

О ВЛИЯНИИ ДЕФОРМАЦИИ НА ТЕМПЕРАТУРНО ИНДУЦИРОВАННЫЙ ПЕРЕХОД ВЫСОКИЙ СПИН – НИЗКИЙ СПИН ПОД ДАВЛЕНИЕМ В МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

В.В.Шелест, А.В.Христов, Г.Г.Левченко

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины 83114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72

В настоящее время уделяется большое внимание исследованию влияния давления на фазовые превращения высокий спин – низкий спин (НЛ-переход) в координированных железосодержащих органических соединениях. Это связано с наблюдаемой неоднозначностью поведения металлоорганических соединений при всестороннем сжатии.

В данной работе исследуются состояния высокого и низкого спина (HS и LS) в соединении $[\text{Fe}(\text{heptrz})\text{A}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ в зависимости от деформационного характера среды, температуры и гидростатического давления. Используется модель Т.Камбара, согласно которой высокомолекулярное соединение рассматривается в приближении упругого континуума с выделенными лигандными комплексами, характеризующимися своей внутренней структурой. Учитывается влияние на плотность вероятности спиновых состояний температуры, внешнего давления и параметров теории, описывающих полносимметричную деформацию как лигандных комплексов, так и упругой среды. Согласно модельным представлениям HS и LS энергетические состояния могут быть описаны через соответствующие собственные значения приведенного гамильтониана

$$H = H_0 + H_M + H_{eM} + H_{eL} + H_L,$$

где соответствующие слагаемые H_0 – d-электроны иона металла в недеформированной среде; H_M – полносимметричные колебания лигандов; H_{eM} – взаимодействие d-электронов с полносимметричными смещениями лигандов; H_{eL} – взаимодействие d-электронов с деформационным полем упругой среды. Собственные значения гамильтониана имеют вид:

$$E_L = \frac{1}{2}q_1^2 + b_1q_1 + \frac{1}{2}u_1^2 + bu_1 \quad (1)$$

$$E_H = E_0 + \frac{1}{2}q_1^2 + \lambda_1b_1q_1 + \frac{1}{2}u_1^2 + b\lambda u_1 \quad (2)$$

Здесь параметры b и λb определяют взаимодействие спинозменяющих молекул в LS и HS состояниях соответственно; b_1 и λ_1b_1 отвечают за связь d-электронов с лигандами комплекса соответственно в LS и HS состояниях. Переменные теории q_1 , u_1 описывают полносимметричные искажения комплексов по нормальной координате Q_1 и равновесную решеточную деформацию. Наиболее вероятными величинами q_1 и u_1 будут

удовлетворяющие условиям термодинамического равновесия $\frac{\partial G}{\partial q_1} = 0$ и $\frac{\partial G}{\partial u_1} = 0$, где

свободная энергия Гиббса представлена в виде $G(T, P) = F_1 + PV$. Свободная энергия для N независимых молекулярных комплексов есть величина $F_1 = -Nk_B T \ln Z_1$, где

$Z_1 = \sum_{n=1}^2 g_n e^{-E_n/k_B T}$ – статистическая сумма «двухуровневой» системы, где индексы n

нумеруют соответственно низкоспиновое $n=1 \rightarrow (L)$ и высокоспиновое $n=2 \rightarrow (H)$ состояния; электронные вырождения соответственно равны: g_1 и g_2 . В итоге наиболее вероятные значения переменных модели выражаются через модельные параметры со статистическими весами – вероятностями заселенности спиновых состояний

$$\rho_n = g_n e^{-E_n/kT} / Z, \quad (\rho_2 = \rho_H = \frac{1}{1 + \frac{g_1}{g_2} e^{\Delta E_{HL}/kT}}) \quad (3)$$

В свою очередь, отталкиваясь от широко применяемого феноменологического подхода, базирующегося на теории регулярных растворов, потенциал Гиббса на молекулу-комплекс в зависимости от ρ_H можно записать в виде

$$g(\rho_H, T, P) = \Delta f_{HL} \rho_H - TS_{mix} + g_{int}(\rho_H, T) + P \Delta V_{hl} \rho_H \quad (4)$$

Здесь электронная часть разности свободных энергий спиновых состояний равна $\Delta f_{HL} = \Delta \varepsilon_{HL} - T \Delta S_e$, где энтропийная разность $\Delta S_e = -k_B \ln(g_1/g_2)$; энтропия перемешивания состояний: $S_{mix} = -k_B [\rho_H \ln \rho_H + (1 - \rho_H) \ln(1 - \rho_H)]$; ΔV_{hl} – соответствующее изменение объема молекулы-комплекса. Часть свободной энергии Гиббса, обусловленная упругим взаимодействием: $g_{int} = \Delta_{el} \rho_H - \Gamma \rho_H^2$, где Δ_{el} , Γ – параметры упругого взаимодействия. Из условия минимизации $\frac{\partial g}{\partial \rho_H} = 0$ получают уравнение

$$k_B T \ln \frac{1 - \rho_H}{\rho_H} = \Delta \varepsilon_{HL} - T \Delta S_e + \Delta_{el} - 2\Gamma \rho_H + P \Delta V_{hl}, \quad (5)$$

параметры взаимодействия в котором возможно выразить через силовые микро-параметры:

$$\Delta_{el} = -\frac{1}{2} \omega_0 b_1^2 (\lambda_1^2 - 1) - b^2 (\lambda - 1) - b_1^2 (\lambda_1 - 1) \quad (6)$$

$$\Gamma = -\frac{B}{2} = \frac{1}{2} [b^2 (\lambda - 1)^2 + b_1^2 (\lambda_1 - 1)^2] \quad (7)$$

Рассматривая экспериментальные зависимости $\rho_H(T, P)$, температуры спинового перехода $T_{1/2}(P)$, теплоемкости $C_p(T)$ исследуемого нами соединения, удалось оценить макроскопические параметры Γ , Δ_{el} , ΔV_{HL} . Проведенное согласование теории с экспериментом, в рамках используемых приближений, показало, что макропараметры Γ , Δ_{el} имеют по абсолютной величине вполне приемлемые значения. Качественное сравнение теории с опытными данными показало, что основные тенденции зависимости спиновых состояний от температуры и гидростатического давления проявлены достаточно явно. В то же время, изломы на кривой зависимости $T_{1/2}(P)$ (предположительно они могут быть связаны с изменением локальной структуры соединения) и наличие узких гистерезисов, отражающих, скорее всего кооперативный характер системы, отражены в модели неудовлетворительно.