

# Магнитные свойства монокристаллов на основе фотохромных молекул спиропиранов и оксалатов хрома

© Р.Б. Моргунов, Ф.Б. Мушенок, С.М. Алдошин, Е.А. Юрьева, Г.В. Шилов

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

E-mail: morgunov20072007@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 1 октября 2008 г.  
В окончательной редакции 25 ноября 2008 г.)

Обнаружено влияние облучения ультрафиолетовым светом на эффективный магнитный момент и температуру Вейсса монокристаллов на основе фотохромных молекул спиропиранов и оксалатов хрома. В облученных образцах наблюдается возникновение дополнительной линии ЭПР в „сильных“ полях  $H = 15.3$  кОе. Анализ угловых зависимостей спектров ЭПР позволил определить вклад ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в магнитные свойства. Из экспериментальных данных установлены параметры кристаллического поля, свидетельствующие об аксиальной симметрии поля лигандов, окружающих ионы  $\text{Cr}^{3+}$ . Получены и проанализированы значения константы Вейсса в порошкообразном образце до облучения (25 К) и после облучения (–25 К). Показано, что отклонение температурной зависимости магнитного момента от закона Кюри вызвано не обменным взаимодействием, а перераспределением электронов между ионами  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{4+}$ .

PACS: 75.50.Xx, 76.30.Fc, 82.50.Hr

## 1. Введение

Актуальной задачей является получение материалов с магнитными свойствами, которыми можно управлять с помощью света оптического диапазона [1–3]. Создание таких материалов возможно путем использования фотохромных соединений. Фотохромоизм можно определить как явление индуцированных светом обратимых переходов изомеров, имеющих различные спектры поглощения [4]. Фотохромизм наблюдается как в органических, так и в неорганических соединениях. Примерами неорганических фотохромных соединений являются кристаллы  $\text{SrTiO}_3$ , допированные ионами переходных металлов [5,6], тербий-галлиевый гранат, допированный кальцием и церием [7] и др. К органическим фотохромным соединениям относятся спиропираны, спирооксазины, нафтопираны и многие другие [4].

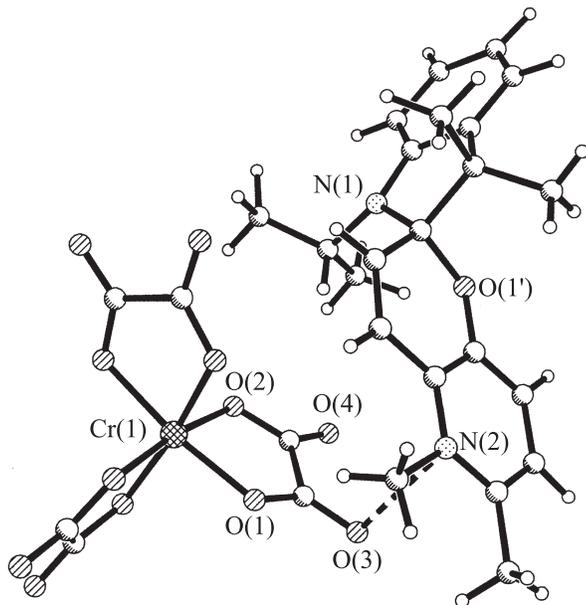
Изменения атомной и электронной структур, происходящие под действием света могут быть использованы и для обратимого изменения магнитных свойств фотохромных соединений. Если фотоиндуцированные изменения затронут лиганды, связывающие два магнитных центра, это приведет и к изменению их обменного взаимодействия, что в свою очередь повлияет на магнитные свойства образца [8]. Другая идея реализации фотомангнитных структур заключается в совмещении в одной кристаллической решетке фотохромных молекул (спиропиранов, спирооксазинов) и парамагнитных комплексов переходных металлов [9]. Можно ожидать, что изменение структуры и электронного состояния спиропирановых молекул, а также оксалатов переходных металлов под действием света будет способно приводить к изменению кристаллических полей и обменных взаимодействий в таких бифункциональных соединениях, что в конечном итоге приведет к изменению их маг-

нитных свойств [3]. Первые попытки создания подобных материалов продемонстрировали принципиальную возможность наблюдения фотомангнитных эффектов в них, однако при этом осталось открытым множество вопросов о механизмах наблюдаемых явлений. В частности, в первых экспериментах не была даже установлена кристаллическая структура полученных соединений, а единственным эффектом влияния света было изменение формы петли гистерезиса при низких температурах [10].

В качестве объекта исследования нами была выбрана недавно синтезированная соль на основе спиропиранов и оксалатов хрома, в которой была надежно установлена кристаллическая структура. Поэтому в нашей работе открываются возможности для обсуждения физических механизмов намагниченности и спиновых взаимодействий кристаллов. Целями настоящей работы являются разделение вкладов различных подсистем в магнитные свойства, установление параметров расщепления спиновых уровней в кристаллическом поле и поиск эффектов влияния ультрафиолетового (УФ) света на магнитные свойства.

## 2. Методика

Оптически прозрачные монокристаллы  $\text{Sp}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  ( $\text{Sp}$  — спиропирановая молекула, подробно описанная в [11]) с естественной огранкой получены по методике, предложенной в [2]. Методом рентгеноструктурного анализа установлено [11], что кристаллическая структура соединения характеризуется тригональной сингонией, 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  $\text{Sp}^+$  (рис. 1). Одна элементарная ячейка



**Рис. 1.** Фрагмент структуры кристалла  $Sp_3Cr(C_2O_4)_3$ . Штриховой линией показан контакт (3.05 Å) между атомом кислорода оксалата и атомом азота спиропирана.

включает в себя две таких нейтральных единицы, связанные между собой центром инверсии. В бездефектной решетке кристалла присутствуют ионы  $Cr^{3+}$ , которые в оксалатах  $Cr(C_2O_4)_3$  располагаются в октаэдрах на осях третьего порядка. Поэтому только один оксалатный лиганд является структурно независимым.

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 ( $\sim 9.4$  GHz), с прямоугольным резонатором типа  $H_{102}$ , частотой модуляции 100 kHz и диапазоном развертки постоянного магнитного поля 0–1.6 kOe. Температура изменялась в диапазоне от 6 до 280 K с точностью измерения 0.1 K в криостате ESR900 Oxford Instruments. При изучении магнитных свойств монокристаллов с помощью ЭПР-спектрометра были получены зависимости первой производной микроволнового поглощения  $dI/dH$  от ориентации кристалла при постоянной температуре  $T = 295$  K (до и после облучения) и температурная зависимость первой производной микроволнового поглощения при фиксированном положении кристалла (до облучения). Образец ориентировался в держателе с помощью оптического микроскопа с точностью  $5^\circ$ , а его вращение в резонаторе осуществлялось с помощью автоматического гониометра ER218PG1.

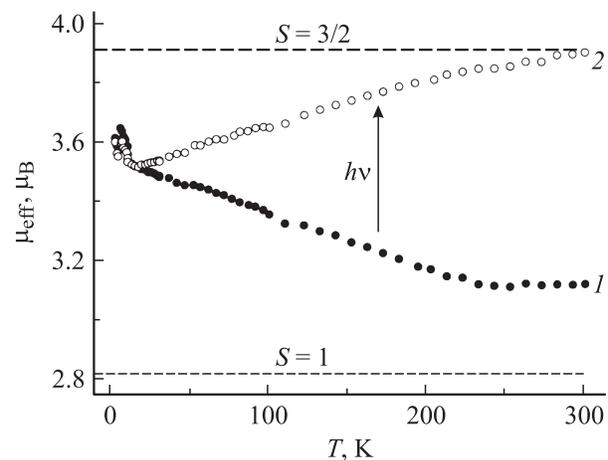
Зависимости магнитного момента  $M$  от температуры  $T = 2$ –300 K в поле  $H = 1000$  Oe и магнитного поля  $H = 0$ –50 kOe при температуре 2 K измерены с помощью СКВИД-магнитометра MPMS 5XL (Quantum Design) на порошкообразных образцах, так как чув-

ствительности СКВИД-магнитометра было недостаточно для измерений на отдельных монокристаллах. Полученные значения магнитного момента для каждой точки температурной зависимости  $M(T)$  пересчитывались в эффективный магнитный момент  $\mu_{eff}$  по формуле  $\mu_{eff} = (8MT/\nu H)^{1/2} \mu_B$ , где  $\mu_B$  — магнетон Бора,  $T$  — температура,  $\nu$  — число молей, величина  $M/\nu H$  характеризует статическую молярную магнитную восприимчивость.

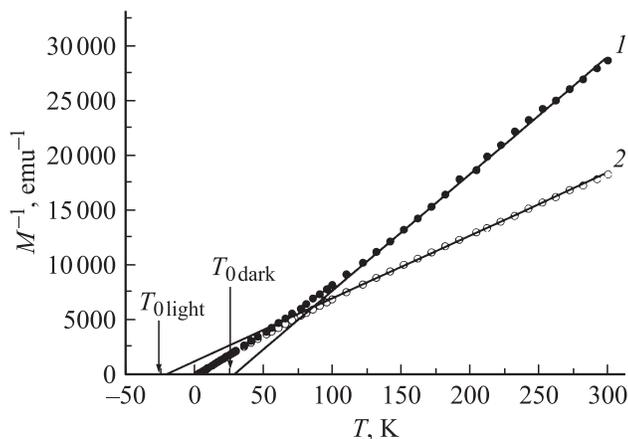
Облучение ультрафиолетовым светом с максимумом интенсивности, приходящимся на длину волны  $\lambda = 350$  nm, производили при комнатной температуре в течение 2 h. При облучении образец перемешивали для того, чтобы обеспечить доступ света ко всем микрокристаллам порошка. Для исключения нагрева образца и устранения эффектов, связанных с действием инфракрасной части спектра, использовался водяной фильтр.

### 3. Экспериментальные результаты

В первой серии опытов магнитный момент порошкообразного образца измеряли с помощью СКВИД-магнитометра. Установлено, что до облучения светом значение эффективного магнитного момента  $\mu_{eff} = 3.1 \mu_B$  постоянно в диапазоне 230–290 K. При понижении температуры от 230 до 15 K  $\mu_{eff}$  плавно возрастает, а ниже 15 K наблюдается резкое увеличение  $\mu_{eff}$  (зависимость 1 на рис. 2). После облучения кристаллов УФ-светом с максимумом интенсивности при 350 nm зависимость  $\mu_{eff}(T)$  сильно изменяется (зависимость 2 на рис. 2). При высоких температурах величина  $\mu_{eff}$  становится равной  $3.91 \mu_B$ . При понижении температуры от 290 до 15 K наблюдается уменьшение  $\mu_{eff}$  до  $3.5 \mu_B$ .



**Рис. 2.** Температурные зависимости эффективного магнитного момента порошкового образца в постоянном магнитном поле 1 kOe. 1 — до облучения, 2 — после облучения УФ-светом (с максимумом излучения при длине волны 350 nm). Штриховыми линиями показаны расчетные значения эффективного магнитного момента в модели парамагнитных образцов со спинами 3/2 и 1.



**Рис. 3.** Зависимости обратного магнитного момента  $M^{-1}$  образца от температуры в магнитном поле 1 кОе. 1 — до облучения, 2 — поле облучения УФ-светом.

В интервале от 15 до 6 К наблюдается резкий рост  $\mu_{\text{eff}}$ , а ниже 6 К  $\mu_{\text{eff}}$  вновь уменьшается. Таким образом, наиболее сильное влияние света наблюдается при высоких температурах, в то время как облучение практически не влияет на эффективный магнитный момент при низких ( $T < 15$  К) температурах.

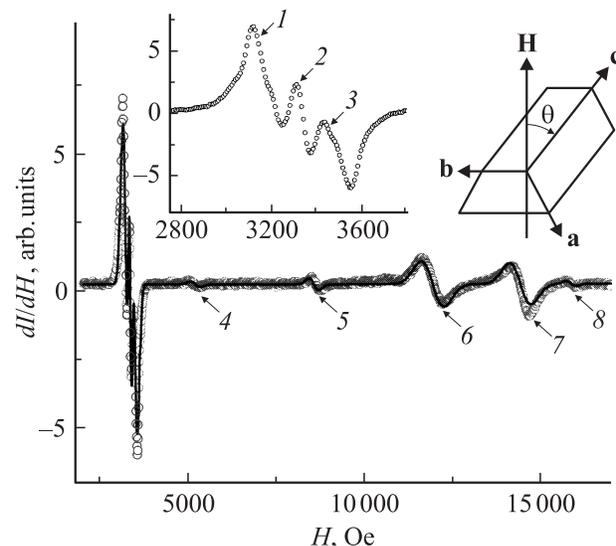
Зависимости обратного магнитного момента образца  $M^{-1}$  от температуры до и после облучения УФ-светом показаны на рис. 3. К линейным высокотемпературным частям зависимостей  $M^{-1}(T)$  проведены касательные, которые отсекают на оси температур отрезки  $T_{0\text{dark}} = 25$  К до облучения и  $T_{0\text{light}} = -25$  К после облучения. Таким образом, под действием УФ-света в кристаллах меняется знак температуры Вейсса.

Во второй серии опытов исследовали ЭПР-спектры монокристаллов. Опишем сначала ЭПР-спектры в кристаллах, не подвергавшихся УФ-освещению. Зависимость первой производной микроволнового поглощения от температуры измерена в диапазоне температур от 6 до 280 К при угле  $\theta$  между направлением постоянного магнитного поля  $\mathbf{H}$  и осью кристалла  $\mathbf{c}$ , равном  $10^\circ$ . 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, несет наибольшее количество информации о переходах между спиновыми уровнями.

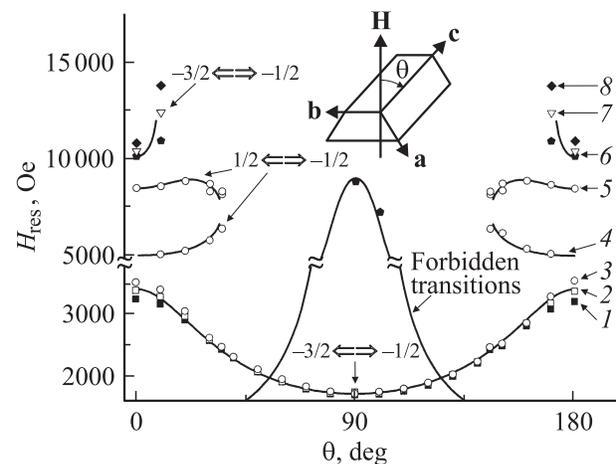
Зависимость резонансных полей линий спектра ЭПР от угла  $\theta$  между осью  $\mathbf{c}$  и направлением внешнего магнитного поля  $\mathbf{H}$  при температуре  $T = 295$  К показана на рис. 5. Угол между кристаллографической осью  $\mathbf{b}$  и направлением постоянного поля спектрометра поддерживался постоянным и равным  $90^\circ$ . В зависимости от ориентации кристалла в спектре наблюдается от трех до восьми резонансных линий. Линии 1–3 при увеличении угла  $\theta$  от 0 до  $90^\circ$  объединяются в одну, при этом уменьшается и соответствующая им резонансная

частота. Линии 4 и 5 наблюдаются только при углах  $\theta$  от 0 до  $35^\circ$ , к тому же линия 5 при углах  $\theta = 30\text{--}35^\circ$  расщепляется на две компоненты. Значения резонансных полей линий 6–8 с увеличением угла  $\theta$  растут, и при углах  $\theta$  от 20 до  $160^\circ$  эти линии не наблюдаются.

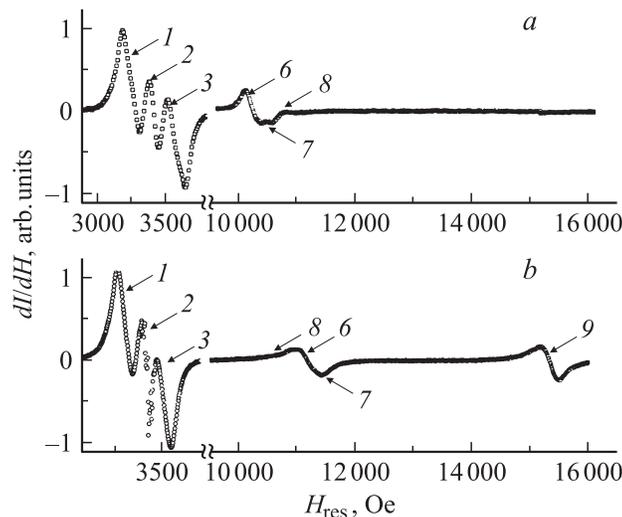
С целью определения параметров резонансных спиновых переходов (резонансных полей и ширин линий) все спектры ЭПР были аппроксимированы линиями



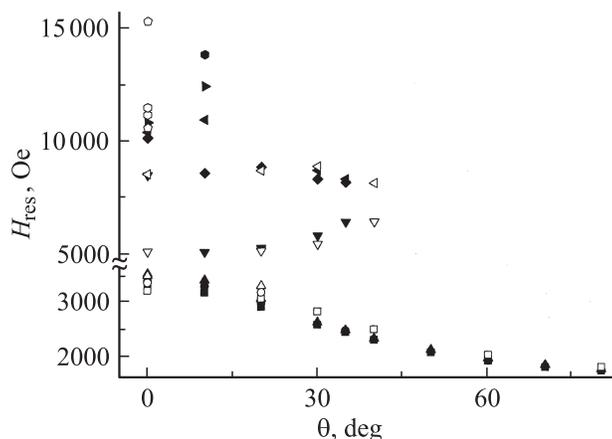
**Рис. 4.** Спектр ЭПР монокристалла при  $T = 15$  К и ориентации  $\theta = 10^\circ$ . Точками показаны экспериментальные данные, сплошная линия — аппроксимация восьмью линиями гауссовой формы. На вставке показаны ориентация кристалла во внешнем магнитном поле и фрагмент спектра ЭПР вблизи  $g$ -фактора, равного 2.



**Рис. 5.** Зависимость резонансных полей электронного парамагнитного резонанса в монокристалле от угла  $\theta$  между направлением магнитного поля и осью кристалла  $\mathbf{c}$ . Постоянное магнитное поле всегда перпендикулярно оси кристалла  $\mathbf{b}$  ( $\mathbf{H} \perp \mathbf{b}$ ),  $T = 295$  К. Сплошными линиями показана аппроксимация уравнениями (6) и (7) (см. текст). На вставке показаны ориентация кристалла относительно магнитного поля  $\mathbf{H}$  и угол  $\theta$ .



**Рис. 6.** Спектр ЭПР до (а) и после (б) облучения. Угол  $\theta$  между направлением постоянного магнитного поля и осью кристалла  $c$  равен  $0^\circ$ .



**Рис. 7.** Зависимость резонансных полей электронного парамагнитного резонанса в монокристалле от угла  $\theta$  между направлением магнитного поля и осью кристалла  $c$  до (темные символы) и после (светлые символы) освещения. Разные символы в пределах одного цвета соответствуют различным линиям ЭПР. Постоянное магнитное поле перпендикулярно оси кристалла  $b$ ,  $T = 295$  К.

гауссовой формы, которые описывали спектр лучше, чем лоренцевы линии. Таким образом, имело место неоднородное уширение, что, вероятно, является следствием неоднородности кристалла и наличия большого количества дефектов в нем. Резонансные поля всех линий спектра практически не зависят от температуры в интервале от 280 до 30 К, и лишь при  $T < 30$  К наблюдается слабое изменение эффективных  $g$ -факторов всех линий.

После получения угловой и температурной зависимости спектра ЭПР монокристалл был облучен ультрафиолетовой ксеноновой лампой в течение 2 h. Затем вновь

была получена угловая зависимость спектров ЭПР в интервале угла  $\theta$  от  $0$  до  $90^\circ$ . На рис. 6 показаны для сравнения два спектра ЭПР до и после облучения, а на рис. 7 приведена угловая зависимость резонансных полей спектра ЭПР до и после облучения. Так как повторная установка кристалла после освещения в резонатор ЭПР-спектрометра неизбежно сопровождается ошибкой в ориентации кристалла  $\sim 5^\circ$ , а положение линий зависит от угла  $\theta$ , критерием правильного сравнения спектров до и после облучения считалось совпадение резонансных полей линий 1–3 в облученном кристалле с их положением в спектре необлученных кристаллов. Это позволяло с высокой точностью (не хуже  $0.1^\circ$ ) вычислять ориентацию образца в спектрометре и судить о возможных изменениях спектров, инициируемых УФ-светом. Из угловых зависимостей линий 1–3 было установлено, что после освещения кристалла УФ-светом его новое положение соответствовало углу  $\theta = 3.8^\circ$ . С высокой точностью линии 4, 5 (на рисунке не показаны) также занимали те же положения, что и до освещения кристалла, что объясняется весьма слабой угловой зависимостью этих линий в исследуемом диапазоне углов. Сдвиг линий 6–8 в область высоких полей был рассчитан для угла  $\theta = 3.8^\circ$  и совпадал с их новым положением после помещения облученного образца в резонатор. Таким образом, в результате освещения эти линии не изменились. Дополнительная линия 9, появившаяся в спектре ЭПР после освещения кристалла при резонансном поле  $H_{\text{res}} = 15300$  Ое, не наблюдалась в исходном необлученном образце ни при каком значении угла в диапазоне  $0$ – $180^\circ$ , что позволяет заключить, что эта линия является новой, т. е. возникшей под действием УФ-облучения. В облученном образце линия 9 наблюдалась только в ограниченном диапазоне углов около  $\theta \approx 0^\circ$ . Вероятно, при других углах она оказывается в области высоких магнитных полей, недоступных для использованного ЭПР-спектрометра.

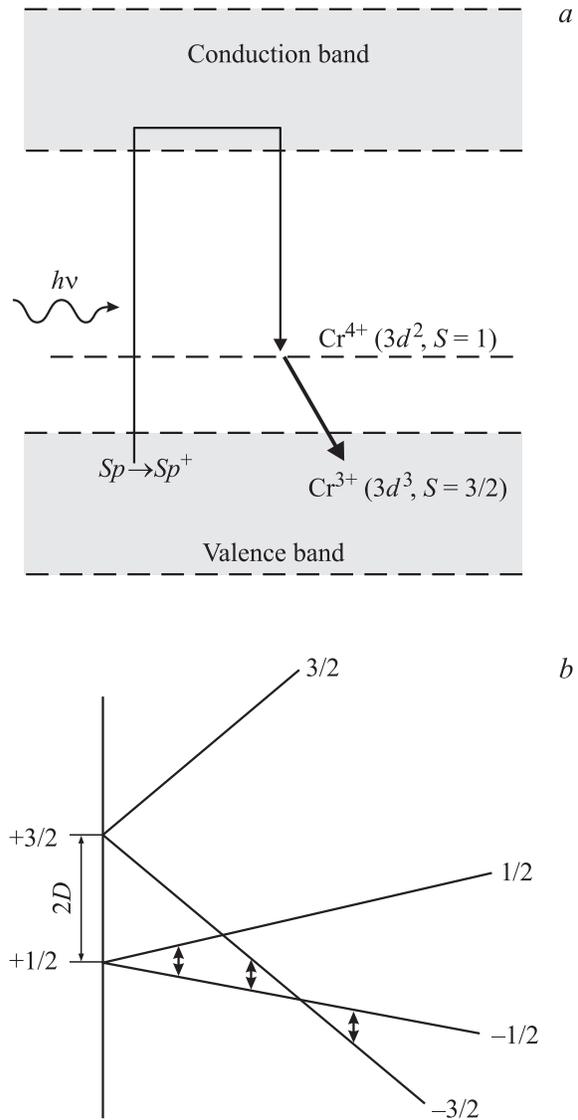
#### 4. Обсуждение

Согласно условиям синтеза и химическим представлениям [2], основную часть парамагнитных частиц в идеальном кристалле должны составлять ионы  $\text{Cr}^{3+}$ , которые в оксалатных комплексах обычно находятся в состоянии  $3d^3$  со спином  $3/2$ . Однако из наших экспериментальных данных следует, что в исходной (не подвергавшемся облучению) образце при высоких температурах значение эффективного магнитного момента  $\mu_{\text{eff}} = 3.1 \mu_B$  находится между значениями эффективного момента частиц со спином 1 ( $\mu_{\text{eff}} = 2.8 \mu_B$ ) и частиц со спином  $3/2$  ( $\mu_{\text{eff}} = 3.9 \mu_B$ ). Поскольку вклад орбитального магнитного момента ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в эффективный магнитный момент образца весьма мал [12], сильное отклонение  $\mu_{\text{eff}}$  от значения  $\mu_B$  при комнатной температуре (рис. 2) нельзя объяснить примесью орбитального момента. Также это отклонение не может быть объяс-

нено наличием дополнительных парамагнитных частиц (дефекты, молекулы спиропиранов с отличным от нуля спином и др.), так как наличие „неучтенных“ частиц с отличным от нуля спином может привести только к увеличению эффективного магнитного момента. Следовательно, вместо частиц  $\text{Cr}^{3+}$  ( $S = 3/2$ ) в образце имеются частицы с меньшим спином. Трудно ожидать, что такими частицами могут быть ионы  $\text{Cr}^{5+}$  со спином  $S = 1/2$ , поскольку энергия их образования чрезвычайно высока. Более вероятно, что такими частицами являются ионы  $\text{Cr}^{4+}$  ( $3d^2$ ,  $S = 1$ ). Ионы  $\text{Cr}^{4+}$  в кристаллической решетке являются метастабильными дефектами, которые образуются в процессе роста и часто встречаются в кристаллах диэлектриков [13] и полупроводников [14,15] в виде дефектов, возбужденных светом или нагревом и возникающих из исходных ионов  $\text{Cr}^{3+}$ . Таким образом, наиболее вероятной причиной значительного отклонения эффективного магнитного момента от значения, характерного для частиц со спином  $3/2$ , может быть пребывание части атомов хрома в метастабильном состоянии  $\text{Cr}^{4+}$ , а не в состоянии  $\text{Cr}^{3+}$ .

Увеличение эффективного магнитного момента  $\mu_{\text{eff}}$  под действием света может быть вызвано увеличением количества парамагнитных частиц. Такими парамагнитными частицами могут быть радиационные дефекты с отличным от нуля спином, образующиеся на спиропиранах и оксалатах под действием света. Но эта причина представляется нам маловероятной, так как для наблюдаемого в эксперименте увеличения  $\mu_{\text{eff}}$  количество дефектов должно быть сравнимо по порядку величины с количеством хрома. Это также подтверждается и тем, что интегральная интенсивность ( $\sim \Delta H_{pp}^2 I$ , где  $\Delta H_{pp}$  — ширина линии ЭПР,  $I$  — амплитуда линии спектра ЭПР) линии 9, которая соответствует возникающим под действием света дефектам (рис. 6), гораздо меньше интегральной интенсивности линий 1–8, соответствующих ионам  $\text{Cr}^{3+}$ . Таким образом, количество образующихся дефектов гораздо меньше количества ионов  $\text{Cr}^{3+}$ . Другой возможной причиной увеличения эффективного магнитного момента может быть увеличение суммарного спина уже имеющихся в кристалле парамагнитных метастабильных частиц  $\text{Ce}^{4+}$  путем присоединения к ним электрона, возбужденного светом в зону проводимости (рис. 8, а). Электроны, находящиеся в зоне проводимости, захватываются ионами  $\text{Cr}^{4+}$  ( $S = 1$ ), которые переходят в ионы  $\text{Cr}^{3+}$  ( $S = 3/2$ ).

Возможность существования ионов  $\text{Cr}^{4+}$  и изменения их количества под действием света в диэлектрических кристаллах была подтверждена методом ЭПР на примере  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [13]. Количество ионов  $\text{Cr}^{4+}$  в кристалле было искусственно увеличено путем замещения ионов  $\text{O}^{2-}$  на ионы  $\text{N}^{3-}$ , что приводило к компенсации заряда. Соотношение ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{4+}$  оценивалось по интенсивности соответствующих им линий спектра ЭПР. Там же было показано, что освещение в течение нескольких минут ртутной лампой ( $h\nu \approx 3\text{eV}$ ) кристалла  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , содержащего ионы  $\text{Cr}^{4+}$ , переводит практически все ионы  $\text{Cr}^{4+}$



**Рис. 8.** а) Возможное расположение энергетических уровней ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{4+}$  в зонной схеме кристалла. б) Расщепление спиновых уровней иона  $\text{Cr}^{3+}$  в кристаллическом и внешнем магнитных полях ( $E \ll D$ ). Вертикальными стрелками показаны переходы, наблюдавшиеся в эксперименте.

в ионы  $\text{Cr}^{3+}$ . Таким образом, установлена возможность изменения зарядового состояния ионов  $\text{Cr}^{4+}$  на  $\text{Cr}^{3+}$  под действием света, связанная с переносом заряда в диэлектрике. Аналогичная ситуация может иметь место и в случае нашего соединения.

Оценим влияние различных факторов на температуру Вейсса. Вклад в величину температуры Вейсса  $T_0$  могут давать обменное, диполь-дипольное взаимодействие, а также расщепление спиновых уровней в кристаллическом поле из-за спин-орбитального взаимодействия.

Молярная магнитная восприимчивость монокристалла, содержащего парамагнитные ионы в аксиальном поле лигандов с параметром расщепления спиновых уровней  $D$ , в основном состоянии  ${}^4A_2$  иона  $\text{Cr}^{3+}$  описывается

выражениями [16]

$$\chi_{\parallel} = \frac{N_A g_{\parallel}^2 \mu_B^2}{4kT} \left[ \frac{1 + 9 \exp(-2D/kT)}{1 + \exp(-2D/kT)} \right], \quad (1)$$

$$\chi_{\perp} = (N_A g_{\perp}^2 \mu_B^2 / 4kT) [1 + \exp(-2D/kT)]^{-1} + (3N_A g_{\perp}^2 \mu_B^2 / 4D) \tanh(D/kT), \quad (2)$$

где  $\chi_{\parallel}$  и  $\chi_{\perp}$  — магнитная восприимчивость в плоскости симметрии и в направлении, перпендикулярном плоскости симметрии;  $N_A$  — число Авогадро;  $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$  — значения  $g$ -фактора в плоскости симметрии и в направлении, перпендикулярном плоскости симметрии;  $\mu_B^2$  — магнетон Бора;  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — температура. Для порошкообразного образца магнитная восприимчивость может быть найдена как среднее значение выражений (1) и (2)

$$\chi = \frac{2\chi_{\parallel} + \chi_{\perp}}{3}. \quad (3)$$

Значение параметра расщепления спиновых уровней в монокристалле  $D$  определено методом ЭПР (см. далее) и равно  $0.619 \text{ см}^{-1}$ . Это значение  $D$  было использовано в выражениях (1)–(3), что позволило рассчитать вклад кристаллического поля в температуру Вейсса, равный  $0.6 \text{ К}$ . Получается, что температура Вейсса, обусловленная влиянием кристаллического поля, гораздо меньше полученных на опыте значений  $T_{0 \text{ dark}} = 25$  и  $T_{0 \text{ light}} = -25$ , т.е. наличие температуры Вейсса не может быть объяснено действием кристаллического поля.

Теперь оценим вклад диполь-дипольного взаимодействия в температуру Вейсса. Энергия дипольного взаимодействия может быть рассчитана как [17]

$$\frac{E_{\text{dip}}}{k} = \frac{(g\mu_B S)^2}{kV}, \quad (4)$$

где  $V$  — объем элементарной ячейки, равный  $2.23 \cdot 10^{-27} \text{ м}^3$ . Согласно выражению (4), энергия дипольного взаимодействия составляет  $25 \text{ мК}$ , т.е. диполь-дипольное взаимодействие ионов хрома также не может объяснить экспериментальные значения температуры Вейсса.

Согласно данным о кристаллической структуре исследуемого соединения, расстояние между ионами хрома составляет  $12.8 \text{ \AA}$ . Это означает, что прямое обменное взаимодействие между спинами оксалатов хрома также весьма мало и не может объяснить наблюдаемого нами значения  $T_0$ . Косвенное обменное взаимодействие также не может объяснить ненулевую температуру Вейсса, так как между молекулами спиропиранов, принадлежащих различным молекулам оксалата, не существует ковалентных химических связей, способных передавать обменное взаимодействие. Таким образом, обменное, диполь-дипольное и спин-орбитальное взаимодействия не могут объяснить экспериментально полученное значение  $T_{0 \text{ dark}} = 25 \text{ К}$  до облучения и  $T_{0 \text{ light}} = -25 \text{ К}$  после облучения (рис. 3). Видимо, наличие температуры

Вейсса и смена ее знака при освещении обусловлены другой причиной. Например, термоактивированными переходами электронов между примесными уровнями, расположенными в запрещенной зоне, и зоной проводимости. Косвенным подтверждением этого предположения служит тот факт, что при низких температурах ( $T < 15 \text{ К}$ ) температурные зависимости эффективного магнитного момента  $\mu_{\text{eff}}$  облученного и необлученного образцов практически одинаковы (рис. 2). Таким образом, при  $T < 15 \text{ К}$  заняты нижние электронные уровни, „не чувствительные“ к действию света. При температуре  $T > 15 \text{ К}$  под действием термического возбуждения начинается заселение энергетических уровней, конфигурация которых может изменяться под действием света. При изменении температуры происходит перераспределение заряда и изменение соотношения числа низкоспиновых ( $\text{Cr}^{4+}$ ,  $S = 1$ ) и высокоспиновых ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $S = 3/2$ ) состояний. Влияние температуры на количество ионов  $\text{Cr}^{4+}$  было обнаружено и в работе [13], в которой отжиг в атмосфере кислорода переводил практически полностью ионы  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{Cr}^{4+}$ .

Появление дополнительной линии 9 в спектре ЭПР облученного образца может быть вызвано возникновением радиационных дефектов в молекулах спиропиранов под действием УФ-облучения. В пользу этой точки зрения говорит и увеличение эффективного магнитного момента  $\mu_{\text{eff}}$  облученных кристаллов, что соответствует переносу электронов через зону проводимости от молекул спиропиранов к ионам  $\text{Cr}^{4+}$ .

Для установления возможного влияния расщепления спиновых уровней в кристаллическом поле на температуру Вейсса и разделения вклада частиц с различными спинами в эффективный магнитный момент угловая зависимость спектров ЭПР была проанализирована, исходя из следующих представлений. Ион хрома  $\text{Cr}^{3+}$  в молекуле оксалата находится в октаэдрическом окружении лигандов. Поэтому спиновый гамма-тонан для иона  $\text{Cr}^{3+}$  в основном состоянии  ${}^4A_2$  имеет вид [18]

$$\hat{H} = \mu_B H_g S + D[S_z^2 + S(S+1)] + E(S_x^2 - S_y^2), \quad (5)$$

где  $S = 3/2$  — спин иона хрома  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\mu_B$  — магнетон Бора,  $g$  — фактор Ланде,  $D, E$  — параметры расщепления в нулевом поле. Четыре спиновых уровня в результате расщепления в поле лигандов образуют пару дублетов (рис. 8, *b*). Величина расщепления между ними равна  $2(D^2 + 3E^2)^{1/2}$ . В случае, когда магнитное поле приложено параллельно оси  $z$ , энергии переходов могут быть записаны как

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

$$\Delta E_z(1/2 - -1/2) = 2[(D - g_{zz} \mu_B H)^2 + 3E^2]^{1/2}. \quad (7)$$

Из этой системы уравнений следует, что линии 1–3 (рис. 4) соответствуют переходу  $(-3/2) - (-1/2)$ , линии 4 и 5 (рис. 4, 5) соответствуют переходу

$(-1/2)-(1/2)$  в слабом и сильном полях, а линии 6–8 отвечают переходу  $(-3/2)-(-1/2)$  в сильном магнитном поле. При углах между направлением магнитного поля и осью с  $\theta = 30-35^\circ$  для линии 5 наблюдается расщепление на две линии. Отдельные экспериментальные точки при углах  $90-100^\circ$  в области  $H_{\text{res}} = 7-9$  кОе соответствуют переходу  $(3/2)-(1/2)$ , не наблюдаемому при малых углах  $\theta$ .

Аппроксимация угловой зависимости выражениями (6) и (7) позволила определить  $g$ -фактор и параметры расщепления в нулевом поле (рис. 5):  $g_{zz} = g_{xx} = g_{yy} = 1.956$ ,  $D = 0.619 \text{ см}^{-1}$ . Величина параметра  $E \sim 10^6 \text{ см}^{-1}$  значительно меньше  $D$ . Так как величина параметра  $E$  указывает на отклонение симметрии поля лигандов от осевой, его малость по сравнению с  $D$  говорит о близости симметрии к аксиальной. 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  $\text{NaMgAl}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  [19],  $\text{K}_3\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [20] и  $\text{Na}_3\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  [21]. Все изложенное выше позволяет сделать вывод, что линии 1–8 отвечают электронному парамагнитному резонансу на ионах хрома  $\text{Cr}^{3+}$ . В то же время в необлученном образце не было обнаружено линий, которые могли бы соответствовать электронному парамагнитному резонансу на ионах  $\text{Cr}^{4+}$ . Возможно, что причиной этому является значительное расщепление спиновых уровней под действием кристаллического поля, характерное для ионов  $\text{Cr}^{4+}$  [22], которое смещает линии ЭПР в область высоких магнитных полей.

С целью верификации таких искажений были проведены дополнительные исследования кристаллов методами рентгеноструктурного анализа. Установлено, что обе независимые связи Cr–O (рис. 1) одинаковы в пределах ошибки измерений. Известно, что кристаллическая структура, которая определяется из рентгеноструктурного анализа, является усредненной по пространству и времени, однако можно определить малые различия в ней, связанные со статистическим смещением атомов от среднего положения. Для этого нами получены зависимости квадрата амплитуды тепловых колебаний  $U^2$  от температуры  $T$ . Известно, что в классической области в гармоническом приближении эта зависимость является линейной, и при экстраполяции температуры в нулевое значение квадрат амплитуды тепловых колебаний также должен стремиться к нулю. Однако, если положение атома является среднестатистическим двух или более близких положений атомов, в его тепловых параметрах возникает добавка, не зависящая от температуры. В этом случае при линейной экстраполяции графика зависимости  $U^2(T)$  на оси амплитуды тепловых колебаний будет отсечен отрезок, пропорциональный квадрату расстояния между преимущественно заполненными положениями атома. В частности, если имеются две близкие позиции атома, то эта величина равна  $\mu(1-\mu)\Delta^2$ , где

$\mu$  и  $(1-\mu)$  — вероятности нахождения атомов в этих позициях, а  $\Delta$  — расстояние между ними.

Установлено, что для атома Cr при стремлении температуры  $T$  к нулю квадрат амплитуды тепловых колебаний  $U^2$  также стремится практически к нулю. Однако для атомов кислорода нашлись компоненты эллипсоидов тепловых колебаний, которые включали в себя заметные, не зависящие от температуры, добавки. Для атома O(1) она составляет около  $0.010 \text{ \AA}^2$ , что находится за пределами ошибок. Следовательно, реальная геометрия октаэдра несколько отличается от той, что определена в среднем. Таким образом, атом хрома находится не в правильном, а в искаженном октаэдрическом окружении, что приводит к снятию вырождения энергетических уровней, и может приводить к наличию нескольких близкорасположенных линий спектра ЭПР 1–3, отвечающих одному и тому же переходу  $(-3/2)-(-1/2)$ . Это наблюдается и для линий 5 и 6–8. Таким образом, рентгеноструктурные исследования подтвердили существование трех неэквивалентных позиций  $\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ , наличие которых объясняет расщепление линий спектра ЭПР.

## 5. Заключение

Обнаружено влияние УФ-света на эффективный магнитный момент, константу Вейсса и спектры ЭПР в кристаллах  $\text{Sr}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ . Анализ экспериментальных данных показывает, что помимо ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , ожидаемых в полученной кристаллической структуре, присутствуют замещающие их частицы со спином, меньшим  $3/2$ . УФ-свет способствует необратимому превращению этих низкоспиновых частиц в ионы  $\text{Cr}^{3+}$ . Наиболее вероятно, что под действием света происходит возбуждение электронов в зону проводимости и последующий их захват ионами  $\text{Cr}^{4+}$  со спином 1, существующими в исходном кристалле в метастабильном состоянии. Этот процесс приводит к преимущественному заполнению состояний  $\text{Cr}^{3+}$ . Полученное экспериментально абсолютное значение температуры Вейсса 25 К не может быть объяснено диполь-дипольным, спин-орбитальным или обменным взаимодействием. Наиболее вероятной причиной существования температуры Вейсса и смены ее знака под действием света является термически или фотостимулированное перераспределение электронов между энергетическими уровнями ионов  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{4+}$  и молекул спиропиранов.

## Список литературы

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

- [4] S. Kobatake, M. Irie. *Ann. Rep. Prog. Chem. C* **99**, 277 (2003).
- [5] R.I. Berney, D.L. Cowan. *Phys. Rev. B* **23**, 37 (1981).
- [6] B.W. Faughnan. *Phys. Rev. B* **4**, 3623 (1971).
- [7] H. Dachraoui, R.A. Rupp, K. Lengyel, M.A. Ellabban, M. Fally, G. Corradi, L. Kovács, L. Aclermann. *Phys. Rev. B* **74**, 144 104 (2006).
- [8] K. Nakatani, P. Yu. *Adv. Mater.* **13**, 1411 (2001).
- [9] С.М. Алдошин. *Успехи химии* **59**, 1144 (1980).
- [10] С.М. Алдошин, Н.А. Санин, В.А. Надточенко, Е.А. Юрьева, В.И. Минкин, Н.А. Волошин, В.Н. Икорский, В.И. Овчаренко. *Изв. РАН. Сер. хим.* **6**, 1 (2007).
- [11] С.М. Алдошин, Е.А. Юрьева, Г.В. Шилов, Л.А. Никонова, В.А. Надточенко, Е.В. Курганов, Р.Б. Моргунов. *Изв. РАН. Сер. хим. В печати.*
- [12] С.В. Вонсовский. *Магнетизм, Наука, М.* (1971). 1032 с.
- [13] R.H. Hoskins, V.H. Soffer. *Phys. Rev.* **113**, A 420 (1964).
- [14] D.C. Look, S. Chaudhuri, L. Eaves. *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1728 (1982).
- [15] О.Н. Горшков, Е.С. Демидов, С.А. Тюрин, А.Б. Чигинева, Ю.И. Чигиринский. *ФТТ* **44**, 51 (2002).
- [16] R.D. Chirico, R.L. Carlin. *Inorg. Chem.* **19**, 3031 (1980).
- [17] E.M. Chudnovsky, D.A. Garanin. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 157 201-1 (2002).
- [18] А. Керрингтон, Э. Мак-Лечлан. *Магнитный резонанс и его применение в химии. Мир, М.* (1970). 447 с.
- [19] R.A. Bernhein, E.F. Reichenbecher. *J. Chem. Phys.* **51**, 997 (1969).
- [20] D.C. Doetschman. *J. Chem. Phys.* **60**, 2647 (1974).
- [21] Y. Kawasaki, L. Forster. *J. Chem. Phys.* **50**, 1010 (1969).
- [22] X. Куска, М. Роджерс. *ЭПР комплексов переходных металлов. Мир, М.* (1970). 219 с.