

# Исследование фотохромных кластерных систем на основе оксидов Mo методом ЭПР-спектроскопии

© В.Н. Андреев, С.Е. Никитин, В.А. Климов, С.В. Козырев\*, Д.В. Лещев\*, К.Ф. Штельмах\*\*

Физико-технический институт им А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

\* Институт высокопроизводительных вычислений и баз данных,  
198005 Санкт-Петербург, Россия

\*\* Санкт-Петербургский государственный технический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 18 июля 2000 г.

В окончательной редакции 17 августа 2000 г.)

Исследованы спектры ЭПР в кластерных системах полиоксаметаллатов: высокодисперсный порошок комплекса  $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]$ –лимонная кислота, молибденовая кислота, оксид молибдена (VI). Исходные образцы окрашивались с помощью УФ-облучения (фотохромный эффект), а также путем термического отжига. Наблюдаемый на фотоокрашенных образцах  $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]$ –лимонная кислота сигнал ЭПР ( $g_{\perp} = 1.94$ ,  $g_{\parallel} = 1.92$ ) соответствует электрону на атоме молибдена, подтверждая данные электронного спектра. Кроме того, у окрашенной системы  $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]$ –лимонная кислота имеется сигнал ЭПР ( $g = 2.02$ ), соответствующий ”дырке” на органическом лиганде, что подтверждает ранее выдвинутую модель внутримолекулярного переноса электрона под воздействием УФ-излучения. Термически окрашенная молибденовая кислота имеет аналогичный спектр ЭПР ( $g = 1.88, 1.92, 1.93, 1.98$ ). На остальных образцах сигнал ЭПР не наблюдался. Показано, что неспаренный электрон на атомах молибдена существенно делокализован по всем атомам металла в кластере.

Работа поддержана российской программой ”Фуллерены и атомные кластеры” (задание 3-1-98).

Известно, что в растворах и пленках, содержащих кластеры полиоксамолибдатов (ПОМ), наблюдается фотохромный эффект [1–6], состоящий в изменении окраски при облучении светом ультрафиолетового диапазона (УФ). Для объяснения эффекта в работах [1–6] была предложена модель окрашивания кластерных систем ПОМ под воздействием УФ-излучения. В соответствии с ней кластеры ПОМ образуют комплексы, взаимодействуя с водой, протонами и органическими лигандами. В таком комплексе при возбуждении УФ-излучением может проходить реакция внутримолекулярного переноса электрона (electron transfer), которая влечет за собой изменение степени окисления металла в кластере за счет необратимого изменения органического компонента. Появление электрона на  $d$ -орбиталях атома металла приводит к возникновению полос поглощения в видимой и ИК-областях, связанных с  $d-d$ -переходами.

В наших работах [7,8] было выполнено исследование фотохромного эффекта в системе водный раствор лимонной кислоты  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  — гептамолибдат аммония  $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]$ . Мы обнаружили обратимость фотохромного эффекта, отсутствие продуктов окисления органической кислоты и уменьшение  $pH$ . Эти экспериментальные факты не укладываются в теоретическую схему, предлагаемую в [1–6], и поэтому мы предложили в [7,8] модифицированную модель окрашивания кластерных систем оксидов молибдена. Существенной особенностью нашей модели является появление неспаренных электронов в процессе фотоокрашивания.

В настоящей работе с помощью метода ЭПР проведены исследования неспаренных электронов, возникающих при фотохромном эффекте в кластерах ПОМ.

## 1. Экспериментальные методики

1) Приготовление образцов. В качестве основного объекта исследований были выбраны высокодисперсные порошки, полученные из растворов фотохромных кластерных соединений. Выбор таких образцов связан с тем, что при работе с водными растворами резко снижаются возможности эксперимента. Мы полагаем, что процессы взаимодействия фотохромных ПОМ с УФ-излучением аналогичны как в растворе, так и в высокодисперсном порошке.

Для получения высокодисперсных порошков нами была предложена следующая методика. Были приготовлены два типа водных растворов, содержавших гептамолибдат аммония  $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]$  и лимонную кислоту  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ . Для изготовления растворов использовались лимонная кислота марки о.с.ч. и гептамолибдат аммония производства Aldrich Chem. Company, USA. Раствор типа 1 имел концентрации  $0.027M (\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] + 0.071M \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ; а раствор типа 2 — концентрации  $0.018M (\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] + 0.071M \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ . Оба раствора были окрашены облучением УФ-светом в течение 85 min. Эти два типа растворов различались своими фотохромными свойствами, т.е. реакцией на УФ-облучение. Полосы поглощения первого раствора лежат в области 750 nm, а у второго уширяется край

g-факторы кластерных систем на основе оксида молибдена

Образец	Воздействие	Изменение	g-факторы
$(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]\text{-C}_6\text{H}_8\text{O}_7(1)$	УФ	1*	1.92, 1.94, 2.02
$(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]\text{-C}_6\text{H}_8\text{O}_7(1)$	Нет	Нет	Нет
$(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]\text{-C}_6\text{H}_8\text{O}_7(2)$	УФ	2*	Нет
$(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]\text{-C}_6\text{H}_8\text{O}_7(2)$	Нет	Нет	Нет
$\text{H}_2\text{MoO}_4$	Отжиг в вакууме	1*	1.88, 1.92, 1.93, 1.98
$\text{H}_2\text{MoO}_4$	Отжиг в $\text{H}_2$	1*	1.88, 1.93, 1.95
$\text{H}_2\text{MoO}_4$	Нет	Нет	Нет
$\text{MoO}_3$	Отжиг в вакууме	1*	Нет
$\text{MoO}_3$	Отжиг в $\text{H}_2$	1*	Нет
$\text{MoO}_3$	Нет	Нет	Нет

Примечание. 1\* — полоса поглощения 750 nm, 2\* — наблюдается сдвиг края поглощения.

поглощения [7,8]. Затем облученные светом растворы обоих типов высушивались в эксикаторе в присутствии концентрированной серной кислоты. Аналогичным способом готовились порошки и из необлученных растворов. Мы полагаем, что при таком способе обезвоживания в полученных порошках сохраняется лигандное окружение кластера, которое играет основную роль в фотохромном процессе. Данный подход позволяет исследовать свойства кластерных систем как в основном, так и в возбужденных состояниях.

Кроме того, была приготовлена серия образцов родственных соединений, включавшая в себя порошки оксида молибдена ( $\text{MoO}_3$ ) и молибденовой кислоты ( $\text{H}_2\text{MoO}_4$ ). Эти материалы невозможно окрасить с помощью УФ-излучения. Однако они окрашиваются с помощью термического отжига в вакууме ( $10^{-5}$  Torr) или в атмосфере водорода при температуре 773 K. Эти материалы при отжиге также приобретают синюю окраску, связанную с появлением полосы поглощения в области 750 nm [9,10]. Полученные порошки также исследовались методом ЭПР.

2) Спектр ЭПР. Измерения проводились на спектрометре ЭПР ER220D фирмы "Bruker" при комнатной температуре и температуре жидкого азота в 3 см-диапазоне. СВЧ-мощность при измерениях изменялась от 75 до 30 mW. Для увеличения сигнала использовалась 100 kHz-модуляция с амплитудой 32 G. Поскольку использование охлаждения до температуры 77 K не дало никаких новых результатов, приведены только спектры, снятые при комнатной температуре (образцы отожженных материалов не исследовались при низких температурах).

## 2. Обсуждение полученных результатов

1) Экспериментальные результаты. Мы сравнивали спектры ЭПР окрашенных и неокрашенных фотохромных соединений ПОМ. Результаты измерений ЭПР-сигналов различных кластерных систем ПОМ представлены в таблице и на рис. 1.

Полученный спектр ЭПР окрашенных порошков системы гептамолибдат аммония–лимонная кислота, имевший полосу поглощения в области 750 nm, содержит два близких сигнала ( $g = 1.92, 1.94$ ) и сигнал  $g = 2.02$ . У всех трех сигналов сверхтонкая структура (СТС) нами не наблюдалась. Первые два g-фактора соответствуют неспаренному электрону на атомах молибдена, g-тензор

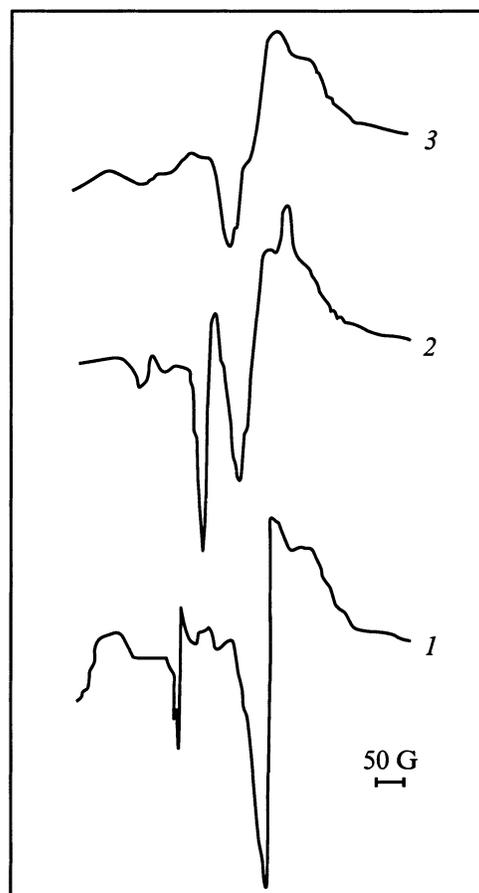
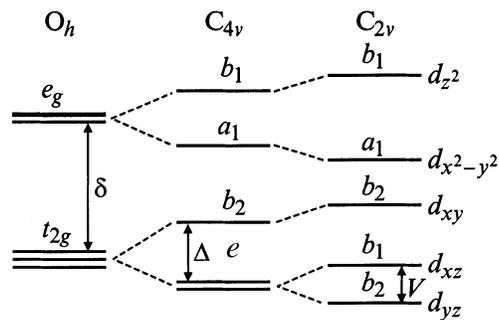


Рис. 1. Спектры ЭПР: фотоокрашенная система гептамолибдат аммония–лимонная кислота (1); молибденовая кислота, отожженная в вакууме (2); молибденовая кислота, отожженная в атмосфере водорода (3).



**Рис. 2.** Схема расщеплений *d*-орбиталей в поле лигандов.  $\delta$ ,  $\Delta$ ,  $V$  — параметры расщепления энергий *d*-орбиталей,  $O_h$  — октаэдрическое,  $C_{4v}$  — тетраэдрическое,  $C_{2v}$  — ромбическое расщепление.

которого обладает слабой анизотропией; *g*-фактор 2.02 соответствует неспаренному электрону (дырке) на атомах органического радикала. Данная интерпретация результатов ЭПР находится в согласии с заключениями, сделанными в работах [5,11,12].

Сигнал ЭПР наблюдается также у образцов отожженной в вакууме и в водороде молибденовой кислоты. В случае отжига в вакууме имеются четыре сигнала: три определяются электроном на атомах молибдена ( $g = 1.88, 1.92, 1.93$ ), один — на кислородном атоме ( $g = 1.98$ ) ( $O^-$ ). При отжиге в атмосфере водорода сигнал  $g = 1.98$  отсутствует, что соответствует отрыву электрона от атома водорода.

Как видно из таблицы, остальные образцы материалов, содержащих кластеры оксида молибдена, не дают сигнала ЭПР.

2) Анализ *g*-тензоров. Анализ *g*-тензоров проводился в соответствии с моделью Блини и О’Брайен [13,14] для конфигурации  $d^5(d^1)$  атома металла в октаэдрическом окружении:

$$\left. \begin{aligned} \Psi^+ &= a(-id_{yz}\alpha) + b(-d_{xz}\alpha) + c(id_{xy}\beta), \\ \Psi^- &= a(-id_{yz}\beta) + b(d_{xz}\beta) + c(-id_{xy}\alpha), \\ a^2 + b^2 + c^2 &= 1; \end{aligned} \right\} \text{— базис,}$$

$$\left. \begin{aligned} (E_{yz} - E)a + (\zeta/2)b + (\zeta/2)c &= 0, \\ (\zeta/2)a + (E_{xz} - E)b + (\zeta/2)c &= 0, \\ (\zeta/2)a + (\zeta/2)b + (E_{xy} - E)c &= 0; \end{aligned} \right\} \text{— секулярные уравнения,}$$

$$E_{xz} = -\Delta/3 - V/2, \quad E_{yz} = -\Delta/3 + V/2, \quad E_{xy} = 2\Delta/3;$$

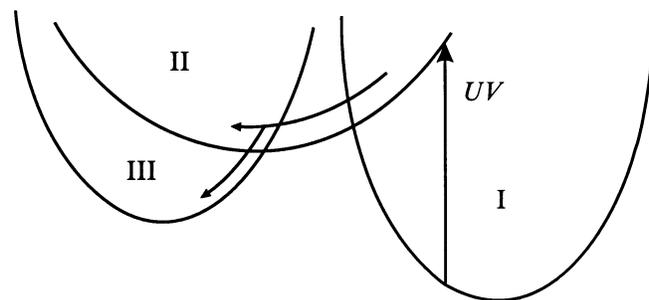
$$\left. \begin{aligned} g_{xx} &= 2(-a^2 + b^2 + c^2) + 4kbc, \\ g_{yy} &= 2(+a^2 - b^2 + c^2) + 4kac, \\ g_{zz} &= 2(+a^2 + b^2 - c^2) + 4kab; \end{aligned} \right\} \text{— } g\text{-тензор,}$$

где  $\zeta$  — константа спин-орбитального взаимодействия,  $k$  — фактор орбитального сокращения,  $V$  и  $\Delta$  — параметры расщепления энергий *d*-орбиталей в поле лигандов (рис. 2).

Для *g*-тензора комплекса гептамолибдат аммония–лимонная кислота ( $g = 1.92, 1.94$ ) в пределах ошибки определения существует практически вырожденное решение:  $a = 0.57, b = 0.57, c = 0.58, k = 0.95, V/\zeta = 0.00, \Delta/\zeta = 0.037$ . Для молибденовой кислоты решение выглядит аналогично:  $a = 0.57, b = 0.58, c = 0.59, k = 0.95, V/\zeta = 0.01, \Delta/\zeta = 0.037$ . Данное решение отвечает полностью распределенному по семи атомам металла электрону и хорошо объясняет отсутствие линий СТС. Наличие трех *g*-факторов для молибденовой кислоты указывает на ромбическое искажение окружения атома молибдена, однако малые расщепления в кристаллическом поле ( $V$  и  $\Delta$ ) позволяют судить о его небольшой величине. Отсутствие третьего сигнала для комплекса гептамолибдат–лимонная кислота свидетельствует о более высокой симметрии кислородного октаэдра (только тетраэдрическое искажение).

3) Модель фотоокрашивания. Проведенные эксперименты находятся в согласии с предложенной моделью фотоокрашивания кластерной системы гептамолибдат аммония–лимонная кислота. Полагая, что электронные структуры окрашенных и неокрашенных кластеров в порошках, полученных по нашей методике, и в растворе близки, мы обобщили результаты исследований в единую модель фотохромного эффекта.

Молекулярная система  $(NH_4)_6[Mo_7O_{24}]-C_6H_8O_7$  (полученная из растворов типа 1), находящаяся в основном состоянии I, переходит в возбужденное состояние II (рис. 3) благодаря поглощению УФ-излучения, а затем релаксирует в состояние III (синее окрашивание), в котором один электрон оказывается на *d*-орбиталях молибдена. Этим электроном обусловлено появление полос поглощения в районе 750 nm. В результате в системе оказываются два удаленных друг от друга неспаренных электрона (триплетное состояние): один на атомах молибдена (имеет анизотропный *g*-тензор), другой на органическом радикале ( $g = 2.02$ ). Излучательный переход в основное состояние запрещен по симметрии (из триплетного в синглетное). Комплекс может быть заморожен в таком состоянии сколь угодно долго, но при комнатной температуре происходит обратный перенос электрона — с молибдена на органический лиганд, и порошок (раствор) постепенно переходит в начальное состояние (обесцвечивается).



**Рис. 3.** Модель переноса электрона.

В случае образцов, полученных из растворов типа 2, изменений геометрии комплекса, связанных с изменением концентративных компонентов, оказывается достаточно, чтобы переход в состояние III не произошел. В результате система оказывается замороженной в состоянии II. Очевидно, что состояние II — синглетное (нет сигнала ЭПР), и замедленный переход в основное состояние обусловлен только кинетическими параметрами.

Следует отметить, что в отожженных образцах оксидов молибдена и молибденовой кислоты процессы окрашивания отличны от тех, которые имеют место в фотохромных кластерных системах. Главной причиной такого отличия является отсутствие "мягкости" лигандного окружения в кристаллах оксида молибдена: перенос электрона происходит одновременно с перестройкой кристаллической решетки, и электронный дефект фиксируется; такие системы не релаксируют в "обесцвеченное" состояние. Поэтому результаты работ по исследованию методом ЭПР отожженных оксидов молибдена и молибденовой кислоты (например, [9,10]) не позволяют прояснить механизм фотохромного эффекта.

Особенности спектра ЭПР молибденовой кислоты можно объяснить следующим образом. При отжиге в вакууме происходит отрыв электрона от иона кислорода ( $O^{2-}$ ) и перенос его на атом молибдена ( $Mo^{6+}$ ). В результате образуются два парамагнитных центра: ионы кислорода ( $O^-$ ) и молибдена ( $Mo^+$ ). Кислородный октаэдр окружения Mo испытывает слабое ромбическое искажение, поэтому наблюдаются три сигнала ЭПР от центрального атома ( $g_{xx}$ ,  $g_{yy}$ ,  $g_{zz}$ ). При отжиге в атмосфере водорода происходит окисление свободного водорода и восстановление молибдена. В результате образуются парамагнитные центры только на атомах молибдена и не наблюдается  $g$ -фактор, связанный с кислородным ионом.

Процессы, происходящие при термическом отжиге оксида молибдена, подобны описанным выше процессам для молибденовой кислоты. Однако оксид молибдена после отжига образует достаточно крупные кластеры, в которых возможно взаимодействие неспаренных электронов. По-видимому, при высокой температуре все электроны в кластере (как на кислороде, так и на молибдене) оказываются спаренными, и сигнал ЭПР не наблюдается. Здесь проявляется еще одна особенность фотохромных кластерных систем — изолированность и индивидуальность каждого кластера.

Таким образом, проведенные эксперименты находятся в согласии с предложенной моделью фотоокрашивания системы гептамолибдат аммония–лимонная кислота.

## Список литературы

- [1] T. Yamase, K. Tadatoshi. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **45**, 2205 (1983).
- [2] C. Bechinger, G. Oefinger, S. Herminghaus, P. Leiderer. *J. Appl. Phys.* **74**, 7, 4527 (1993).
- [3] M.P. Pope. *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*. Springer-Verlag (1983). 180 p.
- [4] T. Yamase, T. Ikawa. *Inorg. Chim. Acta* **37**, L529 (1979).
- [5] R.I. Buckley, R.J.H. Clark. *Coordinat. Chem. Rev.* **65**, 167 (1985).
- [6] A. Mylonas, A. Hinskia, E. Androulaki, D. Dimotikali, E. Papaconstantinou. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 437 (1999).
- [7] В.Н. Андреев, С.Е. Никитин, В.А. Климов, Ф.А. Чудновский, С.В. Козырев, Д.В. Лещев. *ФТТ* **41**, 7, 1323 (1999).
- [8] V.N. Andreev, F.A. Chudnovskii, S.E. Nikitin, S.V. Kozyrev. *Molec. Mater.* **10**, 409 (1998).
- [9] M. Labanowska. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 5385 (1999).
- [10] М.И. Ивановская, А.Ч. Гурло, Е.В. Лютынская, В.В. Романовская. *ЖОХ* **67**, 11, 1788 (1997).
- [11] M. Che, M. Fournier, J.P. Launay. *J. Chem. Phys.* **71**, 4, 1954 (1979).
- [12] J. Niu, X. You, C. Duan, H. Fun, Z. Zhou. *Inorg. Chem.* **35**, 14, 4211 (1996).
- [13] B. Bleaney, M.C.M.O'Brien. *Proc. Phys. Soc.* **69**, 1216 (1956).
- [14] Э.А. Бернгардт, П.Н. Комозин. *ЖСХ* **35**, 1, 31 (1994).