

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
ДОНЕЦКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ им. А. А. ГАЛКИНА

ХРИСТОВ Александр Вячеславович



УДК 538.915.092:537.622.3:546.302'17

**Фазовые переходы высокий спин – низкий спин
под давлением в координационных соединениях ионов Fe²⁺**

01.04.07 – Физика твердого тела

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Донецк – 2009

Диссертацией является рукопись

Работа выполнена в Донецком физико-техническом институте им. А.А. Галкина Национальной академии наук Украины.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник **Левченко Георгий Георгиевич**, зав. отделом фазовых превращений Донецкого физико-технического института им. А.А. Галкина НАН Украины

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник **Хацько Евгений Николаевич**, ведущий научный сотрудник отдела магнетизма Физико-технического института низких температур им. Б.И. Веркина

доктор физико-математических наук, профессор **Пашкевич Юрий Георгиевич**, зав. отделом теории динамических свойств сложных систем Донецкого физико-технического института им. А.А. Галкина НАН Украины

Защита состоится «26» марта 2009 г. в 14⁰⁰ часов на заседании специализированного ученого совета Д 11.184.01 при Донецком физико-техническом институте им. А.А. Галкина НАН Украины (ул. Р.Люксембург, 72, г.Донецк, 83114, Украина).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Донецкого физико-технического института им. А.А. Галкина НАН Украины (ул. Р.Люксембург, 72, г.Донецк, 83114, Украина).

Автореферат разослан «4» февраля 2009 г.

Ученый секретарь специализированного ученого совета Д 11.184.01, к.ф.-м.н., с.н.с.



Т.Н. Тарасенко

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В последнее время прогресс в поиске новых перспективных материалов для прикладного использования во многом определяется синтезом соединений, физические свойства которых зависят от изменения спинового и электронного состояний комплексообразующих ионов металлов, входящих в них. Это относится к ВТСП соединениям, где сверхпроводимость зависит от изменения валентного состояния ионов меди и кислорода, к соединениям с гигантским магнетосопротивлением, где магнетосопротивление определяется разновалентностью ионов марганца, и, наконец, к молекулярным и молекулярно-подобным кристаллам, магнитные свойства которых определяются изменением валентного и спинового состояния ионов переходных металлов.

Одним из интересных явлений, наблюдающихся в подобного рода структурах, является эффект изменения спинового состояния. Это явление, названное эффектом спинового перехода (СП) и наблюдаемое в металлоорганических соединениях, является объектом многочисленных экспериментальных и теоретических исследований в современной физике твердого тела. С точки зрения фундаментальной науки СП, представляющий собой переход между состояниями с высоким спином (ВС) и низким спином (НС), интересен прежде всего тем, что изменение электронного состояния комплексообразующего иона связано с изменениями величины и симметрии кристаллического поля и позволяет изучить природу их изменений под влиянием внешних воздействий. Интерес к изучению СП определяется также тем, что исследования структуры и свойств металлоорганических спинпереходных соединений существенно расширяют представления о фазовых превращениях. Кроме того, актуальность изучения СП возрастает в связи с возникшей перспективой создания устройств хранения и записи информации на молекулярном уровне, используя данное явление, а также благодаря тому, что в свете наноидеологии, данные структуры рассматриваются в качестве модельных для изучения взаимодействия систем в наномасштабе.

В плане создания устройств хранения и записи информации, цветного изображения и сенсоров нового поколения перспективными являются металлоорганические соединения с содержанием двухвалентного железа.

В настоящее время накоплен большой фактический материал, касающийся видов СП-соединений, содержащих двухвалентное железо, их структуры, типов СП. Существует также множество теоретических моделей, описывающих данное явление. Ведущим для построения моделей является представление о природе взаимодействия координированных металлом

лигандных комплексов через поле упругих напряжений. Несмотря на это, до настоящего времени отсутствует адекватное описание взаимосвязи характеристик электронного состояния иона переходного металла с полем упругих внутри- и межмолекулярных взаимодействий, а также привязка этих параметров к экспериментально измеряемым величинам: температуре перехода, ширине гистерезиса, модулю упругости, скачку теплоемкости в области перехода, изменению длин лигандных связей. В этом плане весьма актуальным является исследование СП переходов с использованием высокого гидростатического давления, которое позволяет плавно менять параметры решетки, поле упругих напряжений и взаимодействие молекул.

Связь работы с научными программами, планами, темами. Тема диссертационной работы полностью соответствует научным направлениям Донецкого физико-технического института им. А.А. Галкина НАНУ. Основу диссертации составляют результаты, полученные при выполнении следующих государственных бюджетных тем:

«Електронні стани, спін-спінові взаємодії і механізми формування магнітного порядку в молекулярних та перовскітоподібних сполуках», № гос. регистрации 0100V003855, 2000 – 2003 гг. «Електродинаміка та кінетика металооксидів та багатозв'язаних структур, що поєднують елементи з діелектричними, металевими та магнітними властивостями», № гос. регистрации 0100V003853, 2000 – 2003 гг. «Вплив статико-динамічних взаємодій на магнітні перетворення в молекулярних та молекулярноподібних сполуках», № гос. регистрации 0103U005972, 2003 – 2006 гг. «Колективні явища в багатокомпонентних дискретних структурах різної вимірності», № гос. регистрации 0103U005974, 2003 – 2006 гг. «Аномальні магнітні та електричні властивості мезо- та нано-систем: ефекти розміру та структури», № гос. регистрации 0106U006933, 2006–2009 гг. «Дослідження механізмів зміни спінового і електронного станів магнітних іонів та їх впливу на формування властивостей функціональних матеріалів і структур» № гос. регистрации 0107U002079, 2007–2009гг.

Цель и задачи исследования. Целью исследований, вошедших в диссертационную работу, является изучение влияния давления на характеристики спинового перехода и выяснение влияния поля упругих связей на электронные состояния комплексобразующих ионов переходных металлов в СП-соединениях.

В соответствии с целью исследования были сформулированы следующие задачи:

- Провести экспериментальное исследование влияния высокого гидростатического давления на температурно-индуцированный переход в ряде спинпереходных соединений.

- Исследовать влияние давления на поле упругих связей, локальные деформации в среде и, как следствие, на характеристики СП.

- Определить рамки применимости, широко используемой в качестве рабочей, феноменологической модели, основанной на формализме среднего поля для описания СП под давлением.

- Изучить возможность применимости микроскопического описания СП и установить связь термодинамических параметров с микроскопическими.

Объект исследования – в работе исследуется ряд металлорганических соединений: модельное соединение – молекулярный кристалл $\text{Fe(phen)}_2(\text{NCS})_2$, изоструктурные 3D полимеры $[\text{Fe(pmd)}(\text{H}_2\text{O})\{\text{M}(\text{CN})_2\}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (pmd=pyrimidine; M=Ag (Fe-Ag) или Au (Fe-Au)), 1D полимер $[\text{Fe(hytrgz)}_3]\text{A}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (A= 4-chlorobenzenesulfonate).

Предмет исследования – экспериментальное изучение влияния давления на СП в исследуемых соединениях, теоретическое описание СП.

Методы исследования – для исследований был использован следующий набор экспериментальных методов: измерение намагниченности с помощью SQUID магнитометра в камере высокого давления, рентгеноструктурный анализ в широком диапазоне температур (4.2 – 320)K, калориметрия. Большой объем работы составляют теоретическое рассмотрение эффекта СП и численные расчеты для получения температурных зависимостей высокоспиновой составляющей, близких к экспериментальным.

Научная новизна полученных результатов заключается в следующем:

1. Впервые установлено, что энергия взаимодействия, определяемая в приближении взаимодействия упругих диполей и используемая в феноменологической модели, основанной на формализме среднего поля, неверно описывает упругую энергию среды и энергию взаимодействия комплексов. Показано, что описание поведения температурно-индуцированного спинового перехода под давлением возможно в рамках приближения регулярных растворов с учетом зависимости упругой энергии от давления.

2. Впервые обнаружено, что поведение температурно-индуцированного фазового перехода высокий спин – низкий спин под давлением в изоструктурных 3D-соединениях может иметь качественно различный характер, который определяется не структурой решетки, а локальными напряжениями в ней.

3. Впервые показано, что под давлением изменение температуры спинового перехода определяется изменением упругой энергии молекул,

возникающим при переходе их из одного спинового состояния в другое, а изменение ширины гистерезиса – изменением энергии взаимодействия спинактивных молекул между собой.

4. Параметры упругой энергии и энергии взаимодействия спинактивных комплексов, фигурирующие в феноменологических моделях, впервые выражены через параметры микроскопической модели, описывающей температурно-индуцированный спиновый переход под давлением.

5. Впервые показана принципиальная возможность описания на микроскопическом уровне экспериментальных кривых температурно-индуцированного перехода высокий спин – низкий спин под давлением.

Практическое значение полученных результатов. Полученные в работе результаты носят фундаментальный характер. Они могут быть использованы для объяснения свойств металлорганических соединений, предсказания характеристик СП, для дальнейшего развития представлений о фазовом переходе, а также для подготовки курса лекций для высших учебных заведений.

Сравнительное рассмотрение свойств синтезированных авторами 3D полимеров открывает новую область поиска материалов для практического применения – 3D полимерных соединений с ионами немагнитных металлов в качестве ковалентных перемычек между спинактивными комплексами.

Научные результаты, полученные в работе, позволяют уточнить применимость существующих термодинамических моделей СП, определить главные приближения в микроскопическом описании эффекта, минимизирующие количество модельных параметров при учете главных особенностей СП. Теоретическое рассмотрение, проведенное в работе, определяет подход, учитывающий упругие взаимодействия, в качестве основного для описания механизма развития СП, делает перспективным дальнейшую разработку микроскопических моделей для описания эксперимента.

Личный вклад соискателя. В диссертации изложены результаты исследований, полученные соискателем совместно с научным руководителем и другими соавторами. Он выполнил основную часть расчетов и оценок значений параметров моделей, принимал участие в планировании и проведении экспериментов, принимал участие в обсуждении результатов, формулировке выводов, написании статей, подготовке выступлений на конференциях. Во всех публикациях соискатель принимал равноправное участие с соавторами.

Апробация результатов диссертации. Результаты исследований, представленных в диссертационной работе были апробированы на следующих конференциях.

Международная конференция «Высокие давления–2004. Фундаментальные и прикладные аспекты». Донецк, Украина, 2004.

Международная конференция «Актуальные проблемы физики твердого тела. ФТТ–2005». Минск, Беларусь, 2005.

International conference «Functional Materials ICFM – 2005». Partenit, Ukraine, 2005.

Международная конференция «Высокие давления – 2006». Судак, Украина, 2006.

Международная конференция «Актуальные проблемы физики твердого тела. ФТТ–2007». Минск, Беларусь, 2007.

International conference «Functional Materials ICFM – 2007». Partenit, Ukraine, 2007.

Международная конференция «Наноразмерные системы. Строение – свойства – технологии. НАНСИС–2007». Киев, Украина, 2007.

Материалы диссертации также регулярно докладывались на семинарах и ежегодных отчетных сессиях ДонФТИ им. АА. Галкина НАНУ.

Публикации. Результаты, изложенные в диссертации, опубликованы в 11 статьях в реферируемых научных журналах и 9 тезисах научных конференций.

Структура и объем диссертации. Структурно диссертация состоит из введения, пяти разделов, двух приложений, выводов и списка цитированной литературы, содержащего 198 наименований. Общий объем диссертации состоит из 166 страниц, в том числе 130 страниц основного текста, 27 рисунков и 5 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Раздел 1 носит обзорный характер. В нем кратко изложена история исследований в области температурно-индуцированного СП, отображены современные представления о физических свойствах СП, описаны методики исследования и результаты, полученные с использованием как химических, так и физических способов влияния на СП. Подчеркивается, что эффективным методом физического воздействия на СП является применение внешнего гидростатического давления. Показано, что СП в твердом теле развивается как кооперативный процесс. Приведенный критический обзор экспериментальных исследований и теоретических подходов позволяет сделать вывод о необходимости расширения экспериментального изучения поведения СП при изменении внешних воздействий, усовершенствования термодинамического подхода и развития микроскопической модели для их описания.

Раздел 2 посвящен рассмотрению широко используемой для описания поведения СП под давлением феноменологической модели, основанной на

формализме среднего поля при учете взаимодействия спинактивных молекул как взаимодействия упругих диполей [1]. Модель позволяет восстановить различные наблюдающиеся на эксперименте зависимости температуры перехода и ширины гистерезиса от давления, в том числе anomальное поведение температуры СП ($T_{1/2}(P)$) – уменьшение температуры перехода с ростом давления [2]. Но модель не позволяет получить физические значения параметров, управляющих переходом. Исследователями это объяснялось тем, что не были известны все необходимые экспериментальные данные для изучаемых соединений. Поэтому приходилось брать для некоторых параметров их усредненные значения, например, для величины модуля упругости или изменения объема молекул при СП.

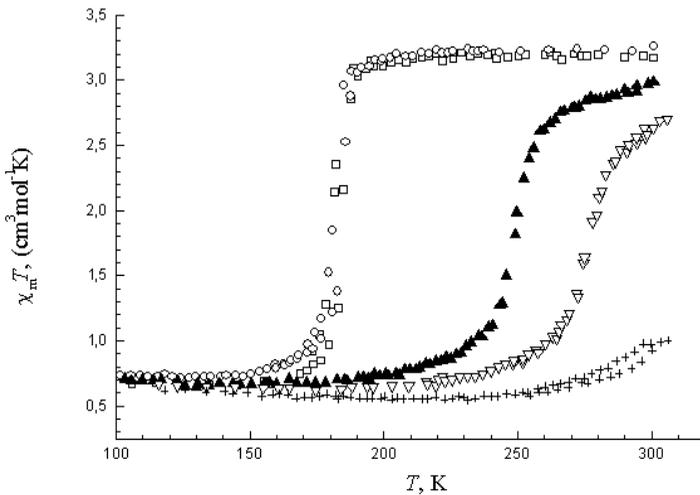


Рис. 1. Температурные зависимости произведения восприимчивости на температуру ее измерения для $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ при разных давлениях: \square – $P = 10^5$ Pa, до обработки давлением; \circ – $P = 10^5$ Pa после обработки давлением, \blacktriangle – $P = 0.17$ GPa; ∇ – $P = 0.34$ GPa; $+$ – $P = 0.57$ GPa.

В работе проанализировано, как работает модель для описания поведения под давлением наиболее исследованного соединения фенантролина – $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$, для которого известны все величины, фигурирующие в модели. Дополнительно к имеющимся измерениям, нами были проведены измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости под

давлением (рис.1). Из проведенного измерения установлено, что при атмосферном давлении данное соединение обладает фазовым СП с температурой $T_{1/2}=180\text{ K}$ и шириной гистерезиса 3 К. С увеличением давления переход смещается в область высоких температур, а гистерезис сначала уменьшается, а затем возрастает.

Используя полученные экспериментальные данные, проведен расчет модельных параметров для $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$. Показано, что модельное аналитическое выражение для параметра упругого взаимодействия спинактивных комплексов не отвечает эксперименту.

В качестве контроля была проведена подгонка кривой перехода зависимостью температуры от доли высокоспиновой фазы $T(\gamma)$, полученной непосредственно из уравнения равновесия. Прямая подгонка дала вполне разумные значения параметров упругого взаимодействия. Из этого делается вывод, что широко используемая модель неверно определяет механизм взаимодействия между спинактивными комплексами, а для правильного описания кривых перехода необходимо пользоваться зависимостью $T(\gamma)$, получаемой непосредственно из уравнения состояния.

В разделе 3 представлены результаты экспериментального исследования изоструктурных 3D полимерных соединений $[\text{Fe}(\text{pmd})(\text{H}_2\text{O})[\text{M}(\text{CN})_2][\text{M}(\text{CN})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}$) под давлением. Соединения принадлежат к новому классу трехмерных полимерных структур, они перспективны для создания устройств записи и хранения информации, цветного изображения и сенсоров. В исследуемых изоструктурных соединениях спинактивные комплексы железа(II) $[\text{FeN}_6]$ и $[\text{FeN}_4\text{O}_2]$ соединены пириимидиновыми лигандами и лигандами цианидных групп $[\text{M}(\text{CN})_2]^-$ и $[\text{M}_2(\text{CN})_3]^-$ (рис.2), образуя высококооперативные трехмерные координированные полимеры.

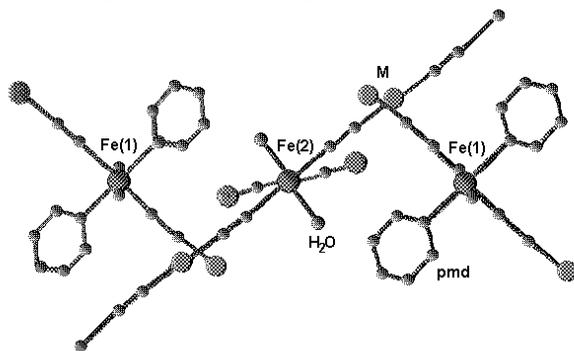


Рис. 2. Фрагмент элементарной ячейки $[\text{Fe}(\text{pmd})(\text{H}_2\text{O})[\text{M}(\text{CN})_2][\text{M}(\text{CN})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ag}$ или Au).

Из-за того, что комплексообразующий ион железа в позициях Fe(2) имеет два лиганда слабого поля H_2O , он всегда находится в ВС состоянии и не испытывает СП. Поэтому переходы в данных соединениях носят 50% характер.

Сравнение поведения СП в изоструктурных соединениях интересно тем, что атомные массы и ионные радиусы связывающих комплексы ионов, значительно различаются. Экспериментальные исследования проводились методом измерения температурных зависимостей магнитной восприимчивости на SQUID магнитометре в температурном диапазоне (5–330) К при фиксированном давлении. Для создания давления использовалась камера высокого давления специальной конструкции, выдерживающая давление до 10 GPa [3]. Все измерения выполнялись как в режиме нагрева, так и в режиме охлаждения. По измеренным зависимостям были определены доли высокоспиновых состояний для обоих соединений. Впервые на соединениях Fe–Ag были проведены измерения при движении по давлению как вверх, так и вниз.

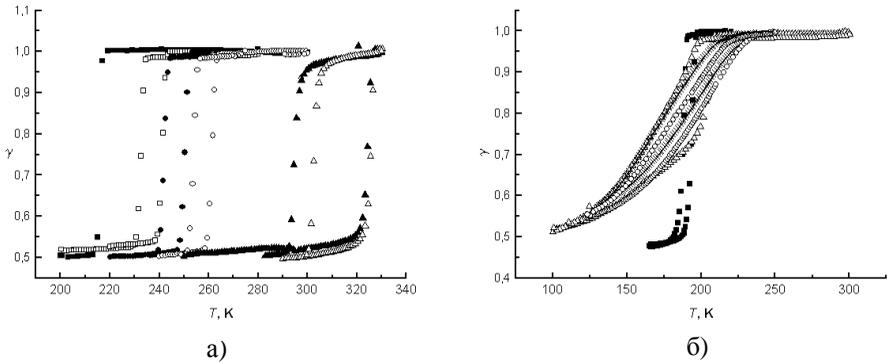


Рис. 3. Зависимость приведенной доли высокоспиновой фазы γ от температуры при различных давлениях: а – для Fe–Ag: ■ – 10^5 Pa; □ – 0.19 GPa; ● – 0.23 GPa; ○ – 0.27 GPa; ▲ – 0.305 GPa; △ – 0.355 GPa; б – для Fe–Au: ■ – 0.31 GPa; △ – 0.44 GPa; × – 0.74 GPa; ○ – 0.91 GPa.

Впервые получен гистерезисный вид фазовой диаграммы ($T_{1/2}$, P) с полным переходом для Fe–Ag. Нужно отметить первое наблюдение рекордно большого увеличения гистерезиса под давлением с резким переходом при комнатной температуре. В этом эксперименте наблюдался гистерезис с шириной 29 К под давлением 0.315 GPa.

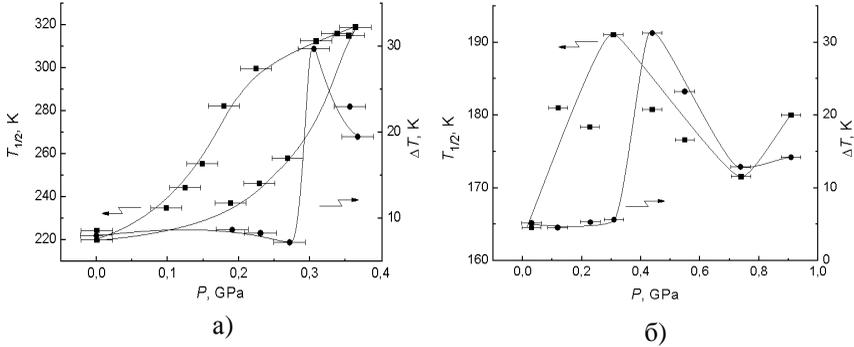


Рис. 4. Зависимость температуры перехода $T_{1/2}$ (■) и ширины гистерезиса ΔT (●) от давления для Fe–Ag (а) и Fe–Au (б).

С увеличением давления для Fe-Ag температура перехода повышается монотонно, а для Fe-Au она изменяется немонотонно: растет при небольших давлениях, уменьшается при средних и снова увеличивается при высоких давлениях. Сравнивая поведение $T_{1/2}$ и ΔT под давлением для двух исследуемых соединений с одинаковой структурой, можно заметить, что оно различно для $T_{1/2}$ и качественно одинаково для ΔT .

Были проанализированы причины различия в поведении температуры перехода и качественного совпадения изменения ширины гистерезиса под давлением. Поведение исследуемых соединений под давлением было описано с учетом энергии взаимодействия в приближении регулярных растворов:

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

где γ – относительная доля ВС молекул, G_0 , G_1 – энергии Гиббса НС и ВС состояния соответственно, Γ – параметр взаимодействия, S_{mix} – энтропия смешения, Δ – упругая энергия, P – приложенное гидростатическое давление, ΔV – изменение объема молекулы при СП. Использование энергии Гиббса в данном виде позволяет получить уравнение равновесия в виде

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

где ΔH , ΔS – изменение энтальпии и энтропии при СП.

Выразив из уравнения (2) T как функцию от γ и подогнав ее поведение к экспериментальной зависимости, были получены зависимости Δ и Γ от давления (рис.5). Полученные зависимости позволили установить, что разница в поведении $T_{1/2}$ от давления для двух соединений определяется разницей в поведении упругой энергии. В то же время качественное

совпадение поведения ширины гистерезиса для обоих изоструктурных соединений говорит о качественном совпадении кооперативного взаимодействия.

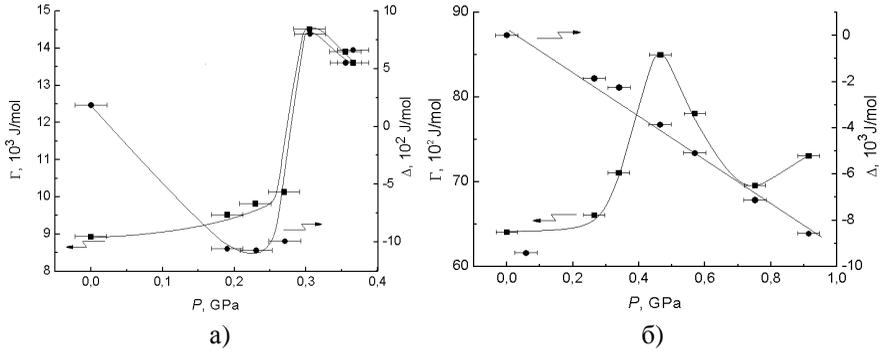


Рис. 5. Зависимость параметра взаимодействия Γ (■) и упругой энергии Δ (●) от давления для Fe–Ag (а) и Fe–Au (б).

Распространенный взгляд на СП-переходы как на фазовые переходы I-го рода диктует применение уравнения Клапейрона-Клаузиуса:

$$dT_{1/2}/dP = \Delta V/\Delta S. \quad (3)$$

Для изучаемых соединений были определены величины изменения энтропии и объема при $P=0$. Для Fe–Ag $\Delta S = 54 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ и $\Delta V_{\text{HL}} = 21.8 \text{ \AA}^3$; для Fe–Au $\Delta S = 30 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ и $\Delta V_{\text{HL}} = 16.6 \text{ \AA}^3$. Используя изменения энтропии и объема в СП при атмосферном давлении, были рассчитаны изменения $T_{1/2}$ под давлением, в соответствии с уравнением Клапейрона-Клаузиуса: $(dT_{1/2}/dP)_{\text{calc}} = 2.43 \cdot 10^{-7} \text{ K}\cdot\text{Pa}^{-1}$ для Fe–Ag и $(dT_{1/2}/dP)_{\text{calc}} = 3.33 \cdot 10^{-7} \text{ K}\cdot\text{Pa}^{-1}$ для Fe–Au. Проводить сравнение расчетных значений $(dT_{1/2}/dP)_{\text{calc}}$ с экспериментом разумно в области малых давлений, близких к атмосферному, потому что при более высоком давлении возможно неконтролируемое изменение структуры. При $P \rightarrow 0$ для Fe–Ag экспериментальное значение $(dT_{1/2}/dP)_{\text{exp}} = 0.947 \cdot 10^{-7} \text{ K}\cdot\text{Pa}^{-1}$, а для Fe–Au – $0.852 \cdot 10^{-7} \text{ K}\cdot\text{Pa}^{-1}$. Сравнение расчетных значений $dT_{1/2}/dP$ с экспериментом показывает, что для обоих соединений вопреки уравнению Клапейрона-Клаузиуса расчетные значения больше экспериментальных в 2 раза для Fe–Ag и 3 раза для Fe–Au. Отсюда делается вывод, что уравнение Клапейрона-Клаузиуса в общем случае не описывает поведение температуры перехода под давлением. Для описания изменения $T_{1/2}$ под давлением предлагается модифицированное уравнение

Клапейрона-Клаузиуса, получаемое из (2), которое учитывает вклад упругой энергии:

$$\Delta T_{1/2}(P) = (P\Delta V_{HL} + \Delta) / \Delta S . \quad (4)$$

Проведенное исследование изоструктурных 3D полимерных спинпереходных соединений под давлением позволяет сделать вывод о перспективности их промышленного использования в качестве сенсоров в условиях высоких давлений.

В разделе 4 представлена микроскопическая модель поведения СП под давлением. Модель учитывает его основные особенности: изменение объема комплекса при СП и кооперативное взаимодействие комплексов через поле упругих деформаций решетки. Методология построения модели развита в работах Камбары [4,5]. В первом приближении супрамолекулярная система рассматривается как соединение, построенное из образующих кубическую решетку молекул. Молекулы образованы ионами двухвалентного железа, окруженными точечными лигандами, и помещены в упругую среду. Внутримолекулярные деформации реализуются через полносимметричные колебания, характеризуемые Q_1 нормальными координатами. Предполагается, что межмолекулярные деформации носят преимущественно однородный характер. Механизм спинового перехода определяется взаимодействием d -электронов иона железа с деформациями лигандного поля и взаимодействием с полем упругих деформаций решетки. Деформации среды определяются действием внешнего давления и упругими свойствами спинактивных комплексов. В свою очередь деформации среды влияют на локальные искажения. Энергия спин-орбитальной связи значительно меньше внутрискристаллического поля; орбитальное вырождение частично или полностью снято, а орбитальный вклад в магнитный момент частично или полностью заморожен.

Исходный гамильтониан модели имеет вид:

$$H = H_0 + H_M + H_{eM} + H_{eL} + H_L , \quad (5)$$

где H_0 – энергия d -электронов иона металла в недеформированной среде, H_M – гамильтониан внутримолекулярных колебаний, H_{eM} – гамильтониан взаимодействия d -электронов с полносимметричными смещениями лигандов, H_{eL} – энергия взаимодействия d -электронов с деформационным полем упругой среды, H_L – упругая энергия решеточной деформации.

Собственные значения преобразованного гамильтониана (5) на базе НС и ВС состояний $|\psi_L\rangle$ и $|\psi_H\rangle$, отвечающих состояниям ${}^1A_{1g}(t_2^6)$ и ${}^5T_{2g}(t_2^4e^2)$, определяются как

$$E_L = \frac{1}{2}q_1^2 + b_1q_1 + \frac{1}{2}u_1^2 + bu_1, \quad (6)$$

$$E_H = E_0 + \frac{1}{2}q_1^2 + \lambda_1b_1q_1 + \frac{1}{2}u_1^2 + b\lambda u_1. \quad (7)$$

Здесь

$$E_0 = \Delta\varepsilon_0 - \frac{1}{2}\omega_0b_1^2(\lambda_1^2 - 1) - \quad (8)$$

энергия расщепления ${}^1A_{1g}$ и ${}^5T_{2g}$ электронных состояний в недеформированной фазе. Энергия орбитального расщепления d -электронов в октаэдрическом поле лигандов $\Delta\varepsilon_0$ выражается через параметры Рака B, C : $\Delta\varepsilon_0 = 20Dq - 5B - 8C$ [6, с.40]. Основными параметрами модели в используемом приближении являются

$$b = \langle \psi_L | (\partial V(i)/\partial U_1)_0 | \psi_L \rangle / \sqrt{C_1}, \quad \lambda b = \langle \psi_H | (\partial V(i)/\partial U_1)_{00} | \psi_H \rangle / \sqrt{C_1},$$

$$b_1 = \sqrt{K_1} \langle \psi_L | (\partial V(i)/\partial Q_1)_0 | \psi_L \rangle, \quad \lambda_1 b_1 = \sqrt{K_1} \langle \psi_H | (\partial V(i)/\partial Q_1)_0 | \psi_H \rangle, \quad (9)$$

где $V(i)$ – лигандное поле на i -ом узле; $U_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} \sum_{a=1}^3 e_{aa}$ – поле смещений упругой среды, e_{aa} – диагональные компоненты тензора бесконечно малых деформаций ($\alpha = x, y, z$); $C_1 = 3BV_0$, B – объемный модуль упругости; V_0 – средний объем, приходящийся на молекулу-комплекс.

Переменные теории q_1, u_1 характеризуют внутримолекулярные смещения и равновесную решеточную деформацию соответственно. Наиболее вероятными значениями будут величины, удовлетворяющие условиям термодинамического равновесия $\partial G/\partial q = 0$ и $\partial G/\partial u_1 = 0$:

$$q_1 = -b[\rho_L + \lambda_1\rho_H] = -b[1 + (\lambda_1 - 1)\rho_H], \quad (10)$$

$$u_1 = -p - b(\rho_L + \lambda\rho_H) = -p - b[1 + (\lambda - 1)\rho_H], \quad (11)$$

где $p = \sqrt{3}PV_0/\sqrt{C_1}$ – редуцированное давление;

$$\rho_{\text{H}} = \frac{1}{1 + \frac{g_{\text{L}}}{g_{\text{H}}} e^{\Delta E_{\text{HL}}/kT}} - \quad (12)$$

вероятность заселенности высокоспинового состояния при выполнении условия нормировки $\rho_{\text{L}} + \rho_{\text{H}} = 1$, g_{L} , g_{H} – электронные вырождения.

В подразделе 4.5 проведено рассмотрение связи предложенного микроподхода с феноменологией. Полученный в используемом приближении термодинамический потенциал Гиббса сводится к виду:

$$g(\rho_{\text{H}}, T, P) = -TS_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{e}}\rho_{\text{H}} + (\Delta\varepsilon_0 + \Delta\varepsilon_{\text{elast}} + P\Delta V_{\text{HL}})\rho_{\text{H}} - \Gamma\rho_{\text{H}}^2, \quad (13)$$

где ΔS_{e} – электронная часть энтропии, $P\Delta V_{\text{HL}} = -pb(\lambda - 1)$, а величины упругой энергии и константы взаимодействия, используемые в феноменологических моделях, однозначно определяются через микропараметры:

$$\Delta\varepsilon_{\text{elast}} = -\frac{1}{2}\omega_0 b_1^2(\lambda_1^2 - 1) - b^2(\lambda - 1) - b_1^2(\lambda_1 - 1), \quad (14)$$

$$\Gamma = \frac{1}{2}[b^2(\lambda - 1)^2 + b_1^2(\lambda_1 - 1)^2]. \quad (15)$$

Раздел 5 посвящен описанию поведения СП под давлением в модельном соединении $[\text{Fe}(\text{hyptrz})_3]\text{A}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = 4\text{-chlorobenzenesulfonate}$) на базе предложенной в диссертации микроскопической модели. Соединение $[\text{Fe}(\text{hyptrz})_3]\text{A}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ является 1D полимером и было взято в качестве модельного благодаря ряду факторов: полному и резкому СП при всех значениях приложенных давлений, четко выраженному гистерезису [7]. Используя экспериментальное значение изменения объема при фазовом переходе и экспериментальные зависимости $T_{1/2}(P)$, $C_p(T)$, удалось получить ограничения на микропараметры, оставив из шести микропараметров ε_0 , ω_0 , b , b_1 , λ , λ_1 независимыми три: $\Delta\varepsilon_0$, λ , λ_1 . Решая уравнение (12), были получены зависимости $\rho_{\text{H}}(T)$ под давлением, близкие к экспериментальным кривым перехода $\gamma(T)$ для модельного соединения.

Необходимо отметить, что впервые для микроскопического подхода удалось получить наборы параметров, описывающие СП в реальном соединении. Качественное сравнение теории с опытными данными для соединения $[\text{Fe}(\text{hyptrz})_3]\text{A}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ показывает, что основные тенденции зависимости спиновых состояний от температуры и гидростатического давления выявлены достаточно явно.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Путем экспериментальных исследований и модельных расчетов в диссертационной работе сделаны выводы о степени применимости феноменологических моделей СП под давлением, синтезированы соединения нового 3D класса спинактивных полимеров, проведено комплексное исследование их СП, развита микроскопическая модель СП под давлением, установлены взаимосвязи между микропараметрами, а также между микроскопикой и термодинамическим подходом, микроскопическая модель опробована для расчета кривых перехода модельного 1D-полимерного соединения. Результаты исследований позволяют сформулировать следующие выводы.

1. Проведено экспериментальное и теоретическое исследование влияния давления на фазовый переход высокий спин – низкий спин на ряде СП-соединений. Показано, что общепринятые выражения для параметров упругой энергии и энергии взаимодействия высокоспиновых молекул не дают количественно верную оценку этих величин. Установлено, что для количественных оценок упругой энергии и энергии взаимодействия необходимо использовать выражение для связи температуры перехода с долей высокоспиновой фазы, полученное непосредственно из уравнения равновесия.

2. Проведено всестороннее исследование двух изоструктурных 3D-полимерных соединений с ковалентными связями между спинактивными комплексами, отличающихся массой и радиусом допирующих немагнитных ионов. Экспериментально обнаружено качественно различное поведение температур переходов этих соединений под давлением при качественно одинаковой зависимости гистерезиса от сжатия. Показано, что качественное различие зависимостей температур переходов под давлением определяется различным поведением упругой энергии при сжатии, а качественно одинаковое поведение гистерезиса одинаковым изменением энергии взаимодействия молекулярных комплексов под давлением.

3. Показана ограниченность применения уравнения Клапейрона–Клаузиуса для описания барической зависимости температур СП. Предлагается модифицированное выражение для уравнения Клапейрона–Клаузиуса, учитывающее изменение упругой энергии под давлением.

4. Предложена микроскопическая модель, позволяющая описывать экспериментально наблюдаемые кривые фазового перехода высокий спин – низкий спин под давлением. Микроскопическое рассмотрение учитывает взаимосвязь между деформациями лигандного окружения иона Fe(II) и упругой среды.

5. Получены выражения для феноменологических параметров упругой энергии и упругого взаимодействия через параметры микроскопической модели.

Список цитируемой литературы

1. Ksenofontov V. The influence of hydrostatic on hysteresis phase transition in spin crossover compounds / Ksenofontov V., Spiering H., Schreiner A. [et al.] // J. Phys. Chem. Solids – 1999. – Vol. 60, No. 3. – P. 393–399.

2. García Y. Pressure-induced high spin state in $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (btr = 4,4'-bis-1,2,4-triazole) / García Y., Ksenofontov V., Levchenko G. G. [et al.] // J. Phys. Chem. B – 2000. – Vol. 104, No. 1. – P. 5045–5048.

3. Baran M. Comparative study of the pressure effect on critical parameters of $\text{GdBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ and $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ / Baran M., Levchenko G., Dyakonov V. P. [et al.] // Physica C: Superconductivity – 1995. – Vol. 241, No. 3. – P. 383–388.

4. Kambara T. Theory of high-spin \rightleftharpoons low-spin transitions in transition metal compounds induced by the Jahn-Teller effect / Kambara T. // J. Chem. Phys. – 1979. – Vol. 70, No. 9. – P. 4199–4206.

5. Sasaki N. Theory of cooperative high-spin \rightleftharpoons low-spin transitions in iron(III) compounds induced by the molecular distortions / Sasaki N., Kambara T. // J. Chem. Phys. – 1981. – Vol. 74, No. 6. – P. 3472–3481.

6. Структура и связь: [сб. обзорных статей] – М.: Мир, 1969. – 360 с.

7. Garcia Y. Pressure effect on a novel spin transition polymeric chain compound / Garcia Y., Ksenofontov V., Levchenko G., Gütllich P. // J. Mater. Chem. – 2000. – Vol. 10, No. 10. – P. 2274–2276.

Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих публикациях:

1. Коварский В. Л. Модифицированная модель Изинга во внешнем поле / Коварский В. Л., Христов А. В. // ФНТ – 1995. – Т. 21, № 8. – С. 874–877.

2. Коварский В. Л. Предельный переход в псевдоспиновой модели структурного беспорядка с барьерами / Коварский В. Л., Христов А. В. // ФНТ – 1996. – Т. 22, № 3. – С. 293–295.

3. Коварский В. Л. Замороженный структурный беспорядок в псевдоспиновой модели структурного беспорядка с барьерами / Коварский В. Л., Кузнецов А.Ю., Христов А. В. // ФНТ – 2000. – Т. 26, № 5. – С. 475–481.

4. Шелест В.В. О высоко- и низкоспиновых состояниях в высокомолекулярных средах, содержащих лигандные комплексы ионов переходных металлов группы железа / Шелест В.В., Христов А.В., Левченко Г.Г. // ФТВД – 2001. – Т. 11, № 4 (спецвыпуск). – С. 145–170.

5. Левченко Г.Г. О кроссоверных состояниях low spin–high spin в высокомолекулярных соединениях переходных металлов, индуцированных температурой и давлением / Левченко Г.Г., Шелест В.В., Христов А.В. // ФТВД – 2001. – Т.11, № 3. – С. 16–33.

6. Шелест В.В. Влияние деформации на d -электронные состояния центрального иона октаэдрических комплексов сложных молекулярных соединений / Шелест В.В., Христов А.В., Левченко Г.Г. // ФТВД – 2003. – Т. 13, № 1. – С. 67–74.

7. Левченко Г. Г. Фазовый переход высокий спин – низкий спин в $\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2$ / Левченко Г. Г., Христов А. В., Ksenofontov V., Garcia Y., Gütlich P. // ФТВД – 2004. – Т. 14, № 1. – С. 16–23.

8. Шелест В.В. Влияние последовательной деформации на d -состояния внешнего электрона координированного иона октаэдрических комплексов молекулярных соединений / Шелест В.В., Христов А.В., Левченко Г.Г. // ФТВД – 2004. – Т. 14, № 2. – С. 29–48.

9. Варюхин В.Н. Влияние давления на фазовый переход высокий спин – низкий спин в изоструктурных полимерных соединениях / Варюхин В.Н., Христов А. В., Galet A., Шелест В.В., Левченко Г.Г., Real J.A. // ФТВД– 2006. – Т. 16, № 1. – С. 38–50.

10. Шелест В.В. Влияние деформации на фазовый переход высокий спин – низкий спин под давлением / Шелест В.В., Христов А.В., Левченко Г.Г. // ФТВД – 2006. – Т. 16, № 2. – С. 28–41.

11. Шелест В.В. Оценка влияния фононной подсистемы на спиновые переходы в соединениях типа $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ / Шелест В.В., Христов А.В., Левченко Г.Г. // ФТВД – 2008. – Т. 18, № 2. – С. 42–69.

12. Левченко Г.Г. Влияние однородной деформации на фазовый переход высокий спин – низкий спин под давлением / Левченко Г.Г., Шелест В.В., Христов А.В. // Межд. конф. «Высокие давления–2004. Фундаментальные и прикладные аспекты»: тезисы докл. – Донецк, Украина, 2004. – С. 143.

13. Levchenko G.G. Tuneable bistability in 3D spin crossover functional materials / Levchenko G.G. , Varyukhin V.N. , Bukin G.V. , Khristov A. V.// Inter. conf. “Functional Materials ICFM – 2005”: abstr. book – Partenit, Ukraine, 2005. – P.263.

14. Shelest V.V. The influence of homogeneous deformation on the Low spin – High spin phase transition under pressure / Shelest V.V., Christov A.V., Levchenko G.G. // Inter. conf. “Functional Materials ICFM – 2005”: abstr. book – Partenit, Ukraine, 2005. – P. 193.

15. Левченко Г.Г. Фазовые превращения высокий спин – низкий спин в молекулярных и молекулярноподобных соединениях под давлением / Левченко Г.Г., Букин Г.В., Христов А.В., Galet A., Real J.A. // Междунар. конф.

«Актуальные проблемы физики твердого тела. ФТТ–2005»: тезисы докл. – Минск, 2005. – С. 219.

16. Шелест В.В. О влиянии деформации на температурно индуцированный переход высокий спин – низкий спин под давлением в металлоорганических соединениях / Шелест В.В., Христов А.В., Левченко Г.Г. // Междунар. конф. «Актуальные проблемы физики твердого тела. ФТТ–2005»: тезисы докл. – Минск, Беларусь, 2005. – С. 58–59.

17. Шелест В.В. Моделирование влияния однородной деформации на термически индуцированные переходы низкий спин – высокий спин в $[\text{Fe}(\text{hyprtrz})_3]\text{A}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ под давлением / Шелест В.В., Христов А.В., Левченко Г.Г. // Междунар. конф. «Высокие давления – 2006»: тезисы докл. – Судак, Украина, 2006. – С. 96.

18. Shelest V.V. The estimation of phonon subsystem influence on spin crossover in compounds like $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ / Shelest V.V., Christov A.V., Levchenko G.G. // Inter. conf. “Functional Materials ICFM – 2007”: abstr. book – Pertenit, Ukraine, 2007. – P. 280.

19. Шелест В.В. Моделирование влияния фононов на спиновый кроссовер в металлоорганике на примере $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ / Шелест В.В., Христов А.В., Левченко Г.Г. // Междунар. конф. «Актуальные проблемы физики твердого тела. ФТТ –2007»: тезисы докл. – Минск, Беларусь, 2007 – С. 104–106.

20. Шелест В.В., Христов А.В., Левченко Г.Г. Спиновый кроссовер в металлоорганике с точки зрения закритических явлений / Шелест В.В., Христов А.В., Левченко Г.Г. // Междунар. конф. «Наноразмерные системы. Строение – свойства – технологии. НАНСИС–2007»: тезисы докл. – Киев, Украина, 2007 – С. 21.

Аннотации

Христов А.В. Фазовые переходы высокий спин – низкий спин под давлением в координационных соединениях ионов Fe^{2+} . – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. – Донецкий физико-технический институт имени А.А. Галкина, Национальная академия наук Украины, Донецк, 2009.

Диссертация посвящена исследованию влияния гидростатического давления на спиновый переход (СП) в металлоорганических супрамолекулярных соединениях с комплексообразующими ионами Fe^{2+} . В экспериментальной части показано, насколько вариативным может быть поведение СП под давлением, в теоретической части проведен анализ причин

данного явления в рамках подхода упругих взаимодействий спинактивных комплексов.

Проводилось комплексное экспериментальное и теоретическое изучение ряда супрамолекулярных соединений. Исследование модельного соединения $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ под давлением, для которого имеется наиболее полный набор экспериментальных данных, определялось необходимостью проверки работоспособности феноменологической модели СП, рассматривающей упругое взаимодействие спинактивных комплексов в упругой однородной среде как взаимодействие упругих диполей. Был изучен под давлением температурно-индуцированный СП в $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$. С использованием экспериментально определенных значений изменения объема элементарной ячейки при СП и параметра Грюнайзена рассчитаны значения упругой энергии и константы упругого взаимодействия спинактивных комплексов. Установлено, что из выражения для константы взаимодействия комплексов получаются нефизичные значения энергии взаимодействия.

В целях поиска перспективных для использования в технических устройствах соединений исследовано влияние давления на СП в двух перспективных изоструктурных 3D полимерах $[\text{Fe}(\text{pmd})(\text{H}_2\text{O})[\text{M}(\text{CN})_2][\text{M}(\text{CN})_3]] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}$). Особый интерес в их исследовании представляет механизм контроля кооперативной связи спинактивных комплексов, зависящий от ковалентной перемычки – иона немагнитного металла – между комплексами. Изучено поведение температуры перехода и ширины гистерезиса при разных давлениях. Впервые в подобных исследованиях под давлением использовался ход по давлению как вверх, так и вниз. Установлено, что для соединения Fe–Ag с ростом давления температура перехода увеличивается монотонно, в то время как для Fe–Au – немонотонно. У обоих соединений при малых давлениях рост ширины гистерезиса незначителен, в диапазоне средних давлений наблюдается резкое увеличение ширины гистерезиса, а при высоких давлениях – уменьшение. Впервые в супрамолекулярных соединениях зафиксировано рекордное увеличение гистерезиса под давлением при комнатной температуре: гистерезис с шириной 29 К под давлением 0.315 GPa в соединении Fe–Ag. Это позволяет рассматривать данное соединение в качестве базового для создания сенсоров давления. На основе феноменологической модели регулярных растворов проведен анализ экспериментальных результатов.

Чтобы, оставаясь в рамках подхода упругих взаимодействий, детализировать их природу в диссертации развита микроскопическая модель СП под давлением. Модель строится в приближении лигандного поля. Механизм спинового перехода определяется взаимодействием d -электронов иона железа с искажениями лигандного поля и взаимодействием с полем

упругих деформацій решетки. Модель являється нульовим приближенням, учитиваючим повносиметричні искаження спинактивних комплексів і однородну деформацію пружної середовища.

Вперше встановлена якісна і кількісна зв'язь даної моделі з феноменологічними моделями. Знайдена зв'язь між мікропараметрами і енергетичними параметрами феноменологічного підходу в рамках приближення середнього поля, такими як пружна енергія середовища і величина пружного взаємодіяння спинактивних комплексів.

Мікроскопічна модель СП під тиском тестується для описання СП в модельному сполуку $[\text{Fe}(\text{hyprtr})_3]_2\text{A}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Вперше в рамках мікроскопічного підходу удалося знайти набори мікропараметрів, дозволяючих побудувати теоретичні криві переходу, близькі до експериментальним. Відповідні знайдені для модельного сполуку набори мікропараметрів значення пружної енергії і енергії взаємодіяння комплексів виявились фізичними по своїй величині. Це свідчить на користь того, що запропонована мікроскопічна модель більш адекватно описує ефект СП під тиском, ніж розглянута вище модель, заснована на картині взаємодіючих пружних диполів.

Ключові слова: спиновий перехід, високий спін, низький спін, спинове стан, супрамолекулярні сполуки, металлоорганіка, спинактивний комплекс, гідростатичний тиск, енергія пружного взаємодіяння, лігандне поле.

Христов О.В. Фазові переходи високий спін – низький спін під тиском у координаційних сполуках іонів Fe^{2+} . – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Донецький фізико-технічний інститут ім. О.О. Галкіна, Національна академія наук України, Донецьк, 2009.

Дисертація присвячена дослідженню впливу гідростатичного тиску на спиновий перехід (СП) у органометалевих супрамолекулярних сполуках з комплексоутворювальними іонами Fe^{2+} . В експериментальній частині показано, наскільки варіативним може бути поведіння СП під тиском, у теоретичній частині проведений аналіз причин даного явища в рамках підходу пружних взаємодій спинактивних комплексів.

Вивчений під тиском температурно-індукований СП у $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$. З використанням експериментальних даних розраховані значення пружної енергії і величини пружної взаємодії спинактивних комплексів на базі феноменологічної моделі, що деталізує механізм пружних взаємодій.

Встановлено, що з модельного виразу для взаємодії комплексів виходять нефізичні значення енергії взаємодії.

З метою пошуку сполук, здатних для прикладного використання, досліджений вплив тиску на СП у двох перспективних ізоструктурних 3D полімерах $[\text{Fe}(\text{pmd})(\text{H}_2\text{O})[\text{M}(\text{CN})_2][\text{M}(\text{CN})_3]] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}$). Інтерес у їхньому дослідженні представляє механізм контролю кооперативного зв'язку спінактивних комплексів, що залежить від ковалентної перемички між комплексами. Вивчено поведження температури переходу і ширини гістерезиса при різних тисках. Вперше в подібних дослідженнях під тиском виконувався хід по тиску як нагору, так і вниз. Встановлено, що для сполуки Fe–Ag із зростанням тиску температура переходу збільшується монотонно, у той час як для Fe–Au – немонотонно. Вперше в супрамолекулярних сполуках зафіксоване рекордне збільшення гістерезиса під тиском при кімнатній температурі: 29 К під тиском 0.315 GPa у сполуці Fe–Ag. Це дозволяє розглядати дану сполуку в якості базової для створення сенсорів тиску. На основі феноменологічної моделі регулярних розчинів проведений аналіз експериментальних результатів.

Щоб деталізувати природу пружних взаємодій, розвинено мікроскопічну модель СП під тиском. Модель будується в наближенні лігандного поля. Механізм спінового переходу визначається взаємодією *d*-електронів іона заліза з зсуванням лігандного поля і взаємодією з полем пружних деформацій ґратки. Вперше встановлено кількісний зв'язок даної моделі з феноменологічними моделями.

Мікроскопічна модель під тиском тестується для опису СП у модельній сполуці $[\text{Fe}(\text{hyptrz})_3]\text{A}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Вперше в рамках мікроскопічного підходу вдалося знайти набори мікропараметрів, що дозволяють побудувати теоретичні криві переходу, близькі до експериментального.

Ключові слова: спіновий перехід, високий спін, низький спін, спіновий стан, супрамолекулярні сполуки, металоорганіка, спінактивний комплекс, гідростатичний тиск, енергія пружної взаємодії, лігандне поле.

Christov A.V. High spin – low spin phase transitions spin in Fe^{2+} ions coordination compounds under pressure. – Manuscript.

Thesis for a competition of candidate science degree in physics and mathematics, speciality 01.04.07 – Solid state physics. – Donetsk Institute for Physics and Engineering named after O.O. Galkin, National Academy of Sciences of Ukraine, Donetsk, 2009.

The dissertation is devoted to research of hydrostatic pressure influence on spin transition (ST) in supramolecular metalloorganic compounds with Fe^{2+} complexing ions. In experimental part it is shown how various can be the ST behavior under pressure. In theoretical part phenomenon sources are analyzed

within the framework of the spin crossover complexes elastic interactions approach.

The thermally induced ST in $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ is studied under pressure. With use of experimental data the elastic energy and elastic interaction values of spin crossover complexes are calculated on the basis of the phenomenological model detailing the elastic interactions mechanism. It is established that the model expression for complexes interaction gives incorrect values of the interaction energy.

For the search of compounds perspective for use in technical devices, pressure influence on ST in two perspective 3D $[\text{Fe}(\text{pmd})(\text{H}_2\text{O})[\text{M}(\text{CN})_2][\text{M}(\text{CN})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}$) polymers is explored. In the research, the control mechanism of spin crossover cooperative interaction depending on covalent bonds between complexes is of interest. The transition temperature behavior and hysteresis width are studied under different pressure. First in similar researches under the pressure was run both upward and downward. It is established that for the Fe–Ag compound with growth of pressure the transition temperature increases monotonously, while for the Fe–Au it changes nonmonotonously. For the first time in metalloorganic compounds the record increase in hysteresis under pressure is revealed at a room temperature: of 29 K under pressure of 0.315 GPa in the Fe–Ag compound. Thus, this compound can be considered basic for creation of pressure sensors. The analysis of experimental results is carried out on the basis of phenomenological model of regular solutions.

To detail the nature of elastic interactions, the microscopic model of the ST under pressure is offered. The model develops in the ligand field approach. The transition mechanism is defined by interaction of iron ion d -electrons with ligand field distortions and interaction with the field of lattice elastic deformations. For the first time the quantitative communication of the given model with phenomenological models is established.

The microscopic model of ST under pressure is tested for the ST description in model compound $[\text{Fe}(\text{hyptrz})_3]\text{A}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$. Within the framework of microscopic approach it was for the first time succeeded to find microparameters sets allowing to construct the theoretical transition curves close to the experimental curves.

Keywords: spin transition, high spin, low spin, spin state, supramolecular compounds, metalloorganic compounds, spin crossover complex, hydrostatic pressure, elastic interaction energy, ligand field.