

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
ИМ. А.Н. НЕСМЕЯНОВА РАН

На правах рукописи

НОВИКОВ ВАЛЕНТИН ВЛАДИМИРОВИЧ

**МОЛЕКУЛЯРНЫЙ МАГНЕТИЗМ КЛЕТОЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ
КОБАЛЬТА**

02.00.04 – физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	11
1.1. ВВЕДЕНИЕ В ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МОНОМОЛЕКУЛЯРНОГО МАГНЕТИЗМА	12
1.2. ОСНОВНЫЕ МЕХАНИЗМЫ МАГНИТНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫХ МАГНИТАХ.....	19
1.2.1. Процессы магнитной релаксации, обусловленные обменом энергией с кристаллической решеткой	20
1.2.2. Квантовое туннелирование намагниченности	26
1.2.3. Определение относительных вкладов различных механизмов магнитной релаксации в спиновую динамику системы	35
1.3. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫХ МАГНИТОВ.....	38
1.3.1. Магнитометрия.	38
1.3.2. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР)	50
1.3.3. Спектроскопия в дальнем инфракрасном диапазоне	54
1.3.4. Оптическая спектроскопия	55
1.4. ПРИМЕНЕНИЕ МММ ДЛЯ СОЗДАНИЯ УСТРОЙСТВ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПИНТРОНИКИ И ЛОГИЧЕСКИХ ЕДИНИЦ КВАНТОВЫХ КОМПЬЮТЕРОВ	60
1.5. МММ НА ОСНОВЕ ОДНОГО ИОНА ПЕРЕХОДНОГО МЕТАЛЛА ПЕРВОГО РЯДА.....	65
ГЛАВА 2. СПЕКТРОСКОПИЯ ЯМР ПАРАМАГНИТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И МОЛЕКУЛЯРНЫЙ МАГНЕТИЗМ	79
ГЛАВА 3. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НИЗКОСПИНОВЫХ КЛАТРОХЕЛАТОВ КОБАЛЬТА(II).....	84
3.1. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НИЗКОСПИНОВЫХ КЛАТРОХЕЛАТОВ КОБАЛЬТА(II) ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ ЭПР	84
3.2. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НИЗКОСПИНОВЫХ КЛАТРОХЕЛАТОВ КОБАЛЬТА(II) ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР	100

ГЛАВА 4. ОСОБЕННОСТИ СПИНОВОГО ПЕРЕХОДА В ГЕКСАГАЛОГЕНОКЛАТРОХЕЛАТАХ КОБАЛЬТА(II)	104
ГЛАВА 5. ГИГАНТСКАЯ МАГНИТНАЯ АНИЗОТРОПИЯ ВЫСОКОСПИНОВЫХ ГЕКСАХЛОРОКЛАТРОХЕЛАТОВ КОБАЛЬТА(II) ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР И ЭПР.....	120
ГЛАВА 6. МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАГНИТЫ НА ОСНОВЕ ТРИГОНАЛЬНО-ПРИЗМАТИЧЕСКИХ БОР-СШИТЫХ ТРИС-ПИРАЗОЛ(ПИРИДИН)ОКСИМАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ С ИНКАПСУЛИРОВАННЫМ ИОНОМ КОБАЛЬТА(II).....	133
<i>6.1. Магнитные свойства борфенильных пиразолоксиматов кобальта, железа, цинка и марганца(II).....</i>	<i>133</i>
<i>6.2. Магнитные свойства трис-пиразолоксиматных n-гексадецильных клатрохелатов.....</i>	<i>161</i>
<i>6.3. Магнитные свойства трис-пиридиноксиматных клатрохелатов кобальта(II), железа(II), марганца(II), никеля(II) и цинка(II).....</i>	<i>191</i>
<i>6.4. Сравнение магнитных характеристик полученных мономолекулярных магнитов на основе клатрохелатов кобальта.</i>	<i>210</i>
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	214
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.	216
<i>Магнитометрия</i>	<i>216</i>
<i>Спектроскопия ЭПР</i>	<i>217</i>
<i>Спектроскопия ЯМР</i>	<i>218</i>
<i>Квантовохимические расчеты.....</i>	<i>219</i>
<i>Соотнесение спектров ЯМР изученных комплексов кобальта(II), а также их парамагнитных и диамагнитных аналогов.....</i>	<i>220</i>
ПЕРЕЧЕНЬ ФОРМУЛ	234
ПЕРЕЧЕНЬ РИСУНКОВ.....	237
ПЕРЕЧЕНЬ СХЕМ.....	253

ПЕРЕЧЕНЬ ТАБЛИЦ 254
СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ 257

Введение

Актуальность проблемы. Одной из наиболее актуальных технологических задач, решаемых современной наукой, является повышение производительности вычислительной техники. По мнению большинства исследователей, классические подходы, направленные на дальнейшее уменьшение размеров индивидуальных транзисторов в составе кремниевого чипа, уже в ближайшее десятилетие перестанут обеспечивать желаемый прогресс при отсутствии новых компонентов с низким энергопотреблением и тепловыделением. Спинтроника (спиновая электроника, магнитоэлектроника) является одним из наиболее перспективных и современных направлений в микроэлектронике, в основе которого лежит воздействие на электронные свойства материи внешним магнитным полем. В отличие от классической электроники, носителем информации в спинтронных устройствах является не электрический ток, а ток спинов. Одно из наиболее распространенных приложений спинтроники – эффект гигантского магнитного сопротивления в гетероструктурах со слоями порядка нанометра, который используется для считывания и записи информации в большинстве современных компьютеров. Другие приложения спинтроники, в большинстве своем уже нашедшие практическое применение, связаны с созданием сверхчувствительных сенсоров магнитного поля, ячеек энергонезависимой магниторезистивной оперативной памяти, а также элементов квантовых компьютеров, использование которых в будущем должно привести к революции в вычислительной технике.

Несмотря на то, что все современные спинтронные устройства построены из неорганических материалов (в первую очередь – гетероматериалов с интерфейсами «ферромагнетик – парамагнетик» или «ферромагнетик – диэлектрик»), в последнее время интенсивно развивается принципиально другой подход, заключающийся в использовании в качестве структурных единиц изолированных молекул, обладающих магнитными свойствами. Как правило, это так называемые «молекулярные магнетики», парамагнитные молекулы которых содержат один или несколько неспаренных электронов. Такие соединения могут быть получены с использованием

воспроизводимых синтетических подходов, обеспечивающих идентичность всех синтезированных молекул, а их магнитные свойства можно контролировать посредством направленного молекулярного дизайна. С другой стороны, к молекулярным магнетикам предъявляются достаточно жесткие требования, основным из которых является возможность существования их молекул в двух магнитно-неэквивалентных состояниях.

Один из широко известных примеров магнитной бистабильности – спиновый переход, при котором парамагнитный ион в соответствующем лигандном окружении под действием внешних факторов переходит между двумя спиновыми состояниями, выступая прообразом молекулярного переключателя. В ряде случаев квантовая природа молекулярных магнетиков обуславливает проявление ими свойств постоянных магнитов уже на уровне отдельно взятой молекулы (так называемые мономолекулярные магниты, МММ), что отличает их от классических магнитов, в которых намагниченность является результатом взаимодействия большого числа неспаренных электронов, т.е. макроскопическим свойством. Магнитная бистабильность МММ открывает широкие возможности для их практического использования в спинтронике, в первую очередь, для создания устройств сверхплотного хранения информации, спиновых транзисторов и элементов квантовых компьютеров. Дополнительные требования, предъявляемые к таким соединениям, включают их химическую устойчивость и возможность многократного переключения их магнитного состояния, проявление эффекта медленной магнитной релаксации, определяющего долговременную устойчивость квантового состояния молекулярного магнетика, а также возможность создания многоцентровых систем с переключаемым взаимодействием для обеспечения масштабируемости. Несмотря на заметный прогресс в этой области, достигнутый за последнее десятилетие, поиск новых молекулярных соединений с большими временами магнитной релаксации и переключаемыми магнитными свойствами по-прежнему остается очень **актуальной задачей** современной химии.

Целью исследования является разработка физико-химических основ создание новых типов молекулярных магнитных материалов, обладающих магнитной

бистабильностью в форме спинового перехода и/или мономолекулярного магнетизма, с использованием клеточных комплексов с инкапсулированным ионом переходного металла, в первую очередь – иона кобальта(II). Выбор такого типа комплексов обусловлен, во-первых, особенностями электронной структуры этого иона, обеспечивающими его существование в двух устойчивых спиновых состояниях и сохранение орбитального момента, не погашенного кристаллическим полем. Во-вторых, такой выбор обусловлен пространственным и электронным строением инкапсулирующих лигандов, образующих необычное тригонально-призматическое координационное окружение вокруг иона металла, а также химической устойчивостью и легкостью получения и функционализации таких комплексов, т.н. «клатрохелатов».

Задачами настоящего исследования являются:

- 1) Выявление факторов, оказывающих влияние на спиновое равновесие в клатрохелатах кобальта(II), и молекулярный дизайн комплексов этого типа с заданным спиновым состоянием или с возможностью перехода между двумя спиновыми состояниями в зависимости от области планируемого использования данного клеточного комплекса.
- 2) Определение электронной структуры клатрохелатов кобальта(II) в различных спиновых состояниях в комплексах с различными по своей природе инкапсулирующими лигандами для установления причин наблюдаемых магнитных свойств и путей их оптимизации.
- 3) Установление корреляций «структура – свойство» между природой и геометрией инкапсулирующих лигандов, образующих клатрохелаты кобальта(II), и характеристиками наблюдаемых для них температурно-индуцированных спиновых переходов как в кристаллической фазе, так и в растворе.
- 4) Выявление факторов, определяющих магнитную анизотропию в клатрохелатах кобальта(II), а также молекулярный дизайн таких комплексов с очень большими значениями энергии расщепления в нулевом поле для их использования в качестве мономолекулярных магнитов.

5) Анализ вкладов различных механизмов в магнитную релаксацию полученных соединений, позволяющий оптимизировать их магнитные свойства за счет уменьшения эффективности нежелательных путей релаксации, таких как квантовое туннелирование намагниченности, Рамановский и прямой механизмы релаксации.

Научная новизна и практическая значимость. Разработка принципов направленного дизайна молекулярных материалов с большой магнитной анизотропией представляет собой важнейшую задачу для создания вычислительных систем будущего. Плотность хранения информации на современных магнитных носителях ограничена минимальным размером магнитных доменов, состоящих из миллионов атомов. Для преодоления этого ограничения в последние два десятилетия активно создаются мономолекулярные магниты, которые потенциально могут хранить один бит информации в одной молекуле, что может привести к появлению устройств хранения информации с практически неограниченной емкостью. До сих пор практическое использование этих уникальных соединений было ограничено очень низкими температурами, необходимыми для проявления их практически-значимых свойств.

Полученные в ходе выполнения настоящей работы результаты позволили сформулировать рекомендации по направленному дизайну мономолекулярных магнитов с более высокой «рабочей» температурой и с рекордными значениями барьера перемагничивания, являющегося ключевой характеристикой для их успешного использования в спинтронике.

В качестве молекулярной платформы для создания таких магнитных материалов предложено использовать клатрохелаты кобальта(II), легкость получения и функционализации которых позволяет направленно модифицировать их пространственную и электронную структуру для стабилизации заданного спинового состояния инкапсулированного иона металла, увеличения его магнитной анизотропии и/или улучшения релаксационных характеристик.

На примере двух кристаллических форм одного из представителей этого класса мономолекулярных магнитов впервые обнаружено, что измеряемая величина барьера

перемагничивания может определяться не только молекулярной природой соединения, а существованием или даже сосуществованием в его образце разных кристаллических форм (полиморфов). При этом различие в барьере перемагничивания может достигать 50%, что однозначно указывает на необходимость переосмысления экспериментальных данных о свойствах мономолекулярных магнитов, накопленных в мировой научной литературе.

Разработана уникальная концепция анализа спектров ядерного магнитного резонанса (ЯМР) парамагнитных комплексов металлов, позволяющая измерять магнитную анизотропию новых соединений без необходимости их выделения в чистом виде. Предложен способ измерения расщепления в нулевом поле (характеристики, определяющей эффективность мономолекулярного магнита) с использованием спектроскопии ЭПР термически-заселяемых возбужденных состояний как нового метода спектроскопической характеристики соединений с гигантской аксиальной магнитной анизотропией.

Обнаружен первый пример спинового перехода с отрицательной кооперативностью. Экспериментально продемонстрировано, что, в отличие от ранее описанных в мировой литературе соединений, спиновый переход гексахлороклатрохелата кобальта(II) в растворе происходит более резко, чем в его кристалле. Установлено, что наблюдаемая магнитная аномалия является результатом динамического искажения координационного полиэдра инкапсулированного иона кобальта(II), вызванного крайне слабыми межмолекулярными взаимодействиями в кристалле. Поскольку температурно-индуцированное изменение спинового состояния иона металла лежит в основе функционирования многих устройств молекулярной электроники, такая отрицательная кооперативность является «новым словом» в направленном дизайне магнитных материалов для устройств современной спинтроники.

Таким образом, практическая ценность работы определяется разработкой принципов направленного дизайна функциональных материалов, в первую очередь – компонентов молекулярной спинтроники, которые могут быть перенесены и на

другие молекулярные системы с практически значимыми свойствами, перспективными для создания материалов и устройств будущего.

Глава 1. Обзор литературы

Молекулярный магнетизм представляет собой очень обширную область исследований, включающую получение и изучение свойств молекулярных материалов, обладающих определенными магнитными свойствами [1; 2]. Абсолютно все вещества в природе могут взаимодействовать с магнитным полем, однако к области молекулярного магнетизма традиционно относят только соединения, магнитные свойства которых вызваны наличием в них неспаренных электронов (т.е. системы с открытыми оболочками). Но даже в этом случае классификация *молекулярных магнетиков* по типу их взаимодействия с магнитным полем (ферромагнетики, антиферромагнетики, ферримагнетики, суперпарамагнетики, спиновые стекла и т.д.) настолько обширна, а количество работ в области молекулярного магнетизма настолько велико, что ни один обзор не может даже частично претендовать на полноту описания достижений в данной области. Настоящий обзор посвящен недавнему прогрессу в получении и изучении так называемых мономолекулярных магнитов на основе одного иона переходного металла первого ряда. Как следует из названия, мономолекулярный магнит (МММ) – это соединение, способное проявлять свойства отдельно взятого классического магнита на уровне изолированной молекулы. Подобное поведение долгое время считалось невозможным, поскольку классический ферромагнетизм является кооперативным свойством, а значит может наблюдаться только для больших ансамблей магнитных частиц. Тем не менее, как было показано в 1993 году [3], некоторые полиядерные комплексы марганца за счет особенностей электронной структуры обладают исключительно медленной релаксацией намагниченности, то есть проявляют суперпарамагнитное поведение. В последние два десятилетия было получено множество МММ и показано, что проявлять свойства МММ могут не только полиядерные комплексы переходных металлов первого ряда, но и комплексы с единственным ионом металла, иногда называемые моноионными магнитами (МИМ, *single ion magnets*, SIM).

В разделе 1.1. настоящего обзора будут рассмотрены основные физические закономерности, приводящие к проявлению свойств МММ. В разделе 1.2. проанализированы различные механизмы магнитной релаксации МММ. Раздел 1.3. посвящен обзору ряда методов, используемых для изучения структуры МММ и их спиновой динамики. В разделе 1.4. описаны основные возможные области практического применения МММ для молекулярной спинтроники. Наконец, в разделе 1.5. кратко рассмотрены основные достижения, связанные с получением моноядерных МММ на основе ионов переходных металлов первого ряда (моноионных магнитов, МИМ), закономерности спиновой динамики таких соединений и основные принципы их молекулярного дизайна. В заключении сформулированы наиболее перспективные направления исследований, направленных на оптимизацию магнитных свойств МИМ, и определены основные задачи настоящей работы.

1.1. Введение в теоретические основы мономолекулярного магнетизма

Основной особенностью ферромагнитных материалов является их способность намагничиваться в магнитном поле и сохранять эту намагниченность в течение длительного времени. Проявление ферромагнетизма связано с существованием внутри материала трехмерных областей, имеющих одинаковую ориентацию всех магнитных моментов внутри такого домена и разделенных границами. Приложение внешнего магнитного поля может привести к разрушению границ доменов и изменению направления намагниченности внутри домена, а поскольку разрушение этих границ требует энергетических затрат, в зависимости намагниченности образца от приложенного внешнего магнитного поля возможно появление гистерезиса. Без приложения достаточно сильного внешнего магнитного поля, способного привести к реорганизации границ доменов, размеры индивидуальных доменов и направление их намагниченности не изменяются, поэтому намагниченные один раз ферромагнитные материалы сохраняют эту намагниченность в течение практически неограниченного времени. Именно это определяет одно из самых известных применений

ферромагнитных материалов в устройствах хранения информации (в первую очередь в компьютерных жестких дисках). Тем не менее, существующие материалы имеют один важный недостаток, а именно – минимальный размер отдельно взятой области намагниченности, которая может хранить один бит информации, составляет миллионы атомов, что существенно ограничивает плотность записи информации и, соответственно, размер электронного носителя.

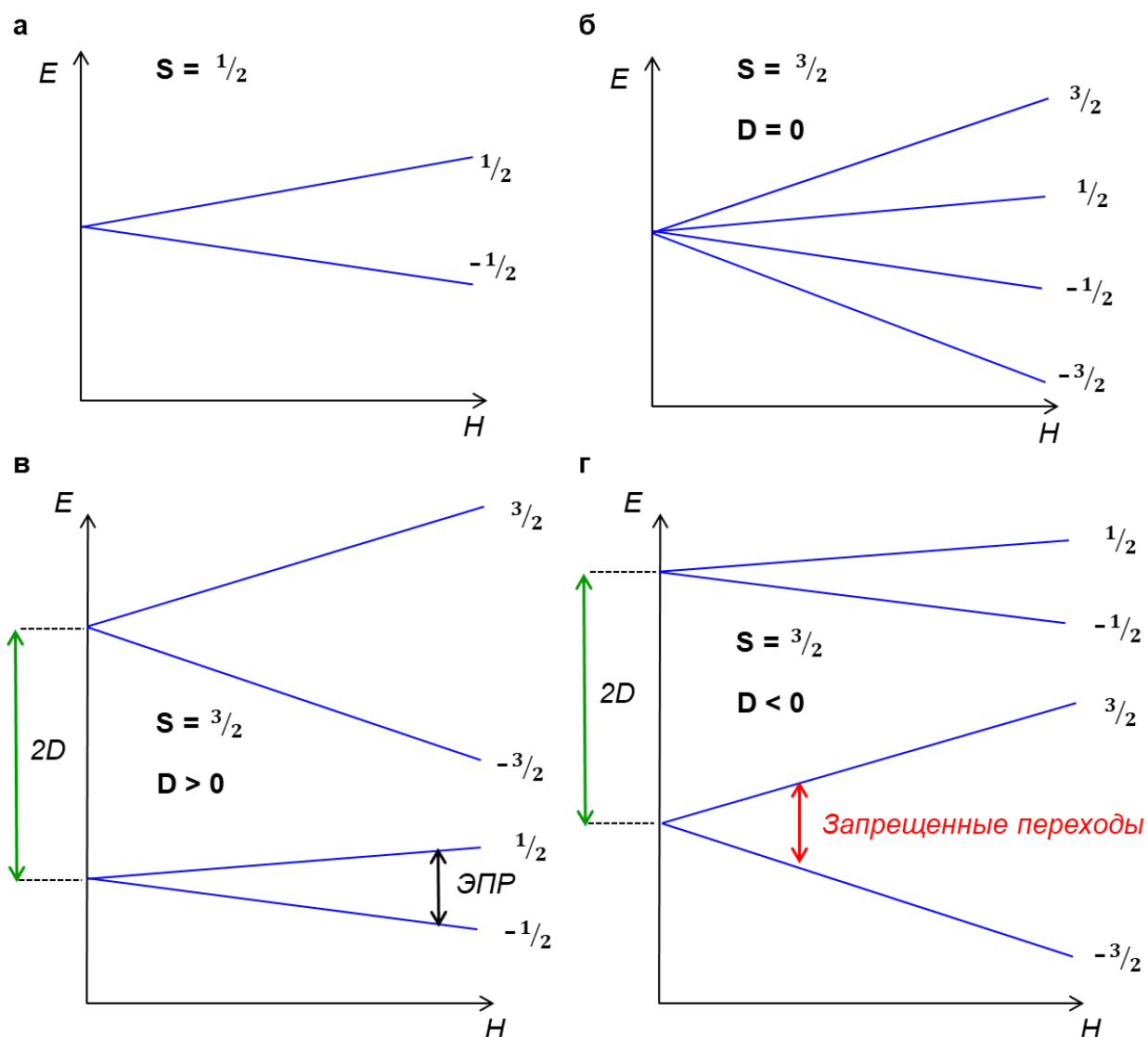


Рис. 1. Зеемановское расщепление энергетических уровней магнитным полем для систем с различным общим электронным спином в отсутствие расщепления (вверху) и присутствии магнитной анизотропии (внизу).

Аналогичное поведение наблюдается для представителей необычного класса соединений, упомянутых выше мономолекулярных магнитов (МММ). Данные

соединения также могут сохранять свою намагниченность в отсутствие внешнего магнитного поля в течение длительного времени даже в случае отдельно взятой молекулы. При помещении молекулы МММ во внешнее магнитное поле спины неспаренных электронов, входящих в ее состав, ориентируются по направлению внешнего поля, поскольку именно такая ориентация является наиболее энергетически выгодной. Выключение внешнего магнитного поля в общем случае должно привести к полной релаксации намагниченности и восстановлению случайного распределения направлений индивидуальных спинов в образце, однако в МММ подобная релаксация может быть в значительной степени замедлена за счет некоторых особенностей его электронной структуры. Основной причиной *МММ-поведения*, или медленной магнитной релаксации, является так называемая магнитная анизотропия, причины возникновения которой проще всего рассмотреть на примере 3d-комплексов переходных металлов.

Как известно, присутствие неспаренных электронов в молекуле приводит к расщеплению ее энергетических уровней внешним магнитным полем вследствие эффекта Зеемана, причем для комплекса с общим спином S будет наблюдаться $2S + 1$ возможных состояний, каждое из которых характеризуется спиновым квантовым числом M_S , представляющим собой сумму индивидуальных спиновых квантовых чисел m_s неспаренных электронов в молекуле. При наличии одного неспаренного электрона, а также в высокосимметричных случаях с большими значениями S в отсутствие внешнего магнитного поля все состояния являются вырожденными (Рис. 1а и б), однако для многих соединений наблюдается так называемое расщепление в нулевом поле (РНП, zero field splitting, ZFS), приводящее к частичному снятию этого вырождения. Так, в зависимости от того, является ли энергия расщепления в нулевом поле (D) положительной или отрицательной, возможно возникновение двух принципиально различающихся схем расщепления магнитных уровней. В случае положительных значений D (Рис. 1в) основное состояние будет характеризоваться значениями $M_S = \frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$, что, например, может позволить регистрацию переходов между этими подуровнями при помощи спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). С другой стороны, если D имеет отрицательный знак, то основному

состоянию соответствуют максимальные для данной системы значения $|M_S|$ (Рис. 1г), что в общем случае приводит к запрещенности таких переходов квантовомеханическими правилами отбора, разрешающими только переходы, при которых значение M_S изменяется на единицу.

Хотя схемы энергетических уровней, подобные приведенным на Рис. 1, предоставляют интуитивное понимание причин возникновения магнитной анизотропии, анализ магнитных свойств МММ невозможен без использования более формального подхода. Для описания магнитных свойств очень часто используется формализм спин-гамильтониана [4], являющегося оператором, полученным усреднением полного Гамильтониана системы по всем неспиновым координатам. Рассмотрим, в частности, оператор полного Гамильтониана \hat{H}_f , полностью описывающий основное состояние системы в стационарном уравнении Шредингера. Хотя такое уравнение полностью характеризует состояние системы, решить его (то есть найти собственные значения и собственные функции Гамильтониана \hat{H}_f), как известно, можно только в приближенной форме, причем сложность даже приближенного решения быстро возрастает с увеличением размера системы. Однако при изучении магнитных свойств, как правило, интерес представляют взаимодействия только между неспаренными электронами в молекуле друг с другом и с магнитно-активными ядрами. Поскольку вклад таких взаимодействий в общую энергию молекулы составляет только несколько десятков Дж/моль в магнитных полях с напряженностью порядка нескольких Тесла, возмущение общей энергии системы, вызываемое воздействием магнитного поля, оказывается очень мало:

$$E = E_0 + \sum_n \frac{\partial E}{\partial s_n} s_n + \frac{1}{2} \sum_{n,k} \frac{\partial^2 E}{\partial s_n \partial s_k} s_n s_k \quad (1)$$

где E_0 – не зависящий от спиновых координат s_n вклад в общую энергии молекулы E . Оператор, описывающий зависящую от спиновых координат часть выражения (1), называется спин-гамильтонианом:

$$\hat{H} = D[S_z^2 - S(S + 1)/3] + g\mu_B B S \quad (2)$$

где D – аксиальная составляющая энергии расщепления в нулевом поле, g – электронный g-тензор, B – напряженность магнитного поля, S – спин системы. В отличие от полного гамильтониана нахождение собственных значений оператора, подобного спин-гамильтониану (2), является достаточно тривиальной задачей и может быть использовано для моделирования целого ряда свойств системы (таких как данные магнитометрии или спектроскопии).

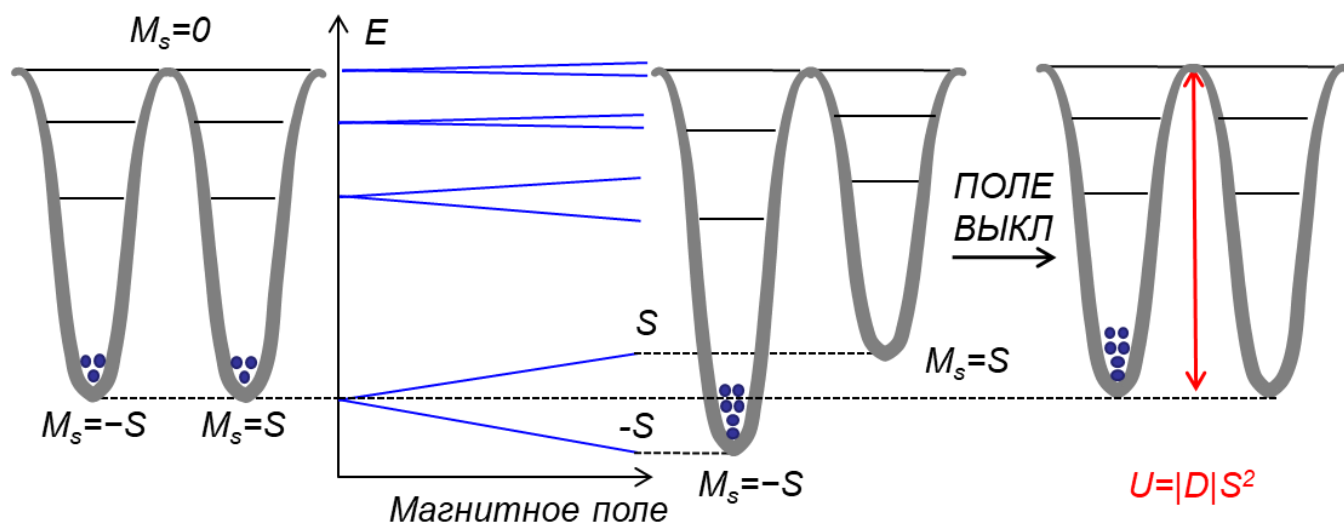


Рис. 2. Схема расщепления энергетических уровней МММ – соединения с большой отрицательной величиной энергии расщепления в нулевом поле

Таким образом, для систем с отрицательным D намагничивание образца во внешнем магнитном поле (Рис. 2) приводит к заселению только состояния с минимальным значением $M_s = -S$. Несмотря на то, что после выключения внешнего магнитного поля уровни с $M_s = \pm S$ являются вырожденными, выравнивание их заселенностей невозможно вследствие запрещенности многоквантового перехода между этими двумя состояниями. Восстановление равновесия в такой системе может достигаться путем последовательных одноквантовых переходов (между состояниями $-S$ и $-S+1$, $-S+1$ и $-S+2$ и т.д.), причем подобный механизм релаксации, получивший наименование Орбаховского, будет связан с преодолением энергетического барьера, описываемого выражением уравнениями (3) и (4) для систем с целочисленным и полуцелым спинами соответственно:

$$U = E_{M_S^{max}} - E_{M_S^{min}} = D \left(S^2 - \frac{S(S+1)}{2} \right) - D \frac{S(S+1)}{2} = DS^2 \quad (3)$$

$$U = E_{M_S^{max}} - E_{M_S^{min}} = D \left(S^2 - \frac{S(S+1)}{2} \right) - D \left(1/4 - \frac{S(S+1)}{2} \right) = D(S^2 - 1/4) \quad (4)$$

Таким образом, в соответствии с выражениями (3) и (4) время «размагничивания» мономолекулярного магнита, определяющее, например, длительность сохранения намагниченности отдельными ячейками возможных устройств сверхплотного хранения информации, может быть увеличено при использовании соединений с высокими значениями общего электронного спина S и очень большими отрицательными значениями энергиями расщепления в нулевом поле D .

В случае полиядерных комплексов, в состав которых входит несколько индивидуальных ионов переходных металлов, спины отдельных ионов могут взаимодействовать ферромагнитно (при этом общий спин соединения является суммой спинов отдельных ионов), либо антиферромагнитно (что нежелательно, поскольку приводит к уменьшению общего спина). Квадратичная зависимость величины барьера перемангничивания U от общего спина S привела к тому, что значительные усилия мирового научного сообщества были направлены на получение многоядерных комплексов с максимальным общим спином в основном состоянии. Так, например, первым соединением, для которого было обнаружена медленная магнитная релаксация в отсутствие внешнего магнитного поля, был комплекс смешанной валентности $[\text{Mn}^{\text{III}}_8\text{Mn}^{\text{IV}}_4\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, часто именуемый "**Mn12**" [5]. В этом соединении (Рис. 3) суперобмен, обусловленный взаимодействиями через мостиковые кислородные атомы, приводит к противоположному направлению спинов четырех внутренних ионов Mn^{2+} ($S = 3/2$) по сравнению с восемью внешними ионами Mn^{3+} ($S = 2$) и, как следствие, к общему спину $S = 10$. Это, с учетом энергии расщепления в нулевом поле, равной -0.46 см^{-1} , приводит к наблюдаемой величине барьера $U = 46 \text{ см}^{-1}$. Стоит отметить, что сравнительное небольшое увеличение общего спина до $S = 12$ в комплексе $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{saO})_6(\text{O}_2\text{CPh})_2(\text{EtOH})_4]$ [6] повышает барьер перемангничивания до $U = 62 \text{ см}^{-1}$, несмотря на некоторое уменьшение магнитной анизотропии ($D = -0.43 \text{ см}^{-1}$).

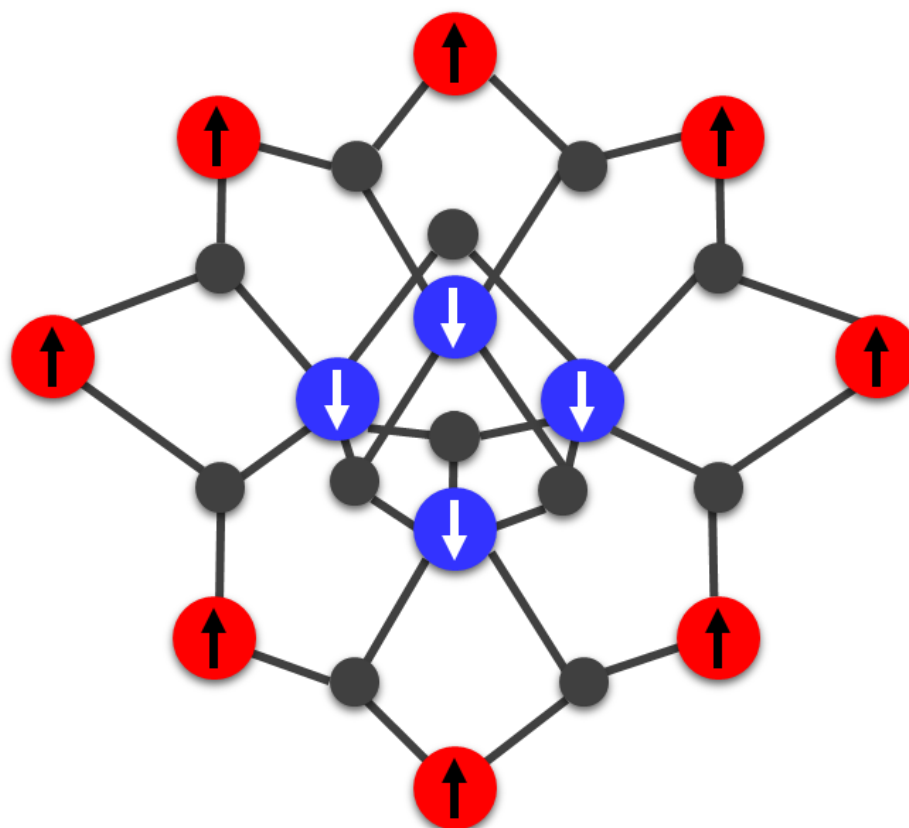


Рис. 3. Спиновая структура соединения **Mn12**. Ионы марганца(IV) ($S = 3/2$) показаны синим цветом, ионы марганца(III) ($S = 2$) – красным, кислородные мостики – серым.

С другой стороны, прогресс в области координационной химии позволил получить мультядерные комплексы с огромными значениями общего спина, такие как $[\text{Fe}(\text{Tp})(\text{CN})_3]_{24}[\text{Fe}^{\text{Aq}2}]_6[\text{Fe}(\text{dpp})^{\text{Aq}}]_{12}$ ($S = 45$) [7] и $\text{Mn}^{\text{III}}_{12}\text{Mn}^{\text{II}}_7(m_4\text{-O})_8(m_3, h_1\text{-N}_3)_8(\text{HL})_{12}$ ($S = 83/2$) [8], которые, тем не менее, не являются мономолекулярными магнитами, поскольку не обладают магнитной анизотропией ($D = 0$). Данный результат обусловлен как минимум двумя причинами. Во-первых, при том, что даже просто увеличение количества ферромагнитно-взаимодействующих ионов в комплексе является крайне сложной синтетической задачей, сохранение магнитной анизотропии у него требует выполнения еще более жесткого условия, а именно того, чтобы направления осей анизотропии отдельных ионов совпадали, или, как минимум, не были направлены в противоположные стороны. Так, например, высокая симметрия текущего «рекордсмена», комплекса с общим спином $S = 45$ [7], приводит к взаимному уничтожению анизотропий индивидуальных ионов железа и изотропному

основному состоянию соединения. Во-вторых, само значение энергии расщепления в нулевом поле (D) [9] зависит от общего спина системы, причем данная зависимость имеет обратно-квадратичный характер. Это приводит к тому, что конечная величина барьера перемангничивания в первую очередь определяется именно величиной D , а не общим спином системы [10]. Кроме того, Энергия расщепления в нулевом поле очень сильно зависит от любых изменений электронной структуры иона металла, что осложняет использование принципов молекулярного дизайна для создания новых эффективных мономолекулярных магнитов. Таким образом, в настоящий момент создание новых типов соединений с высокой магнитной анизотропией является ключевой задачей в области мономолекулярного магнетизма.

Отдельно стоит отметить, что в случае МММ, в состав которых входят ионы редкоземельных элементов, причины возникновения магнитной анизотропии несколько отличаются от таковых для большинства комплексов переходных d -металлов первого ряда по причине исключительно сильного спин-орбитального взаимодействия, наблюдаемого для них. Как будет показано далее, для некоторых мономолекулярных магнитов на основе ионов переходных металлов первого ряда с очень большой магнитной анизотропией такой подход тоже может быть необходимым.

1.2. Основные механизмы магнитной релаксации в мономолекулярных магнитах

Магнитная релаксация (релаксация намагниченности, спиновая релаксация) – это процесс установления термодинамического равновесия в системе магнитных моментов вещества. Он относится к возвращению системы, находящейся в некотором возбужденном неравновесном состоянии, обусловленной магнитными степенями свободы, к равновесию. Во многих случаях, в том числе и в случае МММ, магнитная релаксация происходит в результате сразу нескольких конкурирующих физических процессов, и их относительные вклады зависят от природы изучаемого соединения, его строения, фазового состояния, межмолекулярных взаимодействий, а также

температуры и присутствия внешнего магнитного поля. Поскольку именно время магнитной релаксации в первую очередь определяет потенциал возможного практического применения МММ, понимание физических закономерностей протекающих процессов и влияния особенностей химического строения МММ на их относительную эффективность является одной из важнейших задач в молекулярном магнетизме. Наиболее важные механизмы, обуславливающие спиновую динамику МММ, вызваны обменом энергией между спиновой системой и кристаллической решеткой. Кроме того, многие уникальные свойства МММ как квантовых систем связаны с наблюдением так называемого квантового туннелирования намагниченности. Несмотря на то, что увеличение барьера перемагничивания, как было показано ранее, является основной задачей при создании мономолекулярных магнитов со значительными временами магнитной релаксации, во многих случаях большой величины барьера перемагничивания (Рис. 2) недостаточно для того, чтобы обеспечить сохранение намагниченности молекул в течение длительного времени в связи с существованием альтернативных механизмов релаксации, не связанных с преодолением энергетического барьера U . К таким альтернативным механизмам, кроме описанного выше квантового туннелирования намагниченности (КТН) [11], относят одноквантовый прямой процесс и двухквантовый Рамановский процесс, рассмотренные ниже.

1.2.1. Процессы магнитной релаксации, обусловленные обменом энергией с кристаллической решеткой

Предположим, что магнитная система была выведена из равновесия воздействием какого-либо внешнего возмущения, например – приложением магнитного поля. После выключения магнитного поля система в результате так называемой *спин-решеточной релаксации* вернется к равновесию с характеристической константой T_1 , чаще всего называемой *временем спин-решеточной релаксации*. Процесс магнитной релаксации в общем случае обусловлен взаимодействием спиновой системы с ее окружением, а в случае спин-решеточной релаксации в роли такого окружения может

выступать кристаллическая решетка. Стоит отметить, что процессы спин-решеточной релаксации также протекают и в отсутствие кристаллической решетки, например, в растворах, но они, как правило, обусловлены другими механизмами.

Одним из основных источников такого взаимодействия в твердых телах является спин-фононное взаимодействие, т.е. взаимодействие электронных и ядерных спинов атомов твёрдого тела с квантованными упругими колебаниями кристаллической решётки (фононами). При этом процесс магнитной релаксации может включать испускание или поглощение кванта энергии спиновой системой, который поглощается (или, соответственно, испускается) кристаллической решеткой. Поскольку такой переход между двумя уровнями спиновой системы в общем случае может быть индуцирован в присутствии осциллирующего электромагнитного поля, это подразумевает существование механизма, приводящего к появлению такого поля за счет колебаний кристаллической решетки.

Один из первых механизмов [12], объясняющих эффект спин-фононного взаимодействия, предполагал, что изменение относительного положения соседних магнитных ионов в кристаллической решетке в процессе колебания приведет к изменению локального магнитного поля и, соответственно, вызовет переход между энергетическими уровнями системы. Иными словами, предложенный механизм постулировал спин-спиновую природу магнитной релаксации. Однако достаточно несложно показать [13], что в этом случае эффективность так называемого *прямого процесса* (т.е. релаксационного механизма, при котором спиновая система испускает один квант энергии, который затем поглощается кристаллической решеткой в виде единичного фонона (Рис. 4а)) очень мала вследствие очень малой плотности фононов на резонансной частоте спиновой системы, поэтому качественные оценки времен релаксации переоценивали экспериментальные данные на несколько порядков. Кроме того, если бы магнитная релаксация была бы вызвана модуляцией взаимодействия между соседними парамагнитными ионами в кристаллической решетке, то диамагнитное разбавление (сокристаллизация парамагнитного соединения с избытком изоструктурного ему диамагнитного аналога) должно было бы привести к резкому возрастанию времен магнитной релаксации при уменьшении

концентрации парамагнитных ионов в кристаллической решетке, что также не наблюдалось на практике.

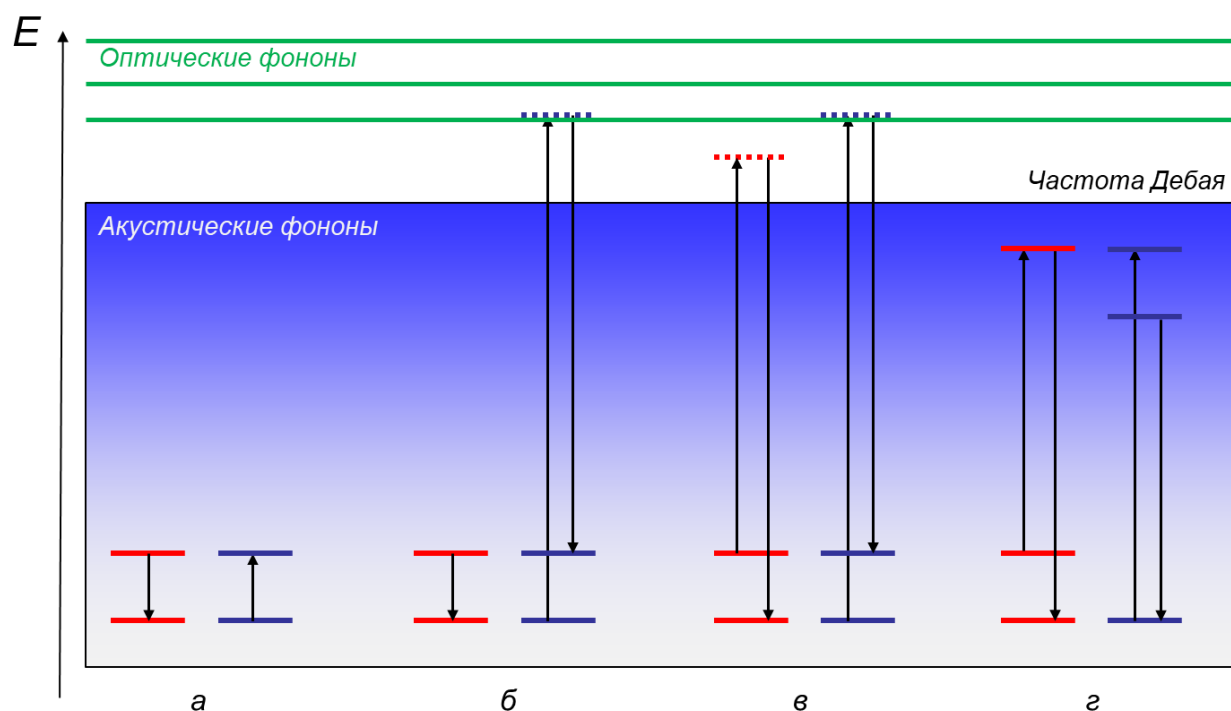


Рис. 4. Основные механизмы спин-решеточной релаксации намагниченности в мономолекулярных магнитах: (а) прямой, (б) Рамановский первого порядка, (в) Рамановский второго порядка и (г) Орбаховский. Красные горизонтальные линии соответствуют энергетическим уровням спиновой системы, синие – энергетическим уровням решетки. Пунктирными линиями обозначены виртуальные состояния (показаны для частот, лежащих выше частоты Дебая). Градиентом синего цвета показано увеличение плотности высокоэнергетических акустических фононов и их исчезновение при превышении частоты Дебая. Дискретные уровни, соответствующие оптическим фононам, показаны зелеными линиями. Адаптировано с изменениями из [16].

Альтернативным описанием спин-фононного взаимодействия явилась модель, предложенная Гайтлером и Теллером [14] и детально разработанная Ван Флеком [15], согласно которым колебания кристаллической решетки приводят к возникновению флуктуирующего электрического поля за счет изменения кристаллического поля (поля лигандов) при изменении расстояния ион – лиганд. Подобный подход позволил

корректно описать времена магнитной релаксации для ряда солей переходных металлов [15] при температурах, близких к температуре жидкого гелия, однако при более высоких температурах экспериментально-определенные значения времен магнитной релаксации были значительно ниже предсказанных. Такое поведение связано, в первую очередь, с тем, что из-за очень небольшой разницы в энергиях между соответствующими магнитными энергетическими уровнями плотность фононов с такой энергией крайне мала.

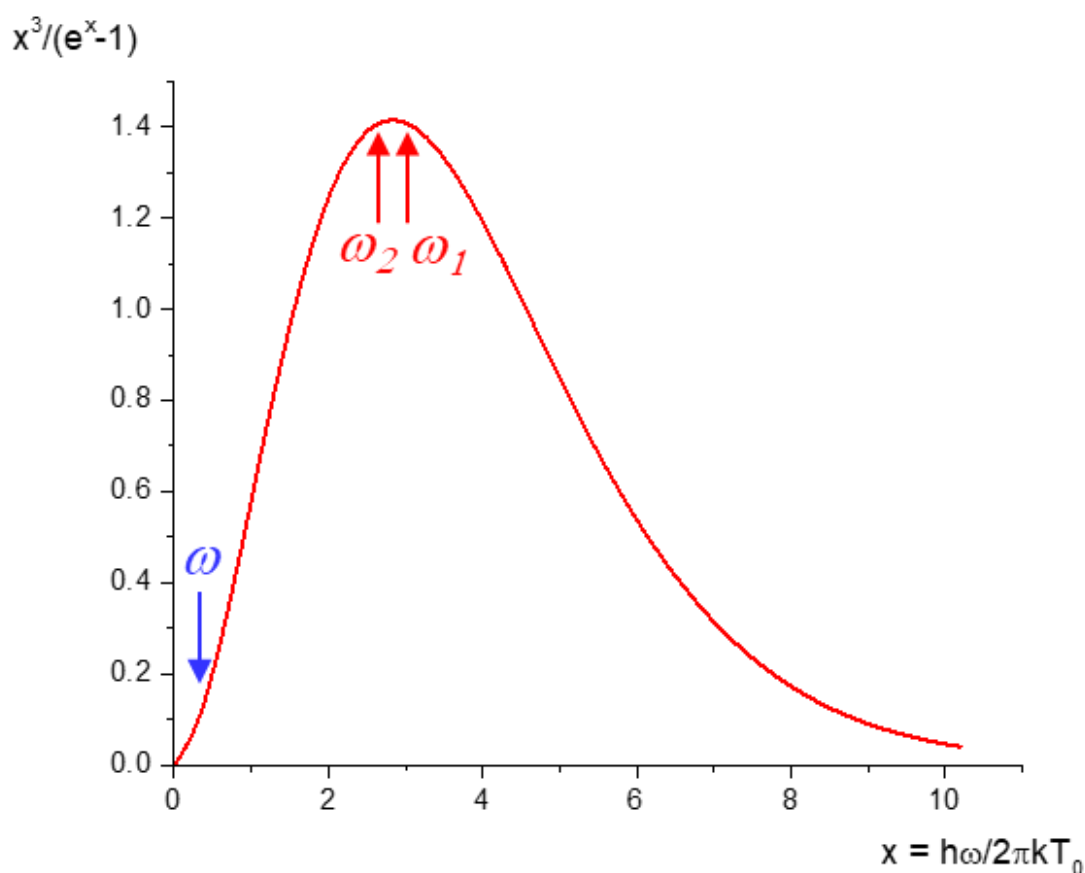


Рис. 5. График спектральной плотности энергии фононов. Синей стрелкой обозначена плотность фононов, ответственных за прямой механизм релаксации, где ω — частота магнитного перехода в спиновой системе, а две красные стрелки соответствуют одному из наборов многих колебаний, вызывающих двухквантовые релаксационные процессы между такими же спиновыми уровнями с $\Delta E = h\omega = h(\omega_1 - \omega_2)$.

В связи с этим альтернативой однофононному прямому механизму релаксации являются двухфононные Рамановский и Орбаховский механизмы. Несмотря на то,

что двухквантовые процессы являются процессами более высокого порядка и во многих случаях ими можно пренебречь, в случае магнитной релаксации двухфононный процесс (то есть одновременное поглощение одного фонона и испускание фонона другой частоты) может оказаться важен. Так, например, присутствие в кристаллической решетке колебаний с частотами ω_1 и ω_2 означает, что в результате сложения двух деформаций в кристалле возникнут колебания с частотами $\omega = \omega_1 \pm \omega_2$, которые также могут индуцировать переходы в спиновой системе. С учетом вида функции спектральной плотности энергии фононов (Рис. 5) и того, что для эффективного индуцирования перехода с частотой $\omega = \omega_1 - \omega_2$ подходит любая пара фононов с требуемой разницей в энергии (в том числе тех, частоты которых лежат вблизи максимума распределения на Рис. 5), такой двухквантовый процесс становится заметно эффективней прямого при повышенных температурах. Такой процесс по аналогии со схожим эффектом комбинационного рассеяния в оптической спектроскопии называют *Рамановским* механизмом магнитной релаксации. Важным моментом является еще и то, что в отличие от двухквантового процесса Орбаха (см. ниже) частоты переходов ω_1 и ω_2 могут соответствовать виртуальным состояниям, которые лежат за пределами фононного спектра. В зависимости от того, участвуют в обмене энергии только виртуальные состояния кристаллической решетки (Рис. 4б) или виртуальные состояния решетки и спиновой системы (Рис. 4в), различают Рамановские процессы первого и второго рода.

Наконец, другой двухквантовый процесс, который представляет наибольший интерес для МММ, может быть актуальным при наличии у спиновой системы низколежащих возбужденных состояний, и связан он с поглощением фонона квантовой системой (и сопутствующим переходом в возбужденное состояние) с последующим испусканием фонона бóльшей частоты и возвращением спиновой системы в основное состояние (Рис. 4г). Спин-фононный Гамильтониан содержит члены, квадратичные относительно спиновых операторов, поэтому спин-фононное взаимодействие может привести к переходам из состояния $|M_S\rangle$ в состояния $|M_S \pm 1\rangle$ и, с заметно меньшей вероятностью, $|M_S \pm 2\rangle$. Таким образом, в случае, например, МММ со спином $S = 10$ (таким как описанный ранее **Mn12**), взаимодействие с

колебаниями решетки может привести к поглощению одного кванта, соответствующего разнице энергий между состояниями с $M_S = -10$ и $M_S = -9$, с переходом между этими состояниями. Поглощение дополнительных фононов может привести к переходам между последующими уровнями ($M_S = -8, -7$ и т.д.), пока не будет достигнуто состояние с $M_S = 0$, которое находится в верхней точке энергетического барьера. Дальнейшая спиновая динамика такого состояния может включать испускание фононов (то есть возбуждение колебаний кристаллической решетки), которое, в конечном итоге, может вернуть систему либо в исходное состояние с $M_S = -10$, либо в состояние с $M_S = +10$. Поскольку вероятность перехода из состояния с $M_S = -10$ в состояние $M_S = 0$ будет определяться произведением вероятностей индивидуальных переходов, после несложных преобразований можно получить выражение для времени магнитной релаксации τ :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (5)$$

где $\Delta E = E(0) - E(10)$ – разница энергий состояний с $M_S = -10$ и $M_S = 0$, а предэкспоненциальный множитель τ_0 зависит от, в том числе, элементов спин-фононного гамильтониана. Таким образом, в случае подобного механизма релаксации, получившего название *Орбаховского*, время магнитной релаксации имеет Аррениусовскую зависимость от температуры, что часто используется для определения высоты барьера перемагничивания U (см. далее) в отсутствие других механизмов.

В заключение отдельно стоит остановиться на эффекте так называемого «фононного узкого горла» (ФУГ, phonon bottleneck). Рассмотрение механизмов, указанных выше, подразумевало очень большую теплоемкость фононов по сравнению с теплоемкостью спинов. Иными словами, при магнитной релаксации энергия, уходящая из спиновой системы, после поглощения соответствующими фононами моментально распределяется по кристаллической решетке, не изменяя ее температуру, и передается внешнему термостату с бесконечно большой теплоемкостью (Рис. 21). Чаще всего это приближение является справедливым, однако в некоторых случаях в зависимости от вибронной структуры кристалла

возможно проявление ФУГ. Так, если характеристическое время переноса энергии между резонансными и нерезонансными фононами τ_{ph1} либо время передачи энергии от последних термостату τ_{ph1} окажутся больше, чем время спин-фононной релаксации τ_{ph1} , спиновая динамика системы (выражающаяся в наблюдении медленной магнитной релаксации и магнитного гистерезиса) может быть связана не с проявлением свойств МММ, а быть вызвана особенностями кристаллической упаковки.

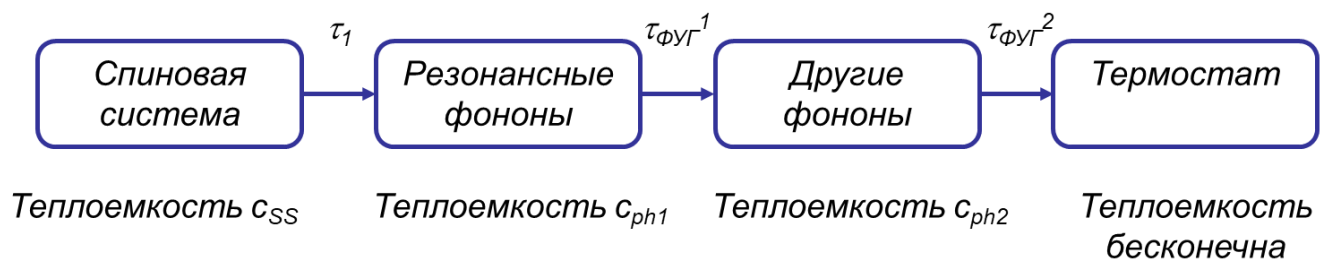


Рис. 6. Схема, иллюстрирующая процесс передачи энергии от спиновой системы термостату посредством спин-фононной релаксации.

1.2.2. Квантовое туннелирование намагниченности

Концепция квантового туннелирования существует практически так же долго, как и сама квантовая механика. Преодоление частицей без потери энергии потенциального барьера, высота которого превышает полную энергию частицы (иными словами - возможность «прохождения» частицы через участок, через который в классическом мире переход невозможен), наблюдается в самых разнообразных областях современной физики (при ядерном альфа-распаде, туннелировании носителей зарядов через потенциальный барьер p-n перехода, проявлении эффекта Джозефсона и т.п.). В химии некоторые проявления квантового туннелирования включают, в первую очередь, инверсию молекулы аммиака, а также туннелирование протонов даже в случае достаточно сложных систем, таких как ферменты [17] и супрамолекулярные ансамбли [18]. В принципе не существует теоретического предела, запрещающего наблюдение квантового туннелирования для больших частиц, но экспоненциальное уменьшение вероятности туннелирования с ростом

потенциального барьера и размера частицы ограничивает наблюдение подобных эффектов поведением небольших частиц при низких температурах.

В случае мономолекулярных магнитов, данный эффект в первую очередь наблюдается в отсутствие внешнего магнитного поля, когда подуровни, находящиеся по обе стороны от энергетического барьера, вырождены по энергии (Рис. 7а). В тех случаях, когда волновые функции с противоположными знаками спинового квантового числа M_S смешиваются, переход между указанными подуровнями имеет ненулевую вероятность и может вносить заметный вклад в магнитную релаксацию МММ. Как правило, данный эффект наблюдается при достаточно низких температурах (<10 К), при которых его вклад начинает превышать вклады термически-индуцированных механизмов релаксации, таких как Орбаховский, Рамановский и прямой (см. выше).

Рассмотрим поведение системы, определяемое спин-гамильтонианом (6) при низкой температуре, при которой заселены только состояния $M_S = \pm S$:

$$H = D[S_z^2 - S(S + 1)/3] + g\mu_B H_z S_z \quad (6)$$

Поскольку состояния $M_S = +S$ и $M_S = -S$ ортогональны друг другу, их волновые функции не смешиваются, что, соответственно, делает туннелирование невозможным. Тем не менее, эти функции могут смешиваться под действием соответствующего возмущения, например, такого, как искажение симметрии системы от аксиальной (определяемой выражением (4)) до ромбической:

$$H_{rh} = E(S_x^2 - S_y^2) \quad (7)$$

Поскольку спин-гамильтониан H_{rh} не коммутирует с H (6), состояния полного спин-гамильтониана $H = H_0 + H_{rh}$ будут содержать смешанные собственные функции H , в том числе с различными знаками M_S , что приводит к возможности квантового туннелирования намагниченности. Стоит отметить, что указанная вероятность, как правило, достаточно невысока (особенно для систем с большими значениями S , для которых она отличается от нуля только в теории возмущений высоких порядков). Кроме того, в случае полуцелых значений S (для так называемых крамерсовых ионов) только наличия ромбичности тензора РНП недостаточно для проявления эффекта

квантового туннелирования намагниченности в соответствии с теоремой Крамерса [19]. Тем не менее, смешение собственных функций гамильтониана $H(\mathbf{b})$ может также наблюдаться в присутствии сверхтонких взаимодействий с магнитно-активными ядрами, а также внешних магнитных полей (например, связанных с присутствием других парамагнитных центров).

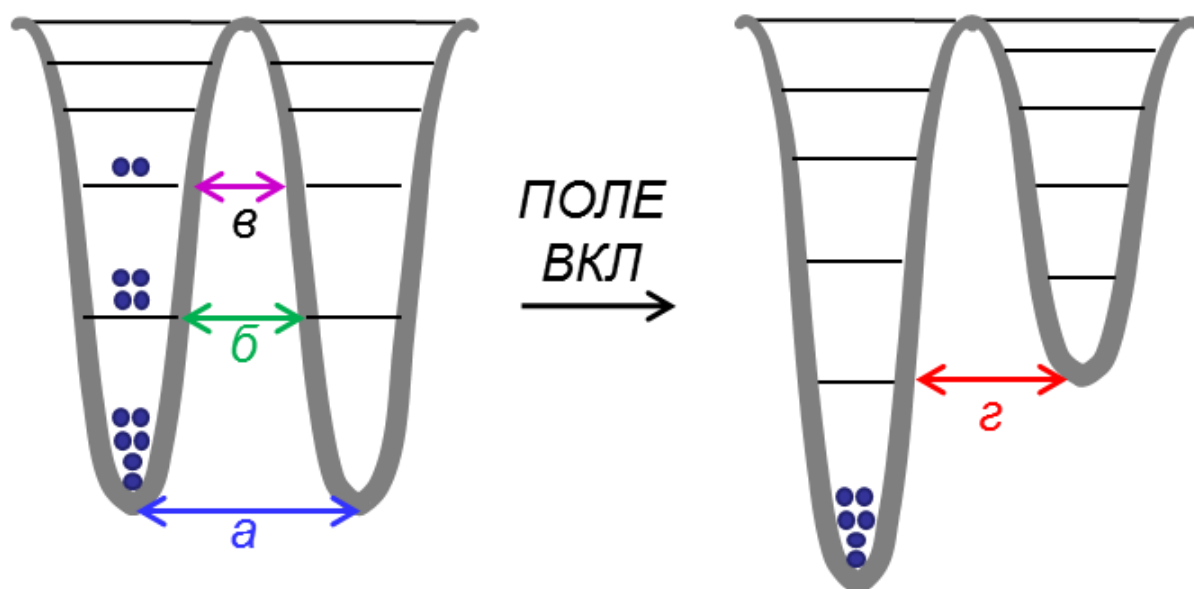


Рис. 7. Квантовое туннелирование намагниченности через основное состояние (а), термически-активируемое КТН через первое (б) и второе (в) возбужденные состояния, а также КТН, индуцированное приложением внешнего магнитного поля (г).

Квантовое туннелирование намагниченности может происходить не только между двумя нижними по энергии состояниями, но также и между парами возбужденных вырожденных состояний. Такой процесс, получивший название термически-активируемого туннелирования, является одним из ключевых процессов релаксации намагниченности для многих систем при относительно высоких температурах. При этом он может протекать не только через первое возбужденное состояния (Рис. 19б), но также и через возбужденные состояния более высоких порядков (Рис. 19в). Поскольку, с одной стороны, перекрытие волновых функций состояний по обе стороны потенциального барьера растет с приближением к его вершине, повышая вероятность КТН, а, с другой - вероятность поглощения фононов

соответствующей энергии экспоненциально уменьшается для возбужденных состояний высоких порядков, для одной и той же молекулярной системы в зависимости от выбранной температуры может наблюдаться термически-активируемое туннелирование через различные возбужденные состояния [20] или одновременная релаксация сразу по нескольким механизмам [21]. Однако подобные процессы приводят к заметному уменьшению эффективного барьера U_{eff} или даже к полному отсутствию свойств МММ даже при самых низких температурах (в случае эффективного КТН между подуровнями основного состояния).

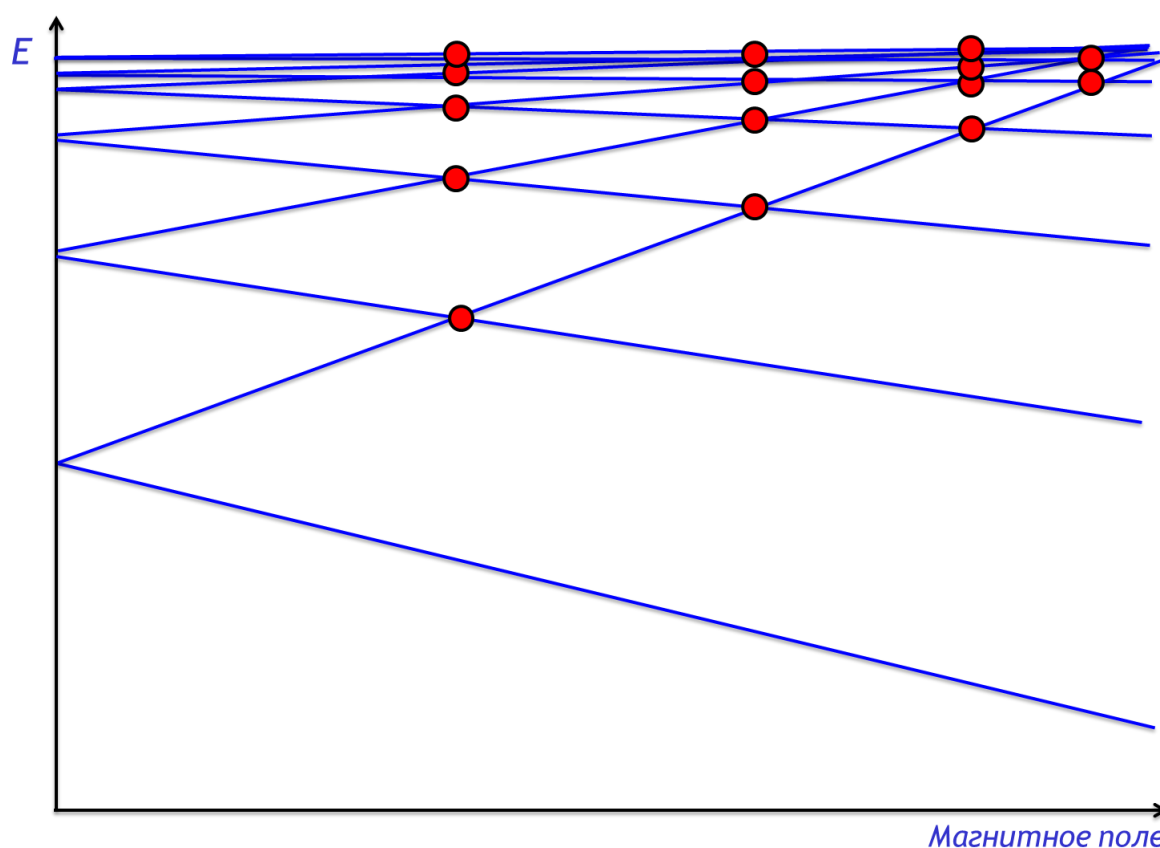


Рис. 8. Схема зависимости энергетических уровней мономолекулярного магнита с аксиальной магнитной анизотропией от напряженности приложенного магнитного поля. Красными точками обозначены значения поля, соответствующие пересечениям уровней, при которых может наблюдаться квантовое туннелирование намагниченности.

Одним из самых простых способов значительного уменьшения вклада квантового туннелирования намагниченности в релаксацию МММ является

приложение внешнего магнитного поля, приводящее к снятию вырожденности по энергии соответствующих состояний (Рис. 2). Тем не менее, приложение достаточно сильного поля приведет к вырожденности по энергии уровней, соответствующих состояниям $+M_S$ и $-M_S + n$ (Рис. 19г), поскольку вследствие эффекта Зеемана энергия уровней с положительными значения M_S увеличивается, а для уровней с положительными значения M_S – уменьшается. Таким образом, при данных значениях приложенного поля механизм КТН будет вносить заметный вклад в общую магнитную релаксацию МММ (Рис. 8), что, в частности, приведет к появлению характерных «ступеней» в графике зависимости намагниченности образца от напряженности приложенного поля (петле магнитного гистерезиса, Рис. 9).

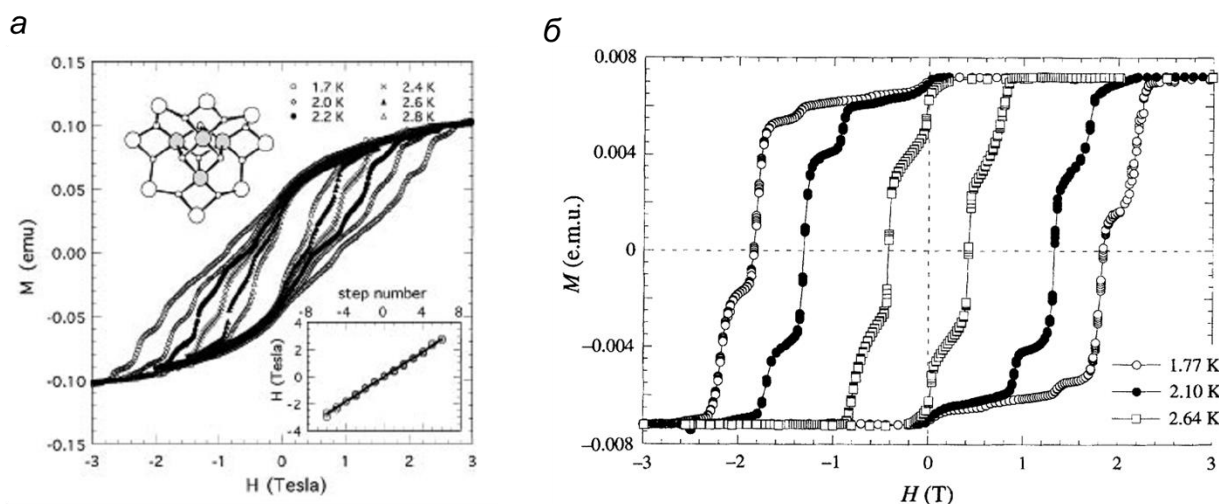


Рис. 9. Петля магнитного гистерезиса для мелкокристаллического образца Mn_{12} , ориентированного в магнитном поле [24], и для его монокристалла [26].

Действительно, для уже упомянутого выше мономолекулярного магнита Mn_{12} можно наблюдать не только немонотонную зависимость времени магнитной релаксации от напряженности внешнего магнитного поля [22] и быстрое обращение намагниченности при определенных значения магнитного поля [23], но и характеристические «ступени» в петле магнитного гистерезиса (Рис. 9), вызванные эффективным КТН при соответствующих значениях напряженности поля как для мелкокристаллического ориентированного образца [24; 25], так и для монокристалла

[26]. Горизонтальные участки кривой магнитного гистерезиса соответствуют значениям внешнего магнитного поля, при которых уровни, соответствующие состояниям $+M_S$ и $-M_S + n$, вырождены и, как следствие, КТН невозможно, что приводит к более длительным временам релаксации.

Несмотря на то, что КТН представляет собой необычайно интересный процесс, позволяющий продемонстрировать квантовую природу молекулярных магнитов, оно в большинстве случаев является нежелательным для каких-либо практических применений МММ (за исключением использования КТН для создания квантового компьютера, см. далее), таких как сверхплотное хранение информации, поскольку оно приводит к быстрой потере намагниченности даже при очень низких температурах. Именно поэтому большой интерес представляют способы, позволяющие уменьшить вклад КТН в спиновую динамику системы.

В первую очередь, стоит обратить внимание на причины возникновения КТН. Как указано выше, для МММ с нечетным числом неспаренных электронов КТН должно быть запрещено в соответствии с теоремой Крамерса [19], и замена некрамерсова иона на крамерсов может привести к очень эффективному подавлению эффективности КТН. Например, один из способов обеспечения большой магнитной анизотропии в комплексах переходных металлов первого ряда (см. ниже) основан на получении низкокоординированных комплексов с линейной геометрией [27]. Для подобных соединений (чаще всего комплексов железа [28; 29]) действительно наблюдаются большие значения расщепления в нулевом поле [30] в связи с сохранением орбитального момента [31], непогашенного кристаллическим полем [32]. Тем не менее, несмотря на внушительные барьеры Орбаховской релаксации в приложенном внешнем магнитном поле (146 см^{-1} в случае $\text{Fe}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_2$ [33]), в нулевом поле КТН приводило к быстрой релаксации намагниченности за счет некрамерсовой природы иона железа(II) с высокоспиновой конфигурацией d^6 , характеризующейся присутствием четырех неспаренных электронов. Восстановление $\text{Fe}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_2$ графитом калия KC_8 в присутствии 2,2,2-криптана позволило получить изоструктурный комплекс железа(I) $[\text{K}(\text{crypt-222})]\text{Fe}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_2$, в котором эффективность КТН была заметно ниже, а

барьер Орбаховской релаксации в нулевом поле составил 226 см^{-1} , что являлось на тот момент рекордным значением для МММ на основе переходных металлов первого ряда [34]. Однако для большинства МММ изменение количества неспаренных электронов приводит также и к изменению молекулярной геометрии и сопутствующей потере свойств МММ, поэтому одним из основных принципов молекулярного дизайна МММ на основе переходных металлов первого ряда является изначальное использование крамеровских ионов как источников магнитной анизотропии.

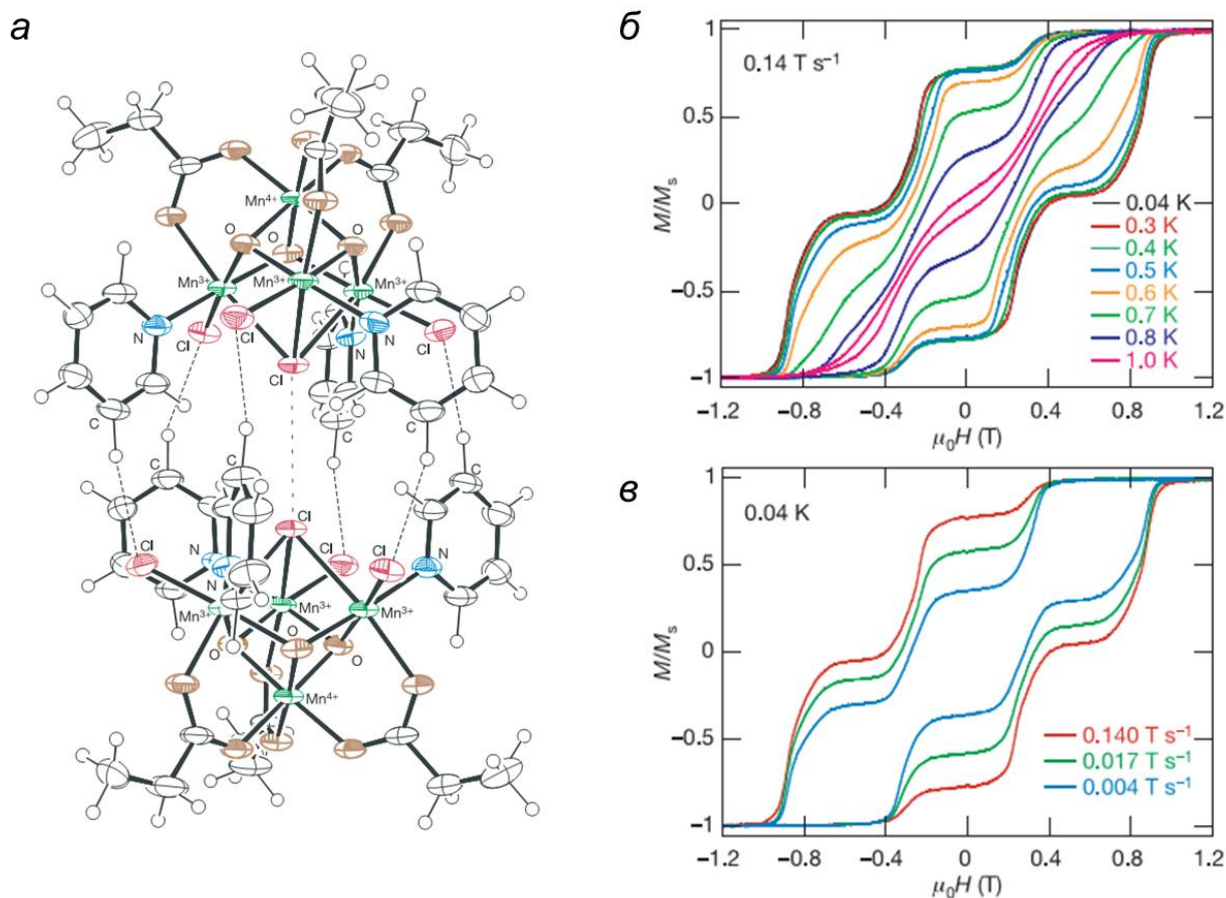


Рис. 10. Структура димера $[\text{Mn}_4]_2$ (а) и сравнение кривых магнитного гистерезиса [35] для монокристаллов мономера Mn_4 (б) и димера $[\text{Mn}_4]_2$ (в).

Как указано выше, даже для МММ с нечетным числом неспаренных электронов КТН может наблюдаться в присутствии соответствующего возмущения, которым может быть ромбичность тензора расщепления в нулевом поле. В случае строго тригональной или более высокой симметрии комплекса спин-гамильтониан должен

иметь чисто аксиальную симметрию, не допускающую проявлений КТН. Однако любое отклонение от симметричной конфигурации, например, вызванное эффектом Яна-Теллера [36] или Реннера-Теллера [37], приводит к КТН, быстро разрушающему намагниченность [38]. Таким образом, сохранение максимально симметричной молекулярной геометрии (например, за счет использования жесткого мультидентантного лиганда) является еще одним из принципов молекулярного дизайна эффективных МММ.

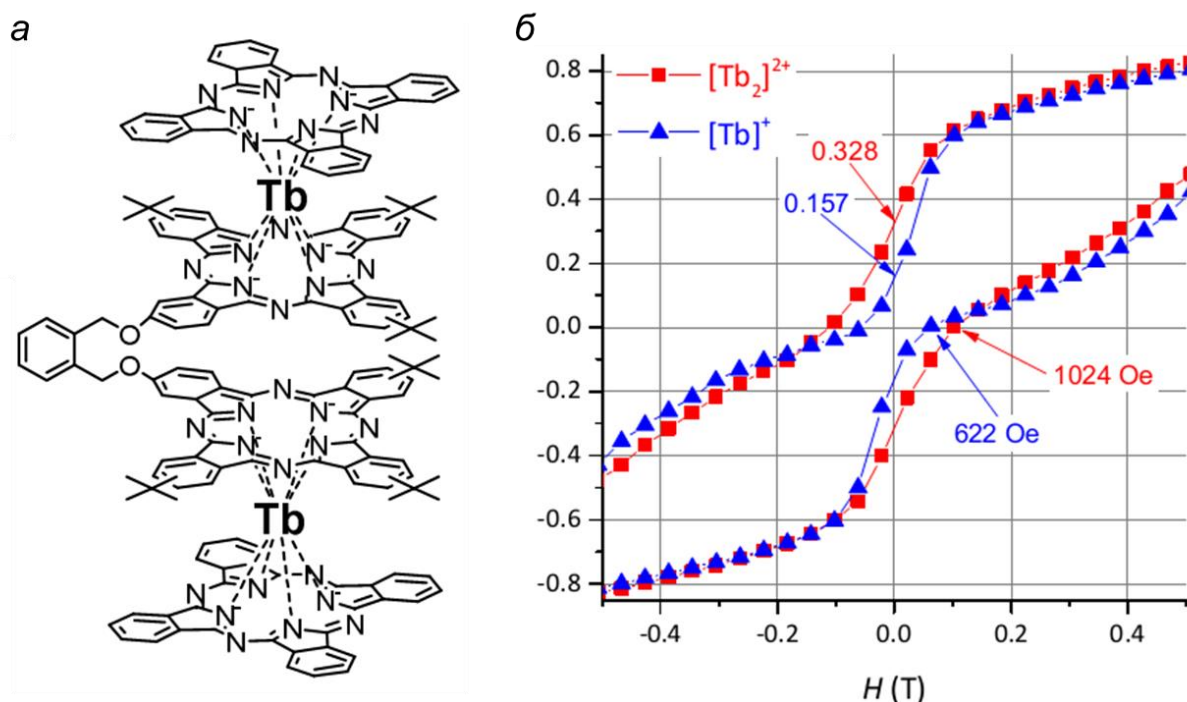


Рис. 11. Структура комплекса $[Tb_2]^{2+}$ (а) и сравнение кривых магнитного гистерезиса для исходного двухпалубного комплекса тербия $[Tb]^+$ и $[Tb_2]^{2+}$ [39].

Наконец, следует отметить подход, основанный на эффекте так называемого «обменного сдвига» (*exchange bias*). Поскольку один из самых простых способов резкого уменьшения вероятности КТН – это приложение достаточно сильного внешнего магнитного поля (см. выше), вызывающее неэквивалентность уровней, между которыми происходит туннелирование, интересен вариант, при котором источник магнитного поля является внутренним. Так, еще один МММ на основе ионов марганца $Mn_4O_3Cl_4(O_2CEt)_3(py)_3$ (Mn_4 , $S = 9/2$ [40]) способен образовывать димер $[Mn_4]_2$, в котором два C_3 -симметричных мономерных фрагмента расположены вдоль кристаллографической оси S_6 (Рис. 10а). Такая димеризация приводит к

резкому изменению вида кривых магнитного гистерезиса. Резкий скачок намагниченности в нулевом поле, наблюдавшийся для исходного комплекса Mn_4 (Рис. 10б), в случае димера не наблюдался (Рис. 10в). Таким образом, комплекс $[Mn_4]_2$ стал первым МММ, в котором вероятность КТН резко не увеличивалась в нулевом магнитном поле [35].

Подобный подход, основанный на использовании обменных взаимодействий, к молекулярному дизайну МММ с уменьшенной вероятностью КТН был перенесен на комплексы другого типа, в первую очередь соединения лантаноидов, в том числе трех- [41] и четырехпалубные [42] фталоцианиновые комплексы. Так, например, недавно [39] было показано, что ковалентное связывание двух двухпалубных фталоцианиновых комплексов тербия в подобие четырехпалубного комплекса приводит к заметному уменьшению вероятности КТН в нулевом поле за счет диполь-дипольных взаимодействий между двумя парамагнитными ионами.

С другой стороны, как внутримолекулярные, так и межмолекулярные магнитные взаимодействия могут также и активировать КТН. Еще одно возможное воздействие, способное повысить эффективность КТН, это дополнительное возмущение структуры спиновых уровней за счет магнитных полей, вызванных сверхтонким взаимодействием электронного спина с магнитно-активными ядрами [43] либо присутствием в кристаллической решетке других парамагнитных центров [44] (в том числе таких же молекул МММ). Поскольку электрон-ядерное взаимодействие и его влияние на спиновую динамику системы рассмотрено в разделе 1.4, здесь будет лишь кратко упомянуто о влиянии магнитных взаимодействий между идентичными молекулами МММ на спин-решеточную релаксацию. Действительно, магнитная динамика системы в магнитно-концентрированных кристаллических образцах часто определяется не чисто молекулярными эффектами, связанными с особенностями электронной структуры отдельных молекул, а с кооперативными эффектами, обусловленными межмолекулярными взаимодействиями [45]. При этом в некоторых случаях даже возможно наблюдение магнитного гистерезиса при низких [46] и даже комнатных [47] температурах, однако это поведение является результатом магнитных взаимодействий между индивидуальными молекулами молекулярных

магнетиков [48]. Как результат, однозначное доказательство мономолекулярной природы медленной магнитной релаксации [49], как правило, требует получения диамагнитно-разбавленного образца МММ [50; 51] путем его сокристаллизации с избытком подходящего диамагнитного аналога [52]. Стоит отметить, что описанный подход (так называемое диамагнитное разбавление) не позволяет улучшить свойства МММ, а просто приводит к устранению внешних факторов, приводящих к ускоренной магнитной релаксации, поэтому является не каким-либо критерием молекулярного дизайна МММ, а одним из инструментов изучения спиновой динамики системы.

1.2.3. Определение относительных вкладов различных механизмов магнитной релаксации в спиновую динамику системы

Поскольку в большинстве случаев вклады КТН, прямого и Рамановского механизмов релаксации в квантовую динамику МММ являются нежелательными для проявления свойств МММ, очень важной становится возможность оценить относительные величины этих вкладов. Если спиновая динамика системы определяется более чем одним механизмом магнитной релаксации, то удобней говорить не о временах магнитной релаксации τ , а о ее скорости τ^{-1} , поскольку последняя величина является аддитивной. Несмотря на то, что вероятность всех рассмотренных механизмов магнитной релаксации в значительной степени зависит от особенностей электронной и пространственной структуры МММ, а также вибронной структуры их кристаллов, до недавнего времени единственным способом количественной интерпретации времен магнитной релаксации, наблюдаемых экспериментально, было использование феноменологических уравнений, выведенных на основе достаточно простых моделей [13].

В случае прямого процесса можно показать, что для ионов с нечетным числом неспаренных электронов [13] скорость релаксации зависит как от поля, так и от температуры:

$$\tau^{-1} \sim H^3 cth \frac{g\beta H}{2kT} \quad (8)$$

Выражение (8) при условии $\frac{g\beta H}{2kT} \ll 1$ преобразуется к виду

$$\tau^{-1} = AH^2T \quad (9)$$

где A – феноменологическая константа, зависящая, в частности, от величин потенциалов электрического поля, возникающих при различных деформациях кристаллической решетки. Для крамерсовых ионов можно получить [53] аналогичные выражения (10) и (11):

$$\tau^{-1} \sim H^5 cth \frac{g\beta H}{2kT} \quad (10)$$

$$\tau^{-1} = AH^4T \quad (11)$$

При этом наличие сверхтонких взаимодействий приводит к тому, что прямой релаксационный процесс для крамерсовых ионов также необходимо описывать [16] при помощи выражения (9), а не (11).

Как было показано в предыдущем разделе, вклад КТН в общую релаксацию системы не зависит от температуры (при достаточно низких температурах, при которых вкладом термически-активируемого КТН можно пренебречь). Тогда для двух состояний m_S и $-m_S$, различающихся по энергии на $\Delta E = \hbar\omega_T$ и имеющих время жизни τ_m , скорость туннелирования составит [54]:

$$\tau^{-1} = \frac{4\omega_T^2\tau_m}{1+\tau_m^2(E_S-E_{-S})^2/\hbar^2} \quad (12),$$

где член $E_S - E_{-S}$ обеспечивает зависимость эффективности КТН от приложенного магнитного поля [55]. Замена всех неизвестных величин на феноменологические параметры B_1 и B_2 приводит к простому выражению для скорости КТН:

$$\tau^{-1} = \frac{B_1}{1+B_2H^2} \quad (13)$$

Наконец, вероятность двухквантового Рамановского процесса растет с температурой как степенная функций:

$$\tau^{-1} = CT^n \quad (14),$$

где C – феноменологический параметр, зависящий от особенностей вибронной структуры МММ, а значение n зависит, главным образом, от природы

парамагнитного иона. В простейшем случае величина n равна девяти для крамеровских ионов и пяти для некрамеровских [13], однако присутствие низколежащих возбужденных состояний [56] или учет оптических фононов [57] могут приводить к промежуточным значениям n от двух до двенадцати [58].

Объединяя уравнения (8) – (14) с приведенным выше выражением (5) для Орбаховского процесса, можно получить общее выражение:

$$\tau^{-1} = AH^kT + \frac{B_1}{1+B_2H^2} + CT^n + \tau_0^{-1}\exp(-U/kT) \quad (15)$$

Обилие параметров, значения которых не могут быть оценены из экспериментальных данных, в выражении (15) свидетельствует о его значительной перепараметризации, то есть невозможности приближения одной температурной или полевой зависимости времени релаксации МММ единственным набором параметров. Поскольку в число этих переменных входит такая важная для МММ величина, как барьер Орбаховской релаксации U , данные о спиновой динамике системы всегда должны анализироваться с большой осторожностью. В частности, анализ данных при очень низких температурах (при 4 К и ниже), как правило, позволяет минимизировать эффективности двухквантовых Орбаховских и Рамановских процессов, что позволяет разделить вклады от КТН и прямого механизма релаксации ввиду их различной зависимости от температуры и магнитного поля, а приложение магнитного поля позволяет устранить вклады от КТН при любых температурах. Затем полученные значения параметров A , B_1 , B_2 и k могут быть использованы для оптимизации остальных параметров при одновременном анализе всех экспериментальных данных, включающих зависимости времен магнитной релаксации как от температуры, так и от внешнего магнитного поля. Поскольку во многих случаях даже такой подход не может полностью гарантировать единственность решения оптимизационной задачи, любая экспериментальная информация об изучаемом МММ, в частности – о его электронной структуре, может помочь минимизировать количество неизвестных в выражении (15). Физические методы, чаще всего используемые с этой целью, рассмотрены в следующем подразделе.

1.3. Физические методы для изучения мономолекулярных магнитов

Хотя, в принципе, практически любые физические методы исследования вещества могут быть использованы для изучения МММ, в данном разделе упомянуты только те из них, которые чаще всего применяются для изучения особенностей спиновой динамики МММ, то есть электронной структуры этих соединений, а также их статических и динамических магнитных свойств. При этом лишь небольшая часть из рассмотренных методов подходит для непосредственного обнаружения медленной релаксации намагниченности (как правило, это магнитометрия и, в меньшей степени, спектроскопия магнитного кругового дихроизма), а остальные методы используются для изучения особенностей электронной структуры основного и возбужденных состояний, приводящих к проявлению свойств МММ. Часть методов, предоставляющих уникальную информацию о строении МММ, но имеющих ограниченную применимость (например, дифракция поляризованных нейтронов [59] или Мессбауэровская спектроскопия [60]), а также подходов, требующих использования исключительно дорогостоящего или труднодоступного оборудования (таких как мюонная спиновая спектроскопия [61; 62; 63], спектроскопия магнитного кругового дихроизма в рентгеновской области [64; 65; 66] и спектроскопия неэластического рассеяния нейтронов [67; 68; 69]) в настоящем обзоре также не рассмотрена. В то время как содержание данного раздела может быть очевидно для специалистов, работающих в области молекулярного магнетизма, его понимание необходимо для обсуждения данных, приведенных в последующих главах. Более детальный анализ спектроскопических методов, применимых для изучения МММ, может быть найден в нескольких превосходных обзорах [70; 71].

1.3.1. Магнитометрия.

Наиболее стандартный вариант магнитометрии связан с прямым индуктивным измерением намагниченности изучаемого образца. В простейшем случае образец перемещают между двумя индуктивными катушками, различающимися направлением намотки (так называемый градиометр первого порядка), в

приложенном магнитном поле. В соответствии с законом Фарадея изменение магнитного потока через контур вызывает индуцированный ток в этом контуре, причем электродвижущая сила (ЭДС) будет пропорциональна скорости изменения магнитного потока. Использование градиометров (на практике обычно используют градиометры более высоких порядков с большим числом катушек) необходимо для исключения влияния внешнего магнитного поля, то есть измеряемое напряжение будет определяться исключительно намагниченностью самого образца.

Для прямого детектирования индуцированного тока может быть использован фазочувствительный детектор на основе синхронного усилителя. В этом случае говорят о магнитометре с вибрирующим образцом (МВО, vibrating sample magnetometer, VSM, также иногда называемый магнитометром Фонера [72]). Значительное увеличение чувствительности становится возможным при реализации индуктивной связи между градиометрами и детекторами на основе сверхпроводящих квантовых интерферометров (СКВИД, от англ. SQUID, Superconducting Quantum Interference Device). В реальной практике используют как СКВИД-, так и МВО-магнитометры, поскольку несмотря на значительно более высокую чувствительность первых, вторые позволяют проводить измерения в более широком диапазоне внешних условий (в частности, более высоких магнитных полях).

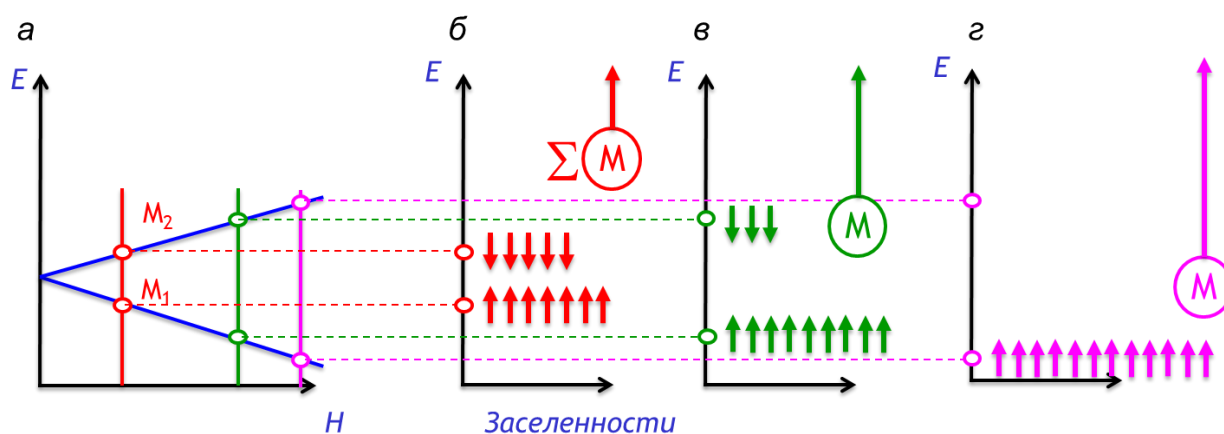


Рис. 12. Схема, иллюстрирующая возникновение полевой зависимости намагниченности при фиксированной температуре образца.

Независимо от типа используемого магнитометра, как правило, производится измерение намагниченности при разных значениях приложенного магнитного поля и температуры образца. Рассмотрим кратко причины возникновения полевой зависимости намагниченности образца при фиксированной температуре для простой двухуровневой системы с $S = 1/2$. Приложение внешнего магнитного поля приводит к расщеплению спиновых уровней вследствие эффекта Зеемана. При небольших значениях магнитного поля (вертикальная красная линия на Рис. 12а) разница энергий между указанными уровнями невелика, что приводит к незначительной разнице в заселенностях этих уровней и, как следствие, к небольшому значению общей намагниченности образца (Рис. 12б). Увеличение напряженности внешнего магнитного поля (вертикальная зеленая линия на Рис. 12а) приведет к возрастанию разницы заселенностей указанных уровней и общей намагниченности (Рис. 12в). Наконец, при достижении определенного значения поля разница энергий Зеемановских уровней превысит величину kT , что делает невозможным заселение верхней компоненты дублета при фиксированной температуре (Рис. 12г). Дальнейшее усиление внешнего магнитного поля не приведет, таким образом, к увеличению общей намагниченности образца (Рис. 13а). Подобное поведение называют магнитным насыщением.

Во многих случаях используемые в эксперименте магнитные поля недостаточно велики, чтобы вызвать магнитное насыщение. При таких небольших магнитных полях намагниченность зависит от поля линейно и угол наклона касательной к указанной зависимости называют магнитной восприимчивостью χ (Рис. 13а). Поскольку заселенности соответствующих спиновых уровней зависят от температуры образца, магнитная восприимчивость χ также будет температурно-зависимой, причем в самом общем случае эта зависимость будет иметь обратно-пропорциональный характер (Рис. 13б).

Ввиду указанной закономерности (закона Кюри) данные магнитометрии часто представляют в виде температурной зависимости обратной магнитной восприимчивости $1/\chi$ (Рис. 13в), а также значений χT (Рис. 13г) и эффективного

магнитного момента μ_{eff} (Рис. 13д). Последние две величины особенно удобны, поскольку в соответствии с законом Кюри их значения не зависят от температуры:

$$\chi T = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{3k} S(S + 1) \quad (16)$$

$$\mu_{\text{eff}} = 2.828 \sqrt{\chi T} \quad (17),$$

где N_A – число Авогадро, g – изотропное значение g -фактора. Здесь и далее под намагниченностью и магнитной восприимчивостью подразумеваются соответствующие молярные величины. В тех случаях, когда закон Кюри выполняется (см. ниже), температурно-независимые значения величины χT или эффективного магнитного момента μ_{eff} могут быть использованы для оценки числа неспаренных электронов в молекуле парамагнетика (при условии, что орбитальный момент не вносит заметный вклад в магнитные свойства вещества) по выражениям (16) и (17).

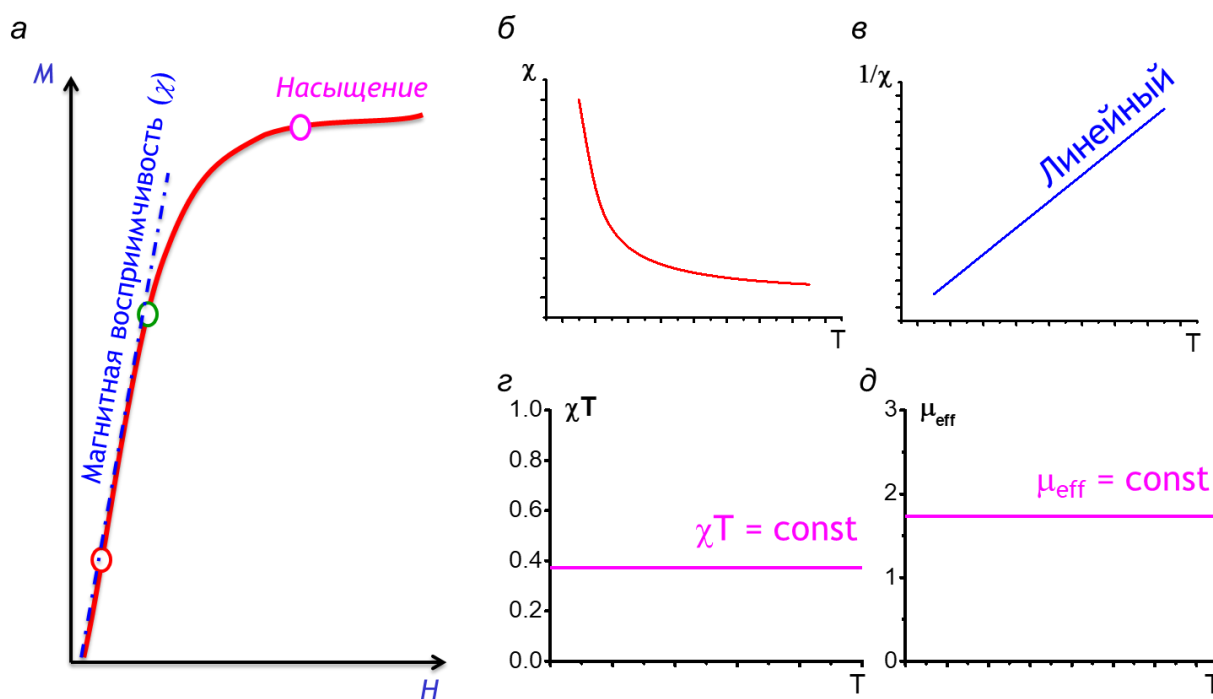


Рис. 13. Основные виды представления данных, получаемых в dc-магнитометрии: полевая зависимость намагниченности образца при фиксированной температуре (а), а также температурные зависимости магнитной восприимчивости (б), обратной магнитной восприимчивости (в), величины χT (г) и эффективного магнитного момента μ_{eff} (д).

Закон Кюри выполняется для хорошо изолированных парамагнитных молекул в отсутствие сильного спин-орбитального взаимодействия [73]. Таким образом, отклонения величины χ_T от постоянного значения при изменении температуры может свидетельствовать о ряде магнитных аномалий, в том числе о присутствии сильных магнитных взаимодействий (ферромагнитных, антиферромагнитных и т.д.), о протекании спинового перехода или о большой магнитной анизотропии. Анализ данных dc-магнитометрии является одним из основных методов приблизительной оценки магнитной анизотропии МММ. На качественном уровне вывод о перспективности соединения в качестве МММ можно сделать из анализа полевой зависимости намагниченности. Часто для сильно анизотропных ионов не удается достичь насыщения намагниченности даже в очень сильных магнитных полях (впрочем, как показано в Главе 6, этот критерий может не выполняться в случае очень больших энергий расщепления в нулевом поле). Другой признак большой магнитной анизотропии – заметное уменьшение величины χ_T при понижении температуры. Стоит отметить, что такое же поведение может наблюдаться и в случае спинового перехода в низкоспиновое состояние или в присутствия антиферромагнитных взаимодействий. Наконец, заметное превышение χ_T значений, предсказанных выражением (16), также может указывать на существенный орбитальный вклад и, как следствие, на большое значение D . Тем не менее, все указанные признаки носят исключительно качественный характер и не могут однозначно свидетельствовать о том, что соединение проявляет свойства МММ или даже обладает заметной анизотропией.

Чуть более высокую достоверность может обеспечить подход, основанный на количественной интерпретации данных dc-магнитометрии. При этом данные о полевых зависимостях намагниченности и температурных зависимостях магнитной восприимчивости одновременно моделируют с использованием подходящего спин-гамильтониана (например, описываемого выражением (6)). К сожалению, даже такой количественный подход часто не только не позволяет однозначно определить значение энергии расщепления в нулевом поле, но даже ее знак (напомним, что МММ

поведение характерно, в первую очередь, для соединений с большой отрицательной величиной D). Частично это связано с тем, что в большинстве случаев в качестве образцов для dc-магнитометрии используют мелкокристаллические порошки. При этом значения магнитной восприимчивости и намагниченности, которые в случае МММ очень сильно зависят от ориентации магнитного поля в системе координат, связанной с парамагнитным ионом, усредняются по всем возможным ориентациям кристаллитов, что приводит к потере большей части информации о магнитных свойствах вещества. Хотя исследование монокристалла методом dc-магнитометрии предоставляет значительно больше информации о магнитной анизотропии вещества, такие эксперименты относительно редки [74], что обусловлено не только сложностью получения монокристалла подходящего размера, но также и тем, что во многих случаях оси магнитной анизотропии индивидуальных молекул в элементарной ячейке не параллельны, как это часто наблюдается для моноклинной и ромбической сингонии. Для триклинных кристаллов подобной проблем не возникает, но даже тогда проведение соответствующих экспериментов достаточно затруднительно, поскольку положение осей магнитной анизотропии сложно оценить заранее, а большинство магнитометров не позволяют вращать кристалл вокруг произвольной оси внутри криостата. Хотя dc-магнитометрия все же является совершенно необходимым методом при изучении МММ, простых статических измерений намагниченности или магнитной восприимчивости определенно недостаточно для обоснованного заключения о перспективности парамагнитного соединения в качестве МММ.

Поскольку основное свойство МММ, т.е. медленная магнитная релаксация, фактически описывает эволюцию молекулярной намагниченности во времени, магнитометрию можно использовать для прямого измерения времени спин-решеточной релаксации при условии, что она протекает достаточно медленно (десятки секунд и более, что наблюдается для эффективных МММ при гелиевых температурах). Самый простой вариант такого эксперимента схематически изображен на Рис. 14. Сначала образец постепенно охлаждают в сильном магнитном поле H_1 , предпочтительно достаточно сильном для того, чтобы полностью насытить

намагниченность при низких температурах, затем после выключения внешнего магнитного поля измеряют величину намагниченности образца как функцию от времени. Приближение полученной зависимости соответствующей функцией (в простейшем случае экспоненциальной) позволяет определить время магнитной релаксации при выбранной температуре.

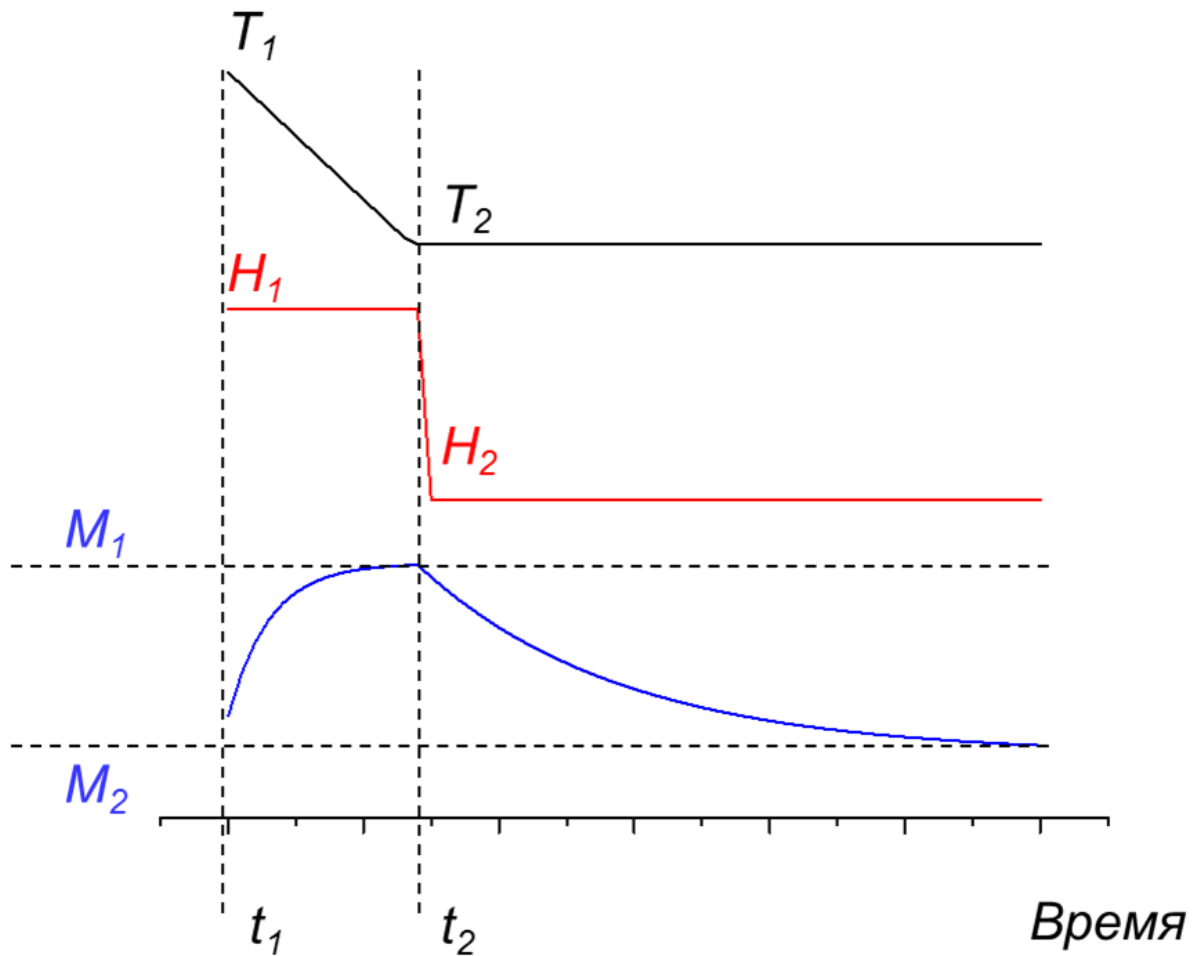


Рис. 14. Зависимость температуры (черная линия), магнитного поля (красная линия) и намагниченности образца (синяя линия) от времени в ходе типичного время-разрешенного магнитометрического эксперимента.

В другом подходе к исследованию спиновой динамики образец сначала охлаждают в отсутствие приложенного магнитного поля (Рис. 15), а затем прикладывают (Рис. 15, t_1) небольшое постоянное магнитное поле и измеряют намагниченность образца как функцию температуры при нагревании (Рис. б).

Поскольку сразу после охлаждения в нулевом поле намагниченность образца равна нулю, повышение температуры в присутствии магнитного поля приведет к постепенному намагничиванию образца до тех пор, пока намагниченность не достигнет равновесного значения при данной температуре (Рис. 15, t_2), после чего дальнейшее увеличение температуры приведет уже к уменьшению намагниченности. Повторное охлаждение образца (Рис. 15, t_3) в приложенном магнитном поле приведет к увеличению намагниченности вплоть до ее полного насыщения (Рис. 15, t_4). Наконец, на последней стадии, которая выполняется не всегда, измеряют температурную зависимость намагниченности в нулевом поле (Рис. 15, t_5). Такой подход, включающий охлаждение в нулевом магнитном поле (zero field cooled, ZFC) с последующим охлаждением в приложенном поле (field cooled, FC), чаще всего называют ZFC/FC экспериментом. Важным параметром является значение температуры, при котором наблюдается максимум намагниченности при нагревании образца в приложенном поле (Рис. 15, t_3), часто называемый температурой блокировки (T_B). Стоит отметить, что при сравнении величин T_B различных МММ нужно учитывать, что ее величина очевидным образом зависит от скорости изменения температуры в ходе ZFC/FC эксперимента, а это делает температуру блокировки, определенную таким образом, зависимой от характеристик используемого магнитометра.

Наконец, наиболее однозначный подход для обнаружения свойств МММ основан на измерении зависимости намагниченности образца от напряженности приложенного поля. При температурах ниже, чем температура блокировки, в данной зависимости может возникать гистерезис (Рис. 9), свидетельствующий о наличии остаточной намагниченности ($M \neq 0$ при $H = 0$). Как и в случае ZFC/FC эксперимента, значение T_B зависит также от условий проведения измерений (например, скорости изменения магнитного поля), что осложняет сравнение данных, полученных в ходе различных экспериментов. Тем не менее, все современные магнитометры позволяют задавать скорость развертки магнитного поля (в отличие от скорости изменения температуры, которую контролировать значительно сложнее), поэтому сравнение данных для различных соединений становится вполне выполнимым, а обнаружение

магнитного гистерезиса является одним из самых убедительных свидетельств МММ-природы полученного соединения.

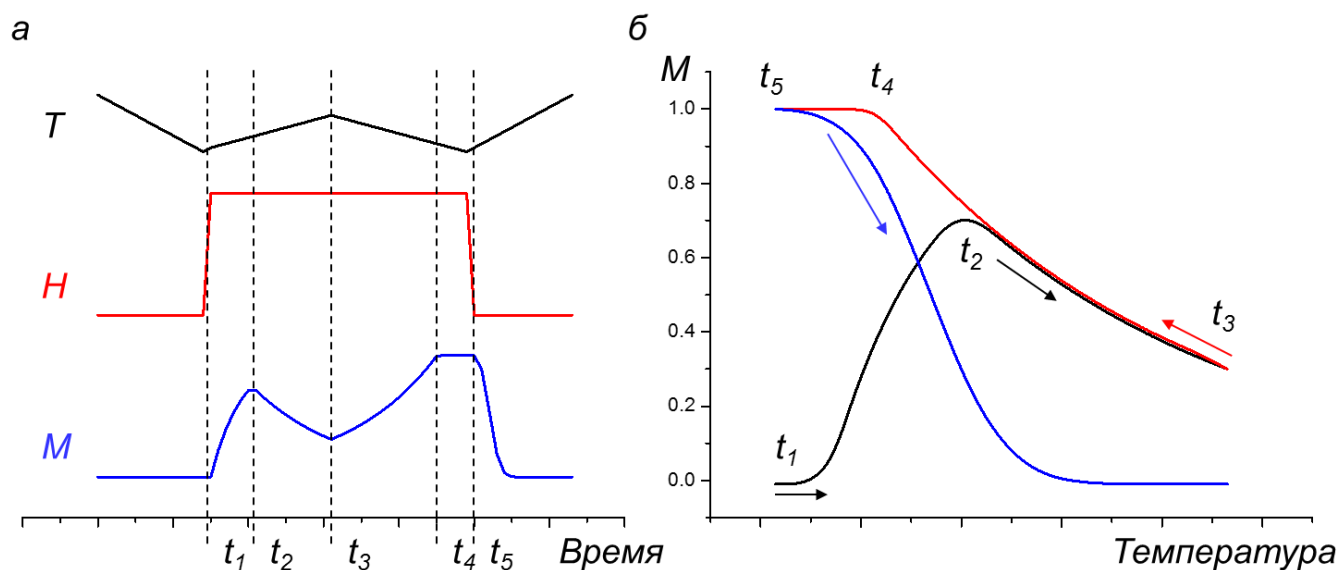


Рис. 15. Зависимость температуры, напряженности магнитного поля и намагниченности образца от времени (а) и температурная зависимость намагниченности (б) в ходе ZFC/FC эксперимента.

Несмотря на высокую информативность время-разрешенных методов *dc*-магнитометрии, их применение возможно только в тех случаях, когда временная шкала магнитной релаксации сравнима с характеристическим временем метода, составляющим, как правило, десятки и сотни секунд по причине относительно невысокой чувствительности метода. Такие длительные времена релаксации наблюдаются только при очень низких температурах, поэтому детальное изучение более быстрой спиновой динамики МММ в рамках описанных подходов становится невозможным. Альтернативой *dc*-магнитометрии является так называемая магнитометрия на переменном токе или *ac*-магнитометрия.

Данный метод является, без всякого сомнения, основным для изучения свойств МММ. Именно наблюдение необычной антифазной (несинфазной, мнимой, см. ниже) компоненты магнитной восприимчивости в нулевом приложенном магнитном поле для Mn_{12} фактически привело к возникновению всей области мономолекулярного магнетизма [75]. В отличие от *dc*-методов, описанных выше, образец помещают в

небольшое (как правило, не более 10 Эрстед) *переменное* магнитное поле (при необходимости в присутствии внешнего постоянного поля), вызывающее зависимость магнитного момента образца от времени, детектируемую при помощи приемных катушек (аналогичных градиометрам, используемым в dc-магнитометрии). Главным преимуществом ac-магнитометрии по сравнению с dc-методами является легкость изучения спиновой динамики за счет изменения частоты переменного магнитного поля. Так, использование очень низких частот приведет к тому, что намагниченность образца будет зависеть от приложенного поля точно также, как и в dc-эксперименте. В этом случае значение магнитной восприимчивости пропорционально углу наклона кривой зависимости намагниченности образца от напряженности внешнего магнитного поля ($\chi_{ac} = dM/dH$).

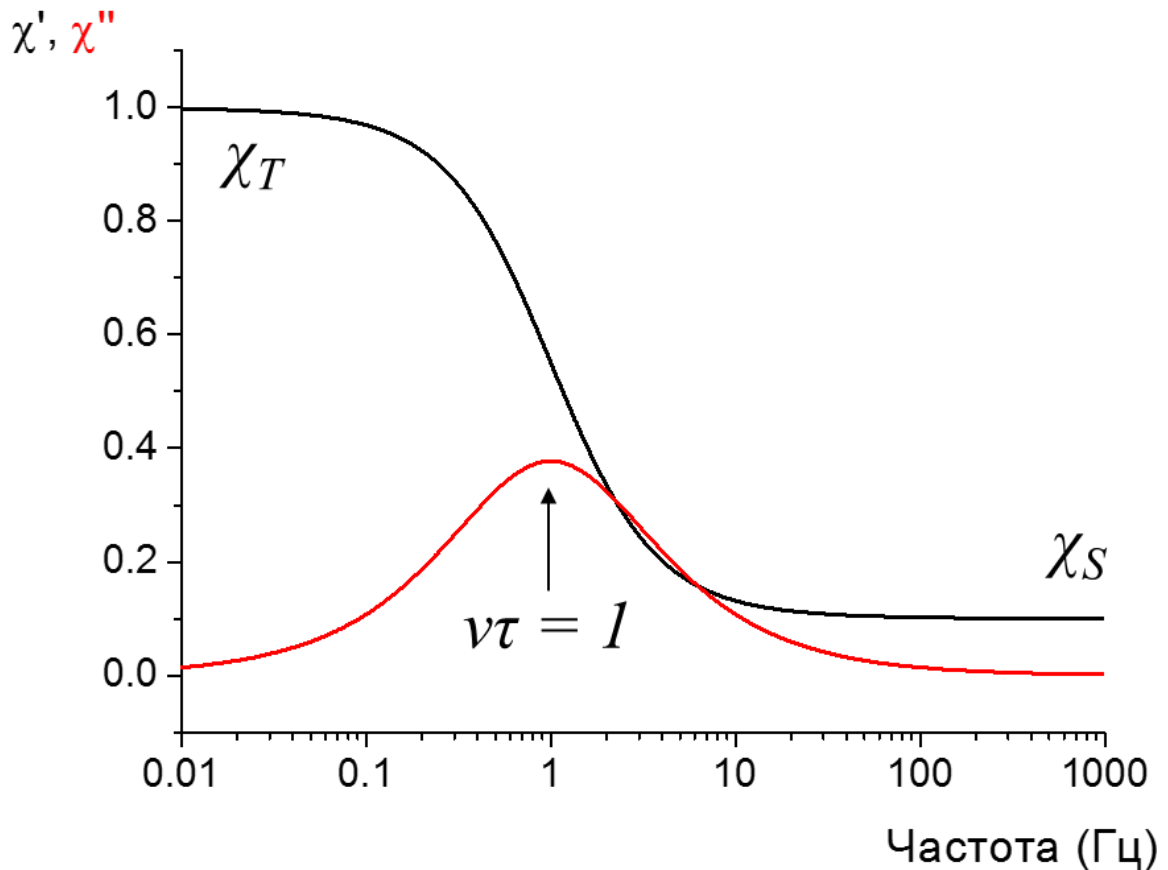


Рис. 16. Зависимость синфазной χ' (черная линия) и несинфазной χ'' (красная линия) компонент магнитной восприимчивости от частоты внешнего магнитного поля, рассчитанная по уравнениям (22) и (23) с использованием значений $\chi_T = 1$, $\chi_S = 1$, $\tau = 1$ и $\alpha = 0.2$. Стрелкой показан максимум в частотной зависимости несинфазной намагниченности.

Однако если образец обладает значительными временами магнитной релаксации, увеличение частоты переменного магнитного поля может привести к тому, что намагниченность образца не изменяется синфазно с напряженностью внешнего поля. Иными словами, спиновая динамика образца может отставать от изменений внешнего поля. Математически такое отставание представляют в виде величины магнитной восприимчивости χ и фазового сдвига φ , который представляет собой разницу в фазах осцилляций внешнего поля и намагниченности образца. Поскольку намагниченность в данном случае, очевидно, может быть представлена в виде комплексной величины, чаще всего говорят о синфазной (вещественной, in-phase) χ' и несинфазной (мнимой, out-of-phase) χ'' компонентах магнитной восприимчивости:

$$\chi' = \chi \cos(\varphi) \quad (18)$$

$$\chi'' = \chi \sin(\varphi) \quad (19)$$

Чаще всего данные ас-магнитометрии приводят в виде зависимостей χ' и χ'' от частоты переменного магнитного поля для набора температур либо, в качестве альтернативы, в виде температурных зависимостей χ' и χ'' для ряда частот переменного поля. Здесь и далее выбран первый вариант представления данных (Рис. 16). Если время магнитной релаксации составляет τ , то при использовании очень низких частот магнитного поля ν будет выполняться условие $\nu\tau \ll 1$, а вся намагниченность будет изменяться синфазно с осциллирующим магнитным полем ($\chi'' = 0$) и измеренное значение χ' будет называться изотермическим значением магнитной восприимчивости χ_T . Напротив, при очень больших частотах ν спиновая система не успевает обмениваться энергией с окружением, и измеряемую величину χ' называют адиабатическим значением магнитной восприимчивости χ_S . Для значений промежуточных частот можно показать [76], что:

$$\chi'(v) = \frac{(\chi_T - \chi_S)}{1 + (v\tau)^2} \quad (20)$$

$$\chi''(v) = \frac{v\tau(\chi_T - \chi_S)}{1 + (v\tau)^2} \quad (21)$$

Наличие максимума в зависимости несинфазной намагниченности от частоты является свидетельством медленной магнитной релаксации образца в данных

условиях, а положение максимума связано со временем магнитной релаксации как $\tau = 1/\nu$. Таким образом, регистрация зависимостей, подобных приведенной на Рис. 16, при нескольких температурах позволяет определить температурную зависимость времени магнитной релаксации, анализ которой в рамках подходов, описанных выше в подразделе **1.2.3**, предоставляет детальную информацию о спиновой динамике системы.

В тех случаях, когда наблюдается не единственный релаксационный процесс, а существует некоторое распределение времен релаксации τ , пользуются модифицированными вариантами выражений (22) и (23):

$$\chi'(v) = \chi_S + (\chi_T - \chi_S) \frac{1 + (v\tau)^{1-\alpha} \sin(\pi\alpha/2)}{1 + 2(v\tau)^{1-\alpha} \sin(\pi\alpha/2) + (v\tau)^{2-2\alpha}} \quad (22)$$

$$\chi''(v) = (\chi_T - \chi_S) \frac{(v\tau)^{1-\alpha} \cos(\pi\alpha/2)}{1 + 2(v\tau)^{1-\alpha} \sin(\pi\alpha/2) + (v\tau)^{2-2\alpha}} \quad (23)$$

где α — параметр, указывающий на количество механизмов релаксации: $\alpha = 0$ свидетельствует о единственном Орбаховском процессе, $\alpha > 0$ предполагает наличие других процессов.

При наличии нескольких релаксационных процессов чаще всего дополнительно используют альтернативный вариант представления данных ас-магнитометрии - диаграммы Аргана (Argand diagram [77]), также называемые графиками Коула-Коула (Cole-Cole plot [78]) и показывающие зависимость несинфазной компоненты магнитной восприимчивости χ'' от синфазной χ' (Рис. 17). В случае значительного распределения времен релаксации (большого значения α) полукруг, который представляет собой диаграмма Аргана для одного релаксационного процесса, превращается в дугу (Рис. 17).

Для более сложной спиновой динамики в диаграммах Аргана могут наблюдаться другие изменения, такие как сдвиги положения максимума, появление нескольких максимумов и т.д. В большинстве случаев анализ таких диаграмм ведут при помощи численного приближения экспериментальных данных выражениями (22) и (23), позволяющего определить зависимость величин времен магнитной релаксации от внешних условий (в первую очередь температуры и дополнительного постоянного

внешнего магнитного поля), для последующего определения относительных вкладов различных механизмов в спиновую динамику системы в соответствии с подходом, описанным выше в подразделе **1.2.3**. Тем не менее, как было указано ранее, обилие возможных релаксационных механизмов делает такой анализ достаточно сложным в связи с возможной перепараметризацией, поэтому любые данные, способные уменьшить количество неизвестных в выражении (16) или его аналогах, совершенно неоценимы для определения причин магнитной анизотропии МММ. Иногда такие данные могут быть получены при помощи спектроскопических методов, рассмотренных далее.

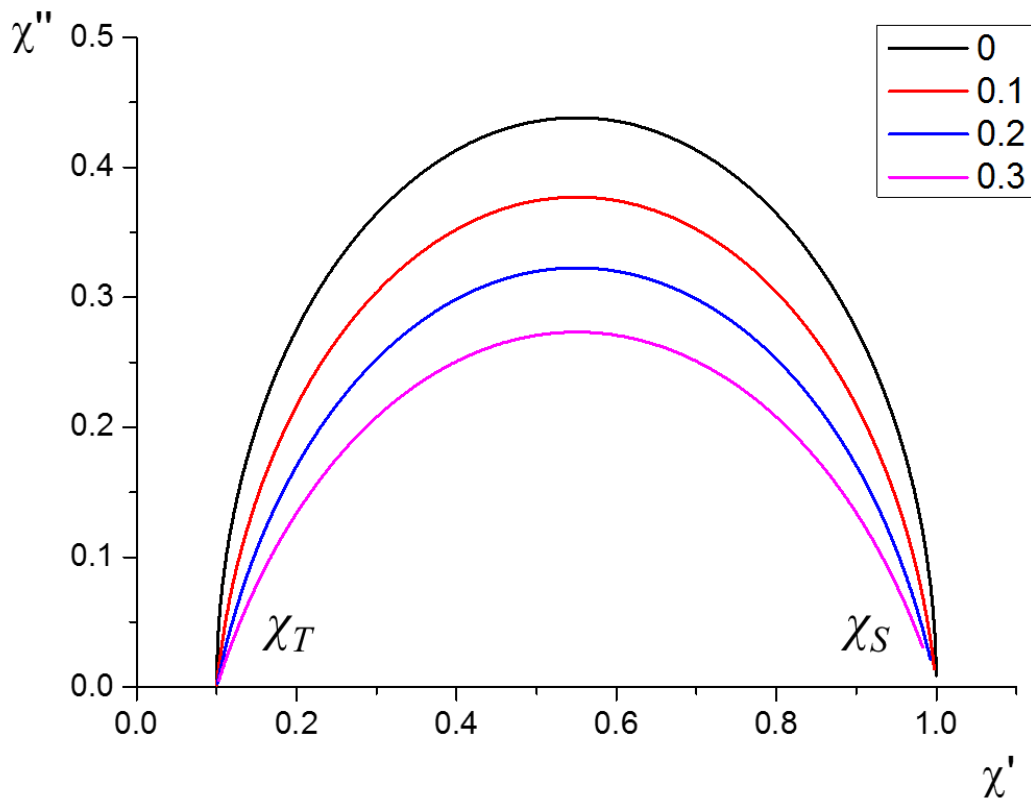


Рис. 17. Диаграммы Аргана, рассчитанные по уравнениям (22) и (23) с использованием значений $\chi_T = 1$, $\chi_S = 1$, $\tau = 1$ и значений α от 0 до 0.3.

1.3.2. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР)

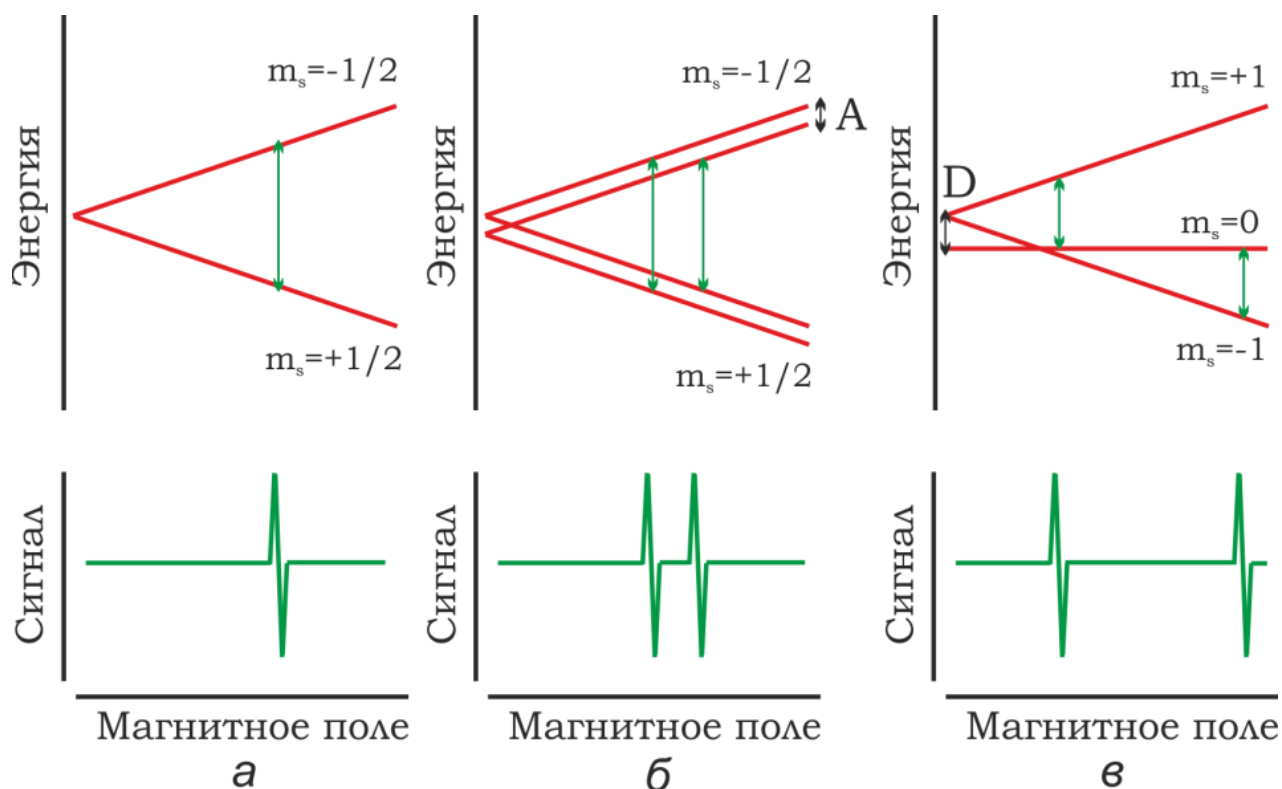


Рис. 18. Расщепление энергетических уровней вследствие эффекта Зеемана в случае системы с одним неспаренным электроном (**а**), неспаренного электрона, взаимодействующего с ядром со спином $I = 1/2$ (**б**), системы с двумя неспаренными электронами (**в**) и соответствующие этим случаям спектры ЭПР.

Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) основана на детектировании поглощения энергии при переходах между уровнями, образующимися вследствие эффекта Зеемана (Рис. 18а). При взаимодействии с электромагнитным излучением с частотой ν может происходить резонансное поглощение энергии в соответствии с выражением:

$$\hbar\nu = g\mu_B B_0 \quad (24)$$

где g - g -фактор, зависящий от электронной структуры соединения и наличия магнитной анизотропии. Для свободного электрона значение g -фактора составляет $g_e = 2.0023$, однако вследствие спин-орбитального взаимодействия для комплексов переходных металлов могут наблюдаться другие значения. В большинстве случаев спектры регистрируют при облучении образца радиочастотным полем в микроволновом диапазоне (типичные частотные диапазоны обозначают буквами

латинского алфавита: X-диапазон 9 ГГц, Q-диапазон 33 ГГц, W-диапазон 95 ГГц) в изменяющемся внешнем магнитном поле (так называемая CW-ЭПР спектроскопия).

В несимметричном окружении значение g -фактора зависит от ориентации молекулы относительно магнитного поля. Такой анизотропный g -фактор чаще всего описывается тензором 2-го ранга (g -тензор), и он характеризуется тремя основными значениями g_{xx} , g_{yy} и g_{zz} , соответствующими g -фактору системы при приложении магнитного поля вдоль осей x , y и z соответственно. В частном случае аксиальной симметрии окружения $g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp}$, что требует только двух значений g_{\perp} и $g_{\parallel} = g_{zz}$ для полного описания g -тензора.

В присутствии магнитно-активных ядер, обладающих ненулевым значением ядерного спина I , может наблюдаться дополнительное расщепление энергетических уровней (Рис. 18б). В частности, взаимодействие с ядром марганца ^{55}Mn ($I = 5/2$) приведет к расщеплению сигнала в спектре ЭПР на шесть компонент практически одинаковой интенсивности, а для соединений кобальта может наблюдаться восемь линий ($I(^{59}\text{Co}) = 7/2$). Как правило, результат такого взаимодействия называют сверхтонким (или суперсверхтонким для взаимодействий с ядрами, на которых спиновая плотность невелика) расщеплением, количественное описание которого возможно с использованием константы сверхтонкого взаимодействия A в изотропном случае либо тензора 2-го ранга \mathbf{A} в случае анизотропного окружения. Стоит отметить, что такое сверхтонкое взаимодействие оказывает влияние не только на количество линий в спектрах ЭПР, но и на основные характеристики спектров ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Тем не менее, использование спектроскопии ЯМР для изучения МММ до недавнего времени было в основном ограничено низкотемпературными исследованиями твердых поликристаллических образцов [79; 80; 81]. Адаптация спектроскопии ЯМР в растворе для изучения МММ является одной из задач настоящего исследования и детально рассмотрена в **Главе 2**.

На положение энергетических уровней в случае соединений с несколькими неспаренными электронами ($S > 1/2$) также оказывает влияние рассмотренное выше расщепление в нулевом поле, в простейшем аксиальном случае описывающееся параметром D или тензором 2-го ранга \mathbf{D} (Рис. 18в).

Таким образом, спин-гамильтониан системы \hat{H} с несколькими неспаренными электронами и магнитными ядрами можно записать как:

$$\hat{H} = \mu_B \mathbf{B}^T \mathbf{g} \hat{\mathbf{S}} + h \hat{\mathbf{S}}^T \mathbf{D} \hat{\mathbf{S}} + h \hat{\mathbf{S}}^T \mathbf{A} \hat{\mathbf{I}} = \mu_B (B_x \ B_y \ B_z) \begin{pmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{S}_x \\ \hat{S}_y \\ \hat{S}_z \end{pmatrix} +$$

$$h \begin{pmatrix} \hat{S}_x & \hat{S}_y & \hat{S}_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} D_{xx} & D_{xy} & D_{xz} \\ D_{yx} & D_{yy} & D_{yz} \\ D_{zx} & D_{zy} & D_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{S}_x \\ \hat{S}_y \\ \hat{S}_z \end{pmatrix} + h \begin{pmatrix} \hat{S}_x & \hat{S}_y & \hat{S}_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{xx} & A_{xy} & A_{xz} \\ A_{yx} & A_{yy} & A_{yz} \\ A_{zx} & A_{zy} & A_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{I}_x \\ \hat{I}_y \\ \hat{I}_z \end{pmatrix} \quad (25)$$

где \mathbf{B} — индукция внешнего магнитного поля, \mathbf{g} — g-тензор, \mathbf{D} — тензор расщепления в нулевом поле, \mathbf{A} — тензор сверхтонкого расщепления, $\hat{\mathbf{S}}$ — оператор спина, матричное представление которого зависит от количества неспаренных электронов и, как следствие, природы иона переходного металла. В частности, в случае иона кобальта(II) в высокоспиновом состоянии:

$$\hat{S}_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 \\ \sqrt{3} & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & \sqrt{3} \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 \end{pmatrix}, \hat{S}_y = \frac{1}{2i} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 \\ -\sqrt{3} & 0 & 2 & 0 \\ 0 & -2 & 0 & \sqrt{3} \\ 0 & 0 & -\sqrt{3} & 0 \end{pmatrix}, \hat{S}_z = \begin{pmatrix} 3/2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -3/2 \end{pmatrix} \quad (26)$$

Таким образом, спектроскопия ЭПР может предоставить практически всю необходимую информацию о спиновой структуре парамагнитного соединения. Однако для многих МММ ее применение становится невозможным из-за того, что для них не удается наблюдать сигнал ЭПР (в англоязычной литературе их часто называют EPR-silent samples). Этот эффект связан с тем, что само проявление свойств МММ обусловлено большой магнитной анизотропией и большим значением M_S для основного состояния. В случае, например, МММ на основе высокоспинового иона кобальта(II) со спином $S = 3/2$ и энергией расщепления в нулевом поле $D = -100 \text{ см}^{-1}$ переходы между состояниями основного крэмперсова дублета с $M_S = 3/2$ и $-3/2$ запрещены правилами отбора ($\Delta M_S = 1$), а переходы между различными крэмперсовыми дублетами (например, с $M_S = 3/2$ и $M_S = 1/2$) невозможны (Рис. 1), поскольку они требуют использования микроволновых частот в терагерцовом диапазоне и магнитных полей в десятки или сотни тесла. Для МММ с меньшими значениями D регистрация спектров ЭПР возможна при использовании высокочастотного ЭПР. Например, для комплекса \mathbf{Mn}_{12} с $D = -0.46 \text{ см}^{-1}$

использование микроволновой частоты в 525 ГГц позволяет пронаблюдать переходы между пятью нижними крамерсовыми дублетами [82]. Кроме того, при значительной ромбичности магнитной восприимчивости становится возможна регистрация спектров ЭПР в классических частотных диапазонах [83; 84; 85] за счет того, что ввиду смешивания состояний M_S не является хорошим квантовым числом. Однако наиболее перспективные МММ, для которых энергии расщепления в нулевом поле очень велики, а ромбичность близка к нулю, оказываются непригодными для исследований при помощи спектроскопии ЭПР.

Дальнейшее увеличение частоты микроволнового излучения и использование сверхвысоких магнитных полей, связанное с постоянным развитием метода, постепенно увеличивает диапазон расщеплений в нулевом поле, доступных для прямого измерения при помощи спектроскопии ЭПР. Тем не менее, эти подходы, как правило, требуют использования синхротронного излучения [86] и достаточно сложных установок [87; 88], что делает их недоступными для большинства исследователей.

1.3.3. Спектроскопия в дальнем инфракрасном диапазоне

Дальний инфракрасный диапазон граничит с областью сверхвысокочастотного микроволнового излучения и покрывает области радиочастотного спектра от 10 до 700 см^{-1} . Поскольку этот диапазон соответствует величинам энергии расщепления в нулевом поле, наблюдаемым для МММ, спектроскопия в дальнем инфракрасном диапазоне может предоставлять очень ценную информацию о расщеплении спиновых уровней основного состояния [89; 90]. Основной проблемой, связанной с использованием этого метода, является то, что кроме магнитно-дипольных переходов, характерных для МММ, в том же диапазоне частот наблюдаются спектральные линии, относящиеся к низкоэнергетическим колебательным переходам. Для того, чтобы можно было отличить колебательные и магнитно-дипольные линии, регистрацию спектров проводят при нескольких значениях внешнего магнитного поля. Так как только переходы, обусловленные расщеплением

в нулевом поле, зависят от напряженности магнитного поля, нормировка измеренных данных на спектр, полученный при максимальном значении магнитного поля, позволяет выделить магнитно-дипольные переходы. Таким образом, несмотря на необходимость использования относительно малораспространенного оборудования, спектроскопия в дальнем инфракрасном диапазоне позволяет напрямую изучать структуру основного состояния МММ, особенно в сочетании с другими спектроскопическими методами [91; 92].

1.3.4. Оптическая спектроскопия

Термином «оптическая спектроскопия», как правило, описывают спектроскопические методы, использующие диапазон электромагнитного спектра от 5000 до 50000 см^{-1} , т.е. ближнюю инфракрасную, видимую и ультрафиолетовую области. Поскольку поглощение оптических фотонов приводит к заселению возбужденных состояний (в том числе вследствие d-d и f-f переходов), регистрация спектров при достаточно низких температурах может предоставить важную информацию о структуре электронных уровней МММ. Среди методов оптической спектроскопии для изучения свойств МММ наиболее часто применяются люминесцентная спектроскопия, электронная спектроскопия поглощения и спектроскопия магнитного кругового дихроизма.

Люминесцентная спектроскопия, в первую очередь применяющаяся для изучения МММ на основе лантаноидов и актиноидов [94; 95], характеризует структуру основного электронного состояния. Для регистрации спектров образец облучают светом с определенной длиной волны, что приводит к заселению возбужденного состояния, после чего система может вернуться в основное состояние путем испускания фотона, детектируемого перпендикулярно направлению возбуждающего пучка. Поскольку в соответствии с эмпирическим правилом Каши [96] люминесценция происходит с низшего возбужденного уровня (Рис. 19а), анализ спектра люминесценции (Рис. 19б) позволяет сделать вывод о расщеплении

энергетических уровней основного состояния, которое, в первую очередь, и определяет магнитные свойства МММ.

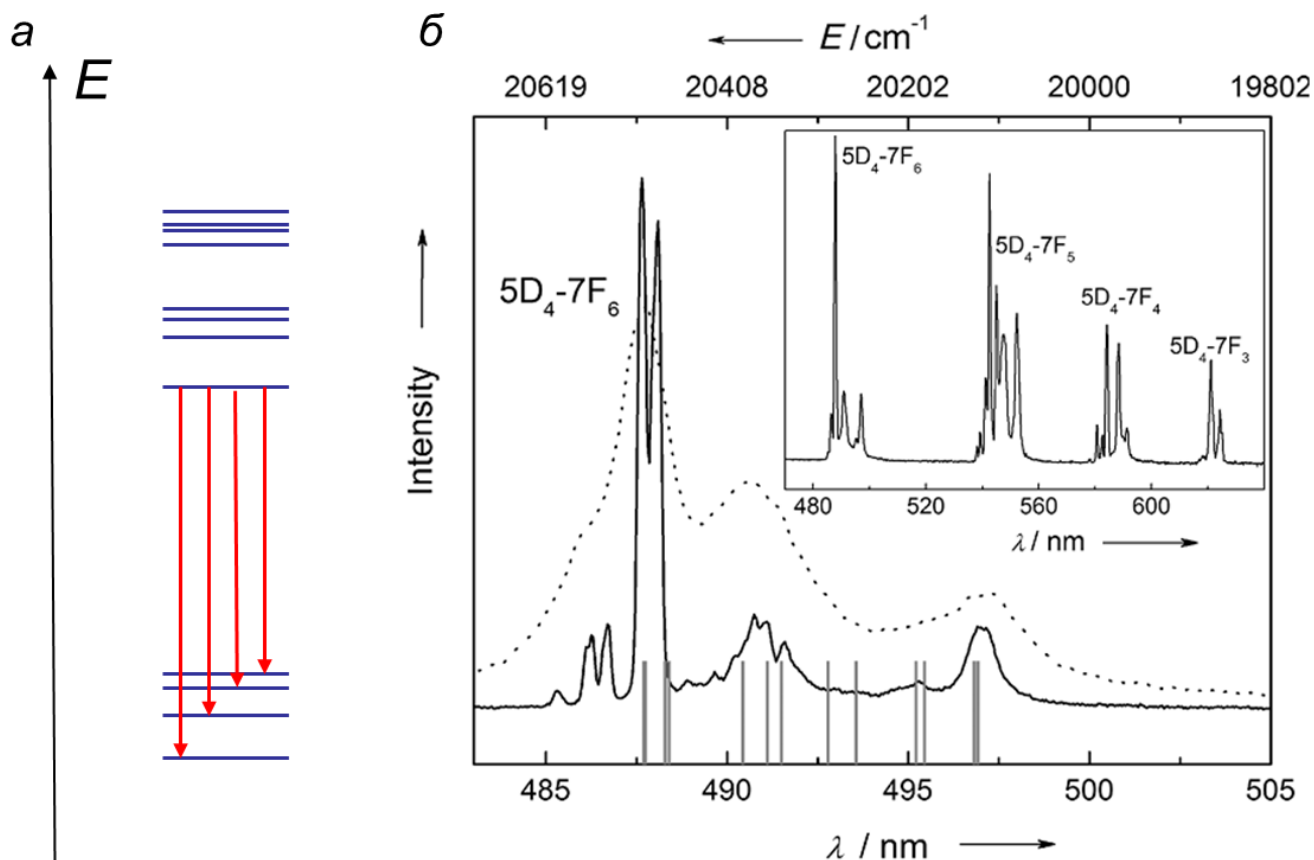


Рис. 19. (а) Схема, иллюстрирующая использование люминесцентной спектроскопии для изучения электронной структуры основного состояния МММ, и (б) спектр люминесценции поликристаллического образца $\text{Na}[\text{TbDOTA}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [93] в области, соответствующей ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ переходам, при возбуждении длиной волны 380 нм при комнатной температуре (штриховая линия) и при 77 К (сплошная линия). Рассчитанные уровни энергии мультиплета ${}^7\text{F}_6$ показаны серыми линиями. Вставка: полный спектр эмиссии.

Электронная спектроскопия поглощения может предоставить комплементарные данные о структуре возбужденного состояния. При регистрации спектров при очень низких температурах заселен только нижний уровень основного состояния, поэтому поглощение фотонов приведет к спектру, анализ которого может позволить детально изучить электронную структуру возбужденного состояния (Рис. 20а). Так как наблюдаемые переходы относятся к $f \rightarrow f$ типу, они являются

запрещенными по правилу Лапорта, поэтому их интенсивность невелика. Тем не менее, ширина этих линий поглощения очень мала и их детектирование становится возможным несмотря на незначительные коэффициенты экстинкции (Рис. 20б).

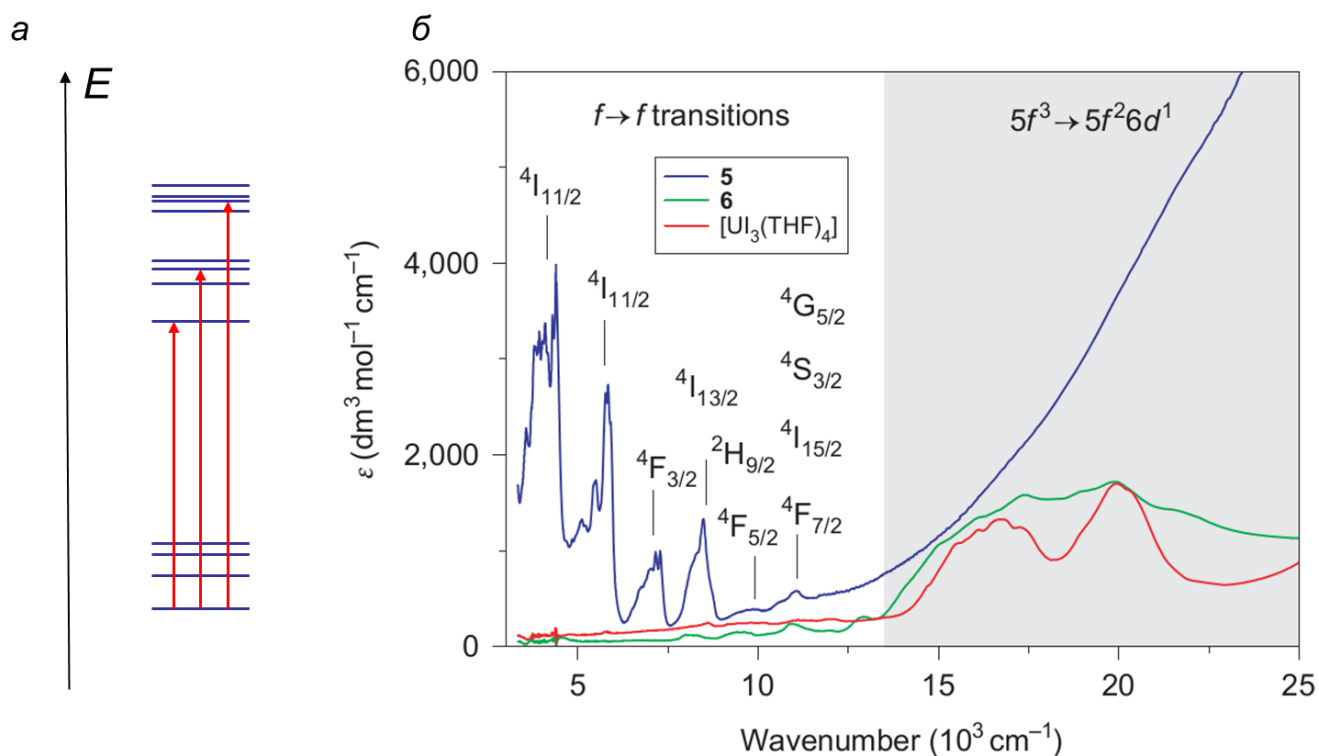


Рис. 20. (а) Схема, иллюстрирующая использование ЭСП для изучения электронной структуры возбужденного состояния МММ, и (б) сравнение электронных спектров поглощения комплексов урана в растворе тетрагидрофурана: $(\text{U}(\text{I})_3(\text{TГФ})_4)$, (красный, $f \rightarrow d$ переходы), $\text{U}(\text{BIPM}^{\text{TMS}}\text{H})(\text{I})_2(\text{TГФ})$ (зеленый, $f \rightarrow d$ и слабые $f \rightarrow f$ переходы) и $[(\text{U}(\text{BIPM}^{\text{TMS}}\text{H})(\text{I})_2(\mu\text{-}\eta^6\text{-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)]$ (синий, интенсивные $f \rightarrow f$ переходы) (адаптировано из [97]).

Еще одним методом оптической спектроскопии, непосредственно связанным с изучением магнитных свойств веществ, является спектроскопия магнитного кругового дихроизма (МКД). В спектре МКД регистрируют различие в поглощении право- и лево- поляризованного по кругу света, но в отличие от более известной традиционной спектроскопии кругового дихроизма регистрацию спектра МКД проводят в присутствии магнитного поля, приложенного параллельно пучку света. Применение указанного метода не ограничено исследованием хиральных

соединений, поскольку он основан на эффекте Фарадея, который заключается в том, что при распространении линейно-поляризованного света через оптически неактивное вещество, находящееся в магнитном поле, наблюдается вращение плоскости поляризации света. Можно показать [98], что дифференциальное поглощение ΔA (т.е. разница в поглощении света с разной поляризацией) в общем случае зависит от значений так называемых МКД-термов:

$$\frac{\Delta A}{E} = \sigma \mu_B H \left[A_1 \left(-\frac{\partial f(E)}{\partial E} \right) + B_0 f(E) + \frac{C_0 f(E)}{kT} \right] \quad (27)$$

где σ – набор спектроскопических констант, H – напряженность магнитного поля, $f(E)$ – функция, описывающая форму линии, а A_1 , B_0 и C_0 соответствуют трем МКД-термам. Ненулевое значение терма A наблюдается в тех случаях, когда приложение магнитного поля снимает вырождение возбужденного состояния, приводя к разнице в энергиях поглощения право- и лево- поляризованного света (Рис. 21а) и, как следствие, к появлению температурно-независимого сигнала МКД в форме дисперсии. Терм B возникает вследствие смешивания отдельных состояний приложенным магнитным полем, но поскольку этот эффект возникает только как второй порядок теории возмущений, он обычно приводит к достаточно слабым сигналам в форме адсорбции (Рис. 21б).

Наконец, C -термы, наиболее значимые для мономолекулярного магнетизма [99], появляются в случае вырожденного основного состояния, расщепляемого под действием внешнего магнитного поля. Поскольку заселенности возникающих Зеемановских подуровней зависят от температуры, наблюдаемые ассиметричные сигналы демонстрируют характерную температурную зависимость, анализ которой (часто проводимый вместе с одновременным анализом зависимости сигнала МКД от напряженности внешнего магнитного поля) позволяет детально охарактеризовать электронную структуру основного состояния МММ [108]. Стоит отметить, что спектроскопия МКД относится к достаточно редким методам, потенциально подходящим для изучения электронной структуры как основных, так и возбужденных состояний, что делает этот метод исключительно полезным при исследовании МММ (в частности, его данные отлично дополняют данные спектроскопии ЭПР и ЭСП).

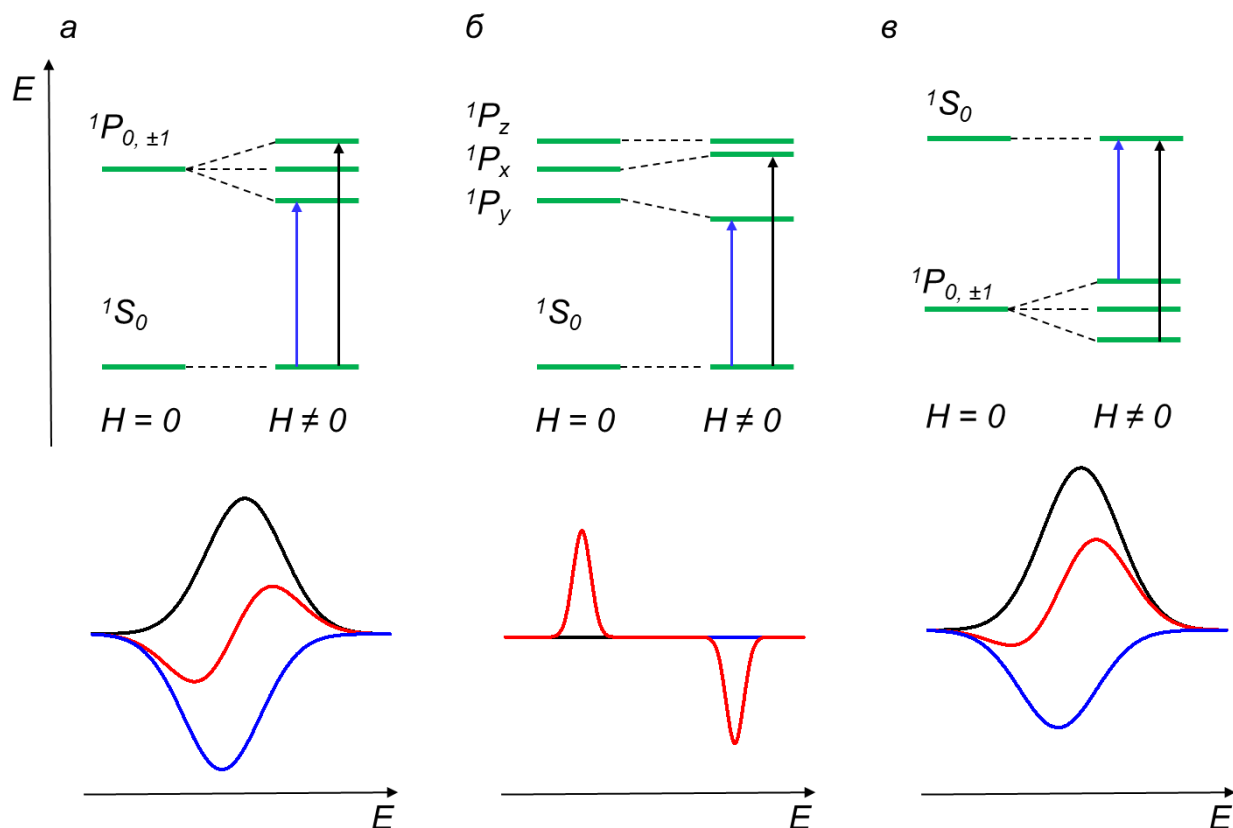


Рис. 21. Схематическое изображение различных МКД термов. (а) А-терм, вызванный вырожденной природой возбужденного состояния. (б) В-терм, вызванный смешиванием состояний вследствие приложения магнитного поля. (в) С-терм, обусловленный вырожденной природой основного состояния. Красные линии изображают спектр МКД, черные линии – поглощение левополяризованного света, синие линии – поглощение правополяризованного света.

В исследованиях свойств МММ очень важным преимуществом МКД спектроскопии является возможность изучения изолированных молекул в растворах и на поверхностях. Действительно, поскольку любое практическое применение МММ в качестве элементов устройств молекулярной спинтроники и квантовой обработки информации в обязательном порядке подразумевает сохранение свойств МММ при присоединении изолированной молекулы на поверхности какого-либо типа, важность подобных спектроскопических подходов трудно переоценить. Например, изучение температурных и полевых зависимостей сигналов МКД (Рис. 22а) позволило впервые наблюдать магнитный гистерезис полностью изолированной молекулы \mathbf{Mn}_{12} [100], а

также измерить времена магнитной релаксации (Рис. 22б) и впервые продемонстрировать сохранение КТН для молекул в растворе.

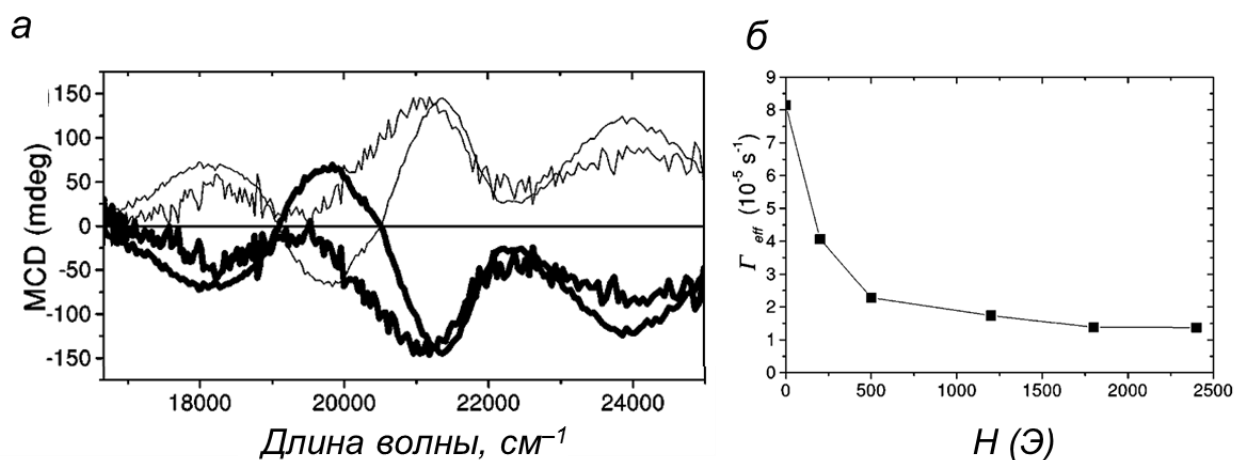


Рис. 22. (а) Спектры МКД раствора Mn_{12} в смеси хлористый метилен:толуол (1:1) и (б) зависимость времени магнитной релаксации при 4 К от напряженности внешнего магнитного поля. Адаптировано из [100].

1.4. Применение МММ для создания устройств молекулярной спинтроники и логических единиц квантовых компьютеров

Магнитная бистабильность МММ открывает широкие возможности для их потенциального практического применения в спинтронике, в первую очередь – для создания устройств сверхплотного хранения информации [101], мономолекулярных спиновых вентилях [102] и спиновых транзисторов [103]. Тем не менее, все данные прототипы молекулярных устройств пока что работают только при исключительно низких температурах, что заставляет многих исследователей задаваться вопросом, насколько вообще подходы молекулярной спинтроники имеют шанс быть использованы на практике. Несмотря на то, что многие текущие молекулярные спинтронные устройства на основе МММ действительно способны функционировать только при температурах порядка 15 мК, одно из возможных применений мономолекулярных магнитов связано с созданием квантового компьютера, т.е. устройства, использующего в качестве элементарных логических элементов частицы (квантовые биты или кубиты), способные находиться в одном из двух квантовых

состояний $|0\rangle$ или $|1\rangle$ и любой их суперпозиции $a|0\rangle + b|1\rangle$. Решение этой задачи может привести к беспрецедентному прорыву в вычислительной технике и смежных прикладных областях, таких как защита информации с помощью квантовой криптографии и обход любых неклассических алгоритмов шифрования. Если полноценный квантовый компьютер будет создан, его вычислительная мощность для определенных задач будет настолько превосходить возможности классических компьютеров, что технические сложности и финансовые затраты, связанные с поддержанием субкельвиновых температур, будут вполне приемлемы по сравнению с его возможностями.

Основной проблемой на пути появления полноценного квантового компьютера, является исключительная сложность создания системы взаимодействующих кубитов, удовлетворяющих всем пяти универсальным условиям («критериям ДиВинченцо»): *хранение, изоляция, инициализация, манипуляция и измерение* [104]. Во-первых, должна существовать возможность кодирования бита информации («хранение») при использовании какого-либо квантового свойства физической системы. Во-вторых, такая система должна быть хорошо защищена от взаимодействий с окружением («изоляция»), чтобы уменьшить вклад декогеренции, разрушающей квантовое состояние кубита. В-третьих, все кубиты должны быть приведены каким-либо образом в начальное состояние («инициализация»). В-четвертых, необходимо иметь возможность контролируемо переключать взаимодействие между ними для реализации того или иного квантового алгоритма («манипуляция») и, в-пятых, каким-то образом измерять или считывать конечное состояние кубитов. Поиск систем, удовлетворяющих этим требованиям (в том числе и среди молекулярных материалов), является одной из ключевых задач современной спинтроники.

В области изучения МММ в настоящее время активно развиваются два основных направления, связанные с их использованием при создании квантового компьютера. Парамагнитный центр, проявляющий магнитную бистабильность (в простейшем случае это молекула с электронным спином $1/2$), может выступать в качестве одного изолированного кубита. Взаимодействие между кубитами может быть реализовано за счет внутри- и межмолекулярных взаимодействий, имеющих

обменную или диполь-дипольную природу, или с помощью сложной сверхпроводящей архитектуры, в которой каждый кубит находится в резонансе с макроскопическим копланарным резонатором [105]. Во втором, принципиально отличающемся подходе, **все** кубиты реализованы в рамках **одной** молекулы с очень высоким общим спином и сильным взаимодействием между неспаренными электронами [106]. Но даже несмотря на экспериментальную демонстрацию применимости такого подхода для реализации квантового алгоритма Гровера [107], вероятность создания масштабируемых систем на его основе достаточно невысока. По этой причине интерес к молекулярным материалам в качестве предшественников кубитов смещен к относительно простым молекулярным магнетикам, отличающимся медленной магнитной релаксацией.

При использовании в качестве кубита парамагнитной молекулы с электронным спином $\frac{1}{2}$ приложение внешнего магнитного поля приведет к Зеемановскому расщеплению энергетических уровней, переходы между которыми можно изучать с помощью импульсной спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). При этом наиболее важными параметрами являются времена магнитной релаксации: T_2 (время спин-спиновой релаксации, определяющее время фазовой памяти системы) и T_1 (время спин-решеточной релаксации, определяющее время возвращения возбужденного спина в основное состояние). Увеличение времени T_2 наиболее важно, поскольку оно отвечает времени жизни состояния квантовой суперпозиции, в течение которого квантовый алгоритм должен быть завершен. С другой стороны, время T_1 также представляет значительный интерес, поскольку оно одновременно задает верхнюю границу времени T_2 и нижнюю границу времени, требуемого для повторения вычислительного цикла.

За последние 10 лет наметился заметный прогресс в поиске новых молекулярных магнетиков, отличающихся достаточно большими значениями времени T_2 [108]. В первую очередь это связано с получением ряда соединений, в которых влияние ядерной спиновой диффузии на декогеренцию относительно мало. Самое очевидное решение проблемы флуктуирующих магнитных полей, вызванных спиновой динамикой магнитно-активных ядер в молекуле, это выбор молекулярных

магнетиков с меньшим количеством ядер, обладающих ненулевым спином. Так, даже простое дейтерирование (а дейтрон имеет меньший магнитный момент, чем протон) лиганда комплекса $\text{Cr}_7\text{NiF}_8(\text{pic})_{18}$ приводит к увеличению времени T_2 с 0.55 мкс до 3.8 мкс при температуре 1.8 К [109]. Другими способами уменьшения ядерного спинового шума является переход от протон-содержащих органических растворителей к средам сероуглерода [110] и жидкого диоксида серы [111] и практически полное исключение ядер, обладающих ненулевым спином, из состава потенциального кубита (как, например, в случае $\text{V}(\text{C}_8\text{S}_8)_3^{2-}$ [112], первого молекулярного комплекса, преодолевшего психологический барьер времени спин-спиновой релаксации в 100 мкс). Примечательно, что как в последнем случае, так и для некоторых других молекулярных магнетиков [113], ядерный спин иона металла и ядер его непосредственного окружения не приводит к ускорению релаксации по причине сильного их взаимодействия со спином неспаренного электрона. Иными словами, магнитно-активные ядра все же могут входить в состав потенциальных молекулярных кубитов, но только при условии того, что они локализованы непосредственно в координационной сфере иона металла. Этот новый принцип молекулярного дизайна значительно расширяет область доступных функциональных фрагментов для создания кубитов, не подверженных быстрой декогеренции.

Во время спин-решеточной релаксации (T_1), которое определяет максимально возможное время декогеренции и ограничивает скорость работы квантового процессора в случае термической инициализации кубитов, вносят свой вклад и квантовое туннелирование намагниченности, одноквантовый прямой и двухквантовые Орбаховский и Рамановский процессы [114]. На молекулярном уровне относительная эффективность данных механизмов зависит от многих факторов, включающих, в первую очередь, относительную жесткость молекулы [115], полярность связей [116] и наличие ядерного спина у иона металла [117]. Кроме того, наличие диполь-дипольных взаимодействий между соседними молекулами [118] и фононного узкого горла [119] также значительно влияет на конечные релаксационные свойства молекулярных магнетиков. Таким образом, в настоящее время уже есть некоторое понимание причин спин-спиновой и спин-решеточной

релаксации в молекулярных магнетиках, чтобы заложить основу направленного дизайна молекулярных соединений с релаксационными свойствами, подходящими для конкретного применения.

Разумеется, получение молекулярных кубитов – не единственная задача, решение которой необходимо для создания полноценного квантового компьютера. В частности, ряд работ в области молекулярной спинтроники посвящен многокубитным системам, в которых кубиты связаны взаимодействием в рамках одной молекулы или супрамолекулярного ансамбля. Наиболее впечатляющих результатов удалось добиться группе профессора Винпенни (Университет Манчестера) при использовании гетерометаллических комплексов с общим s спином $1/2$, в первую очередь гетерометаллических карбоксилатных колец $\text{Cr}_7\text{NiF}_8\text{R}_{16}$ с восемью антиферромагнитно связанными ионами переходных металлов [120]. Данные соединения отличают не только хорошие релаксационные свойства [109], но и возможность их включения в супрамолекулярные ансамбли для создания мультикубитной системы [121]. При этом длина и химическая природа супрамолекулярного линкера, соединяющего независимые Cr_7Ni фрагменты, оказывает определяющее значение на величину и природу взаимодействия между индивидуальными кубитами [122], а введение редокс-активного фрагмента позволяет его электрохимически регулировать в рамках одной молекулы [123]. Это особенно важно, поскольку переход к многокубитной системе требует введения так называемых квантовых логических вентилях. Для двухкубитной системы это может быть \sqrt{i} SWAP-вентиль, позволяющий частично обменивать состояния между двумя кубитами, совмещение которого с однокубитным вентилях (например, NOT) является достаточным условием создания работающего квантового компьютера. В роли такого \sqrt{i} SWAP-вентиля может выступать кратковременное «включение» взаимодействия между кубитами путем внешнего воздействия, и рассмотренное выше использование редокс-активных линкерных фрагментов, соединяющих отдельные кубиты, представляет собой один из наиболее перспективных способов создания такого вентиля.

Наконец, одна из самых сложных технологических проблем связана с необходимостью независимого управления состояниями кубитов и независимого считывания этих состояний. В последнее десятилетие в этой области были получены крайне многообещающие результаты при совместном использовании спектроскопии ЭПР и спин-поляризованной сканирующей туннельной микроскопии. В настоящее время не только возможна регистрация полноценного спектра ЭПР (включая определение времен релаксации T_1 и T_2) индивидуального атома железа на поверхности оксида магния [124], но и использование такого атома железа в качестве сенсора для измерения магнитного состояния расположенных рядом атомов гольмия [125]. Появление и дальнейшее развитие данной технологии открывает широкие возможности для создания молекулярных кубитов на основе комплексов металлов, обладающих необходимыми свойствами. Таким образом, получение молекулярных систем со значительными временами магнитной релаксации, устойчивостью к декогеренции и возможностью селективного переключения магнитных взаимодействий остается ключевой задачей для создания устройств квантовой обработки информации, в первую очередь квантовых компьютеров будущего.

1.5. МММ на основе одного иона переходного металла первого ряда

За 25 лет, прошедших с момента первой публикации, посвященной мономолекулярному магнетизму [3], было получено огромное количество МММ различной химической природы. В данном подразделе кратко упомянута часть публикаций, имеющих непосредственное отношение к задачам настоящей работы. В частности, не будут рассмотрены МММ на основе моноядерных и полиядерных [126] комплексов лантаноидов и актиноидов [127], полиядерных комплексов переходных металлов [128; 129], а также гетероспиновых $3d-4f$ [130] и $3d-5f$ [131; 132] комплексов. Кроме того, за пределами настоящего обзора остались и гетероспиновые комплексы $3d-2p$ типа [133], образованные ионом переходного металла первого ряда и парамагнитным лигандом, несмотря на то, что именно для комплекса иона кобальта(II) с карбеновыми лигандами [134] была впервые обнаружена медленная

релаксация намагниченности в случае комплекса с одним ионом переходного металла. Однако, поскольку ион металла в данном случае является не единственным источником неспаренных электронов, ответственных за магнитные свойства комплекса, подобные соединения не всегда считают представителями МИМ [135].

В рамках данной работы представляли интерес только соединения, обладающие достаточно высокой химической устойчивостью и возможностью функционализации, что естественным образом ограничило диапазон рассматриваемых соединений комплексами с координационным числом не ниже четырех. Хотя некоторые линейные комплексы двухкоординированного железа [33], кобальта [136] и никеля [137], а также тригонально-планарные соединения железа [138; 139] и кобальта [140; 141] обладали очень хорошими и даже рекордными [34; 136] магнитными характеристиками, их химическая устойчивость крайне низка, поэтому они также были исключены из рассмотрения. Также не рассмотрено целое семейство магнитных материалов, основанных на включении диоксокобальтат-аниона CoO_2 в диамагнитную неорганическую матрицу [142; 143]. Хотя указанные системы, безусловно, демонстрируют очень медленную магнитную релаксацию и высокую химическую устойчивость, их сложно отнести к молекулярным материалам.

Кроме того, в этом разделе не рассмотрены МММ на основе ионов с четным числом неспаренных электронов (целыми значениями спинового числа S), поскольку в случае некрамеровских ионов переходных металлов эффективное КТН практически всегда приводит к быстрой релаксации намагниченности в отсутствие приложенного магнитного поля. Данные соединения в первую очередь включают комплексы высокоспинового железа(II) ($S = 2$) [144; 145; 146; 147], а также соединения марганца(III) ($S = 2$, [148; 149; 150]), никеля(II) ($S = 1$, [151]) и хрома(II) ($S = 2$, [152]). Строго говоря, такие соединения не должны называться мономолекулярными магнитами, поскольку медленная магнитная релаксация для них наблюдается не в нулевом магнитном поле.

Наконец, по аналогичным причинам из рассмотрения исключена большая группа комплексов с положительными величинами энергии расщепления в нулевом поле [153 – 162], а также соединения с одним неспаренным электроном (например, комплексы меди(II) [163], марганца(IV) [164], ванадия(III) [165] или рутения(III)

[166]), в которых расщепление в нулевом поле также отсутствует. Несмотря на то, что приложение внешнего магнитного поля действительно позволяет наблюдать для них медленную магнитную релаксацию, это поведение связано не с присутствием значительного Орбаховского барьера, а с особенностями вибронной структуры их кристаллической решетки, приводящими к низкой вероятности прямого релаксационного процесса вследствие Ван-Флековского запрета (Van Fleck cancellation) для крамерсовых ионов [117], и с эффектами фононного узкого горла [119; 167]. Эти эффекты не могут наблюдаться для изолированной молекулы в нулевом внешнем поле, а значит, подобные соединения не обладают главной характеристикой МММ – магнитным гистерезисом намагниченности, имеющим исключительно молекулярную природу.

Таблица 1. МММ на основе четырехкоординированного иона кобальта(II) (в хронологическом порядке).

Соединение	Геометрия	D (E), см ⁻¹	Магнитное поле, Э	U_{eff} , см ⁻¹	U , см ⁻¹	Ссылка
(Ph ₄ P) ₂ [Co(SPh) ₄]	Тетраэдр	-70	0	21.1	—	[168]
[Co(IP ¹) ₂]	Тетраэдр	-17	400	34.1	—	[169]
			1000	61.9		
[Co(IP ³) ₂]	Тетраэдр	-18 -18	400	29.2	—	[169]
			1000	43.8		
K(Ph ₄ P) ₂ [Co _{0.06} Zn _{0.94} (OPh)]	Тетраэдр	-23.8	0	34.0	—	[170]
[Co(PPh ₃) ₂ Cl ₂]	Тетраэдр	—	1000	25.8	—	[171]
[Co(DPEphos)Cl ₂]	Тетраэдр	—	1000	24.3	—	[171]
(Ph ₄ P) ₂ [Co(OPh) ₄]	Тетраэдр	-11.3	1400	21.1	—	[170]
[Co(Xantphos)Cl ₂]	Тетраэдр	—	1000	20.8	—	[171]
(Ph ₄ P) ₂ [Co(SePh) ₄]	Тетраэдр	-83.1	0	19.1	—	[170]
[Co(hpbdti) ₂]	Тетраэдр	—	2000	10.6	—	[172]
K(Co(N[CH ₂ C(O)NC(CH ₃) ₃]) ₃)	Тригональная пирамида	-16	1500	8.7	—	[173]
(Ph ₄ P) ₂ [Co(C ₃ S ₅) ₂]	Тетраэдр	-161	0	33.9	—	[174]

[Co(PPh ₃) ₂ Br ₂]	Тетраэдр	-13	1000	27.8	—	[175]
[Co(AsPh ₃) ₂ I ₂]	Тетраэдр	-74.7 (0.82)	1000	22.7	—	[176]
[Co(PPh ₃) ₂ I ₂]	Тетраэдр	-36.9 (0.2)	1000	21.3	—	[176]
(HNEt ₃) ₂ [(Co(SAB) ₂)]	Тетраэдр	-115	0	118.0	230.0	[177]
10% Co(DBTU) ₄ (ClO ₄) ₂ + 90% Zn(DBTU) ₄ (ClO ₄) ₂	Тетраэдр	-80.7	0	62.0	—	[178]
Co(DBTU) ₄ (ClO ₄) ₂	Тетраэдр	-80.7	0	32.3	—	[178]
[Co{(u-Pr) ₂ P(S)NP(S)(u-Pr) ₂ } ₂]	Тетраэдр	-30.5 (0.07)	1000	49.0	—	[179]
[Co(L ^{Ph}) ₂]·CH ₂ Cl ₂	Тетраэдр	-39.8	400	43.0	—	[180]
Co(TU) ₄ (NO ₃) ₂	Тетраэдр	-61.7	0	19.5	—	[178]
			2000	42.4		
[Co(L ^{Br}) ₂]	Тетраэдр	-36.7	400	36.0	—	[180]
[Co(bcp)Cl ₂]	Тетраэдр	-5.6	2000	33.2	—	[181]
[Co{(u-Pr) ₂ P(Se)NP(Se)(u-Pr) ₂ } ₂]	Тетраэдр	-30.4 (0.05)	0	30.0	—	[179]
Co(PETU) ₄ (ClO ₄) ₂	Тетраэдр	-70.8	2000	18.7	—	[178]
Co(TMTU) ₄ (ClO ₄) ₂	Тетраэдр	-21.3	2000	13.2	—	[178]
Co(CarbS ₂) ₂	Тетраэдр	-71.6 (0.27)	0	26.8	—	[182]
Co(MeIm) ₂ Cl ₂	Тетраэдр	-11.2 (2)	2000	23.3	—	[84]
Co(Cyt) ₂ (NCO) ₂	Тетраэдр	-7.4 (0.17)	1000	19.1	—	[183]

$\text{Co}[(\text{TeP}(i\text{-Pr})_2)_2\text{N}]_2$	Тетраэдр	-45.1	0	16.0	—	[184]
$\text{Co}(\text{Cyt})_2(\text{NCS})_2$	Тетраэдр	-6.1 (0.125)	1000	13.0	—	[183]
$\text{Co}(\text{TU})_2\text{Br}_2$	Тетраэдр	-18.7	2000	—	19.9	[185]
$\text{Co}(\text{TU})_2\text{I}_2$	Тетраэдр	-19.3	3500	—	6.3	[185]

Сокращения наименований лигандов: *bcpr* – 4,7-дифенил-2,9-диметил-1,10-фенантролин, *CarbS₂* – 1,2-дитио-*o*-карборан, *Cyt* – цитозин, *DPEphos* – 2,20-бис-(дифенилфосфино)дифениловый эфир, *hpbdti* – 2-(2-гидроксифенил)-4,5-бис-(2,5-диметил-(3-тиенил))-1H-имидазол, *IP¹* – 2-(4,5-дифенил-1H-имидазол-2-ил)фенол, *IP³* – 2-(4,5-дифенил-1H-имидазол-2-ил)-6-метоксифенол, *L^{Ph}* – 1-[N-(2-фенилфенил)карбоксиимидоилхлорид]нафталин-2-ол, *L^{Br}* – (1-[N-(4-бромфенил)карбоксиимидоилхлорид]нафталин-2-ол, *MeIm* – N-метилимидазол, *SAB* – 1,2-бис(метансульфонамидо)бензол, *DBTU* – 1,3-дибутилтиомочевина, *PETU* – 1,3-фенилэтилтиомочевина, *TU* – тиомочевина, *TMTU* – тетраметилтиомочевина, *Xantophos* – 9,9-диметил-4,5-бис-(дифенилфосфино)ксантен.

Таблица 2. МММ на основе пятикоординированного иона кобальта(II) или железа(III) (в хронологическом порядке).

Соединение	Геометрия	D (E), см ⁻¹	Магнитное поле, Э	U_{eff} , см ⁻¹	U , см ⁻¹	Ссылка
[(2,6- ⁱ PrC ₆ H ₃ NCOMe) ₂ Py]Co(NCS) ₂	КП	-28.1	2000	11.1	-	[186]
[(2,6- ⁱ PrC ₆ H ₃ NPh) ₂ Py]Co(NCS) ₂	КП	-28.2	2000	16.7	-	[186]
[(PNP)FeCl ₂]	ТБП	-11 (0.11)	0	32.0	-	[187]
[Co(tpy)Cl ₂]	КП	-	600	19.5	-	[188]
			5600	2.8	-	
[Co(tpy)(NCS) ₂]	ТБП	-	600	11.8	-	[188]
			5600	2.1		
[Co(phen)(DMSO)Cl ₂]	Между КП и ТБП	-17 (4)	1000	7.2	28.0	[83]
Co(NS ₃ ^{tBu})Br	ТБП	-20.2	3000	21.0	-	[189]
Co(NS ₃ ^{tBu})NCS	ТБП	-11	1600	20.0		
[Co(tpma)Cl]Cl	ТБП	-8.5	400	15.0	-	[190]
			2000	16.4		
			2800	13.2		
[Co(tpma)Br]Br	ТБП	-7.2	1600	12.3	-	[190]

$(\text{PMe}_3)_2\text{FeCl}_3$	ТБП	-50	4000	76.5	81.0	[191]
$(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\text{FeCl}_3$	ТБП	-17	4000		46.0	[191]
$[\text{Co}(\text{tpma})\text{Cl}]\text{ClO}_4$	ТБП	-10.1 (1.8)	1000	12.0	–	[182]
$[\text{Co}(\text{tpma})\text{Br}]\text{ClO}_4$	ТБП	-7.8 (2.1)	1000	8.7	–	[182]
$[\text{Co}(\text{tbta})\text{Cl}]\text{ClO}_4 (\text{MeCN})_2 (\text{H}_2\text{O})_2$	ТБП	-7.5 (0.4)	1000	8.1	–	[182]
$[\text{Co}(\text{tbta})\text{Br}]\text{ClO}_4$	ТБП	-4.3 (0.03)	1000	5.0	–	[182]

Координационные полиэдры: КП – квадратная пирамида, ТБП – тригональная бипирамида. Сокращения наименований лигандов: DMSO – диметилсульфоксид, PNP – $\text{N}[2\text{-P}(\text{CHMe}_2)_2\text{-4-метилфенил}]_2^-$, NS_3^{tBu} – $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S-C}(\text{CH}_3)_3)_3$, phen – 1,10-фенантролин, tbta – трис[(1-бензил-1*H*-1,2,3-триазол-4-ил)метил]амин, tpma – трис-(2-пиридилметил)амин, tpy – 2,2':6',2''-терпиридин.

Таблица 3. МММ на основе шестикоординированного иона кобальта(II) (в хронологическом порядке). Полужирным начертанием выделены соединения, полученные в ходе выполнения данной диссертации.

Соединение	Геометрия	D (E), см ⁻¹	Магнитное поле, Э	U_{eff} , см ⁻¹	U , см ⁻¹	Ссылка
[HNEt ₃][Co ^{II} Co ^{III} ₃ (Pmp) ₆]	ТП	-115 (2.8)	0	75.8	–	[192]
[Co(P(S)([N(CH ₃)ImidOx] ₃)](NO ₃) ₂	ТП	-72	2000	23.0	–	[173]
[Co ^{III} Co ^{II} (PD) ₂ (Br)(H ₂ O)](H ₂ O) ₄	Окт	-9.7	1000	14.5	–	[193]
[Co ^{III} Co ^{II} (PD) ₂ (Cl)(H ₂ O)](H ₂ O) ₄	Окт	-7.4	1000	7.9	–	[193]
[Co(PzOx) ₃ (BC ₆ H ₅)]Cl	ТП	-109	0	70.9	152.0	[194]
			1500	101.0		
α -[Co(PzOx) ₃ (Bh-C ₁₆ H ₃₃)]Cl	ТП	-111	0	180.0	192.0	[195]
β -[Co(PzOx) ₃ (Bh-C ₁₆ H ₃₃)]Cl	ТП	-74	0	109.0	131.0	[195]
Co(LPAP)	ИТП	-41	1200	–	56.6	[196]
Co(SDZ) ₂ bpy	ТП	-81.6	1000	24.5	45.0	[197]
Co(Tr*) ₂	ТАП	–	400	25.6	26.8	[198]
	ТАП	–	1000	21.2	24.1	[198]

$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Trm})_2][\text{BPh}_4]_2 \cdot 2\text{MeCN}$	ТАП	-93 (11.5)	1500	44.7	-	[199]
$\text{Co}^{\text{II}}(\text{Trm})_2[\text{ClO}_4]_2$	ТАП	-92 (10.5)	3000	30.6	-	[199]
$\text{Co}(\text{AcO})_2(\text{Py})_2(\text{H}_2\text{O})_2$	Окт	-132	1500	25.0	-	[200]
$[\text{Co}(\text{PyrOx})_3(\text{BC}_6\text{H}_5)]\text{ClO}_4$	ТП	-86	0	44.5	194.6	[201]
	ТП	-86	1000	70.5	194.6	[201]
$[\text{Co}(\text{Py}_3\text{tach})(\text{RCOONtBu})_3\text{Na}][\text{BPh}_4]_3$	ТП	-75.8 (0)	0	52.3	-	[202]
$[\text{Co}(\text{LP}^3)_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	ИТП	-27.4 (5)	1000	9.8	-	[203]
$[\text{Co}(\text{LP}^2)_2$	ИТП	-18.4 (4.3)	1000	7.1	-	[203]
$[\text{Co}(\text{pytpy})_2](\text{BPh}_4)_2$	Окт	-53.6 (5.5)	1000	6.8	-	[204]
$\text{Co}(\text{LP}^1)_2 \cdot 2 \text{THF}$	ИТП	-30.4 (6.9)	1000	5.1	-	[203]

Координационные полиэдры: ТП – тригональная призма, Окт – октаэдр, ТАП – тригональная антипризма, ИТП – искаженная тригональная призма. Сокращения наименований лигандов: bpy – 2,2'-бипиридин, LP¹ – (6-гидроксиметилпиридин-2-илметил)гидразид 3-гидрокси-нафталин-2-карбоновой кислоты, LP² – (6-гидроксиметилпиридин-2-илметил)гидразид никотиновой кислоты, LP³ – (6-гидроксиметилпиридин-2-илметил)гидразид 2-гидроксibenзойной кислоты, LPAP – 6,6'-((1Z) - ((пиперазин-1,4-диил-бис-(пропан-3,1-диил))-бис-(азанилилиден))-бис-(метанилилиден))-бис-(2-метоксифенол), PD – 2-[[{(2-гидрокси-3-метоксифенил)метил}амино]-2-(гидроксиметил)-1,3-пропандиол, ImidOx – имидазол-4-оксим, PMP – R-4-бromo-2-((2-гидрокси-1-фенилэтилимино)метил)фенол, Py – пиридил, pytpy – 4'-(4-пиридил)-2,2':6',2"-терпиридин, PyrOx – 2-2-ацетилпиридиноксим, PzOx – 2-ацетилпиразолоксим, SDZ – сульфадиазин, THF – тетрагидрофуран, tach – цис-1,3,5-триаминоциклогексан, Tr* – гидридо-трис(3,5-диметилпиразол)борат, Trm – трис(пиразол-1-ил)метан.

Таким образом, в настоящем подразделе рассмотрены только комплексы с одним крамерсовым ионом переходного металла первого ряда и координационным числом, равным четырем или больше, которые демонстрируют медленную магнитную релаксацию вследствие значительной магнитной анизотропии аксиального типа (т.е. большой отрицательной величины энергии расщепления в нулевом поле). За исключением трех тригонально-бипирамидальных комплексов железа(III) в промежуточном спиновом состоянии $S = 3/2$ [187; 191], все такие соединения являются комплексами кобальта(II), что еще раз свидетельствует о перспективности этого иона для создания устройств молекулярной спинтроники. Тем не менее, как показывает внимательный анализ данных для МММ на основе четырех- (**Таблица 1**), пяти- (**Таблица 2**) и шестикоординированного (**Таблица 3**) иона переходного металла, до настоящей работы наблюдение магнитной релаксации в отсутствие внешнего магнитного поля для МММ на основе переходных металлов было ограничено буквально несколькими примерами.

Наибольшее число МММ на основе иона кобальта(II) представляют собой соединения четырехкоординированного кобальта. Практически все эти МММ имеют тетраэдрическую или псевдо-тетраэдрическую геометрию координационного окружения за исключением одного тригонально-пирамидального комплекса с макроциклическим лигандом [173], в котором реализация тетраэдрической геометрии невозможна. Для высокоспинового иона кобальта(II) в искаженном тетраэдрическом окружении может наблюдаться сравнительно небольшое гашение орбитального момента полем лиганда и, как следствие, большая магнитная анизотропия. Действительно, величины энергии расщепления в нулевом поле могут составлять несколько десятков [168; 170; 176; 182] и в исключительных случаях [174; 177] даже сотен см^{-1} , однако лишь немногие из указанных соединений способны демонстрировать медленную магнитную релаксацию в отсутствии нулевого поля (**Таблица 1**). Как правило, это связано с существенным понижением барьера перемагничивания (например, с ожидаемого значения $|2D| = 322 \text{ см}^{-1}$ до $U_{\text{eff}} = 33.9 \text{ см}^{-1}$ [174]) из-за наличия других механизмов магнитной релаксации.

В случае координационного числа, равного пяти, лишь уже упомянутый комплекс железа(III) обладал скромным барьером перемагничивания в 32 см^{-1} в нулевом поле [187]. Несмотря на то, что для его аналога $(\text{PMe})_3\text{FeCl}_3$ наблюдалось заметное увеличение эффективного барьера до 76.5 см^{-1} [191] за счет пятикратного возрастания величины энергии расщепления в нулевом поле ($D = -50 \text{ см}^{-1}$), вклад альтернативных механизмов релаксации в спиновую динамику приводил к медленной релаксации намагниченности только во внешнем поле 4000 Э. При этом показатели аналогичных пятикоординированных комплексов кобальта(II) (Таблица 2) были еще хуже. Так, значения эффективного барьера перемагничивания для них не превышали 20 см^{-1} даже в приложенном магнитном поле. Низкая перспективность пятикоординированных комплексов кобальта(II) в качестве МММ связана с низкой магнитной анизотропией иона с электронной конфигурацией d^7 как при квадратно-пирамидальной, так и тригонально-бипирамидальной геометрии ввиду отсутствия орбитального вырождения и, как следствие, значительного гашения орбитального момента [190]. Отсутствие МММ поведения в нулевом внешнем поле также свидетельствует о высокой эффективности альтернативных механизмов магнитной релаксации, в первую очередь, КТН.

Наконец, наибольшей химической устойчивостью обладают шестикоординированные комплексы кобальта(II) (Таблица 3, стоит также упомянуть единственного представителя МММ на основе восьмикоординированного иона переходного металла первого ряда $[\text{Co}(12\text{-краун-4})_2](\text{I}_3)_2$ [205] с $D = -38 \text{ см}^{-1}$ и $U_{\text{eff}} = 17 \text{ см}^{-1}$ во внешнем магнитном поле 500 Э). Путем несложного анализа [173] можно показать, что для иона с электронной конфигурацией d^7 , имеющего наиболее распространенное октаэдрическое окружение, могут наблюдаться большие как положительные, так и отрицательные величины энергии расщепления в нулевом поле. Этот же анализ показал, что в случае тригонально-призматической геометрии должны наблюдаться большие отрицательные значения D , т.е. большая аксиальная магнитная анизотропия. Действительно, комплекс $[\text{HNEt}_3][\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_3(\text{Pmp})_6]$ (PMP – R-4-бromo-2-((2-гидрокси-1-фенилэтилимино)метил)фенол), в котором ион кобальта(II) находится в центре тригональной призмы, продемонстрировал очень большое

значение $D = -115 \text{ см}^{-1}$ и самое большое на тот момент значение эффективного барьера обращения намагниченности в 75.8 см^{-1} среди МММ на основе иона кобальта [192]. Хотя данный комплекс содержит четыре иона кобальта, только один из них является парамагнитным, и поэтому он с некоторыми оговорками может считаться представителем моноионных магнитов. Тем не менее, ввиду значительной величины ромбичности тензора расщепления в нулевом поле $E = 2.8 \text{ см}^{-1}$ эффективный барьер U_{eff} значительно отличался от ожидаемого значения в $|2D| = 330 \text{ см}^{-1}$ из-за вклада альтернативных механизмов релаксации, в первую очередь, КТН. Такая большая величина E была связана с заметным отклонением координационного полиэдра в данном соединении, образованном тремя не связанными друг с другом фрагментами, от идеальной тригональной призмы.

Соответственно, использование жесткого макрополициклического гексадентантного лиганда, вынуждающего ион кобальта(II) принимать достаточно необычную тригонально-призматическую геометрию, может привести к созданию эффективных МММ, отличающихся очень большой магнитной анизотропией аксиального типа, небольшими вкладами КТН, значительными величинами барьера перемагничивания и высокой химической устойчивостью. В качестве таких соединений идеально подходят так называемые клеточные комплексы (клатрохелаты, [206]) – комплексы с инкапсулированным ионом металла, в том числе кобальта(II). Особый интерес представляют бор-сшитые макроциклические трис-диоксиматы [207], которые содержат жесткий клеточный лиганд, обеспечивающий меньшую вероятность геометрических искажений, отрицательно влияющих на проявления свойств МММ. Тем не менее, описанные ранее клатрохелаты этого типа, как правило, являлись низкоспиновыми комплексами (чаще всего соединениями железа(II) и кобальта(III) [208]).

Таким образом, для разработки новых магнитных материалов на основе макробициклических трис-диоксиматов кобальта(II) в ходе настоящего исследования необходимо было решить следующие задачи:

- 1) Выявить факторы, оказывающие влияние на спиновое равновесие в клатрохелатах кобальта(II), и на их основе предложить подходы к стабилизации

желаемого спинового состояния инкапсулированного иона в комплексах этого типа.

- 2) Установить причины проявления наблюдаемых магнитных свойств в клатрохелатах кобальта(II) в различных спиновых состояниях на основе изучения их электронной структуры в зависимости от природы инкапсулирующего лиганда.
- 3) Построить корреляции «структура – свойство» между природой и геометрией инкапсулирующих лигандов, образующих клатрохелаты кобальта(II), и их магнитными свойствами (спиновым равновесием, магнитной анизотропией и медленной магнитной релаксацией).
- 4) Проанализировать вклады различных механизмов магнитной релаксации в спиновую динамику полученных соединений с целью оптимизации их магнитных свойств методами молекулярного дизайна.

Как было указано в разделе 1.3, основным физическим методом для изучения МММ является магнитометрия. Однако ее использование ограничено не только относительной труднодоступностью соответствующего оборудования и высокой стоимостью его эксплуатации, но и необходимостью получения большого количества магнитного материала в чистом виде. В связи с этим в ходе выполнения настоящей работы был разработан альтернативный способ, позволяющий проводить быстрый скрининг потенциальных МММ при помощи гораздо более доступного метода – спектроскопии ЯМР в растворе. Данный метод описан в следующей Главе.

Глава 2. Спектроскопия ЯМР парамагнитных соединений и молекулярный магнетизм

Наличие парамагнитного иона в химическом соединении приводит к сильному смещению сигналов его ядер в спектрах ЯМР за счет их сверхтонкого взаимодействия с неспаренными электронами, которое может быть представлено в виде двух слагаемых: изотропного контактного вклада, возникающего в результате перераспределения электронной плотности неспаренного электрона (спиновой плотности) с парамагнитного ядра на другие ядра молекулы, и псевдоконтактного вклада, обусловленного диполь–дипольным взаимодействием магнитных моментов ядра и неспаренного электрона. Изотропное контактное взаимодействие (также называемое взаимодействием Ферми) приводит к контактному сдвигу (δ_{CS}), величина которого может быть оценена как

$$\delta_{CS} = \frac{S(S+1)\mu_B}{3kTg_N\mu_N} \cdot \bar{g} \cdot A_{iso} \quad (28)$$

где A_{iso} — константа сверхтонкого взаимодействия, \bar{g} — изотропное значение g -тензора, k — константа Больцмана, g_N — g -фактор ядра, μ_B — магнетон Бора, μ_N — ядерный магнетон, S — электронный спин системы, T — температура. Как правило, контактный сдвиг достаточно быстро затухает при удалении от парамагнитного центра и становится пренебрежимо мал при наличии более чем пяти ковалентных связей между соответствующим ядром и парамагнитным ионом. С другой стороны, диполь–дипольная природа псевдоконтактного сдвига (δ_{PCS}) может приводить к большим изменениям химических сдвигов на значительных расстояниях от парамагнитного иона, причем δ_{PCS} зависит от расположения ядер в пространстве и, таким образом, несет в себе структурную информацию:

$$\delta_{PCS} = \frac{1}{12\pi r^3} \left[\Delta\chi_{ax}(3\cos^2\theta - 1) + \frac{3}{2}\Delta\chi_{rh}\sin^2\theta\cos 2\varphi \right] \quad (29)$$

где r , θ и φ — сферические координаты ядра в системе координат тензора магнитной восприимчивости парамагнитного иона, $\Delta\chi_{ax}$ и $\Delta\chi_{rh}$ — аксиальная и ромбическая анизотропия указанного тензора соответственно. Выражение (29), часто

используемое в структурной биологии для определения структуры биологических макромолекул, меченых парамагнитными зондами [209], методом ЯМР, значительно упрощается в случае аксиальной симметрии комплекса:

$$\delta_{PCS} = \frac{1}{12\pi r^3} [\Delta\chi_{ax}(3\cos^2\theta - 1)] \quad (30)$$

В выражении (30) единственной величиной, зависящей от электронной структуры парамагнитного иона, является значение аксиальной анизотропии тензора магнитной восприимчивости $\Delta\chi_{ax}$, которое зависит от параллельной (χ_{\parallel}) и перпендикулярной (χ_{\perp}) компонент указанного тензора (χ) как:

$$\Delta\chi_{ax} = (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) \quad (31)$$

Решения уравнения Ван-Флека для иона с конфигурацией d^7 в высокоспиновом состоянии приводит к выражениям для температурных зависимостей параллельной (32) и перпендикулярной (33) компонент тензора χ :

$$\chi_{\parallel}(T) = \frac{\mu_B g_{\parallel}^2}{4kT} \cdot \frac{1+9e^{-2D/kT}}{1+e^{-2D/kT}} \quad (32)$$

$$\chi_{\perp}(T) = \frac{\mu_B g_{\perp}^2}{kT} \cdot \frac{1+\frac{3kT}{4D} \cdot (1-e^{-2D/kT})}{1+e^{-2D/kT}} \quad (33)$$

где D – энергия расщепления в нулевом поле, а g_{\parallel} и g_{\perp} – параллельные и перпендикулярные компоненты g-фактора соответственно. Таким образом, температурная зависимость аксиальной анизотропии магнитной восприимчивости может быть рассчитана следующим образом:

$$\Delta\chi_{ax}(T) = \frac{\mu_B g_{\parallel}^2}{4kT} \cdot \frac{1+9e^{-2D/kT}}{1+e^{-2D/kT}} - \frac{\mu_B g_{\perp}^2}{kT} \cdot \frac{1+\frac{3kT}{4D} \cdot (1-e^{-2D/kT})}{1+e^{-2D/kT}} \quad (34)$$

Из выражения (34) хорошо видно, что основным параметром, определяющим температурную зависимость $\Delta\chi_{ax}$, является энергия расщепления в нулевом поле D . Поскольку последняя напрямую связана с барьером обращения намагниченности (U) в случае МММ, для перспективных мономолекулярных магнитов должны наблюдаться очень большие значения псевдоконтактных сдвигов в спектрах ЯМР. Приближение экспериментальных значений температурной зависимости $\Delta\chi_{ax}$

выражением (34) может быть использовано для определения значения D (а также, хотя и с меньшей точностью, значений g_{\parallel} и g_{\perp}).

Для экспрессной оценки перспектив использования нового соединения в качестве МММ необходимо из экспериментальных данных установить температурную зависимость псевдоконтактных сдвигов $\delta_{PCS}(T)$, которая затем по уравнению (30) позволяет найти $\Delta\chi_{ax}(T)$, если известно пространственное строение парамагнитного комплекса (например, из данных РСА или квантовохимических расчетов). Помимо парамагнитных контактных и псевдоконтактных вкладов экспериментально наблюдаемые значения химических сдвигов также содержат диамагнитный вклад ($\delta_{\text{диа}}$). Его можно извлечь из спектров ЯМР подходящего диамагнитного аналога изучаемого парамагнитного комплекса (например, комплекса цинка(II) или низкоспинового железа(II)):

$$\delta_{\text{эксп}} = \delta_{\text{диа}} + \delta_{CS} + \delta_{PCS} \quad (35)$$

Как следует из выражения (35), значения контактных сдвигов зависят от изотропной константы сверхтонкого взаимодействия (СТС) и, как следствие, от распределения спиновой плотности, которое легко получить из квантовохимических расчетов в рамках теории функционала плотности (DFT). Таким образом, регистрация спектров ЯМР парамагнитного комплекса в относительно широком интервале температур (например, от 220 до 320 К) с последующим анализом парамагнитных сдвигов путем аппроксимации экспериментальных данных выражением (30) с учетом диамагнитного и контактного вкладов позволяет установить температурную зависимость $\Delta\chi_{ax}(T)$, а в результате – энергию расщепления в нулевом поле D и соответствующий барьер перемагничивания U .

Стоит отдельно остановиться на ограничениях предложенного подхода и возможных путях их преодоления. Во-первых, для систем с симметрией ниже аксиальной необходимо использовать не выражение (30), а выражение (29). При этом в ряде случаев (например, для комплексов f -элементов) может потребоваться включение анизотропных членов более высокого порядка. Во-вторых, для конформационно-подвижных соединений необходимо учитывать возможную

динамику их молекул в шкале времени ЯМР при комнатной температуре. Пример такого подхода рассмотрен в Главе 5. В-третьих, выражения (29) и (30) основаны на т.н. модели Блини и приближении центрального иона, согласно которым расстояние между магнитным ядром и парамагнитным центром достаточно велико и псевдоконтактный вклад определяется взаимодействием со спиновой плотностью, локализованной на ионе металла. При необходимости делокализацию плотности неспаренного электрона на лиганд можно учесть с использованием данных квантовой химии, полученных при расчете контактных сдвигов. Наконец, уравнение Ван-Флека, на котором основаны выражения (32) и (33), не учитывает присутствие орбитального момента, не погашенного полем лиганда, и оно, строго говоря, неприменимо для систем с вырожденным основным состоянием.

Несмотря на возможность модификации вышеуказанных уравнений, которая позволит учитывать спин-орбитальное взаимодействие явным образом, необходимость такого усложнения не очевидна. Это вызвано тем, что при анализе магнитных свойств подавляющего большинства МММ в литературе используется популярный спин-гамильтониан $H_{ZFS} = D[S_z^2 - S(S + 1)/3]$, для которого и выведено выражение (34). Тем не менее, в Главе 6.3 приведен пример непосредственного использования энергий уровней МММ, рассчитанных при диагонализации спин-гамильтониана (42), для интерпретации данных парамагнитного ЯМР. При желании этот спин-гамильтониан может быть модифицирован для непосредственного учета выбранных особенностей электронной структуры системы. Для адаптации предложенного подхода к МММ на основе ионов лантанидов выражение (34) также необходимо переформулировать в терминах расщеплений энергетических уровней, обусловленных полем лигандов.

Следует отметить, что предложенный анализ парамагнитных сдвигов в спектрах ЯМР не требует, в отличие от ряда других способов исследования магнитных свойств материалов, наработки значительного количества изучаемого соединения, его тщательной очистки и даже выделения его из реакционной массы, т.к. сигналы потенциальных МММ наблюдаются в тех областях спектра, в которых сигналы от других соединений обычно отсутствуют. Таким образом, разработанный подход,

использующий спектроскопию ЯМР, которая является одним из наиболее распространенных методов исследования вещества в научных учреждениях химического профиля, позволяет быстро и надежно оценить, является ли новое парамагнитное соединение мономолекулярным магнитом.

Глава 3. Магнитные свойства низкоспиновых клатрохелатов кобальта(II)

3.1. Магнитные свойства низкоспиновых клатрохелатов кобальта(II) по данным спектроскопии ЭПР

Как было показано в Главе 1, комплексы переходных металлов, обладающие необычной тригонально-призматической геометрией, такие как трис-диоксиматные клатрохелаты с инкапсулированным ионом кобальта(II), представляют большой интерес в качестве предшественников молекулярных магнитных материалов. Основным способом получения трис-диоксиматных клатрохелатов – прямая темплатная сшивка на ионе переходного металла трех молекул α -диоксима соответствующим сшивающим агентом (Схема 1), при которой выбор заместителя у сшивающего атома может быть использован для т.н. *апикальной* функционализации. В свою очередь, *реберная* функционализация (варьирование заместителей в хелатирующих α -диоксиматных фрагментах) возможна как за счет выбора соответствующих исходных α -диоксимов, так и путем последующего нуклеофильного замещения реакционноспособных атомов в реберных фрагментах (Схема 1).

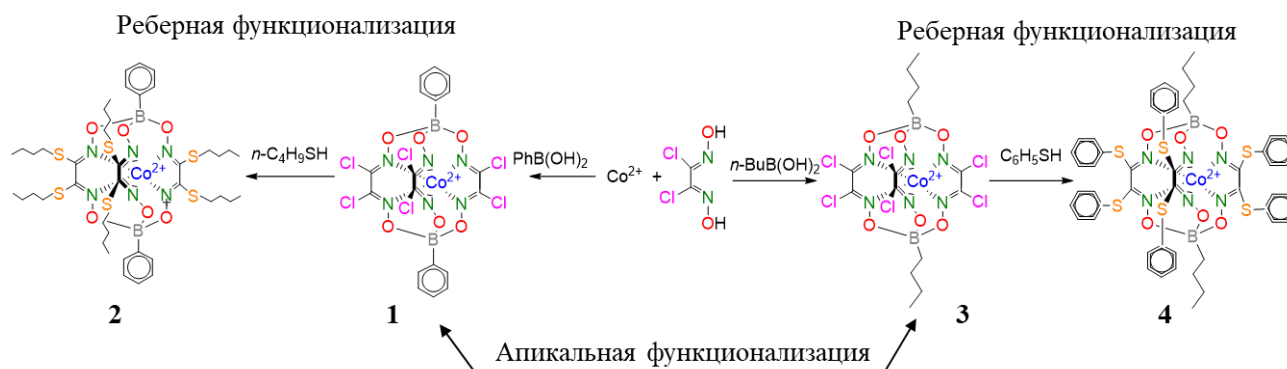


Схема 1. Реберная и апикальная функционализация макробициклических трис-диоксиматов (клатрохелатов) кобальта(II).

Клатрохелаты кобальта(II), содержащие в реберных положениях тиоарильные и тиоалкильные фрагменты [210], имеют низкоспиновую d^7 -конфигурацию, что следовало из величины эффективного магнитного момента, близкого к таковому для чисто низкоспинового комплекса с $S = \frac{1}{2}$ ($\mu_{\text{eff}} = 1.73$ М.Б.). Полученные для них

спектры ЭПР (Рис. 23) практически идентичны и характеризуются слегка ромбичным g -фактором и значительной ромбичностью тензора сверхтонкой структуры (СТС), обусловленной взаимодействием с ядром ^{59}Co ($I_{\text{Co}} = 7/2$). Низкоспиновая природа данных клатрохелатов была также подтверждена при помощи магнитометрии. Так, температурная зависимость магнитной восприимчивости четко указывала на то, что ион кобальта в этих комплексах является низкоспиновым ($S = 1/2$) с чисто-спиновыми значениями $\chi_{\text{M}}T \approx 0.38 \text{ см}^3 \text{ К моль}^{-1}$.

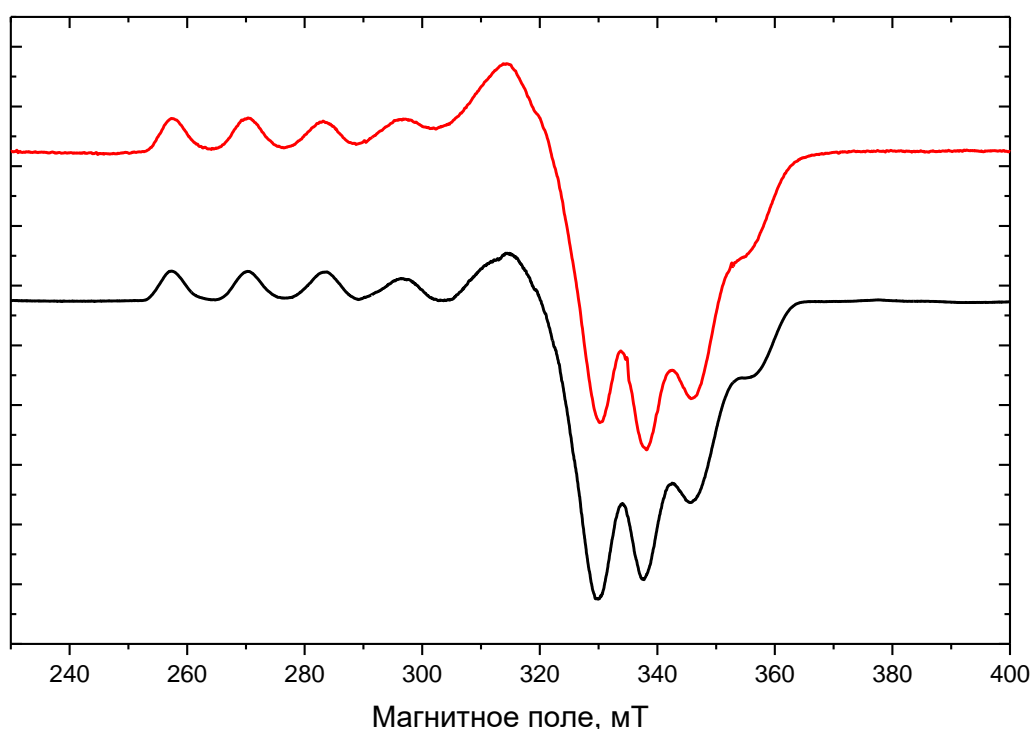
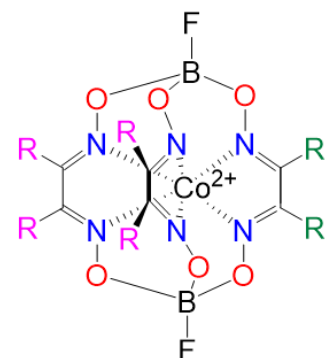
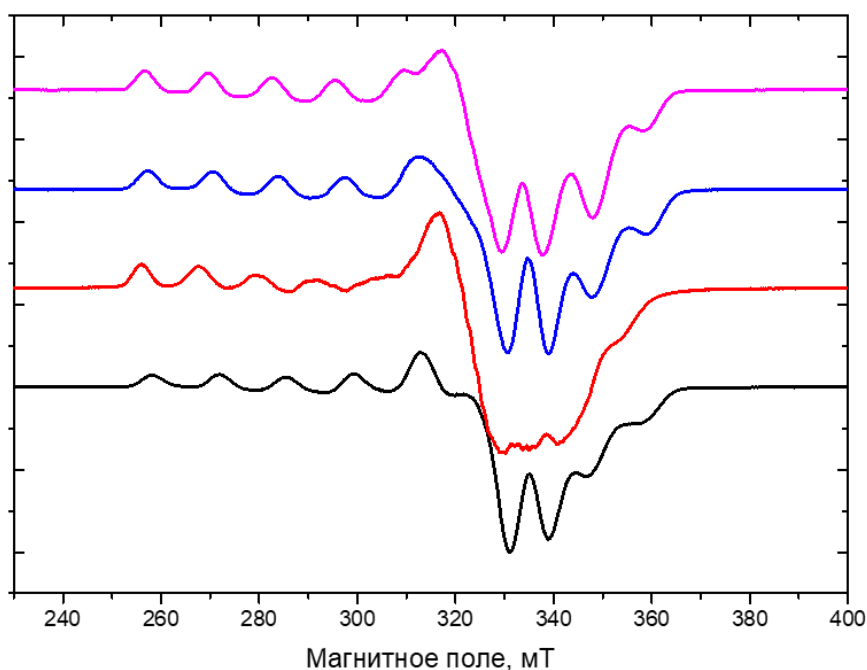


Рис. 23. Спектры ЭПР в X-диапазоне замороженного раствора клатрохелатов $\text{Co}[\text{Gm}(\text{S}(\text{H}-\text{C}_4\text{H}_9)_2)_3(\text{BC}_6\text{H}_5)_2$ (**2**, красная линия) и $\text{Co}[\text{Gm}(\text{S}(\text{H}-\text{C}_8\text{H}_{15})_2)_3(\text{BC}_6\text{H}_5)_2$ (**5**, черная линия) в толуоле при 30 К.

Аналогичные по своему виду спектры были получены и в случае клатрохелатов кобальта **5** - **8** с несимметричными [211; 212] реберными заместителями (Рис. 24). Хотя максимальное разрешение спектров ЭПР достигалось при гелиевых температурах, для большинства соединений их удалось пронаблюдать до температур, превышающих 120 К, что свидетельствует о значительном времени электронной релаксации, характерной для низкоспиновых комплексов кобальта(II). Поскольку

длительная электронная релаксация, как правило, приводит к значительному ускорению ядерной релаксации, спектры ЯМР этих соединений при комнатной температуре демонстрируют заметное уширение формы линии, а также сравнительно небольшие парамагнитные сдвиги, природа которых будет подробно описана ниже.



R = Ph, R' = SH-C ₈ H ₁₇	CoBd ₂ (SOct) ₂ (BF) ₂	6
R = Ph, R' = Cl	CoBd ₂ Cl ₂ (BF) ₂	7
R = Ph, R' = Me	CoBd ₂ Dm(BF) ₂	8
R = Me, R' = Ph	CoDm ₂ Bd(BF) ₂	9

Рис. 24. Спектры ЭПР в X-диапазоне замороженного раствора клатрохелатов **5**, **6**, **7** и **8** (сверху вниз) в толуоле при 30 К.

Поскольку наилучшее разрешение в спектрах ЭПР было достигнуто в случае исходных гексахлороклатрохелатов Co(GmCl₂)₃(BR)₂ в связи с отсутствием в их реберных фрагментах протонов, на которых в противном случае происходило дополнительное расщепление за счет СТС, ведущее к увеличению ширины линии, именно они были выбраны для более детального анализа спектров ЭПР

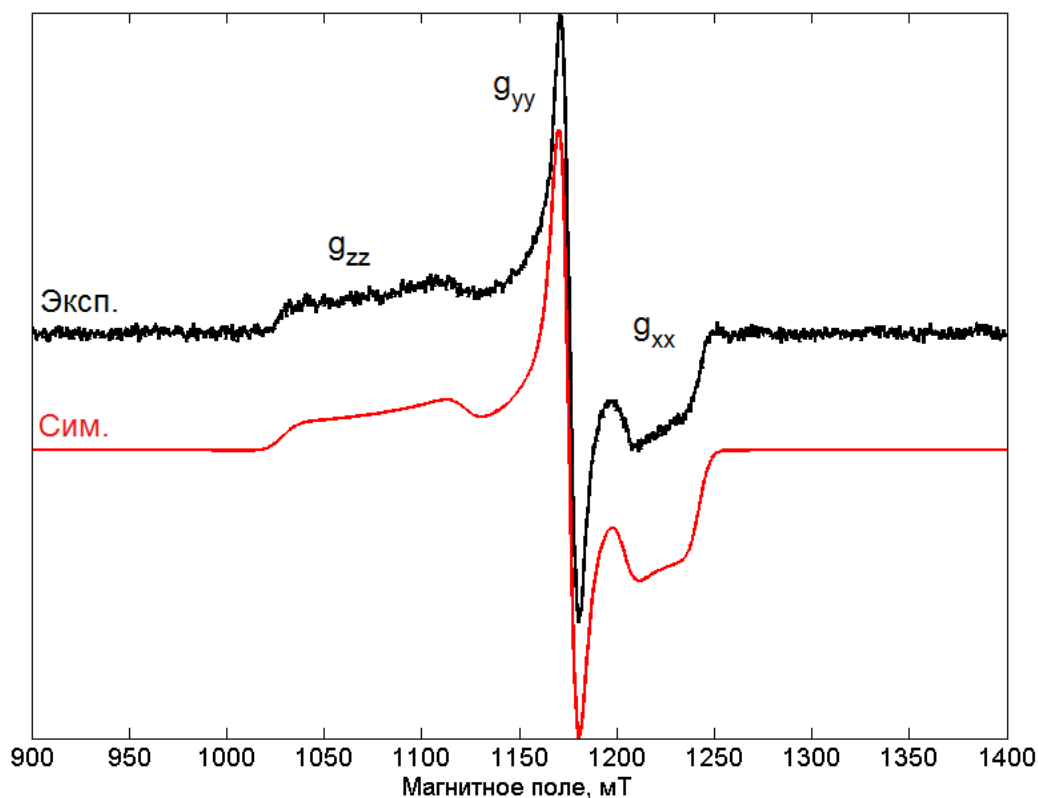


Рис. 25. Спектр ЭПР раствора $\text{Co}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BMe})_2$ **10** в толуоле при 20 К в Q-диапазоне (черная линия) и его симуляция (красная линия).

Спектр ЭПР в Q-диапазоне раствора комплекса $\text{Co}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BMe})_2$ **10** при 20 К содержит три хорошо различимые компоненты (Рис. 25). Они соответствуют трем основным компонентам \mathbf{g} -тензора g_{xx} , g_{yy} и g_{zz} , то есть \mathbf{g} -тензор является ромбическим ($g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$). Стоит рассмотреть причины наблюдаемой ромбичности, поскольку для системы с формальной симметрией D_3 ее проявление неожиданно. В случае такой тригональной геометрии орбитали d_{xz} и d_{yz} оказываются вырожденными по энергии (Рис. 26а). Поскольку на этих орбиталях локализован один неспаренный электрон, такая конфигурация является орбитально-вырожденной и поэтому нестабильной по отношению к Ян-Теллеровскому искажению, снимающему вырождение и понижающему симметрию молекулы (Рис. 26б). В шестикоординированных октаэдрических комплексах кобальта эффект Яна-Теллера обычно проявляется в виде тетрагонального искажения координационного полиэдра и изменения длин нескольких связей металл-лиганд. В случае жесткого макробициклического клеточного лиганда подобное искажение становится невозможным, вследствие чего

Ян-Теллеровское искажение практически не изменяет геометрию самого лиганда, а симметрия молекулы комплекса понижается за счет смещения инкапсулированного иона кобальта из ее центра (Рис. 26в). По рентгенодифракционным данным такое смещение наблюдалось для всех изученных низкоспиновых клатрохелатов кобальта(II), причем длины связей Co–N уменьшались для двух хелатирующих α-диоксиматных фрагментов и увеличивались для третьего (разница в длинах связей составляла порядка 0.15 Å). Стоит отметить, что наблюдаемое искажение *цис*-типа является достаточно нестандартным [213; 214] для координационных соединений.

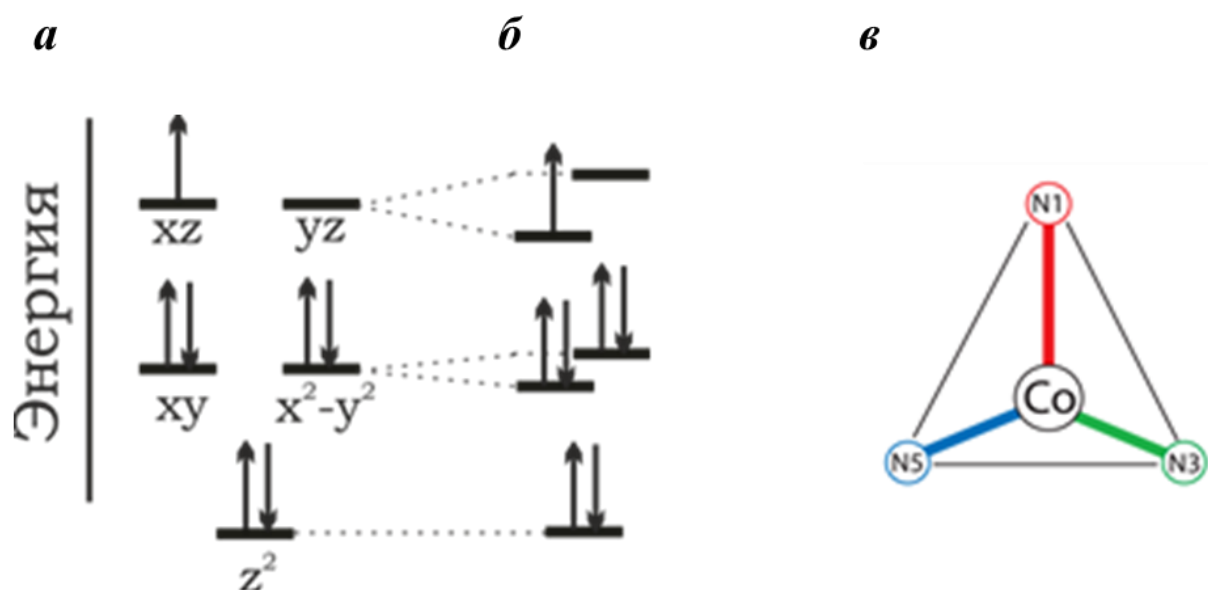


Рис. 26. (а) *d*-орбитали иона кобальта(II) в тригонально-призматическом поле лигандов, (б) снятие их вырождения под действием эффекта Яна-Теллера и (в) соответствующее искажение геометрии, связанное со смещением иона кобальта(II) из центра его координационного полиэдра.

Количественная интерпретация данных ЭПР возможна при теоретическом моделировании экспериментальных спектров ЭПР (т.н. *симуляции*). При этом резонансные частоты находили путем определения собственных значений спин-гамильтониана, в общем случае включающего вклады, связанные с электрон-электронными и электрон-ядерными взаимодействиями различной природы:

$$\hat{H} = \sum_i [\hat{H}_Z(i)] + \sum_k [\hat{H}_{NZ}(k) + \hat{H}_{NQ}(k)] + \sum_{i>j} \hat{H}_{ZFS}(i, j) + \sum_{i,k} \hat{H}_{HF}(i, k) \quad (36),$$

где $\hat{H}_Z(i)$ — Зеемановский спин-гамильтониан i -го электрона (первый член в выражении (25)), $\hat{H}_{NZ}(k)$ — аналогичный Зеемановский ядерный спин-гамильтониан k -го ядра, $\hat{H}_{NQ}(k)$ — вклад, связанный с присутствием у k -го ядра квадрупольного момента, $\hat{H}_{ZFS}(i, j)$ — спин-гамильтониан взаимодействия между i -м и j -м электронами (второй член в выражении (25)), а $\hat{H}_{HF}(i, k)$ — спин-гамильтониан сверхтонкого взаимодействия i -го электрона с k -м ядром (третий член в выражении (25)).

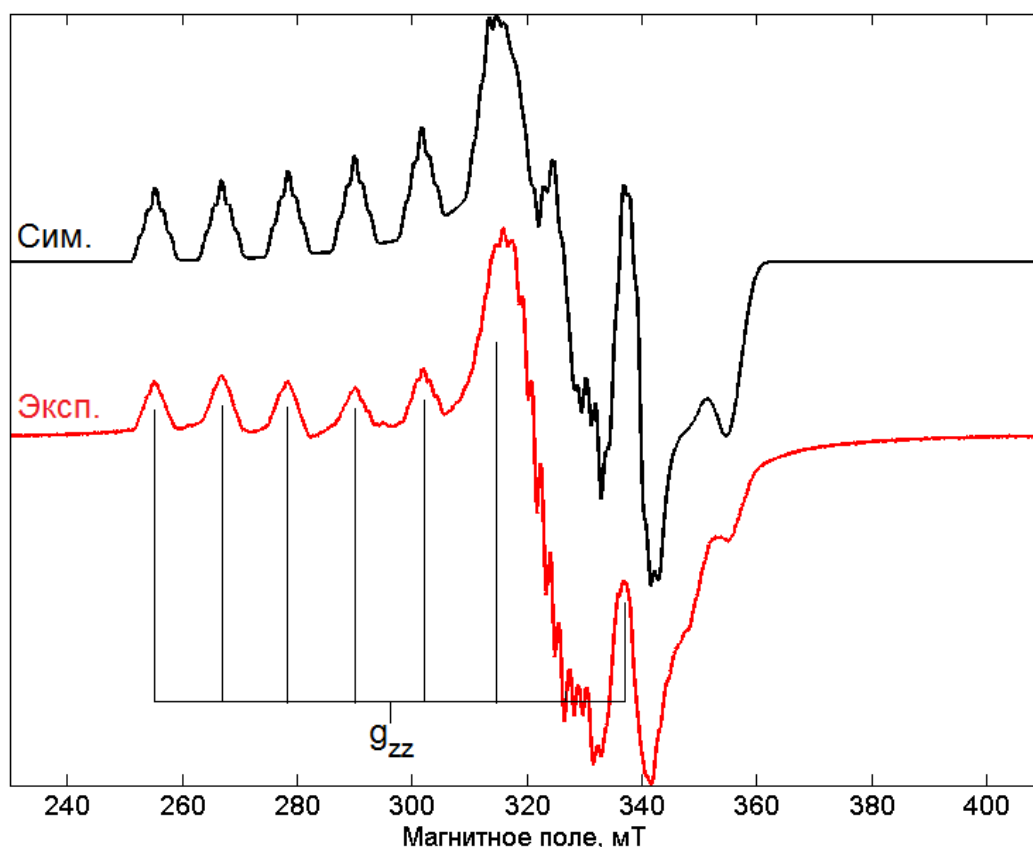


Рис. 27. Спектр ЭПР раствора $\text{Co}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BMe})_2$ **10** в толуоле при 20 К в X-диапазоне (красная линия) и его симуляция (черная линия). Симуляции спектров были выполнены при помощи программного пакета EasySpin [215]. Дополнительно показано значение g_{zz} компоненты g -тензора и расщепление указанной компоненты на восемь составляющие сверхтонким взаимодействием с ядром кобальта ^{59}Co .

Спин-гамильтониан (36) значительно упрощается в случае низкоспиновых комплексов кобальта(II), поскольку для спинового дублета (единственного неспаренного электрона) электрон-электронного взаимодействия не наблюдается, а

вклады, связанные с ядерными Зеемановской и квадрупольной составляющей, достаточно малы, чтобы ими можно было пренебречь. В этом случае упрощенный спин-гамильтониан содержит только вклады электронного эффекта Зеемана и электрон-ядерного сверхтонкого взаимодействия (в первую очередь, с инкапсулированным ядром кобальта ^{59}Co , а также с ближайшими ядрами азота ^{14}N , входящими в первую координационную сферу иона металла):

$$\hat{H} = \hat{H}_Z + \sum_k \hat{H}_{HF}(k) = \mu_e \mathbf{B} g \hat{S} + h \hat{S} \mathbf{A}^{Co} \hat{I} + h \hat{S} \sum_{k=1}^n \mathbf{A}_k^N \hat{I}_k^N \quad (37)$$

где \mathbf{A}^{Co} — тензор СТВ с ядром ^{59}Co ($I = 7/2$), \mathbf{A}^N — тензор СТВ с ядрами ^{14}N ($I = 1$). Суммирование по n проводится по всем ядрам ^{14}N , для которых сверхтонкая структура приводит к расщеплениям, превышающим ширину линии в спектре.

В отличие от спектра в Q-диапазоне спектр ЭПР раствора $\text{Co}(\text{GmCl}_2)_3(\text{VMe})_2$ **10** при 20 К в X-диапазоне имеет хорошо разрешенную структуру, обусловленную сверхтонким взаимодействием с ядром кобальта ^{59}Co ($I = 7/2$), приводящим к расщеплению сигнала на восемь равноотстоящих компонент (Рис. 28). Каждая из указанных компонент дополнительно расщеплена на пять линий с соотношением интенсивности 1:2:3:2:1. Такая форма сигнала является характерной для сверхтонкого взаимодействия с двумя ядрами с $I = 1$. Это свидетельствует о том, что только на двух из шести донорных атомов азота локализована спиновая плотность, достаточная для того, чтобы вызвать заметное расщепление в спектре. С учетом большого количества перекрывающихся сигналов прямая симуляция этого спектра с использованием спин-гамильтониана (37) была затруднительной. В первую очередь подобное перекрывание связано с тем, что в замороженном растворе одновременно присутствуют молекулы во всех возможных ориентациях относительно магнитного поля, что ввиду анизотропии как g -тензора, так и тензора СТС приводит к достаточно сложной форме суммарного спектра.

Один из способов упрощения спектров ЭПР связан с регистрацией спектров для монокристаллов, в которых существует лишь одна или несколько ориентаций изучаемого комплекса относительно магнитного поля. В этом случае эффективные значения g -фактора и константы СТВ A составят:

$$g = \sqrt{\sin^2\theta \cos^2\varphi g_{xx}^2 + \sin^2\theta \sin^2\varphi g_{yy}^2 + \cos^2\theta g_{zz}^2} \quad (38)$$

$$A = \sqrt{\sin^2\theta \cos^2\varphi A_{xx}^2 + \sin^2\theta \sin^2\varphi A_{yy}^2 + \cos^2\theta A_{zz}^2} \quad (39)$$

где φ и θ — полярные координаты вектора магнитного поля в системе координат соответствующих тензоров. Вращение монокристалла внутри резонатора ЭПР-спектрометра (в большинстве случаев достигаемое путем поворота ампулы для проведения измерений вокруг своей оси) приведет к изменению ориентации собственных векторов тензоров \mathbf{g} и \mathbf{A} относительно магнитного поля и, как следствие, к изменению наблюдаемых значений g -фактора и константы СТВ в соответствии с выражениями (38) и (39).

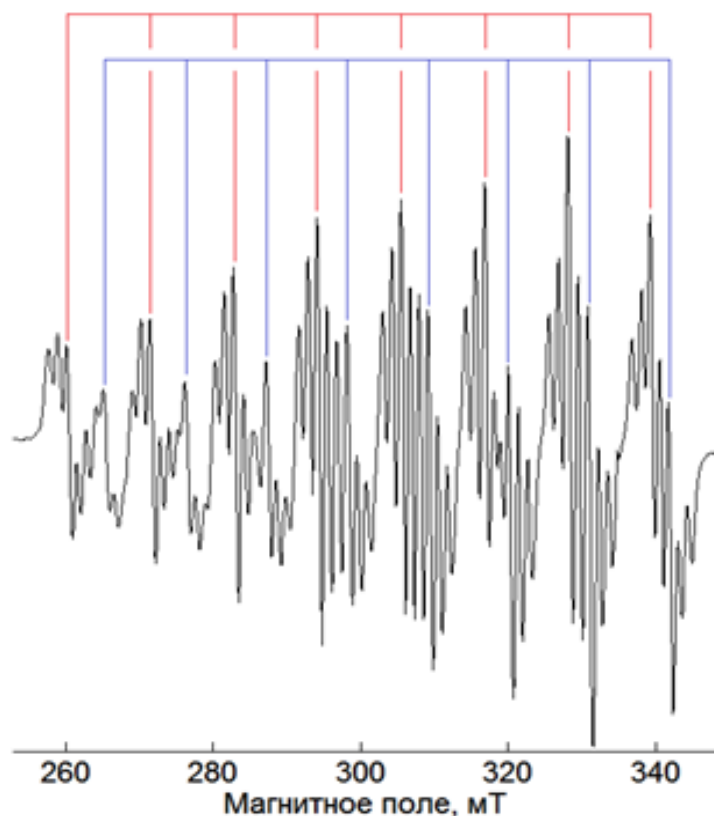


Рис. 28. Спектр ЭПР комплекса $\text{Co}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BCH}_3)_2$ **10** в одной из ориентаций монокристалла (X-диапазон, 20 К).

В отличие от замороженного раствора, в котором парамагнитные молекулы комплекса находятся на значительном расстоянии друг от друга, в монокристалле межмолекулярные спин-спиновые взаимодействия могут привести к очень большому уширению линий в спектрах ЭПР. По этой причине для клатрохелата $\text{Co}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BMe})_2$ **10** был получен диамагнитно-разбавленный монокристалл, в

котором пять процентов парамагнитного комплекса $\text{Co}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{BMe})_2$ **10** сосуществовало с 95% его диамагнитного аналога $\text{Fe}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{BMe})_2$ (**10-dia**). Спектры ЭПР в X-диапазоне, зарегистрированные при температуре 20 К, продемонстрировали (Рис. 28) улучшение спектрального разрешения. Тем не менее, количество наблюдаемых линий заметно превышало ожидаемое для системы с одним ядром ^{59}Co и двумя ядрами ^{14}N .

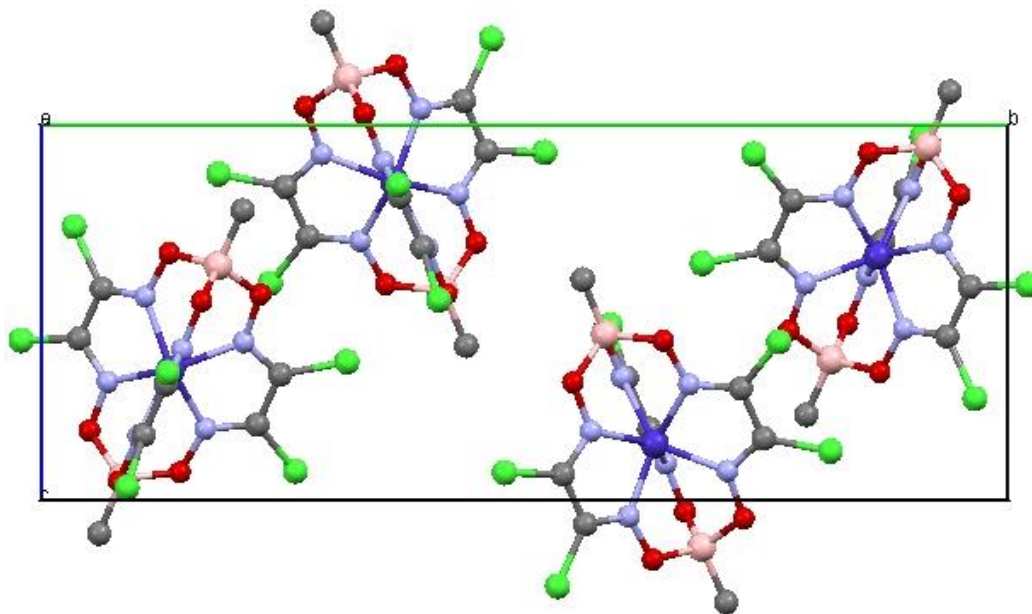


Рис. 29. Молекулы комплекса $\text{Co}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BMe})_2$ **10** в элементарной ячейке кристалла.

В соответствии с рентгенодифракционными данными для монокристалла $\text{Co}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BMe})_2$ (**10**, пространственная группа $P2_1/c$, $Z = 4$) его элементарная ячейка содержит четыре молекулы комплекса (Рис. 29), попарно связанные центром инверсии. Инвариантность спектров ЭПР относительно этой операции симметрии означает, что в спектрах монокристалла $\text{Co}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BMe})_2$ **10** ожидаются два набора сигналов, соответствующих различным ориентациям комплекса в элементарной ячейке (Рис. 28).

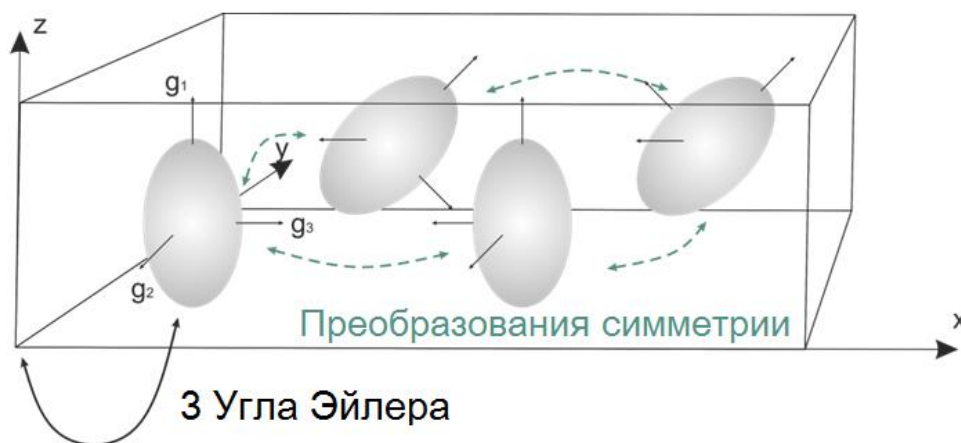


Рис. 30. Системы координат, связанные с положением образца (x,y,z) и с основными компонентами g -тензора ($g_1g_2g_3$).

Как было указано выше, в отсутствие двухосного гониометра единственная возможность изменения ориентации монокристалла внутри криостата ЭПР спектрометра связана с поворотом ампулы для регистрации спектров ЭПР вокруг вертикальной оси (оси z' лабораторной системы координат). Геометрия магнита ЭПР спектрометра такова, что в этом случае магнитное поле будет направлено вдоль оси y' той же системы координат. Относительное положение системы координат образца (x,y,z) в лабораторной системе координат ($x'y'z'$) проще всего описать при помощи трех углов Эйлера (α' , β' и γ').

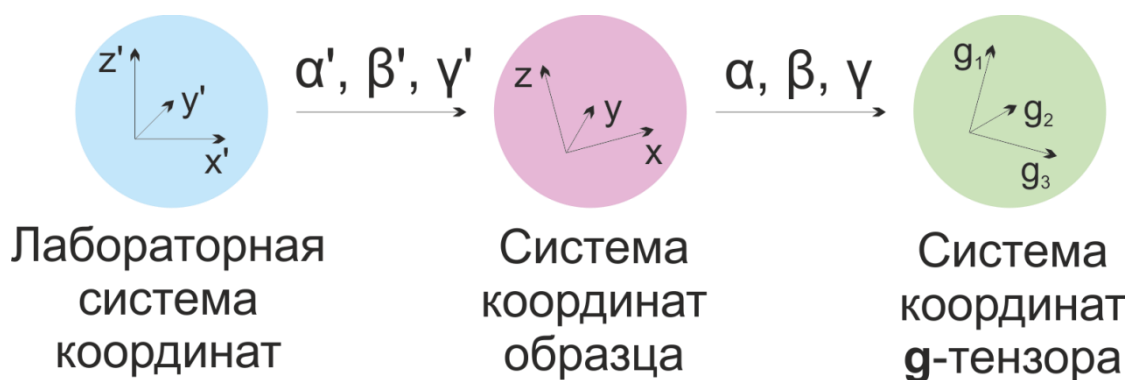


Рис. 31. Рассматриваемые при симуляции спектров ЭПР системы координат и углы Эйлера, переводящие их друг в друга.

Положение основных осей тензоров g и A для одной из молекул в монокристалле относительно системы координат образца тогда можно описать еще одной тройкой углов Эйлера α , β и γ (Рис. 30). Таким образом, поскольку относительное расположение молекул в элементарной ячейке известно из

рентгенодифракционных данных, анализ двухкомпонентных спектров ЭПР может помочь определить расположение систем координат, связанных с основными компонентами тензоров \mathbf{g} и \mathbf{A} , в молекуле комплекса (Рис. 31).

Для диамагнитно-разбавленного монокристалла $\text{Co}(\text{GmCl}_2)_3(\text{VMe})_2$ **10** была получена зависимость спектра ЭПР (X-диапазон, 20 К) от ориентации с шагом 5° . Симуляция полученного набора спектров с использованием спин-гамильтониана (37) продемонстрировала хорошее согласие формы линии в расчетных спектрах с экспериментальными (Рис. 32). Величина сверхтонкого расщепления на ядрах азота ^{14}N практически не зависела от ориентации монокристалла в магнитном поле, поэтому вместо тензора $\mathbf{A}(^{14}\text{N})$ использовали изотропную константу A . Полученные в результате симуляции значения Эйлеровых углов α , β и γ , связывающих систему координат монокристалла с системой координат одной из молекул комплексов, позволили точно определить расположение осей, связанных с основными компонентами магнитных тензоров \mathbf{g} и $\mathbf{A}(^{59}\text{Co})$ (Рис. 32).

Полученные данные позволили провести симуляцию спектров ЭПР других клатрохелатов кобальта(II) (Схема 1), зарегистрированных для их замороженных растворов в толуоле. Для клатрохелатов с различными апикальными заместителями основные значения \mathbf{g} - и \mathbf{A} -тензоров почти идентичны, в то время как для клатрохелатов с различными реберными заместителями они незначительно различались. Таким образом, магнитные свойства клатрохелатов кобальта(II) слабо зависели от природы функционализирующего заместителя, из чего можно было предположить частичное экранирование парамагнитного центра от электронного влияния заместителей реберными атомами серы.

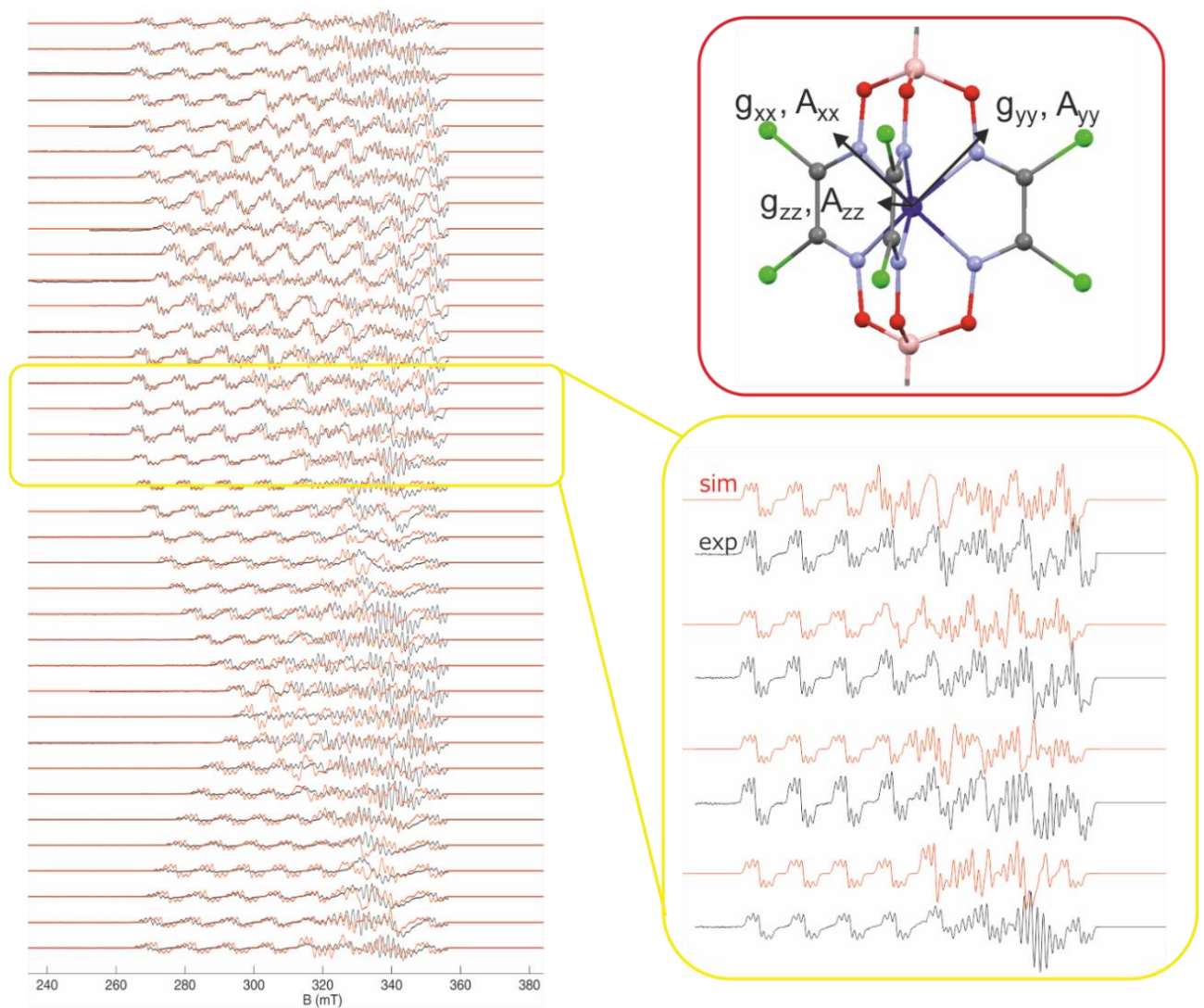


Рис. 32. Сравнение экспериментальных и смоделированных спектров ЭПР (X-диапазон, 20 К), зарегистрированных для диамагнитно-разбавленного монокристалла 5% $\text{Co}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{VMe})_2$ /95% $\text{Fe}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{VMe})_2$, и расположение магнитных осей относительно молекулярной системы координат. Смоделированные спектры получены с использованием следующих параметров: $g_{xx} = 1.980$; $g_{yy} = 2.086$; $g_{zz} = 2.260$; $A_{xx} = 130$ МГц; $A_{yy} = 15$ МГц; $A_{zz} = 370$ МГц; $A_{\text{iso}}(^{14}\text{N}) = 42$ МГц.

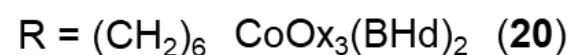
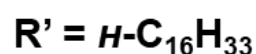
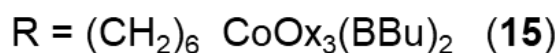
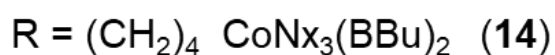
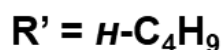
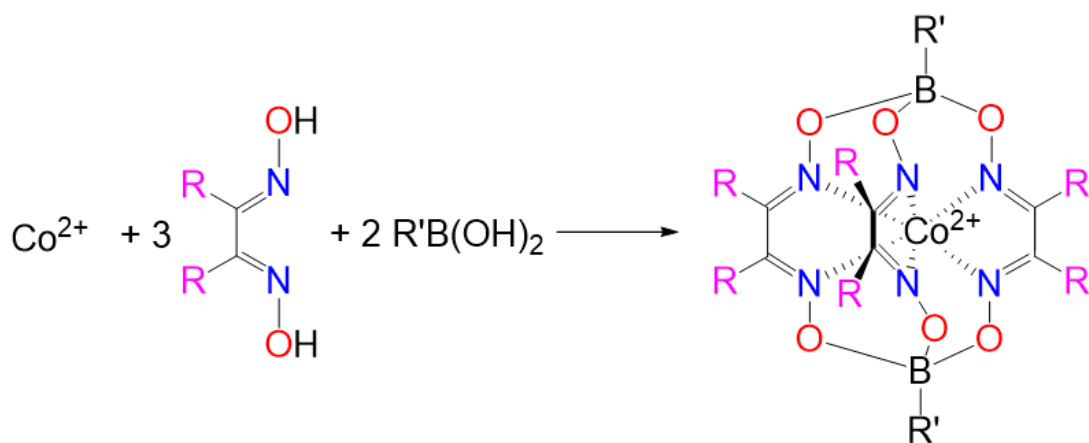


Схема 2. Клатрохелаты кобальта **11** – **20**.

В связи с этим были изучены комплексы, содержащие функционализирующие заместители различной природы, непосредственно связанные с макрополициклическим остовом (Схема 2). Тем не менее, все полученные клатрохелаты этого типа (кроме гексагалогеноклатрохелатов кобальта(II), которые подробно рассмотрены в следующей главе) также оказались низкоспиновыми во всем диапазоне температур. Их спектры ЭПР (Рис. 33 – Рис. 35) характерны для низкоспиновых клатрохелатов кобальта(II). При этом природа апикального заместителя незначительно влияла на вид спектра, в то время как вариация реберного заместителя приводила к изменению как анизотропии g -фактора, так и особенностей СТС (Таблица 4), что позволило сделать вывод о более сильном влиянии реберных заместителей на инкапсулированный ион металла. Такой эффект может быть обусловлен частичной делокализацией плотности неспаренного электрона в π -системах сопряженных фенильных реберных фрагментов. В этом случае в спектрах ЭПР можно было бы ожидать возникновения дополнительных расщеплений,

вызванных СТС с протонами, входящими в состав этих фрагментов. Однако указанные константы СТС слишком малы, чтобы их можно было наблюдать в обычном спектре ЭПР замороженного раствора, поскольку соответствующие расщепления заметно меньше ширины линии. Альтернативным методом наблюдения подобных сверхтонких взаимодействий является парамагнитная спектроскопия ЯМР, применение которой для изучения полученных соединений подробно рассмотрено в следующем подразделе.

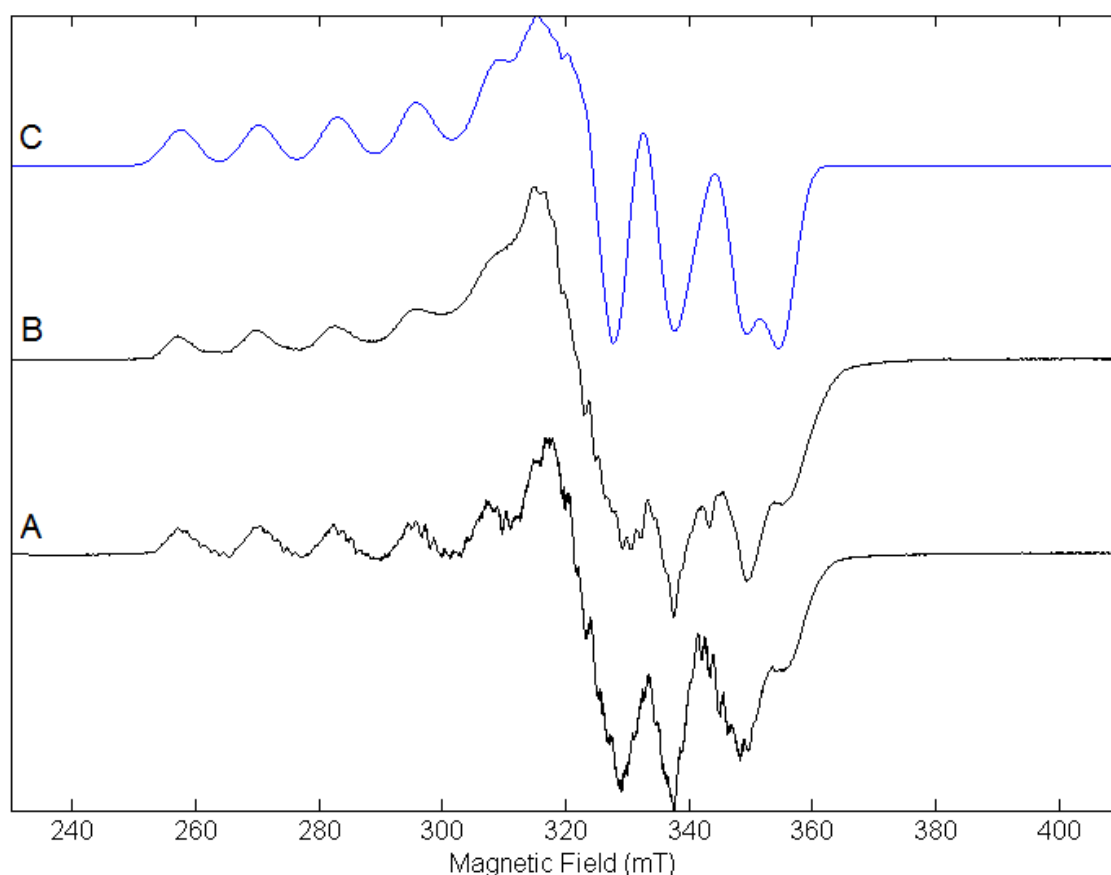


Рис. 33. Экспериментальные спектры ЭПР (X-диапазон, 20 К) клатрохелатов $\text{CoDm}_3(\text{VBu})_2$ (**12**, A) и $\text{CoDm}_3(\text{BHd})_2$ (**17**, B), а также соответствующий симулированный спектр (C).

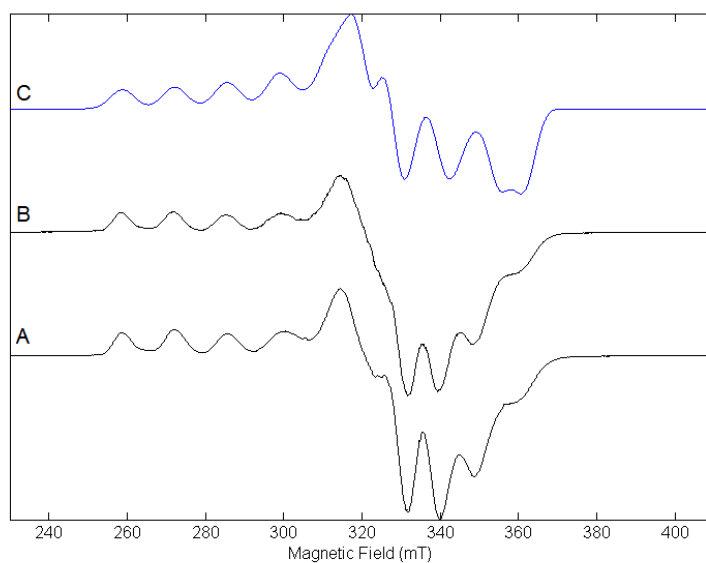


Рис. 34. Экспериментальные спектры ЭПР (X-диапазон, 20 К) клатрохелатов $\text{CoVd}_3(\text{VBu})_2$ (**13**, A) и $\text{CoVd}_3(\text{VHd})_2$ (**18**, B), а также соответствующий симулированный спектр (C).

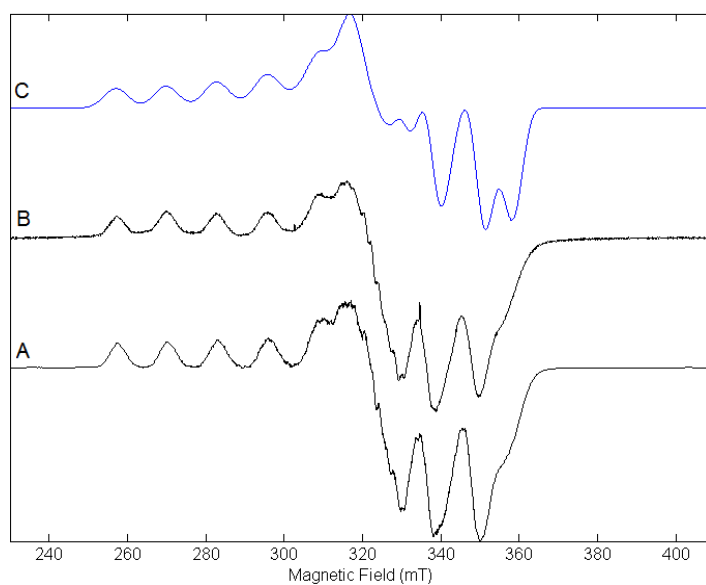


Рис. 35. Экспериментальные спектры ЭПР (X-диапазон, 20 К) клатрохелатов $\text{CoNx}_3(\text{VBu})_2$ (**14**, A) и $\text{CoNx}_3(\text{VHd})_2$ (**19**, B), а также соответствующий симулированный спектр (C).

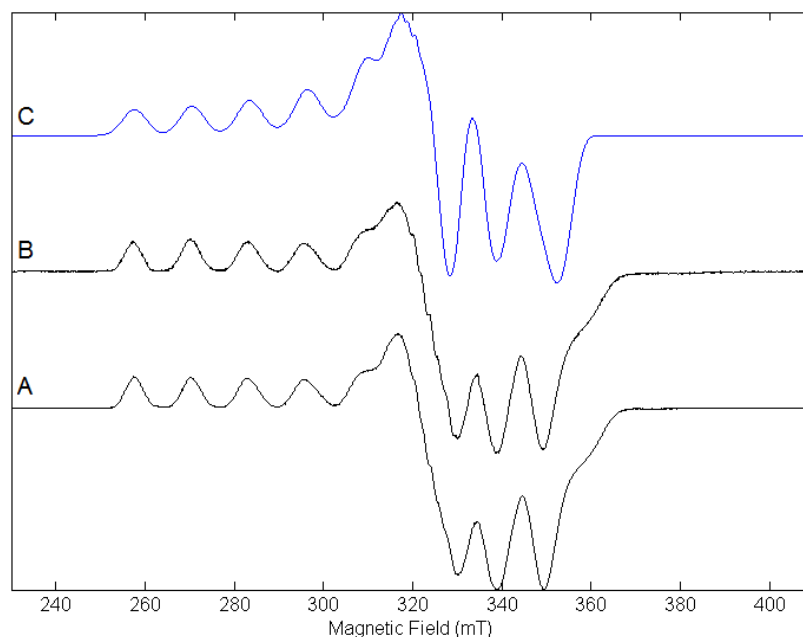


Рис. 36. Экспериментальные спектры ЭПР (X-диапазон, 20 К) клатрохелатов $\text{CoOx}_3(\text{BBu})_2$ (**15**, A) и $\text{CoOx}_3(\text{BHd})_2$ (**20**, B), а также соответствующий симулированный спектр (C).

Таблица 4. Значения диагональных элементов g-тензора и тензора сверхтонкого расщепления для ряда низкоспиновых клатрохелатов кобальта(II).

Комплекс	g-тензор			Тензор СТС		
	g_{xx}	g_{yy}	g_{zz}	A_{xx}	A_{yy}	A_{zz}
$\text{CoGm}_3(\text{BBu})_2$ (11)	2.03	2.1	2.2	60	10	410
$\text{CoDm}_3(\text{BBu})_2$ (12)	1.98	2.09	2.22	110	30	395
$\text{CoDm}_3(\text{BHd})_2$ (17)	1.98	2.09	2.22	110	30	395
$\text{CoBd}_3(\text{BBu})_2$ (13)	1.94	2.09	2.2	100	10	410
$\text{CoBd}_3(\text{BHd})_2$ (18)	1.94	2.09	2.2	100	10	410
$\text{CoNx}_3(\text{BBu})_2$ (14)	1.98	2.05	2.22	150	43	400
$\text{CoNx}_3(\text{BHd})_2$ (19)	1.98	2.05	2.22	150	43	400
$\text{CoOx}_3(\text{BBu})_2$ (15)	1.99	2.09	2.22	90	20	400
$\text{CoOx}_3(\text{BHd})_2$ (20)	1.99	2.09	2.22	90	20	400

3.2. Магнитные свойства низкоспиновых клатрохелатов кобальта(II) по данным спектроскопии ЯМР

Как следовало из анализа спектров ЯМР, все описанные в предыдущем подразделе комплексы (кроме несимметричных комплексов **6** – **9**) в растворе при комнатной температуре имеют C_3 -симметрию, что связано с динамической природой Ян–Теллеровского искажения, приводящей к усреднению их трех возможных искаженных конфигураций в шкале времени ЯМР. Более того, парамагнитные эффекты в спектрах ЯМР низкоспиновых комплексов кобальта(II) могут включать как контактные (обусловленные прямой делокализацией спиновой плотности), так и псевдоконтактные (обусловленные анизотропией g -фактора) парамагнитные сдвиги, которые также будут усредняться за счет динамического эффекта Яна–Теллера. Это делает количественную интерпретацию парамагнитных сдвигов (например, с использованием подхода, предложенного в Главе 2) трудновыполнимой задачей. Тем не менее, на качественном уровне может быть сделан ряд выводов. В частности, сравнительно небольшая анизотропия g -фактора приводит к небольшим псевдоконтактным сдвигам, которые дополнительно уменьшаются за счет динамического Ян–Теллеровского искажения. Однако, как видно из данных ЭПР, аксиальная магнитная анизотропия не может быть полностью усреднена в результате такой динамики, поэтому для апикальных заместителей наблюдаются ненулевые псевдоконтактные сдвиги в область сильного поля. Тем не менее, значения этих сдвигов достаточно невелики и быстро уменьшаются при удалении от парамагнитного центра (Рис. 37).

Для клатрохелатов, имеющих алифатические заместители в реберном положении [216; 217], наблюдаются практически одинаковые значения химических сдвигов для одинаковых ядер заместителей в апикальном положении (Рис. 37), что позволяет сделать вывод о незначительном влиянии таких заместителей на электронную структуру комплекса и полностью соответствует данным, полученным при помощи спектроскопии ЭПР (см. выше).

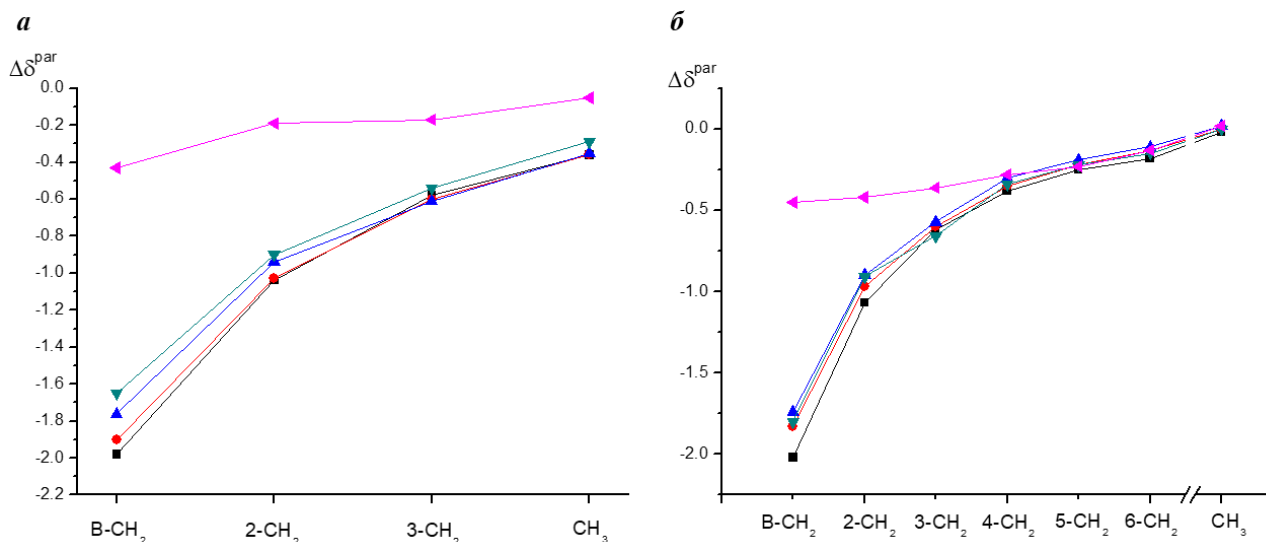


Рис. 37. Значения парамагнитных сдвигов для протонов апикальных заместителей в глиоксиматных (■), диметилглиоксиматных (▼), α-бензилглиоксиматных (◄), ниоксиматных (●) и октоксиматных (▲) *n*-бутилборатных (а) и *n*-гексадецилборатных (б) клатрохелатах кобальта(II) [218].

Парамагнитные сдвиги ядер апикальных заместителей в комплексах **13** и **18**, содержащих ароматические группы в реберных фрагментах, заметно отличаются от остальных. Это, по всей видимости, вызвано значительной делокализацией спиновой плотности и связанным с этим нарушением точно-дипольного приближения. Анализ парамагнитных сдвигов в спектрах ЯМР для ядер реберных фрагментов подтверждает значительную делокализацию спиновой плотности на ядрах инкапсулирующего лиганда. В случае глиоксиматного, диметилглиоксиматного и α-бензилглиоксиматных клатрохелатов кобальта(II) наблюдается альтернирование знака парамагнитного сдвига (Рис. 38), что однозначно указывает на вклад плотности неспаренного электрона в π-систему макробициклического лиганда [219]. Данный эффект еще более заметен при одновременном рассмотрении парамагнитных сдвигов комплексов кобальта(II) с тиоарильными реберными заместителями **4** и **21 – 23** (Рис. 39). В случае алифатических реберных заместителей также наблюдается зависимость парамагнитного сдвига от расстояния до инкапсулированного иона кобальта, что свидетельствует о ненулевом σ-вкладе.

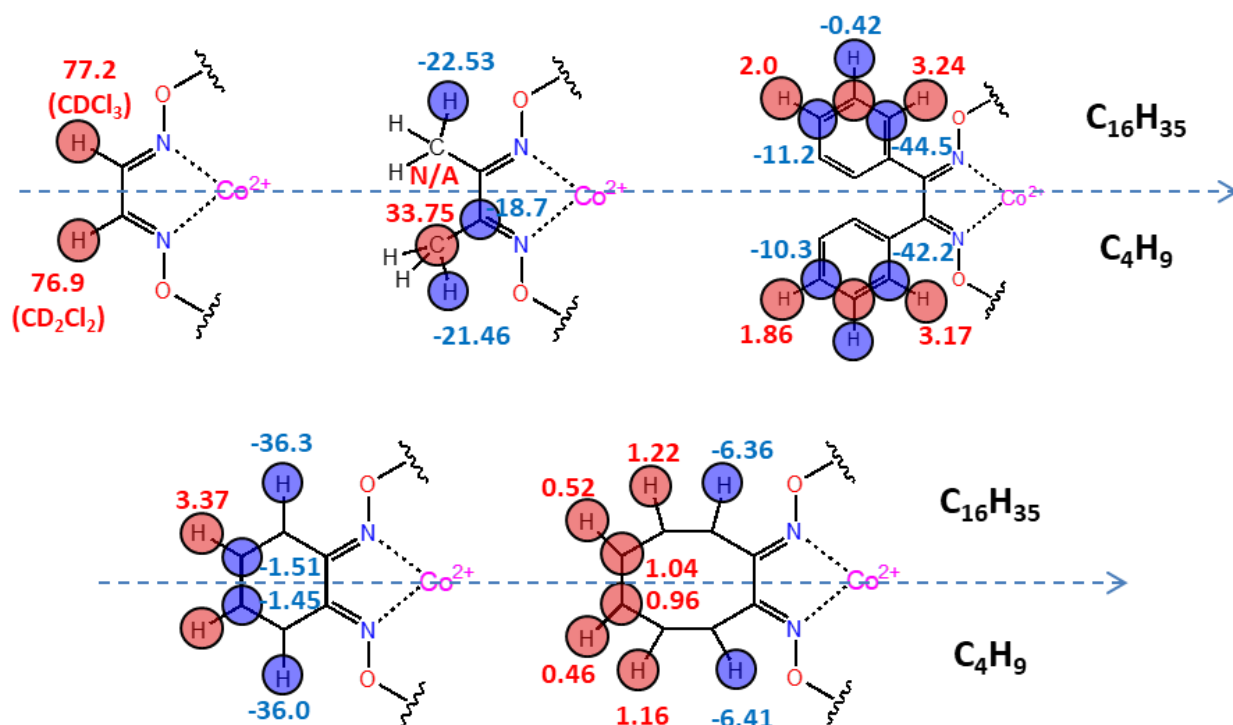


Рис. 38. Сравнение парамагнитных сдвигов в спектрах ЯМР в n -бутилборатных и n -гексадецилборатных клатрохелатах кобальта(II). Слабопольные парамагнитные сдвиги показаны красным, сильнопольные – синим.

Таким образом, спектроскопия ЯМР позволяет быстро идентифицировать низкоспиновые клатрохелаты кобальта(II), т.к. наблюдаемые для них парамагнитные сдвиги являются характерными из-за особенностей их электронной структуры. Однако для ряда полученных комплексов (гексагалогенозамещенных клатрохелатов кобальта(II)) спектры ЯМР не укладывались в описанную картину, что свидетельствовало о заселении другого спинового состояния и, как следствие, совершенно другой электронной структуре. Особенности магнитных свойств таких соединений описаны в следующих двух Главах.

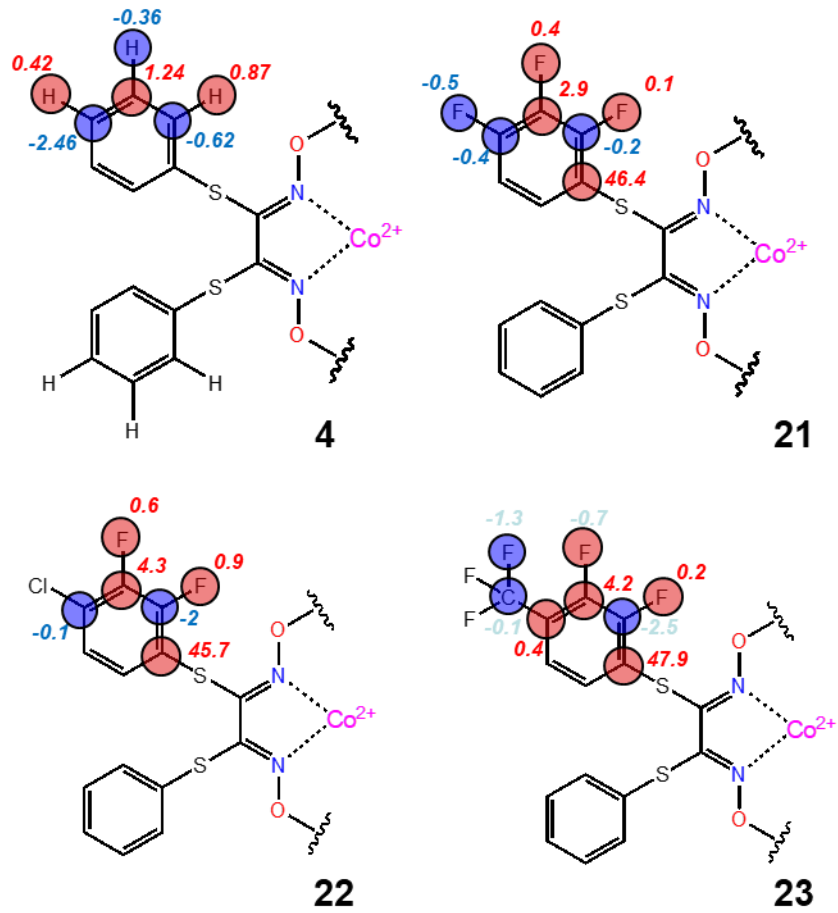


Рис. 39. Сравнение парамагнитных сдвигов в спектрах ЯМР клатрохелатов кобальта(II) с тиоарильными реберными фрагментами [220]. Слабопольные парамагнитные сдвиги показаны красным, сильнопольные – синим.

Глава 4. Особенности спинового перехода в гексагалогеноклатрохелатах кобальта(II)

Клатрохелаты кобальта(II), полученные прямой темплатной сшивкой трех молекул дихлорглиоксима на ионе кобальта(II) различными бороновыми кислотами (Схема 3), по данным магнитометрии претерпевали температурно-индуцированный спиновый переход. В зависимости от природы апикальных заместителей все полученные соединения можно разделить на две основные группы – комплексы с алифатическими апикальными фрагментами, для которых спиновый переход не полностью завершён при комнатной температуре [221; 222], и комплексы, в которых высокоспиновое состояние является основным в этих условиях [223; 224; 225] (Рис. 40). В первом случае для некоторых образцов на кривой спинового перехода наблюдались аномалии, отнесенные к структурно-фазовым переходам, вызванным конформационной динамикой длинноцепочечного алифатического апикального заместителя. Кроме того, в этих соединениях форма кривой спинового перехода зависела от предыстории образца, в первую очередь – от степени дисперсности мелкокристаллического образца, использованного для магнитных измерений.

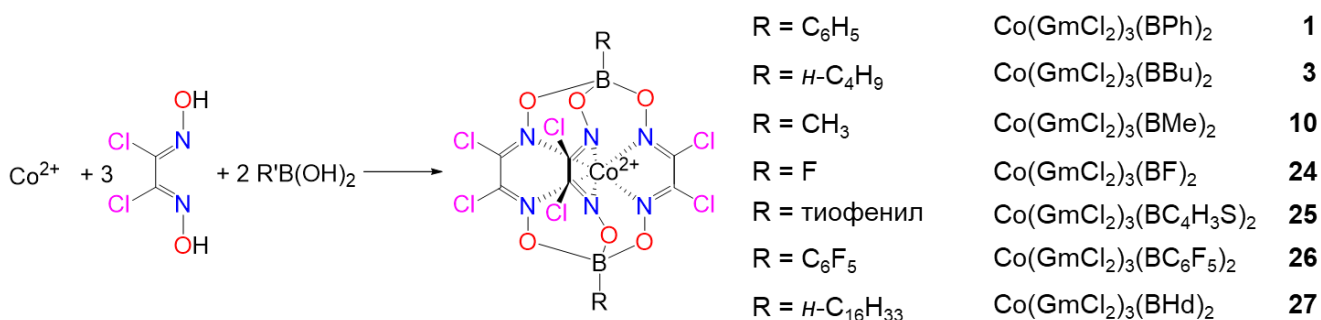


Схема 3. Получение гексахлороклатрохелатов кобальта(II)

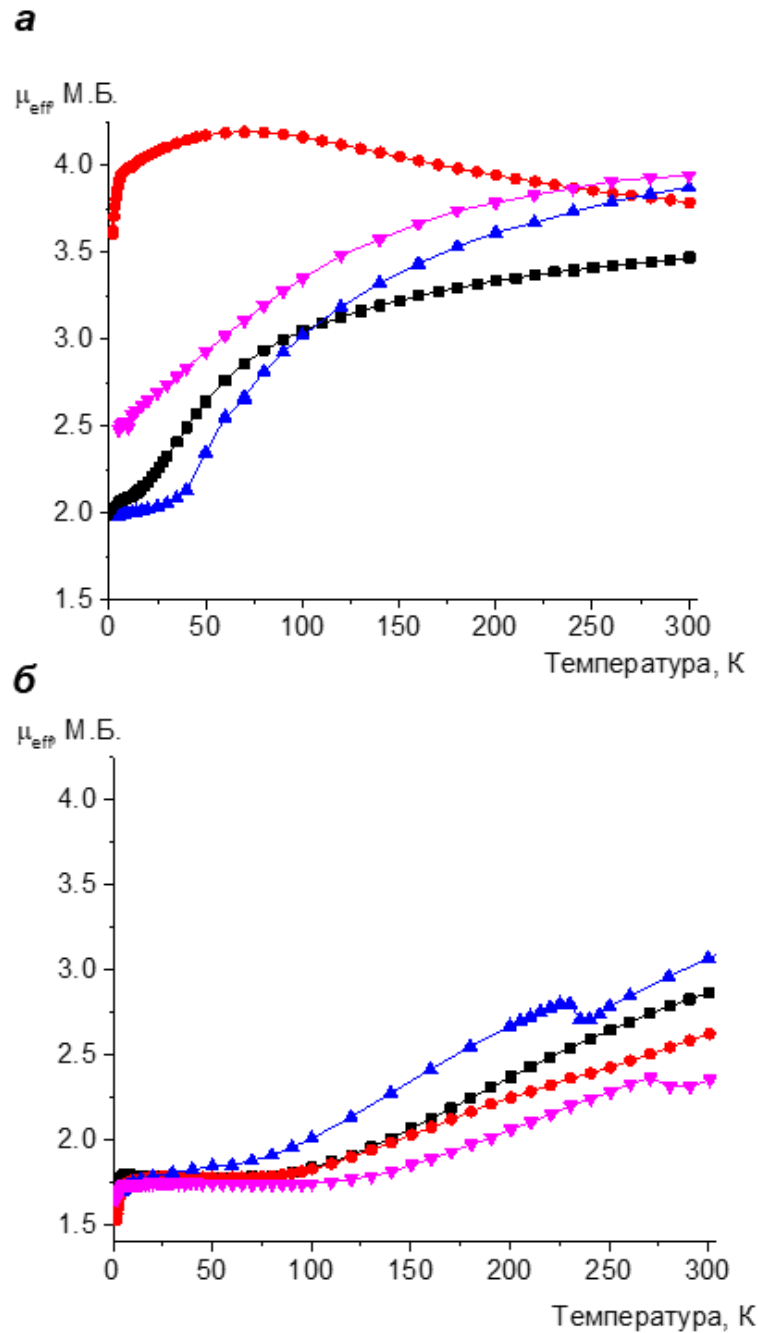


Рис. 40. Температурные зависимости эффективного магнитного момента для клатрохелатов, демонстрирующие практически завершённый (верхний график, $\text{Co}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BF})_2$ (**24**, ●), $\text{Co}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BPh})_2$ (**1**, ■), $\text{Co}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BC}_4\text{H}_7\text{S})_2$ (**25**, ▼) и $\text{Co}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BC}_6\text{F}_5)_2$ (**26**, ▲)) и незавершённый спиновые переходы (нижний график, $\text{Co}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BMe})_2$ (**10**, ●), $\text{Co}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BBu})_2$ (**3**, ■), $\text{Co}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BHd})_2$ (**27**, ▲) и $\text{Co}(\text{GmBr}_2)_3(\text{BBu})_2$ (**28**, ▼)).

В связи с тем, что указанные комплексы отличались только строением апикальных заместителей, достаточно удаленных от инкапсулированного иона металла, обнаруженное влияние особенностей строения на параметры спинового перехода достаточно примечательно. Комплексы, способные претерпевать спиновый переход, достаточно активно изучаются в молекулярной электронике [226; 227; 228] и спинтронике [229; 230] именно благодаря давно признанной возможности использовать разность энергий между низкоспиновыми (НС) и высокоспиновыми (ВС) состояниями иона переходного металла для создания молекулярного переключателя [231; 232]. Поскольку температурно-индуцированный спиновый переход имеет статистическую природу, добиться переключения между двумя четко различающимися состояниями в растворах, как правило, сложно [233]. Однако в твердой фазе вследствие кооперативных эффектов часто может наблюдаться температурный гистерезис, позволяющий в зависимости от предыстории образца получать чисто низкоспиновый или высокоспиновый комплекс [234]. Подобная кооперативность является результатом эластических взаимодействий, чаще всего рассматриваемых в рамках модели «химического давления» [235]. Эта модель, согласно которой увеличение объема молекулы, сопутствующее переходу в высокоспиновое состояние, создает давление, передающееся через кристаллическую решетку за счет фононных взаимодействий [236] и влияющее на возможность изменения спинового состояния других молекул в кристалле, часто позволяет количественно описывать спиновые переходы. С другой стороны, она не учитывает природу межмолекулярных взаимодействий, таких как стекинг [237] или водородные связи [238], а также влияние сокристаллизованных молекул растворителя [239] и противоионов [240]. С учетом большого количества возможных переменных, влияющих на параметры спинового перехода, почти невозможно выделить их относительные вклады, причем именно слабые межмолекулярные взаимодействия, которые также оказывают влияние на устойчивость индивидуальных спиновых состояний, могут легко быть упущены из виду.

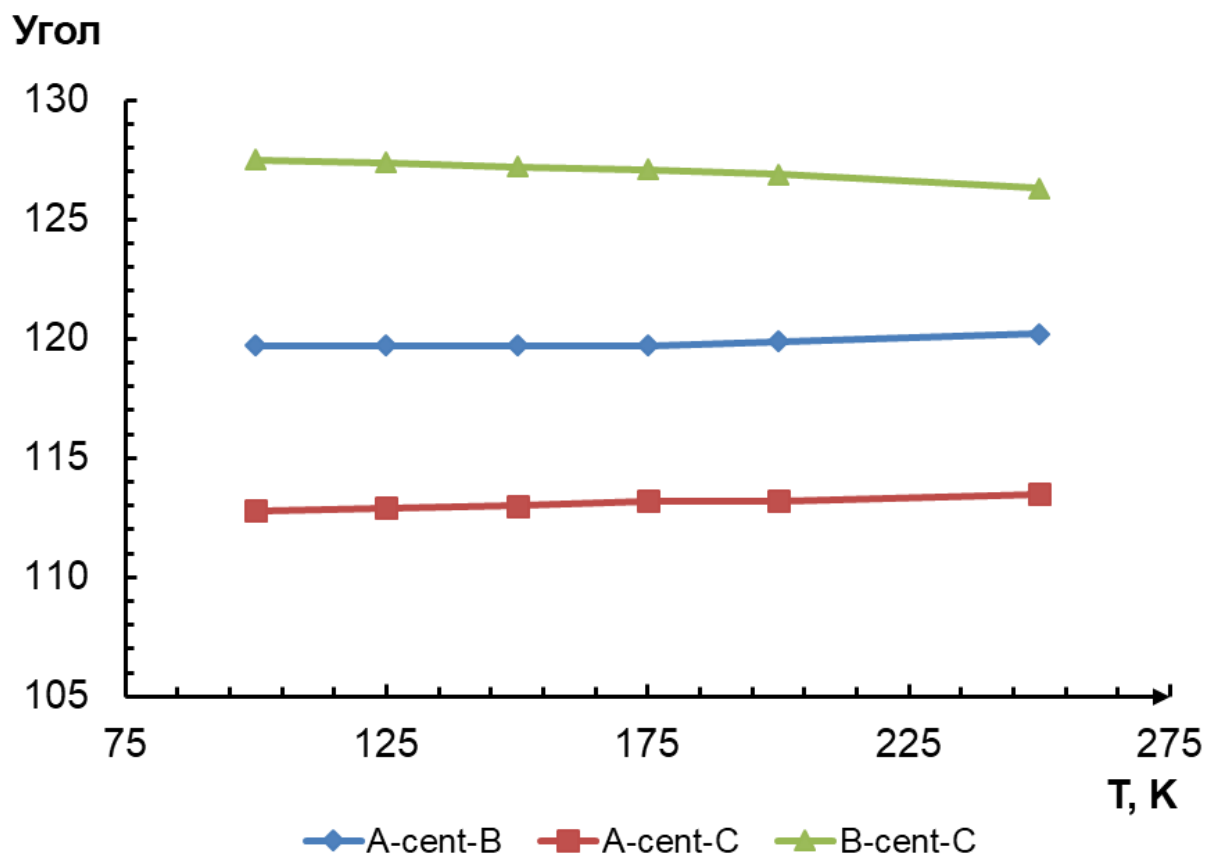


Рис. 41. Температурная зависимость углов между хелатирующими фрагментами клатрохелата **10** (*cent* соответствует геометрическому центру между шестью донорными атомами азота), демонстрирующая только небольшое изменение молекулярной геометрии при увеличении температуры. Величины углов изменяются от 119.7, 112.8 и 127.5° при 100 К до 120.2, 113.5 и 126.3° при 250 К для углов *A-cent-B*, *A-cent-C* и *B-cent-C* соответственно.

С этой точки зрения клатрохелаты кобальта(II) представляют большой интерес, поскольку их природа (в первую очередь – полная инкапсуляция иона кобальта(II) жестким макробициклическим лигандом) обеспечивает слабую зависимость формы и размера их молекул от спинового состояния инкапсулированного иона металла. Так, например, по данным РСА геометрия инкапсулирующего лиганда в случае комплекса **10** практически не меняется с температурой (Рис. 41), несмотря на то, что данный комплекс претерпевает спиновый переход по данным магнитометрии (Рис. 40).

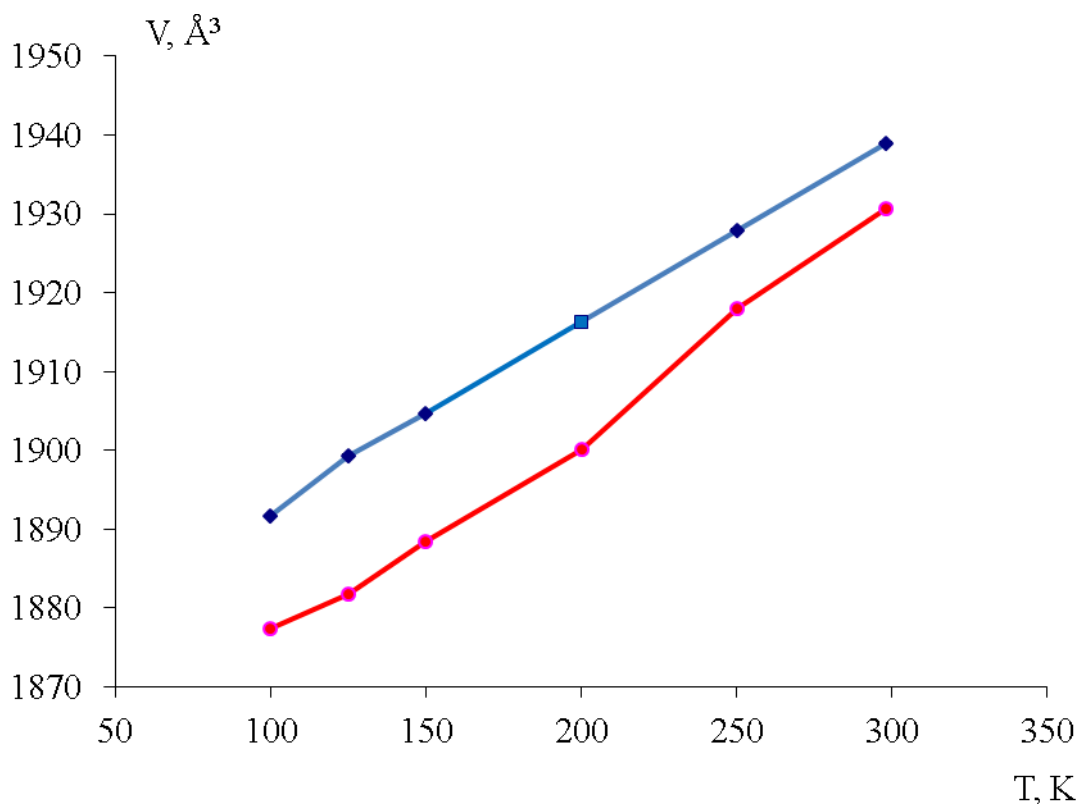


Рис. 42. Температурная зависимость объема элементарной ячейки для изоструктурных комплексов **10** (●) и **10-dia** (■).

Несмотря на то, что изменение температуры приводит к увеличению объема молекулы в кристалле, это – результат термического расширения, поскольку практически идентичная закономерность наблюдается для изоструктурного диамагнитного комплекса железа(II) $\text{Fe}(\text{GmCl}_2)_3(\text{VMe})_2$ **10-dia** (Рис. 42). Таким образом, в случае клатрохелатов кобальта(II) модель эластических взаимодействий уже не может быть использована для описания спинового перехода, а «химическое давление» не является основной его причиной, что делает указанные соединения идеальными объектами для изучения влияния слабых межмолекулярных взаимодействий на характеристики спиновых переходов.

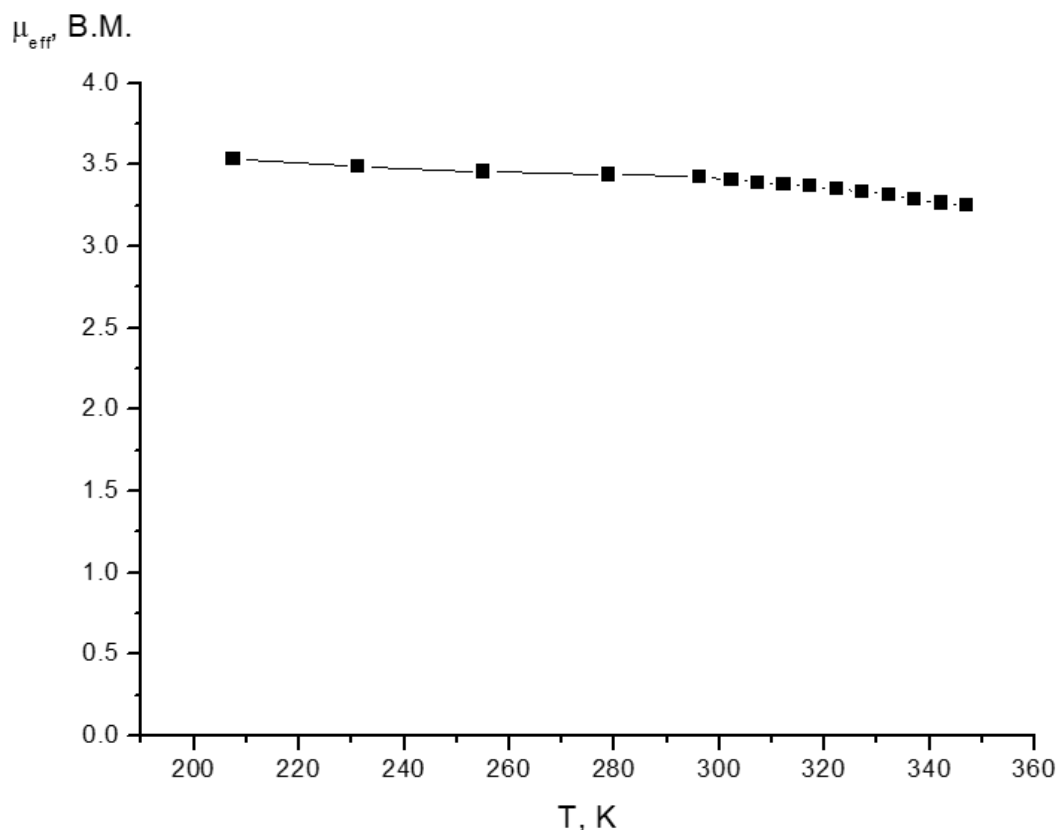


Рис. 43. Температурная зависимость эффективного магнитного момента раствора клатрохелата $\text{Co}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{VMe})_2$ **10** в толуоле по данным метода Эванса.

Для изучения влияния кристаллической упаковки на параметры протекающего температурно-индуцированного спинового перехода, был изучен ряд образцов с различной степенью упорядоченности – от монокристалла до разбавленного раствора. В растворе заселенность спиновых состояний определяли методом Эванса, известным в спектроскопии ЯМР (Рис. 43), а также при помощи двойного интегрирования сигнала ЭПР низкоспинового комплекса относительно температурно-независимого сигнала внешнего стандарта. Для этого были зарегистрированы спектры ЭПР мелкокристаллических образцов клатрохелата кобальта(II) $\text{Co}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{VMe})_2$ **10** и его раствора в толуоле в широком диапазоне температур (Рис. 45 - Рис. 44). Спиновый переход в указанных фазовых состояниях отслеживали при помощи интегрирования спектров ЭПР и сравнения полученных значений с таковым для температурно-независимого сигнала резонатора (см. далее).

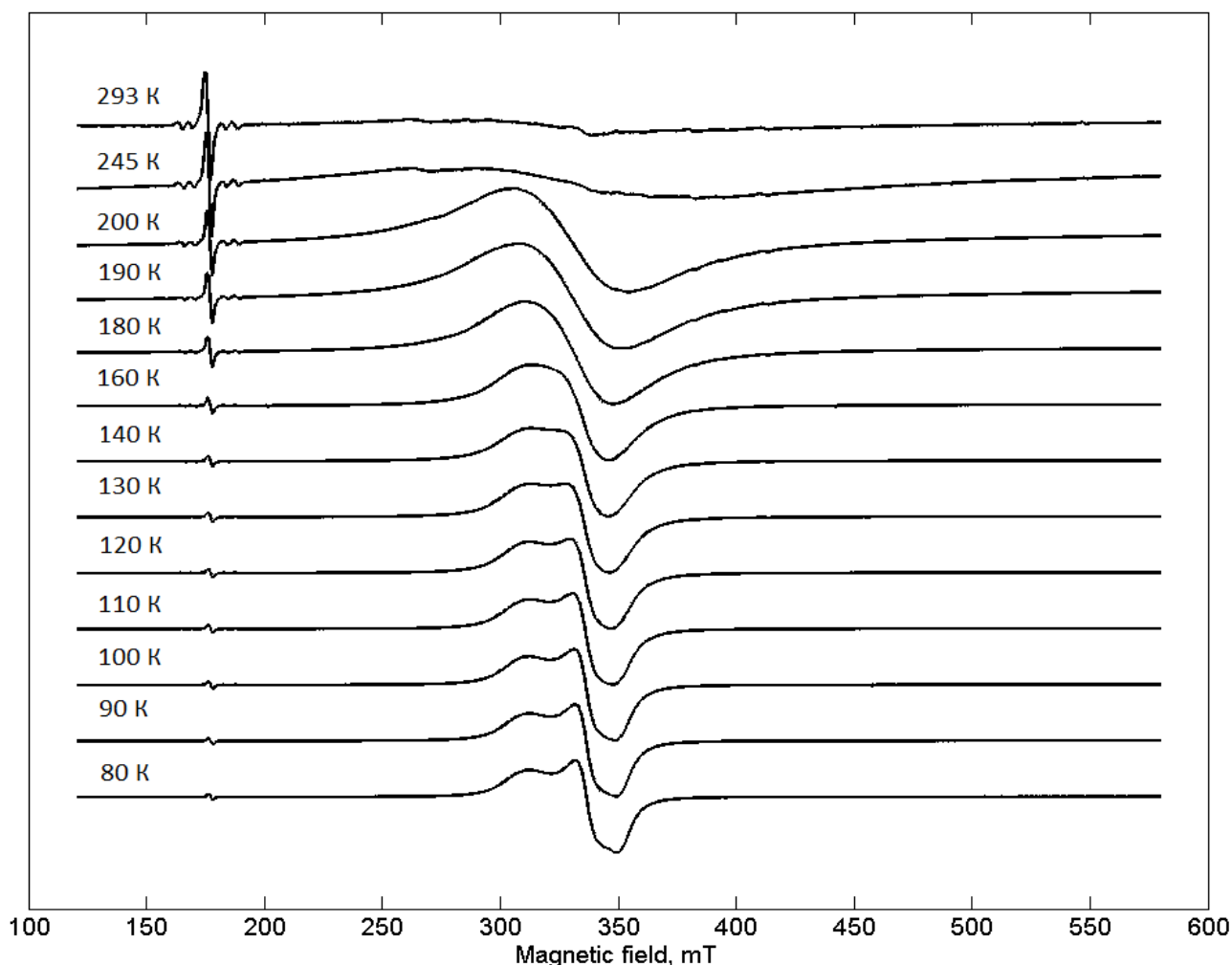


Рис. 44. Температурная зависимость ЭПР спектров мелкокристаллического образца комплекса $\text{Co}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BCH}_3)_2$ **10** в толуоле. В качестве стандарта использовали слабополюный сигнал диэлектрического кольца резонатора.

Стоит отметить, что в спектрах ЭПР, зарегистрированных в X-диапазоне, не наблюдались сигналы, которые можно было бы отнести к клатрохелатам кобальта(II) в высокоспиновом состоянии. Для большинства полученных соединений это может быть связано с быстрой электронной релаксацией при температурах, при которых высокоспиновое состояние заметно заселено. Однако для комплекса $\text{Co}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BF})_2$ **24** сигналы ЭПР отсутствовали, хотя по данным магнитометрии высокоспиновое состояние является для него основным даже при 4 К. Как показано в следующей Главе, такое поведение является характерным для высокоспиновых клатрохелатов кобальта(II) и вызвано очень большой отрицательной величиной энергии расщепления в нулевом поле.

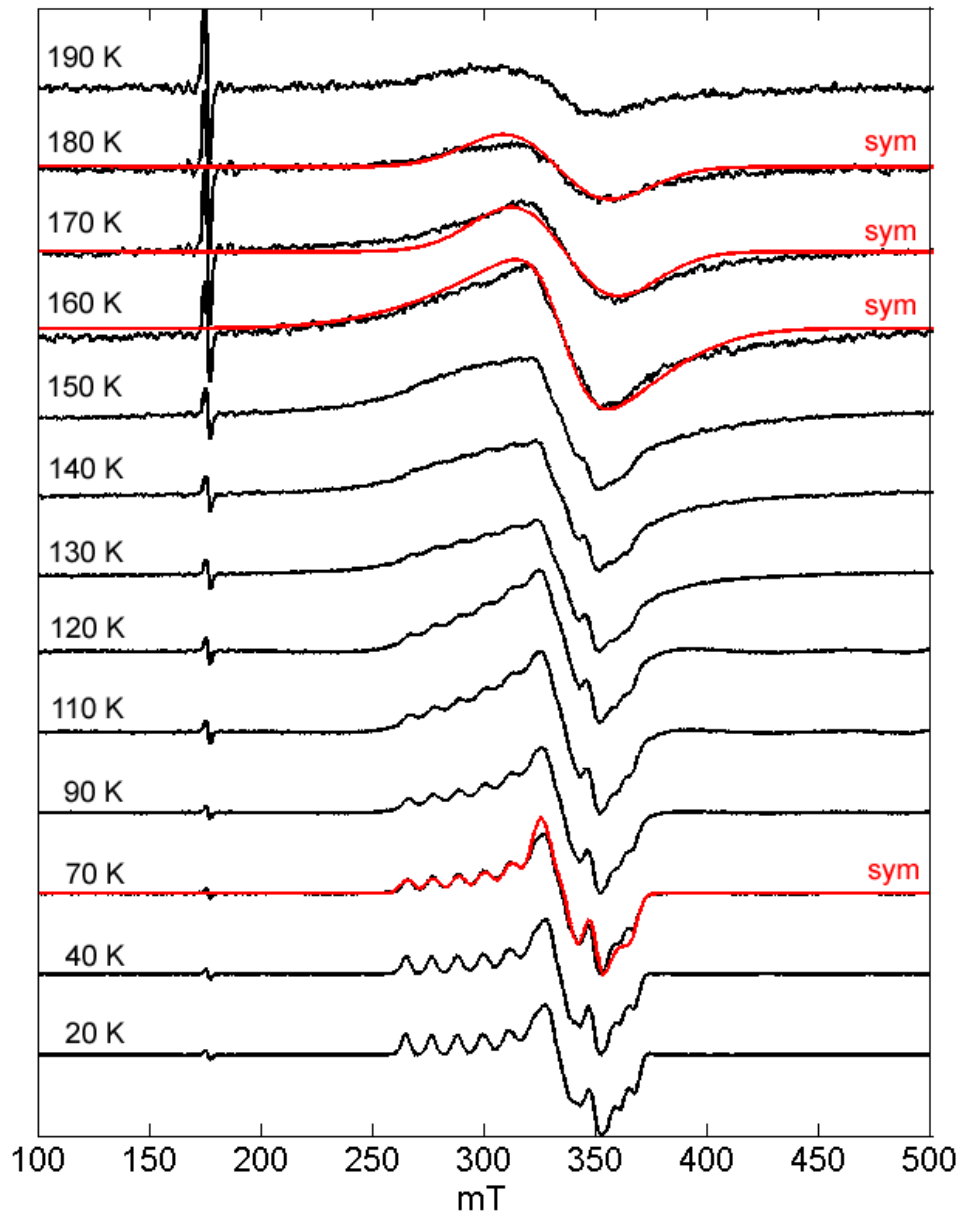


Рис. 45. Температурная зависимость ЭПР спектров 5 мМ раствора комплекса $\text{Co}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{BMe})_2$ **10** в толуоле. В качестве стандарта использовали слабополюный сигнал диэлектрического кольца резонатора. Параметры симуляции выбранных спектров: 70К, $g_{xx} = 1.980$; $g_{yy} = 2.086$; $g_{zz} = 2.260$; 160К, $g_{xx} = 1.990$; $g_{yy} = 2.048$; $g_{zz} = 2.238$; 170К и 180К, $g_{\text{iso}} = 2.104$. Относительные ширины линий, рассчитанные с использованием анизотропного параметра H_{strain} , составляли 1.0, 9.5, 7.9 и 8.4 при 70, 160, 170 и 180 К соответственно.

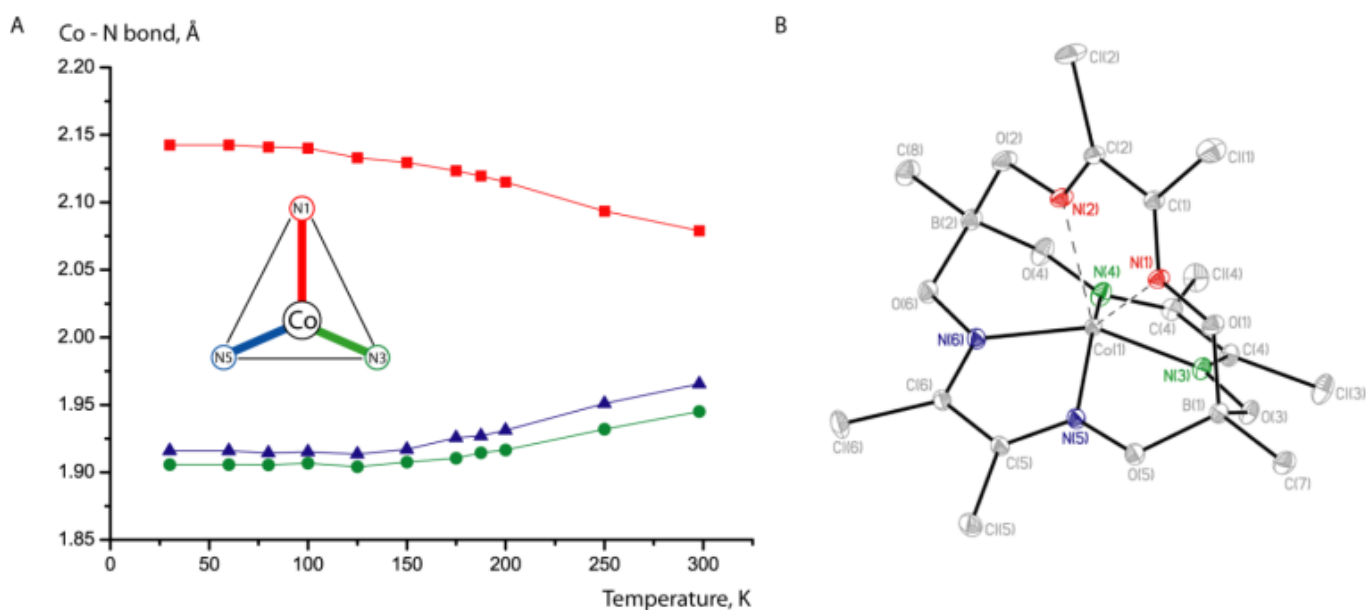


Рис. 46. Температурная зависимость длин связей Co–N (Å) и общий вид комплекса $\text{Co}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{BMe})_2$ **10** по данным PCA (B).

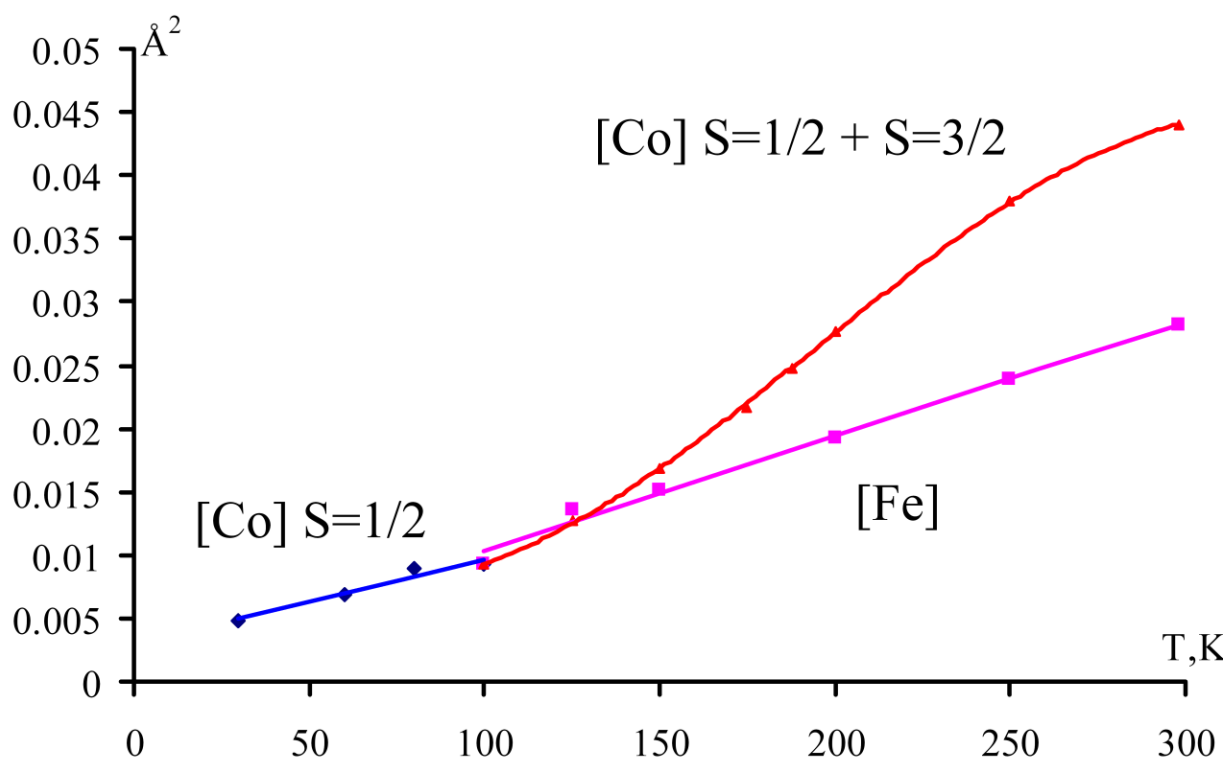


Рис. 47. Температурная зависимость максимального собственного значения матрицы параметров анизотропных смещений (λ_1) для инкапсулированного иона металла в изоструктурных комплексах $\text{Co}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{BMe})_2$ **10** и $\text{Fe}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BMe})_2$ **10-dia** по данным PCA.

Путем сравнения положения центральных ионов в этих соединениях (Рис. 46), а также на основе анализа зависимости параметров анизотропных смещений от

температуры (Рис. 47) построена кривая спинового перехода в монокристаллическом образце.

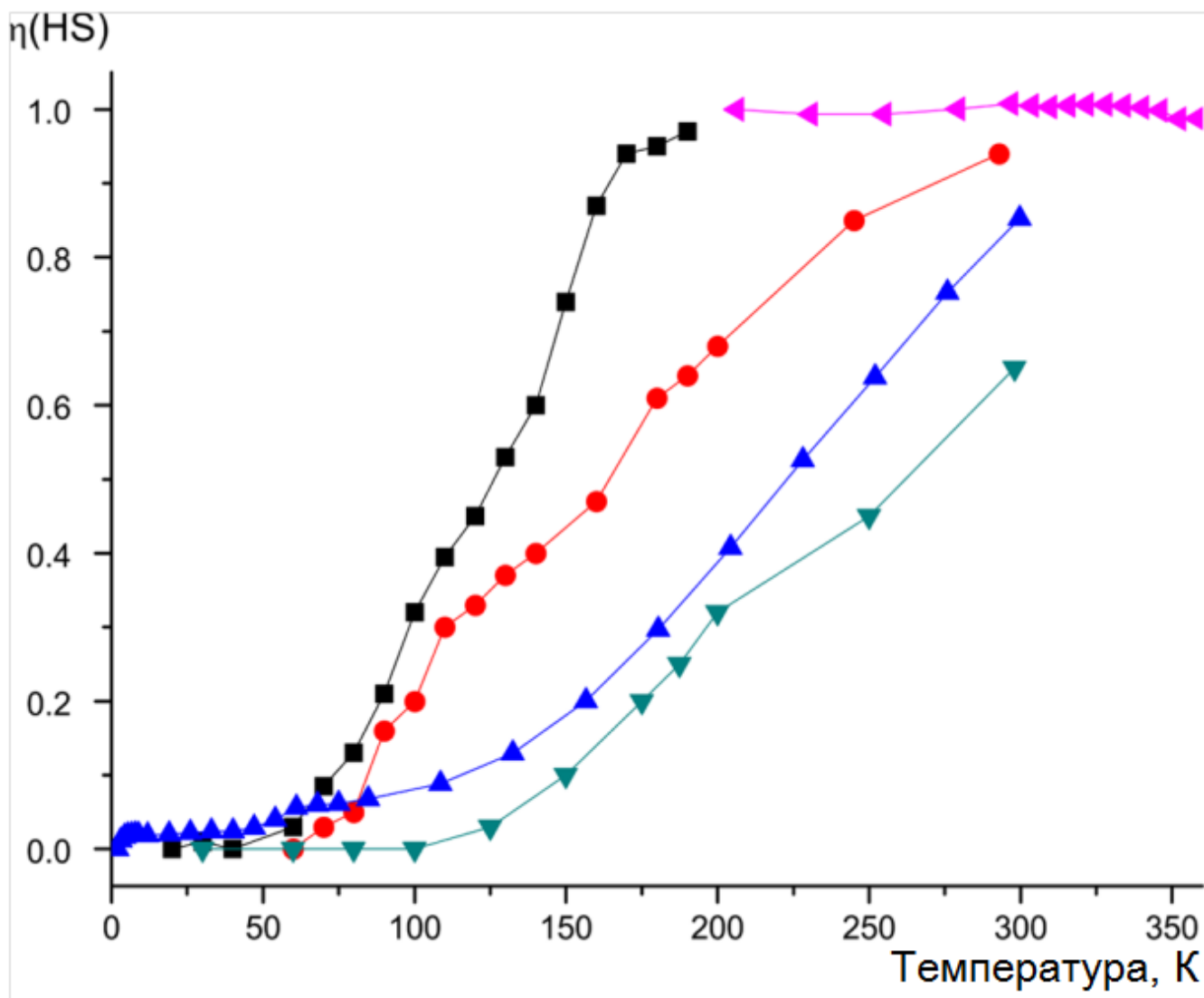


Рис. 48. Температурная зависимость заселенности высокоспинового состояния комплекса $\text{Co}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BMe})_2$ **10** в разных фазовых состояниях: монокристалл (\blacktriangledown , по данным анализа параметров анизотропных смещений), мелкокристаллический образец (\blacktriangle , по данным прямого измерения магнитной восприимчивости), мелкокристаллический образец с большой степенью перетирания (\bullet , по данным интегрирования сигнала ЭПР низкоспинового комплекса) и 5 мМ раствор в толуоле (по данным спектроскопии ЭПР (\blacksquare) и метода Эванса (\blacktriangleleft)).

Сравнение кривых спиновых переходов для комплекса $\text{Co}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BCH}_3)_2$ в его монокристалле и в мелкокристаллических (с разной степенью дисперсности)

образцах, а также в растворе (Рис. 48) свидетельствует об уменьшении температуры спинового перехода и увеличении наклона кривой спинового перехода при разрушении кристаллической решетки. Иными словами, наблюдается отрицательная кооперативность, т.е. стабилизация низкоспинового состояния комплекса в кристалле. Как правило, кооперативные эффекты в спиновых переходах либо отсутствуют, либо наблюдается положительная кооперативность, при которой спиновый переход в кристаллическом состоянии протекает более резко, чем в растворе. Обратная ситуация, обнаруженная нами для комплекса $\text{Co}(\text{GmCl}_2)_3(\text{VMe})_2$ **10**, является первым экспериментальным подтверждением существования отрицательной кооперативности спинового перехода.

Обнаруженная отрицательная кооперативность спиновых переходов в гексахлороклатрохелатах кобальта(II) не может быть описана в терминах модели эластичных взаимодействий, наиболее часто используемой для описания термодинамических характеристик спиновых переходов. Объяснение этих эффектов становится возможным при внимательном анализе вибронных эффектов и возможной стабилизации Ян–Теллеровских искажений в низкоспиновых комплексах кобальта с привлечением данных многотемпературных рентгеноструктурных исследований и спектроскопии ЭПР.

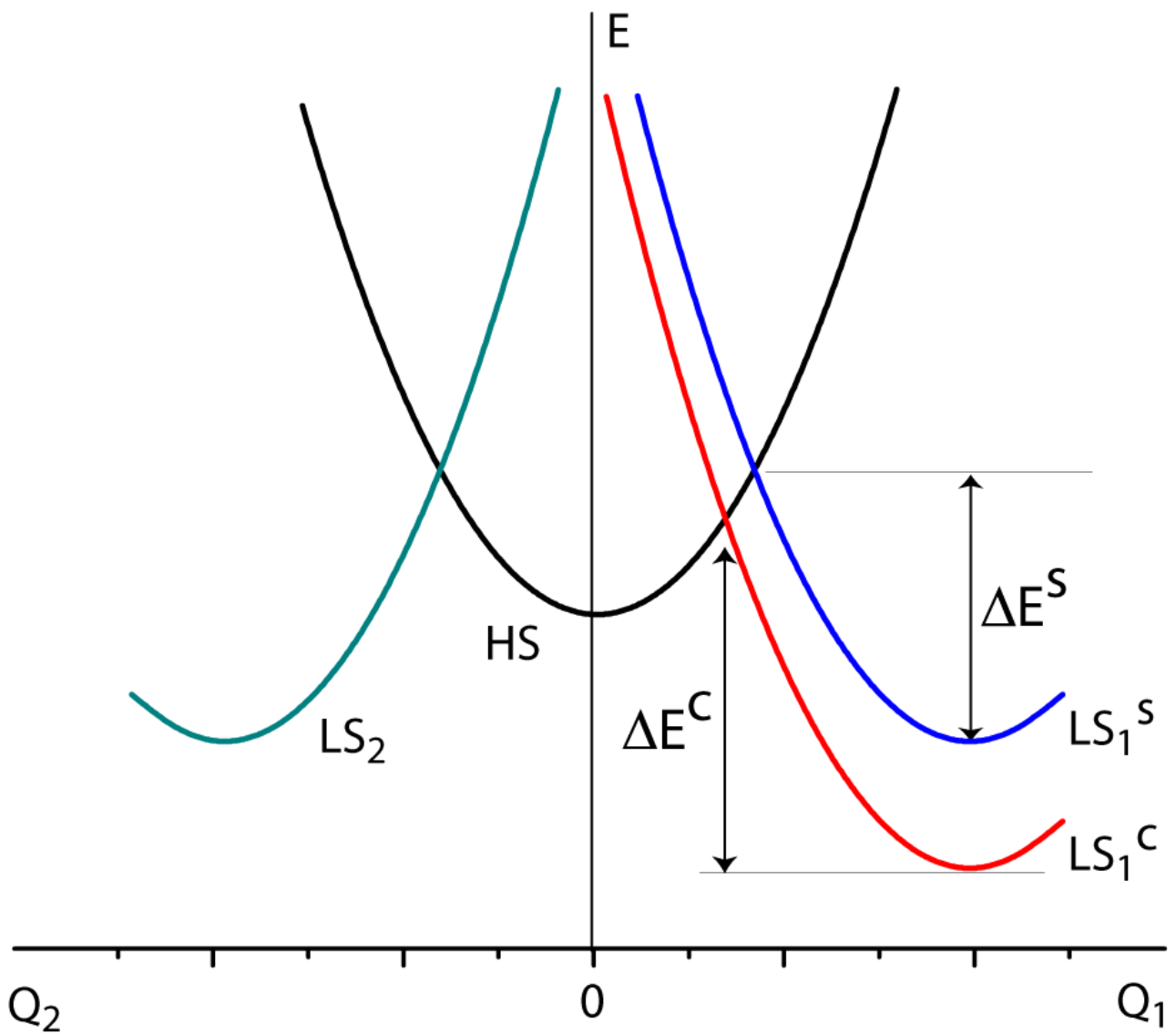


Рис. 49. Срез поверхности адиабатического потенциала по осям деформации Q_1 (стабилизированной кристаллической упаковкой) и Q_2 (не стабилизированной кристаллической упаковкой). LS_1^C и LS_1^S отвечают низкоспиновому состоянию в кристалле и растворе, соответственно; ΔE^C и ΔE^S – энергетический барьер температурно-индуцированного спинового перехода в кристалле и растворе соответственно.

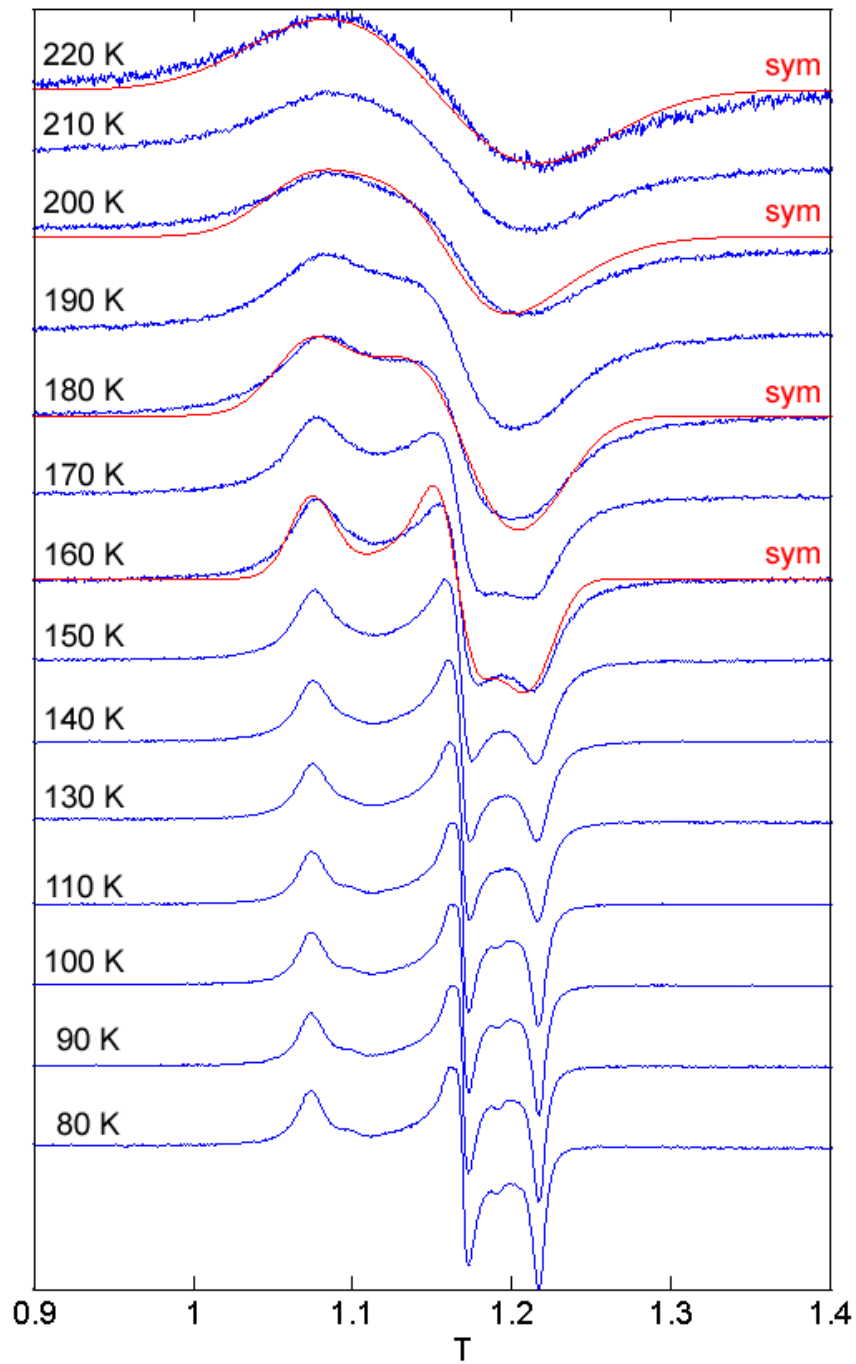


Рис. 50. Температурная зависимость сигнала ЭПР мелкокристаллического образца клатрохелата **10** в Q-диапазоне. Параметры, использованные для симуляции: $g_{xx} = 1.980$; $g_{yy} = 2.086$; $g_{zz} = 2.260$ для всех симуляций; относительные ширины линий, рассчитанные с использованием анизотропного параметра H_{strain} , составляют 1.0, 1.9, 2.6 и 3.8 при 160, 180, 200 и 220 К соответственно.

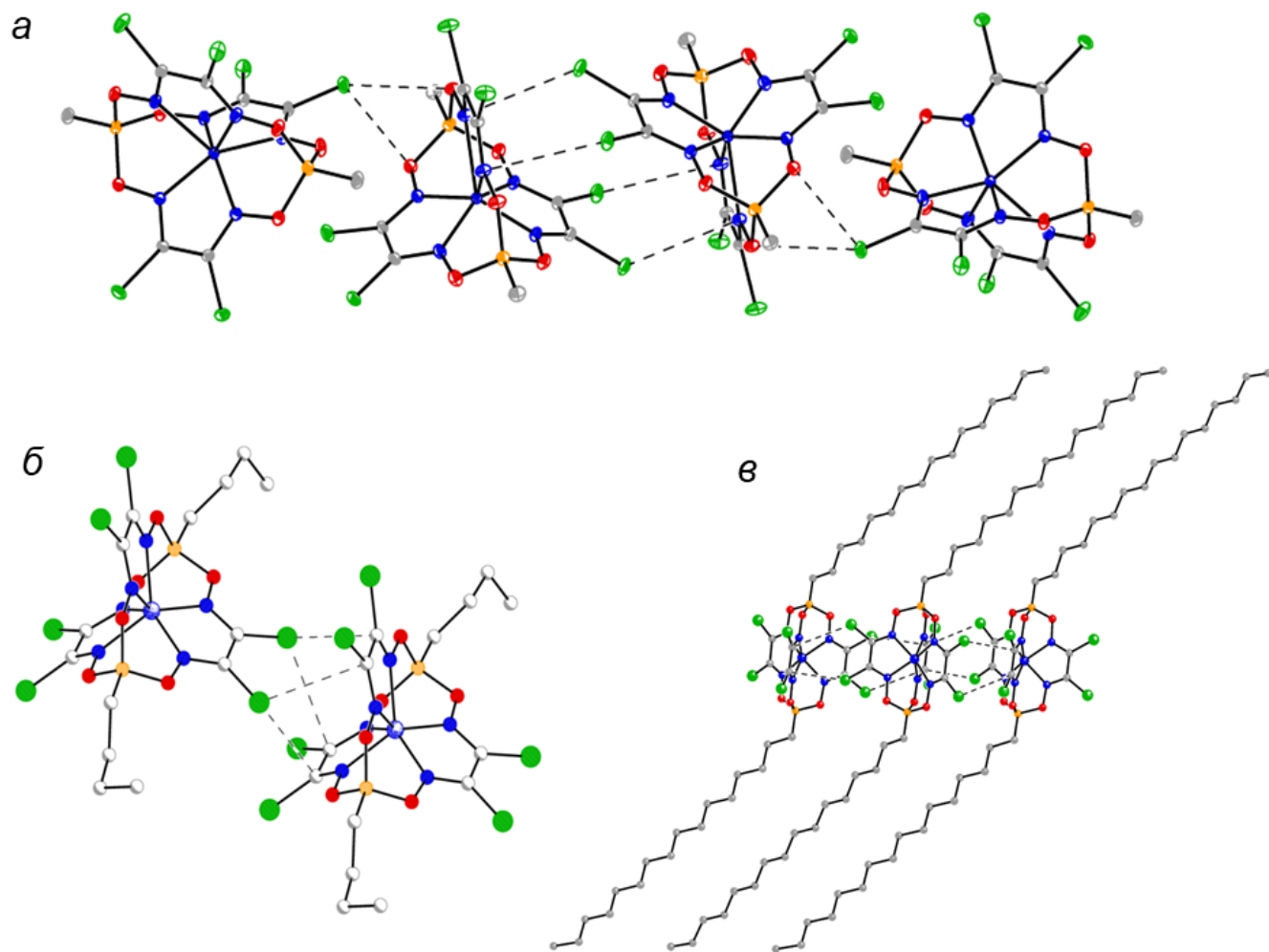


Рис. 51. Фрагменты кристаллической упаковки гексахлороклатрохелата кобальта(II) с метильными (а), *n*-бутильными (б) и *n*-гексадецильными (в) апиальными заместителями, иллюстрирующие межмолекулярные $\pi \dots \text{Cl}$ взаимодействия в кристаллах.

Поскольку низкоспиновое состояние иона кобальта(II) может быть в значительной степени стабилизировано за счет вибронных $E_g \otimes E_g$ взаимодействий, особенности кристаллической упаковки, стабилизирующие Ян–Теллеровское искажение структуры комплекса, также будут стабилизировать низкоспиновое состояние. Данные ЭПР указывали на то, что Ян–Теллеровское искажение более выражено в кристалле по сравнению с раствором. Так, спектр ЭПР мелкокристаллического образца оставался анизотропным даже при температуре, превышающей 200 К (Рис. 50), в то время как в растворе анизотропия полностью исчезала уже при 160 К. С учетом этих данных была предложена следующая

интерпретация отрицательных кооперативных эффектов: барьер, связанный с переходом в высокоспиновое состояние, в кристалле увеличен за счет стабилизации одной из Ян–Теллеровских искаженных конфигураций кристаллической решеткой (Рис. 49). Растворение образца устраняет такие межмолекулярные взаимодействия, приводя к эффективному заселению высокоспинового состояния комплекса.

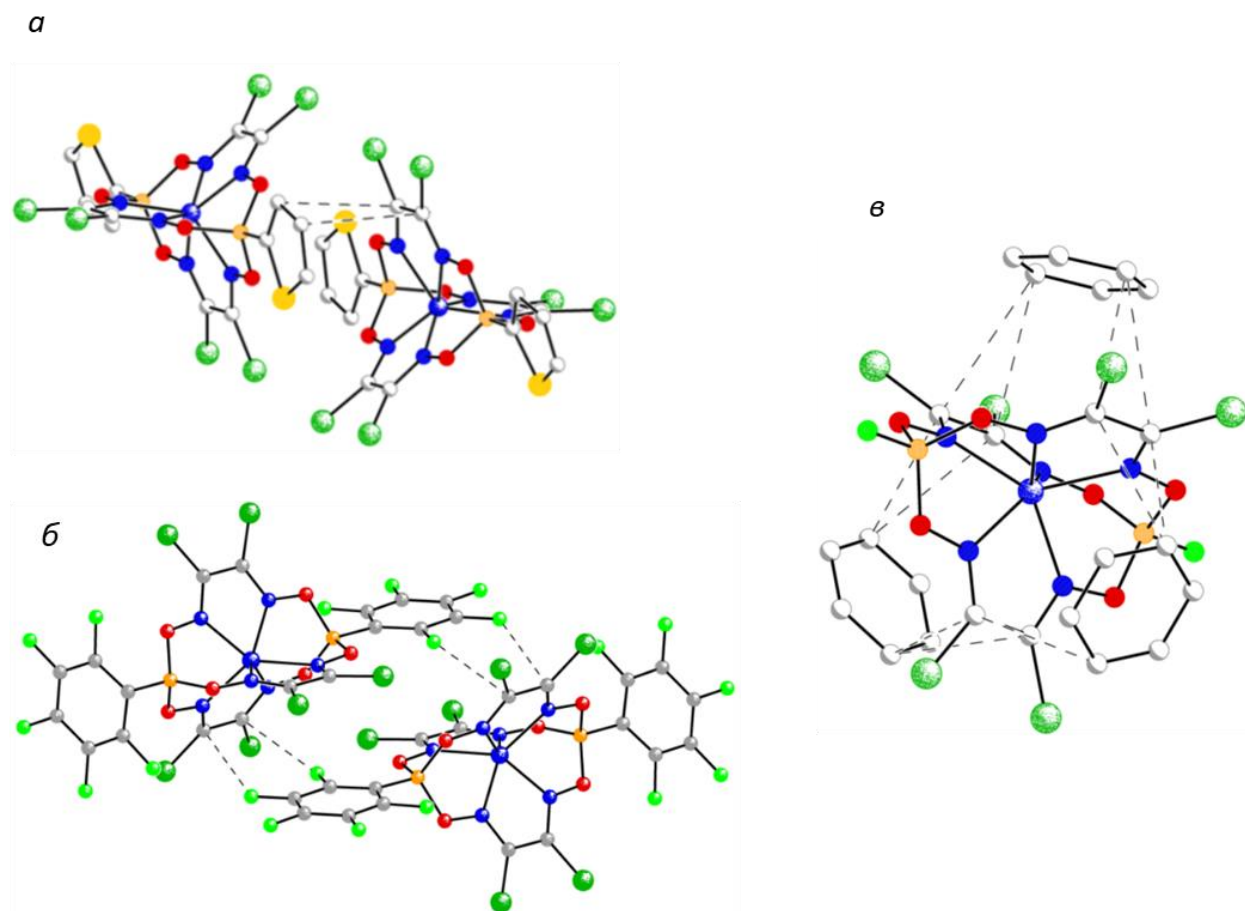


Рис. 52. Фрагменты кристаллической упаковки клатрохелатов кобальта(II) с тиофенильным (а) и пентафторфенильным (б) апикальными заместителями, а также атомами фтора (в) в апикальных положениях, иллюстрирующие $S\dots\pi$, $F\dots\pi$ и $\pi\dots\pi$ взаимодействия соответственно. Такие межмолекулярные взаимодействия не связывают хелатирующие фрагменты соседних молекул, что приводит к меньшей стабилизации Ян–Теллеровского искажения (выражаемой в более симметричной локализации иона кобальта(II) внутри полости инкапсулирующего лиганда) и, соответственно, низкоспинового состояния.

Детальный анализ межмолекулярных взаимодействий в случае соединений, для которых наблюдались спиновые переходы с отрицательной кооперативностью, выявил наличие в их кристаллических структурах крайне слабых межмолекулярных $\pi \dots \text{C}1$ взаимодействий (Рис. 51). Ослабление или устранение этих взаимодействий либо за счет включения в кристаллическую структуру молекул растворителя (Рис. 52в), либо выбором соответствующих апикальных заместителей, не допускающих плотной упаковки макробициклических лигандов (Рис. 52а,б), приводило к исчезновению отрицательной кооперативности. Хотя среднее значение энергии указанных $\pi \dots \text{C}1$ взаимодействий составляло всего лишь 1.2 ккал/моль, она оказывается достаточно весомой по сравнению с энтальпией спинового перехода в растворе (1.7 ккал/моль). Таким образом, даже очень слабые межмолекулярные взаимодействия могут полностью определять макроскопические магнитные свойства комплексов, в частности, параметры их температурно-индуцированных спиновых переходов [241].

Дополнительное свидетельство того, что в случае гексагалогеноклатрохелатов кобальта(II) в растворе при комнатной температуре заселено исключительно высокоспиновое состояние иона кобальта(II), можно получить из непосредственного анализа парамагнитных сдвигов в их спектрах ЯМР, что является темой следующей Главы.

Глава 5. Гигантская магнитная анизотропия высокоспиновых гексахлороклатрохелатов кобальта(II) по данным спектроскопии ЯМР и ЭПР

В отличие от низкоспиновых клатрохелатов кобальта(II) (Глава 3), для гексахлороклатрохелатов этого иона металла наблюдались очень большие значения химических сдвигов в спектрах ЯМР, достигающие нескольких десятков м.д. в случае спектров на ядрах ^1H . Однако число магнитно-активных ядер в комплексах данного типа с метильными, фенильными и тиофенильными апикальными заместителями было недостаточным, чтобы однозначно определить значение анизотропии тензора магнитной восприимчивости из величин парамагнитных сдвигов. С другой стороны, в клатрохелате кобальта(II) $\text{Co}(\text{GmCl}_2)_3(\text{VNd})_2$ **27** с длинноцепочечным алифатическим апикальным заместителем для ядер каждой метиленовой группы его гексадецильных фрагментов наблюдались хорошо разрешенные сигналы (Рис. 53). Поскольку большая часть ядер апикального заместителя (за исключением ядра первого и второго атомов углерода) находится достаточно далеко от парамагнитного металлоцентра, контактным вкладом в их парамагнитные сдвиги можно пренебречь и учитывать только псевдоконтактный сдвиг, что делает не обязательным проведение дополнительных квантовохимических расчетов.

Тем не менее, в случае гексадецильного заместителя подход к интерпретации данных ЯМР, предложенный в Главе 2, не применим, так как этот фрагмент является конформационно-подвижным и координаты ядер, полученные из данных рентгеноструктурного исследования его монокристалла, отвечают лишь конформеру, стабилизированному кристаллической упаковкой (Рис. 54).

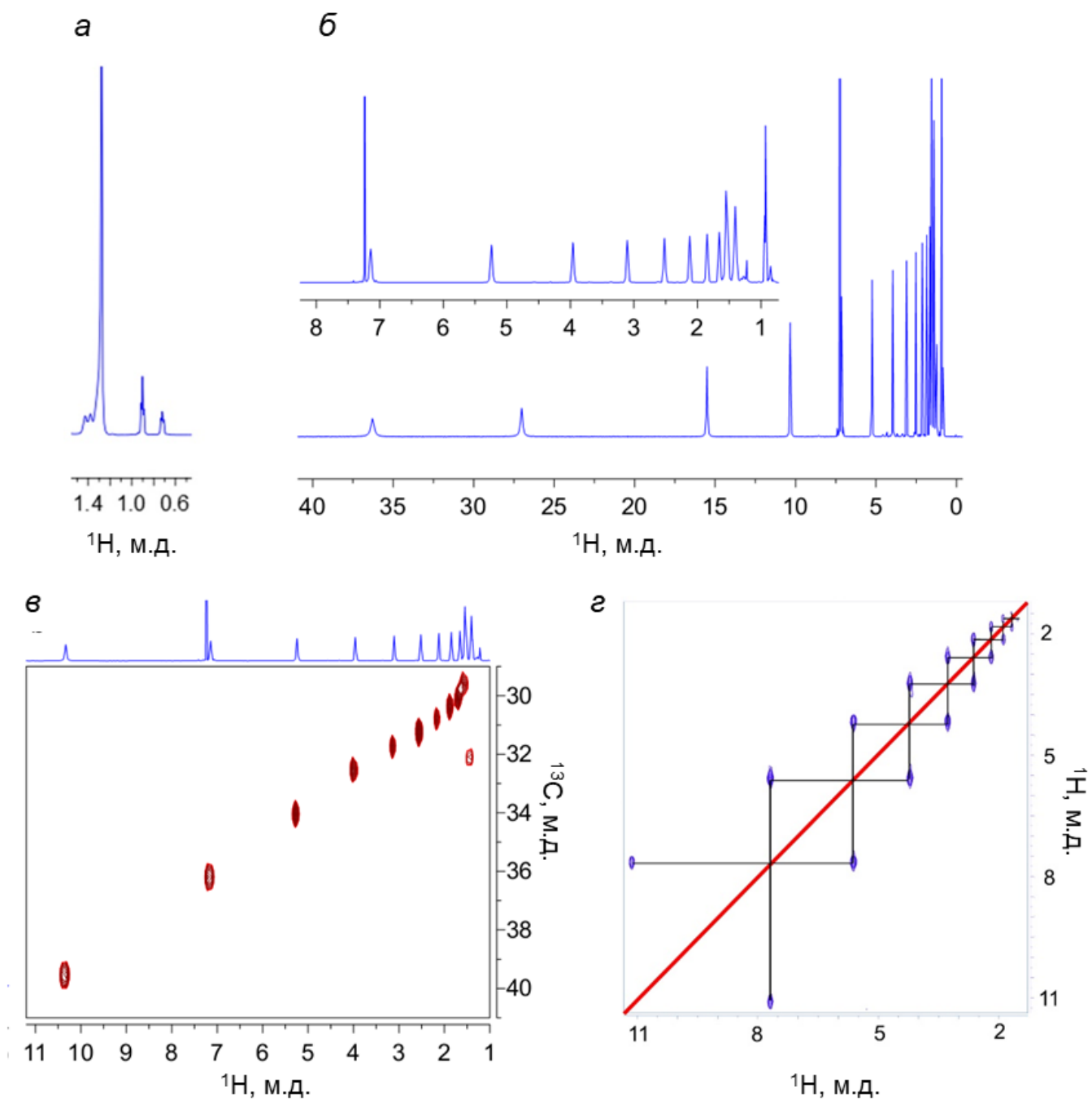


Рис. 53. Спектр ^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3 , 298 К) диамагнитного комплекса $\text{Fe}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BHd})_2$ **27-dia** (а), а также спектр ^1H (б) и фрагменты двумерных спектров ^1H - ^{13}C HSQC (в) и ^1H - ^1H COSY (г, диагональные пики были подавлены с использованием свертки с соответствующей функцией для увеличения разрешения в сильнополевой части спектра) парамагнитного клатрохелата $\text{Co}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BHd})_2$ **27** показывающие увеличение парамагнитных сдвигов при приближении к парамагнитному иону кобальта.

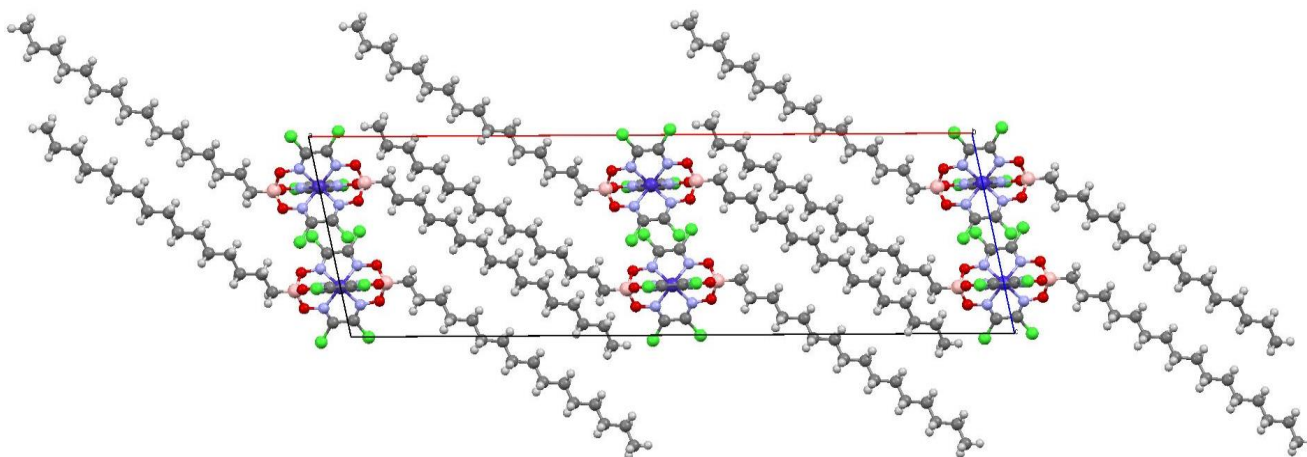


Рис. 54. Элементарная ячейка в кристалле комплекса $\text{Co}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BHd})_2$ **27**.

В растворе при комнатной температуре заметная доля молекул клатрохелата будет находиться в других конформационных состояниях и, следовательно, иметь другие координаты ядер, что повлияет на псевдоконтактные парамагнитные сдвиги в спектрах ЯМР. Таким образом, выражение (30) необходимо преобразовать следующим образом:

$$\delta_{PCS} = \frac{\Delta\chi_{ax}}{12\pi} \sum_i W_i \frac{3\cos^2\theta_i - 1}{r_i^3}, \quad (40)$$

где W_i — вероятность реализации конформации i , а суммирование проводится по всему конформационному пространству.

Обычно подобные задачи решают при помощи расчета методом молекулярной динамики, который в случае столь большого числа возможных конформаций не может быть проведен за разумное время. Как результат, нами была предложена оригинальная модель, позволяющая быстро рассчитать усредненные псевдоконтактные сдвиги всех ядер алифатического заместителя. Модель содержала несколько допущений: (а) длины и углы связей в молекуле одинаковы как для *транс*-, так и для *гош*-конформации, (б) разница в энергиях *транс*- и *гош*-конформаций остается неизменной при конформационном переходе в любом месте алифатической цепи и не зависит от соседних конформационных состояний, и (в) не учитываются колебания длин и углов связей, так как они вносят незначительный вклад в

средневзвешенные координаты ядер. Уместность данных допущений была подтверждена квантовохимическими расчетами.

Использование описанного подхода привело к значительному улучшению сходимости экспериментальных и расчетных данных (Таблица 5) по сравнению с результатами, полученными без учета конформационной динамики (Рис. 56). Это позволило точно определить значение $\Delta\chi_{ax}$, которое при комнатной температуре составило $10 \times 10^{-32} \text{ м}^{-3}$, что в несколько раз превышает значения $\Delta\chi_{ax}$, типичные для описанных ранее гекса- и тетракоординированных комплексов кобальта(II) [242]. Аналогичные значения были получены и для других гексахлороклатрохелатов кобальта(II) (Схема 3), причем максимальное значение ($12.6 \times 10^{-32} \text{ м}^{-3}$) наблюдалось для клатрохелата $\text{Co}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{BC}_6\text{H}_3\text{-3,5}-(\text{CF}_3)_2)_2$ **29**, в котором форма координационного полиэдра иона металла наиболее близка к идеальной тригональной призме (Рис. 55).

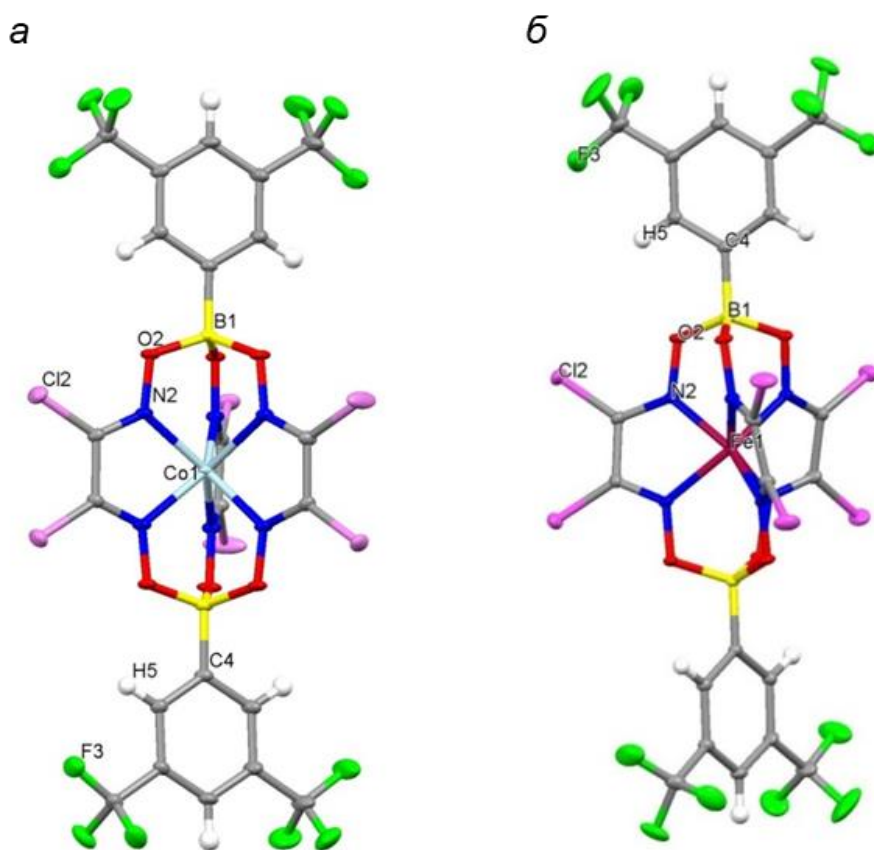


Рис. 55. Общий вид клатрохелата $\text{Co}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{BC}_6\text{H}_3\text{-3,5}-(\text{CF}_3)_2)_2$ (**29**, а) и его диамагнитного аналога (**29-dia**, б) по данным РСА

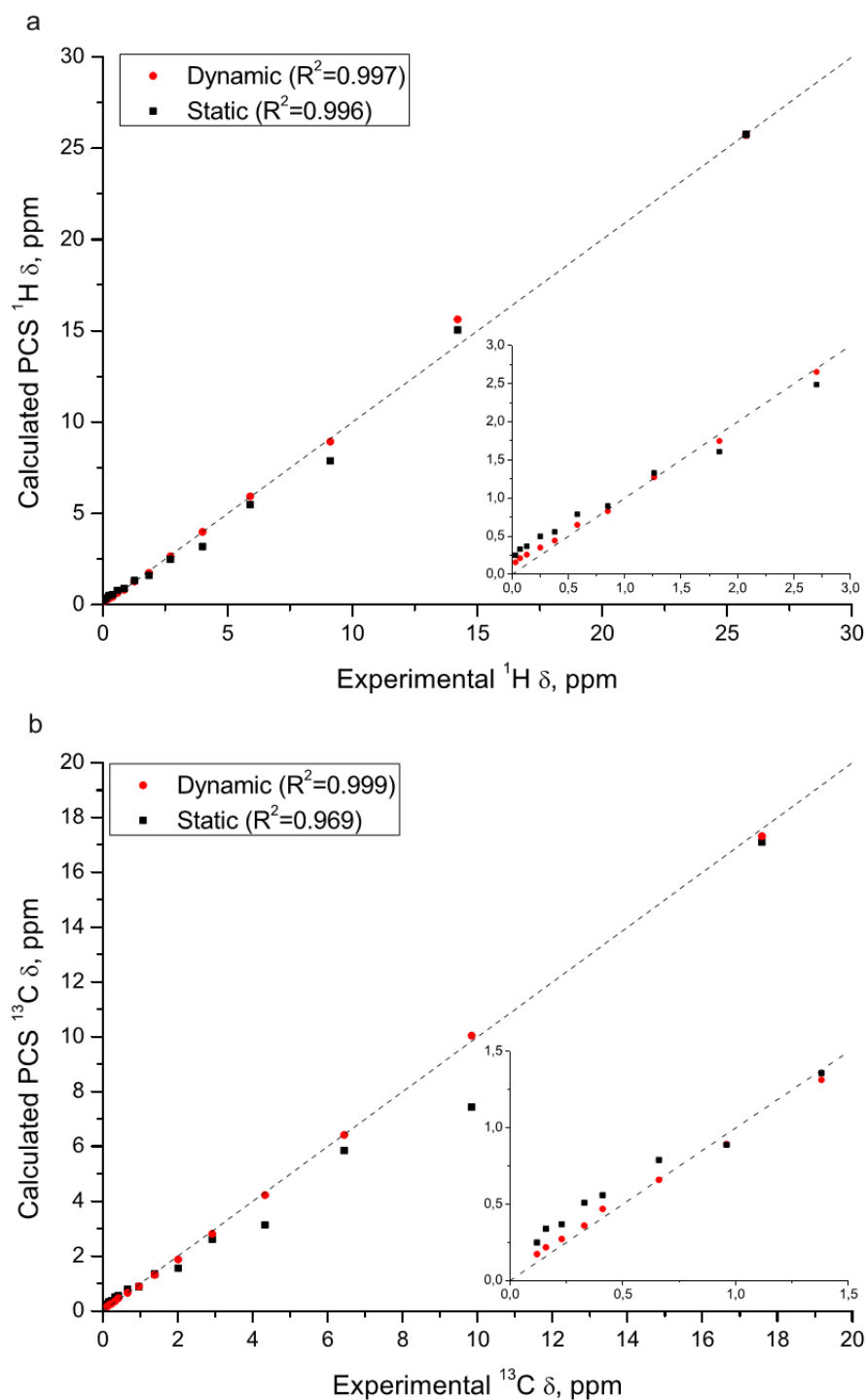


Рис. 56. Экспериментальные и рассчитанные парамагнитные сдвиги в спектрах ^1H и ^{13}C ЯМР комплекса $\text{Co}(\text{GmCl}_2)_3(\text{VNd})_2$ **27**, полученные с использованием статической геометрии гексадецильного фрагмента (■) и в рамках модели динамического усреднения (▲) с использованием выражения (40).

Таблица 5. Химические сдвиги парамагнитного комплекса $\text{Co}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BHd})_2$ **27** и его диамагнитного аналога $\text{Fe}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BHd})_2$ **27-dia**.

Ядро	27	27-dia	Псевдоконтактные сдвиги
1-Н	35.50	0.72	34.78
2-Н	27.18	1.42	25.76
3-Н	15.58	1.37	14.21
4-Н	10.38	1.27	9.11
5-Н	7.17	1.27	5.90
6-Н	5.26	1.27	3.99
7-Н	3.97	1.27	2.7
8-Н	3.11	1.27	1.84
9-Н	2.53	1.27	1.26
10-Н	2.12	1.27	0.85
11-Н	1.85	1.27	0.58
12-Н	1.65	1.27	0.38
13-Н	1.52	1.27	0.25
14-Н	1.40	1.27	0.13
15-Н	1.38	1.31	0.07
16-Н	0.93	0.90	0.03
2-С	58.25	23.74	34.51
3-С	50.41	32.82	17.59
4-С	39.72	29.88	9.84
5-С	36.32	29.88	6.44
6-С	34.21	29.88	4.33
7-С	32.80	29.88	2.92
8-С	31.89	29.88	2.01
9-С	31.26	29.88	1.38
10-С	30.84	29.88	0.96
11-С	30.54	29.88	0.66
12-С	30.29	29.88	0.41
13-С	29.85	29.52	0.33
14-С	32.31	32.08	0.23
15-С	23.01	22.85	0.16
16-С	14.41	14.29	0.12

Дополнительным результатом использования предложенной модели динамического усреднения для анализа псевдоконтактных сдвигов гексадецильного заместителя явились карты распределения плотности вероятности нахождения всех ядер указанного фрагмента в пространстве (Рис. 57). Это позволило детально охарактеризовать динамическую структуру и конформационную динамику длинного алифатического фрагмента в растворе. Данный результат может также представлять интерес для структурной биологии, поскольку конформационная динамика фрагментов жирных кислот определяет многие свойства клеточных мембран.

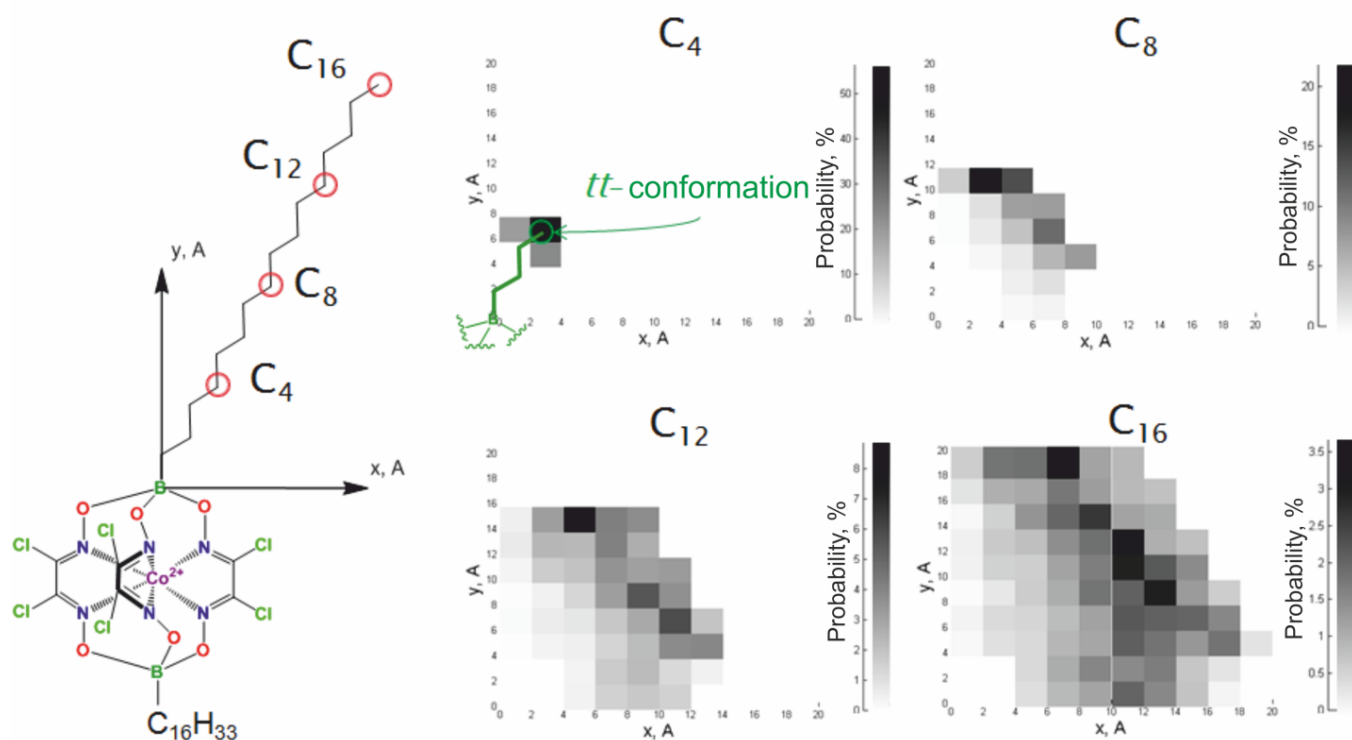


Рис. 57. Карты распределения ядер алифатического $C_{16}H_{33}$ -фрагмента в пространстве, полученные из экспериментальных парамагнитных сдвигов на основе разработанной модели конформационной динамики.

Для комплекса $Co(Cl_2Gm)_3(BC_6H_3-3,5-(CF_3)_2)_2$ **29**, содержащего ароматические апикальные фрагменты, парамагнитные сдвиги были разложены на контактную и псевдоконтактную составляющие (Таблица 6). Контактные сдвиги были оценены при помощи квантовохимических расчетов распределения спиновой плотности в

соответствии с подходом, описанным в Главе 2. Дополнительно было показано, что структура соединений, определенная при помощи рентгеноструктурного анализа, полностью согласуется со значениями псевдоконтактных сдвигов.

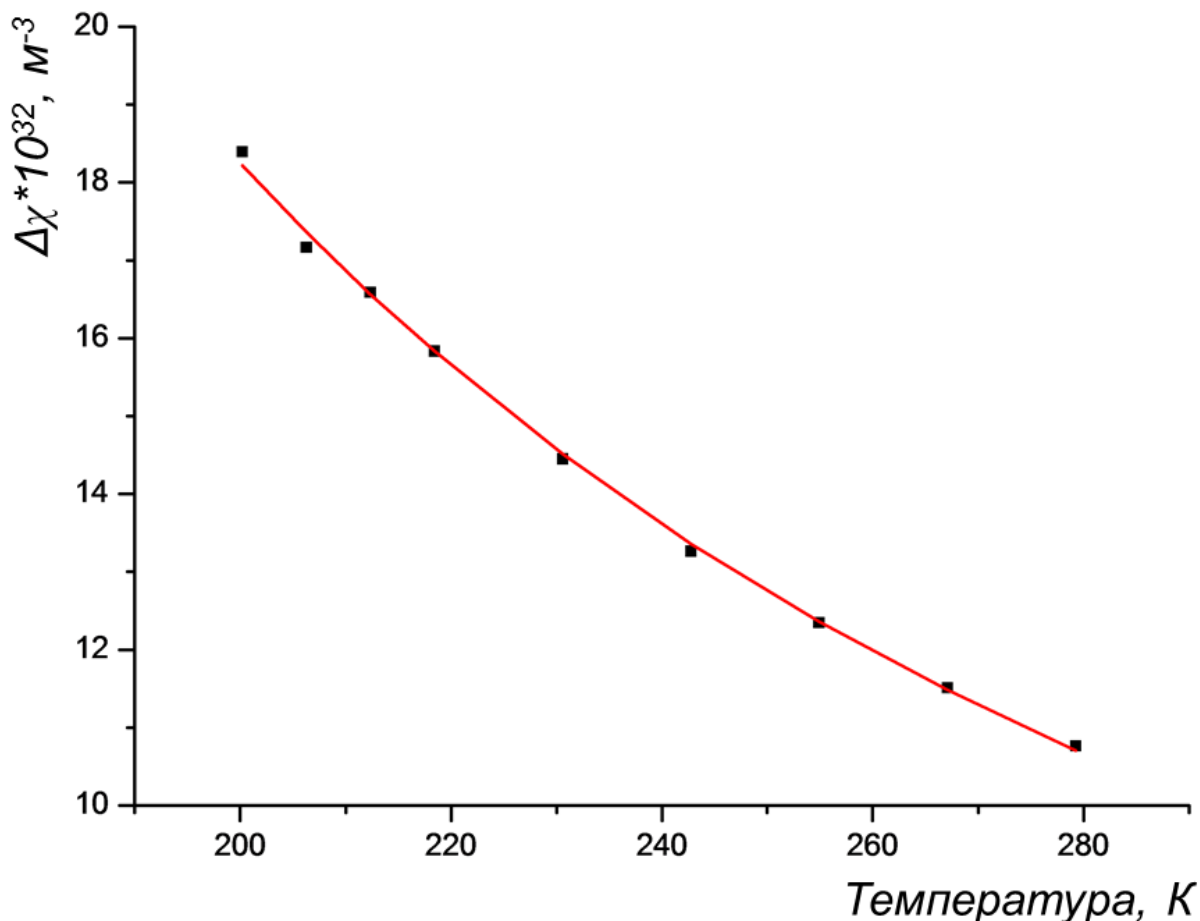


Рис. 58. Сравнение экспериментальной температурной зависимости аксиальной анизотропии магнитной восприимчивости для комплекса $\text{Co}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{BHd})_2$ (**27**, ■) с рассчитанными при использовании выражения (34) и следующих значений $g_{\parallel}=2.4$, $g_{\perp}=2.2$, $D=-65 \text{ см}^{-1}$ (-).

Причины возникновения такой большой магнитной анизотропии были установлены путем анализа температурной зависимости $\Delta\chi_{\text{ax}}(T)$ (Рис. 58) с использованием подхода, описанного в Главе 2, который показал, что энергия расщепления в нулевом поле для вышеописанного комплекса $\text{Co}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{BHd})_2$ **27** составляет $D = -65 \text{ см}^{-1}$. Столь высокое значение объясняет, почему в спектрах ЭПР клатрохелатов кобальта(II) в X-диапазоне не наблюдаются сигналы,

соответствующие высокоспиновому иону кобальта(II). Поскольку величина D многократно превышает энергию микроволнового кванта для X-диапазона (а также для всех без исключения доступных частотных диапазонов в спектроскопии ЭПР), переходы между Крамерсовыми дублетами с различными значениями $|m_s|$ невозможны. С другой стороны, отрицательный знак D свидетельствует о том, что нижний Крамерсов дублет относится к состояниям с $m_s = \pm 3/2$, т.е. переходы внутри этого дублета запрещены (Рис. 59). Переходы между компонентами возбужденного дублета с $m_s = \pm 1/2$ формально разрешены, но указанные уровни не заселены при температурах, обычно используемых для регистрации спектров ЭПР.

Таблица 6. Химические сдвиги парамагнитного комплекса $\text{Co}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{BC}_6\text{H}_3\text{-3,5-(CF}_3)_2)_2$ **29** и его железосодержащего диамагнитного аналога **29**.

	орто-Н	пара-Н	F
Химический сдвиг 29 , м.д.	45.72	19.72	5.35
Химический сдвиг 29-dia , м.д.	8.21	7.97	-4.57
Парамагнитный сдвиг, м.д.	37.52	11.75	9.91
Контактный сдвиг, м.д.	0.13	0.34	0.29
Псевдоконтактный сдвиг, м.д.	37.39	11.41	9.62

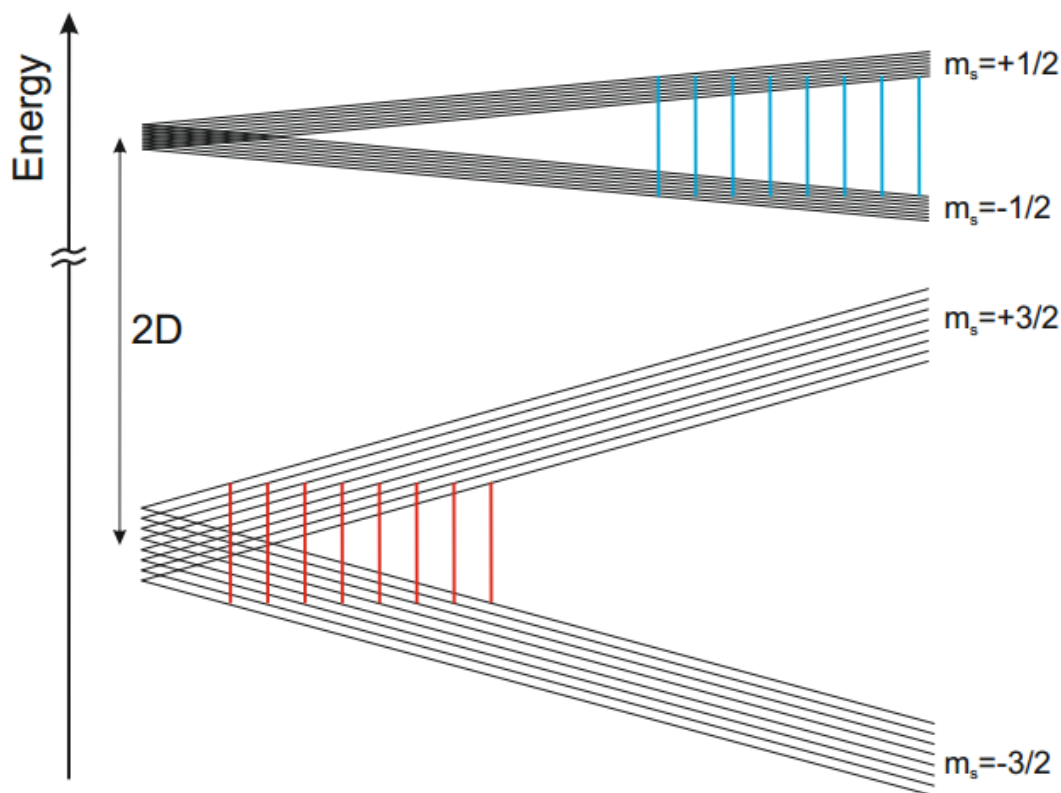


Рис. 59. Графическое представление энергетических уровней высокоспинового иона кобальта(II) с большой отрицательной величиной расщепления в нулевом поле в зависимости от внешнего магнитного поля. Запрещенные переходы обозначены красным, разрешенные – синим. Дополнительное расщепление на 8 подуровней вызвано сверхтонким взаимодействием с ядром ^{59}Co .

Действительно, для чисто высокоспинового клатрохелата $\text{Co}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{BF})_2$ в диапазоне температур 4 – 150 К при частоте 9.7 ГГц (X-диапазон) не наблюдается сигналов ЭПР. Хотя считается, что регистрация спектра ЭПР высокоспиновых комплексов кобальта(II) при температурах выше 60 К невозможна из-за очень коротких времен электронной релаксации, соответствующий сигнал удалось зарегистрировать при частоте 33 ГГц (Q-диапазон, Рис. 60). При температурах ниже 35 К данный сигнал отсутствовал, однако повышение температуры привело к постепенному появлению крайне широкого сигнала [243], соответствующего переходу $m_s = \pm 1/2$, интенсивность которого быстро уменьшалась при дальнейшем росте температуры (Рис. 60б).

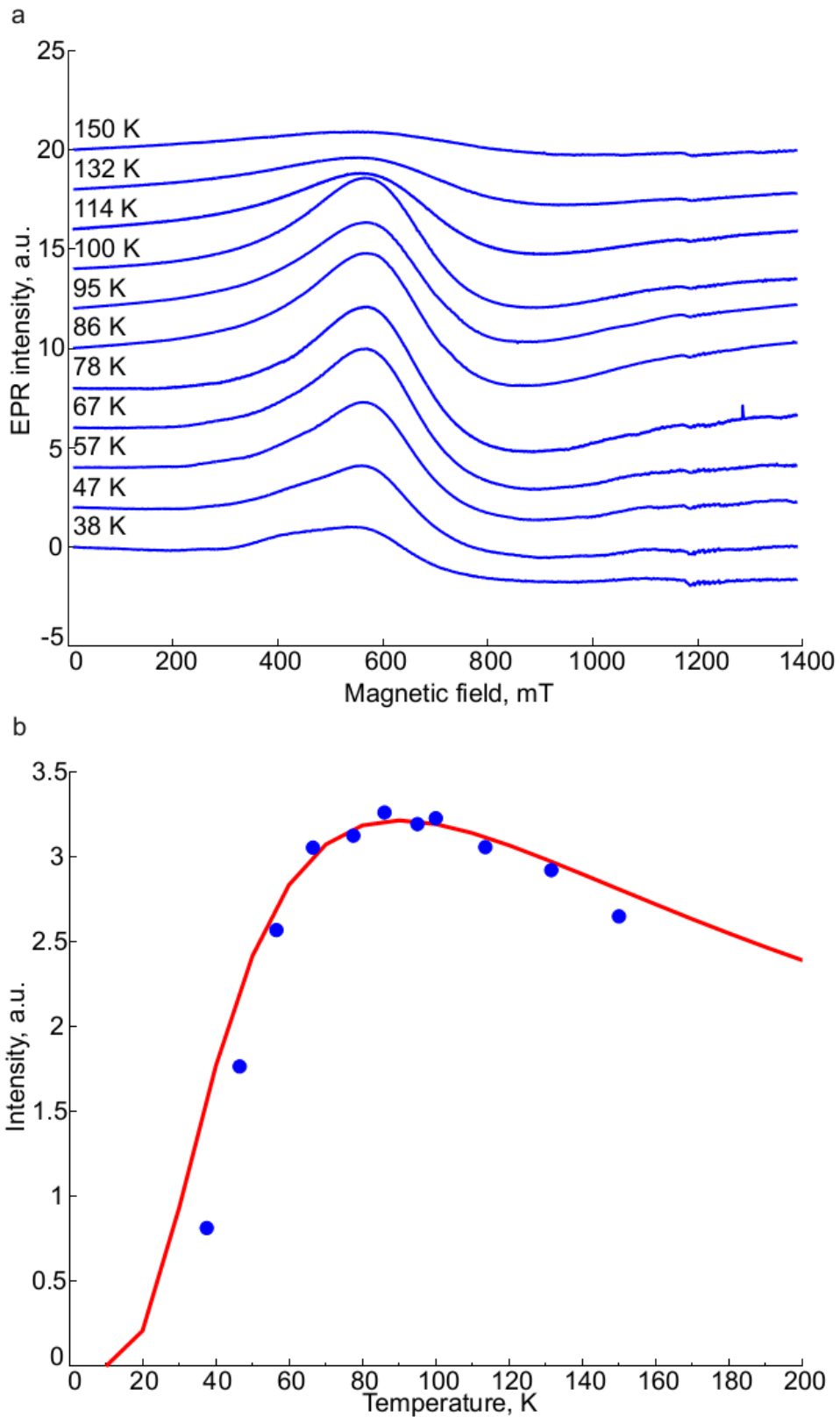


Рис. 60. Температурная зависимость формы линии (а) и интегральной интенсивности (б) сигнала ЭПР высокоспинового клатрохелата $\text{Co}(\text{Cl}_2\text{Gm})_3(\text{BF})_2$ **24** в Q-диапазоне. Теоретическая кривая рассчитана для энергии расщепления в нулевом поле $D = -40 \text{ см}^{-1}$.

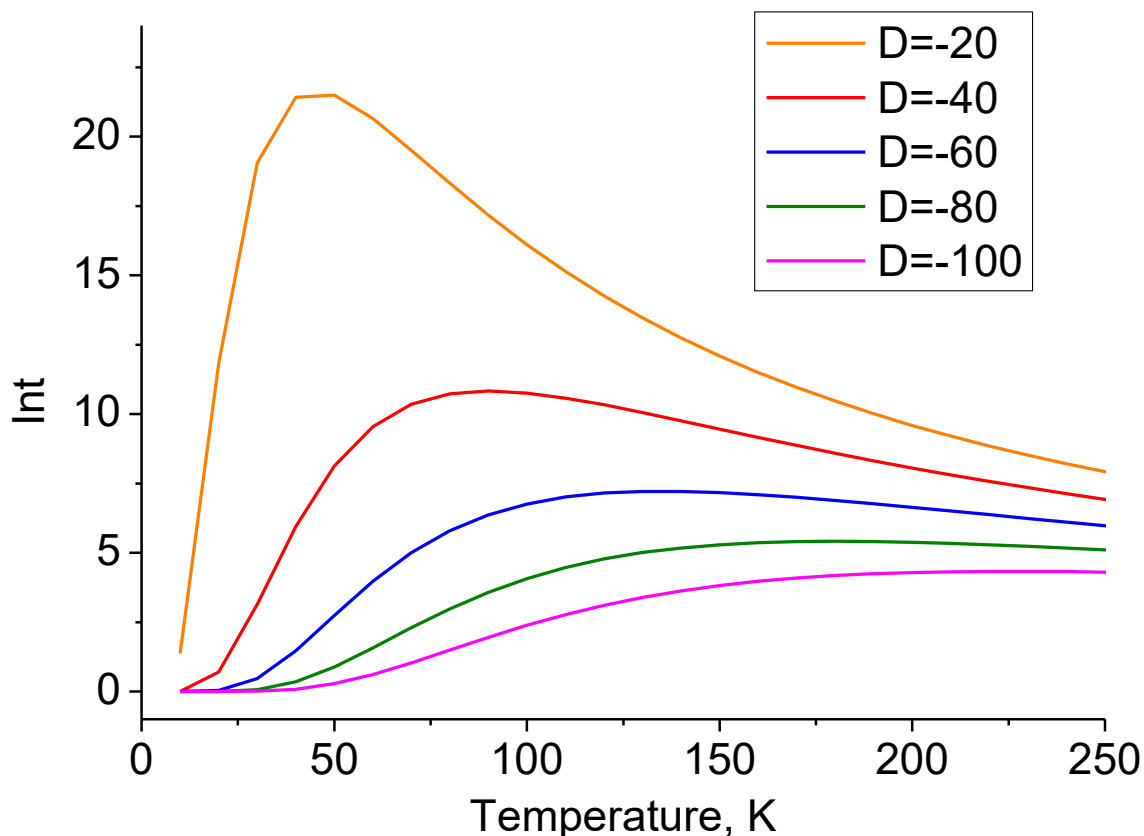


Рис. 61. Теоретические температурные зависимости относительных интенсивностей сигналов ЭПР при различных величинах энергии расщепления в нулевом поле (см^{-1}), рассчитанные с использованием выражения (41).

Такое поведение соответствует постепенному заселению верхнего кramerсова дублета с последующим выравниванием заселенностей уровней с $m_s = \pm 1/2$ (Рис. 61). После корректировки базовой линии с использованием полиномиальной функции спектры ЭПР были симулированы с использованием программного пакета Easyspin [215]. Симуляция была необходима, чтобы учесть значительное уширение спектральных линий, и позволила проинтегрировать сигнал ЭПР за пределами экспериментально-доступных диапазонов магнитного поля.

Температурная зависимость второго интеграла сигнала ЭПР была оценена при помощи выражения (41), полученного на основе распределения Больцмана для четырехуровневой системы со спином $S = 3/2$ и отрицательной величиной расщепления в нулевом поле:

$$I \sim P_{+1/2} - P_{-1/2} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{2D + 2g\beta H}{kT}\right) + \exp\left(\frac{2D + g\beta H}{kT}\right) + \exp\left(\frac{3g\beta H}{kT}\right)} - \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{2D - 2g\beta H}{kT}\right) + \exp\left(\frac{2D - g\beta H}{kT}\right) + \exp\left(\frac{-3g\beta H}{kT}\right)} \quad (41)$$

На основе полученных экспериментальных данных было определено значение энергии расщепления в нулевом поле, составившее $D = -40 \text{ см}^{-1}$. Предложенный подход позволяет измерять крайне большие отрицательные значения D с использованием спектроскопии ЭПР для образцов, обычно считающихся не подходящими для регистрации таких спектров. Стоит отметить, что такие значения энергии расщепления в нулевом поле очень сложно оценить, и существующие методы (например, спектроскопия неэластичного рассеяния нейтронов или спектроскопия магнитного кругового дихроизма) обычно достаточно сложны в реализации и мало распространены, в то время как предложенный подход требует лишь доступ к спектрометру ЭПР с относительно распространенной частотой (Q-диапазон).

К такому большому отрицательному значению энергии расщепления в нулевом поле для высокоспинового иона кобальта с электронной конфигурацией d^7 приводит его тригонально-призматическое окружение, в котором на вырожденных несвязывающих d_{xy} и $d_{x^2-y^2}$ орбиталях иона металла находятся три электрона, обуславливающие значительный орбитальный вклад в магнитный момент. Незначительный эффект Яна-Теллера также не может привести к полному исчезновению орбитального момента, поскольку последний будет сохраняться за счет подмешивания низколежащего возбужденного состояния. Тем не менее, успешное использование клатрохелатов кобальта(II) в качестве МММ требует дополнительного увеличения указанной магнитной анизотропии, а также стабилизации чисто высокоспинового состояния при ультранизких температурах. Успешное решение обеих этих задач описано в следующей Главе.