

Фотоиндуцированный переход нитропруссидных анионов $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ в метастабильное состояние и локализация электронов в молекулярном металле $(\text{BEDT-TTF})_4\text{K}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_2$

С. В. Капельницкий^{*+1)}, Э. Б. Ягубский⁺, Л. А. Куш⁺, И. Ю. Шевякова⁺

^{*}Российский научный центр “Курчатовский институт”, 123182 Москва, Россия

⁺Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 25 июня 2002 г.

Методом ЭПР исследованы кристаллы квазидвумерного органического металла $(\text{BEDT-TTF})_4\text{K}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_2$, в котором непроводящие слои содержат фотохромные анионы нитропруссиды $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$. При облучении светом с длиной волны 514.5 нм при $T = 50$ К наблюдалось образование локализованных парамагнитных центров в проводящих катионных слоях BEDT-TTF. Локализация электронов в слоях BEDT-TTF связана с образованием под действием света долгоживущих метастабильных состояний анионов нитропруссиды.

PACS: 71.30.+h, 71.55.-i, 73.20.Dx, 76.30.-v, 82.50.-m

Кристаллическая структура квазидвумерного органического металла $(\text{BEDT-TTF})_4\text{K}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_2$ (где BEDT-TTF – бис(этилендитио)тетрагидрофульвален) [1, 2], как и других проводников и сверхпроводников на основе BEDT-TTF [3], состоит из проводящих слоев катион-радикалов BEDT-TTF, чередующихся с непроводящими анионными слоями. Характерной особенностью этого органического металла является то, что непроводящие слои содержат анион нитропруссиды $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$, который в целом ряде солей проявляет фотохромные свойства.

Известно, что анион нитропруссиды $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ (NP) при облучении светом с длиной волны 350–540 нм при достаточно низкой температуре переходит в два долгоживущих метастабильных состояния MS1 и MS2. При этом в состоянии MS1 и MS2 переходит не более 30–50% анионов нитропруссиды. Обратный переход в основное состояние происходит под действием света с длиной волны 620–760 нм или при нагревании [4–10]. При переходе аниона NP в метастабильные состояния обратимо изменяются межатомные расстояния в анионе и его геометрия. На основании рентгеноструктурного анализа [8] было установлено, что при переходе аниона нитропруссиды в состояние MS1 происходит изменение координации группы NO по отношению к центральному атому Fe. В основном состоянии (GS) и в состоянии MS1 атомы Fe, N, O лежат на одной оси, но в группе атомов Fe-(N-O)

атом Fe в состоянии GS связан с азотом, а в MS1 – с кислородом. На основании данных рентгеноструктурного анализа кристаллов $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в работе [8] делается вывод, что в состоянии MS2 конфигурация Fe-(N-O) становится изогнутой (bond bending). При этом угол Fe-N-O составляет 82° и оба атома NO-группы координируют с железом. Однако природа MS2 в настоящий момент полностью не ясна и является предметом дискуссии [7, 8, 11–15]. Переход анионов NP в метастабильные состояния при облучении светом влияет на оптические свойства нитропруссидов [16–18], в частности кристалл $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ обратимо изменяет цвет. Фотохромные свойства нитропруссидов вызывают большой интерес с точки зрения их использования в управляемых светом устройствах хранения информации с высокой плотностью записи [17, 18].

В структуре $(\text{BEDT-TTF})_4\text{K}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_2$ имеются укороченные контакты $\text{C} \cdots \text{O}$, $\text{S} \cdots \text{N}$ и $\text{C} \cdots \text{N}$ между катионами BEDT-TTF и анионом нитропруссиды (межатомные расстояния меньше суммы соответствующих ван-дер-ваальсовских радиусов) [2]. Поэтому можно ожидать, что в этом квазидвумерном органическом металле переход анионов нитропруссиды в метастабильное состояние должен влиять на электронные свойства проводящих катионных слоев. Однако вплоть до недавнего времени исследования ограничивались непроводящими солями NP и родственными ему анионов [9, 19–21]. Недавно в работе [22] методом дифференциальной сканирующей калориметрии были получены предварительные резуль-

¹⁾e-mail: kapelnitsky@imp.kiae.ru

таты, свидетельствующие об образовании метастабильных состояний аниона нитропрусида в органическом металле $(BEDT-TTF)_4K[Fe(CN)_5NO]_2$ после облучения светом. Цель настоящей работы – изучение влияния индуцированных светом метастабильных состояний анионов нитропрусида на проводящую систему BEDT-TTF в молекулярном металле $(BEDT-TTF)_4K[Fe(CN)_5NO]_2$ методом ЭПР.

Методика измерений. Спектры ЭПР монокристаллов записывались на спектрометре Bruker ESP300 с проточным криостатом ESR 900 Oxford Instruments на частоте 9.4 ГГц. Использовался цилиндрический СВЧ резонатор ER 4115 OD, предназначенный для оптических измерений. Кристалл был ориентирован в резонаторе так, что длинная ось кристалла, соответствующая кристаллографической оси *a*, совпадала с направлением постоянного магнитного поля. Эксперименты по световому облучению $(BEDT-TTF)_4K[Fe(CN)_5NO]_2$ осуществлялись следующим образом. Монокристалл облучался в СВЧ резонаторе *in situ* светом Ar-лазера с длиной волны 514.5 нм. Интенсивность облучения составляла 210 мВт/см². Свет был поляризован так, что вектор электрического поля был направлен перпендикулярно к линейной связи Fe-N-O в анионе нитропрусида. Известно, что такая поляризация света приводит к максимальной заселенности MS в случае $Na_2[Fe(CN)_5NO]_2 \cdot 2H_2O$ [10]. Облучение проводилось при 50 К в течение 150 или 300 мин, а измерения спектров ЭПР – при 3.3, 6 и 10 К. Спектры фотооблученных кристаллов сравнивались со спектрами до облучения. Для исследования облученного кристалла также проводилась серия циклических измерений с последовательно возрастающей температурой отжига T_a . Каждый цикл измерения состоял из низкотемпературного отжига в течение 2 мин при заданной температуре T_a и записи спектра ЭПР при $T = 6$ К.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. Спектр ЭПР необлученного кристалла представляет собой одиночную симметричную линию, положение которой соответствует $g = 2.009$. При комнатной температуре ширина линии (расстояние между пиками производной сигнала поглощения) ΔH_{pp} составляет 34 Гс. Ширина линии монотонно уменьшается при понижении температуры ($\Delta H_{pp} = 1.0$ Гс при 3.5 К). При комнатной температуре спиновая магнитная восприимчивость, рассчитанная из интегральной интенсивности линии, составляет $6.5 \cdot 10^{-4}$ э.м.е./м, то есть находится в пределах значений, типичных для проводников на основе BEDT-TTF. Восприимчивость почти не зависит от температуры при понижении ее до 100 К (па-

улиевский тип восприимчивости). Это согласуется с металлическим характером температурной зависимости проводимости $(BEDT-TTF)_4K[Fe(CN)_5NO]_2$ [1] и означает, что наблюдаемый сигнал ЭПР является сигналом спинового резонанса электронов проводимости катионных слоев BEDT-TTF. При понижении температуры от 60 до 3.5 К магнитная восприимчивость монотонно уменьшается примерно в 3 раза.

В результате облучения наблюдались очень слабые изменения в спектрах ЭПР. Необходимо отметить, что глубина проникновения света с длиной волны 514.5 нм в кристалл $(BEDT-TTF)_4K[Fe(CN)_5NO]_2$ составляет всего 0.3 мкм [23], что существенно меньше толщины образца, равной 13 мкм. Поэтому спектр поглощения ЭПР после облучения можно записать в виде

$$S_{irr} = k \cdot S_{bi} + D, \quad (1)$$

где $k \approx 1$, S_{bi} – спектр до облучения, D – разностный спектр. Разностный спектр аппроксимировался суперпозицией двух линий лоренцевой формы:

$$D \approx D_1 + D_2 = (2A_1/\pi)(\Delta H_1/(4(H - H_1)^2 + \Delta H_1^2)) + (2A_2/\pi)(\Delta H_2/(4(H - H_2)^2 + \Delta H_2^2)), \quad (2)$$

где H – магнитное поле; A_1 , H_1 , ΔH_1 – интегральная интенсивность, резонансное поле и ширина на половине высоты первого лоренциана, соответственно (аналогичные обозначения для параметров второго лоренциана). Коэффициент k и параметры аппроксимирующих лоренцианов определялись методом наименьших квадратов. На рис.1 показан спектр необлученного кристалла и разностный спектр $D = S_{irr} - k \cdot S_{bi}$ для случая, когда ЭПР измерения проводились при $T = 6$ К, а длительность облучения при $T = 50$ К составляла 300 мин. Разностный спектр может быть интерпретирован как дополнительный сигнал ЭПР, возникающий в результате облучения. На том же рисунке показаны две линии лоренцевой формы, суперпозиция которых аппроксимирует сигнал D . Полуширина спектра необлученного образца ΔH при 6 К составляет 3.3 Гс, а полуширины компонент D_1 и D_2 дополнительного сигнала, возникающего после 300 мин облучения, равны 7 Гс и 10 Гс, соответственно. Интенсивность дополнительных сигналов D_1 и D_2 возрастает при увеличении времени облучения.

Один из лоренцианов (обозначим его D_1) имеет то же резонансное поле, что и сигнал спинового резонанса электронов проводимости (СРЭП) (см. рис.1). При ориентации постоянного магнитного поля вдоль оси *a* g -фактор, соответствующий сигналу D_1 равен 2.009, тогда как для D_2 $g = 2.004$. Совпадение резонансных

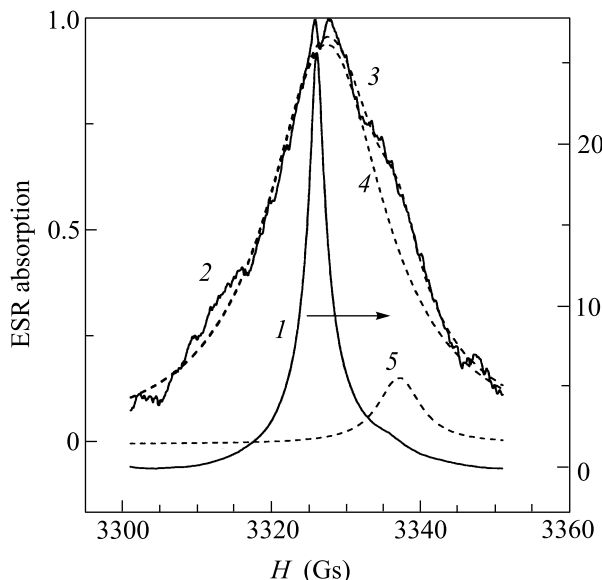


Рис.1. Спектры ЭПР (сигнал поглощения) при $T = 6$ К, $f = 9.4$ ГГц. Спектр до облучения – 1; дополнительный сигнал D , возникающий после облучения в течение 300 мин – 2; аппроксимация сигнала D суперпозицией двух лоренцианов – 3; соответствующие лоренцианы D_1 и D_2 – 4, 5. Спектр разностного сигнала D рассчитан по формуле (1), параметры лоренцианов и коэффициент k получены из обработки экспериментальных данных по формулам (1), (2). Правая шкала относится к кривой 1, а левая – к кривым 2–5

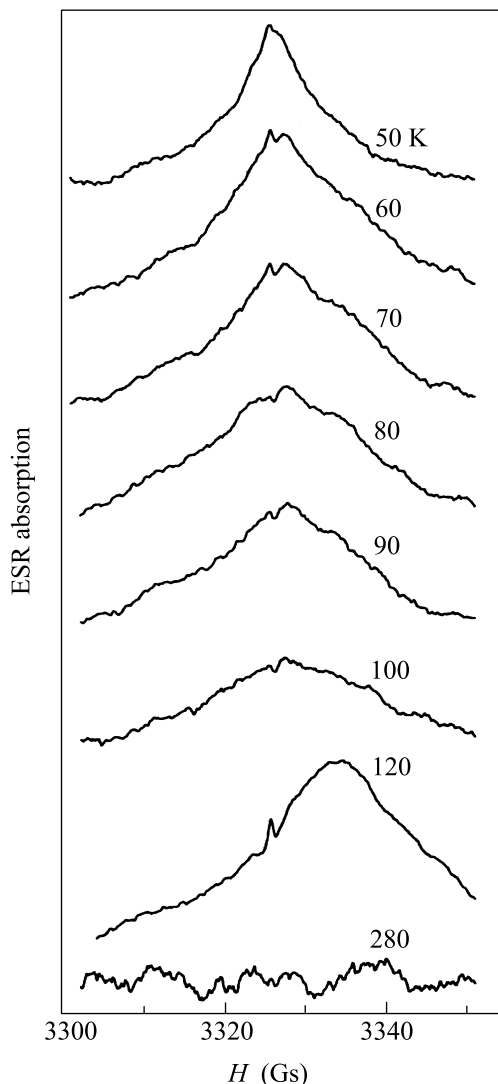


Рис.2. Эволюция дополнительного сигнала D после 300 мин облучения и последовательного отжига при температурах T_a . Спектры были измерены при $T = 6$ К; сигнал D рассчитан по формуле (1)

полей дополнительного сигнала D_1 и сигнала СРЭП наблюдалось и при ориентации постоянного магнитного поля вдоль кристаллографической оси b . Это совпадение резонансных полей указывает на то, что сигнал D_1 дают электроны катионных слоев BEDT-TTF. Природа второго сигнала (D_2) требует дополнительного изучения. Однако отметим, что исследования ЭПР [12] и магнитной восприимчивости [21] различных нитропруссидов показали, что как в основном, так и в метастабильных состояниях анион $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ является диамагнитным.

На рис.2 показана эволюция дополнительного сигнала D , возникающего после облучения в течение 300 мин при последовательном увеличении температуры отжига T_a . Спектры ЭПР записывались при 6 К, дополнительный сигнал рассчитывался по формуле (1). Видно, что при $T_a < 90$ К спектры дополнительного сигнала изменяются очень слабо, а после отжига при 280 К дополнительный сигнал D исчезает. На рис.3 приведена зависимость интенсивностей A_1 , A_2 двух компонент дополнительного сигнала D_1 и D_2 от температуры последовательного отжига T_a . Видно, что в интервале температур $90 < T_a <$

< 130 К уменьшение интенсивности D_1 сопровождается увеличением интенсивности D_2 , и этот сигнал исчезает при $130 < T_a < 280$ К. Существование двух сигналов от парамагнитных центров в $(\text{BEDT-TTF})_4\text{K}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_2$, обладающих существенно различной термической стабильностью, вероятно, связано с существованием двух метастабильных состояний аниона нитропруссиды MS1 и MS2, которые заселяются в результате облучения светом. Здесь и далее под MS1 и MS2 мы будем понимать метастабильные состояния аниона нитропруссиды, обладающие меньшей и большей термической стабильностью, соответственно. Уменьшение интенсивности сигнала D_1 при отжиге при $T \geq 90$ К можно объяснить уменьше-

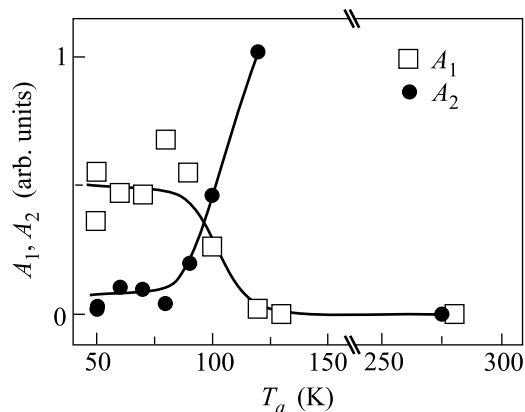


Рис.3. Зависимость интегральной интенсивности A_1 и A_2 компонент D_1 и D_2 дополнительного сигнала D от температуры ступенчатого отжига T_a после облучения светом в течение 300 мин при 50 К. Величины A_1 и A_2 получены из обработки экспериментальных данных по формулам (1), (2). Кривые на рисунке проведены для наглядности

нием концентрации MS1. Увеличение интенсивности сигнала D_2 за счет уменьшения сигнала D_1 при $90 < T_a < 130$ К указывает на то, что: 1) по крайней мере, часть MS1 переходит в MS2 и 2) состояние с меньшей энергией (MS2) обладает большей термической стабильностью, чем имеющее большую энергию состояние MS1. Двухступенчатый характер термически активированного перехода $MS1 \rightarrow MS2 \rightarrow GS$ в большинстве нитропруссидов обычно не удается зарегистрировать, поскольку скорость переходов $MS2 \rightarrow GS$ намного выше, чем $MS1 \rightarrow MS2$. Термически активированный переход $MS1 \rightarrow MS2$ наблюдался ранее в фотохромном мононитрозильном комплексе осмия $Na_2[Os(CN)_5NO] \cdot H_2O$ методом ИК спектроскопии [20].

Из наших измерений следует, что MS1 в $(BEDT-TTF)_4K[Fe(CN)_5NO]_2$ имеет меньшую температурную стабильность по сравнению с MS1 в $Na_2[Fe(CN)_5NO]_2 \cdot 2H_2O$, для которого время жизни при $T = 140$ К больше 10^4 с [5]. Очевидно, это связано с взаимодействием анионов NP с катионами BEDT-TTF. Отметим, что это взаимодействие приводит к тому, что расстояние между атомами Fe и N в анионе нитропруссидов в $(BEDT-TTF)_4K[Fe(CN)_5NO]_2$ [2] и в $Na_2[Fe(CN)_5NO]_2 \cdot 2H_2O$ [8] существенно различается.

На рис.4 приведена температурная зависимость интегральной интенсивности A_1 , A_2 компонент D_1 и D_2 дополнительного сигнала ЭПР после облучения в течение 150 мин. Как видно, наблюдается изменение характера температурной зависимости по срав-

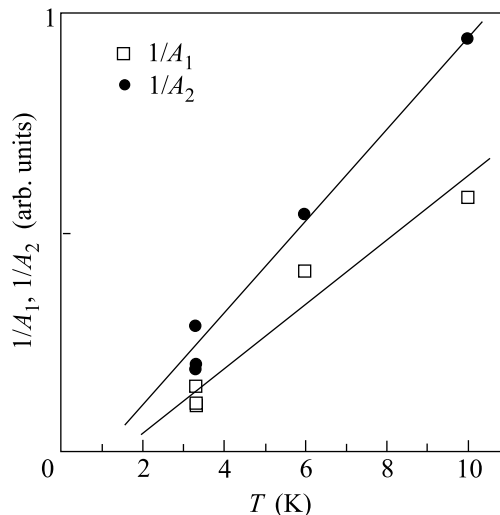


Рис.4. Температурная зависимость интегральной интенсивности компонент D_1 и D_2 дополнительного сигнала ЭПР, возникающего после облучения в течение 150 мин (точки) при 50 К. Прямые линии соответствуют закону Кюри-Вейсса для магнитной восприимчивости. Величины A_1 и A_2 получены из обработки экспериментальных данных по формулам (1), (2)

нению с сигналом СРЭП до облучения. Зависимость от температуры величин A_1 , A_2 (которые пропорциональны соответствующим магнитным восприимчивостям) согласуется с законом Кюри-Вейсса. Такая температурная зависимость магнитной восприимчивости указывает на то, что сигналы D_1 и D_2 дают не спины электронов проводимости, а локализованные спины. Их концентрацию можно оценить из интенсивности дополнительного сигнала. Для этого предположим, что сигналы D_1 и D_2 дают спины с $S = 1/2$ на глубине проникновения света равной 0.3 мкм. Такая оценка для кристалла после облучения при 50 К в течение 300 мин дает 3% в расчете на формульную единицу, а после облучения в течение 300 мин и последующего однократного низкотемпературного отжига в течение 30 мин при 100 К – 10%. Совпадение g -фактора, соответствующего сигналу D_1 от локализованных магнитных моментов, с g -фактором, соответствующим спиновому резонансу электронов проводимости от катионных слоев BEDT-TTF, показывает, что в проводящих слоях органического проводника $(BEDT-TTF)_4K[Fe(CN)_5NO]_2$ в результате облучения светом происходит локализация электронов.

Причиной перехода электронов проводимости в локализованное состояние может быть появление в слоях BEDT-TTF флуктуирующего потенциала

(андерсоновская локализация) из-за перехода части анионов нитропрусида в метастабильное состояние при облучении светом. В настоящее время неизвестно, происходит ли в кристаллах $(BEDT-TTF)_4K[Fe(CN)_5NO]_2$ на глубине проникновения света переход металл-диэлектрик, но при их облучении светом при низких температурах можно ожидать обратимых изменений оптических свойств и проводимости вследствие электронной локализации в слоях BEDT-TTF.

Авторы признательны Р. П. Шибяевой и С. С. Хасанову за обсуждение результатов работы и полезные замечания а также И. С. Григорьеву и Г. Г. Григоряну за помощь в создании оптической приставки к спектрометру ЭПР. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 00-03-2200 НЦНИ) и INTAS (грант # 00-0651).

1. L. Kushch, L. Buravov, V. Tkacheva et al., *Synth. Metals* **102**, 1646 (1999).
2. С. Хасанов, Л. Зорина, Р. Шибяева, *Коорд. Химия* **27**, 283 (2001).
3. Е. В. Ягубский, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **230**, 139 (1993).
4. Th. Woike, W. Krasser, and P. S. Bechthold, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1767 (1984).
5. H. Zöllner, Th. Woike, W. Krasser, and S. Haussühl, *Z. Kristall.* **188**, 139 (1989).
6. Th. Woike, W. Kirchner, H. Kim et al., *Hyperfine Interact.* **7**, 265 (1993).

7. J. A. Guida, P. J. Aymonino, O. E. Piro, and E. E. Castellano, *Spectrochim. Acta* **49A**, 535 (1993).
8. M. D. Carducci, M. R. Pressprich, and P. Coppens, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 2669 (1997).
9. H. Zöllner, W. Krasser, Th. Woike, and S. Haussühl, *Chem. Phys. Lett.* **161**, 497 (1989).
10. Th. Woike, W. Krasser, H. Zöllner et al., *Z. Physik* **D25**, 51 (1993).
11. J. Tritt-Goc, *Mol. Phys. Rep.* **14**, 119 (1996).
12. C. Terrile, O. R. Nascimento, I. J. Moraes et al., *Solid State Commun.* **73**, 481 (1990).
13. V. Rusanov, V. Angelov, J. Angelova et al., *J. Solid. State Chem.* **123**, 39 (1996).
14. J. Tritt-Goc, N. Piślewski, and S. K. Hoffmann, *Chem. Phys. Lett.* **102**, 471 (1997).
15. J. Schefer, Th. Woike, M. Imlau, and B. Delley, *Eur. Phys. J.* **B3**, 349 (1998).
16. Th. Woike, Th. Barthel, G. Schetter et al., *Laser und Optoelektronik* **25**, 18 (1993).
17. Th. Woike, W. Kirchner, G. Schetter et al., *Optics Commun.* **106**, 6 (1994).
18. Th. Woike, M. Imlau, S. Haussühl et al., *Phys. Rev.* **B58**, 8411 (1998).
19. P. Coppens, D. Fomitchev, M. D. Carducci, and K. J. Culp, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 865 (1998).
20. J. A. Guida, O. E. Piro, and P. J. Aymonino, *Inorg. Chem.* **34**, 4113 (1995).
21. M. Clemente-León, E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós et al., *Inorg. Chem.* **40**, 87 (2001).
22. S. Schmickler, M. Imlau, Th. Woike et al., *Z. fur Kristallogr. Suppl. Issue No.* 16, 96 (1999).
23. М. Максимук, частное сообщение.