

PACS: 64.70.-p

Г.Г. Левченко

ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИЙ ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ ВЫСОКИЙ СПИН–НИЗКИЙ СПИН ПОД ДАВЛЕНИЕМ

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

Статья поступила в редакцию 10 мая 2007 года

Проведен термодинамический анализ фазового перехода высокий спин–низкий спин (СП) под давлением и объяснено наблюдающееся в эксперименте немонотонное изменение температуры перехода и гистерезиса при всестороннем сжатии. Показано, что такое изменение температуры перехода под давлением может быть объяснено модифицированным уравнением Клапейрона–Клаузиуса, в котором наряду с учетом изменения объема под давлением учитывается изменение энтальпии, связанное с изменением температуры перехода, энергии взаимодействия высокоспиновых молекул, упругой энергии и скрытой энергии преобразования фаз. В случае отсутствия структурных превращений соотношение величин и знаков изменений этих энергий по давлению и определяет немонотонное поведение фазового перехода при всестороннем сжатии.

Самые первые работы по исследованию влияния давления на фазовый СП показали, что температура перехода $T_{1/2}$ увеличивается с ростом давления [1,2]. Термодинамическая модель, предложенная в [1] и предполагающая неизменность взаимодействий под давлением, вполне удовлетворительно описывала данную зависимость. Поэтому обоснованно считалось, что давление, уменьшая объем кристалла в целом, стабилизирует низкоспиновое состояние и увеличивает $T_{1/2}$. Также из этой модели вытекало, что давление уменьшает величину гистерезиса и способствует превращению фазового перехода I рода в переход II рода.

Но уже в последующих измерениях влияния давления на температурно-индуцированный СП в $[\text{Fe}(\text{phy})_2](\text{BF}_4)_2$ был обнаружен эффект увеличения ширины гистерезиса $\Delta T_{1/2}$ ($\Delta T_{1/2} = T_{1/2}^{\uparrow} - T_{1/2}^{\downarrow}$, где $T_{1/2}^{\uparrow}$ и $T_{1/2}^{\downarrow}$ – температуры перехода соответственно при повышении и понижении температуры) с ростом давления [2,3]. В других исследованиях наряду с аномальным поведением ширины гистерезиса наблюдалась также немонотонная зависимость температуры перехода от давления $T_{1/2}(P)$ [4–6].

В [3] была предпринята попытка теоретического описания такого разнообразия поведения металлорганических соединений под давлением. Предложенная модель, являясь развитием модели упругих взаимодействий, позволяет получить различные зависимости температуры перехода и ширины гистерезиса от давления. Эта модель рассматривает зависимость модуля объемной упругости от давления, а силовые параметры взаимодействия получает на основе теории упругости [7,8]. Изменение $T_{1/2}$ и $\Delta T_{1/2}$ под давлением в соответствии с [3] определяется: величиной приложенного давления; значениями $T_{1/2}$, $\Delta T_{1/2}$ и критической температуры T_c при атмосферном давлении; изменением энтропии ΔS_{HL} , теплоемкости ΔC_{HL} , объема спинизменяющего комплекса δv_{HL} при фазовом переходе; модулем упругости K ; константами Грюнайзена γ_G и Эшелби γ_0 ; упругой энергией Δ_{elast} , возникающей при изменении объема молекулы, связанного с изменением ее спина и константой упругой энергии взаимодействия спинизменяющих молекул между собой Γ . Предложенная модель, давая качественно верную картину немонотонного изменения температуры перехода и ширины гистерезиса под давлением, не позволяет выяснить физическую причину их немонотонного поведения.

В данной работе проводится термодинамическое рассмотрение СП-фазового перехода с целью выяснения энергетического обоснования наблюдаемого на эксперименте немонотонного поведения температуры перехода и гистерезиса под давлением [3–6].

Термодинамика индуцированного давлением СП-перехода впервые подробно рассмотрена в [9]. Для описания этого перехода используется потенциал Гиббса, представленный выражением

$$G = H - TS + PV, \quad (1)$$

где H – энтальпия, T – температура, S – энтропия, P – давление, V – объем.

Для системы, содержащей высоко- и низкоспиновые молекулы, потенциал Гиббса приобретает вид

$$G(\gamma, T) = (1 - \gamma)G_0(P, T) + \gamma G_1(P, T) + (\gamma - \gamma^2)\Gamma(P, T) - TS_{\text{mix}} + P\Delta V, \quad (2)$$

где γ – приведенное количество высокоспиновой фазы; S_{mix} – конфигурационная энтропия, $S_{\text{mix}} = -k_B [\gamma \ln \gamma + (1 - \gamma) \ln(1 - \gamma)]$; G_0 , G_1 – потенциалы Гиббса низко- и высокоспиновой фаз; $\Gamma(\gamma - \gamma^2)$ – энергия взаимодействия. Последняя состоит из двух слагаемых: первое определяет взаимодействие молекул в высокоспиновом состоянии с кристаллической решеткой, второе – взаимодействие высокоспиновых комплексов между собой. Данные энергии имеют различный характер, и поэтому использование одного и того же параметра Γ для них обеих не является правомочным. Это было учтено в дальнейшем, и в работе [1] для описания температурно-индуцированного перехода использовался потенциал Гиббса

$$G(\gamma, T) = (1 - \gamma)G_0(P, T) + \gamma G_1(P, T) + g_{\text{int}} - TS_{\text{mix}} + P\Delta V. \quad (3)$$

Здесь энергия взаимодействия имеет вид $g_{\text{int}} = \Delta_{\text{elast}}\gamma - \Gamma\gamma^2$, где первое слагаемое определяет взаимодействие молекул в высокоспиновом состоянии с кристаллической решеткой, второе – взаимодействие высокоспиновых комплексов между собой. Отличие выражения (3) от (2) заключается в том, что в (3) параметры двух взаимодействий различны по величине.

При использовании энергии Гиббса, представленной выражением (2), уравнение равновесия фаз, которое получается приравниванием к нулю производной потенциала Гиббса по γ , имеет вид

$$\Delta H - T\Delta S + P\Delta V_{\text{HL}} + \Gamma(1 - 2\gamma) - k_B T \ln((1 - \gamma)/\gamma) = 0, \quad (4)$$

где ΔH – изменение энтальпии, ΔS – изменение энтропии при СП-переходе при атмосферном давлении, ΔV_{HL} – изменение объема.

Учитывая, что при $T = T_{1/2}$ $\gamma = 1/2$, получаем, что

$$\ln((1 - \gamma)/\gamma) = (1 - 2\gamma)\Gamma = 0. \quad (5)$$

Удалив (5) из (4), находим

$$T_{1/2} = \Delta H / \Delta S + P\Delta V_{\text{HL}} / \Delta S. \quad (6)$$

Так как $\Delta H/\Delta S$ равно $T_{1/2}$ при $P = 0$, скорость увеличения $T_{1/2}$ с ростом давления согласно (6) равна

$$dT_{1/2} / dP = \Delta V_{\text{HL}} / \Delta S. \quad (7)$$

Это выражение является уравнением Клапейрона–Клаузиуса и используется практически всеми авторами, которые изучают влияние давления на индуцируемый температурой СП-переход [10,11].

Несколько другое выражение для скорости изменения температуры с ростом давления получается из выражения (3) для потенциала Гиббса, а именно:

$$dT_{1/2} / dP = ((\Delta V_{\text{HL}} + d(\Delta_{\text{elast}} - \Gamma) / dP) / \Delta S). \quad (8)$$

Как видно из этого выражения, на изменение температуры перехода под давлением оказывают влияние упругие взаимодействия. Но при температурно-индуцированном переходе под давлением всегда изменяются температура перехода и, следовательно, все виды энергии системы, связанные с температурой и определяющие ее энтальпию. Под давлением также изменяются упругая энергия и энергия взаимодействия молекул. Учитывая это, уравнение состояний запишем в виде

$$\begin{aligned} &\Delta H(T, P) - T\Delta S + P\Delta V_{\text{HL}} + \Delta_{\text{elast}}(T, P) - \\ &- \Gamma(T, P) + (1 - 2\gamma)\Gamma(T, P) + k_B T \ln((1 - \gamma)/\gamma) = 0. \end{aligned} \quad (9)$$

Здесь учтено изменение энтальпии, упругой энергии и энергии взаимодействия при изменении давления и температуры и, для ясности, в уравнение (3) добавлен и вычислен член Γ .

Тогда изменение температуры перехода под давлением будет определяться выражением

$$dT_{1/2}/dP = (\Delta V_{HL} + (d(\Delta H) + d(\Delta_{elast} - \Gamma))/dP) / \Delta S. \quad (10)$$

Уравнения (9) и (10) позволяют понять физику индуцированного температурой фазового перехода под давлением и наблюдающееся различное поведение температуры перехода и гистерезиса при изменении давления. Член $(1 - 2\gamma)\Gamma(T,P)$ уравнения (9) не дает вклада в $T_{1/2}$, так как при $\gamma = 1/2$ он равен нулю и определяет только ширину гистерезиса. Чем больше Γ , тем шире гистерезис. Причем первое слагаемое члена $\Gamma(1 - 2\gamma)$ равно скрытой энергии преобразования фаз и оно тем больше, чем значительнее взаимодействие высокоспиновых молекул. Сумма $\Delta V_{HL} + d(\Delta H + \Delta_{elast} - \Gamma)/dP$ определяет изменение $T_{1/2}$ при росте давления. В этой сумме члены $d\Delta_{elast}/dP$ и $d\Gamma/dP$ могут быть как положительными, так и отрицательными. В зависимости от их знаков и от соотношения величин $(\Delta V_{HL} + d(\Delta H + \Delta_{elast}))/dP$ и $d\Gamma/dP$ сумма может быть положительной или отрицательной. Это означает, что температура перехода при увеличении давления может не только расти, но и падать, если изменение энергии взаимодействия велико при изменении давления. Рост энергии взаимодействия будет сопровождаться увеличением гистерезиса, и тогда, когда этот рост велик, скорость повышения температуры перехода может уменьшаться, а при дальнейшем увеличении гистерезиса температура может и падать. Такое поведение температуры перехода и гистерезиса наблюдалось во многих случаях [2–4, 11–13] и не находило объяснения. Часто предполагалось наличие структурного перехода под давлением, что, как вытекает из вышесказанного, вовсе здесь не обязательно.

Таким образом, наблюдающиеся в эксперименте немонотонные зависимости гистерезиса и температуры фазового перехода высокий спин–низкий спин под давлением могут объясняться различной скоростью изменения энергии взаимодействия, энтальпии и упругой энергии с ростом давления и соотношением этих энергий со скрытой энергией преобразования фаз.

Работа поддержана Украинским научно-техническим центром, проект № 3206.

1. C.P. Köhler, R. Jakobi, E. Meissner, L. Wiehl, H. Spiering, P. Gülich, J. Phys. Chem. Solids **51**, 239 (1990).
2. E. König, G. Ritter, J. Waigel, H.A. Goodwin, J. Chem. Phys. **83**, 3055 (1985).
3. V. Ksenofontov, H. Spiering, A. Schreiner, G. Levchenko, H.A. Goodwin, P. Gülich, J. Phys. Chem. Solids **60**, 393 (1999).
4. Г.Г. Левченко, V.G. Ksenofontov, A.B. Ступаков, А.Н. Ульянов, H. Spiering, J.-F. Lé-tard, Y. Garcia, P. Gülich, ФТВД **10**, № 4, 115 (2000).

5. *Y. Garcia, G. Levchenko, V.G. Ksenofontov, A. Stupakov, H. Spiering, P. Gülich*, Chem. Phys. **277**, 125 (2002).
6. *S. Usha, R. Srinivasan, C.N.R. Rao*, J. Chem. Phys. **100**, 447 (1985).
7. *N. Willenbacher, H. Spiering*, J. Phys. C: Solid State Phys. **21**, 1423 (1988).
8. *H. Spiering, N. Willenbacher*, J. Phys.: Condens. Matter **1**, 10089 (1989).
9. *C.P. Slichter, H.G. Drickamer*, J. Chem. Phys. **56**, 2142 (1972).
10. *E. Codjovi, N. Menendez, J. Jeftic, F. Varret*, Acad. Sci. Paris, Chimie/Chemistry **4**, 181 (2001).
11. *M.-L. Boillot, J. Zarembovich, J.-P. Itie, A. Polian, E. Bourdet, J.G. Haasnoot*, New J. Chem. **26**, 313 (2002).
12. *J.-F. Létard, O. Kahn, V. Ksenofontov, J. Ensling, H. Spiering, G. Levchenko, P. Gülich*, Chem. Phys. Lett. **294**, 595 (1988).
13. *A. Galet, A. Gaspar, G. Agusti, M.C. Munoz, G. Levchenko, J.A. Real*, Inorg. Chem. **45**, 9670 (2006).

G.G. Levchenko

REDISTRIBUTION OF THE ENERGIES AT HIGH SPIN–LOW SPIN PHASE TRANSITION UNDER PRESSURE

The thermodynamic analysis of the high spin–low spin phase transition (ST) under pressure has been performed. The experimentally observed nonmonotonic transition temperature and hysteresis change with pressure is explained. It is shown that the change of transition temperature with pressure can be explained using modified Clapeyron–Clausius equation in which alongside with the change of volume under pressure, the change of enthalpy, elastic and interaction energies related to variation of temperature is considered. In the absence of structure transformations the ratio of the magnitudes and signs of these derivatives determines the nonmonotonic behavior of the phase transition under the uniform compression.