

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НОВОСИБИРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ, НГУ)

Факультет Естественных Наук

Кафедра Физической химии

Специальность 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия»

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА СПЕЦИАЛИСТА

Ищенко Анастасии Сергеевны

Тема работы:

**ИССЛЕДОВАНИЕ ИНДУЦИРОВАННОЙ ИМПУЛЬСНЫМ
ТЕРАГЕРЦОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ СПИНОВОЙ ДИНАМИКИ
ВЫСОКОСПИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА(II)
С ФЕНОКСИМИНИЕВЫМИ ЛИГАНДАМИ**

«К защите допущен(а)»

Заведующий кафедрой,

к.х.н., доцент

Е.В. Пархомчук _____

« ____ » июня 2026 г

Научный руководитель

К.х.н.,

с.н.с. ЛЭПР МТЦ СО РАН

А.Р. Мельников _____

« ____ » июня 2026 г

Новосибирск, 2026

Оглавление

Введение	4
1 Обзор литературы	6
1.1 Мономолекулярные магниты: от получения к управлению.....	6
1.1.1 Мономолекулярные магниты на основе Co(II)	8
1.2 Исследование спиновой динамики МММ в контексте управления их магнитным состоянием.....	10
1.2.1 Переходы в спиновой системе под действием магнитного поля	10
1.2.2 Управление электрическим током.....	12
1.2.3 Управление электрическим полем	14
1.2.4 Комбинация подходов при создании гибридных устройств.....	15
1.3 Воздействие электромагнитным излучением — прямой метод передачи энергии спиновой системе.....	18
1.3.1 Развитие подходов, изучающих эффекты воздействия излучения	18
2 Экспериментальная часть	23
2.1 Материалы	23
2.2 Синтез	23
2.3 Методы.....	25
2.3.1 Магнитометрия с применением импульсного ТГц излучения	25
2.3.2 Времяразрешенная ЭПР спектроскопия	26
2.3.3 Моделирование спектра междублетных переходов для поликристаллического образца	28
3 Результаты и обсуждения	33
3.1 Результаты магнитометрии.....	33
3.2 Исследование влияния магнитного поля. Селективность возбуждения.	37
3.3 Исследование температурной зависимости	40
3.4 Обнаружение поляризации нижнего дублета Крамерса методом ВР ЭПР	41
3.5 Оценка поляризации нижнего дублета Крамерса.....	44
Результаты и выводы	46
Список литературы.....	48
Приложения	54

Список используемых сокращений

Cr^* — 1,2,3,4,5-пента(метил)циклопентадиенил

$\text{Cr}^{i\text{-Pr}_5}$ — 1,2,3,4,5-пента(изопропил)циклопентадиенил

$\text{Cr}^{i\text{-Pr}_4\text{Me}}$ — 1,2,3,4-тетра(изопропил)-5-(метил)циклопентадиенил

DMP — 2,6-ди(метил)фенил

H_3L^1 — 2,6-бис(гидроксиметил)-4-метилфенол

HL^2 — трет-бутилуксусная кислота

H_2L^3 — 1,2-бис(метансульфонамидо)бензол

HMP — 2-(гидроксиметил)пиридин

PDMH₂ — 2,6-бис(гидроксиметил)пиридин

Pc — фталоцианин

SIPr — 1,3-бис(2,6-ди(изопропил)фенил)-4,5-дигидроимидазол-2-илиден

TACN — 1,4,7-триазациклононан

ВР ЭПР — времяразрешенный электронный парамагнитный резонанс

ДМСО-d₆ — дейтерированный диметилсульфоксид

КТН — квантовое туннелирование намагниченности

ЛСК — лабораторная система координат

МММ — мономолекулярный магнит

МСК — молекулярная система координат

НЛСЭ — Новосибирский лазер на свободных электронах

ПЭТ — полиэтилентерефталат

РНП — расщепление в нулевом поле

СВЧ — сверхвысокочастотный

СТВ — сверхтонкое взаимодействие

СТМ — сканирующий туннельный микроскоп

Введение

В последние десятилетия исследования спиновой динамики привлекают все больше внимания в связи со стремительным развитием областей спинтроники и квантовых вычислений. Одним из вариантов потенциальных квантовых систем для практических приложений в этих областях выступают мономолекулярные магниты (МММ) — парамагнитные соединения, характеризующиеся долгой магнитной релаксацией ниже определенной температуры блокировки на молекулярном уровне. Их способность сохранять намагниченность в двух или более состояниях в течение длительного времени позволяет рассматривать их как объекты для кодирования и хранения информации. Спиновые степени свободы электрона в МММ обеспечивают многоуровневую систему, а возможность резонансного воздействия внешними полями или электромагнитным излучением создает основу для манипулирования спиновым состоянием.

Развитие области молекулярного магнетизма, продолжающееся уже несколько десятилетий, привело, среди прочих достижений, к синтетическим успехам в создании мономолекулярных магнитов с оптимизированными характеристиками. Наряду с этими достижениями актуальной становится задача разработки методов определения и управления спиновым состоянием, что является следующим этапом на пути применения МММ в современных технологиях. Среди различных подходов к изменению спинового состояния в МММ наиболее универсальным является прямое возбуждение спиновых переходов резонансным излучением. Благодаря высокой магнитной анизотропии МММ, энергии переходов между нижними спиновыми уровнями лежат в терагерцовом (ТГц) диапазоне, что делает излучение этого диапазона единственным инструментом для резонансного воздействия. В последние годы было опубликовано крайне малое количество работ, посвященных резонансному воздействию монохроматического излучения на МММ с целью манипулирования их спиновым состоянием. Текущий уровень проработки данной проблемы объясняется общей сложностью таких исследований и имеющимися техническими ограничениями, обусловленными малым числом перестраиваемых источников монохроматического ТГц излучения достаточной мощности.

В настоящей работе исследовалась спиновая динамика высокоспиновых комплексов кобальта(II) под действием импульсного терагерцового излучения. В качестве источника излучения использовался Новосибирский лазер на свободных электронах. **Цель** работы состояла в экспериментальном изучении эффектов воздействия импульсного ТГц излучения на спиновую систему указанных соединений.

В задачи настоящего исследования входило:

1. Синтез высокоспиновых ($S = 3/2$) комплексных соединений кобальта(II) с феноксиминовыми лигандами;
2. Изучение влияния импульсного ТГц излучения с разными волновыми числами на спиновую систему полученных соединений;
3. Исследование влияния температуры и индукции внешнего магнитного поля на индуцируемую динамику спиновой системы соединений кобальта(II);
4. Подтверждение обнаруженных эффектов методом времяз разрешенной ЭПР спектроскопии и их качественная оценка.

Личный вклад автора

Синтез планируемых для исследования комплексных соединений кобальта(II), осуществление пробоподготовки, участие в проведении экспериментов с использованием ТГц излучения Новосибирского лазера на свободных электронах, написание программного кода для расчета спектра междублетных переходов, обработка и интерпретация полученных результатов.

Синтез соединений осуществлен в лаборатории химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН под руководством Ямбулатова Д. С. и Самулионис А. С. Анализ соединений проведен на базе ЦКП ФМИ ИОНХ РАН: спектр ЯМР получен Скабицким И. В., рентгеноструктурный анализ соединений выполнен Кискиным М. А.

1 Обзор литературы

1.1 Мономолекулярные магниты: от получения к управлению

Феномен медленной магнитной релаксации был впервые обнаружен для соединения $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$, далее Mn_{12} , в 1993 году [1], что положило начало становлению и развитию новой научной области — молекулярного магнетизма. Проявление молекулой магнитных свойств оказалось следствием двух факторов: (1) анизотропии изингового типа, при которой зависимость энергии системы от ориентации магнитного момента имеет параболическую форму, и (2) большого спина. В совокупности это приводит к значительному эффективному энергетическому барьеру перемагничивания U_{eff} [2]. В терминах спинового гамильтониана проявляющаяся магнитная анизотропия описывается выражением:

$$\hat{H} = \vec{S}\hat{D}\vec{S} = D\left(S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)\right) + E(S_x^2 - S_y^2), \quad (1)$$

где $\hat{D}$ — тензор расщепления в нулевом поле. Поскольку для него выполняется $\text{Tr}\{\hat{D}\} = 0$, он полностью определяется аксиальным (D) и ромбическим (E) параметрами, выбираемыми таким образом, чтобы удовлетворять условию $|E/D| \ll 1/3$. В простейшем случае аксиальной симметрии система описывается только параметром D . Спиновые уровни в отсутствие магнитного поля двукратно вырождены, а энергия системы параболически зависит от собственного числа оператора $\hat{S}_z$ — проекции спина M_S . При этом знак D определяет основное состояние: если $D > 0$, основным является состояние с наименьшим $|M_S|$, проявляется магнитная анизотропия типа легкая плоскость, в случае $D < 0$, напротив, основное состояние имеет наибольшее $|M_S|$, и система характеризуется магнитной анизотропией типа легкой оси. Для мономолекулярных магнитов характерен второй случай, благодаря чему зависимость энергии системы от магнитного момента приобретает вид, именуемый двухъямным потенциалом, в котором нижние по энергии уровни разделены барьером анизотропии U (рис. 1). Его величина составляет $|D|S^2$ для целого и $|D|(S^2 - 1/4)$ для полуцелого спина.

При высокой температуре спины имеют достаточно энергии для преодоления сформированного барьера, однако при охлаждении тепловой энергии становится недостаточно, и магнитный момент молекулы может быть зафиксирован в определенном состоянии в течение длительного времени. Значение температуры, ниже которой намагниченность «заблокирована», называют температурой блокировки T_b . Эта величина, вместе с эффективной высотой энергетического барьера U_{eff} , учитывающей подбарьерные релаксационные процессы, и временем релаксации τ , являются ключевыми

характеристиками мономолекулярных магнитов, определяющими возможность их использования в квантовых вычислениях, хранении данных и других областях.

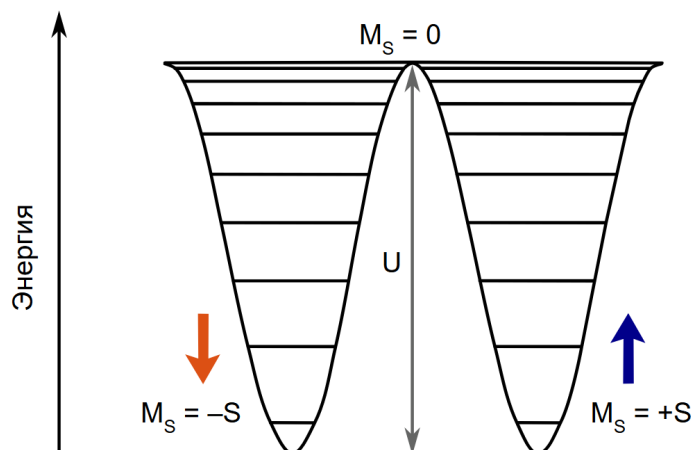


Рисунок 1. Схематичное представление спиновых уровней мономолекулярного магнита в отсутствие внешнего магнитного поля.

Первоначальная стратегия синтеза мономолекулярных магнитов была нацелена на получение соединений с как можно большими барьерами перемангничивания. Этого пытались достичь путем увеличения или спина основного состояния, или параметра анизотропии D [3]. Синтетический подход, нацеленный на увеличение спина и основанный на включении в молекулу большего числа ионов с собственной анизотропией (например, демонстрирующих эффект Яна-Теллера ионов $Mn(III)$ [4]), не привел к желаемым результатам, и синтезируемые многоядерные комплексы с рекордно высоким спином, такие как Mn_{19} [5], Mn_{25} [6], Mn_{30} [7], проявляли меньшие, по сравнению с прототипом Mn_{12} , температуры блокировки и энергетические барьеры перемангничивания (табл. 1). Причина этого заключалась в компенсации одноионной анизотропии металлических центров из-за неколлинеарной ориентации их магнитных осей [8]. Кроме того, увеличение спинов могло способствовать увеличению магнитных диполь-дипольных взаимодействий, что приводило к магнитному упорядочению [9].

Смена парадигмы наступила с исследованием комплекса $TbPc_2$, в котором большая магнитная анизотропия оказалась следствием спин-орбитального взаимодействия [10]. Дальнейшие годы исследований были посвящены рациональному химическому дизайну как (1) моноядерных МММ, содержащих металлы f-периода или металлы d-периода, обладающие спин-орбитальным взаимодействием, (2) так и полиядерных, включающих комбинации различных металлов для настройки свойств [11,12].

К сегодняшнему моменту удалось достичь высоких значений температуры блокировки и эффективного барьера перемагничивания для мономолекулярных магнитов на основе ионов лантаноидов, например, диспрозия(III) [13,14] (табл. 1).

Таблица 1. Сравнение характеристик мономолекулярных магнитов. Сольватные молекулы для облегчения восприятия не приводятся. Расшифровка сокращений лигандов приведена в начале работы в списке сокращений.

Используемое сокращение — химическая формула	S	U_{eff} , К
Mn_{12} — $[Mn^{IV}_4Mn^{III}_8O_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4]$ [1]	10	61
Mn_{19} — $[Mn^{III}_{12}Mn^{II}_7O_8(N_3)_8(HL^I)_{12}(MeCN)_6]Cl_2$ [5]	83/2	5,8
Mn_{25} — $[Mn^{II}_6Mn^{III}_{12}O_{18}(OH)(OMe)(HMP)_6(PDM)_6(PDMH)_6(N_3)_2(ClO_4)_6]$ [6]	61/2	9,3
Mn_{30} — $[Mn^{II}_3Mn^{III}_{26}Mn^{IV}O_{24}(OH)_8(L^2)_{32}(H_2O)_2(MeNO_2)_4]$ [7]	6	15
$TbPc_2$ * [10]	6	230
$[Cp^{i-Pr_5}DyCp^*][B(C_6F_5)_4]$ * [13]	15/2	2219
$[Dy(Cp^{i-Pr_4Me})_2][B(C_6F_5)_4]$ * [14]	15/2	2113
$[(SIPr)CoNDMP]$ * [15]	7/2	594,2
$(HNEt_3)_2[Co^{II}(L^3)_2]$ [16]	3/2	331

Примечание: для соединений, отмеченных символом «*», указан полный угловой момент J.

1.1.1 Мономолекулярные магниты на основе Co(II)

Среди одноионных мономолекулярных магнитов, содержащих 3d-металлы, наибольшие значения температур блокировки и барьеров перемагничивания демонстрируют мономолекулярные магниты на основе высокоспинового Co(II). Так, рекордное значение барьера анизотропии было обнаружено для двухкоординированного комплекса $[(SIPr)CoNDMP]$ ($U_{eff} = 594,2$ К) [15]. Обширные исследования магнитоструктурных корреляций показали, что уменьшение силы поля лигандов способствует сохранению орбитального момента и, как следствие, большему значению барьера перемагничивания [17,18].

В то же время соединения четырехкоординированного кобальта(II), обладающие большей симметрией окружения и большей силой поля лигандов, также демонстрируют

высокие значения U_{eff} . Это достигается за счет возможных координационных искажений. Примером может служить $(\text{HNEt}_3)_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{L}^3)_2]$ с $U_{eff} = 230 \text{ см}^{-1}$ [16] (рис. 2, а).

Наиболее простая спиновая система ($S = 3/2$) (рис. 2, b), но в то же время значительные барьеры перемагничивания, обеспечивающие достаточно длинные времена магнитной релаксации при криогенных температурах, делают МММ на базе высокоспиновых ионов кобальта(II) оптимальными модельными системами для изучения динамики намагниченности. Понимание ее механизмов является ключевым, поскольку приобретает актуальность задача поиска методов определения и, что еще важнее, управления спиновым состоянием мономолекулярных магнитов. Без ее решения невозможна практическая реализация процессов записи, считывания и обработки информации на основе отдельных молекул.

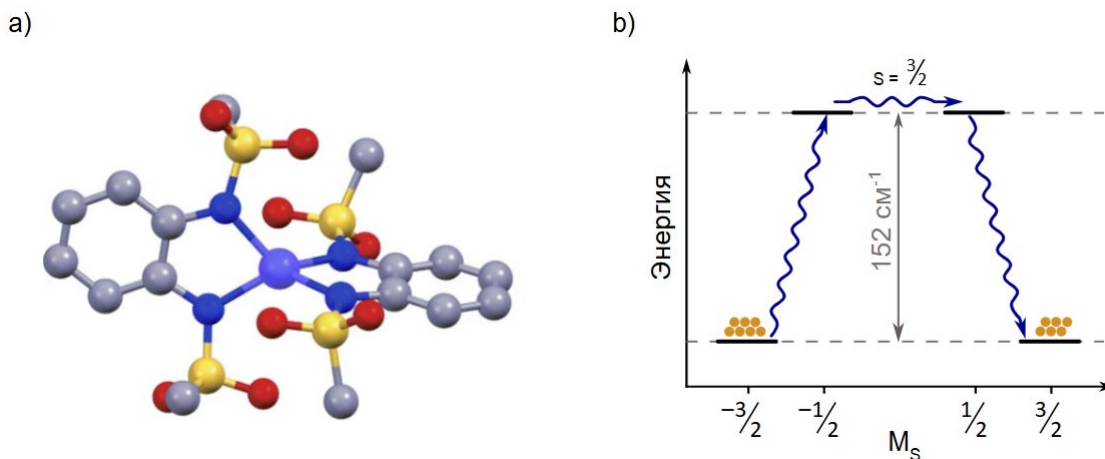


Рисунок 2. (а) Кристаллографическая структура аниона $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{L}^3)_2]^{2-}$ [16]. Кобальт обозначен синим цветом, кислород — красным, сера — желтым, азот — фиолетовым, углерод — серым. Атомы водорода опущены для наглядности. (b) Схема энергетических уровней спиновой системы кобальта(II), демонстрирующего поведение МММ. Синими стрелками указан возможный механизм релаксации, желтые шарики схематически иллюстрируют равновесные населенности спиновых уровней. Величина барьера была установлена для комплекса кобальта(II) из работы [19].

В следующих частях обзора рассматриваются исследования, посвященные развитию представлений о механизмах спиновой динамики в МММ и разработке протоколов управления, позволивших в конечном счете спроектировать первые управляемые гибридные устройства. Отдельное внимание будет уделено использованию электромагнитного излучения.

1.2 Исследование спиновой динамики МММ в контексте управления их магнитным состоянием

1.2.1 Переходы в спиновой системе под действием магнитного поля

Теоретические основы, описывающие динамику спиновой системы под действием внешних условий, стали формироваться в 1930-х годах. В одной из первых работ рассматривался неадиабатический переход в двухуровневой спиновой системе с зависящим от времени гамильтонианом, изменяющимся таким образом, что энергетическое расщепление двух состояний линейно зависит от времени [20]. Впоследствии этот переход получил имя Ландау-Зинера, а разработанный со временем формализм нашел применение, в частности, и для описания динамики намагниченности мономолекулярных магнитов под действием магнитного поля. В рамках этого подхода полагается, что при изменении внешнего магнитного поля, ориентированного параллельно оси магнитной анизотропии, с определенной вероятностью $P_{m,m'}$ может произойти переход между двумя спиновыми состояниями m и m' в области образуемого ими антипересечения (рис. 3). Ключевым фактором служит конечная скорость изменения величины магнитного поля, обуславливающая смещение состояний.

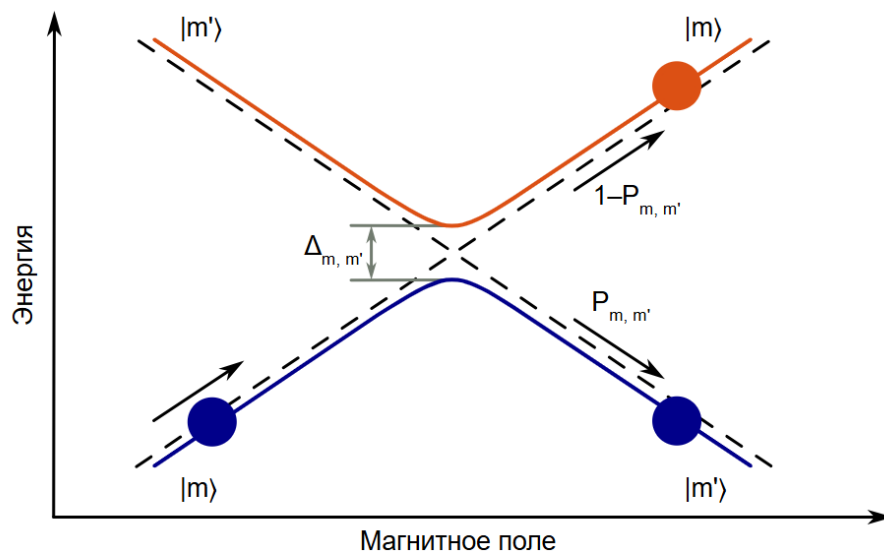


Рисунок 3. Энергетическая диаграмма области антипересечения уровней для состояний $|m\rangle$ и $|m'\rangle$ с параметром $\Delta_{m,m'}$, обозначающим туннельное расщепление. Пунктирные линии представляют энергии пересекающихся диабатических состояний, наблюдаемых в случае бесконечно медленного изменения магнитного поля, сплошные — энергии адиабатических состояний. Черные стрелки указывают направление движения спиновой системы по терму.

Описываемый с помощью модели Ландау-Зинера феномен квантового туннелирования намагниченности (КТН) представляет собой изменение магнитного

момента системы вследствие перехода между двумя стабильными состояниями, разделенными энергетическим барьером. В классическом случае такой переход возможен лишь при термической активации — преодоление барьера за счет тепловой энергии. Однако квантовая природа допускает, что система может проходить сквозь барьер посредством туннелирования, находясь в суперпозиции двух состояний [21]. Феномен КТН выступает предметом большого числа исследований. Значительная часть работ посвящена анализу влияния параметров гамильтониана на возможность наблюдения антипересечения уровней и квантового туннелирования намагниченности. Так, было показано, что в нулевом поле квантовое туннелирование подавлено для частиц с полуцелым спином из-за деструктивной интерференции между различными путями намагниченности, но для целого спина — разрешено; также установлено, что внешнее магнитное поле снимает эти топологические ограничения [22]. Была продемонстрирована роль сверхтонкого взаимодействия и низкосимметричных членов поля лигандов, формирующих антипересечения уровней между запутанными электронно-ядерными состояниями [23,24], и рассмотрено влияние пренебрегаемых в классической модели обменных взаимодействий на вероятность перехода $P_{m,m'}$ для кристаллов МММ [25]. Исследование зависимости от внешних параметров, в частности от поперечного магнитного поля, обнаружило модуляцию скорости переходов его величиной [26].

Понимание этих закономерностей критически важно для разработки протоколов управления спиновыми состояниями. На основе накопленных знаний на теоретическом уровне был предложен [27] способ манипулирования спином с помощью комбинации постоянного и импульсного магнитных полей. В работе [28] для одноатомного магнита Ho(III) ($J = 8$) кроме демонстрации управления спиновым состоянием посредством туннелирования Ландау-Зинера, также показана и стабильность намагниченности в нулевом поле. Это показывает перспективность использования исследуемой системы для реализации на ее основе устройств спиновой памяти и кубитов — двухуровневых квантовых систем, способных находиться в суперпозиции состояний, что является основой для квантовых вычислений.

Однако, на практике управление спиновым состоянием под действием магнитного поля сталкивается с рядом трудностей: квантовые манипуляции должны проводиться в очень коротких пространственных и временных масштабах, в то время как локальное воздействие быстро изменяющимся магнитным полем представляет собой сложную экспериментальную задачу.

1.2.2 Управление электрическим током

Более локальные и совместимые с современной полупроводниковой технологией методы управления спиновым состоянием разрабатываются в области спинтроники и включают использование электрического тока, протекающего через молекулу. Существует несколько схем экспериментальной реализации этого подхода [29], в одной из которых в качестве одного электрода выступает наконечник сканирующего туннельного микроскопа (СТМ), второго — проводящая подложка, на которой находится молекула МММ. Критическим фактором в этом случае является сохранение магнитных свойств мономолекулярного магнита после адсорбции, поскольку геометрические искажения, изменения в окружающей среде и эффективности спин-фононной связи влияют на спиновую динамику МММ [2]. Так, например, наиболее изученный комплекс Mn_{12} восстанавливается и теряет свои магнитные характеристики после нанесения на подложку [30,31], в то время как структуры на основе кластера Fe_4 сохраняют молекулярный магнитный гистерезис при соединении с проводящими поверхностями [32]. В большинстве работ, посвященных воздействию тока СТМ на мономолекулярные магниты, основное внимание уделяется проявлению эффекта Кондо — резонансному увеличению дифференциальной проводимости, обусловленному взаимодействием между электронами проводимости и локальным магнитным моментом молекулы [33]. Важно отметить, что в таких системах роль последнего (локального магнитного момента) часто играет не магнитный ион мономолекулярного магнита, а неспаренный электрон, например, находящийся на лиганде. Так, в работе [34] управление магнитным состоянием МММ $TbPc_2$ (и, соответственно, проводимостью) осуществлялось путем приложения токовых импульсов, что приводило к вращению лиганда (изменение угла θ на рис. 4, с), и, как следствие, к обратимым переключениям между состояниями с наличием и отсутствием резонанса Кондо (рис. 4). Пространственная картина этого взаимодействия была детально исследована позже: было показано радиальное затухание резонанса Кондо при сканировании от центра молекулы, что отражает пространственное уменьшение силы f- π обменной связи внутри молекулы [35]. В другой работе [36] реализуется, напротив, прямое управление спинами 4f-электронов самого иона тербия посредством резонансного радиочастотного туннелирования, что приводит к детектируемому изменению проводимости. Данный подход открывает перспективу для прямого управления намагниченностью ионного центра с атомарной точностью, обеспечивая селективное резонансное возбуждение (запись) и считывание через проводимость в рамках единой наноразмерной схемы. Исчезновение и повторное проявление резонанса Кондо

в экспериментах показывает возможности использования мономолекулярных магнитов как спиновых транзисторов и переключателей.

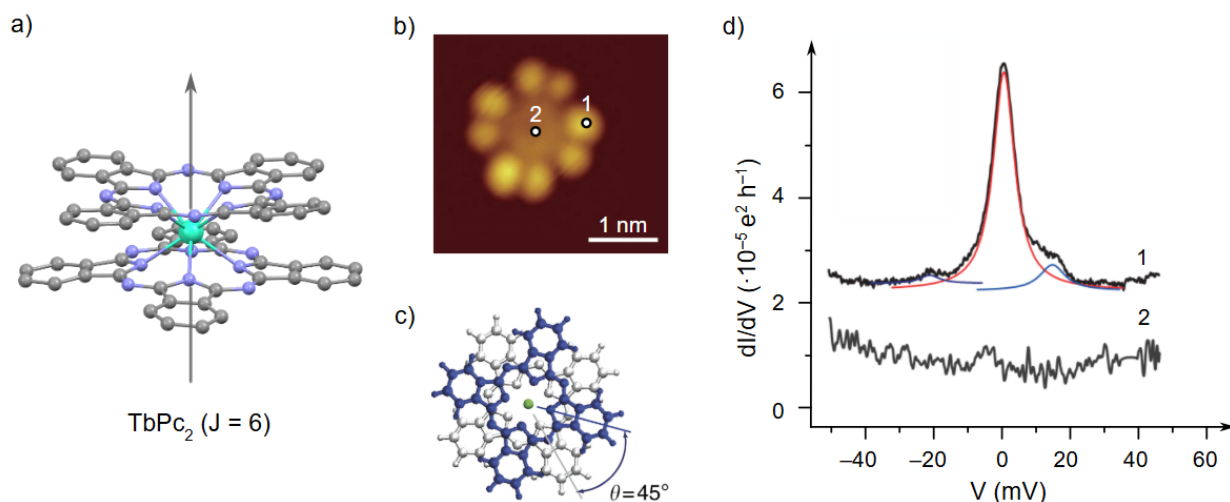


Рисунок 4. (a) Кристаллографическая структура TbPc_2 , где тербий обозначен зеленым цветом, азот — синим, углерод — серым, атомы водорода скрыты для наглядности. (b) Изображение с СТМ изолированных молекул TbPc_2 на золотой подложке $\text{Au}(111)$. Цифрами обозначены точки, в которых получен график дифференциальной проводимости на рисунке (d). (c) Схематическая модель молекулы TbPc_2 . Верхний (нижний) слой Pc окрашен в синий (серый) цвет. θ — изменяемый под действием токовых импульсов угол. (d) зависимость dI/dV от напряжения смещения, измеренная в точках, отмеченных на рисунке (b). Взято из [34].

Другая экспериментальная схема заключается в изучении проводимости молекулы МММ, закрепленной между двумя электродами (рис. 5, а). Например, в пионерской работе [37] при записи карт дифференциальной проводимости мономолекулярного магнита Mn_{12} были обнаружены полное подавление тока и возбуждение с отрицательной дифференциальной проводимостью, которое интерпретировано как проявление спиновой блокады, возникающей из-за зависимости магнитной анизотропии молекулы от ее зарядового состояния (рис. 5, с). В многочисленных теоретических исследованиях, посвященных ток-индуцируемой спиновой динамике, показана возможность изменения спина при воздействии спин-поляризованным током [38,39], определены конкретные характеристики (сила связи МММ с электродами, высоты барьера анизотропии), влияющие на время изменения спинового состояния [40], кроме того, предложена схема его переключения [41].

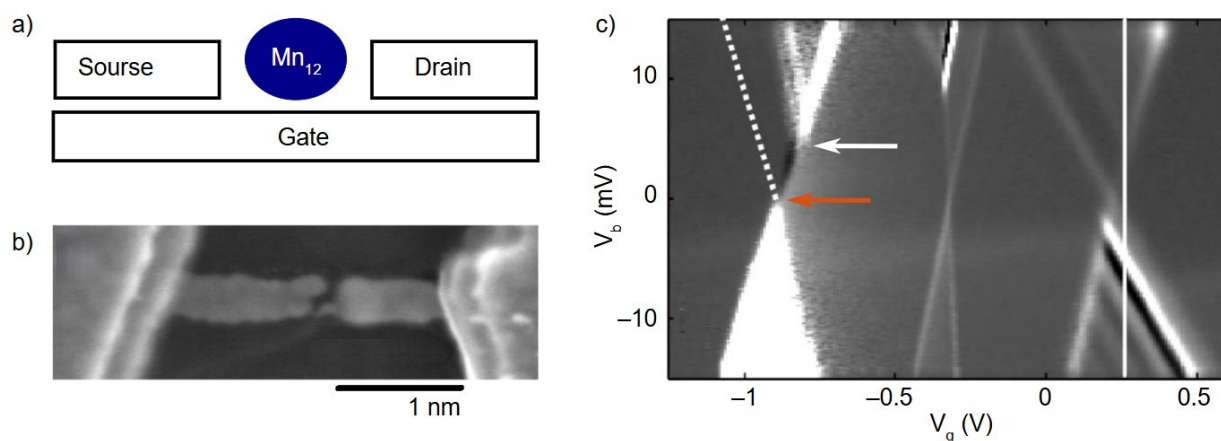


Рисунок 5. (a) Схематичное изображение молекулы, захваченной между электродами. Между истоком (source) и стоком (drain) прикладывают напряжение смещения V_b и измеряют дифференциальную проводимость (dI/dV_b), затвор (gate) изменяет электростатический потенциал молекулы. (b) Изображение электродов, полученное со STM. (c) Дифференциальная проводимость как функция напряжения затвора (V_g) и напряжения смещения (V_b). Наблюдается область полного подавления тока (левая точка вырождения, красная стрелка) и низкоэнергетические возбуждения с отрицательной дифференциальной проводимостью (темно-серая полоса, связывающая две точки вырождения, отмеченные красной и белой стрелками). Более детально [37].

1.2.3 Управление электрическим полем

Использование тока для управления спиновым состоянием может вызывать нежелательный нагрев [42] молекулы или изменять ее зарядовое состояние [43]. Альтернативой, также обеспечивающей локальность, выступает метод манипулирования спиновым состоянием посредством статического электрического поля. Однако спиновая система не связана напрямую с электрическим полем: воздействие реализуется опосредованно через спин-орбитальное взаимодействие и модификацию молекулярных орбиталей. В связи с разной четностью векторов электрического поля и спина, наблюдение линейной связи между ними возможно в молекулах, у которых отсутствует центр инверсии. В таких системах, зачастую относящихся к группе симметрии C_3 , формируются хиральные спиновые состояния, которые становятся неэквивалентными под влиянием спин-орбитального взаимодействия [44]. Электрическое поле, воздействуя на величины обменных интегралов и орбитальную часть волновой функции, вызывает переходы между состояниями с разной хиральностью — механизм, принципиально недоступный для чисто магнитного управления [45].

Наиболее детально эффекты воздействия электрического поля изучены в антиферромагнитных треугольных молекулах, так называемых спиновых треугольниках.

На примере кластера Fe₃ впервые была продемонстрирована магнитоэлектрическая связь [46], проявляющаяся в увеличении интенсивности сигнала ЭПР с ростом приложенного электрического поля, а также электрически индуцированное изменение магнитной восприимчивости [47]. Для других соединений, таких как Cr₇Mn и Cu₃, было зафиксировано смещение резонансной частоты под действием электрического поля [48]. На примере комплексов Mn, характеризующихся тригональной симметрией и ненулевым дипольным моментом, было показано, как электрическое поле вызывает деформацию координационной сферы и модуляцию расщепления в нулевом поле, напрямую влияя на спиновые переходы [49]. Несмотря на способность некоторых спиновых треугольников проявлять петли гистерезиса [50], их низкий спин не позволяет отнести их к мономолекулярным магнитам. Тем не менее эти исследования играют важную роль в развитии физических представлений о взаимодействии спина с электрическим полем. Понимание механизмов, установленных на этих объектах, создает основы для интерпретации спин-электрических эффектов в более сложных соединениях, включая и MMM, где подобные исследования пока единичны. Например, для мономолекулярного магнита на основе Dy показано уменьшение барьера анизотропии и сокращения времени магнитной релаксации за счет искажения кристаллического окружения металла под действием электрического поля [51]. Для ионов Ce³⁺, допированных в кристалл YAG, продемонстрирована возможность электрического манипулирования спиновым состоянием посредством эффекта Штарка [52]. Авторы реализовали быстродействующий фазовый вентиль (операция, изменяющая фазу между базисными состояниями) и выполнили квантовые алгоритмы, включая «bang-bang» контроль и алгоритм Дойча-Йожи, с высокой степенью когерентности.

1.2.4 Комбинация подходов при создании гибридных устройств

Обширные накопленные результаты исследований открыли путь к конструированию гибридных наноустройств, в которых MMM выступает одним из функциональных элементов. Первые шаги в этом направлении были связаны с разработкой методов детектирования состояния молекулы. В работе [53] предложили метод считывания ядерного состояния MMM TbPc₂, зафиксированного между двумя электродами. Их подход подразумевает определение текущего ядерного состояния путем измерения проводимости тока через молекулу. Измерения осуществляют при медленной развертке внешнего магнитного поля, что приводит к переходу Ландау-Зинера для электронного спина и наблюдению скачка проводимости. Величина магнитного поля, в котором наблюдается

скачок, зависит от проекции ядерного спина из-за сверхтонкого взаимодействия (СТВ), что позволяет идентифицировать ядерное состояние.

Описанный метод детектирования был использован при реализации полностью электрически управляемого молекулярного кубита, также выполненного на основе TbPc_2 [54]. Управление кубитом осуществлялось посредством индуцируемых электрическим полем ядерных резонансных переходов ($I = 3/2$). Приложенное осциллирующее СВЧ-электрическое поле модулировало константу сверхтонкого взаимодействия через сверхтонкий эффект Штарка, что было эквивалентно созданию эффективного переменного магнитного поля непосредственно на ядре, и в случае резонанса вызывало ядерные переходы. Подготовка определенного состояния также осуществлялась путем фиксации значения поля первого детектируемого туннельного перехода. Несмотря на свою сложность, устройство демонстрирует возможность полностью электрического управления и считывания ядерного спина в молекулярном масштабе и указывает на принципиальную возможность создания масштабируемого гибридного кубита.

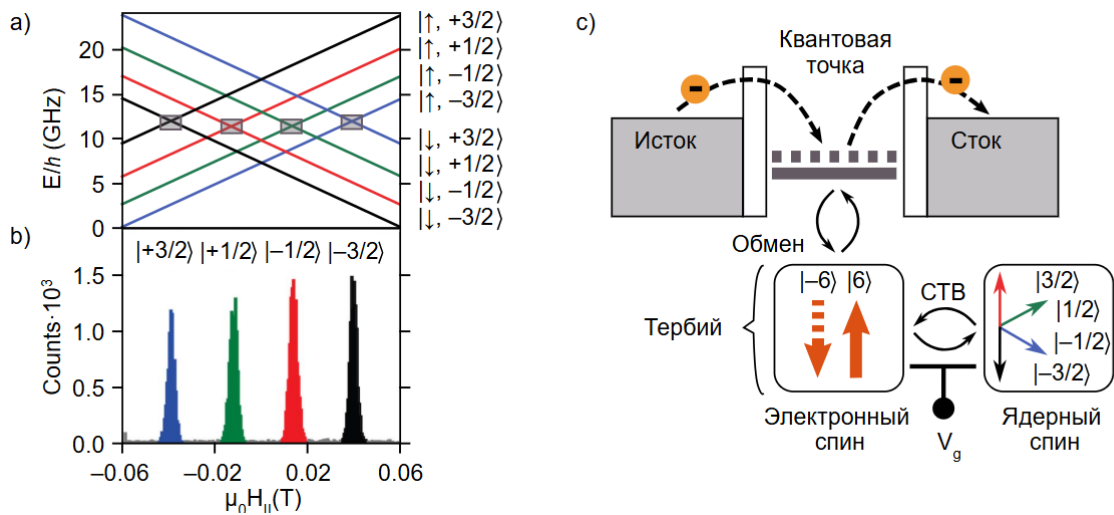


Рисунок 6. (a) Диаграмма Зеемана для МММ TbPc_2 , показывающая расщепление дублета основного состояния за счет СТВ. Спин электрона $S = 1/2$ обозначен символами $\uparrow$ и $\downarrow$ для состояний с $M_S = 1/2$ и $M_S = -1/2$, соответственно. Образующиеся антипересечения уровней отмечены серыми прямоугольниками. (b) Гистограммы положений скачков проводимости, показывающие 4 неперекрывающихся распределения. Каждый скачок проводимости может быть отнесен к определенному состоянию ядерного спина. (c) Система транзистора на основе TbPc_2 : четырехуровневый ядерный спиновый кубит связан за счет СТВ с электронным спином, а тот посредством антиферромагнитного обмена — со считывающей квантовой точкой. Адаптировано из работы [54].

Для дальнейшей оптимизации подобных устройств, где детектирование состояния зависит от вероятности туннельного перехода, потребовалось более глубокое теоретическое понимание самого процесса. В работе [55] был проведен детальный анализ вероятности перехода Ландау-Зинера в гибридных системах, представляющих связанный с электродами МММ. Авторы представляют модель для анализа и учета декогеренции в динамике перехода Ландау-Зинера, что критически важно для прогнозирования операций со спинами в молекулярных квантовых устройствах.

Вершиной развития этого направления стала демонстрация алгоритма Гровера на кубите, основанном на $TbPc_2$ [56]. Указанный алгоритм предназначен для ускоренного поиска в неупорядоченной базе данных и является одним из ключевых алгоритмов, демонстрирующих преимущество квантовых систем [57]. Его реализация показала способность молекулярных спиновых систем выполнять нетривиальные квантовые операции, что открывает перспективы для создания масштабируемых молекулярных квантовых процессоров.

Параллельно с разработкой кубитов ведутся исследования и более простых спинтронных элементов на основе МММ. Авторами теоретической работы [58] предложена схема управляемого излучением спинового вентиля (устройства, электрическое сопротивление которого зависит от ориентации магнитных моментов его ферромагнитных слоев [59]). В этом исследовании спиновые переходы, вызванные воздействием резонансного излучения на связанный с квантовой точкой МММ, посредством обменной связи приводят к туннелированию электронов из ферромагнитного истока и генерации спин-поляризованного тока на стоке. Недавнее исследование [60] представляет уже экспериментально реализованный метод электрического считывания состояния МММ, связанного с квантовой точкой. В предлагаемой схеме в зависимости от взаимной ориентации магнитных моментов молекул (параллельной или антипараллельной) изменяется энергетический барьер для протекания тока через графеновую квантовую точку, что регистрируется как скачки проводимости. Достижением работы является расширение температурного диапазона электрического детектирования переключения намагниченности МММ до 70 К, что на порядки превышает ранее достижимые значения (ниже 1 К).

Рассмотренные выше устройства демонстрируют впечатляющие возможности и прогресс методов управления спиновым состоянием. Однако за каждым из них стоит сложная многоуровневая архитектура, кроме того воздействие на спиновую систему осуществляется опосредованно. Принципиально иным способом передачи энергии спиновой системе является воздействие электромагнитным излучением.

1.3 Воздействие электромагнитным излучением — прямой метод передачи энергии спиновой системе

Электромагнитное излучение позволяет напрямую и селективно возбуждать спиновые переходы, что делает его естественным инструментом для воздействия на спиновую систему. Однако, обладая достаточной мощностью, излучение неизбежно нагревает образец. Повышение температуры кристаллической решетки нарушает термодинамическое равновесие между ней и спиновой системой, инициируя динамику в последней. Наблюдение за кинетикой восстановления равновесия позволяет изучать спин-решеточную [61,62] и спин-фононную релаксации [63]. Иницилируемые нагревом процессы могут мешать наблюдению спиновой динамики, возникающей в случае резонансного воздействия излучения. Но именно она представляет интерес в контексте управления спиновым состоянием.

Непосредственное участие фотонов излучения в возбуждении спиновой системы мономолекулярного магнита показано в работе [64], где использование циркулярно-поляризованного излучения микроволнового диапазона в магнитометрических экспериментах приводило к асимметрии петли гистерезиса МММ $\text{Fe}_8\text{O}_2(\text{OH})_{12}(\text{TACN})_6\text{Br}_8$ ($S = 10$), далее Fe_8 . Асимметрия возникала вследствие того, что циркулярно-поляризованное излучение возбуждало только переходы с $\Delta M_s = +1$ или $\Delta M_s = -1$, в результате населенность уровней менялась только в одной потенциальной яме. Детальные исследования динамики намагниченности в этом кластере проводились в научных группах Bal и Petukhov в начале 2000-х с использованием излучения микроволнового диапазона. Их работы наглядно иллюстрируют эволюцию методик, направленных на уменьшение вклада вызванных нагревом процессов, и развитие представлений об индуцируемой излучением спиновой динамике, а также являются фундаментом для исследований в более высокочастотных диапазонах, включая терагерцовый, актуальный для современных МММ на основе Co(II) , рассматриваемых в данной работе.

1.3.1 Развитие подходов, изучающих эффекты воздействия излучения

Исследования научной группы Petukhov берут начало с разработки на тот момент нового метода, совмещающего высокочувствительные измерения намагниченности при облучении постоянным микроволновым излучением (118 ГГц) [65]. Разработанная экспериментальная схема позволила наблюдать селективное возбуждение спиновых переходов посредством поглощения резонансных фотонов (рис. 7, а). Эти результаты обосновали перспективность управления спиновым состоянием в МММ при помощи излучения. Для количественного анализа результатов был введен термин спиновой

температуры, характеризующий намагниченность системы через соответствующее этому состоянию значение температуры криостата. В целях подавления сильного нерезонансного поглощения, приводящего к нагреву, авторы перешли к использованию импульсного излучения, что позволило им наблюдать сложную динамику намагниченности после импульса, возбуждающего переход $M_S = 10 \rightarrow M_S = 9$. Динамика намагниченности включала медленно протекающую релаксацию, связанную с передачей тепла от образца к криостату, и на порядок более быструю [66]. Авторы обнаружили, что в случаях использования большего кристалла MMM и коротких (500 и 50 мкс) импульсов наблюдается уменьшение намагниченности и после выключения излучения (рис. 7, б). Эффект объяснили процессом спиновой диффузии и неравномерным возбуждением на масштабах размера кристалла.

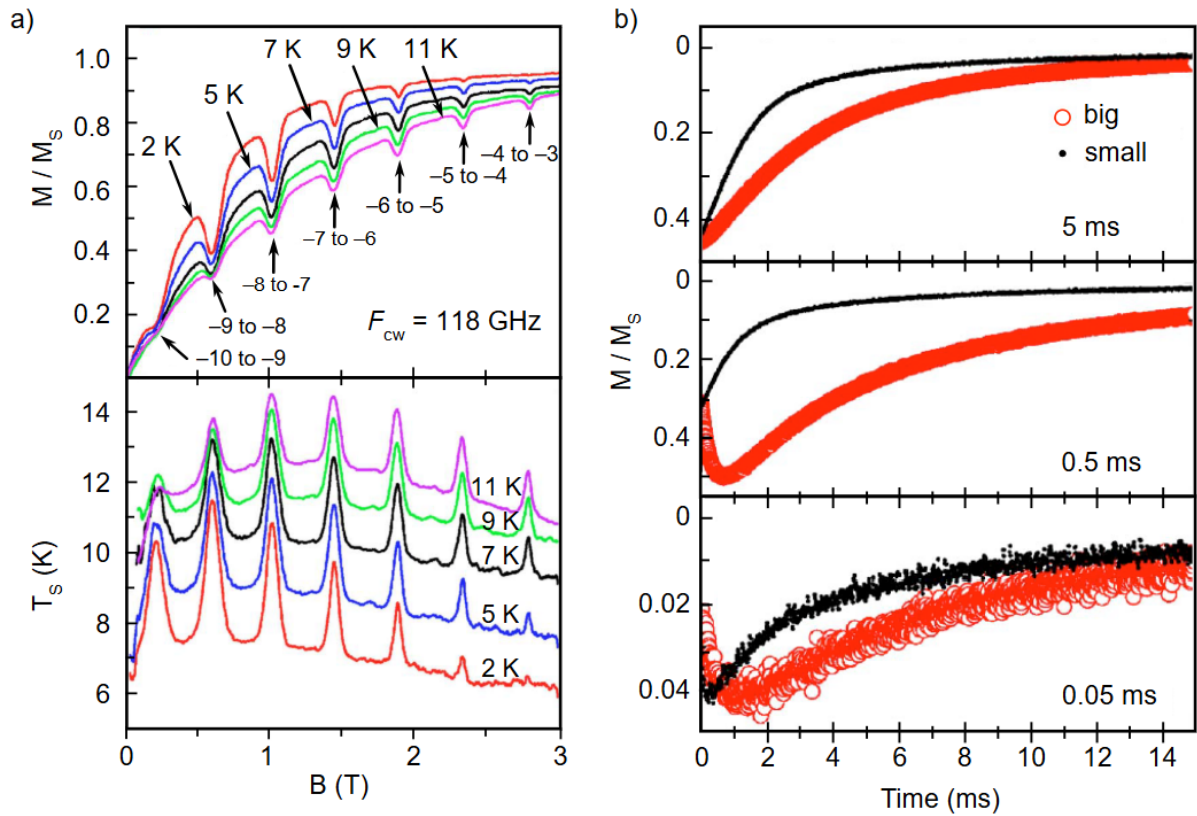


Рисунок 7. (а) Сверху: нормированный спектр поглощения Fe_8 при различной температуре, используемая частота излучения 118 ГГц; снизу: зависимость спиновой температуры T_S от приложенного поля при нескольких температурах криостата. Более детально описано в [65]. (б) Изменение намагниченности после импульса излучения, измеренное для образцов разного размера (большого ($680 \times 570 \times 170$ мкм³) и малого ($160 \times 180 \times 100$ мкм³)) и при разной длительности импульса излучения (указано в правом нижнем углу каждого рисунка). Взято из [66].

Для наблюдения быстрой внутримолекулярной спиновой динамики авторы перешли к технике накачка-зондирования с использованием наносекундных импульсов. Это позволило измерить времена жизни возбужденных состояний ($M_S = -9, -8$), и установить участие процессов $\Delta M_S = 2$ в спиновой релаксации [67].

Похожими исследованиями занималась научная группа Val. В своих первых работах Val и соавторы, проводя эксперименты по воздействию на МММ Fe₈ непрерывного излучения миллиметрового (115–120 ГГц) диапазона, наблюдали изменение намагниченности образца, обусловленное возбуждением перехода между основным и первым возбужденным уровнями ($M_S = 10 \rightarrow M_S = 9$) в результате облучения [68]. Увеличение амплитуды используемого излучения, вызывающее нагрев образца, не подавляло, а усиливало резонансные изменения намагниченности. Также наблюдалось, как и в некоторых работах Petukhov, продолжающееся после импульса излучения уменьшение намагниченности (рис. 8). Авторы выдвинули предположение об участии в процессе фононов и объяснили изменение намагниченности механизмом положительной обратной связи, при котором при релаксации спинов из возбужденного состояния испускаются фононы, повышающие температуру решетки и тем самым способствующие дополнительному заселению возбужденного состояния. Это теплообменное взаимодействие спиновой системы с решеткой и приводило к тому, что после короткого импульса излучения намагниченность продолжала изменяться в течение миллисекунд с характерным временем спин-решеточной T_1 релаксации [69].

Для выделения собственно спиновой динамики, маскируемой медленными теплообменными процессами, авторы перешли к экспериментам со сверхкороткими (единицы микросекунд) импульсами высокой мощности. Это позволило непосредственно наблюдать эффект фононного бутылочного горлышка. При температуре 2 К релаксация между уровнями $M_S = 10$ и $M_S = 9$ замедлялась до характерного времени ~ 5 мкс из-за накопления резонансных фононов. Комплексное численное моделирование в рамках кинетических уравнений достигло согласования с экспериментальными данными и позволило оценить время спин-фононной релаксации возбужденного состояния $T_1 \sim 40$ нс [70].

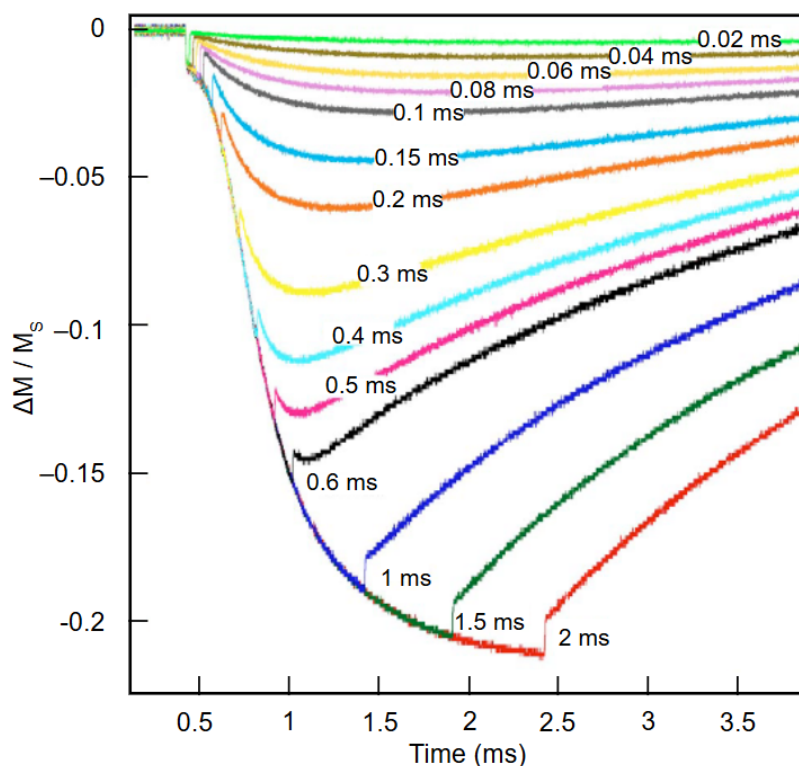


Рисунок 8. Зависимость изменения намагниченности от длительности импульса излучения, действующего на МММ Fe₈. Экспериментальные условия: температура 1,8 К, внешнее магнитное поле 0,17 Тл, частота излучения 119,77 ГГц, что резонансно переходу $M_S = 10 \rightarrow M_S = 9$. Взято из [69].

Обе научные группы в процессе изучения спиновой динамики наблюдали сходное явление: уменьшение намагниченности после действия импульсов в течение 0,5–1,5 мс, однако интерпретация увиденного эффекта отличалась (рис. 7, b и 8). Это различие можно связать с разными экспериментальными условиями. Группа Petukhov, работая с образцами разного размера, показала, что эффект не может быть объяснен только нагревом, поскольку в таком случае он бы проявлялся в образцах любых размеров, но с разной амплитудой. Использование различных геометрических схем расположения образца в волноводе выявило зависимость наблюдения эффекта от пространственной неоднородности облучения. Обобщив все наблюдения, авторы пришли к выводу о роли диффузии спинов в динамике намагниченности, когда возбуждение «переходит» из одной части кристалла в другую, чем и объясняется продолжающееся после импульса уменьшение намагниченности. Группа Val, работая с образцами малого размера (в работах нет точных указаний размера, но сказано, что большая грань была порядка 100 мкм) и однородным облучением в резонаторе, наблюдая эффект уменьшения намагниченности, объяснила его тепловой неравновесностью. Свои предположения об участии фононов они подтвердили измерением температуры образца на протяжении эксперимента.

Проведенные исследования демонстрируют экспериментальное наблюдение процессов возбуждения и релаксации спиновых состояний, выявляя сложный характер релаксационной динамики. Результаты проведенных экспериментов по резонансному поглощению свидетельствуют о возможности управления намагниченностью молекулярных магнитов и получения фундаментальных данных о временных характеристиках и механизмах релаксационных процессов в их спиновой системе за счет воздействия излучением. Однако дальнейшего развития описанные подходы не нашли, и среди исследований последнего десятилетия практически нет работ, изучающих влияние резонансного излучения на МММ. Тем временем развитие синтетических подходов привело к тому, что расстояние между основным и первым возбужденным состоянием в мономолекулярных магнитах увеличилось и составляет порядки ТГц. Для исследования таких систем нужны источники мощного монохроматического излучения соответствующего терагерцового диапазона, которые мало распространены.

2 Экспериментальная часть

2.1 Материалы

В работе использовались коммерчески доступные реактивы: $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ («Вектон», Россия), анилин («ЭКОС-1», Россия), 2-гидрокси-бензальдегид, 5-бром-2-гидроксибензальдегид, 5-метокси-2-гидроксибензальдегид, 2-гидрокси-1-нафталальдегид («ХИММЕД», Россия), пентан, ацетонитрил (MeCN), толуол ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) («ЭКОС-1», Россия). Для формирования таблеток использовали мелкодисперсный полиэтилен MPP-620XXF («Micro Powders», США).

2.2 Синтез

С опорой на описанную методику [71] был воспроизведен синтез планируемых для исследования соединений, в результате которого получены магнитоконцентрированные образцы соединений I–III (рис. 9, а). Синтез соединения IV включал в себя предварительное получение лиганда 1-[(цикогексилимино)метил]нафталин-2-ола с последующим этапом образования комплексного соединения кобальта (рис. 9, б). Все стадии эксперимента выполнялись в условиях, исключающих доступ кислорода и атмосферной влаги, используемые растворители были осушены.

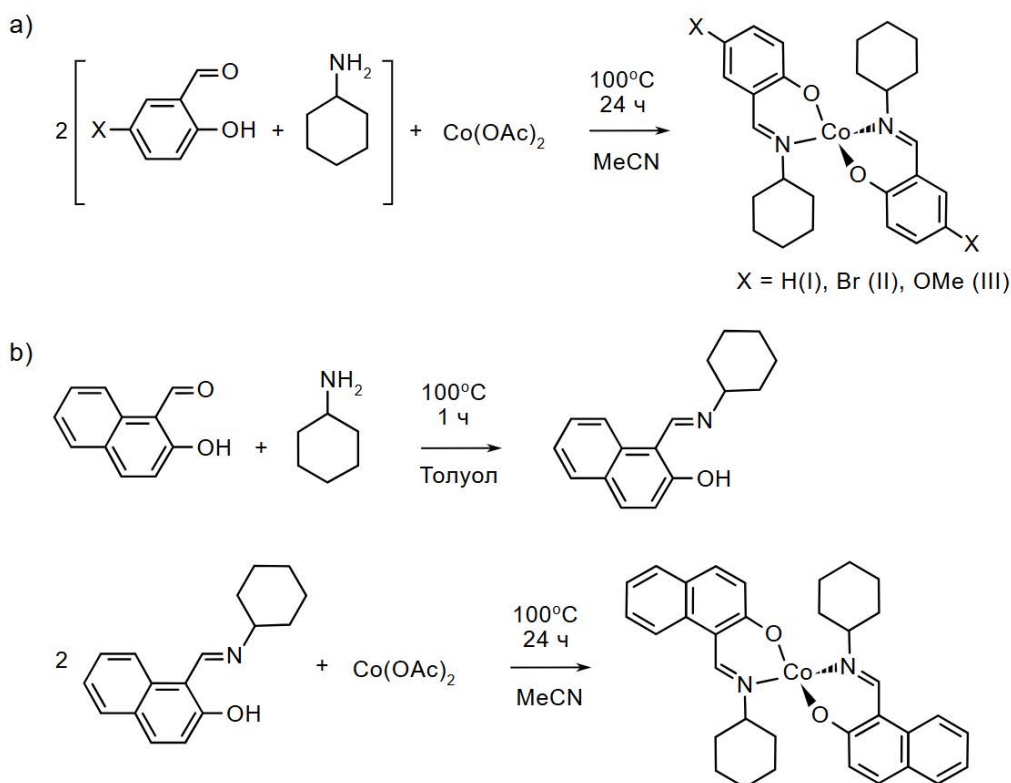


Рисунок 9. Схема синтеза: (а) соединений I–III (I: X = H, II: X = Br, III: X = OMe), (б) соединения IV.

Для получения соединения **I** навеску $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1,2540 г, 5 ммоль) растворили в ~ 20 мл осушенного MeCN и добавили к ней 2-гидроксibenзальдегид (1,2210 г, 10 ммоль), наблюдали окрашивание раствора в желтый цвет. К полученной смеси добавили предварительно очищенный перегонкой анилин (0,9917 г, 10 ммоль), что привело к изменению цвета раствора на красно-коричневый. Формирование кристаллов комплекса **I** происходило в результате выдерживания запаянной ампулы с реакционной смесью на масляной бане при температуре 100°C в течение суток. Полученные красные кристаллы отделили от маточного раствора и высушили в вакууме форвакуумного насоса при комнатной температуре.

Методика синтеза соединения **II** аналогична той, что была реализована при получении соединения **I**. Используемые в процессе синтеза навески составили: $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — 0,6228 г (2,5 ммоль), 5-бром-2-гидроксibenзальдегид — 1,0051 г (5 ммоль), анилин — 0,4958 г (5 ммоль). Реакционная смесь имела красный цвет. После удерживания на масляной бане в течение суток при температуре 100°C наблюдали образование оранжевых кристаллов, которые отделили от маточного раствора и высушили в вакууме форвакуумного насоса при комнатной температуре.

Используемые для синтеза соединения **III** навески составили: $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — 0,6227 г (2,5 ммоль), 5-метокси-2-гидроксibenзальдегид — 0,7608 г (5 ммоль), анилин — 0,4958 г (5 ммоль). После добавления к навеске $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 5-метокси-2-гидроксibenзальдегида реакционная смесь окрасилась в красный цвет, добавление анилина привело к потемнению цвета раствора. После удерживания запаянной ампулы с реакционной смесью на масляной бане в течение суток при 100°C наблюдали образование красных кристаллов, которые отделяли от маточного раствора и сушили в вакууме форвакуумного насоса при комнатной температуре.

Синтез соединения **IV** был поэтапным. К навеске 2-гидрокси-1-нафталъдегида (3,788 г, 22 ммоль), растворенной в ~ 20 мл толуола, добавили предварительно очищенный перегонкой анилин (2,1914 г, 22 ммоль). После растворения при нагревании с перемешиванием альдегида реакционную смесь поместили в круглодонную колбу с насадкой Дина-Старка и прямым холодильником и нагревали с помощью колбонагревателя в течение часа. Далее на вакууме удалили толуол, образовавшийся продукт был некристаллическим. Растворение в пентане привело к выпадению мелкокристаллической фазы, которую отделили от раствора и сушили в токе аргона. Чистота продукта была подтверждена методом ЯМР (приложение 1). К навеске $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,1254 г, 0,5 ммоль) добавили навеску полученного лиганда (0,2530 г, 1 ммоль) и прилили ~ 20 мл MeCN. Запаянную ампулу с реакционной смесью красного

цвета выдерживали на масляной бане при 100°C в течение суток. Оранжевые кристаллы отделили от маточного раствора и сушили в вакууме форвакуумного насоса при комнатной температуре.

Строение полученных соединений было подтверждено рентгеноструктурным анализом, результаты представлены в приложении 2.

2.3 Методы

Рентгеноструктурный анализ образцов проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance. Спектр ^1H ЯМР был записан на спектрометре Bruker AVANCE-300, в качестве растворителя использовался ДМСО- d_6 .

2.3.1 Магнитометрия с применением импульсного ТГц излучения

В экспериментах по измерению индуцированной импульсным ТГц излучением спиновой динамики комплексных соединений источником излучения служил ТГц-лазер установки “Новосибирский лазер на свободных электронах” (НЛСЭ) (90–400 мкм длина волны; 0,75–3,3 ТГц) [72] (рис. 10, а). Излучение подавалось в режиме модуляции мощности, длительность отдельных импульсов составляла 50 или 60 мкс в зависимости от эксперимента [73]. Типичный спектр излучения и форма ТГц-импульса показаны на рисунке 10, b, c. Излучение по волноводу поступало к образцу, закрепленному в специально разработанном индукционном датчике. Последний вместе с образцом помещался в гелиевый криостат между полюсами электромагнита, что позволяло создавать постоянное магнитное поле B_0 , находившееся в проведенных экспериментах в диапазоне 0–600 мТл, и исследовать динамику спиновой системы при низких температурах 3,4–8 К. Конструкция датчика обеспечивала прохождение ТГц-луча к образцу в геометрии Фарадея: волновой вектор излучения параллелен магнитному полю (рис. 10, d). Образец представлял собой спрессованную таблетку толщиной не более 3 мм и диаметром 4 мм, состоящую из исследуемого соединения и порошка полиэтилена в массовом соотношении 0,25:0,75. Таблетка помещалась внутрь измерительной катушки, входящей в состав датчика. Сигнал, наводимый в катушке за счет изменения намагниченности образца, усиливался малошумящим предусилителем и регистрировался осциллографом. Более подробно об установке [61].

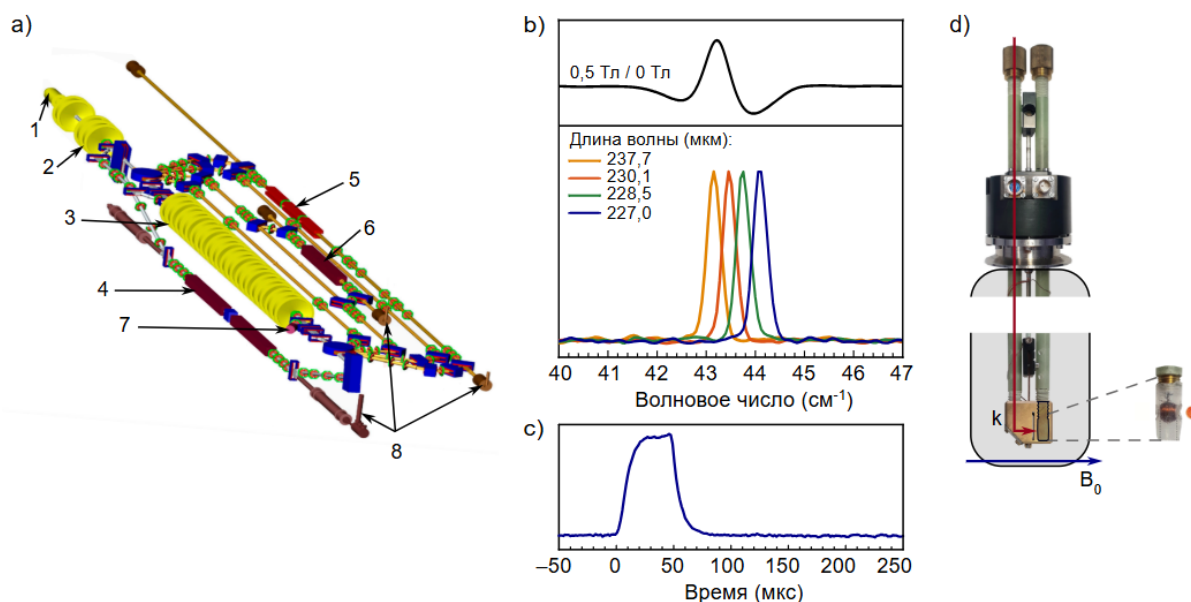


Рисунок 10. (а) Схема установки НЛСЭ, генерирующей импульсное излучение терагерцового диапазона. Цифрами подписаны: 1 — электронная пушка, 2 — инжектор, 3 — линейный ускоритель, ондулятор 4 — 1-ого ТГц, 5 — 2-ого ИК, 6 — 3-го ИК ЛСЭ, 7 — поглотитель, 8 — выходы излучения. (b) Спектры генерируемого ТГц излучения (внизу) и магнито-дипольная линия поглощения соединения III (сверху), полученная ТГц-ЭПР [71]. (c) Форма 50 нс импульса ТГц излучения с волновым числом 42,9 см^{-1} (длина волны 233 мкм). (d) Схематичное представление индукционного датчика, помещенного в криостат (обозначен серым прямоугольником). Взаимное расположение векторов магнитного поля B_0 и распространения излучения k соответствует геометрии Фарадея. Отдельно крупным планом вынесена катушка с таблеткой образца.

Эксперимент состоял в воздействии на образец, помещенный во внешнее магнитное поле B_0 , импульсами ТГц излучения с регистрацией сигнала с катушки. В экспериментах контролировалась длительность и частота повторения импульсов, а также волновое число излучения. Интенсивность ТГц-импульсов отслеживались параллельно с экспериментом. Для осуществления контроля мощности ТГц излучения, поступающего на образец, на пути луча излучения, перед ТГц-волноводом, могли использоваться 1 мм пленки полиэтилентерефталата (ПЭТ). Выбор количества используемых пленок ПЭТ определялся необходимостью минимизации нагрева образца с сохранением отношением сигнал/шум на приемлемом уровне.

2.3.2 Времяразрешенная ЭПР спектроскопия

Эксперименты по исследованию спиновой динамики методом времяразрешенного (ВР) ЭПР проведены на спектрометре X-диапазона, созданном на основе микроволнового моста ER 046MRPTW и резонатора ER 4118X-MD5 (Bruker,

Germany). Спектрометр оборудован температурным контроллером и криостатом для проведения экспериментов в диапазоне температур от 3,4 до 300 К. Импульсное облучение внутри резонатора спектрометра осуществлялось через специально изготовленный полый кварцевый световод, служащий одновременно держателем образца [74]. Источником импульсного ТГц излучения служил НЛСЭ. Для проведения экспериментов была приготовлена таблетка образца диаметром 1,5 мм и толщиной 1 мм.

В эксперименте ВР ЭПР регистрируется сигнал ЭПР при фиксированном магнитном поле и непрерывном микроволновом облучении как функция времени после лазерного импульса, генерирующего неравновесное состояние. Магнитное поле изменяется ступенчато для получения двумерного набора данных, содержащего как спектральную, так и временную информацию, как показано на рисунке 11 [75].

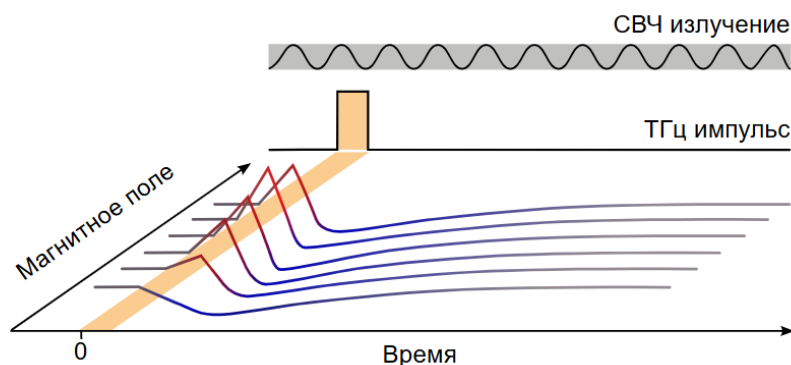


Рисунок 11. Схематичное представление эксперимента ВР ЭПР. Момент действия импульса излучения отмечен желтым, СВЧ действует на спиновую систему все экспериментальное время.

При проведении эксперимента использовалось ТГц излучение с волновым числом $42,9 \text{ см}^{-1}$ (233 мкм), длительностью 50 мкс. Были протестированы две частоты повторения, 8 и 12 Гц, поскольку визуальных изменений на переднем крае кинетики не наблюдалось, была использована частота повторения 12 Гц. Мощность СВЧ излучения, подаваемого на резонатор, была настроена так, чтобы не происходило насыщение сигнала [76], итоговое значение составляло 2 мкВт. Добротность резонатора — около 30000 в используемом диапазоне температур. Измерения проводились в диапазоне магнитных полей B_0 от 0 до 1500 мТл при температуре 3,4 К.

Для получения полного спектра ЭПР кинетика сигнала измерялась при различных значениях внешнего магнитного поля, изменяемого с фиксированным шагом 2,5 мТл. При обработке полученных данных для каждого значения магнитного поля начальное значение сигнала (до воздействия излучением) было принято за ноль, после чего весь временной профиль сигнала (кинетика) был нормирован на минимальное значение. Сечение вдоль оси

магнитного поля полученных двумерных данных есть спектр ЭПР системы в соответствующий момент времени после внешнего возмущения.

2.3.3 Моделирование спектра междублетных переходов для поликристаллического образца

Расчет спектра междублетных переходов проводился на языке программирования Julia [77] с использованием пакетов: WignerD (v0.1.4), LinearAlgebra(v1.10), QuadGK(v2.11.2). Процедура моделирования спектра поликристалла осуществлялась путем диагонализации гамильтониана для множества ориентаций молекулярной системы координат (МСК) относительно лабораторной системы координат (ЛСК), ось z которой совпадает с направлением внешнего магнитного поля.

В молекулярной системе координат, связанной с собственными осями молекулы, гамильтониан в общем виде может быть представлен:

$$\hat{H} = c \vec{I} \hat{A} \vec{S}, \quad (2)$$

где c — некоторая константа, $\vec{I}$ — вектор, $\hat{A}$ — декартов тензор, характеризующий рассматриваемое ориентационно-зависимое взаимодействие, $\vec{S}$ — вектор-оператор спина. Например, для случая зеемановского взаимодействия $\vec{I}$ будет вектором магнитного поля $\vec{B}_0$, $\hat{A}$ — g -тензором; если рассматривать другой случай, а именно спин-спиновое взаимодействие, то в качестве $\vec{I}$ будет вектор-оператор спина $\vec{S}$, в качестве $\hat{A}$ — тензор расщепления в нулевом поле $\hat{D}$.

Положение осей МСК, в которой этот гамильтониан диагонален, неизвестно и может быть параметрически задано при помощи трех углов Эйлера $\Omega_R = (\alpha, \beta, \gamma)$ относительно ЛСК. Преобразование гамильтониана для диагонализации в ЛСК, реализованное в этой работе, выполнено с использованием формализма неприводимых сферических тензоров и матриц Вигнера. Подробное описание метода дано в работе [78], ниже приведены основные этапы.

1. Вначале осуществляется разложение компонент декартового тензора $\hat{A}$, описывающего взаимодействие, по базису неприводимых сферических тензоров, представляемому матрицами второго ранга $T_{k,j}$. Коэффициенты разложения $a_{k,j}$ вычисляются как след произведения тензора и сопряженных компонент сферического базиса:

$$a_{k,j} = Tr\{T_{k,j}^\dagger \hat{A}\}, \quad (3)$$

2. Аналогичное разложение выполняется для тензорного произведения $\vec{I} \otimes \vec{S}$:

$$s_{k,j} = Tr\{T_{k,j}^\dagger(\vec{I} \otimes \vec{S})\} = Tr\left\{T_{k,j}^\dagger \begin{pmatrix} I_x S_x & I_x S_y & I_x S_z \\ I_y S_x & I_y S_y & I_y S_z \\ I_z S_x & I_z S_y & I_z S_z \end{pmatrix}\right\}, \quad (4)$$

3. Для перехода в ЛСК применяется активное вращение, действующее на компоненты тензора взаимодействия, рассчитанные в пункте 1. Преобразованные коэффициенты $a_{k,j}^{\text{ЛСК}}$ выражаются через исходные $a_{k,j}^{\text{МСК}}$ с помощью матриц Вигнера:

$$a_{k,j}^{\text{ЛСК}} = \sum_{q=-k}^k D_{j,q}^{(k)}(\Omega_R) a_{k,q}^{\text{МСК}}, \quad (5)$$

содержащие операторы спина компоненты при этом остаются неизменными.

4. После преобразования форма гамильтониана в ЛСК восстанавливается следующим образом:

$$\hat{H}_{\text{ЛСК}} = c \sum_{k=0}^2 \sum_{j=-k}^k (-1)^j a_{k,j}^{\text{ЛСК}} s_{k,-j}^{\text{ЛСК}} = c \sum_{k=0}^2 \sum_{j=-k}^k (-1)^j \sum_{j'=-k}^k D_{j,j'}^{(k)}(\Omega_R) a_{k,j'}^{\text{МСК}} s_{k,-j}^{\text{ЛСК}}, \quad (6)$$

Полученный гамильтониан диагонализуется для каждой ориентации, вычисленные собственные значения и собственные вектора используются для расчета интенсивности переходов. При воздействии зависящего от времени возмущения (переменного магнитного поля излучения) вероятность перехода в единицу времени между двумя состояниями спиновой системы χ_f и χ_i , согласно квантовомеханической теории возмущений, пропорциональна квадрату матричного элемента оператора взаимодействия $\hat{S}_x$. В силу равенства коэффициентов Эйнштейна для вынужденного поглощения и вынужденного испускания, для того чтобы спиновая система в среднем поглощала энергию излучения, необходимо, чтобы населенности двух состояний были различны. В условиях теплового равновесия это различие обеспечивается за счет больцмановского распределения населенностей. С учетом вышесказанного, интенсивность перехода (поглощения) I в относительных единицах рассчитывалась по формуле:

$$I \sim |\langle \chi_f | \hat{S}_x | \chi_i \rangle|^2 \cdot \frac{e^{(-\Delta E)/kT}}{\sum_{n=1}^4 e^{-E_n/kT}}, \quad (7)$$

где χ_f, χ_i — собственные вектора, соответствующие энергиям E_f, E_i , $\Delta E = E_f - E_i$ энергия перехода. Поскольку проводился расчет переходов между крамерсовыми дублетами для системы с $S = 3/2$ и нумерация уровней начиналась с нижнего по энергии, индексы f и i

принимали значения $f=3, 4$ (верхний дублет), а $i=1, 2$ (нижний дублет). Используемый при этом оператор возбуждения $\hat{S}_x$ преобразовывался к сферическому базису.

Для обеспечения равномерного распределения ориентаций в пространстве углы Эйлера выбирались следующим образом:

$$\alpha = 2\pi \cdot \text{rand}(); \beta = \arccos(2 \cdot \text{rand}() - 1); \gamma = 2\pi \cdot \text{rand}() \quad (8)$$

Такой выбор обусловлен элементом телесного угла $d\Omega = \sin\beta d\beta d\alpha d\gamma$. Равномерное распределение $\cos\beta$ на отрезке $[-1, 1]$, а углов α и γ — в полуинтервале $[0, 2\pi)$ обеспечивает одинаковую плотность ориентаций на единицу телесного угла [79]. Если не указано иное, использовалось $2 \cdot 10^5$ ориентаций, температура для учета населенностей уровней составляла 4 К. Выбор числа ориентаций обусловлен оптимальным соотношением качества получаемого спектра и времени его расчета.

В результате диагонализации гамильтониана для выбранного множества ориентаций формировался массив данных, содержащий энергии переходов и соответствующие им вероятности. Далее вероятности переходов для каждого энергетического диапазона $E - \delta E \leq E \leq E + \delta E$ суммировались, полученное значение обозначалось как полная вероятность перехода для энергии E . Затем выполнялась свертка полученного дискретного спектра с гауссовой функцией, моделирующей уширение спектральных линий. В дискретном случае свертка для точки x_0 вычислялась как:

$$(f * g)(x_0) = \sum_x f(x)g(x_0 - x), \quad g(x_0 - x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}c} e^{-\frac{(x_0-x)^2}{2c^2}}, \quad (9)$$

где параметр c связан с шириной линии σ (полушириной на полувысоте) соотношением $c = 2\sqrt{2 \ln(2)} \sigma$. Во всех расчетах, если не сказано иное, значения параметров σ и δE составили 0,8 и 0,0005 см^{-1} , соответственно. Выбор значения σ будет обоснован ниже. Значения параметров спин-гамильтониана были взяты из [71] и приведены в приложении 3.

Для подтверждения корректности представленного метода моделирования было проведено сравнение с результатами, получаемыми из аналитических выражений для формы спектра. Процедура представляется ниже.

В случае изучаемых спиновых систем из-за большого расщепления в нулевом поле два кримерсовых дублета могут быть рассмотрены независимо. Это позволяет описать каждый дублет эффективным спином $S' = 1/2$, а влияние расщепления в нулевом поле учесть, введя эффективные значения компонент g -фактора [80]:

$$g'_z = 1 \mp \frac{2}{\sqrt{(1 + 3\lambda^2)}} g_z \quad (10)$$

$$g'_x = 1 \pm \frac{1 - 3\lambda}{\sqrt{(1 + 3\lambda^2)}} g_x \quad (11)$$

$$g'_y = 1 \pm \frac{1 + 3\lambda}{\sqrt{(1 + 3\lambda^2)}} g_y \quad (12)$$

где $\lambda = E/D$. Верхний (нижний) знак соответствует значению эффективного g -фактора для верхнего (нижнего) дублета.

Для систем со спином (эффективным спином) $S' = 1/2$ и произвольной анизотропией g -тензора существует аналитический метод построения «палочного» ЭПР спектра, разработанный Я.Г. Клявой [81], который может быть использован для расчета спектров с разверткой по частоте при фиксированном внешнем магнитном поле.

Для проверки корректности численного моделирования спектр переходов между уровнями верхнего дублета был рассчитан двумя способами: (1) с использованием описанной выше процедуры для полной системы $S = 3/2$ с параметрами $D = -21,5 \text{ см}^{-1}$, $E = 1,27 \text{ см}^{-1}$, $g = [2,39, 2,39, 2,1]$, характерными для соединения **III**, и (2) аналитически, с применением формул Я.Г. Клявы для эффективного спина $S' = 1/2$ и эффективных значений g -фактора, вычисленным по уравнениям 10–12 и составивших $g_{eff} = [2,078, 5,276, 4,419]$. Сравнение полученных спектров приведено на рисунке 12. Хорошее согласие между двумя подходами подтверждает корректность реализованной процедуры моделирования. Наблюдаемое расхождение, вероятно, связано с ограниченным числом ориентаций в численном моделировании.

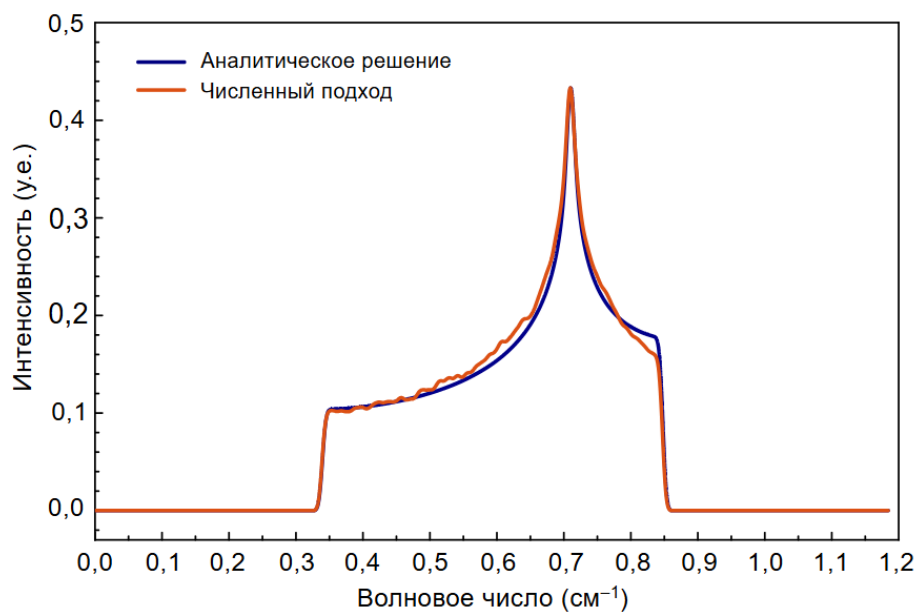


Рисунок 12. Полученный методом моделирования, описанным в тексте, для системы со спином $S = \frac{3}{2}$ и параметрами $D = -21,5 \text{ см}^{-1}$, $E = 1,27 \text{ см}^{-1}$, $g = [2,43, 2,43, 2,1]$, (красная линия) и посчитанный на основе аналитического подхода Клявы [81] порошковый спектр для системы с эффективным спином $S' = \frac{1}{2}$ и $g_{eff} = [2,078, 5,276, 4,419]$, свернутый с гауссовой функцией (синяя линия). $\delta E = 5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $\sigma = 0,01 \text{ см}^{-1}$, число ориентаций в численном моделировании составляет $2 \cdot 10^5$. Спектры рассчитывались в магнитном поле B_0 , равном 350 мТл.

3 Результаты и обсуждения

3.1 Результаты магнитометрии

Как было отмечено в обзоре литературы, излучение неминуемо греет образец, что нарушает термодинамическое равновесие между решеткой и спиновой системой. Последняя с определенной скоростью, определяемой ее временем спин-решеточной T_1 релаксации, стремится к восстановлению утраченного равновесия. Одновременно с этим протекает более медленный процесс охлаждения всей системы, что приводит к возвращению намагниченности к своему равновесному при заданной температуре значению [61]. Указанный характер динамики спиновой системы далее будет называться температурным эффектом, вызванным ТГц излучением.

При проведении магнитометрических экспериментов ожидалось наблюдение уменьшения намагниченности после воздействия импульса ТГц излучения, соответствующего экспоненциальному спаду с характерным временем T_1 релаксации и стремлению спиновой системы к равновесию с решеткой, с последующим наблюдением восстановления намагниченности до ее начального значения (рис. 13).

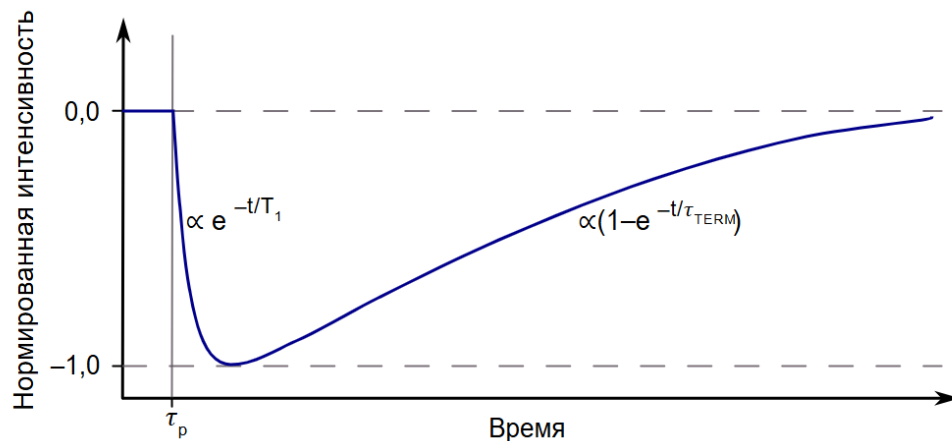


Рисунок 13. Пример экспериментального сигнала, ожидаемого в магнитометрических экспериментах. τ_p — момент начала действия импульса ТГц излучения. Передний фронт кинетической кривой спадает с характерным временем спин-решеточной релаксации T_1 , задний фронт содержит информацию о времени термической релаксации τ_{TERM} спиновой системы к температуре криостата.

Полученные в ходе эксперимента результаты, рассматриваемые далее на примере соединения III, приведены на рисунке ниже (рис. 14, а). Во временном диапазоне действия ТГц излучения наблюдаются особенности в поведении сигнала: в зависимости от волнового числа излучения проявляется либо резкий положительный, либо резкий отрицательный сигналы, обозначенные на рисунке ● и ★, соответственно. Дальнейшая динамика спиновой

системы согласуется с предполагаемым поведением: после импульса излучения (после 60 мкс) намагниченность уменьшается за счет увеличения температуры спиновой системы, вызванной релаксацией к равновесию с решеткой. Задний фронт кинетических данных, измеренный спустя 2 мс после воздействия излучения и отражающий стремление намагниченности к равновесному значению, на рисунке не приведен.

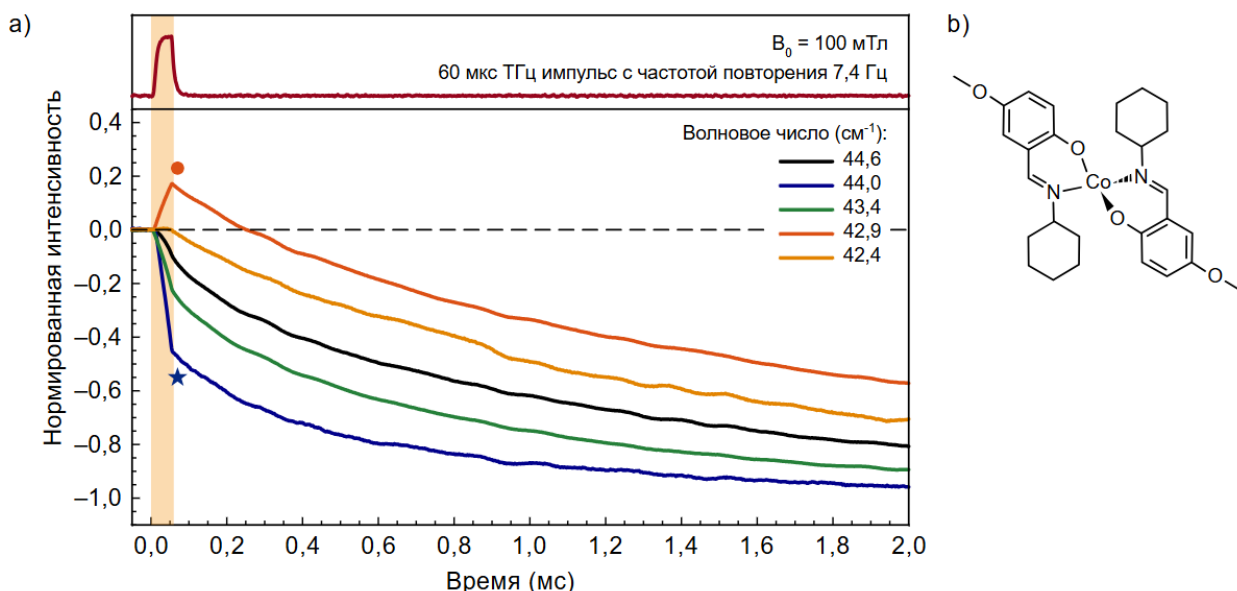


Рисунок 14. (а) Динамика намагниченности спиновой системы соединения **III**, индуцированная 60 мкс ТГц импульсами с частотой повторения 7,4 Гц и различными волновыми числами, указанными в легенде рисунка. Температура 3,4 К, внешнее магнитное поле B_0 100 мТл. Форма используемого ТГц импульса показана красной линией в верхней части рисунка. (b) Структурная формула соединения **III**.

Для интерпретации полученных результатов и объяснения нетривиальной динамики спиновой системы во время действия импульса излучения стоит обратиться к строению последней у рассматриваемых соединений. В приближении спин-гамильтониана спиновая система описывается зеемановским членом и расщеплением в нулевом поле:

$$\hat{H} = \beta \vec{B} \hat{g} \vec{S} + \vec{S} \hat{D} \vec{S} = \beta \vec{B} \hat{g} \vec{S} + D \left(\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right) + E (\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2), \quad (13)$$

где D и E , соответственно, аксиальный и ромбический члены тензора $\hat{D}$ расщепления в нулевом поле (РНП). В отсутствие внешнего магнитного поля уровни энергии системы представляют собой два вырожденных по проекции спина M_s дублета Крамерса. Энергетический зазор между этими дублетами обусловлен РНП и составляет величину $\Delta = 2 \sqrt{D^2 + 3E^2}$ (рис. 15, а). Приложенное внешнее магнитное поле B_0 снимает вырождение.

Собственные состояния системы, задаваемые гамильтонианом (13), определяются как $|\chi_m\rangle$, где $m = -S, -S + 1, \dots, S - 1, S$, и соответствуют собственным значениям ε_m . В качестве базиса для представления этих состояний наглядно использовать собственные функции оператора спина S_z , обозначаемые как $|k\rangle$, где k — проекция электронного спина на ось z в лабораторной системе координат. В этом базисе собственные значения можно записать в виде линейной комбинации:

$$|\chi_m\rangle = \sum_{k=-S}^S a_{mk} |k\rangle, \quad a_{mk} = \langle k | \chi_m \rangle \quad (14)$$

Причем как следует из строения гамильтониана, смешивание базисных состояний $|k\rangle$ происходит преимущественно между уровнями, различающимися по проекции на величину $\Delta k = \pm 2$.

Электромагнитное излучение, резонансное междублетному энергетическому расстоянию, индуцирует переходы между соответствующими уровнями спиновой системы с $\Delta k = 1$, например, $|\chi_{-3/2}\rangle \leftrightarrow |\chi_{-1/2}\rangle$ или $|\chi_{+3/2}\rangle \leftrightarrow |\chi_{+1/2}\rangle$. В рамках дальнейшего рассмотрения будем предполагать селективность возбуждения, вызванную внешним магнитным полем B_0 за счет расщепления магнито-дипольной линии поглощения. Сосредоточим внимание на переходе, например, между состояниями $|\chi_{-3/2}\rangle$ и $|\chi_{-1/2}\rangle$, обозначаемыми далее для краткости по их индексу $m = -3/2$ и $m = -1/2$, соответственно.

После возбуждения система релаксирует со временем T_1 , определяемым в рамках теории релаксации как [82]:

$$\frac{1}{T_1} = \gamma_e^2 (\langle B_x^2 \rangle + \langle B_y^2 \rangle) \frac{\tau_c}{1 + (\omega_0 \tau_c)^2}, \quad (15)$$

где γ_e — гиромагнитное соотношение для электрона, $\langle B_{x,y}^2 \rangle$ — средние квадраты флуктуирующих локальных магнитных полей, τ_c — время корреляции этих флуктуаций, ω_0 — частота перехода. Из уравнения (15) следует, что в области высоких частот ($\omega_0 \tau_c \gg 1$) время T_1 пропорционально квадрату частоты перехода $T_1 \sim \omega_0^{-2}$, то есть с увеличением энергетического расстояния между уровнями время T_1 релаксации возрастает [83].

Благодаря существенно меньшей величине энергетического расстояния для переходов внутри верхнего дублета Крамерса (гигагерцовый диапазон) по сравнению с междублетными переходами (терагерцовый диапазон), внутридублетная релаксация происходит быстрее. При наличии резонансных квантов энергии, например, фоонов решетки, это приводит к перераспределению населенности внутри верхнего дублета

Крамерса: оказавшись в состоянии $-1/2$, спиновая система поглощает квант и переходит в состояние $+1/2$. Из состояния $+1/2$ возможна релаксация в состояние $+3/2$ (рис. 15, b).

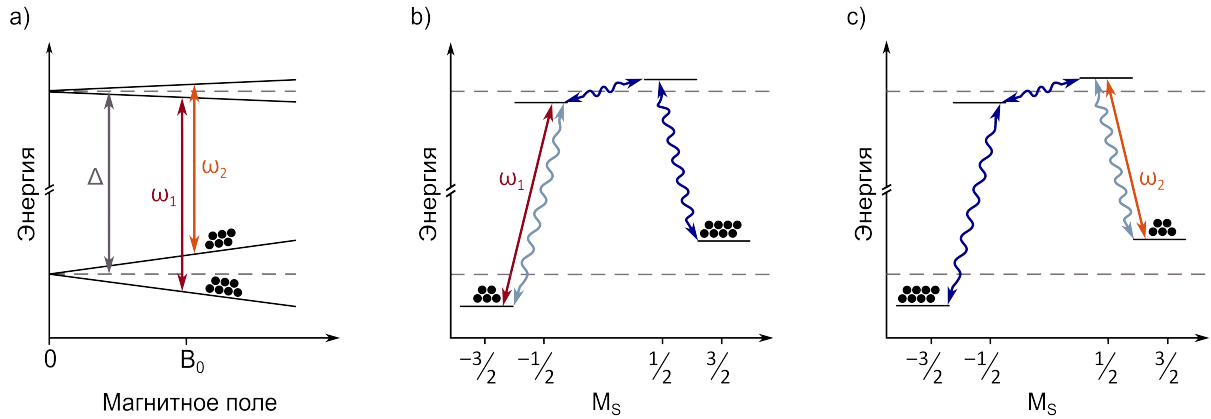


Рисунок 15. (a) Расщепление спиновых уровней для $S = 3/2$ под действием магнитного поля. Черные шарик схематически иллюстрируют заселенности уровней. Красными стрелками обозначены междублетные переходы $|\chi_{-3/2}\rangle \leftrightarrow |\chi_{-1/2}\rangle$ или $|\chi_{+3/2}\rangle \leftrightarrow |\chi_{+1/2}\rangle$, возбуждаемые импульсным ТГц излучением с различными волновыми числами. Волнообразные стрелки указывают на возможные релаксационные процессы: темно-синие стрелки иллюстрируют релаксационный путь, приводящий к поляризованному состоянию с температурой спиновой системы выше (b) или ниже (c) равновесного значения.

Таким образом происходит создание неравновесной населенности (поляризации) для нижнего крамерсова дублета. ТГц излучение «перекачивает» населенность из состояния $-3/2$ в $+3/2$, что соответствует увеличению температуры спиновой системы, поскольку уменьшается разность населенностей между уровнями основного дублета $\epsilon_{-3/2} - \epsilon_{3/2}$, и приводит к уменьшению намагниченности. На регистрируемом сигнале это проявляется в виде резкого отрицательного сигнала на временах действия ТГц излучения на образец.

В случае возбуждения другого междублетного перехода, а именно между состояниями $|\chi_{+3/2}\rangle$ и $|\chi_{+1/2}\rangle$, релаксация через уровни верхнего дублета приведет к уменьшению температуры спиновой системы и увеличению намагниченности (рис. 15, c). Энергия, полученная спиновой системой в результате воздействия импульсом излучения, в ходе релаксации передается решетке. Во время действия на образец импульса излучения в данном случае регистрируется резкий положительный сигнал.

Наблюдение зависимости поляризации нижнего дублета Крамерса от волнового числа излучения говорит о резонансном характере этого эффекта, обусловленном необходимостью совпадения энергии кванта излучения и междублетного перехода. Одной из причин селективности, как было отмечено выше, может быть внешнее магнитное поле

B_0 , влияние которого более детально будет рассмотрено ниже. Оба случая создания поляризации нижнего дублета Крамерса далее для краткости будут обозначаться как отрицательный (положительный) резонансные эффекты в случае создания неравновесной населенности уровней, соответствующей увеличению (уменьшению) температуры спиновой системы.

Результаты аналогичных магнитометрических экспериментов для других соединений приведены в приложении 4. Для всех соединений удалось зарегистрировать резонансные эффекты воздействия ТГц излучения (табл. 2). Однако их проявление (эффективность), определяемое степенью поляризации нижнего дублета, было различным, что более детально будет рассмотрено в следующих разделах.

Таблица 2. Волновое число ТГц излучения, при использовании которого наблюдались отрицательный (ω_1) и положительный (ω_2) резонансные эффекты для соединений I–IV. Для сравнения также приведен параметр РНП (Δ) [71].

Соединение	I	II	III	IV	
$\omega_1, \text{см}^{-1}$	41,5	44,1	44,0	41,2	
$\omega_2, \text{см}^{-1}$	40,1	42,9	42,9	39,4	
$\Delta, \text{см}^{-1}$	41,3	43,7	43,2	39,7	41,0

3.2 Исследование влияния магнитного поля. Селективность возбуждения

Для оценки влияния внешнего магнитного поля B_0 на поляризацию нижнего дублета Крамерса были проведены магнитометрические измерения с использованием ТГц излучения с квантом энергии, резонансным переходу $|\chi_{+3/2}\rangle \leftrightarrow |\chi_{+1/2}\rangle$. Выбор этого перехода обусловлен наглядностью наблюдения положительного резонансного эффекта на фоне уменьшения намагниченности, вызванной температурным эффектом. Результаты измерений для соединения III приведены на рисунке 16. Наблюдается уменьшение степени поляризации нижнего крамерсового дублета с ростом индукции внешнего магнитного поля. Это может быть связано как с увеличением скорости T_1 релаксации, проявляющемся в укорочении переднего фронта кинетической кривой, так и с особенностями в детектирующей схеме. Измеряемый сигнал отражает изменение магнитного потока, проходящего через катушку. Чем больше индукция внешнего магнитного поля B_0 , тем больше величина изменения намагниченности, вызванная одним и тем же импульсным нагревом и, соответственно, больше величина магнитного потока [61]. Следовательно, обусловленные температурным воздействием изменения намагниченности увеличиваются с ростом индукции магнитного поля B_0 (приложение 5). В таком случае, даже

в предположении одинаковой степени эффективности поляризации, проявление резонансного эффекта в форме сигнала будет уменьшаться с ростом B_0 .

Другое объяснение уменьшению поляризации нижнего дублета Крамерса в больших магнитных полях может быть основано на сделанном предположении о селективности переходов, обусловленной приложенным внешним магнитным полем B_0 . Увеличение последнего приводит к большему расщеплению магнито-дипольной линии поглощения, и, как следствие, невыполнению резонансных условий при использовании в эксперименте одной и той же энергии кванта излучения.

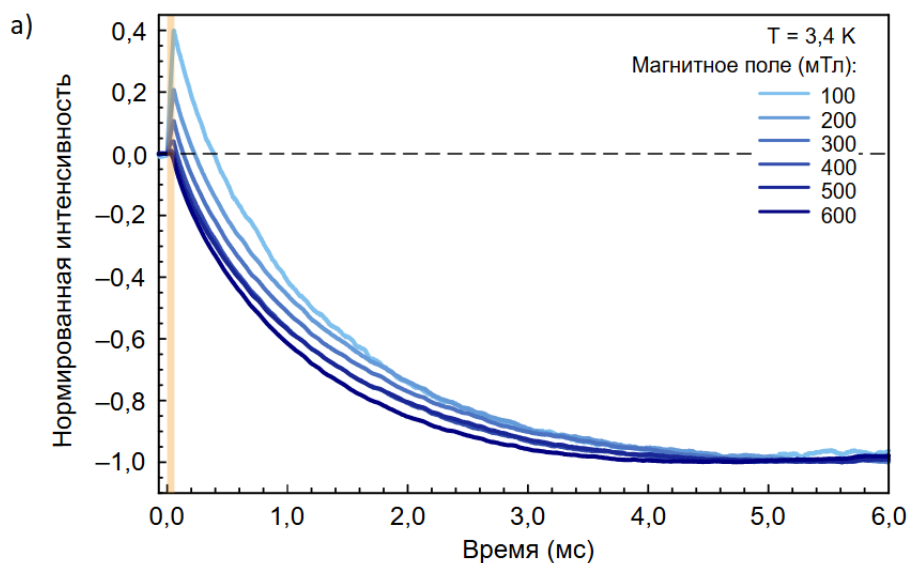


Рисунок 16. Зависимость величины изменения намагниченности соединения **III** от магнитного поля B_0 , измеренная с использованием импульсов ТГц излучения с волновым числом $42,9 \text{ см}^{-1}$, длительностью 50 мкс и частотой повторения 7,4 Гц при температуре криостата 3,4 К. Желтым прямоугольником отмечена область действия ТГц импульса.

Для более глубокого анализа полевой зависимости и проверки выдвинутого предположения были рассчитаны спектры обоих междублетных переходов $|\chi_{+3/2}\rangle \leftrightarrow |\chi_{+1/2}\rangle$ и $|\chi_{-3/2}\rangle \leftrightarrow |\chi_{-1/2}\rangle$, согласно методу, изложенному в разделе 2.3.3. Прежде чем переходить к результатам, необходимо сказать пару слов об оценке ширины линии. Метод моделирования, основанный на диагонализации спин-гамильтониана для каждой ориентации кристаллита, уже учитывает распределение резонансных частот, обусловленное анизотропией спин-гамильтониана. Параметр σ , называемый шириной линии, при свертке описывает уширение для каждой отдельной ориентации и определяется факторами, не связанными с анизотропией: временем спин-спиновой релаксации T_2 , неразрешенной сверхтонкой структурой, диполь-дипольными взаимодействиями между парамагнитными центрами, а также возможным распределением параметров спин-

гамильтониана между отдельными кристаллитами [84]. Поскольку образец представляет собой таблетку, приготовленную из смеси поликристаллического соединения и полиэтилена, диполь-дипольные взаимодействия между ионами Co^{2+} можно предполагать малыми. Опыт исследования данных соединений показывает, что их времена T_2 релаксации составляют единицы микросекунд. Поэтому, исходя из порядков величин, в качестве основной причины уширения следует рассмотреть распределение параметров D и E тензора РНП. Согласно литературным данным, значительные распределения параметров гамильтониана характерны для структурно-неупорядоченных систем (стекла, замороженные растворы), а в случае поликристаллических системы эти распределения обычно уже [85–87]. Их установление для монокристаллов молекулярных магнитов Fe_8 и Mn_{12} было произведено в работе [88]. Авторы показали, что относительная ширина распределения параметра D составляет $\sigma_D/D \approx 0,01\text{--}0,02$ для комплекса Fe_8 и слабо зависит от качества образца, в то время как распределение параметра E мало. На основе этих данных была сделана оценка для распределения соответствующих величин в случае соединения III $\sigma_D \approx 0,2\text{--}0,4 \text{ см}^{-1}$. Вклад в уширение линии в частотной шкале может быть оценен, согласно [85], как $\sigma \approx (\delta\nu/\delta D)\sigma_D \sim 2\sigma_D$, где ν — частота перехода. Таким образом ширину линии можно предположить равной $0,4\text{--}0,8 \text{ см}^{-1}$. При учете возможного вклада неразрешенной структуры и малых остаточных дипольных взаимодействий для расчетов было выбрано большее значение, а именно $0,8 \text{ см}^{-1}$.

Результаты расчета спектров междублетных переходов представлены на рисунке 17. При анализе уделялось внимание степени перекрытия спектров в зависимости от величины внешнего магнитного поля. Из полученных результатов следует, что с увеличением индукции магнитного поля B_0 спектр переходов $|\chi_{-3/2}\rangle \leftrightarrow |\chi_{-1/2}\rangle$, обозначенный 1, перекрывает спектр переходов $|\chi_{+3/2}\rangle \leftrightarrow |\chi_{+1/2}\rangle$, обозначенный 2.

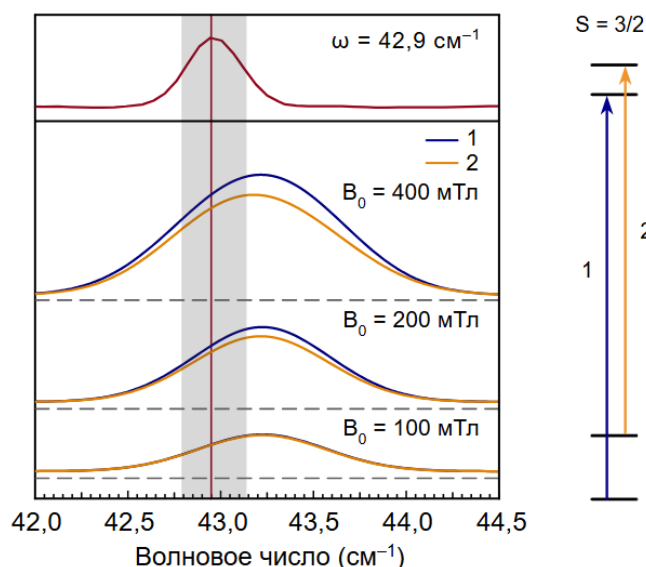


Рисунок 17. Спектры междублетных переходов $|\chi_{-3/2}\rangle \leftrightarrow |\chi_{-1/2}\rangle$ (1) и $|\chi_{+3/2}\rangle \leftrightarrow |\chi_{+1/2}\rangle$ (2), рассчитанные при различных значениях магнитного поля B_0 . Сверху приведен спектр типичного ТГц излучения, генерируемого НЛСЭ. Серым прямоугольником отмечена область, в которой предполагается эффективное возбуждение междублетных переходов. Справа приведена схема уровней, стрелками обозначены переходы, для которых рассчитывались спектры.

Дополнительно на рисунке построен спектр излучения, позволяющий оценить спектральный диапазон, в котором осуществляется возбуждение системы. Предполагается, что излучение эффективно возбуждает только те частоты, которые лежат в пределе полной ширины на полувысоте контура спектра излучения. Как видно из рисунка, излучение возбуждает не весь спектр переходов, а лишь часть.

Согласно форме спектров междублетных переходов, влияние магнитного поля сложно охарактеризовать как строго селективное. Наблюдаемая в эксперименте селективность возбуждения переходов может быть обусловлена различием в скоростях релаксационных процессов. Не исключено также, что использованное при расчете спектров оценочное значение ширины линии σ является завышенным, тогда как действительное уширение меньше, что приводит к меньшей степени перекрытия спектров. Интерпретация наблюдаемой селективности возбуждения требует дополнительного анализа.

3.3 Исследование температурной зависимости

На примере соединения III была исследована зависимость эффективности поляризации нижнего дублета Крамерса от температуры. Для наглядности, как и в предыдущем разделе, изучался случай переходов $|\chi_{+3/2}\rangle \leftrightarrow |\chi_{+1/2}\rangle$. Полученные данные приведены на рисунке 18. Поведение спиновой системы на временах действия импульса

излучения представляется двумя конкурирующими процессами: спиновой динамикой, (1) индуцированной нагревом и приводящей к уменьшению намагниченности и (2) вызванной резонансным возбуждением и, напротив, приводящей к увеличению намагниченности. Относительные скорости этих процессов таковы, что, согласно данным на рисунке 18, при температурах до 6 К наблюдается итоговое увеличение намагниченности во время действия импульса излучения. Наибольшее проявление этого положительного резонансного эффекта и, соответственно, наибольшая поляризация нижнего крамерсова дублета, наблюдается при температуре 3,4 К, когда скорость спин-решеточной релаксации меньше. Увеличение температуры приводит к увеличению последней, что проявляется как укорочение переднего фронта кинетических кривых и, соответственно, уменьшение эффективности поляризации нижнего дублета вплоть до ее отсутствия.

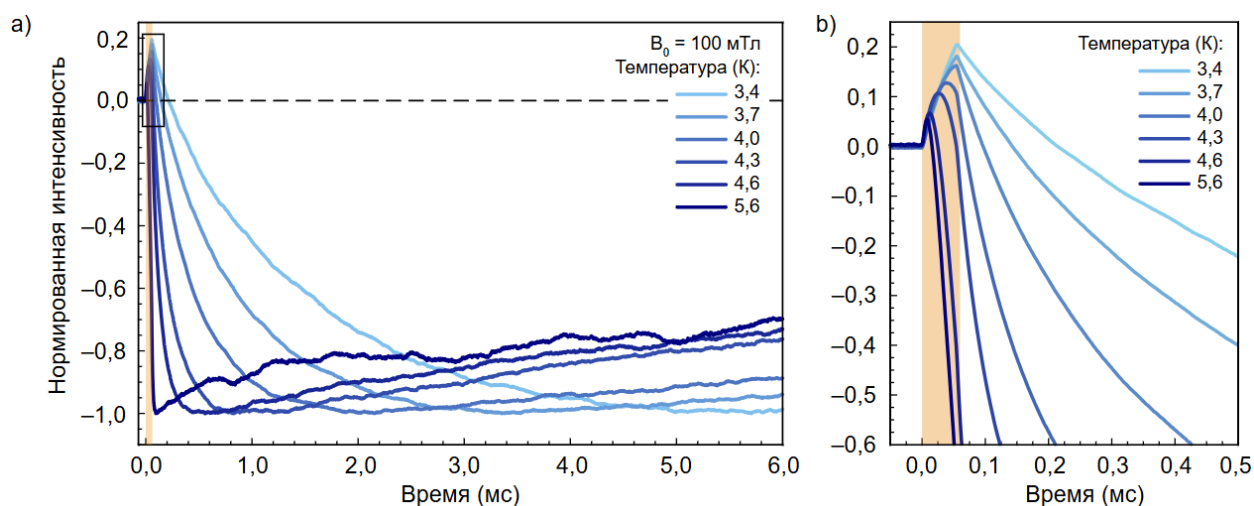


Рисунок 18. (а) Зависимость намагниченности соединения **III** от температуры криостата, измеренная с использованием импульсов ТГц излучения с волновым числом $42,9 \text{ см}^{-1}$, длительностью 50 мкс и частотой повторения 7,4 Гц, при магнитном поле B_0 100 мТл. Желтым прямоугольником отмечена временная область действия ТГц импульса. Черным прямоугольником выделена часть сигнала, представленная на (b). (b) Увеличенный временной участок сигнала намагниченности, соответствующий черному прямоугольнику на (a).

3.4 Обнаружение поляризации нижнего дублета Крамерса методом ВР ЭПР

Обнаруженный эффект создания неравновесной населенности нижнего крамерсова дублета был подтвержден проведенным экспериментом времяразрешенной (ВР) ЭПР спектроскопии в условиях облучения спиновой системы резонансным ТГц излучением. Зарегистрированный в результате ВР ЭПР трехмерный сигнал для соединения **II** приведен на рисунке 19. Цветовое обозначение выбрано таким образом, чтобы сигнал больше (меньше) нуля был красным (синим), в каждом магнитном

сигнал нормирован на минимальное значение. На временах действия импульса ТГц излучения (0–0,05 мс) в магнитных полях 100–900 мТл наблюдается положительный сигнал, свидетельствующий о создании поляризованного состояния в нижнем дублете Крамерса. С ростом магнитного поля наблюдается укорочение переднего фронта кинетической кривой, однако отнести это к эффекту уменьшения времени T_1 релаксации с ростом поля некорректно. Методика проведения эксперимента такова, что измеряемый сигнал всегда соответствует переходу между спиновыми уровнями, равному кванту СВЧ излучения. Для исследуемого соединения это или частично разрешенный вследствие смещения состояний переход между уровнями $|\chi_{-3/2}\rangle$ и $|\chi_{+3/2}\rangle$, или переход между уровнями верхнего дублета $|\chi_{-1/2}\rangle$ и $|\chi_{+1/2}\rangle$, о котором подробнее будет далее. Вследствие того, что образец не является монокристаллом, в разных магнитных полях будет детектироваться сигнал от разных ориентаций, обеспечивающих подходящее расщепление энергетических уровней [76]. Наблюдаемое по темно-синему сигналу, соответствующему моменту наступления равновесия между спиновой системой и решеткой, изменение времени T_1 релаксации предоставляет данные о ее ориентационной зависимости.

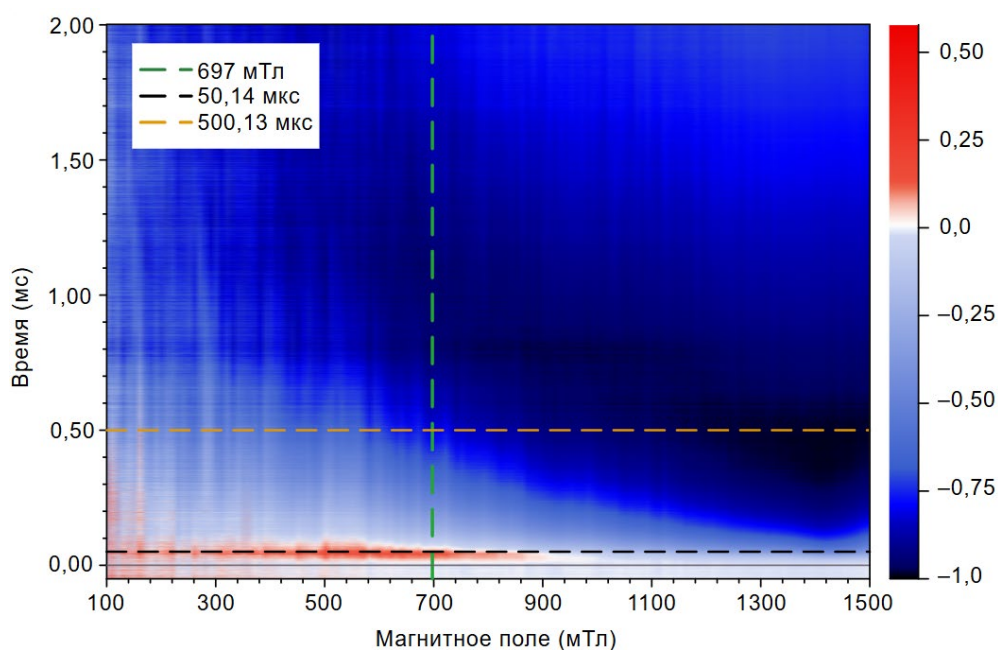


Рисунок 19. Двумерная карта нормированного сигнала ВР ЭПР соединения II. В эксперименте использовалось ТГц излучение с $42,9 \text{ см}^{-1}$, частотой повторения 12 Гц, длительностью импульсов 50 мкс. Температура криостата 3,4 К. Интерпретация цветовой шкалы приведена справа. Горизонтальные пунктирные линии указывают на моменты времени, в которые приведены спектры порошка на рисунке 20, b, вертикальная — магнитные поля, в которых получена кинетика на рисунке 20, a.

Срез полученной трехмерной карты данных, взятый при определенном значении поля, представляет кинетическую кривую (рис. 20, а), а взятый в определенный момент времени — спектр ЭПР (рис. 20, б). Ввиду соответствия кванта СВЧ излучения и расщепления между уровнями верхнего крамерсова дублета $|\chi_{-1/2}\rangle$ и $|\chi_{+1/2}\rangle$, ВР ЭПР предоставляет возможность получения спектра возбужденного состояния, что является преимуществом этого метода. На рисунке 20, б приведены спектры, полученные в разные моменты времени. После действия излучения наблюдается отрицательный сигнал, означающий, что детектируемая намагниченность меньше равновесной. Это согласуется с результатами магнитометрии и объясняется температурным эффектом излучения.

Положительный сигнал и соответствующий неразрешенный спектр в диапазоне магнитных полей 600–900 мТл, зарегистрированные на временах ТГц импульса, обусловлены заселением нижнего уровня в основном крамерсовом дублете в результате действия излучения (рис. 20, б). Наблюдается резонансный эффект, приводящий к большей намагниченности по сравнению с равновесным значением. Данный сигнал не может быть интерпретирован как спектр верхнего дублета Крамерса, поскольку для последнего резонансные поля находятся в области меньших значений. Отсутствие сигнала в этой области может свидетельствовать о быстрой релаксации верхнего дублета и его малой стационарной населенности.

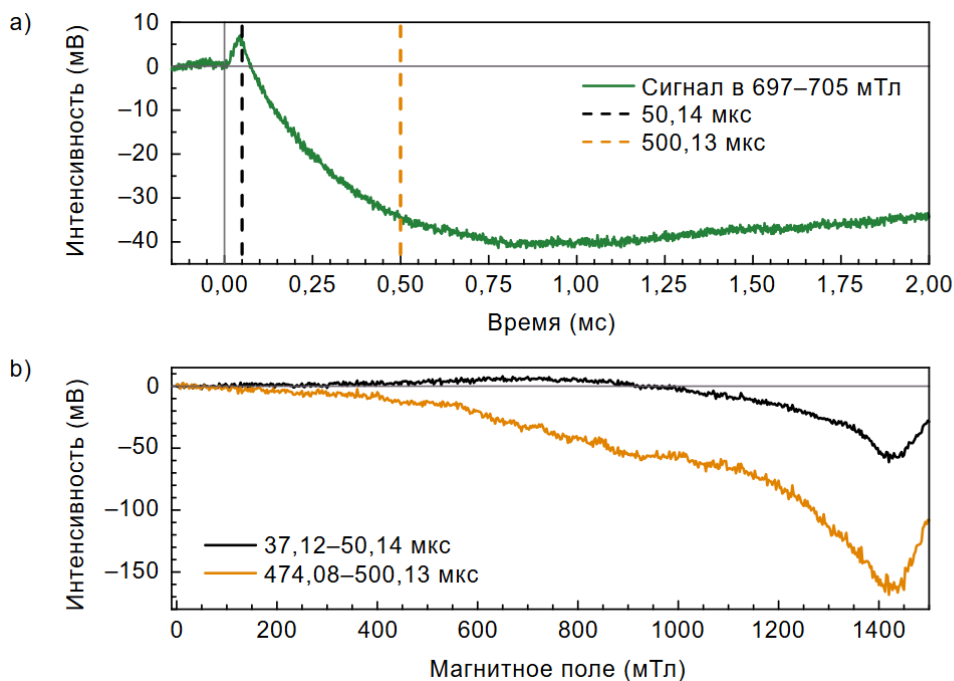


Рисунок 20. (а) Кинетика сигнала ВР ЭПР соединения II, измеренная в диапазоне магнитных полей 697–705 мТл. Вертикальные пунктирные линии показывают моменты времени, в которые показаны спектры порошка на рисунке (б). (б) Спектры ЭПР, построенные в разные указанные в легенде моменты времени.

3.5 Оценка поляризации нижнего дублета Крамерса

Эффективность поляризации нижнего дублета Крамерса зависела от разных технических факторов, включая юстировку ввода излучения в волновод, использование пленок ПЭТ и уровень мощности излучения, вследствие чего она варьировалась от эксперимента к эксперименту. По этой причине производится оценка эффективности поляризации сверху, основанная на данных, полученных в условиях создания максимальной наблюдаемой поляризации (рис. 21).

Опыт проведенных экспериментов по изучению температурного влияния ТГц излучения на спиновую систему показывает, что излучение нагревает образец не более чем на 1 К [61]. В таком случае минимальное положение регистрируемого сигнала, отвечающего моменту достижения равновесия между спиновой системой и решеткой, соответствует температуре спиновой системы также на 1 К больше начального значения T_0 , составляющего 3,4 К. Нормировка на этот уровень сигнала позволяет установить изменение температуры спиновой системы, обусловленное созданием поляризованного состояния. Согласно максимальному проявлению положительного сигнала, на момент окончания ТГц импульса происходит уменьшение температуры (ΔT) спиновой системы на 0,4 К. Охлаждение спиновой системы, вызванное поляризацией нижнего дублета и рассчитываемое как $\frac{\Delta T}{T_0} \cdot 100 \%$, составляет 12%.

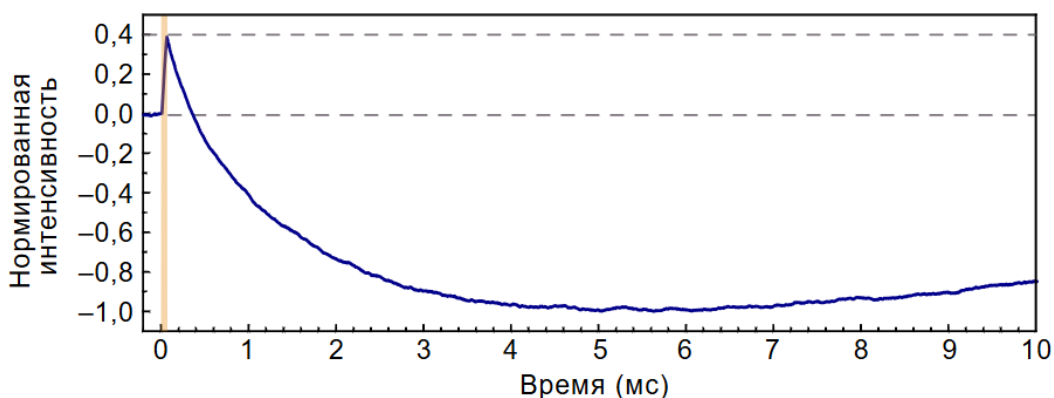


Рисунок 21. Кинетика сигнала соединения **III**, полученная при используемых параметрах ТГц излучения: длительность импульса излучения 60 мкс, волновое число $42,9 \text{ см}^{-1}$, частота повторения 7,4 Гц. Магнитное поле составляло 100 мТл температура — 3,4 К. Желтым прямоугольником отмечена область действия ТГц импульса.

Этот же параметр эффективности можно оценить в терминах населенности уровней спиновой системы. При столь низкой температуре, в условиях которой проводится эксперимент (3,4 К), обоснованно считать населенным только нижний дублет Крамерса. Далее для простоты предположим аксиальную симметрию спинового гамильтониана и

изотропность g -фактора, приняв его значение равным среднему от $g_{\parallel}$ и $2 \cdot g_{\perp}$. Тогда, согласно Больцмановской статистике, соотношение населенностей уровней $|\chi_{-3/2}\rangle$ и $|\chi_{+3/2}\rangle$, обозначаемых далее по индексу, выражается как

$$N_{+3/2}/N_{-3/2} = e^{-3g\beta B/kT} \quad (16)$$

Для соединения **III**, изотропного g -фактора, равного 2,32, магнитного поля B_0 100 мТл и температуры 3,4 К оно составляет 0,8715 и показывает равновесное соотношение населенностей. В случае достигнутой в момент импульсного воздействия ТГц излучения температуры 3,0 К показатель экспоненты увеличивается, и соотношение населенностей становится равным 0,8557. Изменение поляризации, рассчитываемое как

$$p = \frac{N_0 - N}{N_0} \cdot 100\%, \quad (17)$$

где N_0 — отношение населенностей при 3,4 К, а N — при 3 К, составляет 1,8%.

Аналогично оценка поляризации нижнего дублета Крамерса была проведена для соединений **I**, **II** и **VI** на основе результатов магнитометрических экспериментов с использованием ТГц излучения (приложение 6). Полученные данные приведены в таблице ниже.

Таблица 3. Оценка поляризации нижнего крамерсового дублета для соединений **I**, **II** и **IV**. При расчетах использовалось: магнитное поле B_0 100 мТл, температура криостата 3,4 К.

Соединение	I	II	IV
Охлаждение, %	0,5	3,3	4,3
Изотропный g -фактор	2,29	2,32	2,27
Изменение поляризации (p), %	0,1	0,5	0,6

Стоит отметить, что для соединения **III** было выполнено наибольшее число измерений, и проведенная оценка эффективности поляризации p наиболее близка к максимальной. Для остальных соединений количество экспериментов было меньше, поэтому приведенные значения p следует рассматривать как оценку снизу или как значения, которые могут быть повышены при дополнительной оптимизации экспериментальных условий.

Результаты и выводы

1. Синтезированы высокоспиновые комплексы кобальта(II) с феноксиминиевыми лигандами, строение соединений подтверждено методом рентгеноструктурного анализа.
2. В полученных комплексах кобальта(II) исследована спиновая динамика, индуцированная ТГц импульсным излучением. Вне зависимости от волнового числа излучения наблюдалась динамика намагниченности, обусловленная нагревом кристаллической решетки. Воздействие резонансного спиновой системе излучения приводило к возбуждению междублетных переходов, а последующая релаксация спиновой системы — к неравновесной населенности основного состояния. Создание поляризации нижнего дублета Крамерса наблюдалось для всех используемых соединений I–IV при воздействии резонансным излучением во внешнем магнитном поле 100 мТл и температуре 3,4 К. В работе впервые продемонстрировано селективное возбуждение магнито-дипольного перехода в системе $S = 3/2$ с помощью ТГц излучения — важный шаг в развитии метода управления спиновым состоянием электромагнитным излучением на терагерцовых частотах.
3. Был предложен механизм релаксации, объясняющий создание поляризованного состояния нижнего дублета Крамерса. Предполагается участие уровней верхнего дублета и фононов решетки.
4. На примере соединения III показано, что увеличение индукции внешнего магнитного поля приводит к уменьшению эффективности поляризации нижнего крамерсового дублета, что позволяет установить границы применимости метода поляризации спиновых систем.
5. Создание неравновесной населенности нижнего дублета Крамерса для соединения III при воздействии резонансного излучения ($\omega = 42,9 \text{ см}^{-1}$) наблюдалось в магнитном поле 100 мТл в диапазоне температур от 3,4 до 6 К. Наибольшая эффективность поляризации достигается при температуре 3,4 К, повышение температуры приводит к укорочению времени T_1 и снижению эффективности поляризации вплоть до ее полного исчезновения при температурах выше 6 К. Это определяет температурный диапазон для проведения подобных экспериментов исследования спиновой динамики.
6. Результаты измерений методом времяразрешенной ЭПР спектроскопии, проведенных для соединения II, подтвердили создание поляризованного состояния нижнего дублета Крамерса в результате действия резонансного спиновой системе ТГц излучения ($\omega = 42,9 \text{ см}^{-1}$) во внешнем магнитном поле 100 мТл и температуре 3,4 К. Однако зарегистрировать спектр возбужденного состояния не удалось, что указывает на его

малую заселенность и требует дальнейшего изучения способов увеличения эффективности накачки спиновой системы.

7. Произведенная оценка изменения температуры спиновой системы соединения **III** в результате воздействия ТГц импульса излучением показывает ее уменьшение на 12% вследствие поляризации нижнего крамерсового дублета. Это соответствует изменению соотношения населенностей уровней на 1,8% по сравнению с равновесным состоянием. Для остальных соединений изменение соотношения населенностей находится в диапазоне 0,1–0,6%. Ввиду меньшего количества измерений эти значения могут рассматриваться как нижние границы эффективности, открывающие перспективы для их дальнейшего повышения.

Список литературы

1. Sessoli R. и др. Magnetic bistability in a metal-ion cluster // *Nature*. 1993. Т. 365, № 6442. С. 141–143.
2. Gatteschi D., Sessoli R., Villain J. *Molecular nanomagnets*. Oxford ; New York: Oxford University Press, 2006. 395 с.
3. Mironov V. S. Strong exchange anisotropy in orbitally degenerate complexes. A new possibility for designing single-molecule magnets with high blocking temperatures // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2004. Т. 272–276. С. E731–E733.
4. Christou G. и др. Single-Molecule Magnets // *MRS Bull*. 2000. Т. 25, № 11. С. 66–71.
5. Ako A. M. и др. A Ferromagnetically Coupled Mn_{19} Aggregate with a Record $S=83/2$ Ground Spin State // *Angew Chem Int Ed*. 2006. Т. 45, № 30. С. 4926–4929.
6. Stamatatos T. C. и др. “Spin Tweaking” of a High-Spin Molecule: An Mn_{25} Single-Molecule Magnet with an $S=61/2$ Ground State // *Angew Chem Int Ed*. 2007. Т. 46, № 6. С. 884–888.
7. Soler M. и др. Single-Molecule Magnets: A Large Mn_{30} Molecular Nanomagnet Exhibiting Quantum Tunneling of Magnetization // *J. Am. Chem. Soc*. 2004. Т. 126, № 7. С. 2156–2165.
8. Meng Y.-S. и др. Understanding the Magnetic Anisotropy toward Single-Ion Magnets // *Acc. Chem. Res*. 2016. Т. 49, № 11. С. 2381–2389.
9. Larionova J. и др. High-Spin Molecules: A Novel Cyano-Bridged $MnMo$ Molecular Cluster with a $S=51/2$ Ground State and Ferromagnetic Intercluster Ordering at Low Temperatures // *Angew Chem Int Ed Engl. International ed. in English*, 2000. Т. 39, № 9. С. 1605–1609.
10. Ishikawa N. и др. Lanthanide Double-Decker Complexes Functioning as Magnets at the Single-Molecular Level // *J. Am. Chem. Soc*. 2003. Т. 125, № 29. С. 8694–8695.
11. Zabala-Lekuona A., Seco J. M., Colacio E. Single-Molecule Magnets: From Mn_{12} -ac to dysprosium metallocenes, a travel in time // *Coordination Chemistry Reviews*. 2021. Т. 441. С. 213984.
12. Rosado Piquer L., Sañudo E. C. Heterometallic 3d–4f single-molecule magnets // *Dalton Trans*. 2015. Т. 44, № 19. С. 8771–8780.
13. Guo F.-S. и др. Magnetic hysteresis up to 80 kelvin in a dysprosium metallocene single-molecule magnet // *Science*. 2018. Т. 362, № 6421. С. 1400–1403.
14. Randall McClain K. и др. High-temperature magnetic blocking and magneto-structural correlations in a series of dysprosium(III) metallocenium single-molecule magnets // *Chem. Sci*. 2018. Т. 9, № 45. С. 8492–8503.
15. Yao X.-N. и др. Two-Coordinate $Co(II)$ Imido Complexes as Outstanding Single-Molecule Magnets // *J. Am. Chem. Soc*. 2017. Т. 139, № 1. С. 373–380.

16. Rechkemmer Y. и др. A four-coordinate cobalt(II) single-ion magnet with coercivity and a very high energy barrier // *Nat Commun.* 2016. Т. 7, № 1. С. 10467.
17. Bunting P. C. и др. A linear cobalt(II) complex with maximal orbital angular momentum from a non-Aufbau ground state // *Science.* 2018. Т. 362, № 6421. С. eaat7319.
18. Kumar Sahu P. и др. Understanding the unceasing evolution of Co(II) based single-ion magnets // *Coordination Chemistry Reviews.* 2023. Т. 475. С. 214871.
19. Novikov V. V. и др. A Trigonal Prismatic Mononuclear Cobalt(II) Complex Showing Single-Molecule Magnet Behavior // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. Т. 137, № 31. С. 9792–9795.
20. Zener C. Non-adiabatic crossing of energy levels // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character.* 1932. Т. 137, № 833. С. 696–702.
21. Gatteschi D., Sessoli R. Quantum Tunneling of Magnetization and Related Phenomena in Molecular Materials // *Angew Chem Int Ed.* 2003. Т. 42, № 3. С. 268–297.
22. Loss D., DiVincenzo D. P., Grinstein G. Suppression of tunneling by interference in half-integer-spin particles // *Phys. Rev. Lett.* 1992. Т. 69, № 22. С. 3232–3235.
23. Ishikawa N., Sugita M., Wernsdorfer W. Nuclear Spin Driven Quantum Tunneling of Magnetization in a New Lanthanide Single-Molecule Magnet: Bis(Phthalocyaninato)holmium Anion // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. Т. 127, № 11. С. 3650–3651.
24. Chen Y. и др. Hyperfine-Interaction-Driven Suppression of Quantum Tunneling at Zero Field in a Holmium(III) Single-Ion Magnet // *Angew Chem Int Ed.* 2017. Т. 56, № 18. С. 4996–5000.
25. Wernsdorfer W. и др. Landau-Zener tunneling in the presence of weak intermolecular interactions in a crystal of Mn⁴ single-molecule magnets // *Phys. Rev. B.* 2005. Т. 72, № 21. С. 214429.
26. Wernsdorfer W., Sessoli R. Quantum Phase Interference and Parity Effects in Magnetic Molecular Clusters // *Science.* 1999. Т. 284, № 5411. С. 133–135.
27. Palić A. и др. Manipulation of the spin in single molecule magnets via Landau-Zener transitions // *Phys. Rev. B.* 2011. Т. 84, № 18. С. 184426.
28. Forrester P. R. и др. Quantum state manipulation of single atom magnets using the hyperfine interaction // *Phys. Rev. B.* 2019. Т. 100, № 18. С. 180405.
29. Bogani L., Wernsdorfer W. Molecular spintronics using single-molecule magnets // *Nature Mater.* 2008. Т. 7, № 3. С. 179–186.
30. Mannini M. и др. XAS and XMCD Investigation of Mn₁₂ Monolayers on Gold // *Chemistry A European J.* 2008. Т. 14, № 25. С. 7530–7535.
31. Jo M.-H. и др. Signatures of Molecular Magnetism in Single-Molecule Transport Spectroscopy // *Nano Lett.* 2006. Т. 6, № 9. С. 2014–2020.

32. Mannini M. и др. Magnetic memory of a single-molecule quantum magnet wired to a gold surface // *Nature Mater.* 2009. Т. 8, № 3. С. 194–197.
33. Scott G. D., Natelson D. Kondo Resonances in Molecular Devices // *ACS Nano.* 2010. Т. 4, № 7. С. 3560–3579.
34. Komeda T. и др. Observation and electric current control of a local spin in a single-molecule magnet // *Nat Commun.* 2011. Т. 2, № 1. С. 217.
35. Liao X. и др. Spatially dependent f- π exchange interaction within a single-molecule magnet TbPc₂ // *Nat Commun.* 2025. Т. 16, № 1. С. 6263.
36. Müllegger S. и др. Radio Frequency Scanning Tunneling Spectroscopy for Single-Molecule Spin Resonance // *Phys. Rev. Lett.* 2014. Т. 113, № 13. С. 133001.
37. Heersche H. B. и др. Electron Transport through Single Mn₁₂ Molecular Magnets // *Phys. Rev. Lett.* 2006. Т. 96, № 20. С. 206801.
38. Timm C., Elste F. Spin amplification, reading, and writing in transport through anisotropic magnetic molecules // *Phys. Rev. B.* 2006. Т. 73, № 23. С. 235304.
39. Misiorny M., Barnaś J. Magnetic switching of a single molecular magnet due to spin-polarized current // *Phys. Rev. B.* 2007. Т. 75, № 13. С. 134425.
40. Misiorny M., Barnaś J. Switching of molecular magnets // *Physica Status Solidi (b).* 2009. Т. 246, № 4. С. 695–715.
41. Xue H.-B., Liang J.-Q., Liu W.-M. Manipulation and readout of spin states of a single-molecule magnet by a spin-polarized current // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures.* 2022. Т. 138. С. 115086.
42. Huang и др. Measurement of Current-Induced Local Heating in a Single Molecule Junction // *Nano Lett.* 2006. Т. 6, № 6. С. 1240–1244.
43. Zyazin A. S. и др. Electric Field Controlled Magnetic Anisotropy in a Single Molecule // *Nano Lett.* 2010. Т. 10, № 9. С. 3307–3311.
44. Trif M. и др. Spin-Electric Coupling in Molecular Magnets // *Phys. Rev. Lett.* 2008. Т. 101, № 21. С. 217201.
45. Trif M. и др. Spin electric effects in molecular antiferromagnets // *Phys. Rev. B.* 2010. Т. 82, № 4. С. 045429.
46. Boudalis A. K., Robert J., Turek P. First Demonstration of Magnetoelectric Coupling in a Polynuclear Molecular Nanomagnet: Single-Crystal EPR Studies of [Fe₃O(O₂CPh)₆(py)₃]ClO₄·py under Static Electric Fields // *Chemistry A European J.* 2018. Т. 24, № 56. С. 14896–14900.
47. Lewkowicz M. и др. Direct observation of electric field-induced magnetism in a molecular magnet // *Sci Rep.* 2023. Т. 13, № 1. С. 2769.

48. Liu J. и др. Electric Field Control of Spins in Molecular Magnets // *Phys. Rev. Lett.* 2019. Т. 122, № 3. С. 037202.
49. Vaganov M. V. и др. Chemical tuning of quantum spin–electric coupling in molecular magnets // *Nat. Chem.* 2025. Т. 17, № 12. С. 1903–1909.
50. Choi K.-Y. и др. Observation of a Half Step Magnetization in the {Cu₃}-type Triangular Spin Ring // *Phys. Rev. Lett.* 2006. Т. 96, № 10. С. 107202.
51. Wang Y.-X. и др. Electrical detection and modulation of magnetism in a Dy-based ferroelectric single-molecule magnet // *Nat Commun.* 2023. Т. 14, № 1. С. 7901.
52. Liu Z. и др. Electric field manipulation enhanced by strong spin-orbit coupling: promoting rare-earth ions as qubits // *National Science Review.* 2020. Т. 7, № 10. С. 1557–1563.
53. Vincent R. и др. Electronic read-out of a single nuclear spin using a molecular spin transistor // *Nature.* 2012. Т. 488, № 7411. С. 357–360.
54. Thiele S. и др. Electrically driven nuclear spin resonance in single-molecule magnets // *Science.* 2014. Т. 344, № 6188. С. 1135–1138.
55. Troiani F. и др. Landau-Zener Transition in a Continuously Measured Single-Molecule Spin Transistor // *Phys. Rev. Lett.* 2017. Т. 118, № 25. С. 257701.
56. Godfrin C. и др. Operating Quantum States in Single Magnetic Molecules: Implementation of Grover’s Quantum Algorithm // *Phys. Rev. Lett.* 2017. Т. 119, № 18. С. 187702.
57. Grover L. K. Quantum Mechanics Helps in Searching for a Needle in a Haystack // *Phys. Rev. Lett.* 1997. Т. 79, № 2. С. 325–328.
58. Hymas K., Soncini A. Molecular spintronics using single-molecule magnets under irradiation // *Phys. Rev. B.* 2019. Т. 99, № 24. С. 245404.
59. Jansen R. The spin-valve transistor: a review and outlook // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2003. Т. 36, № 19. С. R289–R308.
60. Alqahtani A. и др. Electrical detection of magnetization switching in single-molecule magnets // *Carbon.* 2026. Т. 248. С. 121093.
61. Melnikov A. R. и др. Inductive detection of temperature-induced magnetization dynamics of molecular spin systems // *The Journal of Chemical Physics.* 2024. Т. 160, № 22. С. 224201.
62. Bahr S. и др. Pump-Probe Experiments on the Single-Molecule Magnet Fe₈: Measurement of Excited Level Lifetimes // *Phys. Rev. Lett.* 2007. Т. 99, № 14. С. 147205.
63. Rivière E. и др. Magneto-optical control of a Mn₁₂ nano-magnet // *J. Mater. Chem.* 2010. Т. 20, № 34. С. 7165.
64. Sorace L. и др. Photon-assisted tunneling in a Fe₈ single-molecule magnet // *Phys. Rev. B.* 2003. Т. 68, № 22. С. 220407.

65. Petukhov K. и др. Resonant photon absorption in Fe₈ single-molecule magnets detected via magnetization measurements // *Phys. Rev. B*. 2005. Т. 72, № 5. С. 052401.
66. Petukhov K. и др. Magnetization dynamics in the single-molecule magnet Fe₈ under pulsed microwave irradiation // *Phys. Rev. B*. 2007. Т. 75, № 6. С. 064408.
67. Bahr S. и др. Energy level lifetimes in the single-molecule magnet Fe₈: Experiments and simulations // *Phys. Rev. B*. 2008. Т. 77, № 6. С. 064404.
68. Bal M. и др. Non-equilibrium magnetization dynamics in the Fe₈ single-molecule magnet induced by high-intensity microwave radiation // *Europhys. Lett.* 2005. Т. 71, № 1. С. 110–116.
69. Bal M. и др. Photon-induced magnetization changes in single-molecule magnets // *Journal of Applied Physics*. 2006. Т. 99, № 8. С. 08D103.
70. Bal M. и др. Radiation- and phonon-bottleneck-induced tunneling in the Fe₈ single-molecule magnet // *Europhys. Lett.* 2008. Т. 82, № 1. С. 17005.
71. Minakova O. V. и др. Intermolecular exchange interaction in bis-(phenoxy Schiff base) Co(II) complexes: an in-depth insight into the magneto-structural nature of single-molecule magnets // *Inorg. Chem. Front.* 2025. Т. 12, № 23. С. 7656–7674.
72. Shevchenko O. A. и др. Novosibirsk Free Electron Laser: Recent Achievements and Future Prospects // *Radiophys Quantum El.* 2017. Т. 59, № 8–9. С. 605–612.
73. Shevchenko O. A. и др. Electronic Modulation of THz Radiation at NovoFEL: Technical Aspects and Possible Applications // *Materials*. 2019. Т. 12, № 19. С. 3063.
74. Melnikov A. R. и др. Broadband multimodal THz waveguides for efficient transfer of high-power radiation in space-confined conditions // *Optics & Laser Technology*. 2021. Т. 143. С. 107375.
75. Forbes M. D. E. и др. Time-Resolved Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy // *Advances in Physical Organic Chemistry*. Elsevier, 2013. Т. 47. С. 1–83.
76. Melnikov A. R. и др. Application of pulsed heating in time-resolved EPR spectroscopy for longitudinal relaxation measurements // *The Journal of Chemical Physics*. 2025. Т. 163, № 16. С. 164201.
77. Bezanson J. и др. Julia: A Fresh Approach to Numerical Computing // *SIAM Rev.* 2017. Т. 59, № 1. С. 65–98.
78. Mueller L. J. Tensors and rotations in NMR // *Concepts Magnetic Resonance*. 2011. Т. 38A, № 5. С. 221–235.
79. Möller T., Hughes J. F. Efficiently Building a Matrix to Rotate One Vector to Another // *Journal of Graphics Tools*. 1999. Т. 4, № 4. С. 1–4.
80. Yamane T. и др. Analyses of sizable ZFS and magnetic tensors of high spin metallocomplexes // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. Т. 19, № 36. С. 24769–24791.

81. Клява Я. Г. ЭПР-спектроскопия неупорядоченных твердых тел. Рига: Зинатне, 1988. 320 с.
82. Slichter C. P. Principles of Magnetic Resonance. 2nd ed. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin / Heidelberg, 1980. 437 с.
83. Докторов А. Б., Иванов К. Л. Основы теории элементарных реакций. Новосибирск: Новосиб. гос. ун-т, 2017. 212 с.
84. Abragam A., Bleaney B. Electron paramagnetic resonance of transition ions. Oxford: Oxford University Press, 2012. 911 с.
85. Pilbrow J. R. New Insights and Trends in Transition Metal Ion Electron Paramagnetic Resonance // Bull. Magn. Reson. 1988. Т. 10, № 1. С. 32–64.
86. Misra S. K. Simulation of EPR Spectra // Multifrequency Electron Paramagnetic Resonance. 1-е изд. / под ред. Misra S. K. Wiley, 2011. С. 417–454.
87. Kliava J., Purans J. Simulation of EPR spectra of Mn^{2+} in glasses // Journal of Magnetic Resonance (1969). 1980. Т. 40, № 1. С. 33–45.
88. Park K. и др. Effects of D-strain, g-strain, and dipolar interactions on EPR linewidths of the molecular magnets Fe_8 and Mn_{12} // Phys. Rev. B. 2001. Т. 65, № 1. С. 014426.

Приложение 1. Спектр ЯМР 1-[(циклогексylimино)метил]нафталин-2-ола

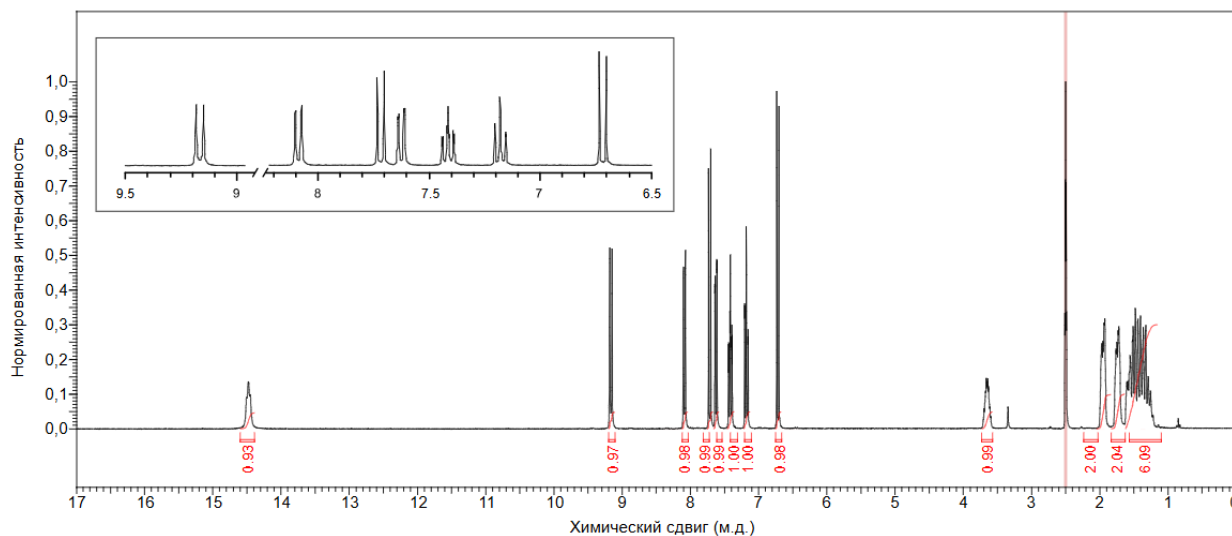


Рисунок 1. Спектр ЯМР 1-[(циклогексylimино)метил]нафталин-2-ола, полученного в ходе синтеза соединения **IV**. Сигнал растворителя (ДМСО-d₆) выделен красным прямоугольником.

¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-d₆) δ (м.д.): 1,32–1,57 (m, 6 H), 1,65–1,81 (m, 2 H), 1,85–2,01 (m, 2 H), 3,56–3,73 (m, 1 H), 6,72 (d, $J = 9,35$ Гц, 1 H), 7,11–7,22 (dd, $J = 7,81, 6,91$ Гц, 1 H), 7,41 (ddd, $J = 8,45, 6,97, 1,48$ Гц, 1 H), 7,56–7,67 (dd, $J = 1,19, 7,85$ Гц, 1 H), 7,72 (d, $J = 9,39$ Гц, 1 H), 8,02–8,09 (d, $J = 8,35$ Гц, 1 H), 9,15–9,18 (d, $J = 10,23$ Гц, 1 H), 14,39–14,56 (m, 1 H).

Приложение 2. Данные рентгеноструктурного анализа

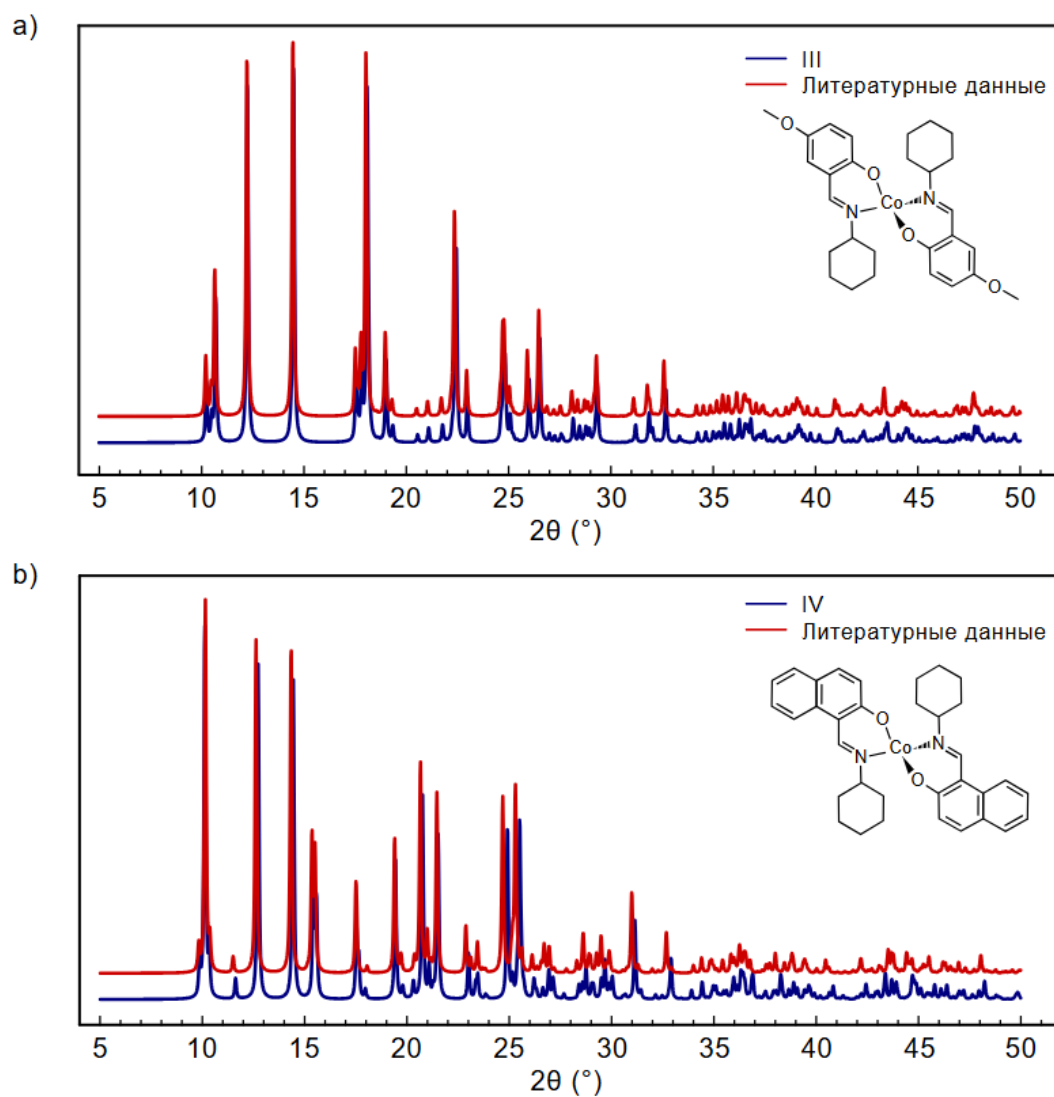


Рисунок 2. Результаты рентгеноструктурного анализа для соединений **III** (a), **IV** (b). Приведенные в литературе дебаеграммы [71]. На вставках приведены структурные формулы соединений.

Приложение 3. Параметры гамильтониана для соединений I–IV

Таблица 1. Параметры гамильтониана для исследуемых соединений I–IV. Взято из [71].

Параметр	I	II	III	IV	
$g_{\parallel}$	2,10	2,13	2,10	2,10	
$g_{\perp}$	2,39	2,41	2,43	2,35	
$\Delta, \text{см}^{-1}$	$41,3 \pm 0,1$	$43,7 \pm 0,1$	$43,2 \pm 0,1$	$39,7 \pm 0,1$	$41,0 \pm 0,1$
$D/hc, \text{см}^{-1}$	–20,5	–21,7	–21,5	–19,3	–20,1
$ E /hc, \text{см}^{-1}$	1,42	1,57	1,27	2,6	

Приложение 4. Результаты магнитометрических исследований соединений I, II, IV

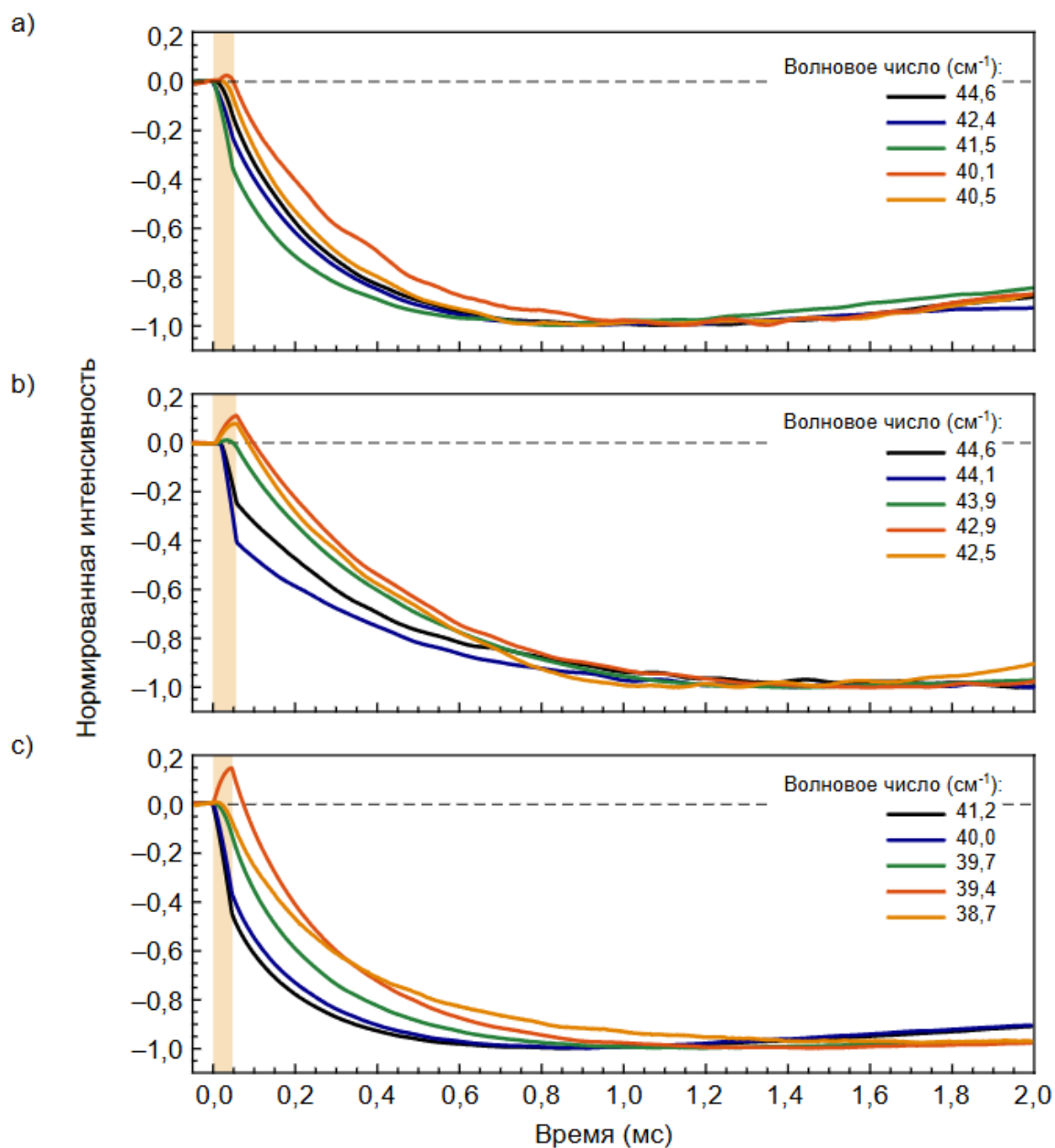


Рисунок 3. Динамика намагниченности соединений I (a), II (b) и IV (c), индуцированная ТГц-импульсами. Длительность импульса: 50 мкс (a, c) и 60 мкс (b); частота повторения: 8,0 Гц (a, b) и 7,7 Гц (c). Температура 3,4 К, внешнее магнитное поле 100 мТл. Желтым прямоугольником отмечена длительность ТГц-импульса. Для соединения IV использованы две пленки ПЭТ.

Приложение 5. Зависимость величины изменения намагниченности соединения **III от индукции внешнего магнитного поля**

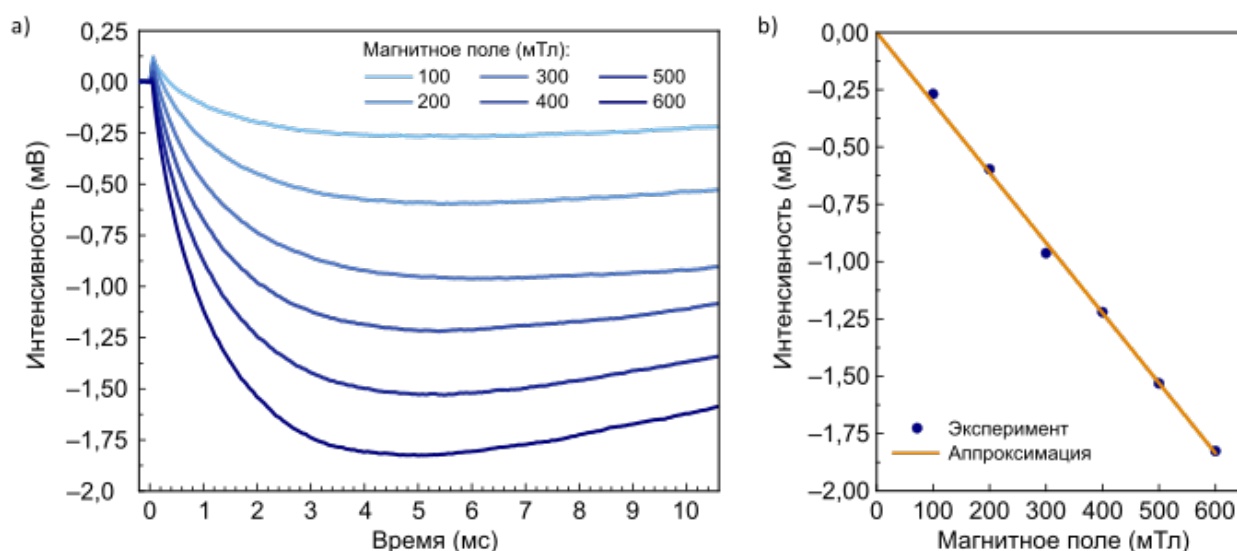


Рисунок 4. (а) Зависимость величины изменения намагниченности соединения **III** от индукции магнитного поля B_0 , измеренная с использованием импульсов ТГц излучения с волновым числом $42,9 \text{ см}^{-1}$, длительностью 50 мкс и частотой повторения 7,4 Гц при температуре криостата 3,4 К. В отличие от рисунка 16, а, приведен ненормированный вид сигнала. (б) Минимальное значение изменения намагниченности соединения **III**, полученное из данных (а), как функция индукции внешнего магнитного поля. Аппроксимация проведена функцией $y = kx$, значение параметра k составило $-0,0031$.

Приложение 6. Наблюдение поляризации основного дублета Крамерса в соединениях I, II, IV

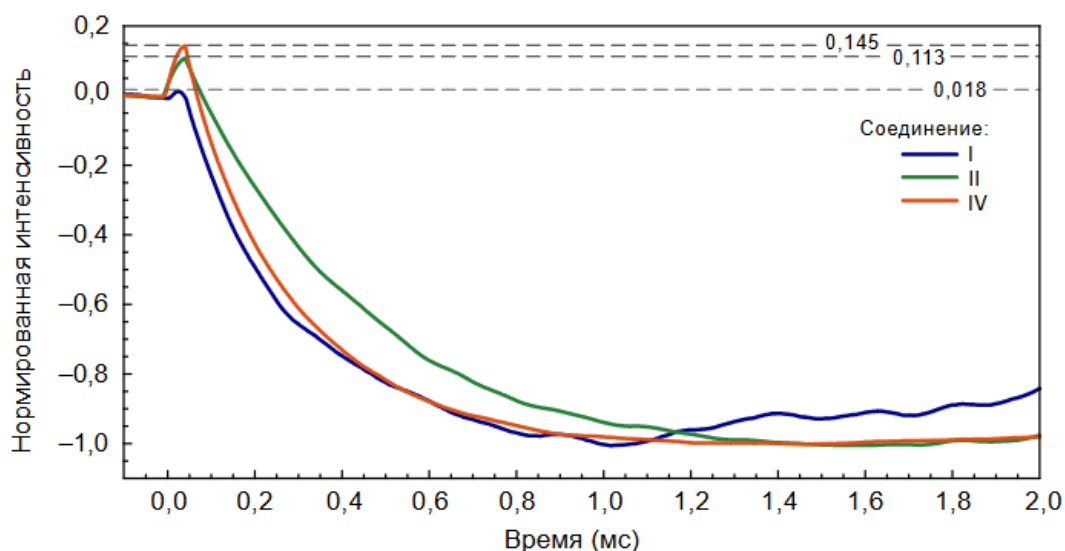


Рисунок 5. Изменение намагниченности соединений I, II и IV, наблюдаемое при резонансном воздействии импульсным ТГц излучением. Для всех экспериментов магнитное поле было 100 мТл, температура 3,4 К. Параметры используемого ТГц излучения: длительность импульса 50 мкс (I, IV) и 60 мкс (II); частота повторения: 8,0 Гц (I, II) и 7,7 Гц (IV), волновое число 40,1 (I), 42,9 (II) и 39,4 (IV) см^{-1} . Для соединения IV использованы две пленки ПЭТ.