

На правах рукописи

БАРСКАЯ ИРИНА ЮРЬЕВНА

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМО- И ФОТОИНДУЦИРОВАННЫХ
МАГНИТНЫХ АНОМАЛИЙ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАГНЕТИКАХ НА
ОСНОВЕ МЕДИ И НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ МЕТОДОМ ЭПР**

01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Новосибирск - 2015

Работа выполнена в Лаборатории магнитного резонанса Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель **Федин Матвей Владимирович**
доктор физико-математических наук

Официальные оппоненты **Гришин Юрий Акимович**
доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник
ФГБУН Институт химической кинетики и горения им.
В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской
академии наук

Домрачева Наталья Евгеньевна
доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник
ФГБУН Казанский физико-технический институт им.
Завойского

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Институт неорганической химии им. А.В.
Николаева Сибирского отделения Российской академии
наук

Защита состоится “ 16 ” октября 2015 г. В 16³⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 002.191.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Казанском физико-техническом институте им. Е.К. Завойского Казанского научного центра Российской Академии наук по адресу: 420029, г. Казань, ул. Сибирский тракт, д. 10/7.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте <http://kfti.knc.ru/about-institute/sovety/dissertation-council/announcements> Федерального государственного бюджетного учреждения науки Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН.

Отзывы на автореферат (два заверенных экземпляра) просим отправлять по адресу: 420029, г. Казань, ул. Сибирский тракт, д. 10/7, КФТИ КазНЦ РАН.

Автореферат разослан “ ” _____ 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
канд. физ.-мат. наук

Р.И. Хайбуллин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. На протяжении последних сорока лет наблюдается возрастающий интерес к молекулярным материалам, обладающим набором свойств, привлекательных для практического применения. В качестве потенциальных кандидатов рассматриваются многие органические, неорганические и координационные соединения. При этом координационные соединения особенно интересны, поскольку широкие возможности варьирования координирующих ионов металлов и лигандов позволяют регулировать конечные физические свойства и их комбинации. В частности, в этой области крайне популярны спин-кроссоверные соединения на основе переходных металлов с d^n электронной конфигурацией ($n=4-7$) и органических лигандов.[1] Изменение спиновых состояний в спин-кроссоверных соединениях может быть индуцировано разнообразными внешними воздействиями: изменением температуры, воздействием света, применением давления, магнитного поля и т.д. [2, 3]

Ввиду высокой актуальности и перспективности данной области исследований постоянно ведется поиск новых молекулярных магнетиков с необычными свойствами. Так, относительно недавно был открыт принципиально новый класс полимерно-цепочечных соединений $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ (hfac – гексафторацетилацетонат, L^{R} – нитроксильный лиганд с R заместителем), содержащих двух- и трех-спиновые обменно-связанные кластеры меди(II) и нитроксильных радикалов.[4] Явление неклассического спинового кроссовера в соединениях типа $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ проявляется при воздействии температуры, света, давления.[5–7] Кроме того, магнитные свойства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ чрезвычайно чувствительны к изменениям в структуре лиганда, упаковке полимерных цепей, включению растворителя в межцепочечное пространство,[4] что дает возможность химическим образом варьировать в широких пределах разнообразные физические свойства этих соединений. Как и классические спин-кроссоверные соединения, комплексы $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ привлекательны для потенциального применения в области спинтроники, наноразмерных сенсоров, высокоплотного хранения информации, сверхчувствительных датчиков давления и т.д.

Цель работы:

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

Для достижения поставленной цели решались **следующие задачи:**

- Исследование макроскопической топологии магнитных цепей в соединениях $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$.
- Изучение межкластерных (межцепочечных) обменных взаимодействий и возможностей управления ими посредством химической модификации лигандов в соединениях $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$.

- Установление особенностей фотопереключения и релаксации в соединениях семейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ с *трет*-бутилпиразолонитроксильными лигандами.

- Исследование возможности фотогенерации термически-недостижимого метастабильного состояния $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ и характеристика его свойств.

- Исследование структуры фотоиндуцированного метастабильного состояния в соединениях типа $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$.

Научная новизна. В данной работе впервые исследована макроскопическая топология межкластерных обменных взаимодействий в семействе соединений типа $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$, показана зависимость пространственной размерности магнитных свойств от величины межкластерного обменного взаимодействия. Также впервые исследованы соединения нового подкласса $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{R}}$ с *трет*-бутилпиразолонитроксильными лигандами. Установлено, что модификация лиганда приводит к подавлению межцепочечных обменных взаимодействий и увеличению межкластерных внутрицепочечных обменных взаимодействий. Исследован эффект фотопереключения в модифицированном соединении $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{Me}}$, в котором наблюдается существенное увеличение температуры метастабильности фотоиндуцированного состояния вплоть до 65 К. На примере $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$ впервые продемонстрирована возможность фотогенерации и изучения термически недостижимого спинового состояния. Впервые изучена структура фотовозбужденного метастабильного состояния в серии соединений $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$.

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

Положения, выносимые на защиту

- Методика определения макроскопической топологии межкластерных обменных взаимодействий в молекулярных магнетиках семейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ на основе экспериментальных данных ЭПР спектроскопии.
- Особенности межкластерных обменных взаимодействий и влияние модификации структуры нитроксильного радикала на магнитно-

структурные аномалии соединений подсемейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{R}}$ с *трет-*бутилпиразолил-замещенными нитроксильными радикалами.

- Увеличение температуры наблюдения метастабильного фотоиндуцированного состояния до 65 К в молекулярном магнетике $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{Me}}$ с модифицированной структурой нитроксильного радикала.
- Методика характеризации магнитно-резонансных параметров термически-недостижимого состояния с помощью фотогенерации на примере соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{1-\text{Pr}}$.
- Особенности структуры метастабильного фотоиндуцированного состояния в соединениях $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$.

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

Личный вклад соискателя. Весь объем экспериментальных данных получен лично соискателем. Автор участвовал в постановке задачи, разработке плана исследований, обсуждении результатов, принимал непосредственное участие в подготовке публикаций по теме диссертационной работы.

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

Публикации. Основные результаты диссертационной работы изложены в 4-х научных статьях [A1-A4], опубликованных в рецензируемых международных журналах, рекомендованных ВАК, и в 24-х тезисах докладов международных и российских конференций [A5-A28].

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения и списка цитируемой литературы, состоящего из 177 наименований. Работа изложена на 167 страницах машинописного текста, содержит 47 рисунков и 5 таблиц.

Благодарности.

Автор выражает благодарность д.ф.-м.н. М. В. Федину за руководство, постоянную заботу и терпение, проф., д.ф.-м.н. Е. Г. Багрянской за ценные советы и непосредственное участие в работе, коллегам из лаборатории Многоспиновых Координационных Соединений МТЦ СО РАН за плодотворное сотрудничество, в особенности чл.-корр. РАН д.х.н., профессору В. И. Овчаренко, д.х.н. Е. В. Третьякову, к.х.н С. Е. Толстикovu и к.х.н. К. Ю. Марюниной, всей лаборатории Магнитного Резонанса МТЦ СО РАН за теплую дружескую атмосферу, Новосибирскому Государственному Университету, и в особенности кафедре Химической и Биологической Физики в лице проф., д.ф.-м.н. С. А. Дзюбы, к.ф.-м.н. В. Г. Киселева и Р. И. Ратушковой, и, конечно же, своему мужу к.х.н Д. А. Барскому и родителям Ю. Н. Дроздук, Н. Ю. Дроздук за постоянную поддержку. Работа частично поддержана грантами Президента РФ (МД-276.2014.3) и РФФИ (14-03-00224).

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

Первая глава представляет собой литературный обзор, посвященный текущему состоянию исследований в области классического и неклассического спинового кроссовера в молекулярных магнетиках. Глава состоит из двух частей. В первой части главы обсуждается понятие классического термического спинового кроссовера, его открытие, возможные применения и дальнейшие работы в этой области; описываются наиболее часто используемые методики для характеристики классических спин-кроссоверных комплексов; описываются эффекты фотопереключения и захвата возбужденного спинового состояния (англ. LIESST=Light-Induced Excited Spin State Trapping) в спин-кроссоверных соединениях. Во второй части главы автор приводит обзор работ в области неклассического спинового кроссовера в соединениях типа $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ (hfac – гексафторацетилацетонат, L^{R} – нитроксильный лиганд с R заместителем), которые непосредственным образом связаны с исследованиями данной диссертации. Соединения типа $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ представляют собой полимерно-цепочечные молекулярные магнетики, содержащие двух-/трехспиновые обменно-связанные кластеры меди(II) и нитроксильных радикалов (спиновые пары/триады) и одиночные ионы меди (рис.1а). Во многих соединениях кристаллы также содержат молекулы растворителя (Solv) в межцепочечном пространстве ($\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}} \cdot 0.5\text{Solv}$). Данные соединения демонстрируют разнообразные магнитно-структурные аномалии, индуцируемые внешними воздействиями, природа которых заключается в изменении полного спина в гетероспиновом обменно-связанном кластере. Данное явление изменения полного спина в обменных кластерах таких комплексов получило название «неклассического спинового перехода».

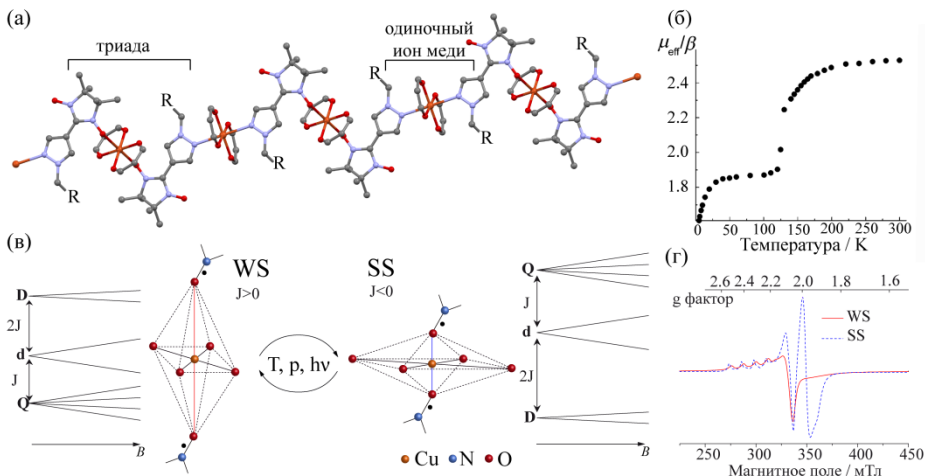


Рисунок 1 – (а) Полимерно-цепочечная структура соединений семейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$. N атомы и CH_3 группы опущены для ясности; (б) Кривая зависимости эффективного магнитного момента μ_{eff} от температуры для одного из представителей семейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ ($\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu-0.5C}_7\text{H}_{16}}$); (в) Схематическое изображение изменения координационного октаэдра CuO_6 в процессе магнитно-структурных перестроек и схема энергетических уровней обменно-связанной спиновой триады в WS и SS состояниях для спинового гамильтониана (1); (г) Экспериментальные ЭПР спектры соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ при 90 K (SS, ---) и 300 K (WS, —).

В зависимости от внешних условий, комплексы могут находиться в двух различных по своей структуре и магнитным свойствам состояниях (рис. 1): слабосвязанном WS состоянии (атомы кислорода NO-групп нитроксильных радикалов находятся в аксиальной позиции координационного октаэдра меди, расстояние между спинами меди и радикала достаточно велико, состояние с такой геометрией характеризуется слабым ферромагнитным обменным взаимодействием) и сильносвязанном SS состоянии (нитроксильные лиганды находятся в экваториальных положениях координационного октаэдра меди, обменное взаимодействие между медью и нитроксильными радикалами носит антиферромагнитный характер и возрастает на 1-2 порядка по сравнению с WS состоянием, что приводит к частичному спариванию спинов меди и нитроксильных радикалов).

Поскольку WS и SS состояния имеют сильно отличающиеся друг от друга магнитные, структурные и оптические свойства, магнитно-структурные переходы $\text{WS} \leftrightarrow \text{SS}$ могут быть исследованы широким спектром методик, включая СКВИД магнетометрию, PCA, ЭПР, ИК и оптическую спектроскопию.

Следует отметить, что в исследовании особенностей соединений типа $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ одну из ключевых ролей сыграла именно ЭПР спектроскопия. Для спиновых триад в соединениях $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ спиновый гамильтониан имеет вид:

$$\hat{H} = \beta \mathbf{g}^{\text{R}}(S^{\text{R}1} + S^{\text{R}2}) + \beta \mathbf{g}^{\text{Cu}} S^{\text{Cu}} - 2J(S^{\text{R}1} + S^{\text{R}2})S^{\text{Cu}} - 2J'S^{\text{R}1}S^{\text{R}2}, \quad (1)$$

где индексы R_1 и R_2 соответствуют нитроксильным радикалам, индекс Cu – иону меди в триаде; \mathbf{g}^{R} и \mathbf{g}^{Cu} являются соответствующими g-тензорами.

Магнитное поле ориентировано вдоль оси z : $\mathbf{B}=[0,0,B]$; J – константа обменного взаимодействия между нитроксильным радикалом и ионом меди(II) ($J < 0$ соответствует антиферромагнитному обменному взаимодействию). Соответствующие значения энергии для двух дублетов D ($S = 1/2$) и d ($S = 1/2$) и одного квартета Q ($S = 3/2$) равны $E_D = -2J$, $E_d = 0$ и $E_Q = -J$; соответствующие g -фактора равны: $g^D = (4g^R - g^{Cu})/3$, $g^d = g^{Cu}$, $g^Q = (2g^R + g^{Cu})/3$ (рис. 1в). Типичный вид спектров ЭПР X-диапазона (9 ГГц) для соединений $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^R$ в WS и SS состоянии показан на рисунке 1г.

Во второй главе подробно охарактеризованы объекты исследования – различные представители семейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^R$, описаны методики приготовления образцов, указаны условия проведения и детали экспериментов.

В третьей главе представлены результаты исследования макроскопической топологии межкластерных обменных взаимодействий и соответствующих им магнитных цепей в серии соединений семейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^R$ методом ЭПР спектроскопии. Для установления влияния величины обменного взаимодействия на магнитный мотив были выбраны соединения с различными константами обменного взаимодействия между нитронилнитроксильными радикалами соседних полимерных цепей: $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_8\text{H}_{10}$ (C_8H_{10} = о-ксилол) с относительно слабым обменным взаимодействием ($< 1 \text{ см}^{-1}$), и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_{16}$ (C_7H_{16} = гептан) и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_8\text{H}_{18}$ (C_8H_{18} = октан) с относительно сильным обменным взаимодействием ($10\text{-}11 \text{ см}^{-1}$).

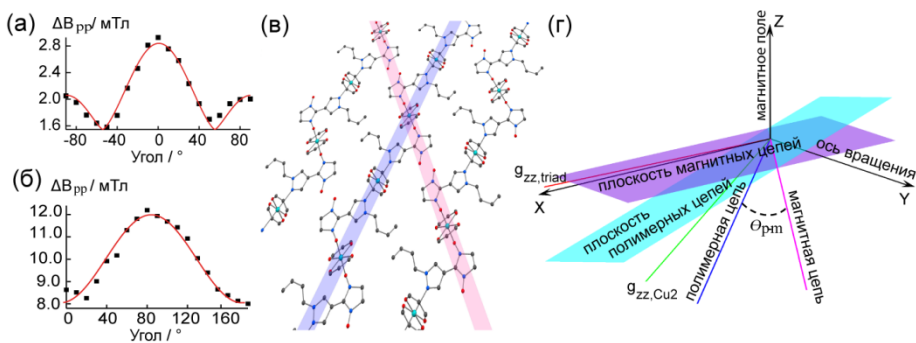


Рисунок 2 – (а) Угловая зависимость ширины линии спиновой триады ΔB_{PP} для соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_8\text{H}_{18}$. Моделирование зависимости $\Delta B_{PP}(\varphi)$ (красная линия) выполнено с использованием уравнения (2); (б) Угловая зависимость $\Delta B_{PP}(\varphi)$ для соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$. Моделирование $\Delta B_{PP}(\varphi)$ (красная линия) выполнено с использованием зависимости вида $\Delta B_{PP}(\varphi) \propto \cos^2 \varphi$; (в) Полимерно-цепочечная структура соединений типа $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}}$. Направление полимерной и магнитной цепей выделено фиолетовым и розовым, соответственно; (г) Иллюстрация структурной геометрии и магнитных взаимодействий в соединениях типа $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^R$. Магнитное поле направлено вдоль оси Z , монокристалл вращается вокруг оси Y . Зеленая и красная линии изображают направление g_{zz} компоненты тензора одиночного иона меди и спиновой триады, соответственно. Плоскость магнитных цепей означает все возможные расположения магнитных цепей, полученные из данных ЭПР. Направление магнитной цепи определяется как пересечение плоскости магнитных цепей и плоскости полимерных цепей.

Для одномерных магнетиков, у которых дипольный вклад в ширину линии ЭПР усредняется и эффект обменного сужения становится значителен, угловая зависимость ширины линии описывается уравнением вида

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

где φ – угол между направлением магнитной цепи и направлением магнитного поля, α и β – варьируемые коэффициенты. Экспериментальные зависимости $\Delta B_{pp}(\varphi)$ трех исследованных соединений $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ хорошо описываются уравнением (2), что однозначно свидетельствует об одномерном (1D) макроскопическом поведении (например, рис. 2а). При этом степень выраженности 1D поведения (соответствие экспериментальной $\Delta B_{pp}(\varphi)$ уравнению (2)) непосредственно коррелирует с величиной обменного взаимодействия между нитроксильными радикалами. Моделирование экспериментальных зависимостей $\Delta B_{pp}(\varphi)$ позволило определить относительное направление магнитных и структурных цепей (θ_{p-m}) в трех представителях этого семейства (рис. 2в,г). Полученные данные хорошо согласуются с данными РСА в предположении, что магнитные цепи распространяются вдоль вектора, соединяющего смежные спиновые триады соседних полимерных цепей. Согласие данных ЭПР и РСА однозначно доказывает, что магнитные цепи в соединениях типа $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ формируются вследствие межкластерных обменных взаимодействий между спиновыми триадами соседних полимерных цепей. Такое поведение характерно для соединений с относительно сильными обменными взаимодействиями ($|J_{\text{inter}}| \sim 1-10 \text{ см}^{-1}$), но не обнаруживается для соединения с относительно слабым обменным взаимодействием (например, $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ с $|J_{\text{inter}}| \sim 0.33 \text{ см}^{-1}$). Для соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ типичного 1D поведения не наблюдалось ни при каких ориентациях монокристалла, а угловая зависимость ширины линии спиновой триады хорошо описывалась функцией $\cos^2\varphi$ (рис. 2б). В такой ситуации установление величины θ_{p-m} невозможно. Основной причиной этого является слишком малое межцепочечное обменное взаимодействие, обусловленное «неудачной» взаимной ориентацией нитроксильных радикалов соседних полимерных цепей, при которой перекрывание соответствующих электронных орбиталей минимально.

Установленные в ходе данных исследований закономерности представляют важность с точки зрения общего понимания магнитных свойств соединений типа $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$, а также могут быть использованы для дальнейшего теоретического исследования этих систем.

В четвертой главе представлены результаты ЭПР исследования новых термопереключаемых молекулярных магнетиков семейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{R}}$. Эти соединения отличаются от изученных ранее типом нитроксильного лиганда. На основании результатов предыдущих исследований ожидалось, что замена нитронилнитроксильного лиганда на *трет*-бутилпиразолилнитроксильный приведет к подавлению межцепочечного обменного взаимодействия между соседними полимерными цепями. В ходе исследования трех представителей этого типа соединений $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{Me}}$, $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{Et}}$ и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{Pr}}$ было установлено, что такая модификация лиганда действительно подавляет

межцепочечный обмен, но также приводит к увеличению межкластерного внутрицепочечного обменного взаимодействия вплоть до нескольких см⁻¹. Изменение направления «распространения» обменного взаимодействия проявляется в обменно-суженной форме линий ЭПР и неразрешенности сигналов от одиночного иона меди и спиновой триады (рис. 3а). Несмотря на то, что интерпретация спектров существенно усложняется из-за обменного сужения, по-прежнему изменение спинового состояния (SS↔WS) существенно влияет на вид спектров ЭПР Cu(hfac)₂L_{tert}^R.

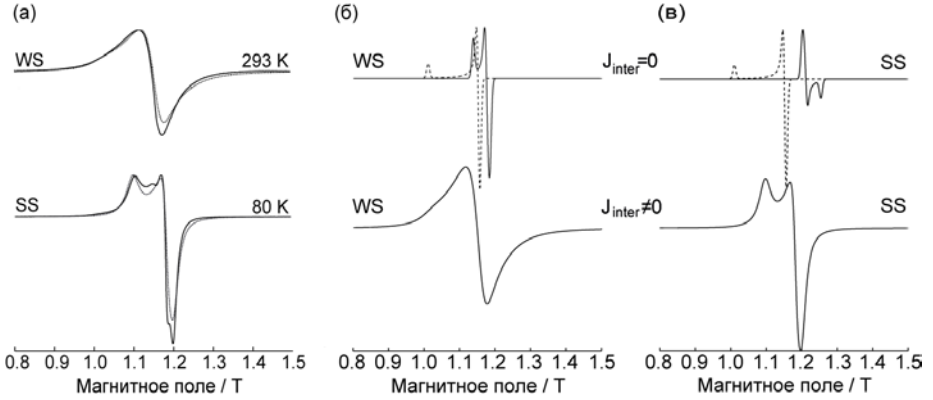


Рисунок 3 – а) Экспериментальные спектры ЭПР Q-диапазона семейства Cu(hfac)₂L_{tert}^R на примере соединения Cu(hfac)₂L_{tert}^{Me} (поликристаллический образец) при соответствующих температурах (указаны на рисунках справа). Расчетные спектры показаны черной пунктирной линией. (б,в) Теоретическое моделирование спектров ЭПР соединений Cu(hfac)₂L_{tert}^R в WS и SS спиновых состояниях ((б) и (в), соответственно). В верхнем ряду изображены отдельные спектры спиновой триады (сплошная) и одиночного иона меди (пунктирная) в отсутствии обменного взаимодействия (J_{inter}=0). В нижнем ряду показаны расчетные спектры при наличии обменного взаимодействия между одиночным ионом меди и спиновой триадой (J_{inter}≠0). Для ясности спектры нормированы на максимум. Полный набор параметров, использованных в численных расчетах, приведен в [A1].

Теоретическое моделирование проводилось с использованием модифицированных уравнений Блоха:

$$\begin{cases} \frac{dG^{triad}}{dt} = \left(-\frac{1}{T_2^{triad}} - i \cdot (\omega - \omega_{triad}) - \frac{1}{\tau^{triad}} \right) \cdot G^{triad} + \frac{1}{\tau^{Cu2}} \cdot G^{Cu2} - i \cdot \omega_1 \cdot M_0^{triad} \\ \frac{dG^{Cu2}}{dt} = \left(-\frac{1}{T_2^{Cu2}} - i \cdot (\omega - \omega_{Cu2}) - \frac{1}{\tau^{Cu2}} \right) \cdot G^{Cu2} + \frac{1}{\tau^{triad}} \cdot G^{triad} - i \cdot \omega_1 \cdot M_0^{Cu2} \end{cases} \quad (3)$$

где комплексные переменные $G^{triad, Cu2} = M_x^{triad, Cu2} - iM_y^{triad, Cu2}$ характеризуют поперечную намагниченность спиновой триады и одиночного иона меди, соответственно; $M_0^{triad, Cu2}$ – их равновесные значения намагниченности (полагаем, что $M_z^{triad, Cu2} \approx M_0^{triad, Cu2}$), ω_1 – амплитуда микроволнового поля, $T_2^{triad, Cu2}$ – индивидуальные времена поперечной релаксации этих центров, а $\tau^{triad, Cu2}$ характеризуют время пребывания электрона на каждом из двух центров, что соответствует обратной величине скорости обмена между триадой и одиночным ионом меди. Форма линии поглощения спектра ЭПР определяется из численного решения уравнения (3) в условиях стационара (полагая $\frac{dG^{triad, Cu2}}{dt} = 0$)

в виде $M_y = -Im(G^{triad} + G^{Cu2})$. Расчеты обосновали отнесение двух типов наблюдаемых спектров к соответствующим SS/WS спиновым состояниям триады (рис. 3б, в). Проведенные исследования иллюстрируют успешность применения ЭПР спектроскопии для характеристики спиновых переходов в новых комплексах $Cu(hfac)_2L_{tert}^R$ и создают основу для дальнейших исследований эффектов фотопереключения в этих соединениях, которые представлены в пятой главе диссертации.

Пятая глава посвящена исследованию фотопереключения и LIESST-эффекта, которые впервые удалось реализовать в одном из представителей нового подсемейства $Cu(hfac)_2L^R$ – в соединении $Cu(hfac)_2L_{tert}^{Me}$ с модифицированным парамагнитным лигандом: *трет*-бутилпиразолилзамещенным нитроксильным радикалом.

Модифицированное соединение обладает улучшенными оптическими характеристиками по сравнению с немодифицированными аналогами – коэффициент экстинкции $Cu(hfac)_2L_{tert}^{Me}$ в области 500-700 нм существенно ниже, чем для классических комплексов с нитронилнитроксильными радикалами (рис. 4г). Кроме того, изменение спинового состояния в данном соединении сопровождается более явным термохромизмом (рис. 4а-в) и сильной зависимостью оптических спектров от температуры (рис. 4г). Так, при температурах ниже температуры спинового перехода в спектрах поглощения наблюдается появление дополнительной MLCT полосы с максимумом на ~540 нм, соответствующей переносу заряда с металла на лиганд.

Детальное изучение модифицированного комплекса выявило ряд значительных отличий по сравнению с ранее изученными комплексами с нитронилнитроксильными радикалами. Так, было показано, что при облучении светом с длиной волны $\lambda \sim 540$ нм при температурах ниже температуры термического спинового перехода происходит фрагментация монокристалла, в результате которой формирует тонкий, прозрачный поликристаллический слой (рис. 4а-в). Возможной причиной такого поведения является уменьшение эластичности соединения вследствие его структурной модификации. При облучении монокристалла светом происходит быстрое переключение спиновых триад из сильносвязанного (SS) в слабосвязанное (WS) состояние и, как следствие, структурная перестройка с увеличением объема элементарной ячейки; из-за неоднородного поглощения света создаются деформационные напряжения в объеме кристалла, что и приводит к его фрагментации. При этом сформированный таким образом тонкослойный поликристаллический образец не только сохраняет все магнитные свойства своего кристаллического аналога (рис. 4е), но и приобретает улучшенные характеристики с точки зрения изучения особенностей фотопереключения (высокая температура наблюдения LIESST-эффекта, эффективность фотооблучения образца) методом ЭПР.

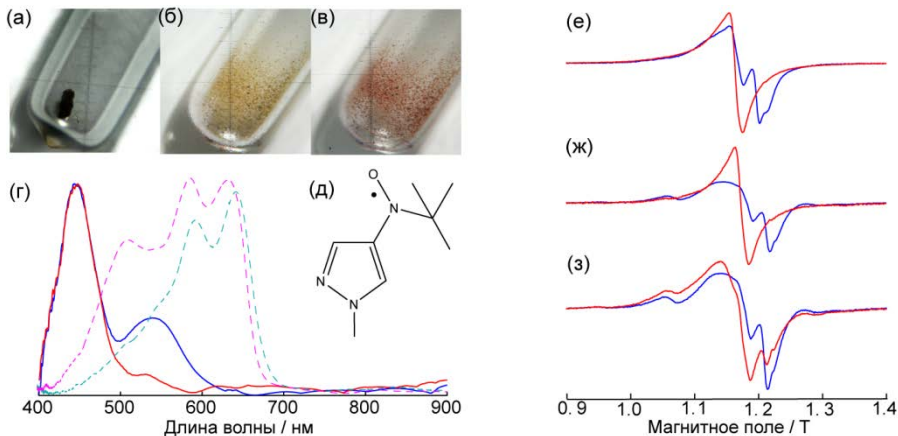


Рисунок 4 – (а) Кварцевая ампула с монокристаллом соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{Me}}$ перед облучением; (б) и (в) тонкая поликристаллическая пленка, сформированная под действием облучения на длине волны 540 нм при температуре жидкого азота (77 К) на протяжении 2 минут, фотография сделана при (б) комнатной температуре, (в) при 77 К; г) Спектры поглощения в УФ и видимом диапазоне соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{Me}}$, спрессованного в таблетку KBr. Спектры получены при температуре 80 К (SS,—) и 150 К (WS,—); оптическая плотность составляет около ≈ 0.05 при $\lambda=450$ нм. MLCT полоса соответствует линии поглощения с максимумом в районе 540 нм. Для сравнения пунктирной линией показаны оптические спектры соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{Pr}}^{\text{Me}}$ с традиционным нитронилнитроксильным лигандом при температуре 80 К (SS,—) и 300 К (WS,—); (д) Структура *трет*-бутилпиразоллизамещенного нитроксильного радикала; (е) Стационарные спектры ЭПР чистого поликристаллического порошка $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{Me}}$ при температуре 20 К (—) и 110 К (—), $\nu_{\text{mw}} \approx 33.35$ и 33.56 ГГц, соответственно; (ж) стационарные спектры ЭПР тонкой поликристаллической пленки $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{Me}}$ при температуре 20 К (—) и 110 К (—), $\nu_{\text{mw}} \approx 33.35$ ГГц; (з) стационарные спектры ЭПР тонкой поликристаллической пленки $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{Me}}$ при температуре 60 К непосредственно перед облучением (—) и сразу после него (—), $\nu_{\text{mw}} \approx 33.67$ ГГц.

Особенности фотопереключения и релаксации для $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{Me}}$ оказались принципиально сходными с процессами в типичных соединениях $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$. Однако в модифицированном соединении наблюдается значительное (с 20 К до 60–65 К) увеличение температуры наблюдения LIESST-эффекта (рис. 4ж), что, несомненно, является существенным шагом на пути дизайна магнетиков, переключающихся при комнатной температуре. Вместе с тем, нельзя не упомянуть о химической нестабильности *трет*-бутилпиразоллизамещенных нитроксильных радикалов и их постепенной деградации в диамагнитный продукт. В свете полученных данных становится очевидной необходимость дальнейших исследований в данном направлении. Дизайн новых соединений со стабильным нитроксильным лигандом, близким по электронной структуре к *трет*-бутилпиразоллизамещенному, позволит объединить преимущества классических и модифицированных соединений: высокую стабильность с одной стороны, и низкую оптическую плотность в видимом диапазоне с другой.

В шестой главе была показана принципиальная возможность фотопереключения спинового состояния в молекулярном магнетике $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$, который не способен к термическому спиновому переходу (рис. 5).

Возбужденное термонедостижимое спиновое состояние было создано под действием облучения в области длин волн видимого диапазона при криогенных температурах (ниже 15 К). В этих условиях время жизни возбужденного состояния составляет несколько часов, что позволяет подробно исследовать его электронную структуру и релаксационные свойства методом ЭПР (схема эксперимента на рисунке 5д). Сравнение с хорошо изученным термопереключаемым аналогом – соединением $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$, обладающим сходной структурой – позволило получить дополнительную информацию о релаксационных свойствах возбужденного метастабильного слабосвязанного состояния в $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$ (рис. 5 в, г).

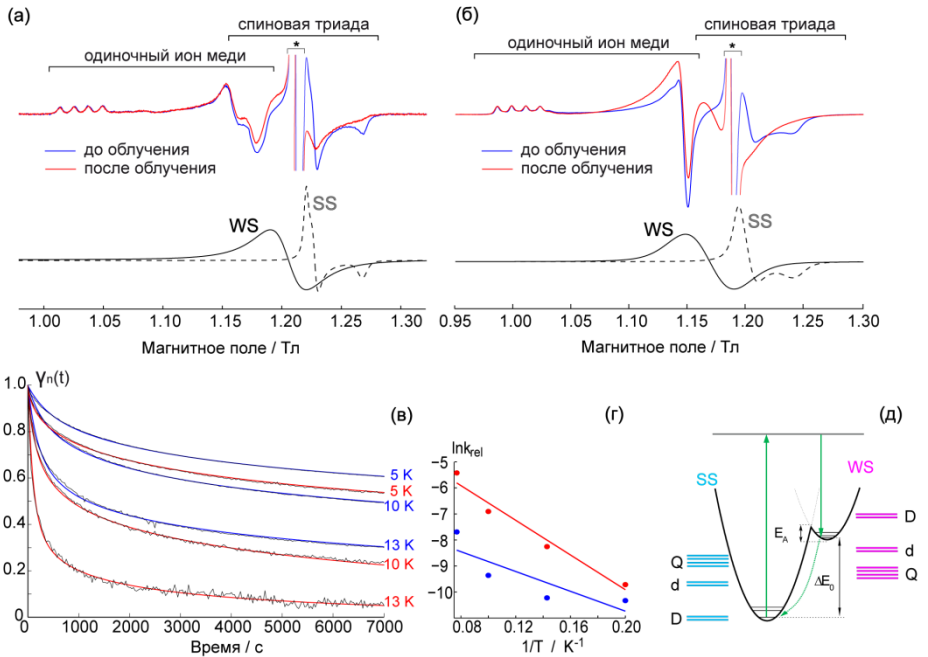


Рисунок 5 – Стационарные спектры ЭПР соединений (а) $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$ и (б) $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$, инкорпорированных в матрицу ПВХ. Спектры получены при температуре $T=7$ К до облучения (—) и сразу после облучения (—). Облучение осуществлялось на длине волны 900 нм на протяжении 600 с. Примесь свободного нитроксильного радикала ($g \approx 2.007$) отмечена (*). В нижних частях рисунка представлены отдельные спектры триады в сильно- (SS) и слабосвязанном (WS) состояниях, полученные теоретическим моделированием; (в) Нормированные релаксационные кривые $\gamma_n(t)$ для соединений $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$ (—) и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ (—) в температурном диапазоне 5-13 К. Цветными линиями изображены результаты теоретического моделирования; (г) Зависимость скорости релаксации от температуры в псевдо-Аррениусовских координатах; (д) Схема поверхностей потенциальной энергии для слабо- (WS) и сильносвязанного (SS) состояния. Зелеными стрелками обозначен процесс фотовозбуждения через промежуточное состояние и квантового туннелирования в основное состояние. Слева и справа показаны структуры спиновых мультиплетов в SS/WS состояниях с антиферромагнитным/ферромагнитным обменным взаимодействием, соответственно.

Специально для этой задачи была применена новая методика синтеза соединений, внедренных в матрицу поливинилхлорида (ПВХ). Полученные таким методом образцы оказались не только чрезвычайно стабильными, пригодными для продолжительного хранения, но и позволили увеличить эффективность облучения и достичь практически 100% эффективность фотопереключения в некоторых случаях. В рамках этой работы было изучено влияние ПВХ матрицы на магнитные свойства инкорпорированного в нее соединения. Как и ожидалось, уменьшение размера кристаллов и влияние внешней среды несколько снижают эффект кооперативности в данном типе соединений, что делает термический переход более плавным, а сама температура спинового перехода несколько смещается в область низких температур. Однако принципиального изменения наблюдаемых магнитных аномалий не происходит, и образцы, полученные новым методом синтеза, прекрасно подходят для исследования эффектов фотопереключения.

Продемонстрированная в данной работе возможность фотопереключения термически непереключаемого соединения семейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ является крайне перспективной. Это означает, что для такого соединения возможно переключение из основного сильносвязанного состояния в возбужденное слабосвязанное во всем температурном диапазоне 2-350 К. Подобный эффект никогда ранее не был зарегистрирован для молекулярных магнетиков на основе меди и нитроксильных радикалов. Конечно, говоря о фотопереключении при высоких температурах, необходимо учитывать, что скорость релаксации из метастабильного фотоиндуцированного состояния в основное резко увеличивается при повышении температуры. Однако, как показали исследования методом оптической фемтосекундной спектроскопии, соединения типа $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ могут быть использованы как сверхбыстрые (менее 50 фс) спиновые переключатели, [8] которые могут работать и при комнатных температурах и найти применение в молекулярных спиновых устройствах.

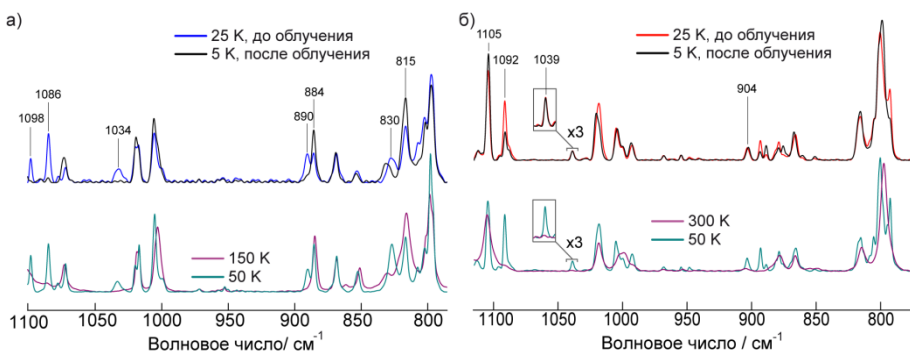


Рисунок 6 – ИК спектры среднего диапазона для а) $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ в термоиндуцированном WS состоянии (фиолетовый, 150 К), в фотоиндуцированном WS состоянии (черный, 5 К), в SS состоянии при температуре 50 К (бирюзовый) и 25 К (синий); б) $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ в термоиндуцированном WS состоянии (фиолетовый, 300 К), в фотоиндуцированном WS состоянии (черный, 5 К), в SS состоянии при температуре 50 К (бирюзовый) и 25 К (красный).

В седьмой главе с помощью ИК спектроскопии среднего диапазона была исследована структура фотоиндуцированного метастабильного состояния в двух представителях семейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$: $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$.

Ранее, при исследовании термопереключения данных соединений было установлено, что магнитно-структурный переход проявляется в их ИК спектрах среднего диапазона в появлении/исчезновении новых характеристических полос поглощения, соответствующих либо только WS спиновому состоянию, либо только SS спиновому состоянию (все характеристические полосы отмечены на рисунке б). [9] Соответственно, анализируя интенсивности характеристических полос, можно определить структуру фотоиндуцированного WS состояния и сравнить ее со структурой термоиндуцированного состояния.

В случае соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ все характеристические полосы, соответствующие SS состоянию, исчезают под действием фотооблучения, а интенсивность характеристических полос поглощения WS состояния возрастает. Соответственно, ИК спектр фотоиндуцированного метастабильного WS состояния идентичен спектру термоиндуцированного WS состояния, что предполагает их одинаковую геометрическую структуру.

В случае соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ в спектрах фотоиндуцированного метастабильного WS состояния наблюдаются некоторые отличия в сравнении с термоиндуцированным WS состоянием – несколько характеристических полос поглощения SS состояния, отсутствующих в WS состоянии, не исчезают под действием фотооблучения (1039 и 904 см^{-1}). Детальное исследование (сравнение с результатами квантово-химических расчетов и исследование структурного аналога с изомером пропильной группы) показывает, что причина этого состоит в различных ориентациях пропильного заместителя в нитроксильном радикале, реализующихся в термоиндуцированных WS и SS состояниях. В процессе фотопереключения в соединении $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ основные перестройки происходят в координационном октаэдре меди и не затрагивают периферию (в т.ч. пропильную группу нитроксильного радикала).

Таким образом, комплексное исследование фотопереключения в соединениях $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ показывает, что локальное окружение меди при фотооблучении претерпевает перестройки в геометрию, соответствующую WS состоянию (данные ЭПР), а периферия остается в геометрии, соответствующей SS состоянию (данные ИК спектроскопии). Последнее также подтверждается исследованием структурного аналога $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ – $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$ с изомером пропильной группы заместителя нитроксильного радикала.

Результаты и выводы

1. Разработана и применена методика исследования топологии межкластерных обменных взаимодействий в цепочечно-полимерных молекулярных магнетиках семейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ методом ЭПР. Установлена корреляция между величиной межкластерного обменного взаимодействия, реализующегося между близлежащими нитроксильными радикалами соседних полимерных цепей, и пространственной размерностью магнитных цепей. Для соединений с сильным межкластерным обменным взаимодействием продемонстрировано макроскопическое одномерное (1D) магнитное поведение и установлено направление магнитных цепей по отношению к структурным полимерным цепям. Полученные значения углов между полимерной и магнитной цепями хорошо согласуются с данными рентгеноструктурного анализа для предложенной топологии межкластерных обменных взаимодействий.

2. Исследованы соединения нового подсемейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{R}}$ с *трет*-бутилпиразолил-замещенными нитроксильными радикалами. Установлено, что межцепочечные обменные взаимодействия в соединениях $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{R}}$ подавлены, а доминирующими межкластерными взаимодействиями являются внутрицепочечные обменные взаимодействия. Изменения в спектрах ЭПР, наблюдаемые при спиновых переходах, удовлетворительно описываются численным моделированием на основе модифицированных уравнений Блоха. Получены оценки величины межкластерного внутрицепочечного обменного взаимодействия.

3. Соединения подсемейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{R}}$ проявляют эффекты фотопереключения и релаксации аналогично соединениям $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$, и одновременно обладают улучшенными оптическими свойствами для реализации фотопереключения. Время жизни фотоиндуцированного состояния в $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}_{\text{tert}}^{\text{Me}}$ значительно больше, чем в типичных соединениях $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$, что позволяет реализовать фотопереключение при более высоких температурах, достигающих ~65 К.

4. На примере соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$, внедренного в полимерную матрицу поливинилхлорида, впервые показана принципиальная возможность фотопереключения в термически-непереключаемом соединении семейства $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$, что в перспективе открывает возможность применения подобных соединений при комнатных температурах. Сравнительный анализ термически-непереключаемого соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$ и термически-переключаемого аналога $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ позволил охарактеризовать особенности электронной структуры фотоиндуцированного состояния в $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$.

5. Изучены структурные особенности метастабильных фотоиндуцированных состояний в соединениях $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$ и $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ методом ИК спектроскопии среднего диапазона. Показано соответствие структур термо- и фотоиндуцированных состояний для $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}$. В случае $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ обнаружены различия в структурах термо- и фотоиндуцированных состояний,

связанные с различной пространственной ориентацией пропильного заместителя нитроксильного радикала. Данный вывод подтвержден дополнительным исследованием соединения $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{i-Pr}}$, отличающегося изомерной формой пропильного заместителя.

Цитируемая литература

1. Halcrow, M. A. Spin–Crossover Materials: Properties and Applications / M. A. Halcrow. – John Wiley & Sons, 2013.
2. Reversible Switching of a Cobalt Complex by Thermal, Pressure, and Electrochemical Stimuli: Abrupt, Complete, Hysteretic Spin Crossover / M. G. Cowan, J. Olguin, S. Narayanaswamy, et.al. // J. Am. Chem. Soc. – 2012. – Vol. 134, № 6. – P. 2892–2894.
3. Bousseksou, A. Switching of molecular spin states in inorganic complexes by temperature, pressure, magnetic field and light: Towards molecular devices / A. Bousseksou, G. Molnar, G. Matouzenko // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2004. – Vol. 22. – P. 4353–4369.
4. Ovcharenko, V. I. Breathing Crystals from Copper Nitroxyl Complexes / V. I. Ovcharenko, E. G. Bagryanskaya // Spin–Crossover Materials: Properties and Applications/ M. A. Halcrow – John Wiley & Sons, 2013. – P. 239–280.
5. Thermally induced spin transitions in nitroxide–copper(II)–nitroxide spin triads studied by EPR / M. Fedin, S. Veber, I. Gromov, et. al. // Inorganic Chemistry. – 2007. – Vol. 46. – №26. – P. 11405–11415.
6. Light–induced excited spin state trapping in an exchange–coupled nitroxide–copper(II)–nitroxide cluster / M. Fedin, V. Ovcharenko, R. Sagdeev, et. al. // Angewandte Chemie–International Edition. – 2008. – Vol. 47. – №36. – P. 6897–6899.
7. Pressure Effect On Spin–Crossover–Like Phenomena In Cu(II)–Nitroxide Complex/ K. Maryunina, X. Zhang, S. Nishihara, et. al. // The 14th International Conference on Molecule–Based Magnets: Books of Abstracts, 5–10 July 2014. – Saint Petersburg, Russia. – P. 61.
8. Ultrafast Photoswitching in a Copper–Nitroxide–Based Molecular Magnet / W. Kaszub, A. Marino, M. Lorenc, et. al. // Angewandte Chemie–International Edition. – 2014. – Vol. 53. – №40. – P. 10636–10640.
9. FTIR Study of Thermally Induced Magnetostructural Transitions in Breathing Crystals / S. L. Veber, M. V. Fedin, E. G. Bagryanskaya, et. al. // Inorganic chemistry. – 2015. – Vol. 54. – №7. – P. 3446–3455.

Список публикаций автора по теме диссертации:

Статьи в рецензируемых научных журналах:

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

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

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

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

Тезисы докладов и труды научных конференций:

[A5] ЭПР спиновых переходов в комплексах $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с *трет*-бутилпиразолилнитроксилами [Текст] / **И. Ю. Дроздюк**, М. В. Федин, Е. В. Третьяков, С. Е. Толстикова, В. И. Овчаренко, Е. Г. Багрянская // Спектроскопия и томография электронного парамагнитного резонанса в химии и биологии: Тез. докл., всерос. конф. с междунар. уч., Москва, Россия, 6-11 окт. 2011. – Москва: Изд-во Альт-Консул, 2011. – С. 51.

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

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

[A8] Light-induced magneto-structural anomalies in polymer-chain complex of $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ with tert-butylpyrazolynitroxides [Text] / **I. Yu. Drozdyuk**, S. E.

Tolstikov, E. V. Tretyakov, S. L. Veber, V. I. Ovcharenko, R. Z. Sagdeev, E. G. Bagryanskaya, M. V. Fedin // Magnetic Resonance and Magnetic Phenomena in Chemical and Biological Physics: Abstracts of Inter. Conf., Novosibirsk, Russia, 16-21 July 2012. – Novosibirsk: SB RAS Press, 2012. – P. 43.

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

[A10] Thermally or light induced phase transition in $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ complexes with tert-butylpyrazolyl-nitroxides [Text] / E. V. Tretyakov, S. E. Tolstikov, A.O. Suvorova, G. V. Romanenko, A. S. Bogomyakov, M. V. Fedin, **I. Yu. Drozdyuk**, E. G. Bagryanskaya, D. V. Stass, Yu. N. Molin, R. Z. Sagdeev, V. I. Ovcharenko // VI International Conference “High-Spin Molecules and Molecular Magnets”: IV Russian - Japanese Workshop On Open Shell Compounds And Molecular Spin Devices: Abstracts of Inter. Conf., Rostov-on-Don, Russia, 8-13 Sept. 2012.– Rostov-on-Don: SFedU Press, 2012. – P. 63.

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

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

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

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

[A15] EPR of switchable magneto-active materials with nitroxides [Text] / E. G. Bagryanskaya, M. V. Fedin, S. L. Veber, **I. Yu. Drozdyuk**, E. V. Tretyakov, V. I. Ovcharenko, A. M. Sheveleva, D. I. Kolokolov, A. G. Stepanov // Modern Development of Magnetic Resonance: Abstracts of Inter. Conf., Казань, Россия, 24-28 сент. 2013. – Казань, 2013. – P. 115.

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

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

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

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

[A20] Recent advances in EPR of copper-nitroxide based "breathing crystals" [Text] / M. V. Fedin, **I. Yu. Drozdyuk**, S. L. Veber, K. Yu. Maryunina, S. E. Tolstikov, E. V. Tretyakov, K. V. I. Ovcharenko, E. G. Bagryanskaya // The 7th Japanese-Russian International Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices: Abstracts of Inter. Conf., Awaji Island, Hyogo, Japan, 17-20 Nov. 2013. – Awaji, 2013. – P. 17.

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

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

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

[A24] The EPR Study Of Light-Induced Thermally Inaccessible Spin State In Copper-Nitroxide Based Molecular Magnet [Text] / **I. Yu. Barskaya**, E. V.

Tretyakov, R. Z. Sagdeev, V. I. Ovcharenko, E. G. Bagryanskaya, K. Yu. Maryunina, T. Takui, K. Sato, M. V. Fedin // School for young scientists "Magnetic Resonance and Magnetic Phenomena in Chemical and Biological Physics": Abstracts of Inter. Conf., Novosibirsk, Russia, 7-11 Sept., 2014. – Novosibirsk: SB RAS Press, 2014. – P. 32.

[A25] The Light-Induced Magnetic Anomalies In The Family Of Molecular Magnetic Based On Copper And Nitroxide Radicals [Text] / **I. Yu. Barskaya**, E. V. Tretyakov, S. L. Veber, S. E. Tolstikov, K. Yu. Maryunina, R. Z. Sagdeev, V. I. Ovcharenko, E. G. Bagryanskaya, T. Takui, K. Sato, M. V. Fedin // The 8th Russian-Japanese Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices: Abstracts of Inter. Conf., Kazan, Russia, 29 Sept.-2 Oct., 2014. – Kazan, 2014. – P. 43.

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

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

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