

## ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ВЫСОКИЙ СПИН – НИЗКИЙ СПИН В МОЛЕКУЛЯРНЫХ И МОЛЕКУЛЯРНОПОДОБНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Г.Г. Левченко, Г.В. Букин, А.В. Христов

Донецкий физико-технический институт НАН Украины, Донецк, Украина.

Ana Galet, Jose Antonio Real

Institut de Ciència Molecular/Departament de Química Inorgànica Universitat de València,  
València, Spain

За последнее время всё большее значение в физике твёрдого тела уделяется соединениям, свойства которых определяются переменной валентностью (ВТСП – соединения, манганиты) или изменением спина (магнитоупорядоченные соединения на основе цианидов, кобальтиты) ионов переходных металлов. Изменение спина 3d – ионов в молекулярных и молекулярноподобных соединениях, происходящее фазовым переходом имеет и самостоятельное значение. С фундаментальной точки зрения это явление представляет собой уникальную возможность изучения влияния величины и симметрии лигандного поля на электронное и спиновое состояние 3d – ионов в целом ряде металлорганических соединений. Интерес с практической точки зрения к соединениям, обладающим явлением изменения спинового состояния, обусловлен тем, что они могут использоваться как в запоминающих системах на молекулярном уровне, так и в создании устройств цветного изображения.

Несмотря на интенсивное изучение этого явления, в настоящее время до конца непонятна микроскопическая природа перехода, а также нет рекомендаций, как можно получить соединения с заданными свойствами необходимыми для их практического применения. К тому же нельзя предсказать спиновое поведение 3d – ионов в соединениях различной размерности состава и состояния. Давление является одним из самых информативных физических параметров, используемых для изучения данного явления в металлорганических соединениях. Информативность обусловлена большой сжимаемостью этих соединений и определяющей роли взаимодействий, имеющих упругий характер. Но для проведения полноценного анализа, практически, отсутствовали исследования под давлением соединений, на которых были определены все необходимые для расчетов параметры.

Особенностью данной работы является то, что нами проведены комплексные измерения всех, определяющих фазовый переход параметров, на двух полимерных одинаковых по структуре соединений  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2[\text{pmd}]\{\text{M}(\text{CN})_2\}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , где М - **Ag** или **Au**, обладающих половинным переходом высокий спин - низкий спин (НЛ). Проведено изучение влияния давления на температурно-индуцированный НЛ переход и определены сходство и отличия характеров переходов в двух изоморфных соединениях под давлением (рис1(а, б)).

Из представленных рисунков видно, что, несмотря на одинаковую структуру этих соединений, влияние давления на НЛ переход в них качественно различно. В первом случае переход смещается давлением вверх по температуре, остается крутым при рекордном увеличении гистерезиса. Во втором температура перехода изменяется под давлением немонотонно и переход становится пологим.

Параллельно, на этих же соединениях, проведено изучение перехода высокий спин – низкий спин под давлением при фиксированной (комнатной) температуре. Впервые получен полный индуцированный давлением НЛ переход и обнаружен гистерезис под давлением. (рис 2).

Для описания наблюдаемого поведения НЛ перехода под давлением использовался термодинамический подход с потенциалом Гиббса имеющий вид:

$$G=N_0[\gamma G_0(P,T)+(1-\gamma)G_1(P,T)+\gamma\Delta+\Gamma(P,T)\gamma(1-\gamma)]-TS_{mix},$$

где  $\gamma$ -доля высокоспиновой фазы,  $G_0$ -потенциал Гиббса высокоспиновой фазы,  $G_1$ -потенциал Гиббса низкоспиновой фазы,  $\Delta$ - параметр упругой энергии,  $\Gamma$ - параметр взаимодействия,  $P$ - давление,  $T$ -температура,  $S$ -энтропия,  $N_0$ -число Авогадро.

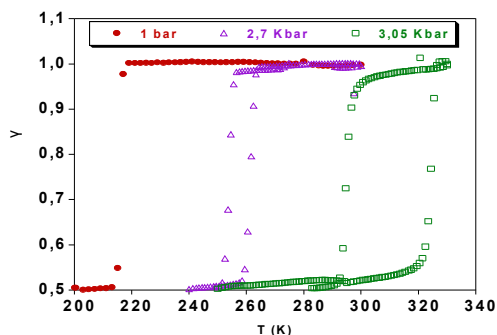


Рис.1а. Зависимость приведенной доли высокоспиновой фазы ( $\gamma$ ) от температуры ( $T$ ) для Fe-Ag.

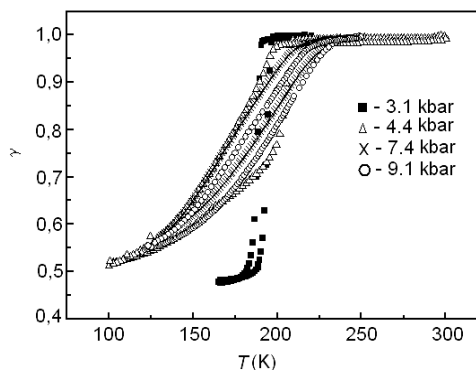


Рис.1б. Зависимость приведенной доли высокоспиновой фазы ( $\gamma$ ) от температуры ( $T$ ) для Fe-Au.

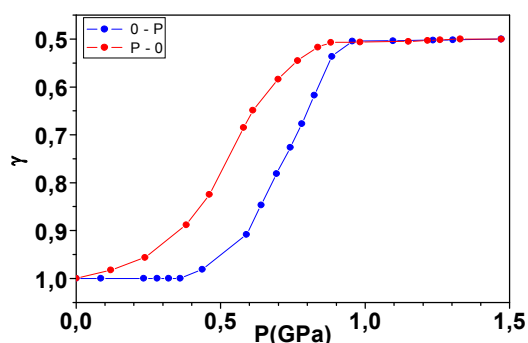


Рис.2. Зависимость приведенной доли высокоспиновой фазы ( $\gamma$ ) от давления ( $P$ ) для Fe-Ag.

Определены параметры упругой энергии  $\Delta$  и взаимодействия  $\Gamma$  и их изменения под давлением. Проведено сравнение параметров, определённых из двух экспериментов.

Результатом проведенных параллельных исследований поведения температурно индуцированных переходов под давлением и индуцированного давлением перехода высокий спин- низкий спин в двух изоструктурных полимерных соединениях является:

- Установление различного поведения термоиндуцированного НЛ перехода под давлением в двух изоморфных соединениях. Это связано в первую очередь с различным радиусом ионов Ag и Au, входящих в эти соединения, что в свою очередь влияет на упругую энергию и параметр взаимодействия в них.
- Определение изменения под давлением упругой энергии и параметра взаимодействия в двух соединениях и проведение анализа наблюдаемого поведения.
- Получение выражения для зависимости изменения температуры НЛ-перехода от давления учитывающего изменения энтальпии под давлением.

Последнее заключение имеет общезначимое значение, ибо широко использовавшееся выражение для зависимости температуры перехода ( $T_{1/2}$ ) от давления является неверным, что подтверждается большим количеством экспериментов включая и проведенные в этой работе.