

Три типа фотомагнитных эффектов в кристаллах $\text{Sp}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$

© Р.Б. Моргун, Ф.Б. Мушенок

Институт проблем химической физики РАН,
Черноголовка, Московская обл., Россия

E-mail: morgunov2005@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 6 апреля 2010 г.)

Обнаружены и разделены три различных фотомагнитных эффекта, вызываемые ультрафиолетовым светом, в парамагнитных кристаллах на основе молекул спиропиранов (Sp) $\text{Sp}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ и SpI: 1) в области высоких температур (30–300 К) фотомагнитный эффект в $\text{Sp}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ обусловлен переносом заряда между ионами хрома и молекулами спиропиранов; 2) в области низких температур (2 К) причиной фотомагнитного эффекта в $\text{Sp}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ является фотоизомеризация молекул спиропиранов, изменение кристаллического поля и расщепления уровней ионов Cr^{3+} в нулевом поле; 3) при 2–20 К генерируются радиационные парамагнитные дефекты, которые дают вклад в магнитный момент органической подрешетки Sp^+ .

1. Введение

Управление магнитными свойствами твердых тел с помощью света оптического диапазона может быть достигнуто в гибридных соединениях, сочетающих фотохромную и магнитную подсистемы. Получить такие соединения удастся путем совмещения в одной кристаллической решетке фотохромных молекул (например, спиропиранов Sp) и парамагнитных комплексов переходных металлов [1–5]. Можно ожидать, что изменение структуры и электронного состояния спиропирановых молекул под действием света будет влиять на кристаллические поля и обменные взаимодействия в фотохромных твердых телах. Первые попытки создания подобных материалов продемонстрировали принципиальную возможность наблюдения фотомагнитных эффектов в них [4,5]. В частности, наблюдалось изменение коэрцитивной силы в молекулярных ферромагнетиках [5], изменение температуры Вейсса [6], увеличение эффективного магнитного момента [7] под действием УФ-облучения в парамагнитных кристаллах. *A priori* считается, что главным механизмом фотомагнитных эффектов может служить только раскрытие или закрытие спиропиранового цикла под действием света (фотоизомеризация) (рис. 1). В ферромагнетиках, где обменное взаимодействие весьма чувствительно даже к небольшому изменению расстояний между ионами, упомянутый механизм фотоизомеризации молекул может быть главным. В парамагнетиках изменение геометрической конфигурации молекул спиропиранов под действием света способно

изменить магнитный момент M образца не более чем на $\Delta M/M \sim 1\%$ величины при $T = 300$ К (согласно оценкам [6,8]). Вместе с тем в экспериментах наблюдаются относительные изменения магнитного момента парамагнитных кристаллов на основе спиропиранов на величину $\Delta M/M \sim 30\text{--}50\%$ [8,9]. Следовательно, фотоизомеризация спиропиранов является не единственной причиной фотомагнетизма исследуемых кристаллов. Можно ожидать, что УФ-свет способен приводить к перераспределению электронов между различными парамагнитными центрами, а также создавать различные радиационные дефекты [9,10]. Все эти процессы могут влиять на магнитный момент кристаллов одновременно или по отдельности как в пара-, так и в ферромагнитных соединениях. Поэтому целью настоящей работы является экспериментальное наблюдение и разделение типов фотомагнитных эффектов, которые может вызывать УФ-свет в кристаллах $\text{Sp}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, а также установление режимов наблюдения этих эффектов, позволяющих изучать их отдельно друг от друга.

2. Методика

Оптически прозрачные молекулярные кристаллы $\text{Sp}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ не содержали кристаллогидратной воды и были получены по методике, подробно описанной в [5,11]. В [11] методом рентгеноструктурного анализа установлено, что кристаллическая структура исследуемого соединения имеет тригональную сингонию, пространственная группа $P(-3)$, $Z=2$. На один анион $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ в кристаллической структуре приходится три катиона Sp^+ (рис. 2). 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: оксалатов хрома и разделяющих их ионов спиропиранов. В настоящей работе были исследованы порошкообразные образцы, состоящие из мелких кристаллов размером $\sim 0.1\text{--}0.01$ мм.

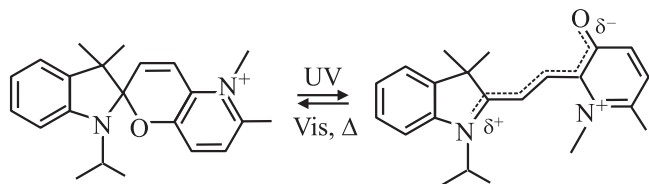


Рис. 1. Структурная формула катиона спиропирана Sp^+ закрытой (слева) и открытой (справа) форм. UV — УФ-излучение, Vis — видимое излучение, Δ — действие температуры, δ^+ и δ^- — нескомпенсированные заряды на катионе спиропирана.

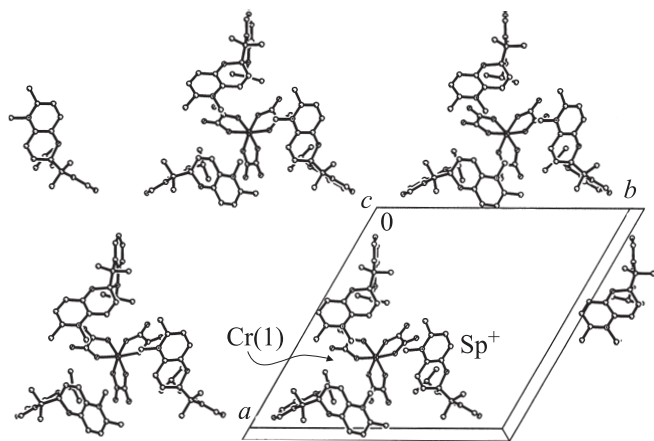


Рис. 2. Проекция фрагмента кристаллической структуры $\text{Sp}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ на плоскость ячейки ab [11].

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 (~ 9.4 GHz), с прямоугольным резонатором типа H_{102} , частотой модуляции 100 kHz и диапазоном развертки постоянного магнитного поля 0–16 kOe. Температура изменялась в диапазоне от 6 до 280 K с точностью измерения 0.1 K в криостате ESR900 Oxford Instruments.

Зависимость магнитного момента M порошкообразных образцов от температуры $T = 2\text{--}300$ K в поле $H = 1$ kOe и магнитного поля $H = 0\text{--}50$ kOe при температуре 2 K измерены с помощью СКВИД-магнитометра MPMS 5XL (Quantum Design) на порошкообразных образцах $\text{Sp}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ и исходной соли — иодида спиропирана SpI . Так как изученные соединения являются парамагнитными, полученные значения магнитного момента для каждой точки температурной зависимости $M(T)$ пересчитывались в эффективный магнитный момент μ_{eff} по формуле $\mu_{\text{eff}} = (3\chi kT/N_A)^{1/2} \mu_B \approx (8MT/\nu H)^{1/2}$, где $\chi = M/\nu H$ — статическая молярная магнитная восприимчивость, k — постоянная Больцмана, T — температура, N_A — число Авогадро, μ_B — магнетон Бора, ν — количество вещества (в молях). Такой подход позволял определять отклонения μ_{eff} от расчетного значения $g\sqrt{S(S+1)}$ для ионов Cr^{3+} и таким образом судить о перераспределении электронов между различными центрами под действием света.

Облучение ультрафиолетовым светом производили при комнатной температуре в течение 10–120 min. Источником ультрафиолетового света служила ксеноновая лампа высокого давления, излучение которой пропускали через водяной фильтр, а также фильтр с полосой пропускания 200–350 nm. Используемые длины волн, согласно [11], перекрывали не только диапазон фотоизомеризации ионов Sp^+ (300–350 nm), но и попадали в мощную полосу интенсивного поглощения в коротковолновой части спектра (200–300 nm), в которой

образец становился непрозрачным. Подобная полоса, как правило, характеризует фундаментальное поглощение диэлектриков, связанное с возбуждением носителей заряда в зону проводимости. В процессе облучения порошкообразный образец непрерывно перемешивался для того, чтобы обеспечить доступ света ко всем микрокристаллам порошка. Измерения магнитного момента и спектров ЭПР производили до или после облучения образца. Порошковые дифрактограммы образцов до и после облучения практически совпадали, что свидетельствует об отсутствии разложения образца и изменения его кристаллической структуры под действием света.

3. Экспериментальные результаты

3.1. Фотоиндуцированная перезарядка парамагнитных центров. В первой серии опытов температурную зависимость магнитного момента образца определяли до и после облучения кристаллов, производившегося в течение 40 min при 300 K. Установлено, что до облучения светом значение эффективного магнитного момента $\mu_{\text{eff}} = 3.1 \mu_B$ постоянно в диапазоне 230–290 K и ниже расчетного значения $\mu_{\text{eff}} = g\sqrt{S(S+1)} = 3.87 \mu_B$ для $S = 3/2$ и $g = 2$ (зависимость 1 на рис. 3). При понижении температуры от 230 до 15 K μ_{eff} плавно возрастает, а ниже 15 K наблюдается небольшой скачок μ_{eff} . После облучения кристаллов УФ-светом с максимумом интенсивности на 350 nm зависимость $\mu_{\text{eff}}(T)$ сильно изменяется (зависимость 2 на рис. 3). При высоких температурах величина μ_{eff} становится равной $3.91 \mu_B$ (практически достигает расчетного значения $\mu_{\text{eff}} = 3.9 \mu_B$). При понижении температуры от 290 до 15 K наблюдается уменьшение μ_{eff} до $3.5 \mu_B$. В интервале от 15 до 6 K наблюдается небольшой скачок μ_{eff} , а ниже 6 K μ_{eff} вновь

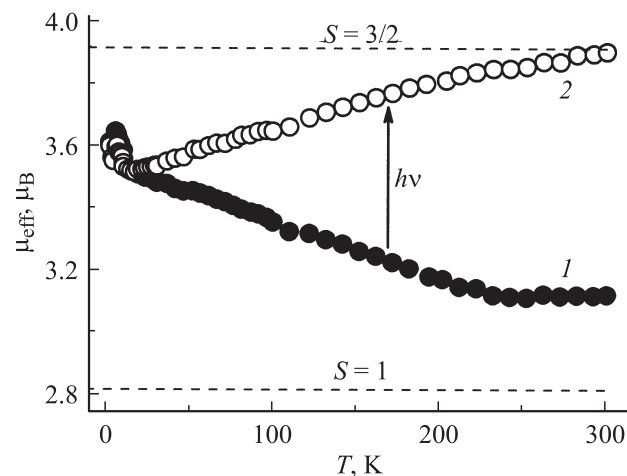


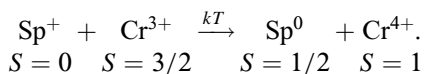
Рис. 3. Температурные зависимости эффективного магнитного момента μ_{eff} образца $\text{Sp}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ в постоянном магнитном поле 1 kOe до (1) и после (2) облучения УФ-светом. Штриховыми линиями показаны расчетные значения эффективного магнитного момента в модели парамагнитных образцов со спинами 3/2 и 1.

уменьшается. Таким образом, наибольшее влияние света наблюдается при высоких температурах 30–300 К. При низких температурах (< 15 К) облучение практически не влияет на эффективный магнитный момент.

В [8,9] было показано, что отклонение эффективно-го магнитного момента μ_{eff} кристаллов $\text{Sp}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ от расчетных значений не может быть вызвано расщеплением спиновых уровней в кристаллическом поле, диполь-дипольным или обменным взаимодействием ионов Cr^{3+} . Про ионы Cr^{3+} в оксалатных комплексах хорошо известно, что они проявляют постоянство μ_{eff} в широком диапазоне температур [12]. Наличие температурно-зависимого значения μ_{eff} в наших экспериментах свидетельствует о том, что кроме ионов Cr^{3+} вклад в магнитный момент дают другие парамагнитные ионы.

Предположения об участии в описываемых процессах каких-либо других ионов Cr^+ , Cr^{2+} , Cr^{5+} , Cr^{6+} не позволяют объяснить экспериментальные данные. В самом деле единственным низкоспиновым ионом в октаэдрическом окружении (кроме Cr^{4+}) может быть только ион Cr^{2+} ($S = 1$). Однако ион Cr^{2+} обладает высоким значением орбитального магнитного момента, который не замораживается кристаллическим полем полностью [13]. В результате эффективный магнитный момент ионов Cr^{2+} в самых разнообразных соединениях обычно составляет 3.2–3.3 μ_B [14]. В этом случае в расчете на пару Sp^0 , Cr^{2+} получится минимально возможный эффективный магнитный момент 3.7 μ_B , который превышает значение 3.3 μ_B , наблюдаемое в наших экспериментах. Важно отметить также, что в предложенной схеме принимают участие только молекула и однозарядный ион спиропирана, возможность существования которых не вызывает сомнений. Все другие схемы с переносом заряда требуют введения многозарядных ионов спиропиранов (например, Sp^{2+}), не наблюдавшихся ранее в природе, либо многозарядных ионов Cr^{6+} , образование которых под действием света весьма маловероятно.

Можно предположить следующую схему термостимулированных процессов (рис. 4), которая объясняет зависимость $\mu_{\text{eff}}(T)$ в отсутствие освещения. 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. Свободный электрон будет захватываться положительно заряженным ионом спиропирана Sp^+ ($S = 0$) с образованием электронейтральной парамагнитной молекулы Sp^0 ($S = 1/2$).



Эффективный магнитный момент пары (Sp^0 ; Cr^{4+}) составляет $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{2.8^2 + 1.7^2} = 3.3 \mu_B$, а эффективный момент пары ионов (Sp^+ ; Cr^{3+}) равен $\mu_{\text{eff}} = 3.9 \mu_B$. Одновременно будет происходить и процесс рекомбинации. При постоянной температуре ионы Cr^{3+} и Cr^{4+} ,

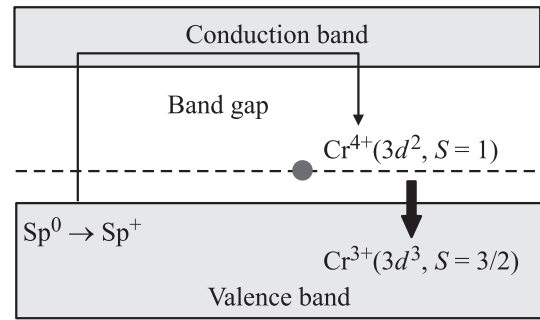
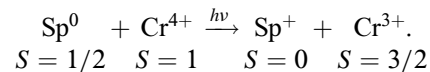


Рис. 4. Возможное расположение энергетических уровней ионов Cr^{3+} и Cr^{4+} в зонной схеме кристалла.

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 μ_B . Понижение температуры, напротив, приведет к возрастанию количества равновесных пар (Sp^+ ; Cr^{3+}) и увеличению эффективного магнитного момента до 3.9 μ_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. 3).

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. 4), 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. Это подтверждается также и тем, что фотомагнитный эффект необратим. Если температура мала и термовозбужденные состояния Sp_0 отсутствуют, свет не должен влиять на магнитный момент в полном соответствии с экспериментальными данными (рис. 3).

В спектрах ЭПР порошкообразного образца $\text{Sp}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ в диапазоне температур $T = 4\text{--}295$ К обнаружены две серии линий различной интенсивности (рис. 5, а). Одна группа в области ~ 2 кОе, другая — в области 3.5 кОе. На основе параметров кристаллического поля D и E иона Cr^{3+} , полученных нами для монокристаллического образца [6], был рассчитан

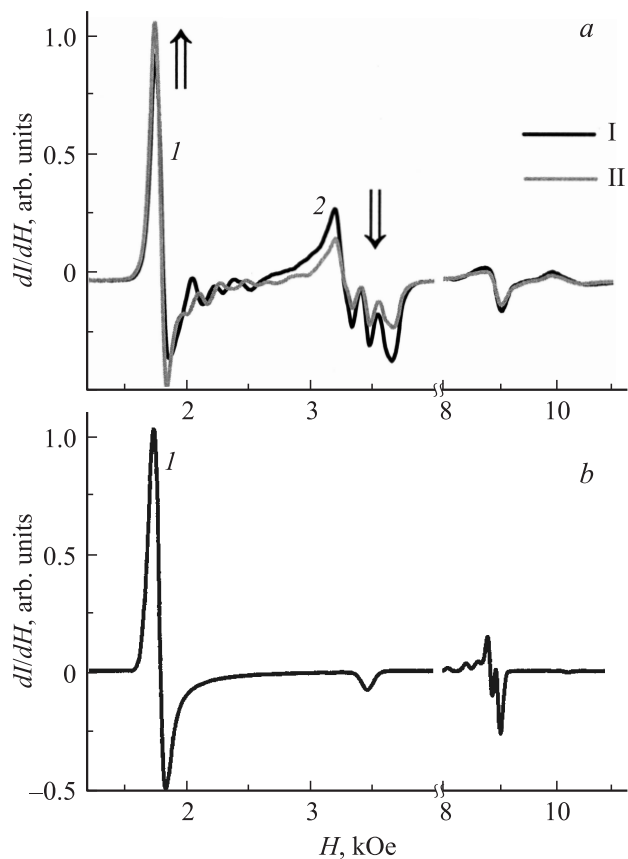


Рис. 5. *a*) Спектры ЭПР порошкообразного соединения $\text{Sr}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ до (I) и после (II) облучения при температуре $T = 4$ К. Стрелками показаны направления изменения интенсивностей линий ЭПР после облучения соединения. *b*) Расчетный спектр ЭПР ионов Cr^{3+} с параметрами кристаллического поля, описанными в тексте.

спектр ЭПР порошкообразного образца $\text{Sr}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ (рис. 5, *b*). Расчетный спектр ЭПР порошкообразного образца $\text{Sr}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ содержит одну интенсивную линию в области ~ 2 кОе, которая соответствует ионам Cr^{3+} . Аналогичная группа линий 1 содержится и в экспериментально полученном спектре (рис. 5, *a*). Следовательно, линии группы 1 экспериментально полученных спектров соответствуют ионам хрома Cr^{3+} . Линии серии 2 не могут принадлежать ионам хрома Cr^{3+} с известными параметрами кристаллического поля, а их источником являются молекулы спиропиранов Sp^0 с отличным от нуля спином.

Под действием света в порошкообразном образце происходит увеличение интегральной интенсивности линий 1 и уменьшение интенсивности линий 2 (рис. 5, *a*). Наблюдаемое фотоиндуцированное перераспределение интенсивностей линий ЭПР согласуется с предложенной выше схемой фотостимулированного переноса электронов с нейтральной молекулы спиропирана Sp^0 на ионы Cr^{4+} .

Таким образом, обнаружено влияние УФ-света на эффективный магнитный момент и спектры ЭПР

$\text{Sr}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$. Термически- и фотостимулированное перераспределение электронов между ионами Cr^{3+} , Cr^{4+} и молекулами спиропиранов вызывают зависимость эффективного магнитного момента от температуры в темновых кристаллах и фотоиндуцированное изменение μ_{eff} после облучения, которое максимально при высоких температурах (до 300 К) и исчезает при низких температурах (~ 2 К).

3.2. Фотомагнитный эффект, вызванный фотоизомеризацией спиропиранов. В работе [11] показано, что в кристаллическом состоянии $\text{Sr}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ проявляет фотохромные свойства, характерные для солей спиропиранов. Под действием УФ-облучения происходит разрыв $\text{C}_{\text{spiro}}-\text{O}$ -связи и переход катиона спиропирана из закрытой в открытую форму. Как уже отмечалось, величина эффекта, который может быть вызван этим процессом, в парамагнетике не превышает $\Delta M/M \sim 1\%$. Поэтому на фоне значительного фотомагнитного эффекта, вызываемого перераспределением электронов (см. подраздел 3.1), трудно ожидать, что эффект фотоизомеризации спиропиранов может быть обнаружен. Однако при низких температурах электронные переходы, описанные в подразделе 3.1, замораживаются, поскольку положения уровней Cr^{4+} и Sp^0 оказываются недоступными для термического заселения. Об этом свидетельствует то, что при низкой температуре магнитные моменты образца до и после облучения практически равны и приближаются к расчетному значению для ионов Cr^{3+} (рис. 3). Следует ожидать поэтому, что остаточные изменения, вызванные фотоизомеризацией, можно обнаружить при низких температурах ~ 2 К. С этой целью в наших экспериментах были получены зависимости магнитного момента M от внешнего магнитного поля H при температуре $T = 2$ К до и после облучения УФ-светом (рис. 6). Полученные зависимости были аппроксимированы функцией Бриллюэна для пара-

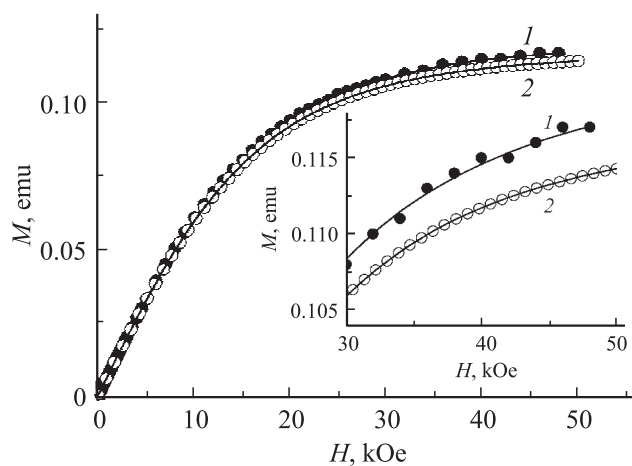


Рис. 6. Зависимость магнитного момента M соединения $\text{Sr}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ от поля H до (1) и после (2) облучения. $T = 2$ К. Сплошные линии — аппроксимация экспериментальных зависимостей соотношением (1).

магнитных частиц

$$M = N_A g \mu_B \left\{ \left(S + \frac{1}{2} \right) \operatorname{cth} \frac{g \mu_B H \left(S + \frac{1}{2} \right)}{k(T - T_0)} - \frac{1}{2} \operatorname{cth} \frac{g \mu_B H}{2k(T - T_0)} \right\}, \quad (1)$$

где N_A — число Авогадро, g — g -фактор, μ_B — магнетон Бора, S — спин парамагнитных частиц, H — напряженность магнитного поля, T — температура, T_0 — параметр, учитывающий магнитные взаимодействия частиц. Из аппроксимации полученных зависимостей функцией Бриллюэна (1) был определен параметр T_0 . Установлено, что до облучения $T_0 = 0.04$ К, а после облучения $T_0 = 0.15$ К. Следовательно, благодаря УФ-облучению происходит увеличение параметра T_0 , характеризующего изменение орбитального момента под действием кристаллических полей, различающихся в темновых и фотоизомеризованных кристаллах. На это указывает совпадение с точностью до порядка величины экспериментально определенного значения kT_0 и теоретически рассчитанного эффекта кристаллического поля [6]. Таким образом, фотоизомеризация катионов спиропиранов вызывает изменение кристаллического поля, управляющего спин-орбитальным вкладом ионов хрома в магнитный момент. Величина такого фотомагнитного эффекта гораздо меньше, чем величина фотомагнитного эффекта, обусловленного переносом заряда (см. подраздел 3.1), а наблюдать его можно при низких температурах ~ 2 К.

3.3. Радиационные парамагнитные дефекты. В органической подрешетке кристаллов можно ожидать образования парамагнитных дефектов под действием УФ-света, так как этот тип эффектов наблюдается в подавляющем большинстве органических материалов. Для изучения вклада радиационных дефектов в магнитные свойства соединения $\text{Sp}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ в чистом виде мы исследовали иодид спиропирана SpI, в котором парамагнитные анионы $\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ были заменены на диамагнитный ион I^- . Так как ионы хрома в иодиде спиропирана отсутствуют, процессы, связанные с фотоиндуцированным переносом заряда (подраздел 3.1) или модуляцией кристаллических полей (подраздел 3.2), отсутствуют.

Освещение SpI производилось в течение 2 h для накопления достаточного количества дефектов. Оно могло повлиять только на ионы Sp^+ . Установлено, что под действием света происходит увеличение магнитного момента иодида спиропирана [10]. Величина фотоиндуцированной добавки к магнитному моменту ΔM убывает с увеличением температуры (рис. 7, a) и качественно согласуется с законом Кюри, т.е. под действием света происходит образование новых парамагнитных центров. Для определения спина радиационных дефектов и их количества были получены зависимости магнитного момента от магнитного поля (рис. 7, b). В облученном соединении SpI при $T = 2$ К основной вклад в магнитный момент дают частицы со средним значением спина $S = 3$

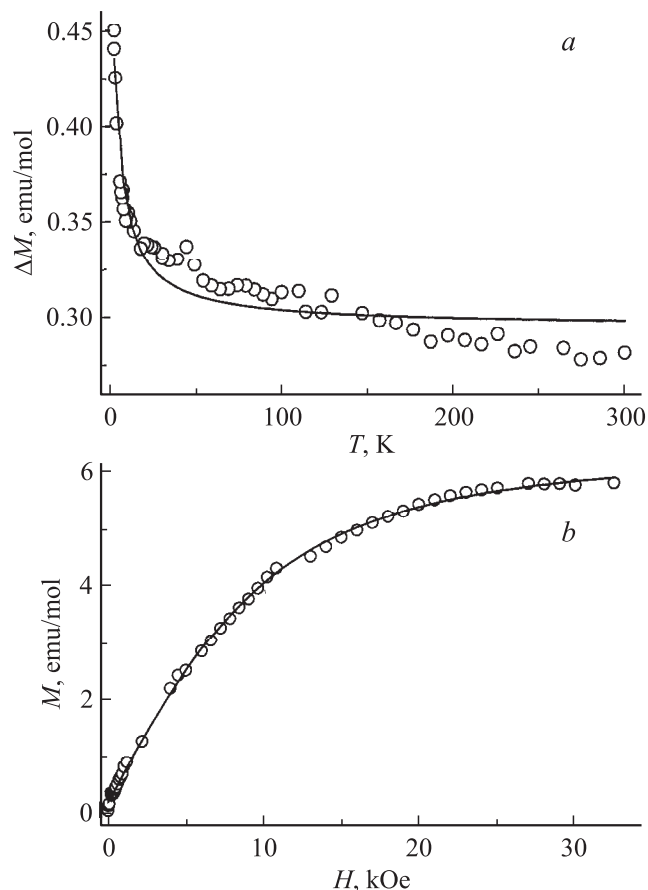


Рис. 7. a) Температурная зависимость фотоиндуцированной добавки к магнитному моменту ΔM в SpI. Сплошной линией показана аппроксимация законом Кюри. b) Зависимость магнитного момента M соединения SpI от магнитного поля H до облучения при температуре $T = 2$ К. Сплошной линией показана аппроксимация функцией Бриллюэна.

(рис. 7, b). Количество этих частиц, полученное из аппроксимации зависимости $M(H)$ функцией Бриллюэна, на четыре порядка величины меньше числа ионов Sp^+ . Было установлено, что концентрация и спин дефектов не зависят от температуры, а их намагнитченность подчиняется закону Кюри.

Высокий спин ($S = 3$), малая концентрация парамагнитных центров и возрастание их количества под действием УФ-света указывают на то, что эти центры являются радиационными дефектами. Если бы этими центрами были атомы примеси, неизбежно присутствующие в соединении, то их количество оставалось бы постоянным, а не увеличивалось под действием света. Высокоспиновые органические молекулы, генерируемые при УФ-облучении, хорошо известны и описаны в литературе. Например, в работе [15] детально изучены соединения тринитрена, образующиеся в процессе фотолиза, со спином $S = 3$.

Таким образом, в соединении SpI наблюдается еще один фотомагнитный эффект, связанный с образованием радиационных дефектов, являющихся модифицирован-

ными молекулами (ионами) спиропиранов. Этот эффект можно наблюдать в органической подрешетке кристаллов при 2–20 К, когда вклад образующихся дефектов в магнитный момент образца оказывается достаточно велик (до 50% при $T = 2$ К). Очевидно, что в кристаллах $\text{Sr}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ на основе тех же молекул спиропиранов, что и в SpI , длительная экспозиция также должна приводить к появлению добавки к эффективному магнитному моменту, связанной с образованием радиационных дефектов. Однако отделить этот эффект от других, описанных в подразделах 3.1 и 3.2, представляется затруднительным при исследовании только одного типа кристаллов $\text{Sr}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$.

4. Выводы

Обнаружены и разделены три различных фотомангнитных эффекта в соединении $\text{Sr}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ и SpI на основе молекулярных ионов спиропиранов Sp^+ и оксалатов хрома $\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ либо анионов Γ^- . Установлено, что при высоких температурах ($T \sim 50\text{--}300$ К) изменение магнитных свойств $\text{Sr}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ под действием ультрафиолетового света с длиной волны 200–350 нм обусловлено фотоиндуцированным переносом заряда. При низких температурах ($T \sim 2\text{--}5$ К) в $\text{Sr}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ наблюдается фотомангнитный эффект, вызванный фотоизомеризацией ионов Sp^+ , модулирующей кристаллическое поле. Под действием длительного (2 h) УФ-облучения происходит образование и накопление парамагнитных радиационных дефектов, которые увеличивают магнитный момент кристаллов SpI при $T \sim 2\text{--}20$ К и способны давать вклад в намагниченность $\text{Sr}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$.

Авторы выражают благодарность С.М. Алдошину, Э.Б. Ягубскому, А.Л. Бучаченко, В.И. Овчаренко, Н.А. Саниной за обсуждение результатов.

Список литературы

- [1] O. Sato. J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. **5**, 203 (2004).
- [2] Y. Einaga. J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. **7**, 69 (2006).
- [3] S.M. Aldoshin. J. Photochem. Photobiol. A: Photochem. Rev. **200**, 19 (2008).
- [4] R. Cle'ment, S. Decurtins, M. Gruselle, C. Train. Monatshefte für Chemie **134**, 117 (2003).
- [5] S. Bénard, E. Riviere, P. Yu, K. Nakatani, K. Delouis. Chem. Mater. **13**, 159 (2001).
- [6] Р.Ю. Моргунов, Ф.Б. Мушенок, С.М. Алдошин, Н.А. Санина. ЖЭТФ **136**, 775 (2009).
- [7] С.М. Алдошин, Н.А. Санина, Р.Б. Моргунов, О.А. Федорова, С.В. Парамонов, В.Б. Локшин, Ф.Б. Мушенок, Г.В. Шилов, К.В. Боженко, Д.В. Корчагин. Изв. РАН. Сер. хим. **3**, 487 (2010).
- [8] Р.Б. Моргунов, Ф.Б. Мушенок, С.М. Алдошин, Е.А. Юрьева, Г.В. Шилов. ФТТ **51**, 1568 (2009).
- [9] R.B. Morgunov, F.B. Mushenok, S.M. Aldoshin, E.A. Yur'eva, G.V. Shilov, Y. Tanimoto. J. Solid State Chem. **182**, 1424 (2009).
- [10] R.B. Morgunov, F.B. Mushenok, S.M. Aldoshin, N.A. Sanina, A. Yur'eva, G.V. Shilov, V.V. Tkachev. New J. Chem. **33**, 1374 (2009).
- [11] С.М. Алдошин, Е.А. Юрьева, Г.В. Шилов, Л.А. Никонова, В.А. Надточенко, В.А. Курганова, Р.Б. Моргунов. Изв. РАН. Сер. хим. **12**, 2541 (2008).
- [12] R.A. Bernhein, E.F. Reichenbecher. J. Chem. Phys. **51**, 997 (1969).
- [13] D. Colignon, E. Kartheuser, S. Rodriguez, M. Villeret. J. Cryst. Growth **159**, 875 (1996).
- [14] А. Керрингтон, Э. Мак-Лечлан. Магнитный резонанс и его применение в химии. Мир, М. (1970). 447 с.
- [15] N. Oda, T. Nakai, K. Sato, D. Shiomi, M. Kozaki, K. Okada, T. Takui. Synth. Met. **121**, 1840 (2001).