

ФОТОСТИМУЛИРОВАННЫЙ ПЕРЕНОС ЭЛЕКТРОНОВ И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА ПАРАМАГНЕТИЗМ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{Sr}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$

Р. Б. Моргунов, Ф. Б. Мушенок, С. М. Алдошин, Н. А. Санина*

*Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 15 ноября 2008 г.,
после переработки 29 мая 2009 г.

Обнаружено влияние облучения ультрафиолетовым светом на эффективный магнитный момент парамагнитных монокристаллов на основе фотохромных молекул спиропиранов Sp и оксалатов хрома $\text{Sr}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$. Показано, что отклонение температурной зависимости магнитного момента от закона Кюри вызвано не обменным взаимодействием, а перераспределением электронов между ионами Cr^{3+} , Cr^{4+} и молекулами спиропиранов Sp^0 и Sp^+ . Анализ угловых зависимостей спектров ЭПР позволил определить вклад ионов Cr^{3+} в магнитные свойства кристаллов и установить параметры кристаллического поля $D = 0.619 \text{ см}^{-1}$, $E = 0.024 \text{ см}^{-1}$. Облучение гидратированных образцов ультрафиолетовым светом приводит к перераспределению интенсивностей линий ЭПР, отнесенных к Cr^{3+} и Sp^0 . Обнаружен термостимулированный парамагнетизм триплетных состояний ионов спиропиранов Sp^+ в соли SpI .

PACS: 75.50.Xx

1. ВВЕДЕНИЕ

Получение материалов, магнитными свойствами которых можно управлять с помощью света оптического диапазона, может быть достигнуто созданием гибридных фотохромных и магнитных соединений [1–4]. Фотохромизм наблюдается как в органических, так и в неорганических соединениях [5–7]. К эффективным и перспективным, с практической точки зрения, органическим фотохромным соединениям относятся спиропираны, спирооксазины, нафтопираны (см. подробно в обзоре [4]). В органических соединениях могут иметь место два физически различных типа фотомагнитных эффектов. Первый заключается в том, что изменение расстояний между спинами ионов металлов и энергии кристаллического поля, вызванные раскрытием (закрытием) фотохромных молекул спиропиранов, приводит к изменению обменных взаимодействий и изменению расщепления уровней в кристаллическом поле [8–11]. Второй эффект не связан с изменениями геометрии фотохромных молекул под действи-

ем света, а заключается в перераспределении электронов (дырок) между магнитными центрами под действием света. Он наблюдался ранее в неорганических соединениях [5–7]. В работах [4, 12] было показано, что под действием света в кристаллах комплексных органических с неорганическими соединениях $\text{Sr}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ меняется формально определенная температура Вейсса, но остались непонятными механизмы влияния света на этот параметр, который должен быть близок к нулю в парамагнитных кристаллах. Парамагнитные кристаллы $\text{Sr}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ содержат катионные спиропирановые молекулы с ортогонально расположенными π -сопряженными ароматическими фрагментами и анионы оксалатов хрома с d -электронами незаполненных оболочек ионов хрома. Можно ожидать, что вызванное светом фотораскрытие пирановых циклов спиропиранов и изменение их геометрии могут вызвать изменение расстояния между парамагнитными центрами Cr^{3+} и очень слабые изменения магнитного момента образца, обнаруживаемые только при низких температурах. Электронные переходы между различными центрами способны привести

*E-mail: morgunov2005@yandex.ru

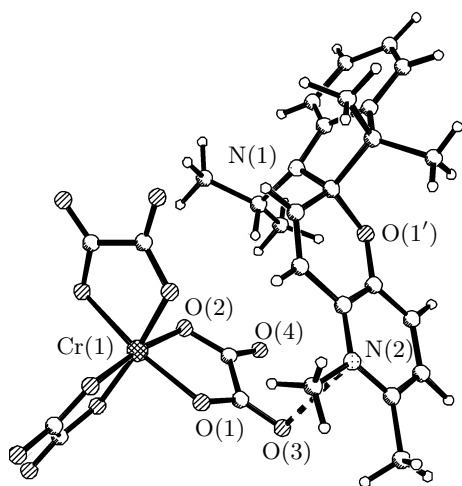


Рис. 1. Фрагмент структуры кристалла $\text{Sr}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$. Пунктирной линией показан контакт (3.05 \AA) между атомом кислорода оксалата и атомом азота спиропирана

к перезарядке спиропирановых молекул и комплексов хрома и сильному изменению их спина и магнитного момента образца. Поэтому параметр, определенный в работах [4, 12] как температура Вейсса, скорее всего, характеризует не обменные взаимодействия, а является следствием температурной зависимости концентрации парамагнитных центров различной природы. Мы будем называть ее в дальнейшем формально определенной температурой Вейсса.

Целями данной работы являются разделение вкладов ионов хрома и спиропиранов в магнитные свойства кристаллов $\text{Sr}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, установление параметров расщепления спиновых уровней в кристаллическом поле и определение типа процессов, ответственных за фотомагнитный эффект.

2. МЕТОДИКА

Оптически прозрачные монокристаллы $\text{Sr}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ с естественной огранкой получены по методике, подробно описанной в работах [2, 12] (Sp — спиропирановая молекула). Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что кристаллическая структура исследуемого соединения имеет тригональную сингонию, пространственная группа $P\bar{3}$, $Z = 2$ [12]. На один анион $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ в кристаллической структуре приходится три катиона Sr^+ (рис. 1). Одна элементарная ячейка включает в себя две такие нейтральные единицы,

связанные между собой центром инверсии. Ионы Cr^{3+} в анионе $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ располагаются в центре октаэдров на осях третьего порядка. Таким образом, кристалл состоит из двух подрешеток: оксалаты хрома, разделенные ионами спиропиранов.

Для исследования высокочастотной динамики спинов и разделения вкладов разных типов частиц в магнитную восприимчивость был использован ЭПР-спектрометр Bruker EMX, работающий в X -диапазоне частоты (около 9.4 ГГц), с прямоугольным резонатором типа H_{102} , частотой модуляции 100 кГц и диапазоном развертки постоянного магнитного поля $0\text{--}16 \text{ кЭ}$. Температура изменялась в диапазоне от 6 К до 280 К с точностью измерения 0.1 К в криостате ESR900 Oxford Instruments. Для определения параметров кристаллического поля ионов Cr^{3+} получена зависимость первой производной мнимой части микроволнового поглощения dI/dH от ориентации кристалла при постоянной температуре $T = 295 \text{ К}$ и от температуры при фиксированной ориентации кристалла. Образец ориентировался в держателе с помощью оптического микроскопа с точностью 5° , а его вращение в резонаторе осуществлялось с помощью автоматического гониометра ER218PG1 с относительной точностью 0.1° .

Зависимости магнитного момента M от температуры $T = 2\text{--}300 \text{ К}$ в поле $H = 1000 \text{ Э}$ и магнитного поля $H = 0\text{--}50 \text{ кЭ}$ при температуре 2 К измерены с помощью СКВИД-магнитометра MPMS 5XL (Quantum Design) на порошкообразных образцах $\text{Sr}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ и исходной соли — йодиде спиропирана SpI. Поскольку изученные соединения являются парамагнитными, полученные значения магнитного момента для каждой точки температурной зависимости $M(T)$ пересчитывались в эффективный магнитный момент μ_{eff} по формуле $\mu_{eff} = (3\chi kT/N_A)^{1/2}$, где $\chi = M/\nu H$ — статическая молярная магнитная восприимчивость, k — постоянная Больцмана, T — температура, N_A — число Авогадро. Такой подход позволял определять отклонения μ_{eff} от расчетного значения $g\mu_B\sqrt{s(s+1)}$ для ионов Cr^{3+} и, таким образом, судить о перераспределении электронов между различными центрами под действием света.

Облучение ультрафиолетовым светом с максимумом интенсивности, приходящимся на длину волны $\lambda = 350 \text{ нм}$, производили при комнатной температуре в течение 2 ч . В процессе облучения порошкообразный образец непрерывно перемешивался, для того чтобы обеспечить доступ света ко всем микрокристаллам порошка. Для исключения нагрева образца

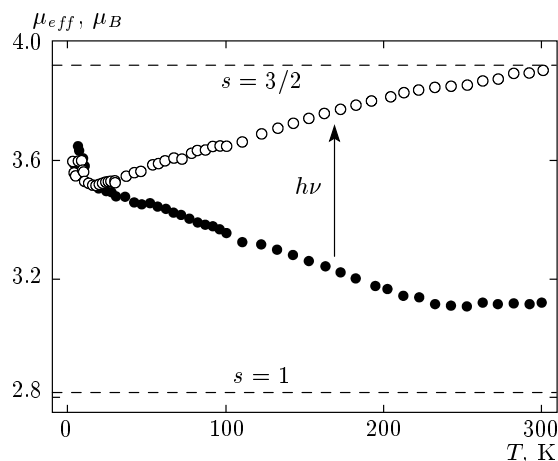


Рис. 2. Температурные зависимости эффективного магнитного момента μ_{eff} порошкового образца $\text{Sr}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ в постоянном магнитном поле 1 кЭ: ● — до облучения, ○ — после облучения УФ-светом (с максимумом излучения при длине волны 350 нм). Штриховыми линиями показаны расчетные значения эффективного магнитного момента в модели парамагнитных образцов со спинами $3/2$ и 1

и устранения эффектов, связанных с действием инфракрасной части спектра, использовался водяной фильтр.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В первой серии опытов магнитный момент порошкообразного образца $\text{Sr}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ измерялся с помощью СКВИД-магнитометра. Установлено, что до облучения светом значение эффективного магнитного момента $\mu_{eff} = 3.1 \mu_B$ постоянно в диапазоне 230–290 К и ниже расчетного значения $\mu_{eff} = g\sqrt{s(s+1)} = 3.87 \mu_B$ для $s = 3/2$ и $g = 2$ (● на рис. 2). При понижении температуры от 230 К до 15 К зависимость $\mu_{eff}(T)$ плавно возрастает, а ниже $T = 15$ К наблюдается небольшой скачок μ_{eff} . После облучения кристаллов УФ-светом с максимумом интенсивности на 350 нм $\mu_{eff}(T)$ сильно изменяется (○ на рис. 2). При высоких температурах величина μ_{eff} становится равной $3.91 \mu_B$ (практически достигает расчетного значения $\mu_{eff} = 3.87 \mu_B$). При понижении температуры от 290 К до 15 К наблюдается уменьшение μ_{eff} до $3.5 \mu_B$. В интервале температур от 15 К до 6 К наблюдается небольшой скачок μ_{eff} , а ниже $T = 6$ К величина μ_{eff} вновь уменьшается. Наиболее сильное влияние света наблюдается при высоких температурах. При низких температу-

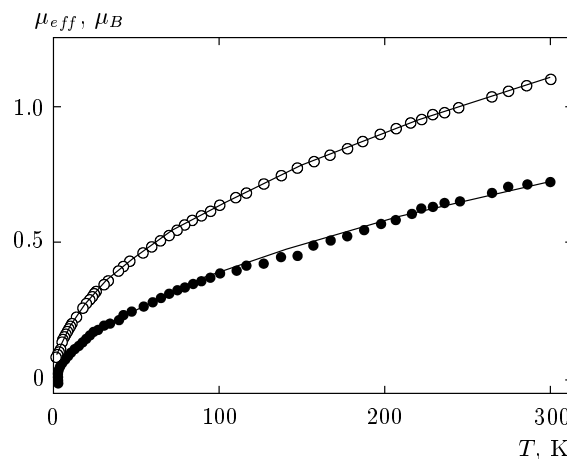


Рис. 3. Зависимость эффективного магнитного момента μ_{eff} йодида спирипана SrI от температуры: ● — до облучения, ○ — после облучения УФ-светом. Сплошными линиями показана аппроксимация экспериментальных данных с помощью функции, описывающей парамагнетизм триплетно-возбужденных молекул

рах (ниже 15 К) облучение практически не влияет на эффективный магнитный момент.

Для выделения вклада фотохромной подсистемы в магнитные свойства $\text{Sr}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ была измерена температурная зависимость магнитного момента йодида спирипана SrI , используемого для синтеза $\text{Sr}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ (рис. 3). Обнаружено, что в необлученном соединении эффективный магнитный момент монотонно убывает при понижении температуры от $0.7 \mu_B$ при $T = 300$ К до $0.01 \mu_B$ при $T = 2$ К. После облучения эффективный магнитный момент становится равен $1.1 \mu_B$ при $T = 300$ К и монотонно убывает до $0.05 \mu_B$ при уменьшении температуры до 2 К. Таким образом, УФ-облучение спирипиановых молекул в отсутствие оксалата хрома приводит к увеличению магнитного момента SrI при высоких температурах и не влияет на магнитный момент при низких температурах.

Во второй серии опытов исследовали спектры ЭПР-монокристаллов $\text{Sr}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$. Зависимость первой производной микроволнового поглощения от температуры измерена в диапазоне температур от 6 К до 280 К, при угле θ между направлением постоянного магнитного поля \mathbf{H} и осью кристалла \mathbf{c} равном 10° . Ось \mathbf{b} была перпендикулярна постоянному полю спектрометра \mathbf{H} (рис. 4). При такой ориентации кристалла спектр ЭПР состоит из максимального количества линий (восемь) и, таким образом,

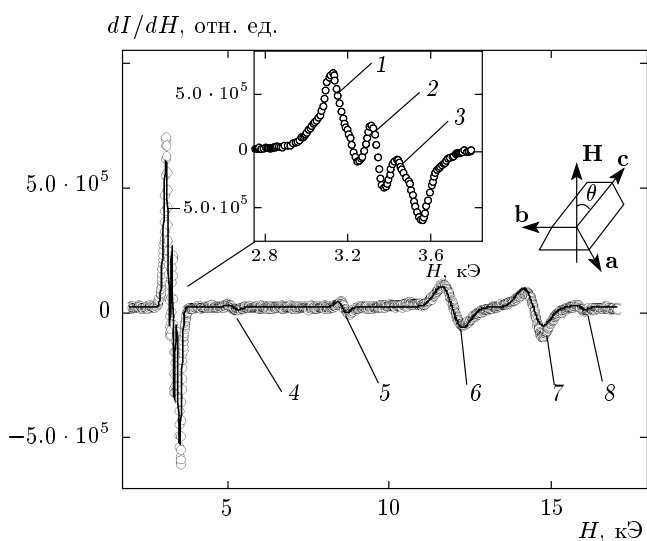


Рис. 4. Спектр ЭПР монокристалла $Sp_3Cr(C_2O_4)_3$ при $T = 15$ К и ориентации $\theta = 10^\circ$ (см. на вставке). Точками показаны экспериментальные данные, сплошной линией показана аппроксимация восемью линиями гауссовой формы. На вставках показаны ориентация кристалла во внешнем магнитном поле и фрагмент спектра ЭПР вблизи g -фактора 2

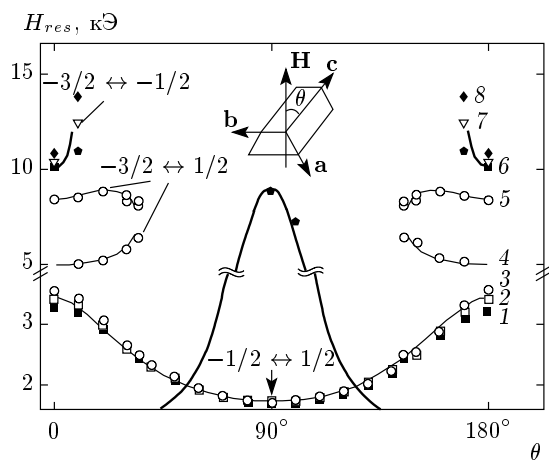


Рис. 5. Зависимость резонансных полей ЭПР в монокристалле $Sp_3Cr(C_2O_4)_3$ от угла θ между направлением магнитного поля и осью кристалла c , постоянное магнитное поле всегда перпендикулярно оси кристалла b ($H \perp b$), $T = 295$ К. Сплошными линиями показана расчетная угловая зависимость. На вставке показаны ориентация кристалла относительно магнитного поля H и угол θ

несет наибольшее количество информации о переходах между спиновыми уровнями.

Зависимость резонансных полей линий спектра ЭПР монокристалла $Sp_3Cr(C_2O_4)_3$ от угла θ между осью c и направлением внешнего магнитного поля H при температуре $T = 295$ К показана на рис. 5. Угол между кристаллографической осью b и направлением постоянного поля спектрометра поддерживался постоянным и равным 90° . В зависимости от ориентации кристалла в спектре наблюдаются от трех до восьми резонансных линий. Линии 1–3 при увеличении угла θ от нуля до 90° объединяются в одну, при этом уменьшается и соответствующая им резонансная частота. Линии 4 и 5 наблюдаются только при углах θ от нуля до 35° , а линия 5 при углах $\theta = 30^\circ$ – 35° расщепляется на две компоненты. Значения резонансных полей линий 6–8 растут с увеличением угла θ , а при $\theta = 20^\circ$ – 160° эти линии не наблюдаются.

С целью определения резонансных полей и ширины линий все ЭПР-спектры монокристалла $Sp_3Cr(C_2O_4)_3$ при каждой его ориентации были аппроксимированы линиями гауссовой формы, которые описывали спектр лучше, чем лоренцевы линии. Таким образом, имело место неоднородное уширение, вызванное неоднородностью кристалла и наличием большого количества дефектов в нем. Резонансные поля всех линий спектра практически не зависят от температуры в диапазоне от 280 К до 30 К и лишь при $T < 30$ К наблюдается слабое изменение эффективных g -факторов всех линий.

В ЭПР-спектрах порошкообразного образца $Sp_3Cr(C_2O_4)_3$ в диапазоне температур 4–295 К обнаружены две серии линий различной интенсивности (рис. 6a). Одна группа в области около 2 кЭ, другая — в области 3.5 кЭ. Положение и ширины всех линий практически не зависят от температуры. Под действием света в ЭПР-спектрах порошкообразного образца (рис. 6a) наблюдается перераспределение интенсивностей линий: интенсивность линий серии 1 увеличивается, а интенсивность линий серии 2 — уменьшается (рис. 6a).

4. ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно условиям синтеза [2, 12] основную часть парамагнитных частиц в идеальном кристалле должны составлять ионы Cr^{3+} , которые в оксалатных комплексах обычно находятся в состоянии $3d^3$ со спином $3/2$. Однако из наших экспериментальных данных следует, что в исходном (не подвер-

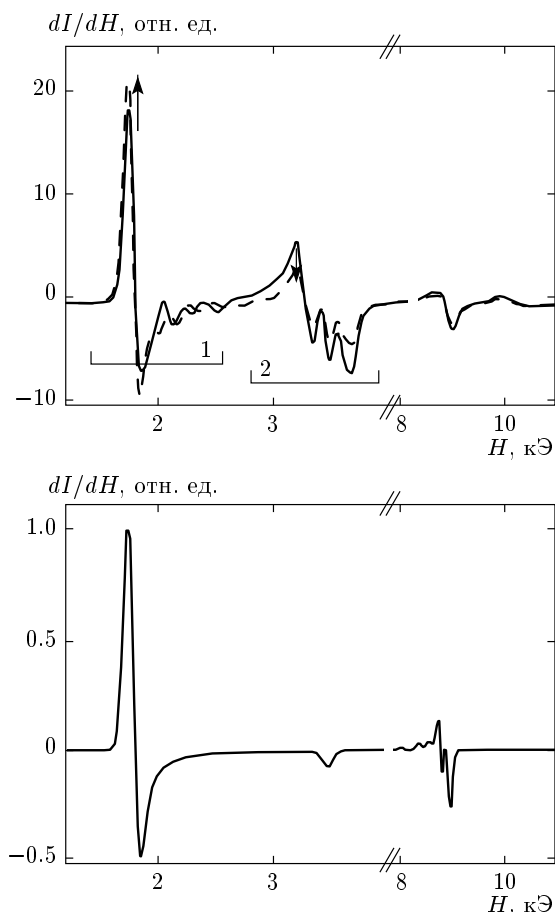


Рис. 6. а) Спектры ЭПР порошкообразного соединения $\text{Sr}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ до (сплошная линия) и после (штриховая линия) облучения при температуре $T = 4$ К. б) Расчетный спектр ЭПР ионов Cr^{3+} с параметрами кристаллического поля, описанными в тексте

гавшемся облучению) образце при высоких температурах значение эффективного магнитного момента $\mu_{eff} = 3.1\mu_B$ находится между значений эффективного момента частиц со спином 1 ($\mu_{eff} = 2.8\mu_B$) и частиц со спином 3/2 ($\mu_{eff} = 3.9\mu_B$). Поскольку вклад орбитального магнитного момента ионов Cr^{3+} в эффективный магнитный момент образца весьма мал [13], сильное отклонение μ_{eff} от значения $3.9\mu_B$ при комнатной температуре (рис. 2) нельзя объяснить орбитальным магнетизмом. Это отклонение не может быть объяснено наличием дополнительных парамагнитных частиц (дефекты, примесь, молекулы спиропиранов с отличным от нуля спином и др.), так как это привело бы только к увеличению эффективного магнитного момента. Следовательно, вместо частиц Cr^{3+} ($s = 3/2$) в образце имеются час-

тицы с меньшим спином. Такими частицами могут быть либо пары ион Cr^{3+} — молекула спиропирана, связанные антиферромагнитным взаимодействием, либо оксалатные комплексы хрома с низким спином, получающиеся в результате ионизации Cr^{3+} до Cr^{4+} ($3d^2$, $s = 1$). Ионы Cr^{4+} в кристаллической решетке являются метастабильными дефектами, которые образуются в процессе роста и часто встречаются в кристаллах диэлектриков [14] и полупроводников [15, 16] в виде дефектов, возникших при возбуждении ионов Cr^{3+} светом или нагревом. Возможность существования ионов Cr^{4+} в диэлектрических кристаллах была подтверждена методом ЭПР на примере Al_2O_3 [14]. Было показано, что освещение в течение нескольких минут ртутной лампой ($h\nu \approx 3-4$ эВ) кристалла Al_2O_3 , содержащего ионы Cr^{4+} , переводит практически все ионы Cr^{4+} в ионы Cr^{3+} , т. е. энергии квантов света достаточно для изменения зарядового и спинового состояний ионов Cr^{4+} на Cr^{3+} в диэлектрике. Аналогичная ситуация может иметь место и в случае соединения $\text{Sr}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$. Поэтому наиболее вероятной причиной отклонения эффективного магнитного момента μ_{eff} от расчетного значения $3.87\mu_B$ представляется создание метастабильных комплексов ионов Cr^{4+} в результате случайной засветки или в процессе быстрого роста кристаллов. В дальнейшем низкоспиновые центры мы будем называть Cr^{4+} .

Покажем, что отклонение магнитной восприимчивости χ , а следовательно, и эффективного магнитного момента μ_{eff} , парамагнитных ионов Cr^{3+} от расчетных значений не может быть вызвано расщеплением спиновых уровней в кристаллическом поле, диполь-дипольным или обменным взаимодействиями. Для этого оценим вклад каждого из них в эффективный магнитный момент.

При оценке вклада кристаллического поля учтем, что молярная магнитная восприимчивость монокристалла, содержащего парамагнитные ионы в аксиальном поле лигандов с параметром расщепления спиновых уровней D , описывается выражением [17]

$$\chi = (N_A g^2 \mu_B^2 / 4kT) \left(1 + e^{-2D/kT} \right)^{-1}. \quad (1)$$

Значение параметра расщепления спиновых уровней в монокристалле D было определено нами с помощью анализа угловой зависимости резонансных полей спектров ЭПР (см. далее) и равно 0.619 см^{-1} . Если подставить это значение D в выражение (1), то можно рассчитать вклад кристаллического поля в магнитную восприим-

чивость χ и эффективный магнитный момент μ_{eff} . Установлено, что отклонение эффективного магнитного момента μ_{eff} ионов Cr^{3+} от расчетного $3.87\mu_B$ под действием кристаллического поля не превышает $0.07\mu_B$. Следовательно, уменьшение эффективного магнитного момента, обусловленное влиянием кристаллического поля, гораздо меньше наблюдаемого на опыте отклонения μ_{eff} и не объясняет полученные экспериментальные данные.

Теперь оценим вклад диполь-дипольного взаимодействия E_{dip} в формально определенную температуру Вейсса. Энергия E_{dip} может быть рассчитана по формуле [18]

$$\frac{E_{dip}}{k} = \frac{(g\mu_B S)^2}{kV}, \quad (2)$$

где $V = 2.23 \cdot 10^{-27} \text{ м}^3$ — объем элементарной ячейки. Согласно формуле (2), энергия дипольного взаимодействия составляет 0.025 К. Следовательно, диполь-дипольное взаимодействие ионов хрома также не может объяснить наблюдаемых температурных зависимостей и их чувствительности к свету.

Согласно данным о кристаллической структуре исследуемого соединения, расстояние между ионами хрома составляет 12.8 Å. Это означает, что прямое обменное взаимодействие между спинами оксалатов хрома весьма мало. Также между молекулами спиропиранов, принадлежащих различным молекулам оксалата, не существует химических связей, способных передавать косвенное обменное взаимодействие. Поэтому косвенные обменные взаимодействия тоже не могут объяснять наблюдаемых температурных зависимостей эффективного магнитного момента.

Таким образом, в соединении, исследуемом в нашей работе, обменное, диполь-дипольное и спин-орбитальное взаимодействия, а также их совместное действие не могут объяснить полученных температурных зависимостей эффективного магнитного момента до и после облучения (рис. 2). Полученные зависимости $\mu_{eff}(T)$ необходимо объяснять другой причиной.

Обсудим сначала возможный вклад термостимулированного магнетизма молекул спиропиранов. В соответствии с обычными представлениями соль SpI является диамагнитной при низких температурах (рис. 3). При повышении температуры эффективный магнитный момент SpI становится больше нуля и монотонно возрастает, т.е. соль становится парамагнитной. Таким образом, парамагнетизм SpI носит термостимулированный характер. Известно [19–21], что многие органические молекулы, нахо-

дящиеся в основном синглетном ($s = 0$) состоянии, имеют низкорасположенные триплетные ($s = 1$) уровни. При низких температурах все молекулы находятся в основном синглетном состоянии. С ростом температуры происходит заселение низлежащих триплетных уровней спиропиранов, образование парамагнитных центров и увеличение эффективного магнитного момента. В простейшем случае зависимость магнитной восприимчивости χ от температуры T для подобных соединений описывается выражением

$$\chi = \frac{2N_A g^2 \mu_B^2}{kT} \frac{1}{3 + \exp(E^T/kT)},$$

где E^T — энергия триплетного уровня. Тогда зависимость $\mu_{eff}(T)$ может быть записана как

$$\mu_{eff} = 16g\mu_B \sqrt{\frac{N_A}{k} \frac{1}{3 + \exp(E^T/kT)}}. \quad (3)$$

Температурная зависимость μ_{eff} , полученная из выражения (3), лишь качественно соответствует экспериментальной зависимости $\mu_{eff}(T)$ (рис. 3). Для более точного описания зависимости $\mu_{eff}(T)$ необходимо учесть гауссово распределение энергий E^T в молекулах спиропиранов, вызванное неоднородностью кристаллов [22]:

$$\chi(T) = \frac{2\mu_B^2 g^2 N_A}{kT} \left(\pi^2 \frac{E^T}{kT} \right)^{1/4} \exp \left[-2 \left(\frac{E^T}{kT} \right)^{1/2} \right].$$

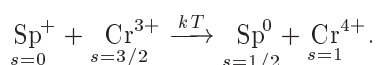
Соответствующее выражение для μ_{eff} имеет вид

$$\mu_{eff}(T) = \frac{4\mu_B g}{T^{1/8}} \sqrt{\left(\frac{\pi^2 E^T}{k^{5/4}} \right)^{1/4} N_A} \times \exp \left(-\sqrt{\frac{E^T}{kT}} \right). \quad (4)$$

Из аппроксимации зависимости $\mu_{eff}(T)$ выражением (4) (сплошные линии на рис. 3) была определена энергия триплетного состояния $E^T = 0.023 \text{ эВ}$. Аналогичные зависимости эффективного магнитного момента от температуры были получены нами и для открытой формы йодида спиропирана McI , где также наблюдалось «замораживание» парамагнетизма ионов спиропиранов при низких температурах [23]. Было установлено, что вычитанием магнитного момента до и после облучения в образцах $\text{Sp}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ невозможно получить прибавку, наблюдаемую в экспериментах по освещению SpI . Это говорит о том, что термовозбуждение и триплетный

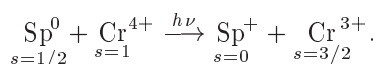
парамагнетизм молекул спиропиранов не вносят аддитивного вклада в магнитный момент, а играют косвенную роль, открывая возможности для реализации процессов переноса электронов под действием УФ-света.

Можно предложить следующую схему процессов, которая следует из зависимостей $\mu_{eff}(T)$. Под действием термических флуктуаций происходит ионизация ионов Cr^{3+} ($s = 3/2$) до ионов Cr^{4+} ($s = 1$), которые образуют примесные уровни вблизи потолка валентной зоны (рис. 7а). Свободный электрон будет захватываться положительно заряженной молекулой спиропирана Sp^+ ($s = 0$) с образованием электронейтральной парамагнитной молекулы Sp^0 ($s = 1/2$):



Эффективный магнитный момент пары (Sp^0 ; Cr^{4+}) составляет $\mu_{eff} = \sqrt{2.8^2 + 1.7^2} = 3.3\mu_B$, а эффективный магнитный момент пары ионов (Sp^+ , Cr^{3+}) равен $\mu_{eff} = 3.9\mu_B$. Одновременно будет происходить и процесс рекомбинации. При постоянной температуре ионы Cr^{3+} и Cr^{4+} молекулы Sp^0 и Sp^+ будут находиться в состоянии динамического равновесия. С повышением температуры количество пар (Sp^0 , Cr^{4+}) будет увеличиваться, что приведет к уменьшению эффективного магнитного момента образца до $3.3\mu_B$. Понижение температуры, напротив, приведет к возрастанию количества равновесных пар (Sp^+ , Cr^{3+}) и увеличению эффективного магнитного момента до $3.9\mu_B$. Таким образом, термостимулированный процесс переноса заряда между ионами хрома Cr^{3+} , Cr^{4+} и молекулами спиропиранов Sp^0 , Sp^+ объясняет температурную зависимость эффективного магнитного момента $\text{Sp}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ (рис. 2).

Перенос заряда между ионами хрома и молекулами спиропиранов объясняет и действие света на эффективный магнитный момент $\text{Sp}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$. Под действием света происходит ионизация электронейтральной молекулы спиропирана Sp^0 ($s = 1/2$) до Sp^+ ($s = 0$) путем перехода электрона в зону проводимости и его последующей рекомбинации с ионами Cr^{4+} (рис. 7а), превращающихся при этом в Cr^{3+} .



Таким образом, под действием света происходит возрастание количества пар ионов (Sp^+ , Cr^{3+}) и увеличение эффективного магнитного момента образца. При этом кристалл переходит из долгоживущего

метастабильного состояния, созданного при выращивании, в равновесное состояние с минимальной свободной энергией. Если температура мала и термовозбужденные состояния Sp^0 отсутствуют, то свет не меняет магнитного момента в полном соответствии с экспериментальными данными.

Отметим, что об участии зона-зонных переходов в фотомагнитном эффекте свидетельствует наличие мощного поглощения в области длин волн 355–375 нм [24]. Кроме того, возбуждением электронов в зону проводимости можно объяснить довольно большую величину фотомагнитного эффекта, которая не сводится к преобразованию приповерхностных слоев кристалла светом. Длительная фотоэкспозиция приводит к генерации носителей заряда, которые по мере увеличения длительности фотоэкспозиции рекомбинируют со все более глубокими центрами, передавая носители заряда, генерируемые на поверхности кристалла, в его объем.

Для установления параметров расщепления спиновых уровней в кристаллическом поле и разделения вклада частиц с различными спинами в эффективный магнитный момент угловая зависимость спектров ЭПР была проанализирована исходя из следующих представлений. Ион хрома Cr^{3+} в молекуле оксалата находится в октаэдрическом окружении лигандов. Поэтому спиновый гамильтониан для иона Cr^{3+} в основном состоянии 4A_2 имеет вид [25]

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

$s = 3/2$ — спин иона хрома Cr^{3+} ; μ_B — магнетон Бора; g — g -фактор; D , E — параметры расщепления в нулевом поле. Четыре спиновых уровня в результате расщепления в поле лигандов образуют пару дублетов (рис. 7б). Величина расщепления между ними равна $2(D^2 + 3E^2)^{1/2}$. В случае, когда магнитное поле приложено параллельно оси c , энергии переходов могут быть записаны как [26]

$$\begin{aligned} \Delta E_z(1/2 \rightarrow -1/2) &= g_{zz} \mu_B H - \\ &- [(D + g_{zz} \mu_B H)^2 + 3E^2]^{1/2} + \\ &+ [(D - g_{zz} \mu_B H)^2 + 3E^2]^{1/2}, \quad H < D/g_{zz} \mu_B, \quad (5) \end{aligned}$$

$$\Delta E_z(-3/2 \rightarrow 1/2) = 2 [(D - g_{zz} \mu_B H)^2 + 3E^2]^{1/2},$$

$$\begin{aligned} \Delta E_z(-3/2 \rightarrow -1/2) &= g_{zz} \mu_B H - \\ &- [(D + g_{zz} \mu_B H)^2 + 3E^2]^{1/2} + \\ &+ [(D - g_{zz} \mu_B H)^2 + 3E^2]^{1/2}, \quad H > D/g_{zz} \mu_B. \quad (6) \end{aligned}$$

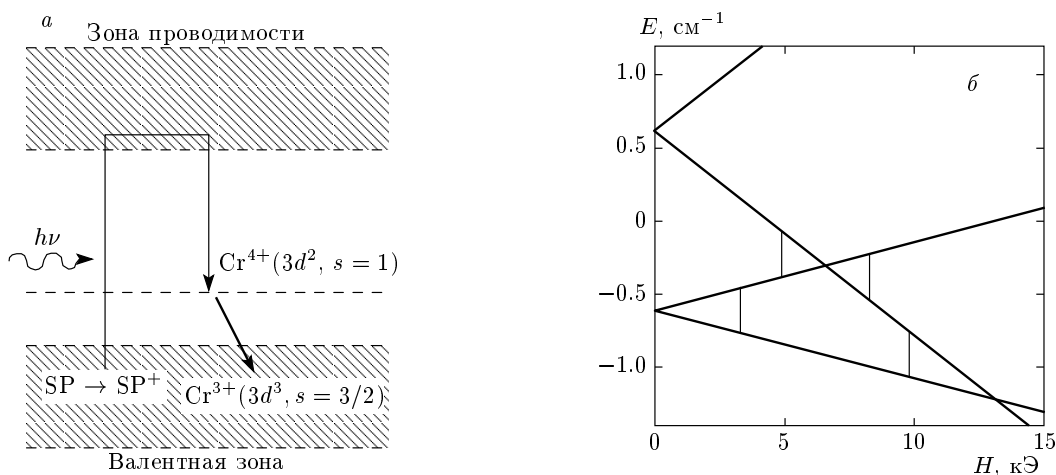


Рис. 7. а) Возможное расположение энергетических уровней ионов Cr^{3+} и Cr^{4+} в зонной схеме кристалла; б) расчетное положение спиновых уровней иона Cr^{3+} в кристаллическом и внешнем магнитном полях ($E \ll D$). Вертикальными стрелками показаны переходы, наблюдавшиеся в эксперименте

Если магнитное поле приложено вдоль оси **a**, то энергия переходов может быть получена из уравнений (5) и (6) путем замены g_{zz} на g_{xx} , D на $0.5(3E - D)$ и E на $0.5(D + E)$. Для случая $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ параметры g_{zz} , D и E следует заменить соответственно на g_{yy} , $-0.5(D + 3E)$ и $0.5(D - E)$.

Из системы уравнений (5)–(7) следует, что линии 1–3 (рис. 4, 5) соответствуют переходу $-1/2 \rightarrow 1/2$ линии 4 и 5 соответствуют переходу $-3/2 \rightarrow 1/2$ в слабом и сильном полях, а линии 6–8 отвечают переходу $-3/2 \rightarrow -1/2$. При углах между направлением магнитного поля и осью \mathbf{c} $\theta = 30^\circ - 35^\circ$ для линии 5 наблюдается расщепление на две линии. Отдельные экспериментальные точки при углах $90^\circ - 100^\circ$ в области $H_{res} = 7 - 9$ кЭ соответствуют переходу $3/2 \rightarrow 1/2$, не наблюдаемому при малых углах θ .

Поскольку общее решение спин-гамильтониана может быть легко получено только когда магнитное поле направлено вдоль одной из осей кристалла, параметры кристаллического поля D , E и g -фактор были определены следующим образом. При ориентации кристалла $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ значения резонансных полей линий 1–3 (рис. 5) задаются уравнением (5), а значения резонансных полей линий 4 и 5 задаются уравнением (6). Следует отметить, что уравнение (6) имеет два решения с различными значениями H_{res} , которые и соответствуют двум различным линиям 4 и 5. При решении системы из трех уравнений были определены три независимые переменные g_{zz} , D , E . Для определения значений g -фактора при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ и $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ было использовано уравнение (5), модифицированное для соответствующих направлений по прави-

лам, описанным выше. Подстановкой в модифицированное уравнение (5) параметров кристаллического поля D , E и значения резонансного поля линии 1 были определены g_{xx} и g_{yy} . В результате были получены следующие параметры: $g_{zz} = g_{xx} = g_{yy} = 1.956$, $D = 0.619 \text{ см}^{-1}$, $E = 0.024 \text{ см}^{-1}$. Для верификации полученных параметров была построена теоретическая угловая зависимость резонансных полей ЭПР-спектров ионов Cr^{3+} с полученными параметрами кристаллического поля (сплошные линии на рис. 5). Теоретическая угловая зависимость получена путем вычисления резонансных полей для всех ориентаций кристалла в интервале от нуля до 180° с шагом в 1° . В каждой ориентации проводился расчет положения спиновых уровней ионов Cr^{3+} в кристаллическом и внешнем магнитном поле [27]. Для примера показано расчетное положение спиновых уровней при $\theta = 0$ (рис. 7б). После этого проводился расчет резонансных полей разрешенных переходов. Для реализации описанного алгоритма была использована стандартная функция `resfield` компьютерной программы `EasySpin` [28].

Полученные параметры расщепления в кристаллическом поле и их соотношение между собой хорошо согласуются с результатами, полученными для оксалата хрома $\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ в других монокристаллах: $\text{NaMgAl}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [26], $\text{K}_3\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [29] и $\text{Na}_3\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [30]. Все изложенное выше позволяет сделать вывод, что линии 1–8 отвечают электронному парамагнитному резонансу на ионах хрома Cr^{3+} . Вместе с тем в образце не было обнаружено линий, которые могли бы соответствовать

электронному парамагнитному резонансу на ионах Cr^{4+} . Возможно, что причиной этому является значительное расщепление спиновых уровней под действием кристаллического поля, характерное для ионов Cr^{4+} [31], которое смещает линии ЭПР в область высоких магнитных полей.

Отметим, что линиям 1–3 соответствуют одни и те же значения параметров D и E , но различные значения компонент g . Наличие трех резонансных линий 1–3, соответствующих одному и тому же переходу $-1/2 \rightarrow 1/2$, может быть вызвано небольшими искажениями октаэдрического окружения атомов Cr и вариациями компонент g для трех типов окружения оксалата хрома. Это подтверждается данными рентгеноструктурного анализа.

На основе полученных параметров кристаллического поля был рассчитан спектр ЭПР порошкообразного образца $\text{Sr}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (рис. 6б). Вычисление проводилось путем расчета спектров ЭПР при различных фиксированных ориентациях и последующего их усреднения. Расчетный спектр ЭПР порошкообразного образца $\text{Sr}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ содержит одну интенсивную линию в области примерно 2 кЭ, которая соответствует ионам Cr^{3+} . Аналогичная группа линий 1 содержится и в экспериментально полученном спектре (рис. 6а). Следовательно, линии группы 1 экспериментально полученных спектров соответствуют ионам хрома Cr^{3+} . В то же время, в расчетном спектре отсутствуют интенсивные линии, которые могли бы соответствовать линиям серии 2 экспериментального спектра, т. е. линии серии 2 не могут принадлежать ионам хрома Cr^{3+} . Источником линий серии 2 могут быть молекулы спиропиранов с отличным от нуля спином. Под действием света в порошкообразном образце происходит перераспределение интенсивности линий серий 1 и 2: увеличение интенсивности линий серии 1 и уменьшение линий серии 2. Причиной этого фотоиндуцированного перераспределения может быть процесс переноса электронов с электронейтральной молекулы спиропирана Sp^0 с отличным от нуля спином на ионы Cr^{4+} , которые рекомбинируют до Cr^{3+} . В результате такого процесса происходит увеличение линии ЭПР, соответствующей ионам Cr^{3+} , и уменьшение линии ЭПР, соответствующей молекулам спиропиранов. Таким образом, перераспределение линий серий 1 и 2 под действием света в порошкообразном $\text{Sr}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ служит прямым доказательством описанного выше процесса фотоиндуцированного переноса заряда между ионами хрома и молекулами спиропиранов.

5. ВЫВОДЫ

Таким образом, в спектрах ЭПР идентифицированы линии Cr^{3+} и Sp^0 . Обнаружено влияние УФ-света на эффективный магнитный момент и спектры ЭПР в $\text{Sr}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$. Анализ экспериментальных данных показывает, что помимо ионов Cr^{3+} , ожидаемых в полученной кристаллической структуре, присутствуют ионы Cr^{4+} со спином 1. Ультрафиолетовый свет приводит к возбуждению молекул спиропиранов в триплетные состояния и увеличению эффективного магнитного момента образца в целом. Экспериментальная зависимость эффективного магнитного момента от температуры не может быть объяснена диполь-дипольным, спин-орбитальным или обменным взаимодействиями. Причинами зависимости эффективного магнитного момента от температуры и его фотоиндуцированное увеличение являются термически и фотостимулированное перераспределение электронов между энергетическими уровнями ионов Cr^{3+} , Cr^{4+} и молекул спиропиранов. В спектрах ЭПР порошкообразного образца $\text{Sr}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ обнаружено фотоиндуцированное перераспределение линий, соответствующих ионам хрома и молекулам спиропиранов. Такой процесс является подтверждением фотостимулированного перераспределения электронов. Обнаруженный эффект расширяет область известных фотомагнитных эффектов [5]. Термовозбужденные парамагнитные состояния молекул спиропиранов делают возможным смешивание состояний d - и π -электронов под действием света и приводят к фотомагнитному эффекту в исследуемых кристаллах.

Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН.

Авторы благодарны Е. А. Юрьевой за образцы, предоставленные для исследований, а также Г. В. Шилову за согласование результатов со структурными данными.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Clément, S. Decurtins, M. Gruselle, and C. Train, *Monatshefte für Chemie* **134**, 117 (2003).
2. S. Bénard, E. Riviere, P. Yu, K. Nakatani, and J. F. Delouis, *Chem. Mater.* **13**, 159 (2001).
3. S. M. Aldoshin, N. A. Sanina, V. I. Minkin, N. A. Voloshin, V. N. Ikorskii, V. I. Ovcharenko, V. A. Smirnov, and N. K. Nagaeva, *J. Mol. Struct.* **826**, 69 (2007).

4. S. M. Aldoshin, J. Photochem. Photobiol. **200**, 19 (2008).
5. В. Ф. Коваленко, Э. Л. Нагаев, УФН **148**, 561 (1986).
6. R. L. Berney and D. L. Cowan, Phys. Rev. B **23**, 37 (1981).
7. H. Dachraoui, R. A. Rupp, K. Lengyel, M. A. Ellabban, M. Fally, G. Corradi, L. Kovács, and L. Ackermann, Phys. Rev. B **74**, 144104 (2006).
8. K. Nakatani and P. Yu, Adv. Mater. **13**, 1411 (2001).
9. С. М. Алдошин, Успехи химии **59**, 1144 (1990).
10. С. М. Алдошин, Н. А. Санина, В. А. Надточенко, Е. А. Юрьева, В. И. Минкин, Н. А. Волошин, В. Н. Икорский, В. И. Овчаренко, Изв. АН, сер. хим. **6**, 1 (2007).
11. S. Nakatsuji, S. Takeuchi, Takeo Ojima, Yuya Ogawa, Hiroki Akutsu, and J.-I. Yamada, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **356**, 23 (2001).
12. С. М. Алдошин, Е. А. Юрьева, Г. В. Шилов, Л. А. Никонова, В. А. Надточенко, Е. В. Курганова, Р. Б. Моргунов, Изв. РАН **12**, (2008).
13. С. В. Вонсовский, *Магнетизм*, Наука, Москва. (1971).
14. R. H. Hoskins and V. H. Soffer, Phys. Rev. A **133**, 490 (1964).
15. D. C. Look, S. Chaudhuri, and L. Eaves, Phys. Rev. Lett. **49**, 1728 (1982).
16. О. Н. Горшков, Е. С. Демидов, С. А. Тюрин, А. Б. Чигинева, Ю. И. Чигиринский, ФТТ **44**, 51 (2002).
17. K. E. Merabet and R. L. Carlin, J. Chem. Phys. **87**, 1546 (1987).
18. E. M. Chudnovsky and D. A. Garanin, Phys. Rev. Lett. **89**, 157201-1 (2002).
19. S. Nelsen, R. Ismagilov, and Y. Teki, J. Amer. Chem. Soc. **120**, 2200 (1998).
20. L. Xu, T. Sugiyama, H. Huang, Z. Song, J. Meng, J. Meng, and T. Matsuura, Chem. Comm. **20**, 2328 (2002).
21. К. К. Кальнинш, Журн. структ. химии **39**, 787 (1998).
22. Г. А. Виноградов, И. А. Мисуркин, И. И. Овчинников, Теор. и exper. химия **12**, 723 (1976).
23. R. B. Morgunov, F. B. Mushenok, S. M. Aldoshin, N. A. Sanina, E. A. Yur'eva, G. V. Shilov, and V. V. Tkachev, New J. Chem. **33**, 1374 (2009).
24. R. B. Morgunov, F. B. Mushenok, S. M. Aldoshin, E. A. Yur'eva, G. V. Shilov, and Y. Tanimoto, J. Sol. St. Chem. **182**, 1424 (2009).
25. А. Керрингтон, Э. Мак-Лечлан, *Магнитный резонанс и его применение в химии*, Мир, Москва (1970).
26. R. A. Bernheim and E. F. Reichenbecher, J. Chem. Phys. **51**, 997 (1969).
27. St. Stoll and A. Schweiger, Chem. Phys. Lett. **380**, 464 (2003).
28. St. Stoll and A. Schweiger, J. Magn. Res. **178**, 42 (2006).
29. D. C. Doetschman, J. Chem. Phys. **60**, 2647 (1974).
30. Y. Kawasaki and L. Forster, J. Chem. Phys. **50**, 1010 (1969).
31. X. Куска, М. Роджерс, *ЭПР комплексов переходных металлов*, Мир, Москва (1970).