

## Экспериментальное и теоретическое исследование магнитных свойств высокоспиновых нитренов с определяющим вкладом спин-орбитального взаимодействия

**Александр Владимирович Акимов, Д. В. Корчагин, А. А. Мазитов, И. К. Якущенко, С. В. Чапышев, Е. Я. Мисочко**

Установление механизмов внутренних взаимодействий, формирующих барьер магнитной релаксации в молекулярных магнитах (высокоспиновых молекулах и комплексах) является фундаментальной проблемой.

Исследования, нацеленные на установление факторов, определяющих формирование барьера магнитной релаксации (магнитной анизотропии) в высокоспиновых молекулах (молекулярных магнитах), развиваются в нескольких направлениях, определяемых молекулярным и электронным строением изучаемых систем. В высокоспиновых органических молекулах (полирадикалы, полинитрены и поликарбены) с ферромагнитным обменным взаимодействием между неспаренными электронами основную роль в магнитной анизотропии играют магнитные диполь-дипольные взаимодействия между элементарными спинами (спин-спиновые взаимодействия,  $SS$ ), а относительный вклад компоненты спин-орбитальных взаимодействий ( $SO$ ) не превышает 10%. Первоначально усилия экспериментаторов были направлены на увеличение полного спина системы, поскольку барьер магнитной релаксации  $U_{\text{эф}} = |D| * S^2$  зависит от параметра магнитной анизотропии  $D$  и полного спина  $S$ . В последние годы такой путь не считается оптимальным, так как рост количества спинов в системе неизбежно сопровождается уменьшением параметра  $D$ . В связи с этим, недавние теоретические работы нацеливают экспериментаторов на создание молекулярных структур, в которых можно достичь значительного возрастания спин-орбитальной компоненты. Наши работы последних 3 лет нацелены на решение этой задачи.

Магнитные свойства высокоспиновых нитренов изучаются с конца 60-х годов прошлого века. На основе полученных магнито-структурных данных были сформулированы основные принципы формирования внутреннего барьера магнитной релаксации в условиях доминирующих анизотропных спин-спиновых взаимодействий. Идея нашего исследования заключалась в том, чтобы введением тяжелых атомов (брома) в молекулярную структуру стимулировать спин-орбитальную компоненту магнитной анизотропии. Ранее (2012-2013 гг) мы сообщали о первой молекуле такого типа – септетном ди-бромном тринитрене.

В данной работе мы расширили круг объектов такого типа, синтезировав ряд новых молекул триазидов (являющихся фотолитическими прекурсорами нитренов), содержащих три и один атом брома, присоединенных к ароматическому циклу. Целью работы было: установить характер изменений спин-орбитальной компоненты в молекулах полинитренов с различным количеством атомов брома.

Параметры тензора тонкой структуры  $D$  и  $E$  были получены из анализа спектров ЭПР матрично-изолированных при криогенных температурах нитренов. В работе использовали спектроскопию ЭПР X- и W-диапазонов. Измерения на высокочастотном ЭПР были выполнены нами в Германии (Макс-Планк Институт). Измерения в W-диапазоне высокоспиновых нитренов выполнены впервые, и позволили определить знак параметра  $D$ .

Экспериментальные магнитные параметры изученных нитренов показали хорошее согласие с результатами высокоуровневых квантово-химических расчетов (UDFT и CASCI). Эти расчеты позволили установить направление “легкой оси” магнитной анизотропии в изученных нитренах, определить вклады спин-орбитального и спин-спинового взаимодействия, определить особенности электронного строения таких систем.

В работе установлено, что присоединения тяжелых атомов стимулирует сильную спин-орбитальную компоненту в магнитной анизотропии высокоспиновых нитренов. Это приводит к кардинальным изменениям магнитных параметров, в сравнении с типичными значениями ранее изученных нитренов содержащих только легкие атомы H, F, C, N, O.

Так в трехбромном мононитрене ( $S=1$ ) SO-компонента возрастает в  $\sim 40$  раз. В результате суммарный параметр  $D$  увеличивается на 40% ( $D=1.37 \text{ см}^{-1}$ ), что является максимальным значением для известных органических моно-нитренов.

В динитренах ( $S=2$ ) с легкими атомами параметр  $D$  всегда положителен за счет SS взаимодействий. В трехбромном динитрене SO-компонента увеличивается в  $\sim 20$  раз и имеет другое направление легкой магнитной оси. В результате, суммарный параметр  $D$  становится отрицательным и в  $\sim 1.5$  раза превышает по модулю типичные значения. Это первая молекула динитрена с отрицательным параметром  $D$ .

В высокосимметричном трех-бромном тринитрене ( $S=3$ ) параметр  $D$  возрастает в 2 раза за счет компоненты SO. В низкосимметричном моно-бромном тринитрене SO-компонента измеряет направление легкой оси. В результате, параметр  $D$  изменяет знак – становится положительным. Этот тринитрен обладает необычно высоким параметром  $E/D= 0.26$  (высокая асимметрия внутреннего магнитного поля), близким к предельному  $E/D= 1/3$ . Журнал Японского химического общества (*The Chemical Record*) отметил этот результат, как рекордное значение для септетных органических молекул.

Изученные полинитрены являются *первыми высокоспиновыми органическими молекулами*, в которых вклад спин-орбитального взаимодействия в магнитные параметры доминирует над спин-спиновой компонентой. Спин-орбитальное взаимодействие определяет:

- величину параметра  $D$ ,
- знак параметра  $D$ ,
- отношение  $E/D$  и
- направление ”легкой” магнитной оси.

Это новый тип органических высокоспиновых молекул, в которых магнитная анизотропия формируется под воздействием спин-орбитальных взаимодействий.

### Публикации:

1. Мисочко Е.Я., Акимов А.В., Мазитов А.А., Корчагин Д.В., Якущенко И.К., Чапышев С.В., Параметры магнитной анизотропии матрично-изолированного септетного 1,3,5-тринитрено-2,4,6-трибромбензола, *Известия АН, серия химическая*, **2015**, №1, 97-91.
2. Misochko E.Ya., Masitov A.A., Akimov A.V., Korchagin D.V., Chapyshev S.V., Heavy atom effect on magnetic anisotropy of matrix-isolated monobromine substituted septet trinitrene, *Journal of Physical Chemistry A*, **2015**, v. 119, 2413-2419.
3. Akimov A.V., Masitov A.A., Korchagin D.V., Chapyshev S.V., Misochko E.Ya., Savitsky A. (Германия); W-band EPR studies of high-spin nitrenes with large spin-orbit contribution to zero-field splitting, *Journal of Chemical Physics*, **2015**, v. 143, 084313-084319.