

PACS: 63.20.Kr, 64.70.-p, 64.90.+b, 71.70.-d, 71.70.Ch, 71.90.+q, 75.60.-d

В.В. Шелест, А.В. Христов, Г.Г. Левченко

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИИ НА ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД 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 5 мая 2005 года

Влияние давления на переход высокий спин (HS)–низкий спин (LS) (сокращенно – HL), индуцированный температурой в молекулярных соединениях, содержащих октаэдрически координированные комплексы переходных металлов, изучается на основе модели, использующей представление теории кристаллического поля и кооперативного взаимодействия координированных ионов с полносимметричной комплексно-локальной и межкомплексной упругой деформацией [1–4]. Микроскопический подход согласовывается с феноменологическим [4–6]. Проведено качественное сравнение с экспериментом.

Введение

Основной характеристикой HL-переходов является плотность вероятности заселенности высокоспиновых состояний $\rho_H(T, P)$. Ее поведение в зависимости от температуры T для различных металлосодержащих комплексных соединений проявляет похожий, но по степени кривизны различный характер, соответствующий индивидуальным свойствам среды и связанный с особенностями взаимодействия образующих ее структурных элементов [1–15]. Кривая зависимости $\rho(T)$ может быть непрерывной и плавной; в области точки перехода $T_{1/2}$ (где $\rho_H(T_{1/2}) = 0.5$) – пологой, крутой или очень резкой и прерывистой. Резкое увеличение кривизны в переходной области (в окрестности точки перегиба) соответствует усилению кооперативности системы и проявлению доменной структуры [8]. Достаточно резкому поведению кривой в окрестности $T = T_{1/2}$, как правило, сопутствует гистерезис (см. [5–9]).

Поскольку влияние внешнего однородного давления P обуславливает прежде всего уменьшение равновесных расстояний, определяющих средние длины связей в системе, то для большинства случаев давление (в противовес температуре) стабилизирует LS-состояние. При этом в основном с увеличением давления критическая температура перехода растет и сдвигается вправо. В то же время для некоторых соединений наблюдается и обратная зави-

симось: $T_{1/2}(P') < T_{1/2}(P)$ для соответствующих областей изменения $\Delta P = P' - P > 0$ [5,6]. Аномальное поведение ширины гистерезиса $\Delta T_{1/2}$ в зависимости от приложенного давления также имеет место ($\Delta T_{1/2}(P)$ для разных интервалов ΔP может изменяться линейно, но с разным наклоном $\frac{d(\Delta T_{1/2})}{dP} \geq 0$)

(см. [5,6]). Для некоторых соединений наблюдается аналогично и рост $\rho_H(P)$ с увеличением давления P [11–15]. Индуцирование гидростатическим давлением HS-состояний и попадание их в ловушку связано, по-видимому, с кристаллографической фазовой перестройкой или изменением локальной симметрии октаэдрических комплексов. Поэтому применение давления весьма полезно при исследовании HL-переходов в соединениях, содержащих координированные ионы переходных металлов и особенно Fe(II) (см. [1–13]).

В настоящей работе влияние давления на спиновые переходы изучается на основе модели, учитывающей деформационные свойства соединений и кооперативный характер взаимодействия в них [1–4]. Среда представляется как кубическая решетка, построенная из октаэдрических комплексов, например, с двухвалентными ионами железа. Решеточное взаимодействие аппроксимируется континуальным приближением с упругой энергией $H_L = \frac{1}{2} C_1 U_1^2$, где $C_1 = 3BV_0$ (B – объемный модуль упругости среды, который сам может зависеть от давления; V_0 – средний объем, приходящийся на комплекс в отсутствие деформации); $U_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(e_{xx} + e_{yy} + e_{zz})$ – поле смещений, представлено суммой диагональных компонент тензора бесконечно малых деформаций.

Модельные представления

Согласно модельным представлениям [1–3], которые на микроскопическом уровне учитывают локальные деформации комплексов, а в континуальном приближении – упругую деформацию окружающей среды, энергетические состояния с HS и LS могут быть описаны через соответствующие собственные значения приведенного гамильтониана [4], первоначально представленного в виде

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

где соответствующие слагаемые определены так:

$$H_0 = \sum_{i=1}^N [f_0(i) + V_0(i)]$$

– d -электроны иона металла в недеформированной среде ($f_0(i)$ – гамильтониан свободного иона, $V_0(i)$ – взаимодействие с лигандным полем в отсутствие деформации);

$$H_M = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_k \left[\frac{P_{\alpha}^*(\mathbf{k})P_{\alpha}(\mathbf{k})}{M_{\alpha}} + M_{\alpha}\omega_{\alpha}^2(\mathbf{k})Q_{\alpha}^*(\mathbf{k})Q_{\alpha}(\mathbf{k}) \right]$$

– полносимметричные колебания лигандов;

$$H_{eM} = \sum_{i=1}^N [\partial V(i)/\partial Q_1]_0 Q_{1i} = \sum_{i=1}^N X_{1i} Q_{1i}$$

– взаимодействие d -электронов с полносимметричными смещениями лигандов;

$$H_{eL} = \sum_{i=1}^N [\partial V(i)/\partial U_1]_0 U_1$$

– взаимодействие d -электронов с деформационным полем упругой среды.

Согласно модели [1–4] члены гамильтониана ($H_M + H_{eM}$) каноническим преобразованием и при учете соотношения $X_i X_j = \langle X \rangle X_i + \langle X \rangle X_j - \langle X \rangle \langle X \rangle$ (где $\langle X \rangle$ – квантовотермодинамическое среднее) сводятся к гармонической части и к трем слагаемым в расчете на молекулу-комплекс

$$-\frac{1}{2} j_1 X_{1i}^2 - K_1 \langle X_1 \rangle X_{1i} + \frac{1}{2N} K \langle X_1 \rangle^2,$$

где $j_1 = \frac{1}{N} \sum_k \frac{1}{M_1 \omega_1^2(\mathbf{k})}$, $K_1 = \frac{1}{M_1 \omega_1^2(0)} - j_1$.

Собственные значения преобразованного гамильтониана на базисе состояний $|\Psi_L\rangle$ и $|\Psi_H\rangle$ определены как

$$E_L = \frac{1}{2} q_1^2 + b_1 q_1 + \frac{1}{2} u_1^2 + b u_1, \quad (1)$$

$$E_H = E_0 + \frac{1}{2} q_1^2 + \lambda_1 b_1 q_1 + \frac{1}{2} u_1^2 + b \lambda u_1. \quad (2)$$

Здесь

$$E_0 = \Delta \epsilon_0 - \frac{1}{2} \omega_0 b_1^2 (\lambda_1^2 - 1), \quad (3)$$

где

$$\Delta \epsilon_0 = \langle \Psi_H | (f_0(i) + V_0(i)) | \Psi_H \rangle - \langle \Psi_L | (f_0(i) + V_0(i)) | \Psi_L \rangle, \quad (4)$$

$$\omega_0 = \frac{j_1}{K_1} = \frac{K_0}{\langle K \rangle - K_0}. \quad (5)$$

В (5) K_0 , $\langle K \rangle$ – силовые постоянные соответственно в длинноволновом пределе ($\mathbf{k} \rightarrow 0$) и усредненные по всему \mathbf{k} -пространству (см. [1–4]).

Величину $\Delta\epsilon_0$ в приближении кристаллического поля можно аппроксимировать разностью $(\Delta - \Pi)$, где Δ – величина расщепления кубическим кристаллическим полем d -уровней иона Fe, а Π – так называемая энергия спаривания электронов (энергия Хунда).

Переменные применяемой теории, описывающие полносимметричные искажения комплексов по нормальной координате Q_1 и упругое взаимодействие решетки, соответственно равны:

$$q_1 = -\sqrt{K_1} \langle X_1 \rangle, \quad (6)$$

$$u_1 = \sqrt{C_1} U_1, \quad (7)$$

где $X_1 = \left(\frac{\partial V(i)}{\partial Q_1} \right)_0$ – оператор взаимодействия d -электронов иона металла с

лигандным полем, величина $\langle X_1 \rangle$ определяет квантотермодинамическое среднее. Основными параметрами модели в используемом приближении являются

$$b = \left\langle \Psi_L \left| \left(\frac{\partial V(i)}{\partial U_1} \right)_0 \right| \Psi_L \right\rangle / \sqrt{C_1}, \quad (8)$$

$$\lambda b = \left\langle \Psi_H \left| \left(\frac{\partial V(i)}{\partial U_1} \right)_0 \right| \Psi_H \right\rangle / \sqrt{C_1}, \quad (9)$$

$$b_1 = \sqrt{K_1} \langle \Psi_L | X_1 | \Psi_L \rangle, \quad (10)$$

$$\lambda_1 b_1 = \sqrt{K_1} \langle \Psi_H | X_1 | \Psi_H \rangle. \quad (11)$$

Наиболее вероятными переменными теории q_1 и u_1 будут величины, 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

$$G(T, P) = F_1 + F_{\text{vib}} + PV. \quad (12)$$

Здесь F_{vib} – свободная энергия фононной системы, соответствующая ее гармонической части (см. [1–3]), которая в используемом нами приближении игнорируется.

Свободная энергия для N независимых молекулярных комплексов есть величина

$$F_1 = -Nk_B T \ln Z_1. \quad (13)$$

Здесь Z_1 – статистическая сумма «двухуровневой» системы,

$$Z_1 = \sum_{n=1}^2 g_n e^{-E_n/k_B T}, \quad (14)$$

где индексы n нумеруют соответственно низкоспиновое $n = 1 \rightarrow (L)$ и высокоспиновое $n = 2 \rightarrow (H)$ состояния; электронные вырождения соответственно обозначены g_1 и g_2 .

Объем системы в приближении однородной решеточной деформации равен

$$V = NV_0(1 + \sqrt{3}U_1) = NV_0\left(1 + \left(\sqrt{3}/\sqrt{C_1}\right)u_1\right). \quad (15)$$

Используя условие оптимизации, находим

$$u_1 = -p - b(\rho_L + \lambda\rho_H) = -p - b[1 + (\lambda - 1)\rho_H], \quad (16)$$

$$q_1 = -b_1[\rho_L + \lambda_1\rho_H] = -b_1[1 + (\lambda_1 - 1)\rho_H]. \quad (17)$$

Здесь вероятность заселенности одного из спиновых состояний есть величина

$$\rho_n = g_n e^{-E_n/kT} / Z_1, \quad (\rho_2 = \rho_H = \frac{1}{1 + \frac{g_1}{g_2} e^{\Delta E_{HL}/kT}}) \quad (18)$$

при выполнении условия нормировки $\sum_{n=1}^2 \rho_n = \rho_L + \rho_H = 1$. Параметр p представляет собой редуцированное давление $p = \sqrt{3} PV_0 / \sqrt{C_1}$ (для последующих оценок предполагается, что C_1 не зависит от P и $B_0 \sim 80$ kbar).

Отталкиваясь от феноменологического подхода [14,15], базирующегося на теории регулярных растворов, потенциал Гиббса на молекулу-комплекс в зависимости от ρ_H можно записать согласно [5,6] в виде

$$g(\rho_H, T, P) = \Delta f_{HL} \rho_H - TS_{\text{mix}} + g_{\text{int}}(\rho_H, T) + P\Delta V_{HL} \rho_H. \quad (20)$$

Здесь электронная часть разности свободных энергий спиновых состояний $\Delta f_{HL} = \Delta \epsilon_{HL} - T\Delta S_e$, где энтропийная разность $\Delta S_e = -k_B \ln(g_1/g_2)$; энтропия перемешивания состояний $S_{\text{mix}} = -k_B [\rho_H \ln \rho_H + (1 - \rho_H) \ln(1 - \rho_H)]$. Часть свободной энергии Гиббса, обусловленная упругим взаимодействием:

$$g_{\text{int}} = \Delta_{\text{el}} \rho_H - \Gamma \rho_H^2, \quad (21)$$

где Δ_{el} , Γ – некоторые упругие параметры взаимодействия. Отметим, что используемая форма второго слагаемого в g_{int} соответствует приближению Брэгга–Вильямса (решеточный газ). Из условия минимизации $\partial g / \partial \rho_H = 0$ получаем уравнение

$$k_B T \ln \frac{1 - \rho_H}{\rho_H} = \Delta \epsilon_{HL} - T\Delta S_e + \Delta_{\text{el}} - 2\Gamma \rho_H + P\Delta V_{HL}, \quad (22)$$

которое и подвергается в дальнейшем исследованию (см. [5,6]).

Исходя из применяемой в настоящей работе модели [4], используя соотношения (1), (2), (16)–(18), можно записать аналогичное (22) уравнение в виде

$$k_B T \ln \frac{1 - \rho_H}{\rho_H} = -T \Delta S_e + \Delta E_{HL} = -T \Delta S_e + A + B \rho_H, \quad (23)$$

которое может быть получено из $\partial g / \partial \rho_H = 0$, если сама энергия Гиббса имеет вид

$$g(\rho_H, T, P) = -T S_{\text{mix}} - T \Delta S_e \rho_H + A \rho_H + \frac{1}{2} B \rho_H^2. \quad (24)$$

Здесь не учитывается колебательная гармоническая часть взаимодействия. Энтальпия смешанной системы в данном приближении есть величина

$$\Delta H_{HL} = A \rho_H + \frac{1}{2} B \rho_H^2. \quad (25)$$

Сравнивая (20) и (24), находим, что

$$A = \Delta \epsilon_0 + \Delta_{el} + P \Delta V_{HL}, \quad (26)$$

где $\Delta \epsilon_0 = \Delta \epsilon_{HL}$, $P \Delta V_{HL} = -pb(\lambda - 1)$, $\Delta V_{HL} = -\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{C_1}} V_0 b(\lambda - 1)$, а величины,

связанные с упругой частью взаимодействия, $\Delta_{el}(T, P)$, $\Gamma(T, P)$ соответственно равны

$$\Delta_{el} = -\frac{1}{2} \omega_0 b_1^2 (\lambda_1^2 - 1) - b^2 (\lambda - 1) - b_1^2 (\lambda_1 - 1), \quad (27)$$

$$\Gamma = -\frac{B}{2} = \frac{1}{2} [b^2 (\lambda - 1)^2 + b_1^2 (\lambda_1 - 1)^2]. \quad (28)$$

При $\lambda = \lambda_1 = \bar{\lambda}$ имеется очевидная связь параметров:

$$\Delta_{el} = -\frac{1}{2} \omega_0 b_1^2 (\lambda_1^2 - 1) - 2\Gamma / (\bar{\lambda} - 1).$$

Используя уравнение (23) для $\rho_H = 0.5$, находим зависимость критической температуры HL-перехода $T_{1/2}(P)$ от приложенного внешнего давления

$$\Delta S_e T_{1/2}(P) = \Delta E_{HL}(T_{1/2}, P) = A(T_{1/2}, P) - \Gamma(T_{1/2}, P). \quad (29)$$

Учитывая только явную зависимость от температуры (в этом приближении $(\partial A / \partial T) - (\partial \Gamma / \partial T) \rho_H = 0$), определим часть теплоемкости исследуемой системы при постоянном давлении

$$C_P = \frac{\partial \Delta H_{HL}}{\partial T} = \frac{\partial \rho_H}{\partial T} \Delta E_{HL}. \quad (30)$$

Здесь $\Delta E_{HL}(T, P) = A(T, P) - 2\Gamma(T, P) \rho_H$,

$$\frac{d\rho_H}{dT} = \frac{k_B \left(\frac{\Delta E}{k_B T} \right)^2 (g_1/g_2) \exp(\Delta E/k_B T)}{\left[1 + (g_1/g_2) \exp(\Delta E/k_B T) \right]^2 - 2(\Gamma/k_B T)(g_1/g_2) \exp(\Delta E/k_B T)} \quad * \quad (31)$$

Формула (30) в соответствии с (31), без учета второго слагаемого в знаменателе, являющегося в данном случае резонансным, определяет известное выражение теплоемкости для двухкомпонентной системы. Отсюда при $T = T_{1/2}$ приходим к соотношениям

$$C_P(T_{1/2}) = \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{T_{1/2}} \Delta E(T_{1/2}) = \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{T_{1/2}} \Delta S_e T_{1/2}(P), \quad (32)$$

$$\Gamma(T_{1/2}, P) = a k_B T_{1/2}(P), \quad (33)$$

где

$$a = 2 \left[1 - (\Delta S_e)^2 / (4k_B C_P(T_{1/2})) \right]. \quad (34)$$

Пренебрегая малой величиной в (34) (тогда $a \approx 2$) и разлагая $T_{1/2}(P)$ в ряд в окрестности точки P_0 , получаем линейную зависимость параметра $\Gamma(T_{1/2}, P)$ от давления:

$$\Gamma(T_{1/2}, P) = a k_B T_{1/2}(P_0) + a k_B \left(\frac{\partial T_{1/2}}{\partial P} \right)_{P_0} (P - P_0) \quad (35)$$

и

$$\frac{\partial \Gamma(T_{1/2}, P)}{\partial P} = a k_B \frac{\partial T_{1/2}(P)}{\partial P}. \quad (36)$$

Дифференцируя (29) по давлению от величин, явно от него зависящих (последнее предполагает наличие связи $(\partial \Delta_{el}/\partial P) - (\partial \Gamma/\partial P) + P(\partial \Delta V/\partial P) = 0$), получаем известное соотношение

$$\frac{\partial T_{1/2}}{\partial P} = \frac{\Delta V_{HL}}{\Delta S_e}. \quad (37)$$

Здесь изменение объема $\Delta V_{HL} = \Delta V_{HL}(T_{1/2}, P)$ в используемом приближении обусловлено только линейной частью взаимодействия d -электронов с деформационным полем упругой среды (параметры b и λ) без учета гармонической колебательной части и ангармонизма. Аналогично в знаменателе формулы (37) стоит только та часть изменения энтропии, которая соответствует мультиплетности магнитной подсистемы и не включает в себя изменение энтропии, обусловленной другими эффектами (локальными колебаниями комплексов, движением решетки и конфигурационной частью).

Используя определение (26) и равенства (29), (32), (33), находим упругую часть взаимодействия $\Delta_{el}(T_{1/2}, P)$ через задаваемый параметр $\Delta \epsilon_0$ и величины $\Gamma(T_{1/2}, P)$ и $\Delta V_{HL}(T_{1/2}, P)$, которые могут быть оценены экспериментально согласно формулам (33) и (37):

* Здесь и далее опущены некоторые нижние индексы.

$$\Delta_{el} = \left(\frac{\Delta S_e + ak_B}{ak_B} \right) \Gamma - P \Delta V_{HL} - \Delta \epsilon_0. \quad (38)$$

Заметим, если переписать (38) в виде

$$\Delta_{el} = \Gamma + \Delta S_e \left[T_{1/2}(P) - \left(\frac{\partial T_{1/2}}{\partial P} \right) P \right] - \Delta \epsilon_0 \quad (39)$$

и учесть, что $\partial T_{1/2} / \partial P = \text{const}$, то $\frac{\partial \Delta_{el}}{\partial P} = \frac{\partial \Gamma}{\partial P}$ вдоль кривой равновесия. В этом приближении $\partial \Delta V_{HL} / \partial P = 0$. В ΔS_e положили $g_1 = 1$, $g_2 = 15$ (в результате $\Delta S_e \approx 1.882 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

С учетом соотношений (18)–(39) проведено согласование теории и эксперимента для соединения $[\text{Fe}(\text{hyptrz})_3]\text{A}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (см. [6,16]). Заметим, что, полагая $g_2 = 15$ вместо обычного $g_2 = 5$ для $\text{Fe}(\text{II})$ ($g_2 = 2S + 1$ при $S = 2$), условно (опосредованно) вводим другие не учитываемые непосредственно степени свободы (например, фононы и т.п.). На основе экспериментальной зависимости магнитной восприимчивости от T для $P = 0, 4.1, 5 \text{ kbar}$ [16] на рис. 1 показаны зависимости переходной температуры $T_{1/2}$ и ширины гистерезиса $\Delta T_{1/2}$ от давления [6].

Используемая теоретическая модель оперирует шестью внутренними параметрами ($\Delta \epsilon_0, \omega_0, b, b_1, \lambda, \lambda_1$) и двумя внешними (T, P), что делает весьма проблематичной подгонку без надлежащего физического обоснования и выяснения реальных пределов изменения внутренних параметров. Ограничения на параметры следуют, во-первых, из основного неравенства $\Delta V_{HL} > 0$, что приводит к $b(\lambda - 1) < 0$, а, во-вторых, из трех систем неравенств (каждое из которых определяет дополнительные условия), возникающих из возможного существования трех вариантов: 1) $V_L < V_0, V_H < V_0$; 2) $V_L < V_0, V_H > V_0$; 3) $V_L > V_0, V_H > V_0$. Здесь V_H, V_L – объемы, приходящиеся на высоко- и низкоспиновые комплексы соответственно, которые получаются делением выражения (15)

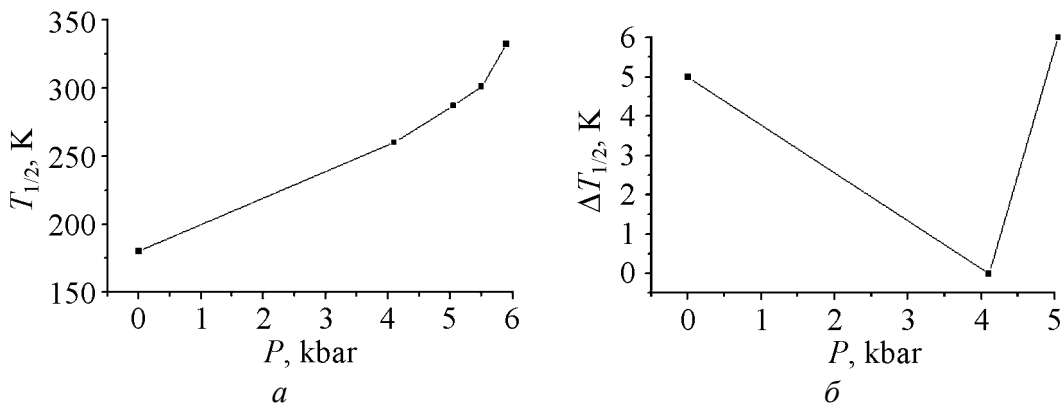


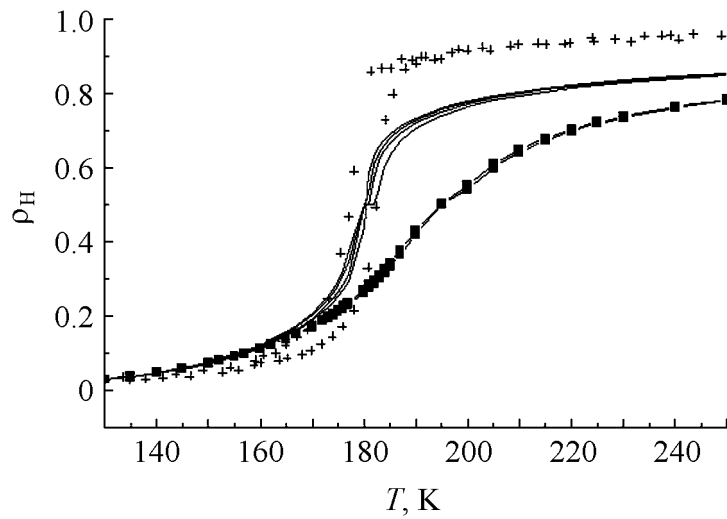
Рис. 1. Зависимость температуры перехода $T_{1/2}$ (а) и ширины гистерезиса $\Delta T_{1/2}$ (б) от давления

на N и заменой $u_1 \Rightarrow u_H = -b\lambda$; $u_L = -b$ (при $p = 0$). Причем последние равенства легко получить из условий $\partial E_H/\partial u_1 = 0$ и $\partial E_L/\partial u_1 = 0$ или из (16) при соответствующем условии $\rho_H \rightarrow 1$ или $\rho_H \rightarrow 0$ (без нарушения общности объема, приходящийся на комплекс в отсутствие деформации ($u_1 = 0, p = 0$), положили $V_0 \sim 10^3 \text{ \AA}^3$).

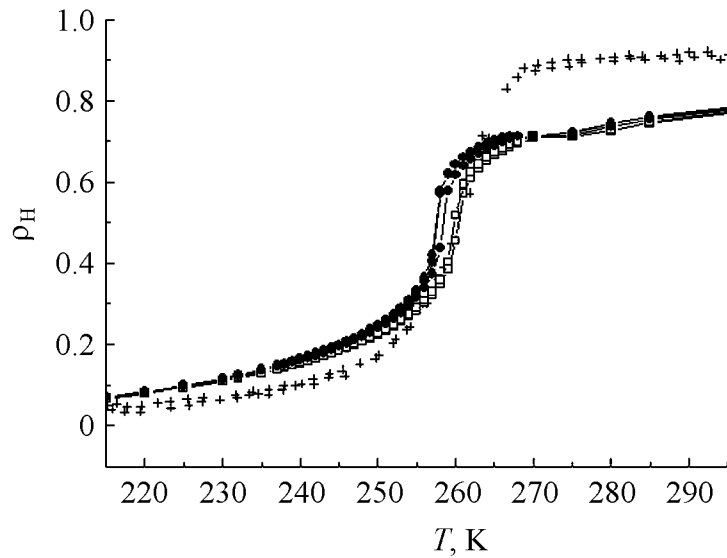
В случае реализации 1-го варианта имеем соотношения $b > 0$; $0 < \lambda < 1$; для 2-го варианта получаем $b > 0$; $\lambda < 0$ (причем считается, что реализуются более строгие неравенства, накладываемые на λ : $-1 < \lambda < 0$, см. [1–4]); для 3-го варианта находим, что $b < 0$; $\lambda > 1$ (или более строго: $1 < \lambda < 3$, см. [1–4]). Согласно различным теоретико-экспериментальным данным для соединений, содержащих октаэдрически координированные ионы двухвалентного железа [1–13], вполне разумно считать $0 \leq \Delta\epsilon_0 \leq 4000 \text{ см}^{-1}$, а для других параметров, исходя из [1–13], следует, что $|\omega_0| \in [1–10]$ (примем ($\omega_0 > 0$), $|b|, |b_1| \in [0–50] \text{ см}^{-1/2}$). Не нарушая общности, полагаем $b_1 < 0$ и $1 < \lambda_1 < 3$, причем $|b_1| > |b|$ и $\lambda_1 > \lambda$. Теория апробировалась посредством сравнения рассчитываемых кривых $\rho_H(T, P)$ с аналогичными, экспериментально определенными на основе зависимости $\chi \cdot T$ от температуры при различных давлениях P [16]. Мы использовали экспериментальные зависимости $\rho_H(T, P)$ для $P = \{0, 4.1, 5\}$ kbar.

Для разумного сравнения теории с экспериментом выбор параметров согласовывали с экспериментальной линейной зависимостью $T_{1/2}$ от P , когда $P \in [0–4.1]$ kbar и $P \in [4.1–5]$ kbar (рис. 1, а). Излом прямой $T_{1/2}(P)$ в точке $P = 4.1$ kbar с исчезновением в ней гистерезиса (рис. 1) вносит определенные коррективы в процедуру подгонки, поскольку $\left(\frac{\partial T_{1/2}}{\partial P}\right)_{P \rightarrow 4.1-0} \neq \left(\frac{\partial T_{1/2}}{\partial P}\right)_{P \rightarrow 4.1+0}$, а $\frac{\partial T_{1/2}}{\partial P} \sim \Delta V_{HL} \sim b(\lambda - 1)$. Значит, в окрестности точки $P = 4.1$ kbar происходит изменение общих характеристик системы (ΔV_{HL}). Согласно модели это отвечает изменению параметров $b, \lambda, b_1, \lambda_1, \omega_0$, поскольку они должны удовлетворять разной линейной зависимости $T_{1/2}(P)$ на участках $P \in [0–4.1]$ kbar и $P \in [4.1–5]$ kbar.

Экспериментальные зависимости $\rho_H(T, P), T_{1/2}(P), C_P(T)$ позволяют, например, оценить такие величины, как $\partial \rho_H/\partial T, \partial T_{1/2}/\partial P, C_P(T_{1/2})$ и т.д. Для изучаемого соединения согласно [16] (рис. 1, а) для интервалов $P \in [0–4.1]$ kbar и $P \in [4.1–5]$ kbar имеем соответственно средние значения $\left(T_{1/2} = \frac{T_{1/2\uparrow} + T_{1/2\downarrow}}{2}\right) T_{1/2}(0) = 180.5 \text{ К}, T_{1/2}(4.1) = 260 \text{ К}, T_{1/2}(5) = 287 \text{ К}$ и $\frac{\partial T_{1/2}(0)}{\partial P} = \frac{\partial T_{1/2}(4.1)}{\partial P} \Big|_{p \rightarrow 4.1-0} \approx 3.85 \cdot 10^{-24} \text{ см}^4 \cdot \text{К}, \frac{\partial T_{1/2}(4.1)}{\partial P} \Big|_{p \rightarrow 4.1+0} = \frac{\partial T_{1/2}(5)}{\partial P} \Big|_{p \rightarrow 5-0} \approx 5.96 \cdot 10^{-24} \text{ см}^4 \cdot \text{К}.$



a

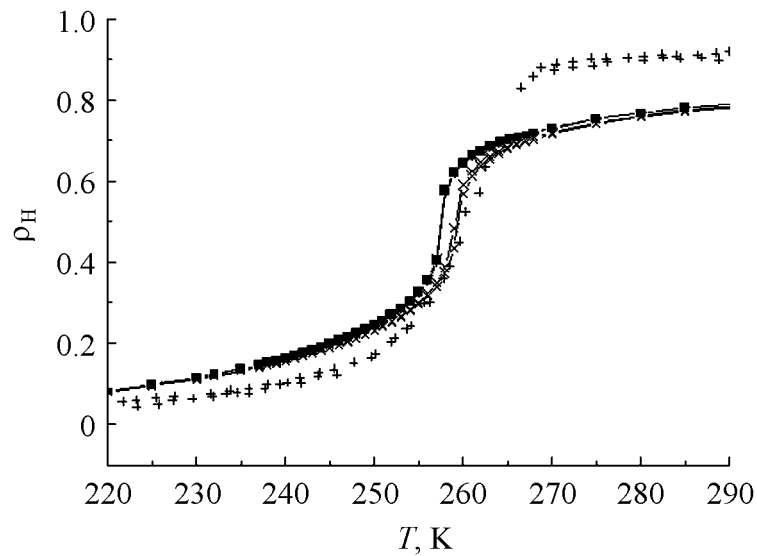


б

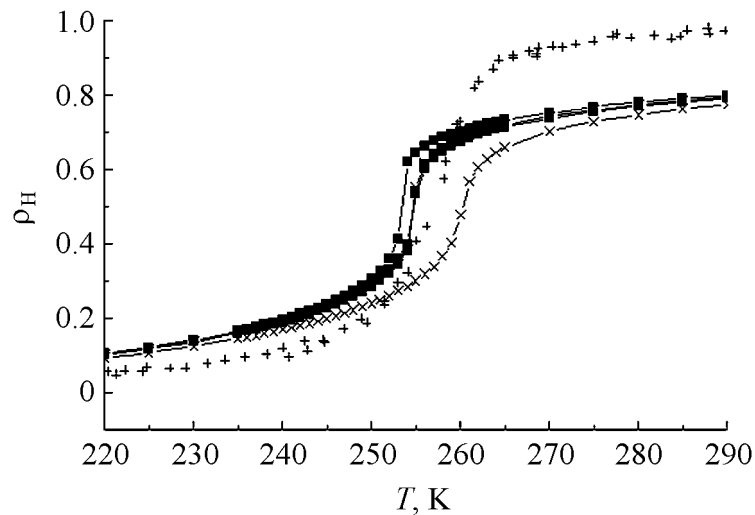
Рис. 2. Зависимость ρ_H от T для:

$a - p = 0$ kbar: + - эксперимент, — - семейство кривых для вариантов 1, 2, ■ - семейство кривых для варианта 3; 1-й вариант: $\lambda = 0.5$, $\lambda_1 = 2$, $b = 9.26 \text{ cm}^{-1/2}$, $b_1 = -21.72 \text{ cm}^{-1/2}$, $\Delta\epsilon_0 = \{100, 250, 500, 1000, 1500\} \text{ cm}^{-1}$ (на всех графиках), $\omega_0 = \{-1.29, -1.08, -0.73, -0.02, 0.69\}$; 2-й вариант: $\lambda = 0.5$, $\lambda_1 = 2$, $b = 3.08 \text{ cm}^{-1/2}$, $b_1 = -21.72 \text{ cm}^{-1/2}$, $\omega_0 = \{-1.33, -1.12, -0.77, -0.06, 0.65\}$; 3-й вариант: $\lambda = 2$, $\lambda_1 = 2$, $b = -4.62 \text{ cm}^{-1/2}$, $b_1 = -20.19 \text{ cm}^{-1/2}$, $\omega_0 = \{-1.5, -1.25, -0.84, -0.02, 0.8\}$;

$b - p = 4.1 - 0$ kbar: + - эксперимент, □ - семейство кривых для варианта 1, ● - семейство кривых для вариантов 2, 3; 1-й вариант: $\lambda = 0.5$, $\lambda_1 = 2.21$, $b = 9.26 \text{ cm}^{-1/2}$, $b_1 = -21.72 \text{ cm}^{-1/2}$, $\omega_0 = \{-1.23, -1.06, -0.79, -0.24, 0.303\}$; 2-й вариант: $\lambda = -0.5$, $\lambda_1 = 2.21$, $b = 3.08 \text{ cm}^{-1/2}$, $b_1 = -21.72 \text{ cm}^{-1/2}$, $\omega_0 = \{-1.26, -1.09, -0.82, -0.27, 0.27\}$; 3-й вариант: $\lambda = 2$, $\lambda_1 = 2$, $b = -4.62 \text{ cm}^{-1/2}$, $b_1 = -20.19 \text{ cm}^{-1/2}$, $\omega_0 = \{-1.3, -1.14, -0.82, -0.28, 0.29\}$;



а



б

$p = 4.1 + 0$ кбар: + – эксперимент, × – семейство кривых для вариантов 1, 3, ■ – семейство кривых для варианта 2; 1-й вариант: $\lambda = 0.5$, $\lambda_1 = 2.21$, $b = 14.24 \text{ см}^{-1/2}$, $b_1 = -21.26 \text{ см}^{-1/2}$, $\omega_0 = \{-1.09, -0.92, -0.64, -0.07, 0.05\}$; 2-й вариант: $\lambda = -0.5$, $\lambda_1 = 2.21$, $b = 4.75 \text{ см}^{-1/2}$, $b_1 = -21.26 \text{ см}^{-1/2}$, $\omega_0 = \{-1.17, -1, -0.71, -0.15, 0.43\}$; 3-й вариант: $\lambda = 2$, $\lambda_1 = 2.3$, $b = -7.12 \text{ см}^{-1/2}$, $b_1 = -19.8 \text{ см}^{-1/2}$, $\omega_0 = \{-1.28, -1.1, -0.8, -0.21, 0.39\}$;

$p = 5 - 0$ кбар: + – эксперимент, × – семейство кривых для варианта 1, ■ – семейство кривых для вариантов 2, 3; 1-й вариант: $\lambda = 0.5$, $\lambda_1 = 2.28$, $b = 14.24 \text{ см}^{-1/2}$, $b_1 = -21.26 \text{ см}^{-1/2}$, $\omega_0 = \{-1.08, -0.93, -0.66, -0.14, 0.39\}$; 2-й вариант: $\lambda = -0.5$, $\lambda_1 = 2.28$, $b = 4.75 \text{ см}^{-1/2}$, $b_1 = -21.26 \text{ см}^{-1/2}$, $\omega_0 = \{-1.16, -1, -0.73, -0.21, 0.32\}$; 3-й вариант: $\lambda = 2$, $\lambda_1 = 2.37$, $b = -7.12 \text{ см}^{-1/2}$, $b_1 = -19.8 \text{ см}^{-1/2}$, $\omega_0 = \{-1.26, -1.1, -0.82, -0.26, 0.29\}$;

Это позволило оценить макроскопические параметры $\Gamma(T_{1/2}, P)$ и $\Delta V_{\text{HL}}(T_{1/2}, P)$ согласно формулам (33) и (37) и связать их с микроскопическими переменными (ΔV_{HL} определяется через параметры b, λ , а Γ задается параметрами $b, \lambda, b_1, \lambda_1$). Согласовывая определения Δ_{el} по (39) и (27), можно при заданном $\Delta \epsilon_0$ определить Δ_{el} и связать параметры $\omega_0, b, b_1, \lambda, \lambda_1$. В результате оценок для $\Delta V_{\text{HL}}(T_{1/2}, P)$ получаем: $\Delta V_{\text{HL}}(T_{1/2}, 0) = \Delta V_{\text{HL}}(T_{1/2}, P = 4.1 - 0) \approx 7.3 \text{ \AA}^3$; $\Delta V_{\text{HL}}(T_{1/2}, P = 4.1 + 0) = \Delta V_{\text{HL}}(T_{1/2}, P = 5 - 0) \approx 11.22 \text{ \AA}^3$.

Оценивая в (33) коэффициент пропорциональности $a \approx 1.97$ (что отвечает согласно [16] приближенному значению $C_P(T_{1/2}) \sim 1030 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ для $P = 0$) для параметра $\Gamma(T_{1/2}, P)$ находим соответствующие значения $\Gamma(T_{1/2}, 0) \approx 247.2 \text{ cm}^{-1}$; $\Gamma(T_{1/2}, 4.1 - 0) = \Gamma(T_{1/2}, 4.1 + 0) \approx 356.1 \text{ cm}^{-1}$, $\Gamma(T_{1/2}, 5 - 0) \approx 393.1 \text{ cm}^{-1}$. Согласно (38) и (39) для заданных $\Delta \epsilon_0 = \{100, 250, 500, 1000, 1500\} \text{ cm}^{-1}$ получаем соответствующие значения $\Delta_{\text{el}}(T_{1/2}, P)$ для разных давлений: $\Delta_{\text{el}}(T_{1/2}, 0) \approx \{485, 335, -85.3, -415, -915\} \text{ cm}^{-1}$, $\Delta_{\text{el}}(T_{1/2}, 4.1 - 0) \approx \{595, 445, 195, -305, -805\} \text{ cm}^{-1}$, $\Delta_{\text{el}}(T_{1/2}, 4.1 + 0) \approx \{514, 364, 114, -386, -886\} \text{ cm}^{-1}$, $\Delta_{\text{el}}(T_{1/2}, 5 - 0) \approx \{551, 401, 150, -349, -849\} \text{ cm}^{-1}$. В соответствии с полученными оценками Δ_{el} и Γ выбирали в дальнейшем и набор микроскопических параметров. Определенные таким образом микроскопические параметры для разных $\Delta \epsilon_0$ использовали для сравнения экспериментальной кривой $\rho_{\text{H}}(T, P)$ и расчетной для трех давлений $P = [0, 4.1, 5] \text{ kbar}$ (для трех вышеобозначенных вариантов (но для фиксированных неравенств $b_1 < 0; \lambda_1 > 1$)) (рис. 2).

Заключение

Согласование теории с экспериментом, проведенное в рамках используемых приближений, показало, что макропараметры Δ_{el} и Γ имеют по абсолютной величине вполне приемлемые значения. Однако в общем случае, во-первых, их нельзя считать постоянными и независимыми от T, P ; во-вторых, их нельзя трактовать как независимые друг от друга (данные макровеличины выражаются соответствующим образом через одни и те же микроскопические параметры); в-третьих, параметр Δ_{el} , в принципе, может изменять и знак в зависимости от температуры и внешнего давления, поскольку он определенным образом связан с задаваемыми микропараметрами (см. (27)), а значит, непосредственно связан с начальными условиями структурой среды локально и в целом. В используемом приближении $\Gamma > 0$, тогда как в силу недостатка информации однозначно определить знак Δ_{el} для исследуемого соединения не представляется возможным. Как видно из рис. 2, в рамках используемых приближений одному и тому же значению Δ_{el} и Γ может соответствовать некоторое множество микропараметров, что говорит о неоднозначности решения и косвенно указывает на возможность «потенциального» гистерезиса.

Качественное сравнение теории с опытными данными для соединения $[\text{Fe}(\text{huptz})_3]\text{A}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ показывает, что основные тенденции зависимости спиновых состояний от температуры и гидростатического давления выражены достаточно явно. В то же время изломы на кривой зависимости $T_{1/2}(P)$ (см. рис. 1,а) (предположительно они могут быть связаны с изменением локальной структуры соединения) и наличие узких гистерезисов (рис. 1,б), отражающих, скорее всего, кооперативный характер системы, отражены в модели неудовлетворительно. По-видимому, необходимо дополнительное исследование на базе усовершенствованных модельных представлений.

Очевидно, основными величинами, влияющими на переходы $\text{HS} \leftrightarrow \text{LS}$, являются прежде всего величина расщепления $\Delta\epsilon_0$ и параметры, обуславливающие деформационные свойства как самих комплексов, так и окружающей их упругой среды. Используемые модельные представления согласуются с установившимся положением, неоднократно подтвержденным экспериментом, о существенном изменении объема системы в связи со спиноспиновыми фазовыми переходами типа HL и о роли внешнего давления в этих процессах. Зависимость заселенности спиновых состояний ρ_{H} от давления проявлена в модели явно через среднестатистические переменные u_1 и неявно – например, через параметры ω_0 , b и λ , b_1 и λ_1 , которые в принципе тоже могут быть связаны с давлением через модуль упругости B .

Используемые модельные представления являются лишь нулевым приближением с позиций как микро- так и макротехории, поскольку, во-первых, не учитывается явным образом зависимость ΔV_{HL} от таких параметров, как b_1 , λ_1 , а также от гармонической вибронной части свободной энергии; во-вторых, нет зависимости от перекрестных членов $\sim q_i u_i$, ангармонизма и неточности близкодействия и, в-третьих, не берутся во внимание деформации, отличные от полносимметричных. При этом, очевидно, в первую очередь необходимо уточнить определение локального объема системы в рамках исходных положений; использовать деформации более низкой симметрии; учесть зависимость макропараметров от температуры и внешнего давления, а также дополнительные слагаемые в изменении энтропии.

В заключение отметим, что, несмотря на недостаточность нулевого приближения используемой модели, дальнейшее исследование HL -переходов в соединениях, содержащих октаэдрически координированные комплексы ионов переходных металлов, в расширенных рамках данной теории вполне перспективно и целесообразно.

1. *T.J. Kambara*, J. Phys. Soc. Jpn. **49**, 1806 (1980); J. Chem. Phys. **74**, 4557 (1981); J. Phys. Soc. Jpn. **50**, 2257 (1981).
2. *N. Sasaki, T. Kambara*, J. Chem. Phys. **74**, 3472 (1981); J. Phys. **C15**, 1035 (1982); J. Phys. Soc. Jpn. **51**, 1571 (1982).

3. *F. Ogata, T. Kambara, N. Sasaki, K.I. Gondaira*, J. Phys. **C16**, 1391 (1983).
4. *В.В. Шелест, А.В. Христов, Г.Г. Левченко*, ФТВД **11**, № 3, 16 (2001); ФТВД **11**, № 4, 145 (2001).
5. *V. Ksenofontov, H. Spiering, A. Schreiner, G. Levchenko, H.A. Goodwin, P. Gülich*, J. Phys. Chem. Solids **60**, 393 (1999).
6. *G.G. Levchenko, V. Ksenofontov, A.V. Stupakov, H. Spiering, Y. Garcia, P. Gülich*, Chem. Phys. **277**, 125 (2002).
7. *O. Kahn*, Molecular Magnetism, VCH Publishers Inc., New York (1993).
8. *E. König, G. Ritter, S.K. Kulshreshtha*, Chem. Rev. **85**, 219 (1985).
9. *P. Gülich, A. Hauser, H. Spiering*, Angew. Chem. **33**, 2024 (1994).
10. *P. Gülich, Y. Garcia, H.A. Goodwin*, Chem. Soc. Rev. **29**, 419 (2000).
11. *J. Jung, G. Schmitt, L. Wiehl et al.*, J. Phys. **B100**, 523 (1996).
12. *J. Jeftic, H. Romstedt, A.J. Houser*, J. Phys. Chem. Solids **57**, 1743 (1996).
13. *Y. Garcia, V. Ksenofontov, G. Levchenko, G. Schmitt, P. Gülich*, J. Phys. Chem. **B104**, 5045 (2000).
14. *D.C. Fisher, H.G. Drickamer*, J. Chem. Phys. **54**, 4825 (1971).
15. *C.B. Bargeron, H.G. Drickamer*, J. Chem. Phys. **55**, 3471 (1971).
16. *Y. Garcia, V. Ksenofontov, G. Levchenko, P. Gülich*, J. Mater. Chem. **10**, 2274 (2000).

V.V. Shelest, A.V. Khristov, G.G. Levchenko

INFLUENCE OF DEFORMATION ON HIGH SPIN–LOW SPIN PHASE TRANSITION UNDER PRESSURE

Pressure effect on the temperature-induced high spin (HS)–low spin (LS) (abbreviated – HL) transition in molecular compounds containing the octahedrally coordinated complexes of transition metals is studied within the model using the representation of crystal-line-field theory and cooperative interaction between coordinated ions and full-symmetric complex-local and intercomplex elastic deformation [1–4]. The microscopic approach agrees with the phenomenological one [4–6]. A qualitative comparison with the experiment has been done.

Fig. 1. Dependence of transition temperature $T_{1/2}$ (a) and hysteresis width $\Delta T_{1/2}$ (b) on pressure

Fig. 2. Dependence of ρ_H on T for:

$a - p = 0$ kbar: + – experiment, — – family of curves for versions 1, 2, ■ – family of curves for version 3; 1 version: $\lambda = 0.5$, $\lambda_1 = 2$, $b = 9.26 \text{ cm}^{-1/2}$, $b_1 = -21.72 \text{ cm}^{-1/2}$, $\Delta\epsilon_0 = \{100, 250, 500, 1000, 1500\} \text{ cm}^{-1}$ (on all the plots), $\omega_0 = \{-1.29, -1.08, -0.73, -0.02, 0.69\}$; 2 version: $\lambda = 0.5$, $\lambda_1 = 2$, $b = 3.08 \text{ cm}^{-1/2}$, $b_1 = -21.72 \text{ cm}^{-1/2}$, $\omega_0 = \{-1.33, -1.12, -0.77, -0.06, 0.65\}$; 3 version: $\lambda = 2$, $\lambda_1 = 2$, $b = -4.62 \text{ cm}^{-1/2}$, $b_1 = -20.19 \text{ cm}^{-1/2}$, $\omega_0 = \{-1.5, -1.25, -0.84, -0.02, 0.8\}$;

$b - p = 4.1 - 0$ kbar: + – experiment, □ – family of curves for version 1, ● – family of curves for versions 2, 3; 1 version: $\lambda = 0.5$, $\lambda_1 = 2.21$, $b = 9.26 \text{ cm}^{-1/2}$, $b_1 = -21.72 \text{ cm}^{-1/2}$, $\omega_0 = \{-1.23, -1.06, -0.79, -0.24, 0.303\}$; 2 version: $\lambda = -0.5$, $\lambda_1 = 2.21$, $b = 3.08 \text{ cm}^{-1/2}$,

$b_1 = -21.72 \text{ cm}^{-1/2}$, $\omega_0 = \{-1.26, -1.09, -0.82, -0.27, 0.27\}$; 3 version: $\lambda = 2$, $\lambda_1 = 2$, $b = -4.62 \text{ cm}^{-1/2}$, $b_1 = -20.19 \text{ cm}^{-1/2}$, $\omega_0 = \{-1.3, -1.14, -0.82, -0.28, 0.29\}$;

$\epsilon - p = 4.1 + 0 \text{ kbar}$: + – experiment, × – family of curves for versions 1, 3, ■ – family of curves for version 2; 1 version: $\lambda = 0.5$, $\lambda_1 = 2.21$, $b = 14.24 \text{ cm}^{-1/2}$, $b_1 = -21.26 \text{ cm}^{-1/2}$, $\omega_0 = \{-1.09, -0.92, -0.64, -0.07, 0.05\}$; 2 version: $\lambda = -0.5$, $\lambda_1 = 2.21$, $b = 4.75 \text{ cm}^{-1/2}$, $b_1 = -21.26 \text{ cm}^{-1/2}$, $\omega_0 = \{-1.17, -1, -0.71, -0.15, 0.43\}$; 3 version: $\lambda = 2$, $\lambda_1 = 2.3$, $b = -7.12 \text{ cm}^{-1/2}$, $b_1 = -19.8 \text{ cm}^{-1/2}$, $\omega_0 = \{-1.28, -1.1, -0.8, -0.21, 0.39\}$;

$z - p = 5 - 0 \text{ kbar}$: + – experiment, × – family of curves for version 1, ■ – family of curves for versions 2, 3; 1 version: $\lambda = 0.5$, $\lambda_1 = 2.28$, $b = 14.24 \text{ cm}^{-1/2}$, $b_1 = -21.26 \text{ cm}^{-1/2}$, $\omega_0 = \{-1.08, -0.93, -0.66, -0.14, 0.39\}$; 2 version: $\lambda = -0.5$, $\lambda_1 = 2.28$, $b = 4.75 \text{ cm}^{-1/2}$, $b_1 = -21.26 \text{ cm}^{-1/2}$, $\omega_0 = \{-1.16, -1, -0.73, -0.21, 0.32\}$; 3 version: $\lambda = 2$, $\lambda_1 = 2.37$, $b = -7.12 \text{ cm}^{-1/2}$, $b_1 = -19.8 \text{ cm}^{-1/2}$, $\omega_0 = \{-1.26, -1.1, -0.82, -0.26, 0.29\}$