g}$, $S = 5/2$, оба из которых хорошо детектируются и различаются с помощью ЭПР благодаря характерным параметрам расщепления в нулевом поле D и E в случае высокоспинового состояния. [76,77] Низкоспиновое состояние кобальта(II) имеет спин $S = 1/2$ и однозначно характеризуется 8 линиями СТВ ($I_{Co} = 7/2$). Получение ЭПР-спектра высокоспинового состояния кобальта(II) возможно, однако затруднено из-за быстрой спин-решеточной релаксации, вызванной спин-орбитальным взаимодействием. Наконец, комплексы железа(II) с электронной конфигурацией $3d^6$, согласно СКВИД-магнитометрии претерпевают спин-кроссоверный переход, однако требуют особого подхода при их изучении с помощью ЭПР-спектроскопии. Так, низкоспиновое состояние железа(II) характеризуется спином $S = 0$ и не имеет спектра ЭПР. Высокоспиновое же состояние железа(II) со спином $S = 2$, часто не имеет регистрируемого ЭПР спектра в стандартных ЭПР-частотах (9- и 34 ГГц) из-за быстрой релаксации, вызванной спин-орбитальным взаимодействием и больших значений параметров расщепления в нулевом магнитном поле. Как правило, в случае подходящих

параметров РНП, ЭПР спектры железа(II) в высокоспиновом состоянии могут быть получены лишь при температурах ниже 20 К, где релаксация замедлена. Ввиду обозначенных особенностей ЭПР-спектроскопии ионов железа(II), для изучения спин-кроссоверных соединений на основе железа(II) методом ЭПР часто применяется техника допирования исследуемого соединения подходящими ЭПР пробами. [44,78]

Итого, несмотря на описанные ограничения, ЭПР-спектроскопия является доступным и информативным методом для характеристики SCO соединений, позволяет выявлять особенности спиновых переходов и соответствующих структурных изменений, а также эффекты фотопереключения.

Метод ЭПР часто оказывается особенно информативным при изучении медь(II)-нитроксильных соединений благодаря богатой структуре спиновых уровней данных соединений, которая была рассмотрена в главе 1. Рассмотрим соответствующие данной структуре ЭПР спектры на примере хорошо исследованного ранее трехспинового комплекса $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$. Спектр $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ состоит из двух ЭПР сигналов, соответствующих центрам магнитно-изолированной меди(II) и обменным кластерам нитроксил-медь(II)-нитроксил. ЭПР сигнал первого типа центров - это характерный спектр иона меди(II) в октаэдрическом окружении с 4 линиями СТБ с g-фактором $g_z \approx 2.4$ и одной интенсивной линии, соответствующей $g_{xy} \approx 2.1$. [65] Разрешенные линии СТБ при низкой температуре показывают отсутствие обменных взаимодействий с участием неспаренного электрона изолированной меди(II). При повышении температуры линии СТБ постепенно уширяются, что может быть как результатом общего ускорения спиновой релаксации, так и повышением интенсивности межмолекулярного обмена за счет включения в него спинов триад в WS состояниях.

Однако основные изменения формы ЭПР спектра $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ с температурой связаны именно с изменением сигнала триады, который изменяется от одной обменной линии при высокой температуре до спектра комплексной структуры с несколькими сигналами при низкой (Рисунок 9). В WS состоянии, соответствующем высокотемпературному состоянию со слабым ферромагнитным взаимодействием, заселены все три спиновых мультиплета (Q, d и D), однако на спектре ЭПР они все проявляются как одна линия с g-фактором ≈ 2.05 из-за динамического и обменного смешивания между данными мультиплетами (преимущественно динамический эффект Яна-Теллера и межмолекулярный обмен между соседними медь-нитроксильными кластерами). Одна из предлагаемых методик, которая может позволить экспериментально подтвердить описанную спиновую структуру – это высокочастотная ЭПР-спектроскопия. Предполагается, что высокая сканирующая частота (> 1 ТГц) позволит преодолеть режим быстрого динамического смешивания и зарегистрировать индивидуальные сигналы Q, d и D

мультиплетов в WS состоянии, однако на данный момент это не было подтверждено экспериментально из-за технических ограничений высокопольных методик.

В SS состоянии модельного комплекса $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ благодаря сильному антиферромагнитному обменному взаимодействию и низкой температуре преимущественно заселен нижний дублет D. Используя характерные значения g факторов нитронил-нитроксильного радикала и меди $g^{\text{R}} \approx 2.007$ и $g^{\text{Cu}} \approx 2.1\text{--}2.4$, получаем что $g^{\text{D}} = (4g^{\text{R}} - g^{\text{Cu}})/3 < 2$. ЭПР сигнал, соответствующий $g < 2$ и, соответственно, более высокому магнитному полю, таким образом, является одним из индикаторов SS состояния.

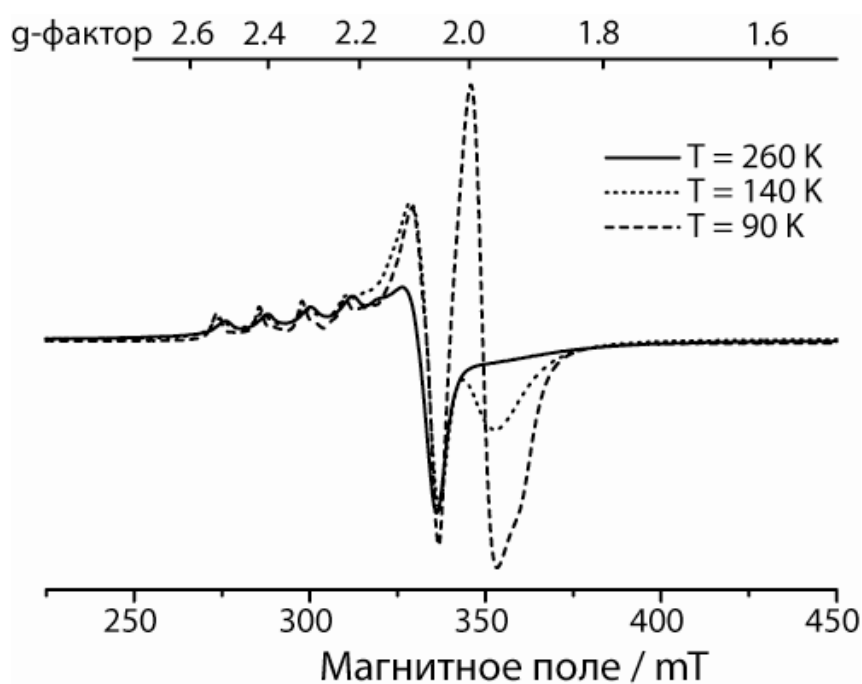


Рисунок 9. ЭПР спектр X-диапазона $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ при разных температурах. Заимствовано из [65].

1.4.3. ИК СПЕКТРОСКОПИЯ

ИК-Фурье спектроскопия – универсальная методика для получения информации о структурных изменениях веществ, позволяющая измерять спектры поглощения соединений в диапазонах от дальнего ИК до УФ. Метод ИК-Фурье спектроскопии значительно уступает рентгеноструктурному анализу в количестве получаемой информации, но при этом он в меньшей степени требователен к пробоподготовке исследуемых соединений. Так, ИК спектроскопия позволяет получать спектры соединений в кристаллической или порошковой форме, а также в растворе, что, во-первых, позволяет изучать соединения, разрушающиеся в процессе структурных переходов, а во-вторых, проводить эксперименты по изучению эффектов фотопереключения и LIESST.

Обнаружение структурного перехода с использованием ИК-Фурье спектроскопии оказывается простой задачей, однако сопоставление происходящих изменений в ИК-спектрах с соответствующими структурными изменениями в $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ как правило затруднено комплексностью ИК-спектров данных соединений. На практике, как правило, выбираются характеристические ИК полосы, чувствительные к структурным изменениям и позволяющие определить характер данных изменений в процессе SS–WS переходов. Соотнесение изменения структуры с магнитным поведением комплекса часто позволяет получить дополнительную информацию о причинах и особенностях SS-WS переходов в медь(II)-нитроксильных комплексах. [59,79,80] Так, ИК-Фурье спектроскопия успешно применялась для регистрации магнитоструктурных переходов и определения их температур [80], изучения гистерезисных переходов [81], и LIESST. [82,83] Польза применения ИК-спектроскопии для соединений $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ заключается в том, что данный метод может различать случаи постепенного перехода между структурными фазами и перехода с исчезновением первой фазы и появлением второй.

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. ИССЛЕДУЕМЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И МЕТОДЫ ПРОБОПОДГОТОВКИ

2.1.1. СПИН-КРОССОВЕРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ $[M(\text{bpp}/\text{terpy})_2][\text{BF}_4]_2$

В главе 3 данной работы изучались соединения $[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{BF}_4]_2$ (bpp = 2,6-бипиразол-1-илпиридин), допированные медными и кобальтовыми парамагнитными центрами. Так, были проведены ЭПР измерения комплекса $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]_{0.97}[\text{Co}(\text{terpy})_2]_{0.03}[\text{BF}_4]_2$, $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]_{0.96}[\text{Cu}(\text{terpy})_2]_{0.04}[\text{BF}_4]_2$ и $[\text{Fe}_{0.97}\text{Cu}_{0.03}(\text{bpp})_2][\text{BF}_4]_2$ (Рисунок 10).

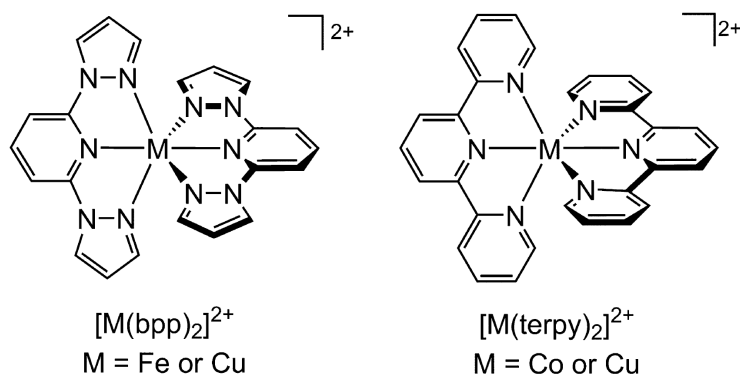


Рисунок 10. Структура комплексов вида $[\text{M}(\text{bpp})_2]$ и $[\text{M}(\text{terpy})_2]$.

Все соединения на основе $[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{BF}_4]_2$ были синтезированы и подготовлены в лаборатории профессора Халкроу в Университете Лидса (Великобритания). Структурные данные и данные магнитометрии также были предоставлены профессором Халкроу (Рисунок 2). Для качественного фотопереключения образцы были приготовлены путем диспергирования соединений в KBr и последующей прессовки в таблетки. Данная пробоподготовка аналогична той, что проводится для типичных спектроскопических экспериментов в ИК диапазоне. Концентрации соединений были скорректированы в каждом случае для достижения компромисса между достаточной прозрачностью таблетки и интенсивностью ЭПР спектра. Было проверено, что описанная подготовка образца не оказывает влияния на спин-кроссоверные свойства соединений, таких, как например, характер их термического перехода и форма спектров ЭПР.

2.1.1. МЕДЬ-НИТРОКСИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ $\text{Cu}(\text{HfAC})_2\text{L}^{\text{R}}$

В главах 4, 5 и 6 изучались медь-нитроксильные комплексы семейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$. Все соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ были синтезированы сотрудниками Лаборатории многоспиновых координационных соединений МТЦ СО РАН. Данные рентгеноструктурного анализа получены д.х.н. Романенко Галиной Владиславовной, данные магнитометрии соединений получены к.х.н. Артемом Степановичем Богомяковым. Синтез всех $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ соединений проводился к.х.н. Марюниной Ксенией Юрьевной и к.х.н. Толстиковым Святославом Евгеньевичем по методике, разработанной ранее. [84] Структуры исследуемых $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ соединений представлены на рисунке 11 (а-е), а соответствующие им кривые температурной зависимости эффективного магнитного момента ($\mu_{\text{эфф}}$), показывающие особенности магнитоструктурных переходов в данных соединениях – на рисунке 11 (f-g).

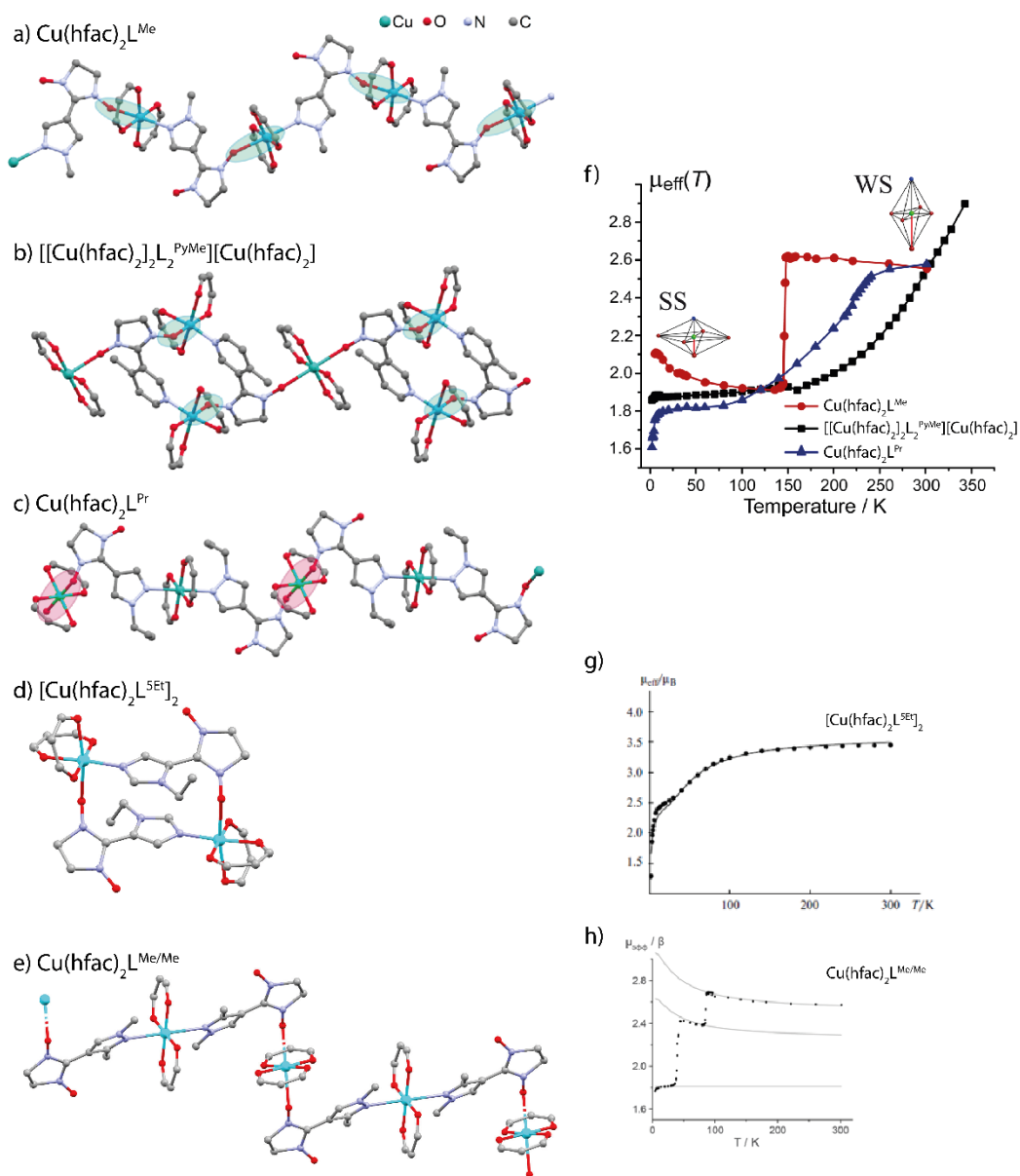


Рисунок 11. Структуры изучаемых комплексов вида $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{LR}$ (a-e) и зависимость их эффективных магнитных моментов μ_{eff} от температуры (f-h). Заимствовано из [60,85]

В главах 4 и 5 изучались медь(II)-нитроксильные комплексы, содержащие спиновые пары иона медь(II) и нитроксильного радикала. Для данной работы был выбран наиболее изученный представитель двуспиновых соединений – $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$, на примере которого впервые была продемонстрирована возможность фотопереключения дышащих кристаллов, содержащих спиновые пары. В качестве второго представителя дышащих кристаллов со спиновыми парами был выбран комплекс $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_2\text{L}_2^{\text{PyMe}}][\text{Cu}(\text{hfac})_2]$. В данном комплексе чередуются четырехспиновые циклы $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_2\text{L}_2^{\text{PyMe}}]$ и одиночные медные центры $[\text{Cu}(\text{hfac})_2]$, содержащие один неспаренный электрон (Рисунок 11 b). Каждый четырехспиновый цикл содержит две спиновые пары медь(II)-нитроксил в CuO_5N обменных центрах. Данные магнитометрии и PCA указывают на то, что уже при комнатной температуре соединение $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_2\text{L}_2^{\text{PyMe}}][\text{Cu}(\text{hfac})_2]$ находится частично в WS и частично в SS форме, то есть процесс

термического перехода начинается выше комнатной температуры. [86] В отличие от соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$, спиновый переход у $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_2\text{L}_2^{\text{PyMe}}][\text{Cu}(\text{hfac})_2]$ происходит постепенно (Рисунок 11 f). Последнее двуспиновое соединение ($[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{5\text{Et}}]_2$) характеризуется тем, что во всем температурном интервале 5–300 К находится в термическом WS состоянии. Кроме этого, для сравнения трендов, наблюдающихся в двуспиновых соединениях с трехспиновыми аналогами, был дополнительно исследован трехспиновый комплекс $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ (Рисунок 11 c). Это соединение содержит полимерные цепи с мотивом цепи голова-голова, то есть односпиновые звенья CuO_4N_2 чередуются с трехспиновыми обменными кластерами CuO_6 . Основной спиновый переход $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ происходит в температурном диапазоне между ~100 и 250 К (Рисунок 11 f). [54] Наконец, в главе 6 было исследовано трехспиновое соединение с двумя метильными заместителями пиразольного кольца $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me/Me}}$ (Рисунок 11 e) с редко встречающимся двуступенчатым магнитоструктурным переходом (Рисунок 11 h). [87]

Во всех экспериментах, включая эксперименты по изучению процессов фотопереключения, описанных в главах 4 и 5 кристаллы $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ были измельчены и спрессованы в порошке KBr под давлением 3 тонны для получения полупрозрачных KBr таблеток. Типичное соотношение KBr/образец составляло 16:1 по массе. Данная подготовка образца позволяет получить компромиссное решение между достаточной прозрачностью образца, сохранением его магнитных свойств и достижением достаточной чувствительности в ЭПР экспериментах. Излишнее понижение давления может привести к недостаточному качеству KBr таблеток, а излишнее повышение – к подавлению эффектов термо- и фотопереключения в медь(II)-нитроксильных комплексах. Аналогичная пробоподготовка также проводилась для всех ИК экспериментов. В экспериментах по изучению параметров магнитоструктурного перехода под воздействием температуры в главах 5 и 6 использовались соединения в виде поликристаллического порошка для достижения максимальной интенсивности и изотропности спектра.

В ЭПР экспериментах, которые требовали определения изменения интенсивности сигнала мы использовали эталонное соединение – порошок тритильного радикала, запечатанный в тонком кварцевом капилляре. Данный эталон обладает узким сигналом с $g=2$, который не интерферирует с исследуемым спектром, и не насыщается при используемых экспериментальных параметрах. Порошок тритильного радикала помещался вместе с исследуемым образцом в кварцевую трубку (внеш.диам. 3.8 мм, внутр.диам. 2.8 мм) и использовался для нормирования ЭПР спектра.

2.2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ УСТАНОВКИ

Экспериментальные данные ИК спектроскопии в главах 5 и 6 были получены в Лаборатории ЭПР-спектроскопии МТЦ СО РАН с использованием Фурье-ИК спектрометра Bruker Vertex v80, оснащенного проточным гелиевым криостатом и МСТ детектором, охлаждаемым жидким азотом. Фурье-ИК спектры были записаны в среднем и ближнем ИК диапазонах при температурах 5–300 К. Спектральное разрешение составляло 1 см^{-1} , а температурная точность 1 К.

Все результаты, полученные методом ЭПР в X- и Q-диапазонах (9 и 34 ГГц соответственно) были получены в Лаборатории ЭПР-спектроскопии МТЦ СО РАН на коммерческом ЭПР спектрометре Bruker Elexsys E580 X/Q-диапазонов, оснащенный гелиевым криостатом и системой контроля температуры Oxford Instruments. Все спектры были получены в стационарном режиме при температурах 5–300 К. Типичные экспериментальные параметры в ЭПР экспериментах X- и Q-диапазонов: мощность микроволнового излучения 0.192 мВт, модуляция магнитного поля 0.1 мТл @ 100 кГц, термическая стабилизация в каждой точке в течение 10 минут, ведущая к точности выставления температуры на уровне 2–5 К.

В экспериментах по фотопереключению соединений облучение светом проводилось с помощью твердотельного лазера непрерывного излучения с выходной мощностью 30-50 мВт, излучение от которого подавалось непосредственно в ЭПР резонатор с помощью оптического волокна. Для медь(II)-нитроксильных комплексов была выбрана длина волны $\sim 720\text{ нм}$ (соответствует d-d полосе меди), для спин-кроссоверных соединений $\sim 532\text{ нм}$. [88,89] Облучение светом производилось в течение $\sim 20\text{ мин}$, до прекращения изменений в формах ЭПР спектров.

Для исследования релаксации из фотоиндуцированного WS состояния в основное SS состояние в главах 4 и 5 сначала облучался каждый образец, чтобы добиться максимальной степени фотопереключения для конкретных условий эксперимента (образец, температура и мощность света). Затем свет выключался и записывалась серия ЭПР спектров с интервалом 2 мин. Для обработки этих данных и получения зависимости $\gamma_{ws}(t)$, где γ_{ws} - доля центров в фотоиндуцированном WS состоянии, использовался подход, разработанный ранее для спиновых триад. [90] Из всего массива спектров вычитался темновой (измеренный до облучения) спектр, что приводило к тому, что форма получающихся разностных спектров не зависела от времени, а их интенсивность оказывалась пропорциональной значению γ_{ws} .

ЭПР эксперименты в сильных магнитных полях, описанные в главе 6 проводились в Лаборатории Высоких Магнитных Полей в Дрездене (Hochfeld-Magnetlabor Dresden, HLD). Измерения высокопольного ЭПР проводились с использованием 60 Тл ЭПР спектрометра импульсного магнитного поля, работающего в режиме пропускания с использованием InSb болометра в качестве детектора. Непрерывное облучение образца на частоте 693 ГГц осуществлялось с помощью перестраиваемого CO₂ ИК-лазера дальнего диапазона Edinburgh Instruments (Рисунок 12). В эксперименте импульсное магнитное поле увеличивается до 40 Тл в течение первых 500 миллисекунд, а затем падает до нуля в течение следующей секунды (Рисунок 13). Таким образом, в течение одного эксперимента регистрация спектров ЭПР происходит дважды. В отличие от типичной ЭПР-спектроскопии, спектр высокопольного ЭПР записывается в режиме поглощения, так как ось абсцисс показывает выходные данные болометрического детектора. В главе 6 эксперимент был проведен дважды, таким образом, приведенный спектр является суммой 4 спектров, измеренных в двух экспериментах (при нарастании и спадании поля, соответственно).

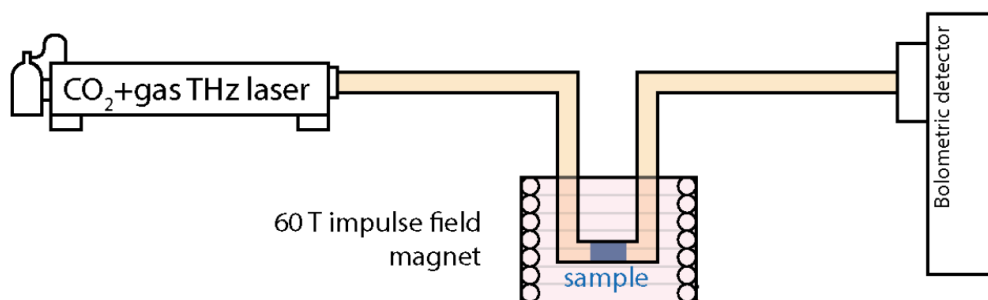


Рисунок 12. Схема установки высокопольного ЭПР в Лаборатории Высоких Магнитных Полей

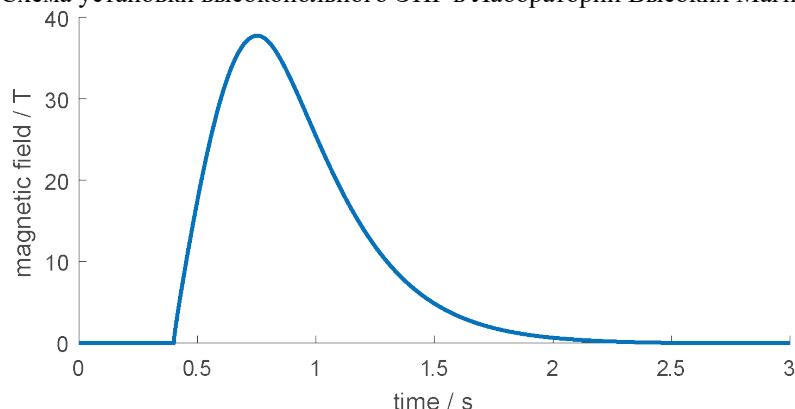


Рисунок 13. Профиль развертки магнитного поля в высокопольных ЭПР экспериментах
 Моделирование всех ЭПР спектров X- и Q-диапазонов, а также высокопольных ЭПР спектров проводилось с помощью пакета Easyspin для программы MATLAB [91].

Глава 3. ПРИМЕНЕНИЕ ЭПР ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ВЫНУЖДЕННОГО СПИНОВОГО ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ ДОПИРОВАННЫХ ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ МЕДИ(II) И КОБАЛЬТА(II) В СПИН-КРОССОВЕРНЫХ КОМПЛЕКСАХ ЖЕЛЕЗА(II)

3.1. ВВЕДЕНИЕ

В данной главе изучаются представители спин-кроссоверных соединений на основе иона железа(II) с помощью ЭПР-спектроскопии допированных ионов кобальта(II) и меди(II). Данная методика не только демонстрирует новый подход к изучению эффекта LIESST, но и демонстрирует эффект переключения допированных центров кобальта(II) структурно-индуцированным переходом окружающей кристаллической решетки. Подобные результаты крайне важны для изучения и развития синтеза новых комплексных спин-кроссоверных соединений. Так, введение инертных допированных ионов в SCO соединения предсказуемо влияет на кооперативность и температуру перехода без значительного изменения структуры решетки. Подобные исследования сыграли важную роль в разработке моделей спинового кроссовера [32], а также в понимании динамики LIESST. [33] Несмотря на это, использование допированных ионов в качестве спектроскопических зондов в SCO встречается редко. Большинство примеров их использования связано с ЭПР изучением ионов Mn^{2+} и Co^{2+} , для которых параметры расщепления в нулевом поле изменяются при спин-кроссоверном переходе окружающей кристаллической решетки. [44,92–97]

3.2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Были исследованы твердые растворы на основе $[Fe(bpp)_2][BF_4]_2$ (bpp = 2,6-бипиразол-1-илпиридин)[42], который претерпевает резкий спин-кроссоверный переход при $T_{1/2} = 261$ К и $T_{LIESST} = 81$ К (Рисунок 2). [39,40] Базовая решетка $[Fe(bpp)_2][BF_4]_2$ способна включать не только изоморфные допированные металлы $[Fe_xM_{1-x}(bpp)_2][BF_4]_2$ ($M = Co, Ni$ или Cu), [98–100] но и до ≈ 25 % примесей $[M(terpy)_2]^{2+}$ ($M = Co, Cu$ или Ru), оставаясь при этом фазово-чистой и однородной.[98,100–102] Магнитные данные свидетельствуют о том, что спиновый кроссовер и эффект LIESST в $[Fe(bpp)_2]_y[Co(terpy)_2]_{1-y}[BF_4]_2$ ($y = 0.85$ или 0.76) демонстрирует переключение как на центрах железа(II), так и на допированных центрах кобальта(II). Это первый пример фотопереключения различных ионов металлов в спин-кроссоверном соединении, а также первое свидетельство о захвате спинового состояния иона кобальта(II) в

твердом комплексе. [101,102] Для сравнения, высокоспиновое возбужденное состояние чистого $[\text{Co}(\text{terpy})_2][\text{ClO}_4]_2$ переходит обратно в свое низкоспиновое основное состояние в течение 400 мкс при 10 К в эксперименте типа LIESST.[103]

Однако, приведенное заключение остается предварительным, поскольку магнитные измерения не могут быть проведены напрямую на ионах примеси кобальта. Чтобы обойти это ограничение, была использована ЭПР-спектроскопия для изучения LIESST эффекта в $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]_{0.97}[\text{Co}(\text{terpy})_2]_{0.03}[\text{BF}_4]_2$. [101] Также были проведены аналогичные измерения на двух соединениях-аналогах, допированных ионами меди(II) $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]_{0.96}[\text{Cu}(\text{terpy})_2]_{0.04}[\text{BF}_4]_2$ и $[\text{Fe}_{0.97}\text{Cu}_{0.03}(\text{bpp})_2][\text{BF}_4]_2$, [100], поскольку из-за ян-теллеровской природы ионы меди могут быть крайне чувствительны к изменениям в своем локальном окружении. [93,104,105]

Как упоминалось выше, соединение $[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{BF}_4]_2$ проявляет LIESST эффект при криогенных температурах с $T_{\text{LIESST}} = 81 \text{ К}$. [39] Присутствие $< 5 \%$ примесей в исследуемых соединениях практически не влияет на эти параметры.[102] В процессе выполненных ЭПР-экспериментов, для каждого образца сначала измерялся ЭПР спектр до облучения при $T = 20 \text{ К}$. Затем образец облучался до тех пор, пока не прекращались спектральные изменения (≈ 10 минут). После этого фотопереключенное соединение нагревали без облучения до 90 К. В процессе нагрева записывались спектры с интервалами 10–20 К. В конце образец охлаждали до 20 К и повторно измеряли, чтобы сравнить наблюдаемый итоговый спектр с исходным. Каждый итоговый ЭПР спектр при 20 К был идентичен спектру, наблюдаемому до включения лазера.

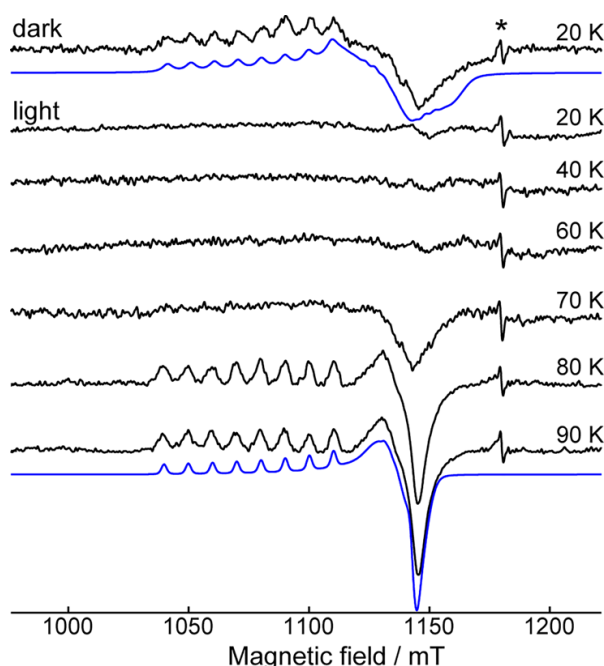


Рисунок 14. Изменение ЭПР спектра $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]_{0.97}[\text{Co}(\text{terpy})_2]_{0.03}[\text{BF}_4]_2$ в процессе фотопереключения (light) и последующего нагрева. Модельные спектры выделены синим. «*» показывает сигнал примеси.

На рисунке 14 показана описанная серия измерений для $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]_{0.97}[\text{Co}(\text{terpy})_2]_{0.03}[\text{BF}_4]_2$. Начальный спектр до облучения при 20 К типичен для низкоспинового ($S = 1/2$) иона Co^{2+} в октаэдрическом окружении с ромбическим искажением. Восемь линий сверхтонкого расщепления вызваны ядерным спином ^{59}Co ($I = 7/2$) и отчетливо видны на g_z компоненте спектра. Путем моделирования спектра были получены следующие параметры $g = [2.06, 2.10, 2.20]$ и параметр сверхтонкого взаимодействия $A_{zz} = 300$ МГц (≈ 107 Гс; A_{xx} и A_{yy} не разрешены). [106] При облучении образца при температуре 20 К, спектр, содержащий разрешенные линии СТВ, исчезает. Такое изменение однозначно указывает на переход иона Co^{2+} из низкоспинового в высокоспиновое состояние ($S = 3/2$). ЭПР спектр последнего намного шире и поэтому менее интенсивен и, таким образом, не регистрируется в условиях эксперимента. [47,101,107] При последующем нагреве образца его ЭПР спектр отсутствует вплоть до 70 К. При 70 К низкоспиновый сигнал Co^{2+} появляется снова и восстанавливает свою изначальную интенсивность при достижении 80 К, что согласуется с ранее измеренным параметром $T_{\text{LIESST}} = 80$ К для $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]_{0.97}[\text{Co}(\text{terpy})_2]_{0.03}[\text{BF}_4]_2$. [102] Спектроскопические параметры низкоспиновых спектров при 80–90 К лишь незначительно отличаются от параметров при 20 К ($g = [2.068, 2.088, 2.201]$ и $A_{zz} = 310$ МГц (≈ 110 Гс)). Данные изменения, вероятно, вызваны изменениями геометрии молекулы допированные примеси вследствие изменения температуры и/или динамического эффекта Яна-Теллера. [107,108] Таким образом, полученные данные убедительно демонстрируют, что центры $[\text{Co}(\text{terpy})_2]^{2+}$ в $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]_{0.97}[\text{Co}(\text{terpy})_2]_{0.03}[\text{BF}_4]_2$ подвергаются вынужденному структурно-индуцируемому переключению спинового состояния во время возбуждения при LIESST эффекте и релаксации

вместе с основной $[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{BF}_4]_2$ решеткой. То есть, спиновое состояние допированной примеси $[\text{Co}(\text{terpy})_2]^{2+}$ полностью определяется спиновым состоянием основной решетки железа(II).

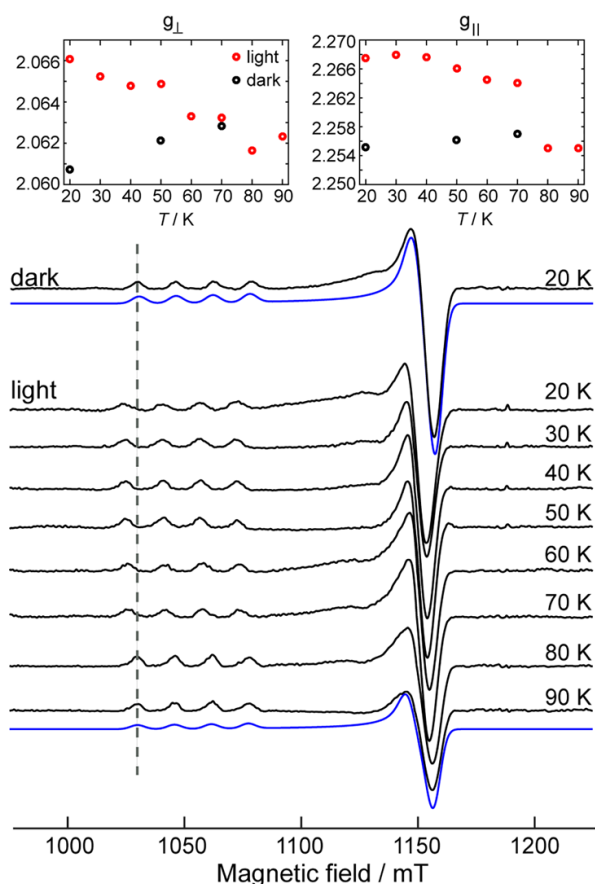


Рисунок 15. Изменение ЭПР спектра $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]_{0.96}[\text{Cu}(\text{terpy})_2]_{0.04}[\text{BF}_4]_2$ в процессе фотопереключения (light) и последующего нагрева. Модельные спектры выделены синим. Вставки сверху показывают температурное поведение g факторов (g_{\perp} и g_{\parallel}) при воздействии (•) и в отсутствие (◦) облучения при 20 K. «*» показывает сигнал примеси.

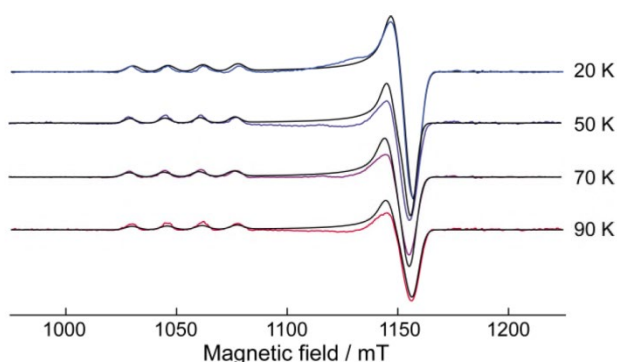


Рисунок 16. Моделирование Q-band EPR спектров $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]_{0.96}[\text{Cu}(\text{terpy})_2]_{0.04}[\text{BF}_4]_2$ в отсутствие облучения (результаты моделирования приведены на вставках к рисунку 15. Черные линии – модельные спектры.

На рисунке 15 показаны аналогичные данные для соединения $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]_{0.96}[\text{Cu}(\text{terpy})_2]_{0.04}[\text{BF}_4]_2$, допированного $[\text{Cu}(\text{terpy})_2]^{2+}$. В отличие от медь(II)-нитроксильных соединений, где возможны эффекты перехода между спиновыми состояниями

обменных медь-нитроксильных центров, магнитоизолированные центры $3d^9 \text{Cu}^{2+}$, такие как $[\text{Cu}(\text{terpy})_2]^{2+}$, не могут самостоятельно демонстрировать переходы между спиновыми уровнями. Несмотря на это, ян-теллеровская природа иона меди(II) способствует спектральному разделению компонент g -тензора в ЭПР спектре, делая ЭПР спектр чувствительным к малым структурным искажениям иона меди, обусловленными окружающей решеткой.

Спектр при 20 К до облучения является типичным для иона меди(II) в аксиально-симметричном октаэдрическом окружении (Рисунок 15) и может быть моделирован с использованием параметров $g = [2.061, 2.061, 2.252]$. Фотопереключение решетки $[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{BF}_4]_2$ при 20 К четко отражается в изменении перпендикулярной и параллельной компонент g -тензора меди. Примечательно, что все компоненты g -тензора и, следовательно, и его изотропное усредненное значение, увеличиваются при переходе из низко- в высокоспиновое состояние решетки Fe^{2+} до $g = [2.066, 2.066, 2.268]$ при 20 К. Такие изменения соответствуют удлинению связей Cu–N, что показывает увеличение эффективного объема координационного октаэдра CuN_6 . Это соотносится с литературными данными, поскольку переход в высокоспиновое состояние в $[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{BF}_4]_2$ приводит к изотермическому увеличению объема его элементарной ячейки на 2 %, соответствуя более длинным связям металл-лиганд в высокоспиновом состоянии. [40] Таким образом, фотопереключение приводит к расширению решетки Fe^{2+} , что создает предпосылки для расширения координационной сферы допированных медных центров.

Последующее повышение температуры фотопереключенного соединения $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]_{0.96}[\text{Cu}(\text{terpy})_2]_{0.04}[\text{BF}_4]_2$ до 70 К сопровождается небольшим уменьшением g_{\parallel} , однако наиболее выраженный скачок до изначального значения $g_{\parallel} \approx g_{\parallel}$ ($T = 20 \text{ К}$, до фотооблучения) происходит между 70 и 80 К (Рисунок 15, вставки), что соответствует T_{LIESST} основной решетки Fe^{2+} . Температурные изменения g_{\perp} менее очевидны, поскольку наиболее выраженное уменьшение g_{\perp} происходит при нагревании от 20 до 70 К. Более того, значение g_{\perp} при 80–90 К не соответствует значению g фактора при 20 К до облучения, где соединение также находится в низкоспиновом состоянии. Это указывает на то, что ЭПР спектр центров $[\text{Cu}(\text{terpy})_2]^{2+}$ в низкоспиновом состоянии $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]_{0.96}[\text{Cu}(\text{terpy})_2]_{0.04}[\text{BF}_4]_2$ по своей природе зависит от температуры. Такое поведение типично для динамического эффекта Яна-Теллера ионов Cu^{2+} . [105,109–112] Это было подтверждено полученной температурной зависимостью спектров $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]_{0.96}[\text{Cu}(\text{terpy})_2]_{0.04}[\text{BF}_4]_2$ между 20 и 70 К в отсутствии облучения (Рисунки 15 и 16). Еще более выраженные проявления динамического эффекта Яна-Теллера были обнаружены для соединения $[\text{Fe}_{0.97}\text{Cu}_{0.03}(\text{bpp})_2][\text{BF}_4]_2$.

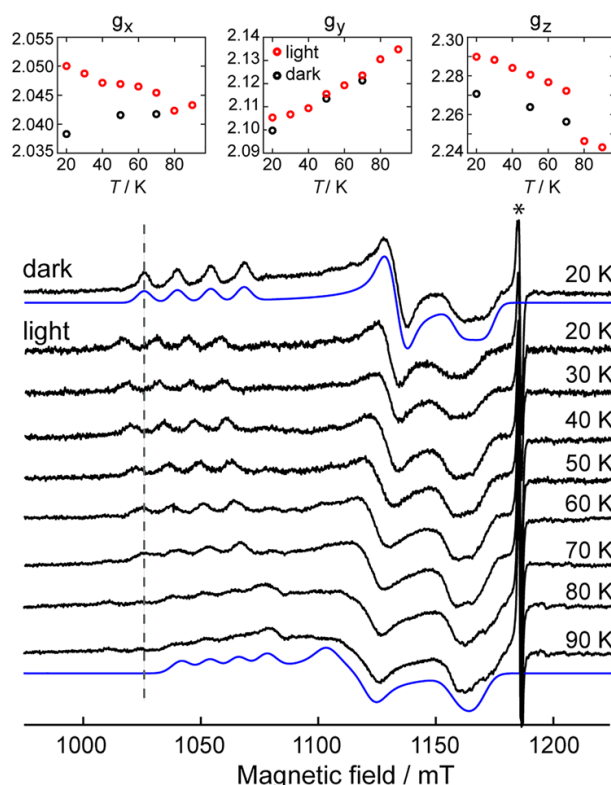


Рисунок 17. Изменение ЭПР спектра $[\text{Fe}_{0.97}\text{Cu}_{0.03}(\text{bpp})_2][\text{BF}_4]_2$ в процессе фотопереключения (light) и последующего нагрева. Модельные спектры выделены синим. Вставки сверху показывают температурное поведение g факторов (g_{\perp} и g_{\parallel}) при воздействии (•) и в отсутствие (◐) облучения. «*» показывает сигнал примеси.

На рисунке 17 показано проявления LIESST эффекта и нагрева в ЭПР спектрах комплекса $[\text{Fe}_{0.97}\text{Cu}_{0.03}(\text{bpp})_2][\text{BF}_4]_2$, допированного ионами Cu^{2+} . В отличие от $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]_{0.96}[\text{Cu}(\text{terpy})_2]_{0.04}[\text{BF}_4]_2$, ЭПР спектр $[\text{Fe}_{0.97}\text{Cu}_{0.03}(\text{bpp})_2][\text{BF}_4]_2$ при 20 К до облучения соответствует иону Cu^{2+} в октаэдрическом окружении с ромбическим искажением, поскольку все компоненты g -тензора хорошо разрешены. Как и в предыдущем случае, фотопереключение основной решетки $[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{BF}_4]_2$ приводит к заметному увеличению всех компонент g -тензора, что наиболее выражено для g_x и g_z . Таким образом, средняя длина связей Cu-N в $[\text{Fe}_{0.97}\text{Cu}_{0.03}(\text{bpp})_2][\text{BF}_4]_2$ также увеличивается при фотопереключении. Однако последующее повышение температуры приводит к изменениям компонент g -тензора во всем диапазоне 20–90 К. В результате, изменения g_x и g_z , вызванные релаксацией около T_{LIESST} , выражены слабо, однако все еще видны (Рисунок 17, вставки). Подобная зависимость $g_{x,y,z}(T)$ объясняется проявлением ярко выраженного динамического эффекта Яна-Теллера, что также хорошо видно в спектрах, записанных без облучения в том же температурном диапазоне (Рисунок 18).

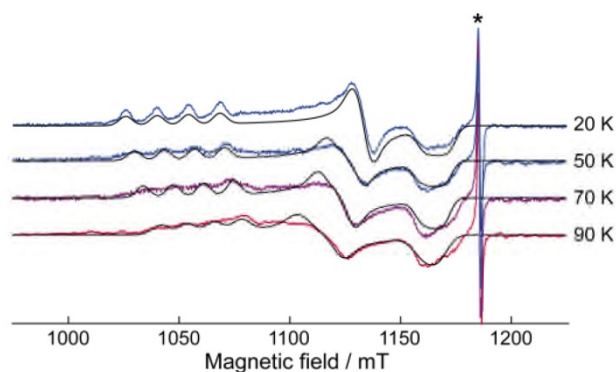


Рисунок 18. Моделирование Q-band EPR спектров $[\text{Fe}_{0.97}\text{Cu}_{0.03}(\text{bpp})_2][\text{BF}_4]_2$ в отсутствие облучения (результаты моделирования приведены на рисунке 17). Черные линии – расчетные спектры, полученные в модели спинового гамильтониана $H = \beta B g S + A S I$, где $A_{zz} = 430$ МГц, $A_{xx} = 120$ МГц, $A_{yy} = 50$ МГц, $S = 1/2$. Изменение g-фактора с температурой приведено на рисунке 17, «*» показывает сигнал примеси.

3.3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной главе был продемонстрирован новый подход к изучению LIESST эффекта с помощью ЭПР-спектроскопии на примесных $S = 1/2$ центрах. Спин-кроссоверные $3d^6$ комплексы железа(II) хорошо охарактеризованы такими методами, как СКВИД-магнитометрия и РСА, однако изучение их спиновых переходов методом ЭПР как правило затруднительно и малоинформативно. Низкоспиновые состояния данных комплексов имеют $S = 0$, и, таким образом, не проявляются в ЭПР. Высокоспиновые состояния с $S = 2$ также в большинстве случаев не видны в ЭПР спектрах из-за быстрой релаксации и большого параметра расщепления в нулевом поле. Включение допированных добавок в подобные решетки дает двойное преимущество. Во-первых, ЭПР спектры как Co^{2+} , так и Cu^{2+} очень чувствительны к спиновому кроссоверу в основной решетке, что позволяет изучать структурные изменения основной решетки. Во-вторых, структурно-индуцированное переключение в примеси, как было обнаружено в $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]_{0.97}[\text{Co}(\text{terpy})_2]_{0.03}[\text{BF}_4]_2$, представляет дополнительный интерес для разработки нового класса переключаемых многофункциональных материалов. Метод ЭПР обеспечивает высокую чувствительность и спектральную селективность для обнаружения небольших концентраций допированной примеси, что недоступно, например, с помощью СКВИД-магнитометрии. Демонстрация, приведенная в настоящей работе, может стать важным шагом в разработке и описании новых спин-кроссоверных соединений.

Глава 4. ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИК ФОТОПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ И РЕЛАКСАЦИИ МЕДЬ(II)-НИТРОКСИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ СО СПИНОВЫМИ ПАРАМИ

4.1. ВВЕДЕНИЕ

Одной из нерешенных задач в области изучения медь(II)-нитроксильных соединений является детальное сравнение магнитоактивных эффектов между дышащими кристаллами с мотивом цепи «голова-голова», содержащими спиновые триады нитроксил-медь(II)-нитроксил и их аналогами с мотивом цепи «голова-хвост», содержащими спиновые пары медь(II)-нитроксил. В частности, для данных комплексов особый интерес представляет сравнение процессов фотопереключения и последующей WS→SS релаксации. На сегодняшний день большинство исследований по фотопереключению дышащих кристаллов проводилось на соединениях, содержащих спиновые триады ввиду большего распространения последних. Однако недавно была продемонстрирована возможность фотопереключения на спиновых парах [59], что сделало актуальным сравнение процессов фотопереключения и релаксации в дышащих кристаллах, содержащих спиновые триады и спиновые пары. Ранее было показано, что релаксация фотоиндуцированного WS-состояния в основное SS-состояние в спиновых триадах имеет самозамедляющийся характер и происходит с характерным временем порядка часов при криогенных температурах. [63,90,113,114] Такое поведение было объяснено широким распределением энергии барьера между потенциальными ямами WS- и SS-состояний. В данной главе приводятся результаты исследования эффектов фотопереключения и релаксации в двух дышащих кристаллах, содержащих спиновые пары. Также выполнено сравнение полученных трендов со спиновыми триадами и сделаны общие выводы о факторах, управляющих обратной релаксацией в подобных системах.

4.2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для установления общих тенденций фотопереключения и релаксации из фотоиндуцированного в основное состояние были выбраны два комплекса дышащих кристаллов, содержащих спиновые пары – $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ и $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_2\text{L}_2^{\text{PyMe}}][\text{Cu}(\text{hfac})_2]$, магнитное поведение которых было подробно исследовано ранее. [54,86] Для сравнения особенностей процессов фотопереключения спиновых пар со спиновыми триадами будут использованы материалы ранее опубликованных исследований, затрагивающих

фотопереключение и релаксацию в спиновых триадах. [59,63,90,113–115] Тем не менее, некоторые эксперименты, связанные с изучением кооперативности фотоиндуцированного переключения, рассматриваются в данной главе впервые, поэтому они были выполнены как на двухспиновых соединениях $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ и $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_2\text{L}_2^{\text{PyMe}}][\text{Cu}(\text{hfac})_2]$, так и на хорошо изученном ранее комплексе $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$, содержащем спиновые триады (Рисунок 11 а-с).

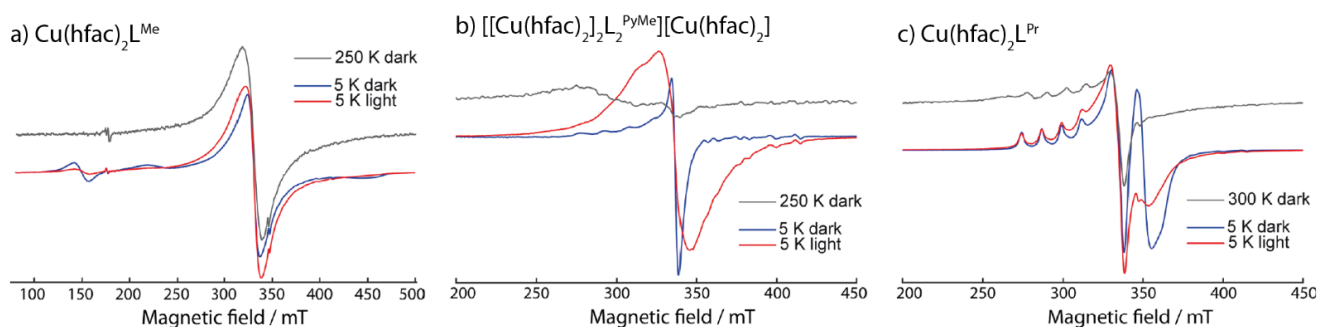


Рисунок 19. X-band (~ 9.7 GHz) ЭПР спектры комплексов $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ (a), $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_2\text{L}_2^{\text{PyMe}}][\text{Cu}(\text{hfac})_2]$ (b) и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ (c) в основных SS и WS состояниях, а также в фотоиндуцированном WS состоянии. «Dark» и «light» описывают спектры до и после облучения соединений светом.

На рисунке 19 показаны спектры ЭПР X диапазона соединений $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$, $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_2\text{L}_2^{\text{PyMe}}][\text{Cu}(\text{hfac})_2]$ и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ в основных и фотоиндуцированных метастабильных состояниях при 5 и 300 К. Для краткости низкотемпературные состояния обозначаются SS состояниями, однако низкотемпературные спектры обоих соединений содержат сигналы дополнительных парамагнитных частиц, которые имеются в структуре комплексов и вносят вклад в спектр. В этом смысле, полное описание регистрируемых спектров ЭПР более комплексно и должно проводиться отдельно. Формы спектров ЭПР в WS- и SS-состояниях заметно различаются для всех изучаемых соединений, что упрощает наблюдение за $\text{SS} \rightarrow \text{WS}$ фотопереключением. ЭПР спектры WS и SS состояний между комплексами также заметно отличаются в результате их структурных особенностей. Так, в случае соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ лишь половина медь-нитроксильных кластеров переходит в диамагнитное SS состояние ниже 141 К, тогда как другая половина сохраняет свои высокотемпературные параметры. Такие кластеры имеют состояние $S = 1$, и для них на спектре ЭПР регистрируется переход в половинном поле в ~ 150 мТл, и линии диполь-дипольного расщепления спектра вокруг центрального сигнала со слабыми сигналами при ~ 220 мТл и ~ 470 мТл (поворотные точки спектра). В центральном поле находится обменно-суженная линия, что указывает на наличие межкластерных обменных взаимодействий. [52] При температурах выше 141 К все кластеры находятся в термическом WS состоянии, где межкластерное обменное взаимодействие становится более эффективным, а спектр ЭПР состоит из одной обменно-суженной линии с центром при $g \sim 2.097$. [52] Облучение образца светом в гелиевых

температурах приводит к изменениям в его ЭПР-спектре, соответствующим переключению доли спиновых пар из SS в WS состояние, а именно, к уменьшению амплитуды сигнала половинного поля ($\Delta m_s = 2$) и увеличению ширины и интенсивности центрального сигнала (Рисунок 19 а). Полного фотопереключения для $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ не наблюдается, поскольку свет не достигает всех микрокристаллов в образце (наиболее вероятно по причине большого коэффициента экстинкции).

ЭПР спектр соединения $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_2\text{L}_2^{\text{PyMe}}][\text{Cu}(\text{hfac})_2]$ в чистом WS состоянии не может быть получен экспериментально, поскольку при комнатной температуре это соединение находится в смешанном SS/WS состоянии, то есть спиновый переход не завершён (Рисунок 11 f). Нагрев соединения выше комнатной температуры с целью смещения соотношения SS/WS в меньшую сторону приводит к разложению соединения и не позволяет достичь чистого WS состояния. Таким образом, возможность получения фотоиндуцированного WS состояния при криогенной температуре позволяет изучить WS-состояние данного комплекса, недоступное термически. Аналогичный подход был применен ранее при исследовании другого термически непереключаемого соединения. [114] В SS состоянии $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_2\text{L}_2^{\text{PyMe}}][\text{Cu}(\text{hfac})_2]$ все спиновые пары находятся в диамагнитном состоянии (Рисунок 19 b), поэтому его ЭПР спектр близок к типичному спектру магнитоизолированного иона меди(II). Источником этого сигнала являются CuO_4N_2 центры, связывающие димерные циклы (Рисунок 11 c). Облучение соединения приводит к резкому изменению формы и интегральной интенсивности наблюдаемого ЭПР спектра. Узкая линия, соответствующая g_{\perp} (~ 2.064) иона меди(II) исчезает, и появляется широкая обменная линия. Увеличение интегральной интенсивности указывает на переход спиновых пар, образующих циклы медь(II)-нитроксил-медь(II)-нитроксил, в парамагнитное состояние. Исчезновение узкой линии SS состояния, в свою очередь, показывает, что одностиновый ион меди(II), соединяющий соседние циклы, включается в обменную систему с циклическими фрагментами. Как уже упоминалось выше, ЭПР спектр чистого WS состояния $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_2\text{L}_2^{\text{PyMe}}][\text{Cu}(\text{hfac})_2]$ не доступен для сравнения, однако изменения в спектре при облучении светом однозначно соответствует $\text{SS} \rightarrow \text{WS}$ переходу.

Изменения ЭПР спектров $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$, как под воздействием температуры, так и света ранее уже подробно изучались. [1,63,90] Спектр спиновых триад в SS состоянии – это интенсивный сигнал в области $g < 2$, тогда как в WS состоянии – это широкая линия с $g \sim 2$, что позволяет легко различать два спиновых состояния (Рисунок 19 c). Помимо этого, в обоих состояниях присутствуют типичные сигналы ионов меди(II) с $g_{\perp} \sim 2.075$ и $g_{\parallel} \sim 2.371$, которые соответствуют участкам цепи CuO_4N_2 , соединяющим спиновые триады (Рисунок 11 c).

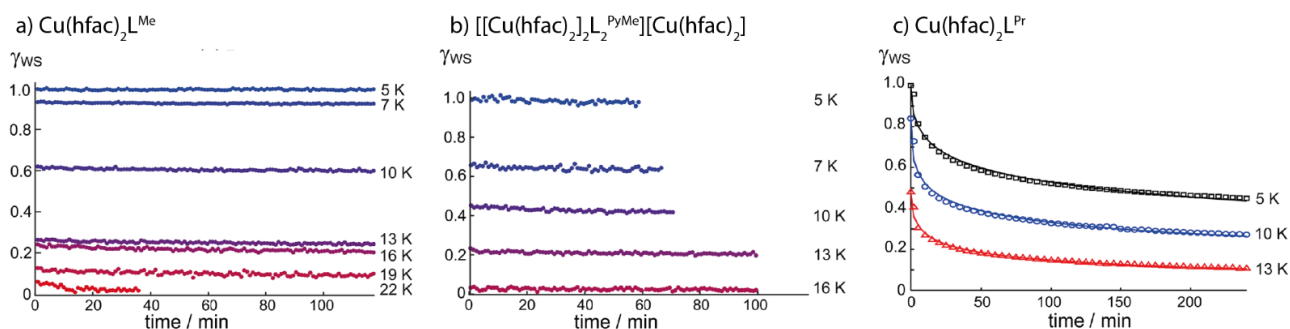


Рисунок 20. Структурная релаксация из фотоиндуцированного WS состояния в основное SS для комплексов $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ (a), $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_2\text{L}_2^{\text{PyMe}}][\text{Cu}(\text{hfac})_2]$ (b) и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ (c) при разных температурах, где γ_{ws} – доля кластеров в WS состоянии. Во всех случаях кинетические кривые нормированы на $\gamma_{\text{ws}}(t = 0)$ при 5 K. (c) заимствована из [90].

Рисунки 20 а и б показывают кинетику релаксации из WS состояния в комплексах $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ и $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_2\text{L}_2^{\text{PyMe}}][\text{Cu}(\text{hfac})_2]$ после облучения светом. Видно, что на масштабе двух часов $\text{WS} \rightarrow \text{SS}$ релаксация для обоих соединений практически не происходит. Это принципиально отличается от аналогичных результатов, полученных при тех же температурах для спиновых триад, в частности для $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$, для которого был описан самозамедляющийся характер $\text{WS} \rightarrow \text{SS}$ релаксации (Рисунок 20 с). [90] Для изучаемых двуспиновых соединений можно было бы ожидать, что повышение температуры будет постепенно увеличивать скорость релаксации и изменять форму кинетики на самозамедляющуюся, однако этого не происходит. Скорость наблюдаемой релаксации слабо изменяется при повышении температуры от 5 до 20 K, а основное изменение характера релаксации связано с уменьшением максимальной амплитуды фотопереключения при повышении температуры. Как следствие, эксперименты при $T > 20$ K становятся невозможными. Для того, чтобы лучше понять наблюдаемые особенности, мы исследовали изменение кинетики фотопереключения в зависимости от интенсивности света и ее связь с эффектами кооперативности.

Самозамедляющийся характер $\text{WS} \rightarrow \text{SS}$ релаксации в спиновых триадах ранее объяснялся распределением параметров релаксации в фотоиндуцированных состояниях WS. При таком предположении некоторые кластеры релаксируют быстрее и вносят вклад на коротких временных промежутках, другие релаксируют медленнее и описывают релаксационную кривую на более поздних временных промежутках. Распространяя данную модель на двуспиновые соединения, зависимость максимума γ_{ws} от температуры можно объяснить вкладом быстро-релаксирующих кластеров, $\text{WS} \rightarrow \text{SS}$ релаксация которых происходит за время < 1 с. Как следствие, быстрая релаксация оказывается за пределами временного разрешения стационарного ЭПР, и поэтому не может быть зарегистрирована в эксперименте. В случае спиновых пар тогда следует предположить сосуществование быстро-релаксирующих кластеров

и медленно-релаксирующих кластеров. Первый тип кластеров объясняет зависимость максимального значения γ_{ws} от температуры, второй отвечает за плато на релаксационной кривой (Рисунок 20 а, b). Из изменения γ_{ws} с температурой следует, что соотношение долей двух видов кластеров также зависит от температуры, подобно логике, примененной ранее для спиновых триад. [90]

Одна из возможностей экспериментальной проверки приведенной гипотезы состоит в измерении динамики фотопереключения в зависимости от мощности света P . Если присутствуют процессы быстрой релаксации, то скорости $SS \rightarrow WS$ фотопереключения (k_p) и $WS \rightarrow SS$ релаксации (k_r) должны описывать конкурирующие процессы и определять динамику фотопереключения. Следовательно, если скорость релаксации k_r не зависит от интенсивности света, то существует возможность изменять отношение k_p/k_r , изменяя мощность падающего света.

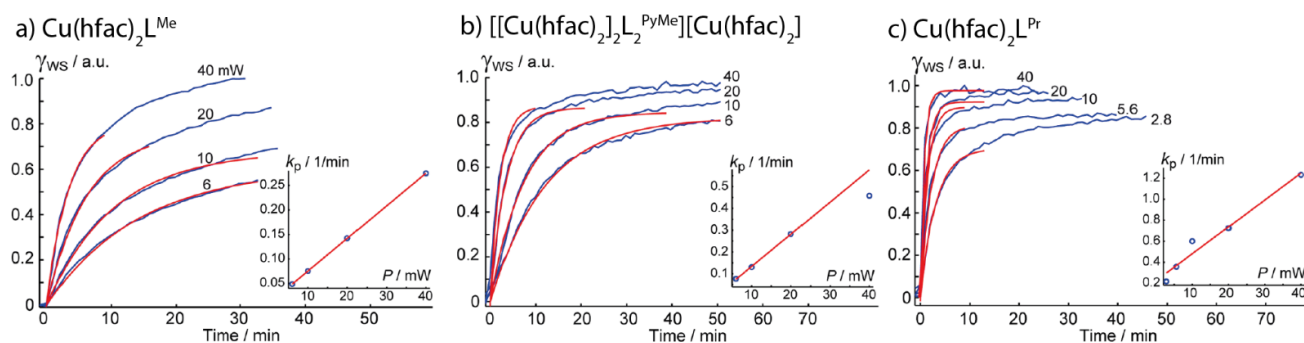


Рисунок 21. Кинетики фотопереключения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ (a), $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_2\text{L}_2^{\text{PyMe}}][\text{Cu}(\text{hfac})_2]$ (b) и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ (c) в зависимости от мощности падающего света (обозначена на рисунке). Измерения проведены при 5 К. Вставки показывают зависимость скорости фотопереключения (k_p) от мощности падающего света.

На рисунке 21 показаны кинетики фотопереключения для изучаемых соединений, записанные при 4–5 различных уровнях мощности засветки, при сохранении всех остальных параметров эксперимента. Видно, что функция $\gamma_{ws}(t)$ стремится к разным плато при длительных временах эксперимента в зависимости от мощности света. Кинетика фотопереключения $\gamma_{ws}(t)$ развивается с характерным временем десятков минут. Поскольку релаксация (медленно-релаксирующие кластеры) за это время практически не происходит (Рисунок 20 а, b), разные значения плато (Рисунок 21) и разные максимальные значения $\gamma_{ws}(t)$ (Рисунок 20) оказываются результатом конкуренции фотопереключения с релаксацией, происходящей в быстро-релаксирующих кластерах. В большинстве случаев, однако, данное плато экспериментально не достигается, и поэтому необходимо теоретическое моделирование кинетики фотопереключения.

Все кривые на рисунке 21 могут быть хорошо аппроксимированы моноэкспоненциальной

функцией при начальной степени облучения, однако затем они продолжают медленный рост. В диапазоне моноэкспоненциальности ($\text{RMSD} < 5\%$) кривые динамики фотопереключения могут быть моделированы зависимостью $d\gamma_{ws}/dt = k_p(1 - \gamma_{ws}) - k_r \cdot \gamma_{ws}$. [116] Это уравнение приводит к квазистационарному значению γ_{ws} при $t \rightarrow \infty$: $\gamma_{ws,q} = k_p / (k_p + k_r)$. Моделирование всех кривых $\gamma_{ws}(P)$ для каждого из соединений проводилось одновременно, а значение k_r не зависело от P . Полученные зависимости $k_p(P)$ приведены на вставках к рисунку 21, а полученные значения k_r равны 0.0211, 0.0057 и 0.1115 мин^{-1} для $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$, $[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_2\text{L}_2^{\text{PyMe}}$ и $[\text{Cu}(\text{hfac})_2]\text{L}^{\text{Pr}}$ соответственно. Примечательно, что значения k_r и k_p сопоставимы для каждого соединения при малых значениях P , что показывает существование конкуренции процессов фотопереключения и релаксации в быстро-релаксирующих кластерах.

Стоит отметить, что приведенное выше уравнение рассматривает k_r как среднюю скорость релаксации по всем кластерам (т.е. для быстро- и медленно-релаксирующих кластеров), а количество быстро-релаксирующих кластеров при 5 К мало. Это объясняет, почему абсолютные значения k_r , полученные в результате моделирования оказываются малы.

На данный момент причина наличия быстро-релаксирующей фракции кластеров до конца не ясна. Возможно, фотопереключение всех кластеров в WS состояние (которому характерен большой объем) вызывает чрезмерную обратимую деформацию в полимерной цепи. В результате за счет такого структурного «давления» часть кластеров вынуждена быстро релаксировать в SS состояние. Другое возможное объяснение — это возникновение специфических структурных распределений фотоиндуцированных WS-состояний, приводящих к соответствующим распределениям скоростей WS→SS релаксации, что также объясняет наблюдаемый эффект через влияние упругих взаимодействий.

Отклонения кривых $\gamma_{ws}(t)$ от моноэкспоненциальной зависимости происходят при $\sim \gamma_{ws} > 0.6$ (Рисунок 21). Ранее было показано, что самозамедляющаяся WS→SS релаксация в $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ зависит от начальной степени фотопереключения, что было объяснено зависимостью скорости релаксации от положения спинового центра относительно поверхностного слоя микрокристалла. [90] Постепенный рост $\gamma_{ws}(t)$ в описываемых экспериментах при больших временах облучения ($\sim \gamma_{ws} > 0.6$, Рисунок 21) полностью согласуется с этим объяснением. Поскольку оптическая плотность WS состояния меньше, чем у SS, свет проникает глубже в кристалл по мере роста γ_{ws} и достигает большего количества медленно-релаксирующих кластеров, что в конечном итоге приводит к увеличению квазистационарного значения $\gamma_{ws,q} = k_p / (k_p + k_r)$. Несмотря на то, что мы не учли описанный процесс в уравнении выше, представленный анализ однозначно описывает основные тенденции фотопереключения и релаксации, важные для этой работы.

Кроме того, моделирование зависимостей $\gamma_{ws}(t)$, показанных на рисунке 21, позволяет оценить влияние кооперативности на процесс фотопереключения. В некоторых SCO соединениях было показано, что за счет структурных взаимодействий («химического давления») может происходить заметное усиление фотопереключения, так что формальный квантовый выход процесса может превышать 100 % в 4–5 раз. [117] Несмотря на то, что в настоящей работе невозможно различить фотопереключения на фемтосекундном масштабе и переключение, под влиянием давления структуры на наносекундном масштабе [117], в экспериментах все же удалось охарактеризовать эффективную скорость фотопереключения k_p в зависимости от мощности падающего света P .

Рисунок 21 (вставки) показывает, что для всех соединений зависимость $k_p(P)$ является линейной, что подразумевает пропорциональность поглощенных фотонов и переключенных кластеров. Линейность по P четко указывает на локальный характер фотопереключения в этих условиях, демонстрируя отсутствие кооперативных эффектов. Для более подробного изучения особенностей фотопереключения в данных комплексах необходимо использование фемто-/наносекундной оптической спектроскопии.

Разница в характере структурной релаксации из фотоиндуцированного WS в основное SS состояние в спиновых триадах и спиновых парах разительна. Хотя статистика для спиновых пар на данный момент не столь убедительна, так как ограничена количеством доступных соединений этого типа, следует подчеркнуть, что наблюдаемая $WS \rightarrow SS$ релаксация для $Cu(hfac)_2L^{Me}$ и $[[Cu(hfac)_2]_2L_2^{PyMe}][Cu(hfac)_2]$ практически отсутствует при $T = 5\text{--}20\text{ K}$, тогда как такая же релаксация для $Cu(hfac)_2L^{Pr}$ и еще четырех исследованных соединений со спиновыми триадами [63,90,113,114] происходит значительно быстрее при аналогичных температурах и носит самозамедляющийся характер.

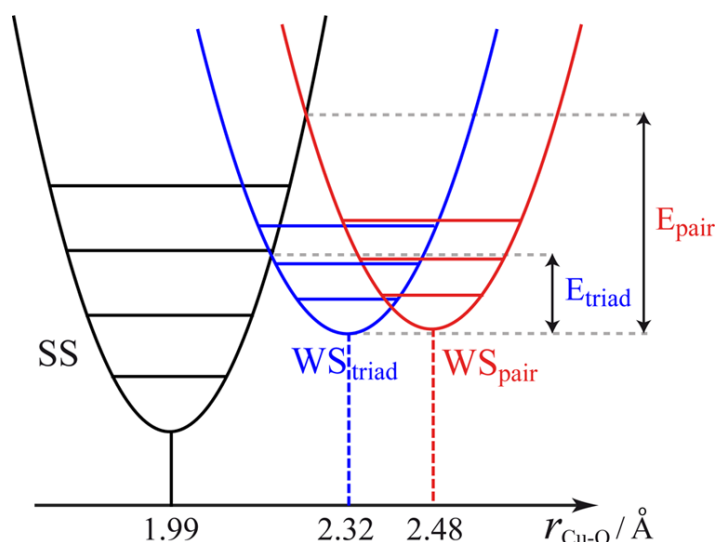


Рисунок 22. Схематическое изображение поверхности потенциальной энергии в дышащих кристаллах в зависимости от расстояния Cu–O_{nitroxide} ($r_{\text{Cu-O}}$), рассматриваемого как координата реакции. Различия в форме и смещениях вибронных уровней потенциальных ям SS/WS состояний преувеличены для ясности.

Подобно классическим спин-кроссоверным соединениям, релаксация из фотоиндуцированного в основное состояние в дышащих кристаллах определяется квантовым туннелированием и термически активируемыми процессами. Таким образом, для релаксации важны как вертикальные, так и горизонтальные смещения потенциальных ям спиновых состояний (Рисунок 22). Вертикальное смещение можно оценить по температуре теплового спинового перехода $T_{1/2}$. [13] Для $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ значения $T_{1/2}$ не сильно различаются (~ 141 и ~ 175 К соответственно), поэтому различия в вертикальном смещении будут незначительны, и значит не могут быть причиной столь значительного отличия релаксационных параметров $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$. Кроме того, предыдущее исследование спиновых триад, с различающимися $T_{1/2}$ и, как следствие различающимися вертикальными смещениями, не выявило заметных отличий в скоростях соответствующих релаксаций. [49] В то же время имеющиеся структурные данные показывают, что горизонтальное смещение, а именно разница в расстояниях Cu–O_{nitroxide} намного больше (в ~ 1.5 раза) для спиновых пар по сравнению со спиновыми триадами (Таблица 1). Данные по известным медь-нитроксильным соединениям со спиновыми парами показывают, что для них расстояния Cu–O_{nitroxide} (r) в WS состоянии больше в сравнении с комплексами, содержащими спиновые триады, что может быть связано с особенностями их кристаллических решеток. Очевидно, что большее горизонтальное смещение потенциальных ям для спиновых пар приводит к более высокому потенциальному барьеру, как для термически активируемых процессов, так и для туннелирования $E_{\text{pair}} > E_{\text{triplet}}$ (Рисунок 22). Таким образом, логично предположить, что это основной фактор, определяющий значительно более высокую стабильность фотоиндуцированных WS состояний в спиновых парах по сравнению со спиновыми триадами.

Таблица 1. Структурные данные некоторых дышащих кристаллов, содержащих спиновые пары и спиновые триады, где r – расстояние между ионом меди и кислородом нитроксильного радикала в А для соответствующего состояния, а Δr – изменение данного расстояния при переходе между WS и SS состояниями.

Двуспиновые соединения	$r(\text{WS})/\text{\AA}$	$r(\text{SS})/\text{\AA}$	$\Delta r/\text{\AA}$	Ref.
$\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{CD}3}$	2.477	1.958	0.519	[54]
$\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$	2.484	1.992	0.492	
$\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{EtCP}}$	2.451	2.002	0.449	[118]
$[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{5/\text{Me}}]_2$	2.354	2.034	0.320	[119]
$[(\text{Cu}(\text{hfac})_2)_4\text{L}^{\text{PyCP}_2}]$	2.403	2.002	0.401	[120]
Трехспиновые соединения				
$\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$	2.315	2.016	0.299	[54]
$\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5 \text{C}_7\text{H}_{16}$	2.320	2.007	0.313	
$\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me/Et}}$	2.353	1.990	0.363	[121]
$\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{All}}$	2.307	1.994	0.313	[122]
$\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5 \text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_2\text{H}_5$	2.332	1.997	0.335	[123]
$\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5 \text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_2\text{H}_3$	2.367	2.020	0.347	
$\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5 \text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_3\text{H}_7$	2.343	1.978	0.365	
$\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5 m\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_3)_2$	2.285	2.002	0.283	
$\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5 p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_3)_2$	2.329	1.998	0.331	
$\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5 p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(C}_2\text{H}_3, \text{CH}_3)$	2.338	1.996	0.342	

Чтобы сравнить эту тенденцию, обнаруженную для дышащих кристаллов с классическими спин-кроссоверными соединениями, были проанализированы имеющиеся литературные данные о временах жизни фотоиндуцированных высокоспиновых состояний в SCO соединениях на основе железа. Среди доступных данных чаще всего приводятся значения T_{LIESST} , которые характеризуют температуру, при которой доля фотопереключенных кластеров (γ_{HS}) полностью исчезает. [124] Это значение в некоторой степени коррелирует с величиной энергетического барьера между потенциальными ямами HS- и LS-состояний. В таблице 2 приведены некоторые доступные данные о разностях длин связей в состояниях HS и LS и соответствующие значения T_{LIESST} для спин-кроссоверных соединений Fe(II) и Fe(III). [125–134] Хотя рассмотренный список не отражает всего многообразия SCO соединений, очевидно, что явная корреляция между значениями $\Delta r = r(\text{HS}) - r(\text{LS})$ и T_{LIESST} отсутствует. Можно предположить, что это связано с относительно небольшими удлинениями связей Δr ,

обнаруженными для SCO соединений по сравнению с «дышащими кристаллами» ($\sim 0,2$ Å и $\sim 0,52$ Å, соответственно). В редких случаях Δr для SCO соединений может достигать ~ 0.3 Å, [135] но, насколько можно судить по литературным данным, такие высокие значения, как $\Delta r \sim 0.5$ Å, никогда не наблюдались. Вероятно, что в SCO соединениях другие процессы и структурные особенности (например, искажения октаэдров FeN_6 [124]) также влияют на стабильность фотоиндуцированных состояний в дополнение к энергетическому влиянию, описанному выше.

Таблица 2. Корреляции между структурными данными для выбранных SCO соединений на основе ионов железа, проявляющих LIESST эффект, и стабильностью их фотоиндуцированных HS состояний. r – расстояние между ионом металла и лигандом для соответствующего состояния, а Δr – изменение данного расстояния при переходе между HS и LS состояниями.

	$r(\text{HS})/\text{\AA}$	$r(\text{LS})/\text{\AA}$	$\Delta r/\text{\AA}$	T_{LIESST}	Ref.
Fe(II) SCO соединения					
[Fe(abpt) ₂ (tcpd)] [Fe(abpt) ₂ (C[C(CN) ₂] ₃) ₂] abpt = 4-amino-3,5-bis(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazole]	2.083	2.159	0.076	35	[125]
[Fe(DPDT) ₂ (NCSe) ₂] DHDT = (N ² ,N ² ,N ⁴ ,N ⁴ -tetra-n-hexyl-N ⁶ ,N ⁶ -di(pyridin-2-yl)-1,2,5-triazine-2,4,6-triamine)	1.978	2.072	0.094	55	[126]
[Fe(Hpy-DAPP)](BF ₄) ₂ Hpy-DAPP = {bis[N-(2-pyridylmethyl)-3-aminopropyl](2-pyridylmethyl)amine}	2.096	2.206	0.110	93	[127]
[Fe _{0.6} Zn _{0.4} (bpp) ₂](NCSe) ₂ bpp = 2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine	2.040	2.160	0.120	78	[128]
[FeH ₃ L ^{Me}][Br·CF ₃ SO ₃] H ₃ L ^{Me} = tris[2-(((2-methylimidazol-4-yl)methylidene)amino)ethyl]amine	2.040	2.200	0.160	73	[129]
[Fe(TPMA)(XBIM)](ClO ₄) ₂ TPMA=tris(2-pyridylmethyl)amine XBIM=1,1'-(α , α' -o-xylyl)-2,2'-biimidazole	2.002	2.184	0.182	52	[136]
trans-[Fe-(L ₁) ₂ (NCS) ₂]·2CH ₂ Cl ₂ L ₁ = 2-(N,N-bis(2-pyridyl)amino)-4,6-bis(phenoxy)-(1,3,5)triazine	1,972	2.160	0.193	58	[130]
[Fe(3-PAP) ₂ Pd(CN) ₄] 3-PAP = 3-phenylazo-pyridine	1.960	2.160	0.200	45	[131]
Fe(III) SCO соединения					
[Fe(3)][BF ₄] ₂ (3) = N,N'-Bis-(2-(1H-pyrazol-1-yl)pyridine-6-ylmethyl)-2,2'-biphenylenediamine	1.970	2.170	0.200	≈ 82	[132]
[Fe(3)][ClO ₄] ₂ (3) = N,N'-Bis-(2-(1H-pyrazol-1-yl)pyridine-6-ylmethyl)-2,2'-biphenylenediamine	1.980	2.180	0.200	≈ 82	

$[\text{Fe}(\text{sal}_2\text{-trien})][\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{ox})_3] \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ ox = oxalate	1.978	2.140	0.162	41	[133]
$[\text{Fe}(\text{qnal})_2]\text{CF}_3\text{SO}_3 \cdot \text{acetone}$ qnal = 1-(quinolin-8-yl iminomethyl)-naphthalen-2-ol	2.000	2.120	0.120	58	[134]

Таким образом, исследование, проведенное в данной главе, не только продвинуло понимание LIESST-подобных явлений в дышащих кристаллах, но также позволило предложить использование медь-нитроксильных соединений в качестве тестовых для проверки основных факторов, управляющих стабильностью фотоиндуцированных состояний в аналогичных системах.

4.3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной главе приводятся результаты характеризации процессов фотопереключения и релаксации из фотоиндуцированного состояния в комплексах $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$, содержащих спиновые пары медь(II)–нитроксил, их сравнение с результатами, полученными для более распространенных дышащих кристаллов, содержащих спиновые триады. Было обнаружено, что фотопереключение из основного SS состояния в возбужденное WS состояние происходит одинаково в обоих типах соединений; однако последующая $\text{WS} \rightarrow \text{SS}$ релаксация в этих системах значительно различается. В спиновых триадах релаксация происходит на масштабе часов при $T \approx 5\text{--}20\text{ K}$, в то время как в спиновых парах соответствующая релаксация в течение 1–2 часов незначительна, обеспечивая оценку времени жизни состояния WS как минимум в несколько дней. Сравнение типичных структур кластеров CuO_6 и CuO_5N для триад и пар указывает на то, что удлинение связи $\text{Cu}\text{--}\text{O}_{\text{нитроксил}}$ при переходе в WS состояние ($\Delta r_{\text{Cu--O}}$) намного больше в изученных парах, в сравнении с известными триадами, что является наиболее вероятной причиной более высокой стабильности WS состояний спиновых пар. Хотя для различных дышащих кристаллов, содержащих спиновые триады, вариации $\Delta r_{\text{Cu--O}}$ были обнаружены ранее, корреляций между структурой и релаксационными свойствами исключительно из исследования триад выявлено не было. Возможность исследовать $\text{WS} \rightarrow \text{SS}$ релаксацию в спиновых парах позволила выявить структурные факторы, связанные со стабильностью фотоиндуцированных состояний в дышащих кристаллах. Таким образом, поиск наиболее стабильных WS состояний следует проводить среди соединений, проявляющих наиболее выраженные структурные изменения при термическом WS-SS переключении. Эта стратегия будет использована в дальнейших исследованиях фотопереключаемых молекулярных магнетиков на основе меди(II) и нитроксильных радикалов, а также может быть использована в

качестве “эмпирического правила” для синтеза других фотопереключаемых SCO и SCO-подобных материалов.

Глава 5. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЭПР ДЛЯ ОЦЕНКИ ОБМЕННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В МЕДЬ(II)-НИТРОКСИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСАХ СО СПИНОВЫМИ ПАРАМИ

5.1. ВВЕДЕНИЕ

Обменные взаимодействия, являющиеся одной из основных характеристик дышащих кристаллов, широко изучались в этих соединениях ранее. [52,56,114,115,137] В частности, метод ЭПР позволил выявить температурную зависимость величины эффективного внутрикластерного обменного взаимодействия в спиновых триадах [137], а также позволил установить геометрию межкластерного обменного взаимодействия в этом семействе соединений. [60] Было обнаружено, что часто обменные взаимодействия распространяются между структурных полимерных цепей и являются эффективным источником одномерного магнетизма. [60] В некоторых случаях анализ зависимости магнитной восприимчивости в дышащих кристаллах позволяет получить значения внутри- и межкластерных обменных взаимодействий. В эксперименте они обычно проявляются как резкое уменьшение величин $\mu_{\text{эфф}}(T)$ или $\chi T (T)$ вблизи криогенных температур.

В предыдущей главе диссертационной работы были представлены результаты исследования кинетик фотопереключения и релаксации в двуспиновых медь(II)-нитроксильных соединениях. Данная глава продолжает изучение двуспиновых соединений, рассматривая особенности формирования межмолекулярных обменных взаимодействий в димерных комплексах. Кроме этого, будут проведены оценки обменных взаимодействий в светоиндуцированных спиновых состояниях. Информации о данных взаимодействиях на сегодняшний день крайне мало из-за ограничений, связанных как с техническими особенностями используемых методик, так и с самими образцами. Применение СКВИД-магнитометрии и рентгеноструктурного анализа для изучения процессов фотопереключения в этих системах невозможно из-за высокой оптической плотности изучаемых кристаллов. Высокая чувствительность метода ЭПР ранее позволила исследовать эффект LIESST путем разбавления микрокристаллов в стеклообразующих жидкостях и полимерных пленках, где концентрация соединений была низкой, а оптическая плотность подходила для качественного

(однородного по объему образца) облучения. Кроме этого, в некоторых работах с применением метода Фурье-ИК спектроскопии также было возможно наблюдать эффект LIESST на дышащих кристаллах, диспергированных в КВг в низких концентрациях. [59,79,80]

В данной главе рассмотрены результаты исследования обменных взаимодействий в медь(II)-нитроксильных соединениях, в том числе в их светоиндуцированных состояниях. Полученные результаты могут иметь важное значение для дальнейшего повышения устойчивости метастабильных светоперключаемых состояний. В главе обсуждаются преимущества и ограничения используемых подходов, а также приводятся оценки величин обменной связи для исследуемых двуспиновых дышащих кристаллов.

5.2. МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕЖКЛАСТЕРНОГО ОБМЕННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ТЕРМИЧЕСКОМ СЛАБОСВЯЗАННОМ СОСТОЯНИИ ДВУСПИНОВОГО СОЕДИНЕНИЯ $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{5\text{Et}}]_2$

Некоторые двуспиновые медь(II)-нитроксильные комплексы не образуют полимерные цепи, как их трехспиновые аналоги, а формируют димерные структуры, состоящие из двух медных и двух нитронил-нитроксильных центров. Молекулы с подобной конфигурацией парамагнитных центров мало изучены в литературе. Так, например, нет однозначных данных о величинах и каналах обменных взаимодействий в данных или аналогичных комплексах.

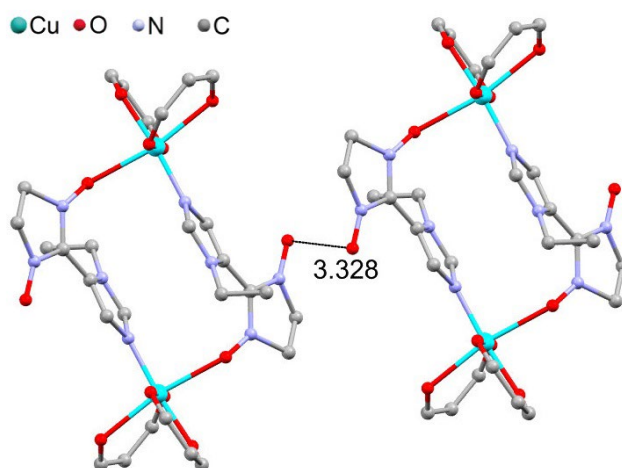


Рисунок 23. Фрагмент кристаллической упаковки $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{5\text{Et}}]_2$. Черная линия показывает кратчайшее расстояние между NO группами нитроксильных радикалов соседних молекул в Å.

В текущей части работы приводятся результаты изучения подобного модельного комплекса $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{5\text{Et}}]_2$ (Рисунок 23). В таблице 3 приведены значения углов и длин связей в молекуле $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{5\text{Et}}]_2$ при изменении температуры. Видно, что эти значения мало

изменяются во всем температурном диапазоне 30-300 К. Наблюдаемая незначительная динамика изменения структурных параметров отражает процесс термического сжатия кристаллов при понижении температуры. Вместе с данными магнитометрии (Рисунок 24), результаты рентгеноструктурного анализа показывают, что соединение $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{5\text{Et}}]_2$ находится в слабосвязанном WS состоянии в диапазоне температур от гелиевой до комнатной. Несмотря на то, что сейчас активно ведется поиск медь(II)-нитроксильных соединений с наиболее выраженными магнитоструктурными переходами, в данном случае отсутствие структурных изменений является преимуществом. Неизменность структурных параметров позволяет изучать обменные эффекты в гелиевых температурах, то есть там, где они наиболее выражены.

Таблица 3. Зависимость длин связей и углов в $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{5\text{Et}}]_2$ в зависимости от температуры (К).

Параметр	$[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{5\text{Et}}]_2$			
	296	240	95	30
Связь/Å				
Cu—O _{NO}	2.476(4)	2.4356(18)	2.3952(15)	2.414(11)
Cu—N	1.971(4)	1.9846(18)	1.9785(16)	1.993(12)
Cu—O _{hfac}	2.302(4)	2.2998(19)	2.3002(15)	2.318(11)
	1.961(4)	1.9570(16)	1.9595(14)	1.974(10)
	1.963(4)	1.9655(16)	1.9631(14)	1.971(10)
	1.943(3)	1.9686(17)	1.9686(14)	1.987(10)
N—O	1.278(5)	1.287(2)	1.289(2)	1.295(16)
	1.268(5)	1.268(3)	1.272(2)	1.280(16)
—O...O—	3.328(5)	3.313(3)	3.282(2)	3.31(2)
Угол/град				
CuON	131.4(3)	128.08(15)	125.83(11)	126.9(9)
(Et—N)—Im	75.1	71.8	71.5	71.8
(CN ₂ O ₂)—Im	38.3	37.5	37.7	38.0

На кривой зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$ комплекса $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{5\text{Et}}]_2$ наблюдается падение эффективного магнитного момента с резкими участками в диапазонах 50–100 К и < 10 К (Рисунок 24). Магнитное поведение $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{5\text{Et}}]_2$ выше 120 К и ниже 10 К хорошо согласуется со значением магнитного момента четырех спинов — величина 3.46 μ_B соответствует эффективному магнитному моменту двух ионов Cu^{2+} и двух нитроксильных радикалов. Резкое падение ниже 10 К показывает наличие внутримолекулярного обменного взаимодействия. Однако в промежуточной температуре $\mu_{\text{эфф}}$ стремится выйти на плато в области $\sim 2.5 \mu_B$, что соответствует значению для двух не взаимодействующих парамагнитных центров со спинами $S = 1/2$. Как было упомянуто выше, такое поведение $\mu_{\text{эфф}}(T)$ нельзя связать с магнитоструктурными переходами. Однако, подобные аномалии на кривой $\mu_{\text{эфф}}(T)$ для многоспинового соединения могут быть следствием существования обменных кластеров с

комбинацией антиферромагнитных и ферромагнитных обменных взаимодействий и в случае отсутствия структурной реорганизации фаз. [49,86,120] Для выбора корректной теоретической модели для описания магнитного поведения $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{5\text{Et}}]_2$ был использован метод ЭПР.

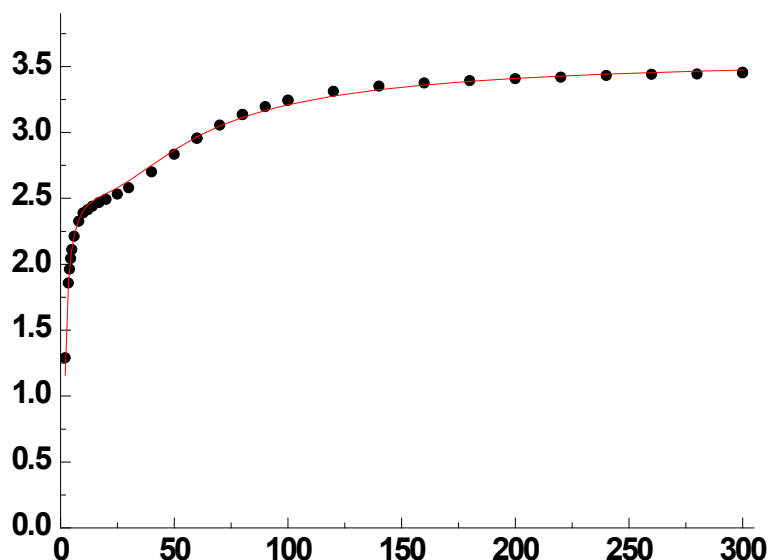


Рисунок 24. Эффективный магнитный момент $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{5\text{Et}}]_2$. Сплошная линия показывает теоретическое моделирование $\mu_{\text{эф}}(T)$ с использованием обменной части спинового гамильтониана $H = -2J_1(S_{\text{Cu}1}S_{\text{R}1} + S_{\text{R}2}S_{\text{Cu}2}) - 2J_2S_{\text{R}1}S_{\text{R}2}$ с параметрами $J_1 = -10.3 \pm 0.1 \text{ см}^{-1}$, $J_2 = -37.0 \pm 0.4 \text{ см}^{-1}$, $g^{\text{R}} = 2$ и $g^{\text{Cu}} = 2.15$.

При комнатной температуре спектр порошка $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{5\text{Et}}]_2$ состоит из одной слабо разрешенной обменно-суженной линии (Рисунок 25). При последующем охлаждении происходит постепенное изменение спектра, до достижения 5 К, где спектр состоит из характерной линии иона Cu^{2+} в аксиально-симметричном октаэдрическом окружении с анизотропным g тензором. Остаточное обменное взаимодействие ведет к отсутствию наблюдаемого сверхтонкого взаимодействия (СТВ) ($I_{\text{Cu}} = 3/2$) на продольной компоненте g тензора (g_{\parallel}). Отсутствие явных спектральных линий нитроксильных радикалов однозначно указывают на их взаимное спаривание.

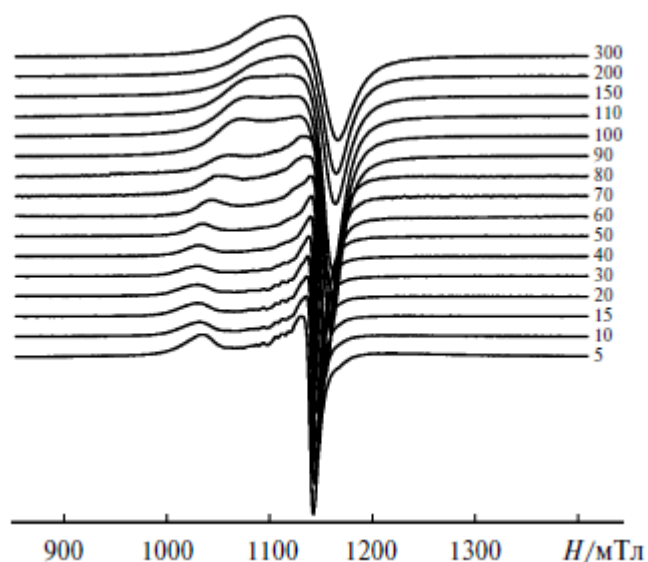


Рисунок 25. Температурное изменение спектра ЭПР Q-диапазона (34.2 ГГц) порошка $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{5\text{Et}}]_2$. Соответствующие температуры (в градусах К) указаны справа от спектров.

Спектр ЭПР при гелиевых температурах хорошо моделируется в приближении невзаимодействующего с другими парамагнитными центрами иона Cu^{2+} в октаэдрическом окружении с параметрами $g_{\parallel} \approx 2.3$, $g_{\perp} \approx 2.071$ (не считая отсутствия усреднения СТВ на продольной компоненте g тензора). Для расчета температурного поведения спектров ЭПР было использовано численное решение модифицированных уравнений Блоха. Спиновая плотность на нитроксильных радикалах преимущественно распределена по фрагменту $\text{O}\bullet\text{—N—C=N}\rightarrow\text{O}$. [56] Учитывая относительно близкий межмолекулярный контакт между соседними нитроксильными центрами, для моделирования был выбран фрагмент состоящий из четырех парамагнитных центров $\{\text{Cu}^{2+}\text{—O}\leftarrow\text{N—C=N—}\bullet\text{O}\dots\text{O}\bullet\text{—N—C=N}\rightarrow\text{O—Cu}^{2+}\}$, в которых каждая пара $\text{Cu}^{2+}\text{—O}\bullet\text{—N}$ принадлежит соседним димерам.

Симметрия изучаемого фрагмента позволяет сделать несколько упрощений. Так, наибольшее по энергии обменное взаимодействие реализуется между соседними нитроксильными радикалами. Поскольку при охлаждении спариваются спины двух идентичных радикалов, достаточно рассмотреть эквивалентный димер $\text{Cu}^{2+}\text{—N—}\bullet\text{O}$ с обменным взаимодействием $J_{\text{Cu—NO}}$ и эффективным вкладом доли радикалов $\alpha(T)$ в полную намагниченность образца. Так, $\alpha(5\text{ K}) = 0$ соответствует отсутствию нитронил-нитроксильных радикалов в результирующем спектре. Спектр иона Cu^{2+} в произвольной ориентации состоит из четырех равноудаленных линий СТВ ($I_{\text{Cu}} = 3/2$), а спектр нитроксильного радикала в хорошем приближении является одной линией. В результате, система модифицированных уравнений Блоха может быть записана в виде:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dG^{\text{NO}}}{dt} = \left(-\frac{1}{T_2^{\text{NO}}} - i(\omega - \omega^{\text{NO}}) - \frac{1}{\tau^{\text{NO}}} \right) G^{\text{NO}} + \sum_{i=1-4} \frac{G^{\text{Cu},i}}{\tau^{\text{Cu},i}} - i\omega_1 M_0^{\text{NO}} \\ \frac{dG^{\text{Cu},i}}{dt} = \left(-\frac{1}{T_2^{\text{Cu},i}} - i(\omega - \omega^{\text{Cu},i}) - \frac{1}{\tau^{\text{Cu},i}} \right) G^{\text{Cu},i} + \frac{G^{\text{NO}}}{\tau^{\text{NO}}} - i\omega_1 M_0^{\text{Cu},i} \end{array} \right., \quad (3)$$

где i обозначает каждую из четырех линий СТВ иона меди(II), G – поперечная намагниченность соответствующих магнитных центров, M_0 – равновесная намагниченность, ω^i – резонансные частоты поглощения, ω_1 – частота детектирующего микроволнового поля, T_2 – времена поперечной релаксации, а τ – времена жизни электрона на соответствующих парамагнитных центрах. Соотношение между временами нахождения электрона τ определяет параметр α : $\alpha \equiv \tau^{\text{NO}}/\tau^{\text{Cu}}$. τ в свою очередь оценивают через обменное взаимодействие в системе центров, соответствующее спиновому гамильтониану формы $-2J \cdot S_i S_j$.

Для решения системы (3) были вычислены резонансные частоты для каждой ориентации системы $\text{Cu}^{2+}\text{--O}\bullet\text{--N}$ в магнитном поле и найдено стационарное решение системы ($dG/dt = 0$). Спектр ЭПР рассчитывается как $-\text{Im}(G^{\text{NO}} + \sum_{i=1-4} G^{\text{Cu},i})$, который затем был просуммирован по всем ориентациям спиновой системы. [1,66,138,139] Полученные спектры повторяют температурные изменения экспериментальных спектров, рисунок 26 б показывает моделирование при 30 К ($\alpha = 0$) и 300 К ($\alpha = 1$). Таким образом, моделирование подтверждает сделанное предположение о спаривании спинов нитроксильных радикалов при 50 К, что коррелирует с выходом магнитного момента на промежуточную полку при $T \sim 50$ К. Моделирование $\mu_{\text{эф}}(T)$ с использованием гамильтониана $H = -2J_1(S_{\text{Cu}1}S_{\text{R}1} + S_{\text{R}2}S_{\text{Cu}2}) - 2J_2S_{\text{R}1}S_{\text{R}2}$ позволило оценить параметры $J_1 = -10.3 \pm 0.1 \text{ см}^{-1}$, $J_2 = -37.0 \pm 0.4 \text{ см}^{-1}$, $g^{\text{R}} = 2$ и $g^{\text{Cu}} = 2.15$.

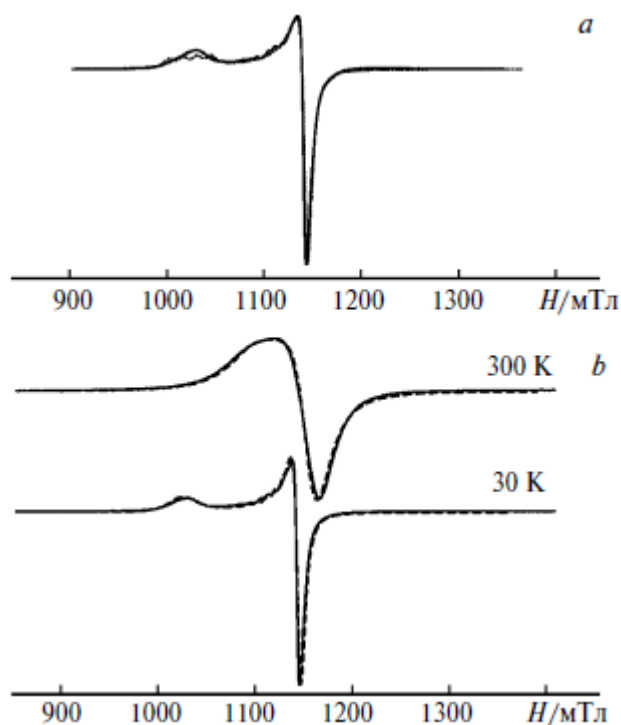


Рисунок 26. а) Моделирование спектра ЭПР $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{5\text{Et}}]_2$ при 10 К в модели одиночного иона Cu^{2+} . Параметры моделирования: $g_{\parallel} = 2.3$, $g_{\perp} = 2.071$, $A_{\parallel} = 450$ МГц. б) Моделирование спектров ЭПР $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{5\text{Et}}]_2$ при 30 и 300 К с использованием модифицированных уравнений Блоха. Параметры моделирования $g_{\parallel} = 2.3$, $g_{\perp} = 2.071$, $A_{\parallel} = 450$ МГц для иона Cu^{2+} ; $g = 2.007$ для радикала; $T_{2,\text{Cu}} = 1.7$ нс, $T_{2,\text{NO}} = 1.7$ нс и $J = 0.3$ К при 300 К; $T_{2,\text{Cu}} = 6$ нс, $T_{2,\text{NO}} = 6$ нс и $J = 0.03$ К при 30 К; $\alpha = 1$ при 300 К и $\alpha = 0$ при 30 К

5.3. ОЦЕНКА ОБМЕННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ФОТОИНДУЦИРОВАННЫХ СОСТОЯНИЯХ МЕДЬ(II)-НИТРОКСИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ СО СПИНОВЫМИ ПАРАМИ

В предыдущей главе было показано, что двуспиновые обменносвязанные кластеры в двух исследованных соединениях могут находиться в метастабильных WS-состояниях при криогенных температурах на временах, превышающих времена типичных ЭПР-экспериментов. Так, релаксация в основное SS состояние в данных комплексах незначительна даже на масштабе нескольких часов. В то же время, было обнаружено, что максимальная глубина фотопереключения (т.е. максимальная доля WS-состояний, которые могут быть индуцированы светом) зависит от температуры и падает почти до нуля при $T > 20$ К. Такое поведение было приписано влиянию эффективного распределения высот потенциальных барьеров между WS и SS состояниями в этих соединениях. Следовательно, если состояние WS фотоиндуцируется при определенной температуре, а затем температура увеличивается, доля состояния WS может упасть, даже при незначительной релаксации при данной температуре. Однако в процессе охлаждения такого эффекта происходить не будет, так как максимально достижимая доля

фотоиндуцированного состояния с охлаждением будет только расти. Таким образом, охлаждение фотоиндуцированных состояний открывает возможность исследования их «истинной» температурной зависимости магнитной восприимчивости, позволяя выявлять, например, меж- и внутрикластерные обменные взаимодействия.

Теоретические соображения

Полезно теоретически оценить ожидаемые изменения магнитной восприимчивости (пропорциональна интегральной интенсивности спектра ЭПР) в спиновых парах для типичных значений внутрикластерного обменного взаимодействия. На рисунке 27 показаны два модельных случая ферромагнитного и антиферромагнитного обменного взаимодействия в спиновых парах медь(II) – нитроксил для набора величин $|J| = 1\text{--}30\text{ см}^{-1}$, где $\chi T(T)$ рассчитывается с использованием выражения (4), полученного из расчета Больцмановской заселенности триплетного состояния в двухспиновой системе (χ – магнитная восприимчивость, k – постоянная Больцмана):

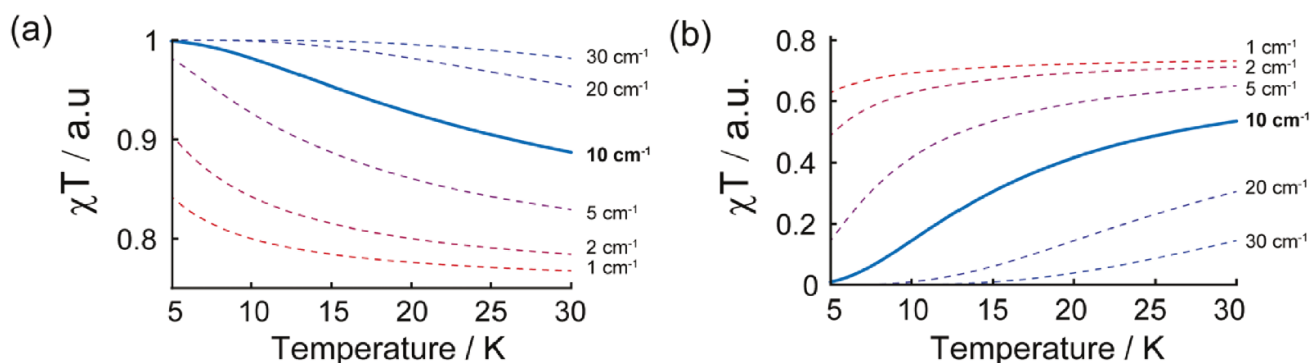


Рисунок 27. Теоретическая зависимость $\chi T(T)$ спиновой диады медь(II)-нитроксил для некоторых значений обменного взаимодействия J . а) Ферромагнитное взаимодействие б) Антиферромагнитное взаимодействие

$$\chi T(T) = 3 / \left(3 + \exp \left(-\frac{2J}{kT} \right) \right) \quad (4)$$

Это уравнение справедливо для изолированных спиновых пар и не учитывает обменное взаимодействие между соседними кластерами, при этом гамильтониан спинового обменного взаимодействия имеет вид $H_{\text{ex}} = -2J \cdot S_1 S_2$. Электронная структура спиновой диады в геометрии WS предполагает слабый ферромагнитный обмен с величиной $J \sim 5\text{--}30\text{ см}^{-1}$, как обсуждалось в предыдущих исследованиях. [140] На рисунке 27 изображены ожидаемые изменения $\chi T(T)$ в криогенных температурах. Максимальная амплитуда изменения (увеличения) χ при изменении температуры от $T = \infty$ до $T = 0$ составляет всего в $4/3$ раза. Согласно (4) и рисунку 27, наибольшая чувствительность ЭПР в диапазоне температур $T \sim 5\text{--}15\text{ К}$ может быть достигнута для значений J от 5 до 10 см^{-1} . Для больших значений J $\chi T(T)$ достигает насыщения уже при

криогенных температурах, тогда как для меньших значений J рост $\chi T(T)$ в этом диапазоне температур слишком мал. Тем не менее, это окно чувствительности ЭПР вполне может подойти для измерения J в фотоиндуцированном WS-состоянии соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$, поскольку ранее полученное значение J для теплового WS состояния этого соединения составило $8,8 \text{ см}^{-1}$. [61] Если же внутрикластерный обмен окажется антиферромагнитным, то уменьшение $\chi T(T)$ должно быть гораздо более выраженным (Рисунок 27). В обоих случаях, согласно уравнению (4), анализ $\chi T(T)$ фотопереключенных кластеров, выполненный по данным ЭПР-спектроскопии, позволяет сделать оценку на значение обменного взаимодействия.

Спектры ЭПР основного SS и фотоиндуцированного WS состояний

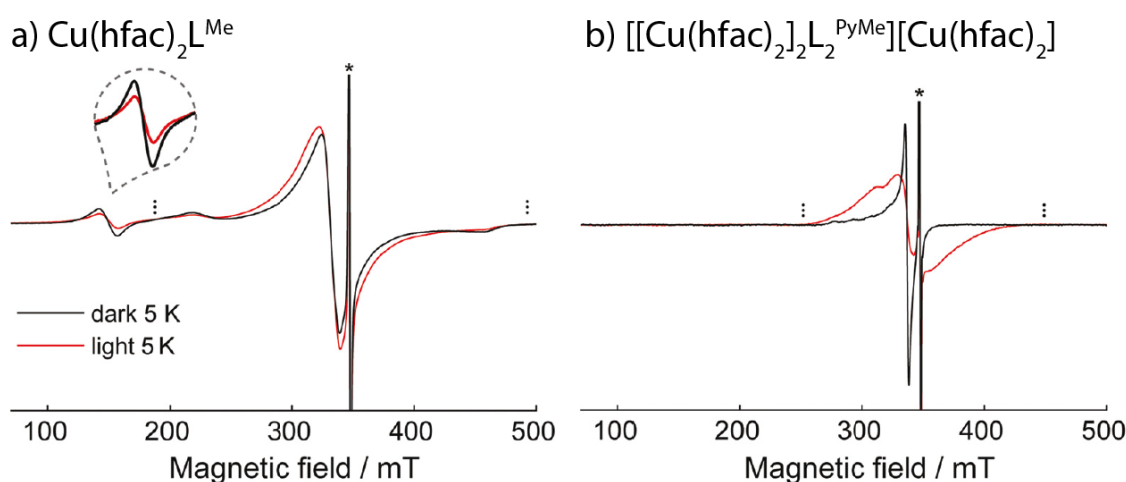


Рисунок 28. ЭПР спектры X диапазона соединений $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ (а) и $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_2\text{L}_2^{\text{PyMe}}][\text{Cu}(\text{hfac})_2]$ (б) до и после облучения. * показывает сигнал тритильного радикала, используемого для нормировки, пунктирные линии показывают пределы интегрирования.

В данной главе для нормировки ЭПР спектра и оценки доли WS состояний был использован эталонный образец (экспериментальная часть, раздел 2.1.1). Эффективная магнитная восприимчивость оценивалась через второй интеграл по области спектра вблизи центрального поля (Рисунок 28). В эксперименте для $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ была достигнута эффективность фотопереключения $\sim 45 \%$ (Рисунок 28 а), которая рассчитывалась по уменьшению интенсивности линии половинного поля (видна только для SS состояния). Для соединения $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_2\text{L}_2^{\text{PyMe}}][\text{Cu}(\text{hfac})_2]$ эффективность фотопереключения можно оценить только по общему увеличению второго интеграла спектра. Теоретически, при полном переходе соединения из состояния SS в состояние WS с $|J| \ll kT$ ожидается пятикратное увеличение χ , так как на одну и ту же структурную единицу приходится 5 слабосвязанных спинов $S = 1/2$ в WS состоянии по сравнению с 1 изолированным спином $S = 1/2$ в SS состоянии. Эта оценка хорошо соответствует изменению ЭПР спектра $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_2\text{L}_2^{\text{PyMe}}][\text{Cu}(\text{hfac})_2]$ в процессе облучения (Рисунок 30 б). Таким образом, в пределах экспериментальной точности достигается

практически полное (90–100 %) фотопереключение $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_2\text{L}_2^{\text{PyMe}}][\text{Cu}(\text{hfac})_2]$.

Исследование фотоиндуцированного WS состояния методом ИК-спектроскопии

Перед измерением эффективной намагниченности исследуемых пар в фотоиндуцированном WS-состоянии было проверено, что количество таких состояний действительно не изменяется за характерное время эксперимента. Для этого был использован метод ИК-спектроскопии с фотопереключением $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_2\text{L}_2^{\text{PyMe}}][\text{Cu}(\text{hfac})_2]$ (Рисунок 29). ИК спектр соединения чувствителен к фотопереключению с ярко выраженными характеристическими полосами (полосы 1350, 1370, 1665 и 1389 cm^{-1} выделены на рисунке 29 а) В эксперименте образец облучался при 5 К, затем выключался свет, и изменялась температура в последовательности $5 \rightarrow 10 \rightarrow 5 \rightarrow 10 \rightarrow 30$ К (Рисунок 29). Эксперимент однозначно показывает, что релаксация $\text{WS} \rightarrow \text{SS}$ незначительна при прохождении температурного контура $10 \rightarrow 5 \rightarrow 10$ К (Рисунок 29 б). В то же время начальный нагрев $5 \rightarrow 10$ К приводит к необратимому уменьшению доли пар в WS состоянии γ_{ws} . Аналогично, γ_{ws} падает и на последнем участке $10 \rightarrow 30$ К. Наблюдаемая зависимость $\gamma_{\text{ws}}(T)$ описывает максимум глубины фотопереключения в зависимости от температуры.

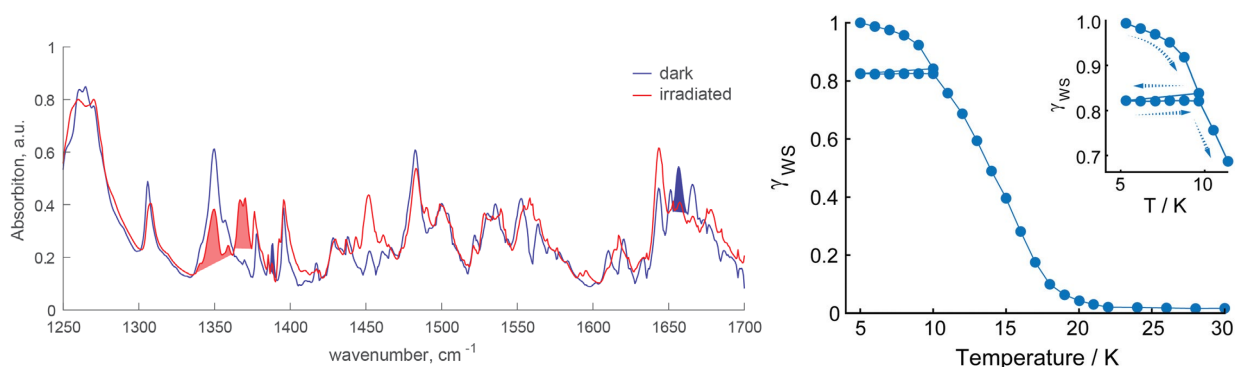


Рисунок 29. а) ИК спектры $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_2\text{L}_2^{\text{PyMe}}][\text{Cu}(\text{hfac})_2]$ до и после фотопереключения. Цветом выделены области интегрирования характеристических линий, которые были использованы для оценки $\gamma_{\text{ws}}(T)$. б) Относительная концентрация фотоиндуцированных WS состояний $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_2\text{L}_2^{\text{PyMe}}][\text{Cu}(\text{hfac})_2]$ в зависимости от температуры, измеренная с помощью линии поглощения 1665 cm^{-1} (выделена синим на рисунке 29 а) ИК-Фурье спектроскопии в температурном цикле $5 \rightarrow 10 \rightarrow 5 \rightarrow 10 \rightarrow 30$ К.

Изменение намагниченности фотоиндуцированного WS состояния с температурой

На рисунке 30 показана температурная зависимость эффективной намагниченности (χT в условных единицах) фотоиндуцированных WS состояний $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ и $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_2\text{L}_2^{\text{PyMe}}][\text{Cu}(\text{hfac})_2]$, рассчитанная через двойной интеграл от интенсивности ЭПР-

спектра спиновых пар. Оба соединения облучили при 5 К, затем нагрели до 14 К и далее регистрировали серию спектров ЭПР при последующем охлаждении образца от 14 до 5 К. Выбранный температурный диапазон довольно узок, поскольку при более высоких температурах доля WS состояний была бы гораздо меньше, что привело бы к недостаточной чувствительности. Учитывая, что ожидаемые значения J для $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ должны находиться в диапазоне $5\text{--}10\text{ см}^{-1}$ [141], поведение намагниченности в этом диапазоне температур должно быть измеримо предложенной методикой (Рисунок 27). Для каждого соединения спектр нормировался на эталонный сигнал при той же температуре, проверялось отсутствие насыщения, вычитался спектр темнового состояния и вычислялся второй интеграл I_2 по одному и тому же спектральному диапазону. При таком подходе второй интеграл $I_2(T)$ пропорционален $\chi T(T)$ фотоиндуцированного WS состояния, отражая, таким образом, эффективную намагниченность.

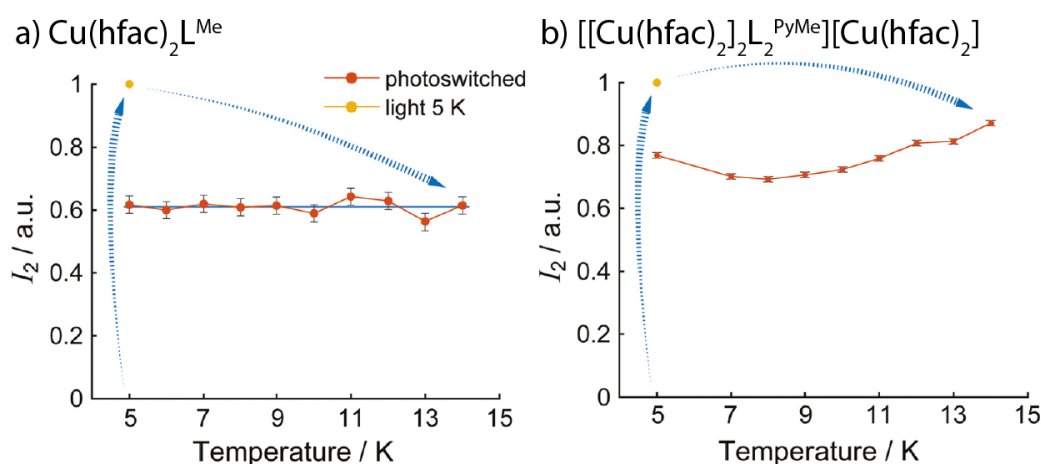


Рисунок 30. Температурная зависимость второго интеграла $I_2(T)$ ЭПР сигнала фотоиндуцированных состояний WS в $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ (a) и $[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_2\text{L}_2^{\text{PyMe}}[\text{Cu}(\text{hfac})_2]$ (b) (красный). Желтые маркеры показывают максимальную достигнутую степень фотопереключения. Стрелки указывают ход эксперимента.

Как следует из полученной температурной зависимости, $I_2(T)$ для фотоиндуцированного WS состояния $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ является константой в диапазоне температур $5\text{--}14\text{ К}$ (стандартное отклонение $I_2(T) \sim 1\%$). Следуя результатам, приведенным на рисунке 27, это поведение можно объяснить двумя способами. Во-первых, это может означать, что значение J в фотоиндуцированном WS состоянии намного меньше, чем в высокотемпературном WS состоянии. Однако, такие малые значения ферромагнитного обмена $J < 5\text{ см}^{-1}$ не характерны для медь(II)-нитроксильных комплексов с удлиненной ян-теллеровской осью Cu-NO . [54,79] В медь-нитроксильных соединениях слабое ферромагнитное внутрикластерное обменное взаимодействие может компенсироваться слабым антиферромагнитным межкластерным обменным взаимодействием, что отразится на кривой эффективного магнитного момента. В термическом WS состоянии ЭПР спектр обменно-сужен, что свидетельствует о наличии

эффективных межкластерных обменных взаимодействий. Кроме того, провал около 2 К на кривой $\mu_{\text{эфф}}(T)$ (Рисунок 11 f) явно указывает на то, что даже в магнитно-разбавленном SS состоянии (где каждая вторая пара диамагнитна с $S = 0$) существуют межкластерные антиферромагнитные обменные взаимодействия величиной в несколько обратных сантиметров. Однако все же кажется маловероятным, что такая компенсация возможна, поскольку внутрикластерные и межкластерные обменные взаимодействия в темновом SS состоянии заметно различаются ($|J_{\text{intra}}| \gg |J_{\text{inter}}|$) согласно рисунку 11 f.

Другая причина того, что магнитный момент фотопереклоченных кластеров не зависит от температуры, состоит в том, что J наоборот заметно больше значений окна чувствительности, показанного на рисунке 27, то есть $J > 20 \text{ см}^{-1}$. Подобные величины согласуются с литературными данными для других медь(II)-нитроксильных соединений. Так, например, для комплекса $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}$ в высокотемпературном WS-состоянии комплекса было получено значение $J = 26 \text{ см}^{-1}$. [79] Поэтому наиболее правдоподобным кажется, что в фотоиндуцированном WS состоянии $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ наблюдается ферромагнитное внутрикластерное обменное взаимодействие $J > 20 \text{ см}^{-1}$, что заметно больше, чем в тепловом WS состоянии того же соединения ($8,8 \text{ см}^{-1}$). Ферромагнитный характер обменного взаимодействия предполагается исходя из структурных данных. Кроме этого, согласно рисунку 27 b в случае антиферромагнитного обмена ожидаемые изменения $I_2(T)$ были бы гораздо более выраженными.

Фотоиндуцированное WS-состояние $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_2\text{L}_2^{\text{PyMe}}][\text{Cu}(\text{hfac})_2]$ демонстрирует незначительное уменьшение $I_2(T)$ при охлаждении (Рисунок 30). Как уже упоминалось выше, ожидаемый характер обменной связи в WS состоянии является ферромагнитным, поэтому, вероятно, слабая антиферромагнитная тенденция связана с межкластерным обменным взаимодействием. Как и в случае $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$, внутрикластерная обменная связь в соединении $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_2\text{L}_2^{\text{PyMe}}][\text{Cu}(\text{hfac})_2]$ вероятно слишком сильна, чтобы обеспечить рост $I_2(T)$ в пределах $T = 14\text{--}5 \text{ К}$. Следовательно, в отсутствие межкластерного обмена можно было бы ожидать такое же плато для $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_2\text{L}_2^{\text{PyMe}}][\text{Cu}(\text{hfac})_2]$, какое было обнаружено для $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$. В темновом SS состоянии $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_2\text{L}_2^{\text{PyMe}}][\text{Cu}(\text{hfac})_2]$ зависимость $\mu_{\text{эфф}}(T)$ вблизи температур жидкого гелия не указывает на какой-либо заметный межмолекулярный обмен. Это обуславливается большими расстояниями между спинами одиночных ионов меди(II), разделенных диамагнитными циклическими блоками (где обе пары медь(II)-нитроксил находятся в состоянии $S = 0$ при низких температурах). Однако данные СКВИД-магнитометрии для фотоиндуцированного WS состояния при низкой температуре отсутствуют. В случае фотоиндуцированного WS состояния пары медь(II)-нитроксил находятся в состоянии $S = 1$, и,

очевидно, имеет место межкластерный (межмолекулярный) обмен, который уширяет ЭПР спектр. Следовательно, поведение $I_2(T)$ для соединения $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_2\text{L}_2^{\text{PyMe}}][\text{Cu}(\text{hfac})_2]$ при $T = 14\text{--}5\text{ К}$ можно объяснить суммой ферромагнитного внутрикластерного обменного взаимодействия $J > 20\text{ см}^{-1}$ и слабого (несколько см^{-1}) антиферромагнитного межкластерного (межмолекулярного) обменного взаимодействия.

Таким образом, данные ЭПР показывают, что внутрикластерные обменные взаимодействия в фотоиндуцированных WS состояниях обоих соединений составляют более 20 см^{-1} . Такие величины J были ранее обнаружены в высокотемпературных WS состояниях комплекса $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}$ и других медь(II)-нитроксильных комплексов методами магнитометрии и *ab initio*. [140] В случае $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ этот результат означает, что значение J в фотоиндуцированном WS состоянии выше, чем в термоиндуцированном WS состоянии (8.8 см^{-1}). Ранее с помощью ИК-Фурье спектроскопии было показано, что структуры термоиндуцированного и фотоиндуцированного WS-состояний в дышащих кристаллах могут заметно отличаться. [114] Однако, для соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ такого различия не было обнаружено. [114] Наиболее вероятно, что это связано с высокой чувствительностью величин внутрикластерных обменных взаимодействий к геометрии (углы и длины связей) медь(II) – нитроксильных комплексов. [79]

5.4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной главе изложены результаты исследований особенностей обменных взаимодействий в дышащих кристаллах, содержащих обменно-связанные спиновые пары. Методом ЭПР был исследован димерный двуспиновый комплекс $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{5\text{Et}}]_2$, находящийся в WS состоянии во всем температурном диапазоне $5\text{--}300\text{ К}$. Было доказано, что при охлаждении кристаллов $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{5\text{Et}}]_2$ антиферромагнитный обмен между неспаренными электронами групп $>\text{N}\text{---}\bullet\text{O}$ соседних молекул приводит при температурах $40\text{--}50\text{ К}$ к полному спариванию спинов нитроксильных радикалов. Таким образом, при низкой температуре вклад в парамагнетизм соединения вносят лишь неспаренные электроны ионов Cu^{2+} . Были определены каналы межмолекулярных обменных взаимодействий и оценены их соответствующие величины.

Кроме этого, была проведена оценка обменных взаимодействий в фотоиндуцированных WS состояниях медь(II)-нитроксильных комплексов на примере соединений $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ и $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_2\text{L}_2^{\text{PyMe}}][\text{Cu}(\text{hfac})_2]$. До приведенных здесь исследований не существовало универсального метода прямого измерения обменных взаимодействий в фотоиндуцированных

состояниях в семействе медь(II)-нитроксильных соединений. Полученные результаты – это первые шаги, сделанные в данном направлении с помощью метода ЭПР. В двуспиновых системах были получены фотоиндуцированные WS состояния с чрезвычайно большими временами жизни, что позволило затем измерить изменение интенсивностей сигналов этих состояний с помощью ЭПР при изменении температуры. Диапазон чувствительности данного подхода оказывается довольно узким, потенциально позволяющим обнаружить ферромагнитное обменное взаимодействие с величинами $J \sim 5\text{--}15 \text{ см}^{-1}$. Наше исследование показало, что фотоиндуцированное состояние WS характеризуется более высоким значением J , выходящим за пределы экспериментального окна чувствительности. Различные свойства фотоиндуцированных WS состояний в дышащих кристаллах, такие как величины и знаки меж- и внутрикластерных обменных связей, имеют принципиальное значение для построения теоретической базы описывающей особенности формирования спиновых переходов в медь(II)-нитроксильных соединениях. В данной главе была предложена одна из стратегий для их оценки.

Глава 6. ИЗУЧЕНИЕ МЕДЬ(II)-НИТРОКСИЛЬНОГО СОЕДИНЕНИЯ С ДВУХСТУПЕНЧАТЫМ ХАРАКТЕРОМ МАГНИТОСТРУКТУРНОГО ПЕРЕХОДА

6.1. ВВЕДЕНИЕ

Магнитоструктурный фазовый переход в $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ обычно сопровождается существенными изменениями кристаллической решетки. Так, в главе 4 было показано, что значительные изменения геометрии при переходе являются определяющим фактором высокой стабильности фотоиндуцированных метастабильных состояний. Однако, для некоторых $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ соединений деформации превышают пределы пластичности и приводят к разрушению кристалла. [142] Из-за отсутствия низкотемпературных рентгеноструктурных данных для таких систем точный характер их магнитоструктурного перехода остается неизвестным, ставя комплексную задачу изучения особенностей магнитоструктурного перехода дополнительными методиками. В данной главе приводятся результаты исследования комплекса $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me/Me}}$, который разрушающийся в процессе магнитоструктурного перехода. На примере данного соединения продемонстрированы результаты комплексного использования методов ИК и ЭПР, а также эффекта частичной ориентации микрокристаллов соединения в сильных магнитных полях для описания структурных особенностей соединения в порошковой форме.

В недавней работе Г.В. Романенко с соавторами провели исследование структурного и магнитного поведения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me/Me}}$ с помощью РСА и СКВИД-магнитометрии [143] (Рисунок 11 е, h). Статическая СКВИД-магнитометрия показала наличие двух ступеней на температурной зависимости эффективного магнитного момента: при ≈ 85 и ≈ 40 К. Можно предположить, что эти ступени указывают на существование двух отдельных магнитоструктурных переходов между тремя фазами. Данные СКВИД-магнитометрии позволили оценить параметры обменного взаимодействия во всех трех состояниях. Рентгеноструктурный анализ подтвердил структурный переход, соответствующий высокотемпературной ступени. При этом на низкотемпературной ступени происходит разрушение монокристалла, делая низкотемпературную структуру недоступной для РСА.

В данной главе приводятся результаты дополнительных экспериментов с целью выяснения особенностей двухступенчатого перехода в $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me/Me}}$. В результате

выполненных экспериментов удалось получить представление о низкотемпературной структуре и магнитоструктурном поведении $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me/Me}}$ с помощью высокопольной ЭПР-спектроскопии в сочетании с ЭПР Q диапазона и Фурье-ИК спектроскопией.

6.2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

ИК-спектроскопия

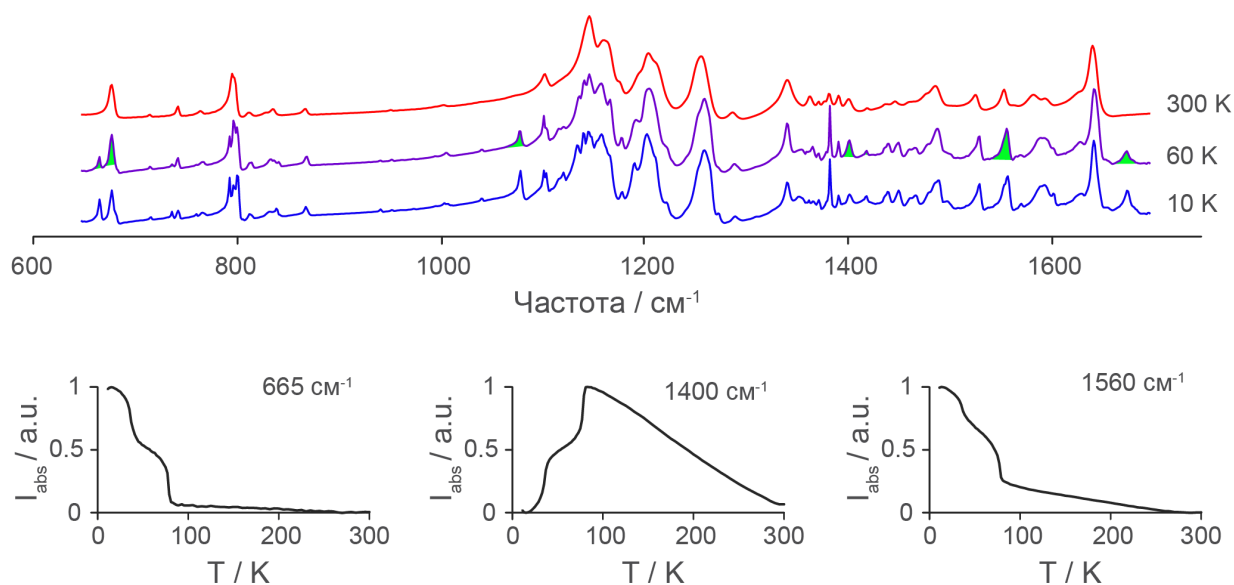


Рисунок 31. (а) Фурье-ИК спектры $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me/Me}}$, зеленым выделены интегралы характеристических полос поглощения (б) Температурные изменения интегрального поглощения некоторых характеристических ИК полос $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me/Me}}$

Фурье-ИК спектры $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me/Me}}$ были получены в диапазоне температур 5–300 К (Рисунок 31 а). Согласно данным РСА, полученным в диапазоне температур 100–300 К, основные структурные изменения в $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me/Me}}$, вызванные изменением температуры, соответствуют перевороту ян-теллеровской оси иона меди(II) в нитроксил-медь(II)-нитроксил кластере. В соответствии с магнитоструктурными переходами, в ИК-спектрах соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me/Me}}$ имеется несколько полос поглощения, изменения интенсивности которых характеризуют наблюдаемые структурные перестройки. Анализ температурной зависимости интенсивности таких характеристических линий показывает двухступенчатый переход, со ступенями при ~ 40 и 80 К. На рисунке 31 б показана температурная зависимость интенсивностей трех полос поглощения, где данный переход проявляется наиболее ярко. Двухступенчатый характер согласуется с данными СКВИД-магнитометрии и подтверждает отсутствие структурных изменений при любых других температурах в исследованном диапазоне.

Примечательно, что ИК-Фурье спектры, измеренные в диапазоне 40–80 К, не имеют полос поглощения, свойственных исключительно этому диапазону температур. Все полосы поглощения, наблюдаемые в диапазоне 40 - 80 К также наблюдаются либо в высокотемпературной (> 80 К), либо в низкотемпературной (< 40 К) областях. Это указывает на сосуществование двух структурных фаз (низкотемпературного и высокотемпературного состояний) в переходном диапазоне температур.

ЭПР Q-диапазона

Спектры ЭПР соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me/Me}}$ в Q-диапазоне были измерены в интервале температур 7 - 300 К. Все измеренные спектры можно разделить на три группы: низкотемпературные (7 - 40 К), переходного состояния (40 - 80 К) и высокотемпературные (80 - 300 К). На рисунке 32 показаны соответствующие спектры для каждой из этих групп. Измеренные спектры типичны для медь(II)-нитроксильных соединений $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$, где спектр представляет собой суперпозицию сигналов ЭПР иона меди(II) и трехспинового кластера нитроксил-медь(II)-нитроксил. [63,144] В частности, ион меди(II), содержащий единственный спин, имеет типичный для $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ g-тензор [2.33, 2.07, 2.07] и соответствующий ему сигнал ЭПР находится в области спектра более низких магнитных полей (1000 - 1170 мТл). Второй спиновый центр - это трехспиновый кластер нитроксил-медь(II)-нитроксил, он характеризуется более низкими значениями компонент g-тензора по сравнению с односпиновым ионом меди (II) и существенными изменениями в результате магнитоструктурного перехода. Так, в низкотемпературной фазе появляется новый пик в области $g < 2$. Сигналы ЭПР от односпиновых центров иона меди (II) и трехспиновых обменных кластеров нитроксил-медь(II)-нитроксил близки, из-за чего они частично перекрываются друг с другом, что затрудняет анализ спектров. Интенсивный и узкий сигнал, наблюдаемый при ≈ 1220 мТл, соответствует сигналу чистого нитроксильного радикала, который появляется из-за измельчения поликристаллов исследуемого соединения во время процедуры приготовления образца. Этот сигнал при дальнейшем анализе не рассматривается.

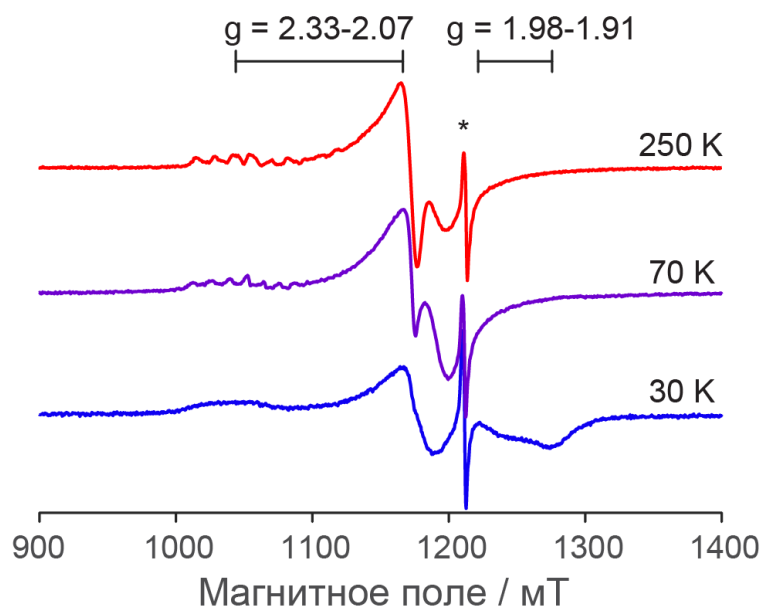


Рисунок 32. ЭПР спектры Q-диапазона $\text{Cu(hfac)}_2\text{L}^{\text{Me/Me}}$

Спектр ЭПР высокотемпературной фазы $\text{Cu(hfac)}_2\text{L}^{\text{Me/Me}}$ близок к спектрам других $\text{Cu(hfac)}_2\text{L}^{\text{R}}$ соединений и состоит из сигналов односпинового иона меди(II) и трехспиновых кластеров нитроксил-медь(II)-нитроксил. [53,71] Наблюдаемая сверхтонкая структура в спектре ЭПР односпинового иона меди(II) указывает на отсутствие обменного взаимодействия между этим ионом и парамагнитными частицами вокруг него. Таким образом, для случая высокой температуры односпиновый ион меди(II) можно считать магнитоизолированным. ЭПР сигнал трехспиновых обменных кластеров представляет собой изотропную одиночную линию, которая возникает из-за сильного обменного взаимодействия между трехспиновыми кластерами. [56]

Магнитоструктурные переходы, обнаруженные у $\text{Cu(hfac)}_2\text{L}^{\text{Me/Me}}$, также отражаются в его ЭПР спектрах. При понижении температуры сигнал ЭПР трехспинового кластера скачкообразно смещается в более высокие магнитные поля, а при температурах ниже 40 К он становится анизотропным. Данное поведение аналогично другим соединениям вида $\text{Cu(hfac)}_2\text{L}^{\text{R}}$, для которых также наблюдаются магнитоструктурные переходы в трехспиновых кластерах. [53] Сверхтонкая структура односпинового иона меди(II) исчезает при $T < 40$ К, что указывает на изменения структуры, влекущие значительные изменения обменных каналов в $\text{Cu(hfac)}_2\text{L}^{\text{Me/Me}}$.

ЭПР спектры, измеренные в диапазоне температур 40–80 К, отличаются как от высокотемпературного (> 80 К), так и от низкотемпературного (< 40 К) диапазонов, однако могут считаться промежуточными между этими двумя случаями. Действительно, сигнал ЭПР g_z -компоненты односпинового иона меди(II) включает как сверхтонкую структуру, так и неразрешенный сигнал, а g -фактор трехспинового кластера имеет промежуточное значение

между g-факторами высокотемпературных и низкотемпературных сигналов.

Высокопольный ЭПР

ЭПР спектр соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me/Me}}$ при температуре 4 К и СВЧ-частоте 693 ГГц состоит из двух наборов сигналов, разделенных спектрально на 1 Тл (Рисунок 33). Эти значения совпадают с данными ЭПР измерений в Q-диапазоне, что упрощает соотнесение сигналов с парамагнитными центрами $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me/Me}}$: сигнал в слабом поле принадлежит односпиновым ионам Cu^{2+} , а сигнал в более высоком поле – к трехспиновым обменным кластерам. [65]



Рисунок 33. ЭПР спектр соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me/Me}}$, полученный при температуре 4 К и СВЧ-частоте 693 ГГц

Хотя образец был приготовлен в виде неупорядоченного поликристаллического порошка, анализ формы спектров ЭПР указывает на его частичную ориентацию в сильном поле. Красная линия на рисунке 33 показывает теоретический спектр неупорядоченного порошкового образца. Хотя порошковое моделирование соответствует ширине ЭПР сигнала, наблюдается заметное расхождение между экспериментальным и модельным спектрами для самого низкого (21 Тл) и высокого (25 Тл) положений магнитного поля, где в экспериментальном спектре наблюдаются узкие пики, которые явно свидетельствуют о частичной ориентации поликристаллического порошка $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me/Me}}$ в магнитном поле. Моделирование спектров с частичной ориентацией образцов позволяет оценить, что $\sim 30\%$ порошка находится в ориентированной форме, в то время как $\sim 70\%$ образца находится в форме неориентированного порошка. Стоит отметить, что соотношение одинаково для спектров, полученных при нарастании поля и при его понижении. Таким образом, частичная ориентация образца происходит в течение первых 200 мс эксперимента (Рисунок 13).

Обсуждение результатов

Первое исследование $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me/Me}}$ было проведено с помощью методик РСА и СКВИД-магнитометрии, где РСА показал, что при высокотемпературном переходе соединение претерпевает значительные изменения длин связей Cu-O и Cu-N, что указывает на магнитоструктурный переход из WS в SS состояние. [143] Однако, кристаллы $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me/Me}}$ разрушаются при 40 К, из-за чего оказывается невозможным исследование низкотемпературного состояния. РСА-данные переходного состояния $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me/Me}}$ были успешно получены, однако интерпретация результатов оказывается осложнена. РСА показывает, что общая геометрия кристаллической решетки переходного состояния совпадает с ее геометрией в высокой температуре, однако в структуре CuO_6 октаэдра, полученного методом РСА в области температур 40–85 К, не наблюдается удлинение ян-теллеровской оси, характерное для иона Cu(II).

Спектры ИК (Рисунок 31) показывают, что переходное состояние комплекса $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me/Me}}$ не содержит новых линий поглощения в сравнении с высоко- и низкотемпературными состояниями. Это говорит о том, что переходное состояние не является новой независимой структурной фазой, а оказывается формой сосуществования высоко- и низкотемпературных состояний. Подобное явление наблюдалось ранее для соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$, в котором регистрируется постепенный магнитоструктурный переход, развивающийся в температурном интервале в несколько десятков градусов Кельвина, и где при промежуточных температурах сосуществуют низкотемпературные и высокотемпературные фазы. [80] Метод ИК спектроскопии выявил две структурные фазы в $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me/Me}}$, однако данного метода недостаточно для выявления структурных особенностей низкотемпературной фазы.

Спектроскопия ЭПР в Q-диапазоне, примененная к $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me/Me}}$ позволяет получить значения g факторов парамагнитных центров, присутствующих в $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me/Me}}$. Однако из-за значительного обменного взаимодействия между спиновыми триадами [56] обменно-суженная линия спиновой триады скрывает возможные проявления многоступенчатого перехода.

Как указывалось выше, высокопольный спектр ЭПР $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me/Me}}$ состоит из двух частей, соответствующих упорядоченной и неупорядоченной фракциям поликристаллического порошка. Об аналогичном эффекте ориентации поликристаллических образцов в сильном магнитном поле сообщалось в других работах. [145–154] Как отмечалось выше, резонанс в области 21–24 Тл соответствует односпиновому иону меди(II), а резонанс в области 25–26 Тл – трехспиновым кластерам нитроксил-медь(II)-нитроксил. Широкие сигналы и острые пики

относятся к ориентированной и неориентированной фракции соответственно (Рисунок 33). Положения пиков односпинового иона меди(II) и трехспинового кластера в спектре соответствуют минимумам потенциальной энергии микрокристалла $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me/Me}}$ в магнитном поле. Положения пиков определяются ориентацией g-тензоров односпинового иона меди(II) и трехспинового кластера относительно друг друга. Таким образом, положение ориентированных спектров несет дополнительную информацию о g-тензорах, которые, в свою очередь, определяются структурой низкотемпературной фазы.

Рассмотрим, какие структурные особенности $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me/Me}}$ ожидаются в его низкотемпературной фазе. Анализируя ряд ранее изученных соединений [71,142,155], можно сделать вывод, что в соединениях, претерпевающих магнитоструктурный переход, наибольшее отличие низкотемпературной фазы от высокотемпературной заключается в направлении вытянутой Яна-Теллеровской оси в CuO_6 октаэдре. Действительно, для большинства исследованных соединений в высокотемпературной фазе ось Яна-Теллера проходит вдоль направления $\text{O}_\text{N}-\text{Cu}-\text{O}_\text{N}$ (Рисунок 34 а). При магнитоструктурном переходе ось Яна-Теллера меняет свое направление в сторону атомов кислорода фрагментов hfac (направление $\text{O1}-\text{Cu}-\text{O1}$ или $\text{O2}-\text{Cu}-\text{O2}$, Рисунок 34 а). Эффективный магнитный момент $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me/Me}}$ в низкотемпературной фазе равен $\sim 1,8$ мв (Рисунок 11 h), это значение типично для тех соединений, где все трехспиновые кластеры претерпели переворот оси Яна-Теллера. [53,54,156] Таким образом можно сделать предположение, что магнитоструктурные переходы вызывают изменение направления оси Яна-Теллера для всех трехспиновых кластеров в $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me/Me}}$ с двумя возможными геометриями октаэдра CuO_6 в низкотемпературной фазе $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me/Me}}$, характеризующимися направлением оси Яна-Теллера вдоль $\text{O1}-\text{Cu}-\text{O1}$ или $\text{O2}-\text{Cu}-\text{O2}$.

В медь(II)-нитроксильных соединениях вытянутая ось Яна-Теллера односпинового иона меди(II) совпадает с направлением $\text{N}-\text{Cu}-\text{N}$, то есть с направлением g_{\parallel} -компоненты односпинового иона меди(II). [157] В случае, когда ось Яна-Теллера трехспинового кластера направлена вдоль $\text{O1}-\text{Cu}-\text{O1}$, g_{\parallel} -компоненты односпинового и трехспинового медного центров оказываются сонаправленными. Если же ось Яна-Теллера трехспинового кластера направлена вдоль $\text{O2}-\text{Cu}-\text{O2}$, то соответствующие g_{\parallel} -компоненты оказываются перпендикулярны друг другу. В случае порошкового спектра ЭПР эти особенности g-тензоров односпинового иона меди(II) и трехспинового кластера усредняются и не отражаются на форме спектра. Однако данная информация содержится в спектре ЭПР монокристаллов и частично ориентированных образцов.

Прежде чем рассматривать ориентацию микрокристаллов в сильном магнитном поле, важно отметить, что кристаллографическая ячейка $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me/Me}}$ является триклинной с

полимерными цепями, параллельными друг другу. Таким образом, все односпиновые центры меди(II) в кристалле оказываются расположены параллельно друг другу, как и все трехспиновые кластеры нитроксил-медь(II)-нитроксил. Тензор магнитной восприимчивости χ в октаэдрическом лигандном окружении вычисляется в терминах соответствующих g-тензоров, где N - постоянная Авогадро, k - постоянная Больцмана, а β - магнетон Бора. (5) [72]

$$\chi_i = N g_i^2 \beta^2 / 4kT \quad (5)$$

Тензор магнитной восприимчивости χ монокристалла $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me/Me}}$ определяет свободную энергию (U) монокристалла в магнитном поле H (6),

$$\begin{aligned} U &\sim -\mathbf{H} \cdot \boldsymbol{\chi} \cdot \mathbf{H} = -\sum_{kn} H_k \chi_{kn} H_n = \\ &= -\left(\sum_{kn} S_{k3} \chi_{kn} S_{n3}\right) H^2 \sim -\left(\sum_{kn} S_{k3} g_{kn}^2 S_{n3}\right) H^2 \end{aligned} \quad (6)$$

где S_{ij} - матрица вращения между лабораторной системой отсчета, в которой внешнее магнитное поле H расположено вдоль оси Z , и собственной системой отсчета тензоров χ и g . Когда микрокристалл $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me/Me}}$ ориентируется в магнитном поле, потенциальная энергия U минимизируется, что означает сонаправленность магнитного поля и максимальной составляющей тензора χ (легкая ось намагничивания). $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me/Me}}$ включает два типа парамагнитных центров со своими собственными тензорами χ , которые необходимо рассматривать вместе. В результате, микрокристалл $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me/Me}}$ ориентируется в магнитном поле вдоль результирующей оси легкого намагничивания кристалла.

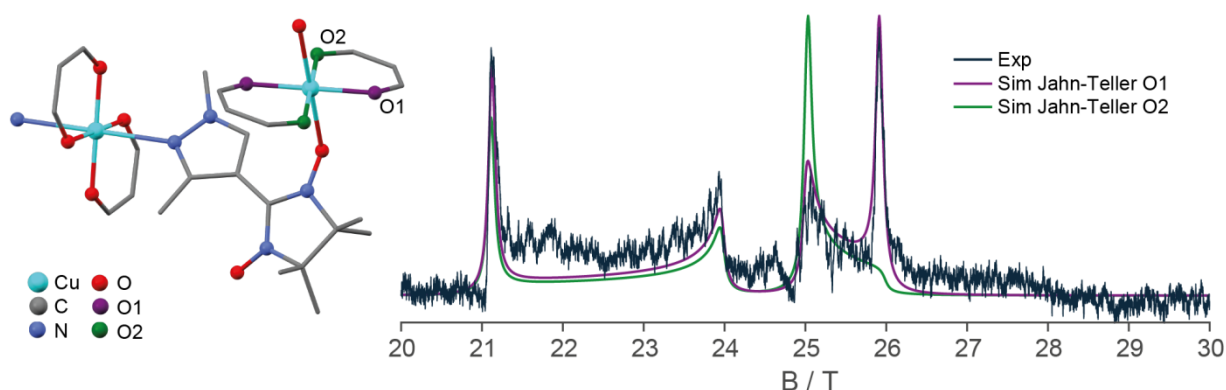


Рисунок 34. а) Структура фрагмента $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me/Me}}$ в низкотемпературном состоянии, O1 и O2 показывают возможные ориентации вытянутой оси Яна-Теллера. б) Моделирование высокопольного ЭПР спектра (порошковая и ориентированная части) $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me/Me}}$ для случаев поворота оси Яна-Теллера вдоль O1-Cu-O1 и O2-Cu-O2.

Следует отметить, что при низких температурах основную часть магнитной анизотропии $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me/Me}}$ в спектрах ЭПР определяет именно односпиновый ион меди(II), то есть ось

легкого намагничивания кристалла направлена вдоль его $g_{||}$ -компоненты. Положение второго пика спектра ориентированных микрокристаллов соответствует g -фактору спиновой триады и, таким образом, дает представление об относительной ориентации g -тензоров медных центров. Моделированный ЭПР спектр показан на рисунке 34 для обоих возможных направлений оси Яна-Теллера в CuO_6 октаэдре. Сравнение полученных модельных спектров с экспериментальными данными однозначно свидетельствует о том, что удлиненная ось октаэдра CuO_6 сонаправлена с O1-Cu-O1.

6.3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной главе ИК-Фурье и ЭПР-спектроскопия были использованы для описания соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me/Me}}$, являющимся первым из семейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$, демонстрирующим двухступенчатый магнитоструктурный переход. Фурье-ИК и ЭПР-спектроскопия Q-диапазона подтвердили двухступенчатый характер перехода. Фурье-ИК спектроскопия также показала сосуществование высоко- и низкотемпературных фаз в промежуточном состоянии (40–85 K). Высокопольный ЭПР был успешно использован для исследования не только магнитно-резонансных характеристик, но и структурных особенностей соединения. Приложение импульсного магнитного поля высокой напряженности приводит к частичной ориентации микрокристаллов образца, что видно из спектров высокопольного ЭПР. С помощью моделирования полученного спектра, удалось определить ориентацию ян-теллеровских осей в CuO_4N_2 и CuO_6 центрах полимерных цепей соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me/Me}}$. Эти результаты позволяют уточнить структурные особенности низкотемпературной фазы $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me/Me}}$. Эффект частичной ориентации поликристаллических парамагнитных образцов в сильном магнитном поле встречается довольно часто, однако как правило он считается нежелательным. В данной работе было впервые продемонстрировано применение данного эффекта для получения дополнительной информации о структурных особенностях соединений, претерпевающих магнитоструктурные переходы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Методом стационарной ЭПР спектроскопии показано, что в комплексах $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ и $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_2\text{L}_2^{\text{PyMe}}][\text{Cu}(\text{hfac})_2]$ (hfac – гексафторацетилацетонат, L^{R} – нитронил-нитроксильный радикал с органическим заместителем R), содержащих двуспиновые обменные кластеры медь(II)-нитроксил, при облучении светом в температурном интервале 5–20 К формируется фотоиндуцированное магнитоструктурное состояние с характерным временем жизни до нескольких дней, что на два порядка выше, чем для известных соединений с трехспиновыми обменными кластерами. Причина высокой стабильности заключается в более выраженных структурных изменениях обменного CuO_5N октаэдра в процессе перехода между магнитоструктурными состояниями в соединениях $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ и $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_2\text{L}_2^{\text{PyMe}}][\text{Cu}(\text{hfac})_2]$ по сравнению с трехспиновыми аналогами.
2. Показано, что метод ЭПР-спектроскопии может быть использован для оценки величины внутрикластерных обменных взаимодействий в фотоиндуцированных слабосвязанных состояниях двуспиновых кластеров комплексов меди(II) с нитроксильными радикалами. Так, для $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ получена оценка $J_{\text{intra}} > 20 \text{ см}^{-1}$.
3. Методом высокопольного ЭПР обнаружено, что приложение импульсного магнитного поля высокой напряженности приводит к частичной ориентации микрокристаллов $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me/Me}}$, позволяя использовать данный метод для определения взаимной ориентации g-тензоров магнитно-изолированных ионов меди(II) и трехспиновых обменных кластеров. Полученная таким образом структурная информация позволила уточнить низкотемпературную геометрию комплекса $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me/Me}}$.
4. В спин-кроссоверных комплексах с допированными спиновыми центрами реализуется эффект структурно-индуцированного переключения в примесях, как было показано на примере комплекса $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]_{0.97}[\text{Co}(\text{terpy})_2]_{0.03}[\text{BF}_4]_2$ (bpp = 2,6-бипиразол-1-илпиридин). Показано, что допированные центры в $[\text{Fe}(\text{bpp})_2][\text{BF}_4]_2$ можно использовать в качестве ЭПР зондов.

Результаты диссертации были опубликованы в работах:

1. R. Z. Sagdeev, S. E. Tolstikov, S. V. Fokin, I. V. Obsharova, S. V. Tumanov, S. L. Veber, G. V. Romanenko, A. S. Bogomyakov, M. V. Fedin, E. V. Tretyakov, M. Halcrow, and V. I. Ovcharenko. / Synthesis and study of CuII complex with nitroxide, a jumping crystal analog.// Russian Chemical Bulletin, International Edition, Vol. 66, No. 2, pp. 222—230, 2017 / **Q3**
2. Sergey V. Tumanov, Sergey L. Veber, Svyatoslav E. Tolstikov, Natalia A. Artiukhova, Galina V. Romanenko, Victor I. Ovcharenko, and Matvey V. Fedin. / Light-Induced Spin State Switching and Relaxation in Spin Pairs of Copper(II)–Nitroxide Based Molecular Magnets.// Inorg. Chem. 2017, 56, 11729–11737 DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b01689 / **Q1**
3. Sergey V. Tumanov, Sergey L. Veber, Svyatoslav E. Tolstikov, Natalia A. Artiukhova, Victor I. Ovcharenko and Matvey V. Fedin / Exchange interactions in photoinduced magnetostuctural states of copper(ii)–nitroxide spin dyads; Dalton Trans., 2020, 49, 5851-5858, DOI: 10.1039/d0dt00706d / **Q1**
4. Tumanov, S.V.; Veber, S.L.; Greatorex, S.; Halcrow, M.A.; Fedin, M.V. / Interplay between Dopant Species and a Spin-Crossover Host Lattice during Light-Induced Excited-Spin-State Trapping Probed by Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy / Inorganic Chemistry, 57 (2018) 8709-8713. doi: 10.1021/acs.inorgchem.8b01096 / **Q1**

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

SCO – спиновый кроссовер

HS – высокоспиновое состояние

LS – низкоспиновое состояние

Hfac – гексафторацетилацетонат

L^R – нитронил-нитроксильный радикал с заместителем R

WS – слабосвязанное состояние

SS – сильносвязанное состояние

LIESST – (от англ. Light-Induced Excited Spin-State Trapping) эффект захвата фотопереключенного возбужденного спинового состояния

T(LIESST) – максимальная температура, до которой наблюдается эффект LIESST

$T_{1/2}$ – температура термического перехода между спиновыми состояниями

γ_{WS} – доля медь-нитроксильных обменных кластеров, находящихся в WS состоянии

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fedin M. v. et al. Electron paramagnetic resonance of switchable copper-nitroxide-based molecular magnets: An indispensable tool for intriguing systems // *Coord Chem Rev. Elsevier B.V.*, 2015. Vol. 289–290, № 1. P. 341–356.
2. Willett R.D. (Roger D.), Gatteschi D. (Dante), Kahn O. Magneto-structural correlations in exchange coupled systems. Published in cooperation with NATO Scientific Affairs Division [by] D. Reidel Pub. Co., 1985. 616 p.
3. Kahn O. Dinuclear Complexes with Predictable Magnetic Properties // *Angewandte Chemie International Edition in English*. 1985. Vol. 24, № 10.
4. Gatteschi D., Sessoli R., Cornia A. Magnetism: General Introduction☆ // *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*. 2015.
5. Tamaki H. et al. Design of Metal-Complex Magnets. Syntheses and Magnetic Properties of Mixed-Metal Assemblies $\{NBu_4[MCr(ox)_3]\}_x$ (NBu_4^+ = Tetra(n-butyl)Ammonium Ion; ox^{2-} = Oxalate Ion; $M = Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$) // *J Am Chem Soc*. 1992. Vol. 114, № 18.
6. Caneschi A. et al. Toward Molecular Magnets: The Metal–Radical Approach // *Acc Chem Res*. 1989. Vol. 22, № 11.
7. Stumpf H.O. et al. A molecular-based magnet with a fully interlocked three-dimensional structure // *Science* (1979). 1993. Vol. 261, № 5120.
8. Gütlich P., Hauser A., Spiering H. Thermal and Optical Switching of Iron(II) Complexes // *Angewandte Chemie International Edition in English*. 1994. Vol. 33, № 20. P. 2024–2054.
9. Real J.A., Gaspar A.B., Carmen Muñoz M. Thermal, pressure and light switchable spin-crossover materials // *Dalton Transactions*. 2005. № 12.
10. Miyamachi T. et al. Robust spin crossover and memristance across a single molecule // *Nat Commun*.

2012. Vol. 3.
11. Halder G.J. et al. Guest-dependent spin crossover in a nanoporous molecular framework material // *Science* (1979). 2002. Vol. 298, № 5599.
 12. Cavallini M. et al. Micro- and nanopatterning of spin-transition compounds into logical structures // *Angewandte Chemie - International Edition*. 2008. Vol. 47, № 45.
 13. *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I* / ed. Gülich P., Goodwin H.A. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2004. Vol. 233.
 14. Kahn O., Martinez C.J. Spin-transition polymers: From molecular materials toward memory devices // *Science*. 1998. Vol. 279, № 5347.
 15. Linares J., Codjovi E., Garcia Y. Pressure and temperature spin crossover sensors with optical detection // *Sensors*. 2012. Vol. 12, № 4.
 16. Molnár G. et al. Spin Crossover Nanomaterials: From Fundamental Concepts to Devices // *Advanced Materials*. 2018. Vol. 30, № 5.
 17. Cambi L., Szegő L. Über die magnetische Suszeptibilität der komplexen Verbindungen // *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*. 1931. Vol. 64, № 10. P. 2591–2598.
 18. Baker W.A., Bobonich H.M. Magnetic Properties of Some High-Spin Complexes of Iron(II) // *Inorg Chem*. 1964. Vol. 3, № 8. P. 1184–1188.
 19. Hauser A. Ligand Field Theoretical Considerations. 2012. 49–58 p.
 20. Pearson R.G. Crystal field theory and substitution reactions of metal ions // *J Chem Educ*. 1961. Vol. 38, № 4. P. 164.
 21. Seel F. Einführung in die Ligandenfeldtheorie // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 1968. Vol. 59, № 5_6. 340–341 p.
 22. Halcrow M.A. Structure: function relationships in molecular spin-crossover complexes // *Chem Soc Rev*. 2011. Vol. 40, № 7. P. 4119.
 23. Guralskiy I.A. et al. High temperature spin crossover in [Fe(pyrazine){Ag(CN)₂}₂] and its solvate // *New Journal of Chemistry*. 2016. Vol. 40, № 11. P. 9012–9016.
 24. GÜTLICH P., KSENOFONTOV V., GASPAR A. Pressure effect studies on spin crossover systems // *Coord Chem Rev*. 2005. Vol. 249, № 17–18. P. 1811–1829.
 25. Ivanova A.D. et al. High-Temperature Spin Crossover in Complexes of Iron(II) closo-Borates with 2,6-Bis(benzimidazol-2-yl)pyridine // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2020. Vol. 65, № 11. P. 1687–1694.
 26. Li Z.-Y. et al. Multi-Step Spin Crossover Accompanied by Symmetry Breaking in an Fe III Complex: Crystallographic Evidence and DFT Studies // *Chemistry - A European Journal*. 2013. Vol. 19, № 39. P. 12948–12952.
 27. Chiruta D. et al. Analysis of multi-step transitions in spin crossover nanochains // *Physica B Condens Matter*. 2014. Vol. 434. P. 134–138.
 28. Decurtins S. et al. Light-induced excited spin state trapping in a transition-metal complex: The hexa-1-propyltetrazole-iron (II) tetrafluoroborate spin-crossover system // *Chem Phys Lett*. 1984. Vol. 105, № 1. P. 1–4.
 29. Hauser A. Light-Induced Spin Crossover and the High-Spin→Low-Spin Relaxation. P. 155–198.
 30. Halcrow M.A. Spin-crossover materials : properties and applications. Wiley-Blackwell, 2013.
 31. Coronado E. Molecular magnetism: from chemical design to spin control in molecules, materials and devices // *Nat Rev Mater*. 2020. Vol. 5, № 2. P. 87–104.

32. Hauser A. et al. Cooperative phenomena and light-induced bistability in iron(II) spin-crossover compounds // *Coord Chem Rev.* 1999. Vol. 190–192. P. 471–491.
33. Paradis N. et al. Detailed Investigation of the Interplay Between the Thermal Decay of the Low Temperature Metastable HS State and the Thermal Hysteresis of Spin-Crossover Solids // *The Journal of Physical Chemistry C.* 2015. Vol. 119, № 34. P. 20039–20050.
34. Shirai M. et al. Electron spin resonance study of the photo-induced phase transition in the spin-crossover complex // *J Lumin.* 2001. Vol. 94–95.
35. Daubric H. et al. Light-induced excited spin-state trapping of Fe²⁺ observed by electron paramagnetic resonance of Mn²⁺ // *Phys Rev B.* 2002. Vol. 66, № 5. P. 054423.
36. Daubric H. et al. Spin transition with a very large thermal hysteresis in a molecular crystal: an EPR study of Fe(PM-PEA)₂(NCS)₂ // *Chem Phys.* 1999. Vol. 244, № 1. P. 75–88.
37. Sung R.C.W., McGarvey B.R. A Study of the Spin–State Transition and Phase Transformation in [Fe(bpp)₂][CF₃SO₃]₂·H₂O and [Fe(bpp)₂][BF₄]₂ Using Mn²⁺ Electron Spin Resonance // *Inorg Chem.* 1999. Vol. 38, № 16. P. 3644–3650.
38. Ozarowski A., McGarvey B.R. EPR study of manganese(II) and copper(II) in single crystals of the spin-crossover complex hexakis(1-propyltetrazole)iron(2+) tetrafluoroborate(1-) // *Inorg Chem.* 1989. Vol. 28, № 12. P. 2262–2266.
39. Carbonera C. et al. Photomagnetic properties of iron(ii) spin crossover complexes of 2,6-dipyrazolylpyridine and 2,6-dipyrazolylpyrazine ligands // *Journal of the Chemical Society. Dalton Transactions.* 2006. № 25. P. 3058–3066.
40. Money V.A. et al. Light induced excited high spin-state trapping in [FeL₂](BF₄)₂ (L = 2,6-di(pyrazol-1-yl)pyridine) // *Chemical Communications.* 2003. № 1. P. 158–159.
41. Halcrow M.A. Trapping and manipulating excited spin states of transition metal compounds // *Chem. Soc. Rev.* 2008. Vol. 37, № 2. P. 278–289.
42. Holland J.M. et al. An unusual abrupt thermal spin-state transition in [FeL₂](BF₄)₂ [L = 2,6-di(pyrazol-1-yl)pyridine] // *Chemical Communications.* 2001. № 6. P. 577–578.
43. Tovee C.A. et al. Co-crystallising two functional complex molecules in a terpyridine embrace lattice // *CrystEngComm.* 2009. Vol. 11, № 10. P. 2069.
44. Rao P.S. et al. 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 // *Inorg Chem.* 1981. Vol. 20, № 1. P. 204–207.
45. Hofmeier H., Schubert U.S. Recent developments in the supramolecular chemistry of terpyridine–metal complexes // *Chem. Soc. Rev.* 2004. Vol. 33, № 6. P. 373–399.
46. Baranoff E. et al. From ruthenium(ii) to iridium(iii): 15 years of triads based on bis-terpyridine complexes // *Chem Soc Rev.* 2004. Vol. 33, № 3. P. 147.
47. Krivokapic I. et al. Spin-crossover in cobalt(II) imine complexes // *Coord Chem Rev.* 2007. Vol. 251, № 3–4. P. 364–378.
48. De Panthou F.L. et al. Spin-Transition and Ferromagnetic Interactions in Copper(II) Complexes of a 3-Pyridyl-Substituted Imino Nitroxide. Dependence of the Magnetic Properties upon Crystal Packing // *Inorg Chem.* 1996. Vol. 35, № 12. P. 3484–3491.
49. de Panthou F.L. et al. A New Type of Thermally Induced Spin Transition Associated with an Equatorial ↔ Axial Conversion in a Copper(II)–Nitroxide Cluster // *J Am Chem Soc.* 1995. Vol. 117, № 45. P. 11247–11253.
50. Caneschi A. et al. Crystal Structure and Magnetic Properties of Two Nitronyl Nitroxide Biradicals and of Their Copper(II) Complexes // *Inorg Chem.* 1993. Vol. 32, № 8. P. 1445–1453.
51. Maryunina K.Y. et al. A heterospin pressure sensor // *J Mater Chem C Mater.* Royal Society of

Chemistry, 2015. Vol. 3, № 30. P. 7788–7791.

52. Veber S.L. et al. High-field EPR reveals the strongly temperature-dependent exchange interaction in “breathing” crystals Cu(hfac)2LR // J Am Chem Soc. 2008. Vol. 130, № 8. P. 2444–2445.
53. Fedin M. et al. Thermally induced spin transitions in nitroxide-copper(II)-nitroxide spin triads studied by EPR // Inorg Chem. 2007. Vol. 46, № 26. P. 11405–11415.
54. Ovcharenko V.I. et al. Spin transitions in non-classical systems // Russian Chemical Bulletin. 2004. Vol. 53, № 11. P. 2406–2427.
55. Hirel C. et al. New spin-transition-like copper(II)-nitroxide species // Inorg Chem. 2007. Vol. 46, № 18. P. 7545–7552.
56. Fedin M. v. et al. Intercluster exchange pathways in polymer-chain molecular magnets Cu(hfac)2LR unveiled by electron paramagnetic resonance // J Am Chem Soc. 2010. Vol. 132, № 39. P. 13886–13891.
57. Artiukhova N. et al. Spin transition in the Cu(hfac)2 complex with (4-ethylpyridin-3-yl)-substituted nitronyl nitroxide caused by the “asymmetric” structural rearrangement of exchange clusters in the heterospin molecule // Crystals (Basel). 2019. Vol. 9, № 6. P. 285.
58. Ovcharenko V. et al. Pressure-Controlled Migration of Paramagnetic Centers in a Heterospin Crystal // Inorg Chem. American Chemical Society, 2019. Vol. 58, № 14. P. 9187–9194.
59. Barskaya I.Y. et al. Structural specifics of light-induced metastable states in copper(II)-nitroxide molecular magnets // Dalton Transactions. Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 44, № 48. P. 20883–20888.
60. Tumanov S. v. et al. Light-Induced Spin State Switching and Relaxation in Spin Pairs of Copper(II)-Nitroxide Based Molecular Magnets // Inorg Chem. 2017. Vol. 56, № 19. P. 11729–11737.
61. Veber S.L. et al. Diamagnetic dilution due to the phase spin transition - An opportunity for the EPR study of intercluster exchange in “breathing” crystals of copper(II) hexafluoroacetylacetonate with pyrazole-substituted nitronyl nitroxide // Inorganica Chim Acta. 2008. Vol. 361, № 14–15. P. 4148–4152.
62. Ovcharenko V., Bagryanskaya E. Breathing Crystals from Copper Nitroxyl Complexes // Spin-Crossover Materials. Oxford, UK: John Wiley & Sons Ltd, 2013. P. 239–280.
63. Fedin M. et al. Light-induced excited spin state trapping in an exchange-coupled nitroxide-copper(II)-nitroxide cluster // Angewandte Chemie - International Edition. 2008. Vol. 47, № 36. P. 6897–6899.
64. Benelli C. et al. Weak exchange interactions between nitroxides and copper(II) ions monitored by EPR spectroscopy // Inorg Chem. 1986. Vol. 25, № 23. P. 4242–4244.
65. Fedin M. v. et al. Electron paramagnetic resonance of three-spin nitroxide-copper(II)-nitroxide clusters coupled by a strong exchange interaction // Journal of Physical Chemistry A. 2006. Vol. 110, № 7. P. 2315–2317.
66. Fedin M. v. et al. Electron spin exchange processes in strongly coupled spin triads // Journal of Physical Chemistry A. 2007. Vol. 111, № 20. P. 4449–4455.
67. Musin R.N., Schastnev P. v., Malinovskaya S.A. Delocalization mechanism of ferromagnetic exchange interactions in complexes of copper(II) with nitroxyl radicals // Inorg Chem. 1992. Vol. 31, № 20. P. 4118–4121.
68. Zueva E.M., Ryabykh E.R., Kuznetsov An.M. Microscopic mechanisms of magnetic transitions in chain polymeric copper(II) complexes with nitronyl nitroxide radicals // Russian Chemical Bulletin. 2009. Vol. 58, № 8. P. 1654–1662.
69. Veber S.L. et al. Temperature-Dependent Exchange Interaction in Molecular Magnets Cu(hfac)₂L^R Studied by EPR: Methodology and Interpretations // Inorg Chem. 2011. Vol. 50, № 20. P. 10204–10212.
70. Ovcharenko V.I. et al. Spin transitions in non-classical systems // Russian Chemical Bulletin. 2004. Vol.

53, № 11. P. 2406–2427.

71. Veber S.L. et al. Temperature-dependent exchange interaction in molecular magnets Cu(hfac) 2L R studied by EPR: Methodology and interpretations // *Inorg Chem.* 2011. Vol. 50, № 20. P. 10204–10212.
72. Coey J.M.D. Magnetism and magnetic materials // *Magnetism and Magnetic Materials.* Cambridge University Press, 2010. Vol. 9780521816. 1–617 p.
73. Novikov V. V. et al. Spin-Crossover Anticooperativity Induced by Weak Intermolecular Interactions // *J Phys Chem Lett.* 2014. Vol. 5, № 3. P. 496–500.
74. Bouwen A. et al. Single-Crystal High-Frequency Electron Paramagnetic Resonance Investigation of a Tetranuclear Iron(III) Single-Molecule Magnet // *J Phys Chem B.* 2001. Vol. 105, № 13. P. 2658–2663.
75. Barra A.L. High-frequency EPR spectroscopy of single-molecule magnets: a case study // *Appl Magn Reson.* 2001. Vol. 21, № 3–4. P. 619–628.
76. Kennedy B.J. et al. Variable-temperature magnetic, spectral, and x-ray crystallographic studies of “spin-crossover” iron(III) Schiff-base-Lewis-base adducts. Influence of noncoordinated anions on spin-state interconversion dynamics in [Fe(salen)(imd)2]Y species (Y = ClO4-, B // *Inorg Chem.* 1987. Vol. 26, № 4. P. 483–495.
77. Ishikawa R. et al. Spin Crossover in Bipyridine Derivative Bridged One-Dimensional Iron(III) Coordination Polymer // *Magnetochemistry.* 2020. Vol. 6, № 3. P. 29.
78. Vreugdenhil W. et al. 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 // *J Am Chem Soc.* 1987. Vol. 109, № 17. P. 5272–5273.
79. Barskaya I.Y. et al. Spin-state-correlated optical properties of copper(II)-nitroxide based molecular magnets // *Dalton Transactions.* Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 46, № 38. P. 13108–13117.
80. Veber S.L. et al. FTIR study of thermally induced magnetostructural transitions in breathing crystals // *Inorg Chem.* 2015. Vol. 54, № 7. P. 3446–3455.
81. Zilverentant C.L. et al. Infrared detection of the hysteresis in the thermally induced spin-crossover in bis(4,4'-bis-1,2,4-triazole)bis(thiocyanato-N)iron(II) monohydrate // *Inorganica Chim Acta.* 2000. Vol. 303, № 2. P. 287–290.
82. Herber R.H. VTFTIR and light-induced excited spin state trapping in bis(2,2'-bipyridine)bis(thiocyanato)iron and related spin-crossover compounds // *Inorg Chem.* 1987. Vol. 26, № 1. P. 173–178.
83. Figg D.C., Herber R.H. Spin crossover and light-induced excited-spin-state trapping in bis(thiocyanato)bis(2,2'-bi-2-thiazoline)iron(II) and bis(selenocyanato)bis(2,2'-bi-2-thiazoline)iron(II) // *Inorg Chem.* 1990. Vol. 29, № 11. P. 2170–2173.
84. Tretyakov E. v. et al. Crucial role of paramagnetic ligands for magnetostructural anomalies in “breathing crystals” // *Inorg Chem.* 2012. Vol. 51, № 17. P. 9385–9394.
85. Sagdeev R.Z. et al. Synthesis and study of CuII complex with nitroxide, a jumping crystal analog // *Russian Chemical Bulletin.* 2017. Vol. 66, № 2. P. 222–230.
86. Tolstikov S.E. et al. Heterospin complex showing spin transition at room temperature // *Polyhedron.* 2015. Vol. 100. P. 132–138.
87. Romanenko G. V. et al. MAGNETIC ANOMALIES IN POLYMERIC CHAIN COMPLEXES Cu(hfac)2 WITH SPIN-LABELED DIALKYLPYRAZOLES // *Journal of Structural Chemistry.* 2022. Vol. 63, № 1. P. 87–99.
88. Carbonera C. et al. Anion doping as a probe of cooperativity in the molecular spin-crossover compound [FeL 2][BF 4] 2 (L = 2,6-di{pyrazol-1-yl}pyridine) // *Dalton Trans.* 2007. № 13. P. 1284–1292.
89. Money V.A. et al. A photomagnetic study of three iron(II) compounds containing ligands from the 2,6-

- di(pyrazol-1-yl)pyridine series // Chem Phys Lett. 2004. Vol. 391, № 4–6. P. 273–277.
90. Fedin M. v. et al. Self-decelerating relaxation of the light-induced spin states in molecular magnets Cu(hfac) 2L R studied by electron paramagnetic resonance // Inorg Chem. 2012. Vol. 51, № 1. P. 709–717.
 91. Stoll S., Schweiger A. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR // Journal of Magnetic Resonance. 2006. Vol. 178, № 1. P. 42–55.
 92. Ozarowski A. et al. EPR study of manganese(II) in two crystalline forms of bis(2,2'-bi-2-thiazoline)bis(thiocyanato)iron and the high-spin-low-spin transition that occurs in only one form. X-ray structure determination of both forms // Inorg Chem. 1988. Vol. 27, № 4. P. 628–635.
 93. Ozarowski A., McGarvey B.R. EPR study of manganese(II) and copper(II) in single crystals of the spin-crossover complex hexakis(1-propyltetrazole)iron(2+) tetrafluoroborate(1-) // Inorg Chem. 1989. Vol. 28, № 12. P. 2262–2266.
 94. Sung R.C.W., McGarvey B.R. A Study of the Spin–State Transition and Phase Transformation in [Fe(bpp) 2][CF 3 SO 3] 2 ·H 2 O and [Fe(bpp) 2][BF 4] 2 Using Mn 2+ Electron Spin Resonance // Inorg Chem. 1999. Vol. 38, № 16. P. 3644–3650.
 95. Daubric H. et al. Spin transition with a very large thermal hysteresis in a molecular crystal: an EPR study of Fe(PM-PEA)2(NCS)2 // Chem Phys. 1999. Vol. 244, № 1. P. 75–88.
 96. Daubric H. et al. Spin transition in [Fe(PM-BiA) 2 (NCS)2] studied by the electron paramagnetic resonance of the Mn 2+ ion // Journal of Physics: Condensed Matter. 2000. Vol. 12, № 25. P. 5481–5494.
 97. Shirai M. et al. Electron spin resonance study of the photo-induced phase transition in the spin-crossover complex // J Lumin. 2001. Vol. 94–95. P. 529–532.
 98. Tovee C.A. et al. Co-crystallising two functional complex molecules in a terpyridine embrace lattice // CrystEngComm. 2009. Vol. 11, № 10. P. 2069.
 99. Halcrow M.A., Chastanet G. Spin-crossover and the LIESST effect in [Fe x Co 1–x (bpp) 2][BF 4] 2 (1.00 ≤ x ≤ 0.77). Comparison with bifunctional solid solutions of iron and cobalt spin-crossover centers // Polyhedron. 2017. Vol. 136. P. 5–12.
 100. Docherty R. et al. Suppression of the Jahn–Teller distortion in a six-coordinate copper(ii) complex by doping it into a host lattice // Chemical Communications. 2012. Vol. 48, № 34. P. 4055.
 101. Halcrow M.A. Using one spin-transition to trigger another in solid solutions of two different spin-crossover complexes // Chemical Communications. 2010. Vol. 46, № 26. P. 4761.
 102. Chastanet G. et al. Photomagnetic studies on spin-crossover solid solutions containing two different metal complexes, [Fe(1-bpp)2]x[M(terpy)2]1–x[BF4]2 (M = Ru or Co) // Dalton Transactions. 2012. Vol. 41, № 16. P. 4896.
 103. Enachescu C. et al. Optical investigation of spin-crossover in cobalt(II) bis-terpy complexes // Inorganica Chim Acta. 2007. Vol. 360, № 13. P. 3945–3950.
 104. Kunkeler P.J. et al. Novel Hybrid Spin Systems of 7,7',8,8'-Tetracyanoquinodimethane (TCNQ) Radical Anions and 4-Amino-3,5-bis(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazole (abpt). Crystal Structure of [Fe(abpt) 2 (TCNQ) 2] at 298 and 100 K, Mössbauer Spectroscopy, Magnetic Properties, and Infrared Spectroscopy of the Series [M II (abpt) 2 (TCNQ) 2] (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) // J Am Chem Soc. 1996. Vol. 118, № 9. P. 2190–2197.
 105. Halcrow M.A. Jahn–Teller distortions in transition metal compounds, and their importance in functional molecular and inorganic materials // Chem. Soc. Rev. 2013. Vol. 42, № 4. P. 1784–1795.
 106. Pezeshk A., Greenaway F.T., Vincow G. Electron paramagnetic resonance of low-spin cobalt(II) complexes: effect of axial ligation upon the ground state // Inorg Chem. 1978. Vol. 17, № 12. P. 3421–3425.

107. Kremer S., Henke W., Reinen D. High-spin-low-spin equilibriums of cobalt(2+) in the terpyridine complexes $\text{Co(terpy)}_2\text{X}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ // *Inorg Chem*. 1982. Vol. 21, № 8. P. 3013–3022.
108. Kilner C.A., Halcrow M.A. An unusual discontinuity in the thermal spin transition in $[\text{Co(terpy)}_2][\text{BF}_4]_2$ // *Dalton Transactions*. 2010. Vol. 39, № 38. P. 9008.
109. Silver B.L., Getz D. ESR of $\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6$. II. A quantitative study of the dynamic Jahn-Teller effect in copper-doped zinc Tutton's salt // *J Chem Phys*. 1974. Vol. 61, № 2. P. 638–650.
110. Hitchman M.A. et al. Cooperative Jahn–Teller Interactions in Dynamic Copper(II) Complexes. Temperature Dependence of the Crystal Structure and EPR Spectrum of Deuterated Ammonium Copper(II) Sulfate Hexahydrate // *J Am Chem Soc*. 1999. Vol. 121, № 7. P. 1488–1501.
111. Folgado J.V. et al. Fluxionality in hexacoordinated copper(II) complexes with 2,2':6',2''-terpyridine (terpy) and related ligands: structural and spectroscopic investigations // *Inorg Chem*. 1990. Vol. 29, № 11. P. 2035–2042.
112. Meyer A. et al. (Bis(terpyridine))copper(II) Tetraphenylborate: A Complex Example for the Jahn–Teller Effect // *Inorg Chem*. 2015. Vol. 54, № 17. P. 8456–8464.
113. Drozdoyuk I.Y. et al. Light-induced magnetostructural anomalies in a polymer Chain complex of Cu(hfac)_2 with tert -butylpyrazolynitroxides // *Journal of Physical Chemistry A*. 2013. Vol. 117, № 30. P. 6483–6488.
114. Barskaya I.Y. et al. Photoswitching of a thermally unswitchable molecular magnet $\text{Cu(hfac)}_2\text{Li-Pr}$ evidenced by steady-state and time-resolved electron paramagnetic resonance // *J Am Chem Soc. American Chemical Society*, 2014. Vol. 136, № 28. P. 10132–10138.
115. Fedin M. v. et al. W-band time-resolved electron paramagnetic resonance study of light-induced spin dynamics in copper-nitroxide-based switchable molecular magnets // *J Am Chem Soc*. 2012. Vol. 134, № 39. P. 16319–16326.
116. Varret F. et al. On the Competition Between Relaxation and Photoexcitations in Spin Crossover Solids under Continuous Irradiation. 2004. P. 199–229.
117. Bertoni R. et al. Femtosecond Spin-State Photoswitching of Molecular Nanocrystals Evidenced by Optical Spectroscopy // *Angewandte Chemie*. 2012. Vol. 124, № 30. P. 7603–7607.
118. Artiukhova N.A. et al. Cu(II) complex with nitronyl nitroxide whose paramagnetism is suppressed by temperature decrease and/or pressure increase // *J Mater Chem C Mater*. 2016. Vol. 4, № 47. P. 11157–11163.
119. Fokin S. v. et al. Spin transition in the molecular heterospin complex of Cu(hfac)_2 with 4,4,5,5-tetramethyl-2-(1-methylpyrazol-5-yl)-4,5-dihydroimidazole-1-oxyl 3-oxide // *Russian Chemical Bulletin*. 2013. Vol. 62, № 3.
120. Artiukhova N.A. et al. Spirocyclic derivatives of nitronyl nitroxides in the design of heterospin CuII complexes manifesting spin transitions // *Russian Chemical Bulletin*. 2013. Vol. 62, № 10.
121. Ovcharenko V. et al. A Copper–Nitroxide Adduct Exhibiting Separate Single Crystal-to-Single Crystal Polymerization–Depolymerization and Spin Crossover Transitions // *Inorg Chem*. 2016. Vol. 55, № 12. P. 5853–5861.
122. Maryunina K.Yu. et al. Complexes of CuII with nitroxides and their magnetochemical behavior // *Russian Chemical Bulletin*. 2013. Vol. 62, № 11. P. 2337–2344.
123. Romanenko G. v. et al. Relationship between the Thermally Induced Reorientations of Aromatic Solvate Molecules in Cu(hfac)_2 –Nitroxide Breathing Crystals and the Character of the Magnetic Anomaly // *Inorg Chem*. 2011. Vol. 50, № 14. P. 6597–6609.
124. Létard J.-F. Photomagnetism of iron(ii) spin crossover complexes—the T(LIESST) approach // *J. Mater. Chem*. 2006. Vol. 16, № 26. P. 2550–2559.

125. Dupouy G. et al. Cyanocarbanion-Based Spin-Crossover Materials: Photocrystallographic and Photomagnetic Studies of a New Iron(II) Neutral Chain // *Inorg Chem.* 2010. Vol. 49, № 20. P. 9358–9368.
126. Scott H.S. et al. 2,2'-Dipyridylamino-based ligands with substituted alkyl chain groups and their mononuclear-M(ii) spin crossover complexes // *J Mater Chem C Mater.* 2015. Vol. 3, № 30. P. 7845–7857.
127. Buron-Le Cointe M. et al. Symmetry breaking and light-induced spin-state trapping in a mononuclear FeII complex with the two-step thermal conversion // *Phys Rev B.* 2010. Vol. 82, № 21. P. 214106.
128. Baldé C. et al. The role of iron(ii) dilution in the magnetic and photomagnetic properties of the series [FexZn1-x(bpp)2](NCSe)2 // *Dalton Transactions.* 2014. Vol. 43, № 21. P. 7820.
129. Hagiwara H. et al. Layered iron(II) spin crossover complex constructed by NH...Br- hydrogen bonds with 2K wide thermal hysteresis, [FeIIH3LMe]Br·CF3SO3 (H3LMe=tris[2-(((2-methylimidazol-4-yl)methylidene)amino)ethyl]amine) // *Inorganica Chim Acta.* 2011. Vol. 366, № 1. P. 283–289.
130. Wannarit N. et al. Influence of supramolecular bonding contacts on the spin crossover behaviour of iron(ii) complexes from 2,2'-dipyridylamino/s-triazine ligands // *Dalton Transactions.* 2013. Vol. 42, № 19. P. 7120.
131. Ragon F. et al. Thermal Spin Crossover Behaviour of Two-Dimensional Hofmann-Type Coordination Polymers Incorporating Photoactive Ligands // *Aust J Chem.* 2014. Vol. 67, № 11. P. 1563.
132. Heider S. et al. Biphenyl bridged hexadentate N6-ligands – a rigid ligand backbone for Fe(ii) spin crossover complexes // *Dalton Trans.* 2013. Vol. 42, № 24. P. 8575–8584.
133. Clemente-León M. et al. A hybrid magnet with coexistence of ferromagnetism and photoinduced Fe(iii) spin-crossover // *Chem Sci.* 2011. Vol. 2, № 6. P. 1121.
134. Shimizu T. et al. Photo-switchable spin-crossover iron(III) compound based on intermolecular interactions // *J Incl Phenom Macrocycl Chem.* 2011. Vol. 71, № 3–4. P. 363–369.
135. Cecconi F. et al. Singlet .dblharw. quintet spin transitions of iron(II) complexes with a P4Cl2 donor set. X-ray structures of the compound FeCl2(Ph2PCH:CHPh2)2 and of its acetone solvate at 130 and 295 K // *Inorg Chem.* 1981. Vol. 20, № 10. P. 3423–3430.
136. Phan H. v. et al. Heteroleptic Fe^{II} Complexes of 2,2'-Biimidazole and Its Alkylated Derivatives: Spin-Crossover and Photomagnetic Behavior // *Chemistry - A European Journal.* 2012. Vol. 18, № 49. P. 15805–15815.
137. Kaszub W. et al. Ultrafast photoswitching in a copper-nitroxide-based molecular magnet // *Angewandte Chemie - International Edition. Wiley-VCH Verlag,* 2014. Vol. 53, № 40. P. 10636–10640.
138. Fedin M. v. et al. EPR of Spin Transitions in Complexes of Cu(hfac)2 with tert-Butylpyrazolyl nitroxides // *Appl Magn Reson.* 2011. Vol. 41, № 2–4.
139. Fedin M. v. et al. Spatial distribution of phases during gradual magnetostructural transitions in copper(II)-nitroxide based molecular magnets // *Dalton Transactions.* 2015. Vol. 44, № 43. P. 18823–18830.
140. Musin R.N., Schastnev P. V., Malinovskaya S.A. Delocalization mechanism of ferromagnetic exchange interactions in complexes of copper(II) with nitroxyl radicals // *Inorg Chem.* 1992. Vol. 31, № 20. P. 4118–4121.
141. Veber S.L. et al. High-Field EPR Reveals the Strongly Temperature-Dependent Exchange Interaction in “Breathing” Crystals Cu(hfac)₂ L^R // *J Am Chem Soc.* 2008. Vol. 130, № 8. P. 2444–2445.
142. Tolstikov S. et al. Spin Transition Resulting from the Generation of a New Polymorph in the Metastable Phase // *Cryst Growth Des.* 2021. Vol. 21, № 1. P. 260–269.
143. Романенко Г.В. et al. Магнитные аномалии в полимерно-цепочечных комплексах Cu(hfac)2 co

- спин-мечеными диалкилпиразолами // Журнал Структурной Химии. 2022. Vol. 63, № 1. P. 48–60.
144. Fedin M. V. et al. Electron paramagnetic resonance of three-spin nitroxide-copper(II)- nitroxide clusters coupled by a strong exchange interaction // Journal of Physical Chemistry A. 2006. Vol. 110, № 7. P. 2315–2317.
 145. Spillecke L. et al. A high-frequency EPR study of magnetic anisotropy and intermolecular interactions of Co(II) ions // Polyhedron. 2021. Vol. 208. P. 115389.
 146. Okubo S. et al. Submillimeter wave ESR and high-field magnetization measurements of aligned powder sample of Nd₂BaNiO₅ // Phys Status Solidi B Basic Res. 1999. Vol. 215, № 2. P. 1099–1107.
 147. Feng P.L. et al. Origin of magnetization tunneling in single-molecule magnets as determined by single-crystal high-frequency EPR // Inorganica Chim Acta. 2008. Vol. 361, № 12–13. P. 3465–3480.
 148. Sottini S. et al. Magnetic Anisotropy of Tetrahedral CoII Single-Ion Magnets: Solid-State Effects // Inorg Chem. 2016. Vol. 55, № 19. P. 9537–9548.
 149. Cornia A. et al. The Origin of Magnetic Anisotropy and Single-Molecule Magnet Behavior in Chromium(II)-Based Extended Metal Atom Chains // Inorg Chem. 2020. Vol. 59, № 3. P. 1763–1777.
 150. Cornia A. et al. Unbiased evaluation of zero-field splitting D parameter in high-spin molecules from DC magnetic data with incomplete powder averaging // J Magn Magn Mater. 2020. Vol. 510. P. 166713.
 151. Comba P. et al. Validation of Ab-Initio-Predicted Magnetic Anisotropies and Magneto-structural Correlations in Linear Hetero-trinuclear DyIII-NiII₂ Compounds // Chemistry - A European Journal. 2021. Vol. 27, № 36. P. 9372–9382.
 152. Nehrkorn J. et al. Spectroscopic Investigation of a Metal-Metal-Bonded Fe₆Single-Molecule Magnet with an Isolated S = 19/2Giant-Spin Ground State // Inorg Chem. 2021. Vol. 60, № 7. P. 4610–4622.
 153. Hill S. et al. D-strain, g-strain, and dipolar interactions in the Fe₈ and Mn₁₂ single molecule magnets: An EPR lineshape analysis // Int J Mod Phys B. 2002. Vol. 16, № 20–22. P. 3326–3329.
 154. Allão Cassaro R.A., Baskett M., Lahti P.M. An electron paramagnetic resonance study of spin site variations in Cu(hfac)₂ complexes with 5-(3-N-tert-butyl-N-aminoxylphenyl) pyrimidine // Polyhedron. 2013. Vol. 64. P. 231–237.
 155. Ovcharenko V.I. et al. Thermally induced magnetic anomalies in solvates of the bis(hexafluoroacetylacetonate)copper(II) complex with pyrazolyl-substituted nitronyl nitroxide // Inorg Chem. 2008. Vol. 47, № 20. P. 9537–9552.
 156. Hicks R.G. Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds // Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds. 2010.
 157. Vinet L., Zhedanov A. A “missing” family of classical orthogonal polynomials // Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical. 2011. Vol. 44, № 8. 33–36 p.