

УДК 541.6;541.49;54.057;544.176

## ВЛИЯНИЕ ПОЛИМОРФИЗМА НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫХ МАГНИТОВ ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ ЭПР В ТЕРАГЕРЦОВОМ ДИАПАЗОНЕ

© 2020 г. В. В. Новиков<sup>1</sup>, \*, А. А. Павлов<sup>1</sup>, Й. Некорн<sup>2</sup>, Ю. В. Нелюбина<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт химической конверсии энергии им. М. Планка, Мюльхайм-ан-дер-Рур, Германия

\*e-mail: novikov84@gmail.com

Поступила в редакцию 09.05.2020 г.

После доработки 08.06.2020 г.

Принята к публикации 10.06.2020 г.

Методом спектроскопии ЭПР в терагерцовом диапазоне изучены две ранее описанные полиморфные модификации (псевдо)клатрохелата кобальта(II), в которых он проявлял свойства мономолекулярного магнита (в том числе с рекордным значением барьера перемагничивания на тот момент). Показано, что разные значения барьера перемагничивания, обнаруженные ранее для соответствующих кристаллических фаз по результатам их магнитометрических измерений в переменном магнитном поле, наблюдаются и в спектрах ЭПР в терагерцовом диапазоне. Совместный анализ данных двух указанных методов сделал возможным более точную оценку не только барьера перемагничивания для двух полиморфных модификаций, но и вкладов различных механизмов магнитной релаксации в их спиновую динамику. Это позволило однозначно подтвердить, что даже для таких структурно-жестких комплексов металлов, как (псевдо)клатрохелаты кобальта(II), небольшие изменения в кристаллическом окружении молекулы могут приводить к большим различиям в величине барьера перемагничивания, являющегося ключевой характеристикой мономолекулярных магнитов.

*Ключевые слова:* клатрохелаты, комплексы кобальта, мономолекулярные магниты, магнитометрия в переменном магнитном поле, спектроскопия ЭПР в терагерцовом диапазоне

DOI: 10.31857/S0132344X20110067

В последнее время в мировом научном сообществе активно набирают популярность исследования мономолекулярных магнитов — химических соединений, способных проявлять свойства макроскопических магнитов уже на уровне отдельной молекулы [1]. Это позволяет создавать на их основе устройства сверхплотного хранения информации [2] и молекулярной спинтроники [3], а также использовать их в качестве квантовых битов (кубитов) для квантовых компьютеров [4]. Одна из основных характеристик мономолекулярных магнитов — медленная магнитная релаксация — в первую очередь обусловлена наличием у них исключительно большой магнитной анизотропии [5]. В случае комплексов переходных металлов первого ряда ее связывают с энергией расщепления в нулевом поле ( $D$ ) иона металла [6], которая приводит к появлению барьера (часто называемого Орбаховским) для термически-активируемого процесса инвертирования намагниченности [7]. Однако свойства мономолекулярных магнитов определяются не только этим

барьером перемагничивания, но и другими механизмами магнитной релаксации, вклад которых в спиновую динамику системы зависит от природы и строения исследуемого соединения, его фазового состояния, межмолекулярных взаимодействий и даже температуры и внешнего магнитного поля [8].

Недавно мы показали [9], что совсем небольшое изменение в молекулярной структуре комплекса, вызванное различиями в конформации заместителя на его периферии, приводит к кардинальным изменениям его барьера перемагничивания. Подобное проявление конформационного полиморфизма было обнаружено на примере (псевдо)клатрохелата кобальта(II) — одного из представителей уникального класса структурно-жестких комплексов [10], в которых ион металла надежно экранирован от влияния внешних факторов клеточным лигандом. Это не только придает им высокую термическую и химическую стабильность, но и обеспечивает широкие возможности их химической модификации (по двум

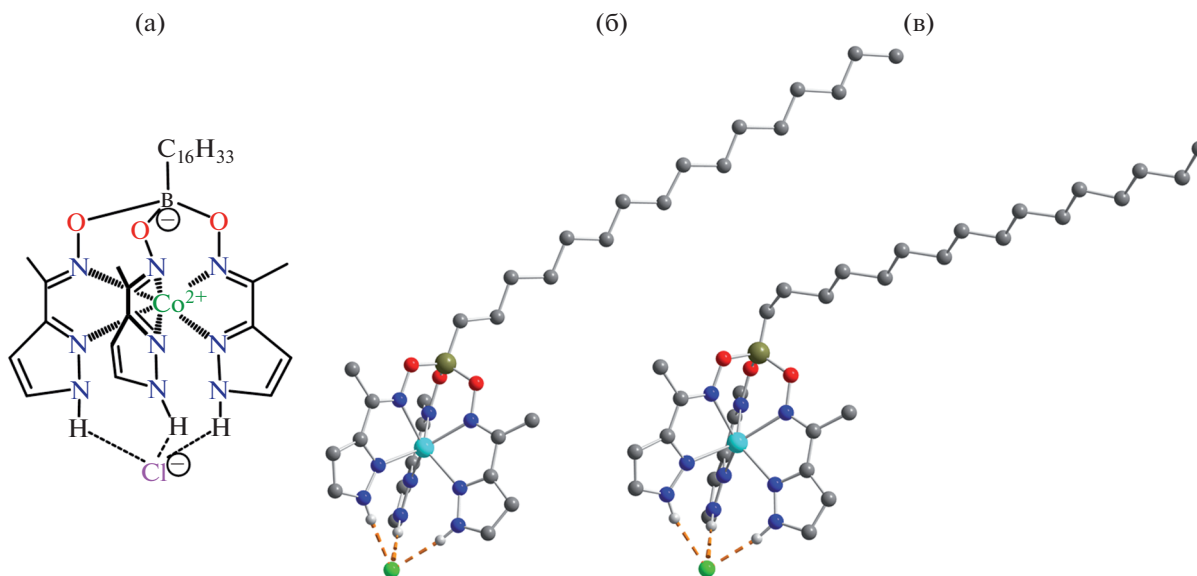


Рис. 1. Схема комплекса I (а) и его общий вид в кристаллах  $\alpha$ -I (б) и  $\beta$ -I (с) по данным рентгенодифракционного исследования [9].

апикальным и четырьмя реберными положениями лиганда), благодаря чему до недавнего времени [9] (псевдо)клатрохелаты кобальта(II) рассматривались в качестве идеальных кандидатов на роль мономолекулярных магнитов, свойствами которых можно управлять методами молекулярного дизайна [9, 11–13].

Однако магнитометрия в переменном магнитном поле, которая активно используется для оценки барьера перемагничивания комплексов металлов [14], не измеряет данную характеристику напрямую, а дает лишь приближенное значение из моделирования температурной зависимости времени магнитной релаксации при помощи функции с большим числом неизвестных [15], лишь одно из которых – Орбаховский барьер перемагничивания. Результат такого анализа зачастую не отражает реальную структуру энергетических уровней исследуемого соединения, а является одним из большого числа существующих наборов параметров, соответствующих полученным экспериментальным данным.

Решением указанной проблемы является применение для этих целей спектроскопии ЭПР в терагерцовом диапазоне, которая, однако, доступна лишь в нескольких научных организациях в мире. Данный метод позволяет регистрировать переходы между различными электронными уровнями в широком диапазоне энергий (до нескольких сотен  $\text{см}^{-1}$ ) [16] и тем самым определять барьер перемагничивания исследуемого соединения по разнице в энергии между Крамеровыми дублетами [17].

В настоящей работе две ранее полученные полиморфные модификации (псевдо)клатрохелата кобальта(II)  $\alpha$ -I и  $\beta$ -I (рис. 1), в которых он проявлял свойства мономолекулярного магнита с разными значениями барьера перемагничивания [9], были изучены при помощи спектроскопии ЭПР в терагерцовом диапазоне, что в сочетании с данными магнитометрии в постоянном и переменном магнитном поле позволило более точно оценить эти барьеры перемагничивания, а также вклады различных механизмов магнитной релаксации в спиновую динамику двух кристаллических фаз.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Спектроскопия ЭПР.** Спектров ЭПР в терагерцовом диапазоне (ТГц-ЭПР) регистрировали в соответствии с описанной методикой [18–20] на ТГц-линии синхротрона BESSY II (Берлин, Германия) для тех же самых кристаллических образцов (псевдо)клатрохелата кобальта(II), для которых ранее проводили магнитометрические измерения в постоянном и переменном магнитных полях [9] без их последующей очистки от эйкозана, использовавшегося для предотвращения ориентации кристаллитов в магнитном поле. В качестве источника света в ИК-спектрометре IFS 125 (Bruker) использовали дуговую ртутную лампу. Разрешение составляло  $1 \text{ см}^{-1}$ , а количество накоплений при каждом значении внешнего магнитного поля – не менее 768. В качестве регистратора использовали кремниевый болометр с охлаждением жидким гелием (Infrared Laboratories). Барьер перемагничивания вычисляли в рамках формализма расщепле-

ния в нулевом поле по разнице в энергии между Крамеровыми дублетами (КД). В частности, для высокоспинового иона кобальта(II) ( $S = 3/2$ ) энергия второго КД равна барьеру перемагничивания.

**Совместный анализ данных спектроскопии ЭПР в терагерцовом диапазоне и магнитометрии в постоянном и переменном магнитном поле.** Данные магнитометрии (включая температурную зависимость магнитной восприимчивости и полевую зависимость намагниченности), ранее полученные для полиморфов  $\alpha$ -I и  $\beta$ -I [9], моделировали с учетом значений барьера перемагничивания, измеренных при помощи спектроскопии ЭПР в терагерцовом диапазоне, с использованием спин-гамильтониана (1) в программе PHN [21]:

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{D}{\hbar} \left( S_z^2 - \frac{S^2}{3} \right) + \frac{\mu_B}{\hbar} g B \hat{S}, \quad (1)$$

$\hbar$  – постоянная Планка,  $\mu_B$  – магнетон Бора,  $g$  – электронный  $g$ -тензор,  $B$  – индукция внешнего магнитного поля,  $\hat{S}$  – оператор электронного спина,  $D$  – энергия расщепления в нулевом поле,  $U = 2|D|$ , где  $U$  – барьер перемагничивания из спектров ТГц-ЭПР.

Для определения вкладов различных механизмов в релаксацию намагниченности данные магнитометрии в переменном магнитном поле для полиморфов  $\alpha$ -I и  $\beta$ -I [9] моделировали при помощи уравнения (2):

$$\tau^{-1} = B + CT^n + \tau_0^{-1} \exp(-U/kT), \quad (2)$$

$A$ ,  $C$  и  $n$  – коэффициенты,  $\tau_0$  – константа времени,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура,  $U$  – барьер перемагничивания из спектров ТГц-ЭПР.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

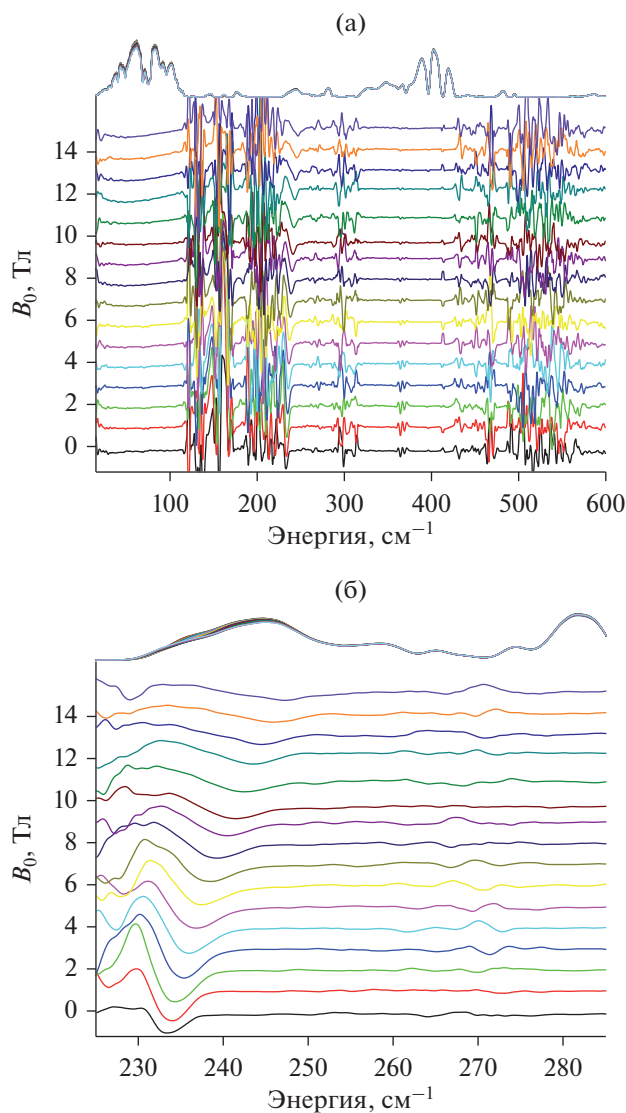
Для регистрации спектров ТГц-ЭПР для полиморфов  $\alpha$ -I и  $\beta$ -I использовали кристаллические образцы, полученные и детально охарактеризованные ранее [9] (рис. 1). Это позволило нам не только исследовать те же самые кристаллические фазы, так как даже в одних и тех же условиях кристаллизации не всегда удается получить требуемую полиморфную модификацию [22], но и провести для них совместный анализ данных ТГц-ЭПР и магнитометрии в постоянном и переменном магнитных полях.

В обоих случаях спектры ТГц-ЭПР содержали (рис. 2а, 3а) большое число линий, которые в подавляющем большинстве имели колебательную природу. Для обнаружения интересующих нас сигналов магнитно-дипольной природы, соответствующих барьеру перемагничивания для высокоспинового иона кобальта(II) ( $S = 3/2$ ), мы использовали стандартный подход, заключаю-

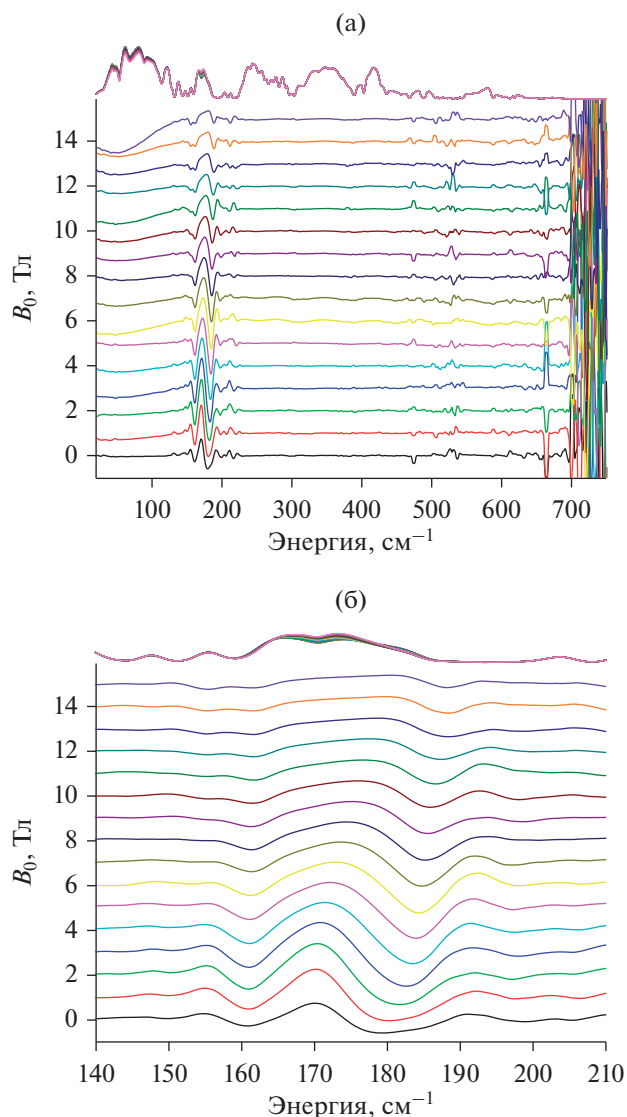
щийся в делении полученных спектров ТГц-ЭПР при выбранных значениях магнитного поля на спектры ТГц-ЭПР, зарегистрированные при других значениях магнитного поля (рис. 2б, 3б). Это позволило нам однозначно выявить сигналы при 230 и 170  $\text{см}^{-1}$  для полиморфов  $\alpha$ -I и  $\beta$ -I соответственно и тем самым напрямую измерить их барьеры перемагничивания (230  $\text{см}^{-1}$  для  $\alpha$ -I и 170  $\text{см}^{-1}$  для  $\beta$ -I). Они отвечают энергиям расщепления в нулевом поле  $D$ , которые составляют  $-115$  и  $-85$   $\text{см}^{-1}$  ( $U = 2|D|$ , где  $U$  – барьер перемагничивания). Отметим, что достаточно близкие значения  $D$  ( $-111$  и  $-74$   $\text{см}^{-1}$ ), но с меньшей достоверностью, ранее были получены из анализа магнитометрических данных в переменном магнитном поле [1]. Хотя с помощью спектроскопии ТГц-ЭПР, как и с помощью магнитометрии, невозможно определить знак энергии расщепления в нулевом поле, в случае полиморфов  $\alpha$ -I и  $\beta$ -I нет никаких сомнений, что он отрицателен ввиду чрезвычайно высокого барьера перемагничивания и наблюдаемого гистерезиса намагниченности [9].

Полученные значения  $D$  ( $-115$  и  $-85$   $\text{см}^{-1}$  для полиморфов  $\alpha$ -I и  $\beta$ -I соответственно) мы затем использовали при моделировании температурной зависимости магнитной восприимчивости (рис. 4) и зависимости намагниченности от приложенного магнитного поля (рис. 5), ранее полученной для тех же самых кристаллических образцов [9], при помощи спин-гамильтониана (1), что привело к более точным значениям  $g$ -тензора для двух полиморфов:  $g_{\perp} = 2.40$  и  $g_{\parallel} = 2.69$  для  $\alpha$ -I и  $g_{\perp} = 2.16$ ,  $g_{\parallel} = 2.50$  для  $\beta$ -I. Важно, что достичь отличного совпадения между расчетными и экспериментальными данными с энергиями расщепления в нулевом поле, вычисленными из спектров ТГц-ЭПР, удалось даже в случае аксиально-симметричного  $g$ -тензора, в то время как ранее [1] удовлетворительная сходимость наблюдалась исключительно при использовании ромбических  $g$ -тензоров  $\{2.50, 2.20, 2.69\}$  и  $\{2.12, 2.00, 2.52\}$  для полиморфов  $\alpha$ -I и  $\beta$ -I соответственно.

Согласно результатам такого совместного анализа, сочетающего спектроскопию ТГц-ЭПР и магнитометрию, оба полиморфа являются истинными мономолекулярными магнитами, так как демонстрируют медленную релаксацию намагниченности в нулевом внешнем магнитном поле (рис. 6). Температурная зависимость времени релаксации намагниченности  $\tau$  в координатах  $\ln(\tau) - T^{-1}$  отклоняется от линейности, что указывает на наличие побочных механизмов магнитной релаксации, таких как Рамановский механизм и квантовое туннелирование намагниченности. Моделирование данных магнитометрии в переменном магнитном поле, полученных ранее для полиморфов  $\alpha$ -I и  $\beta$ -I [9], при помощи уравнения (2) позволило определить относительные вклады всех ука-



**Рис. 2.** Разностные спектры ТГц-ЭПР для  $\alpha$ -I, полученные делением спектра в поле  $B_0 + 2\text{T}$  на спектр при  $B_0$  (а), и их диапазон  $220\text{--}290\text{ см}^{-1}$ , содержащий сигнал, положение которого зависит от внешнего поля (б).

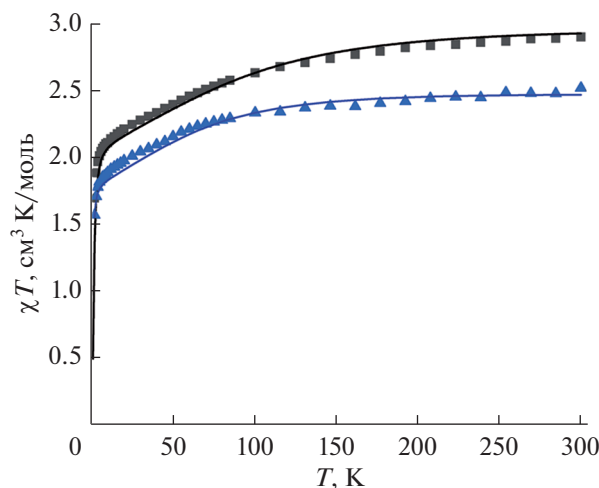


**Рис. 3.** Разностные спектры ТГц-ЭПР для  $\beta$ -I, полученные делением спектра в поле  $B_0 + 2\text{T}$  на спектр при  $B_0$  (а), и их диапазон  $140\text{--}210\text{ см}^{-1}$ , содержащий сигнал, положение которого зависит от внешнего поля (б).

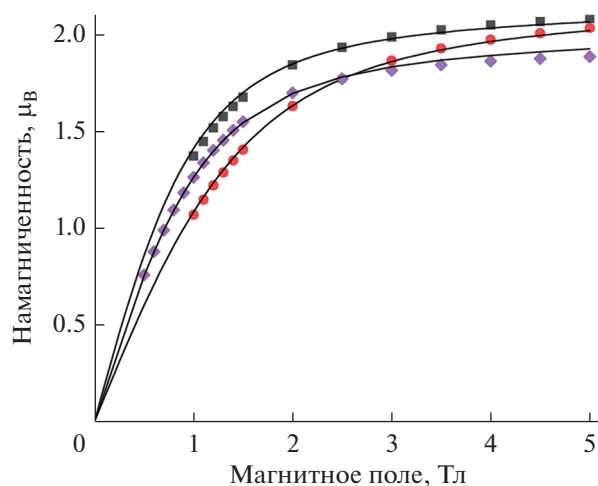
занных механизмов в их спиновую динамику (рис. 6). В отсутствие данной спектроскопии ТГц-ЭПР подобный анализ приводил к существенному занижению барьера перемагничивания, который составлял  $180.2$  и  $109.4\text{ см}^{-1}$  вместо  $230$  и  $170\text{ см}^{-1}$  для  $\alpha$ -I и  $\beta$ -I соответственно, а также к некорректным значениям параметров для других механизмов магнитной релаксации.

Так, при использовании значений барьера перемагничивания, полученных из спектров ТГц-ЭПР, в случае полиморфа  $\alpha$ -I удалось приблизить температурную зависимость времени релаксации намагниченности без использования вклада кванто-

вого туннелирования (нулевое значение параметра  $V$  в выражении (2)). Это объясняет причину сохранения гистерезиса намагниченности до  $4\text{ К}$  у полиморфа  $\alpha$ -I при том, что у  $\beta$ -I он едва заметен даже при  $2\text{ К}$  [1], поскольку более низкая симметрия окружения иона кобальта(II) во втором полиморфе приводит к активации квантового туннелирования намагниченности в качестве альтернативного температурно-независимого механизма магнитной релаксации. Данный факт еще раз подтверждает возможность создания на основе клатрохелатов переходных металлов новых мономолекулярных магнитов с пониженной вероятностью кванто-



**Рис. 4.** Температурная зависимость магнитной восприимчивости для  $\alpha$ -I (квадраты) и  $\beta$ -I (треугольники). Сплошными линиями показаны результаты симуляции данных.



**Рис. 5.** Зависимость намагниченности от приложенного магнитного поля для  $\alpha$ -I при 2 К (квадраты) и 3 К (круги) и для  $\beta$ -I при 2 К (ромбы). Сплошными линиями показаны результаты симуляции данных.

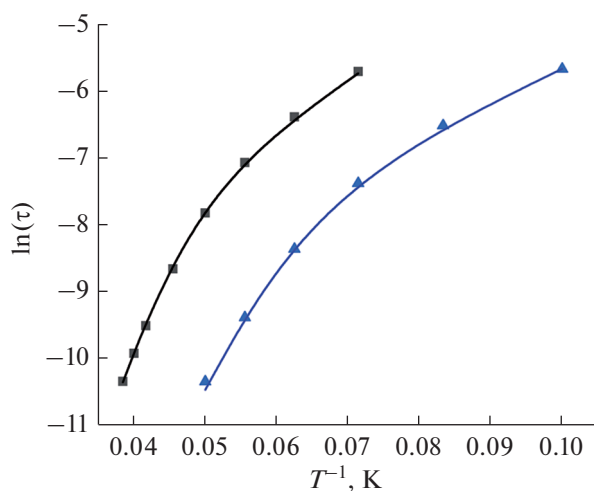
го туннелирования намагниченности в качестве побочного механизма, являющегося основной причиной снижения наблюдаемого барьера перемагничивания, благодаря контролю за симметрией координационного полиэдра иона металла [23].

При помощи спектроскопии ЭПР в терагерцовом диапазоне в сочетании с данными магнитометрии в постоянном и переменном магнитных полях мы оценили с высокой точностью барьеры перемагничивания для двух полиморфных модификаций (псевдо)клатрохелата кобальта(II), в которых он в разной степени проявлял свойства мономолекулярного магнита [9], и вклады различных механизмов магнитной релаксации в их спиновую динамику. Выбранный комплекс, как и остальные (псевдо)клатрохелаты металлов, отличается от других комплексных соединений “консервативной” молекулярной геометрией [11], в которой ион металла практически полностью изолирован от влияния окружающей среды жестким клеточным лигандом [10], что принципиально важно для управления свойствами мономолекулярных магнитов с помощью методов молекулярного дизайна [24]. Однако даже в этом случае небольшие изменения в кристаллическом окружении молекулы, которые невозможно предсказать, могут приводить к большим различиям в величине барьера перемагничивания, тем самым заметно усложняя поиск эффективных мономолекулярных магнитов для их практических применений в устройствах сверхплотного хранения и сверхбыстрой обработки информации.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Комплекс кобальта(II) получен в ИНЭОС РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.



**Рис. 6.** Температурная зависимость времени релаксации намагниченности в нулевом постоянном магнитном поле для  $\alpha$ -I (квадраты) и  $\beta$ -I (треугольники). Сплошными линиями показаны результаты симуляции данных. Значения критерия  $R^2$  следующие: 0.999 для  $\alpha$ -I и 0.998 для  $\beta$ -I. Полученные значения параметров:  $B = 0$ ,  $C = 5.90 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1} \text{ K}^{-5}$ ,  $\tau_0 = 1.21 \times 10^{-10} \text{ c}$ ,  $n = 5$ ,  $U = 230 \text{ cm}^{-1}$  ( $\alpha$ -I);  $B = 23.0 \text{ c}^{-1}$ ,  $C = 2.74 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1} \text{ K}^{-5}$ ,  $\tau_0 = 1.84 \times 10^{-10} \text{ c}$ ,  $n = 5$ ,  $U = 170 \text{ cm}^{-1}$  ( $\beta$ -I).

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 17-73-20369).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sessoli R., Gatteschi D., Caneschi A., Novak M.A.* // Nature. 1993. V. 365. № 6442. P. 141.
2. *Mannini M., Pineider F., Sainctavit P. et al.* // Nature Mat. 2009. V. 8. № 3. P. 194.
3. *Bogani L.W.W.* // Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature J.: World Scientific, 2010. P. 194.
4. *Winpenny R.P.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. № 42. P. 7992.
5. *Craig G.A., Murrie M.* // Chem. Soc. Rev. 2015. V. 44. № 8. P. 2135.
6. *Frost J.M., Harriman K.L.M., Murugesu M.* // Chem. Sci. 2016. V. 7. № 4. P. 2470.
7. *Sessoli R., Powell A.K.* // Coord. Chem. Rev. 2009. V. 253. № 19. P. 2328.
8. *Blagg R.J., Ungur L., Tuna F. et al.* // Nature Chem. 2013. V. 5. № 8. P. 673.
9. *Pavlov A.A., Nelyubina Y.V., Kats S.V. et al.* // J. Phys. Chem. Lett. 2016. V. 7. № 20. P. 4111.
10. Cage Metal Complexes: Clathrochelates Revisited / Eds. Voloshin Y., Belaya I., Krämer R. Springer, 2017.
11. *Novikov V.V., Pavlov A.A., Nelyubina Y.V. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. № 31. P. 9792.
12. *Pavlov A.A., Savkina S.A., Belov A.S. et al.* // Inorg. Chem. 2017. V. 56. № 12. P. 6943.
13. *Алешин Д.Ю., Павлов А.А., Белова С.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. С. 1288 (*Aleshin D.Yu., Pavlov A.A., Belova S.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 1532).  
<https://doi.org/10.1134/S0044457X1912002X>
14. *Sessoli R., Tsai H.L., Schake A.R. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. № 5. P. 1804.
15. *Zadrozny J.M., Atanasov M., Bryan A.M. et al.* // Chem. Sci. 2013. V. 4. № 1. P. 125.
16. *Nehrkorn J., Veber S.L., Zhukas L.A. et al.* // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 24. P. 15330.
17. *Pavlov A.A., Nehrkorn J., Pankratova Y.A. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. V. 21. № 16. P. 8201.
18. *Nehrkorn J., Martins B.M., Holldack K. et al.* // Mol. Phys. 2013. V. 111. № 18–19. P. 2696.
19. *Nehrkorn J., Holldack K., Bittl R., Schnegg A.* // J. Mag. Res. 2017. V. 280. P. 10.
20. *Schnegg A., Behrends J., Lips K. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. V. 11. № 31. P. 6820.
21. *Chilton N.F., Anderson R.P., Turner L.D. et al.* // J. Comput. Chem. 2013. V. 34. № 13. P. 1164.
22. *Bučar D.-K., Lancaster R.W., Bernstein J.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. V. 54. № 24. P. 6972.
23. *Pavlov A.A., Aleshin D.Y., Savkina S.A. et al.* // ChemPhysChem. 2019. V. 20. № 8. P. 993.
24. *Chilton N.F.* // Inorg. Chem. 2015. M. 54. № 5. P. 2097.