

PACS: 63.20.Kd, 63.20.Ry, 71.70.-d, 71.70.Ch, 75.30.Wx

В.В. Шелест, Д.А. Червинский, А.В. Христов

О НЕКОТОРЫХ ПРИНЦИПАЛЬНЫХ ОСОБЕННОСТЯХ МЕХАНИЗМА СПИНОВОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ И ТЕРМИЧЕСКИХ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НИЗКИЙ СПИН–ВЫСОКИЙ СПИН В КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ, СОДЕРЖАЩИХ ДВУХВАЛЕНТНЫЕ ИОНЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 3 октября 2016 года

Проведено системное исследование основополагающих принципов природы механизма локальной спиновой поляризации (упорядочения) в электронных оболочках спин-активных двухвалентных ионов металлов группы железа и связанных с ним термических превращений низкий спин (НС)–высокий спин (ВС) в комплексных металлокоординационных спин-кроссоверных (СК) системах с макроскопической и квантовомеханической точки зрения. Объяснено, почему на механизм таких переходов существенно влияют фононы. Обосновано, что проблема качественного описания электронной и спиновой плотности в незаполненной 3d-оболочке двухвалентного иона металла группы железа, помещенного в матрицу, – это комплексная задача, учитывающая взаимообусловленные внешние (лигандное поле, фононы и т.д.) и внутренние (основные электронные состояния) факторы. Подчеркнуто, что природа спинового кроссовера в сложных комплексных металлокоординационных системах во многом обусловлена связью микро- и макроскопики.

Ключевые слова: локальная спиновая поляризация, фазовые превращения, комплексные соединения, кристаллическое поле, фононы, двухвалентные ионы переходных металлов группы железа, основные валентные 3d-электроны, электронная оболочка

Введение

Внимание исследователей всегда привлекала природа образования и устойчивости спиновых состояний НС и ВС, наблюдаемых в комплексных координационных СК-соединениях, содержащих ионы группы железа, которые способны под воздействием таких внешних факторов, как лигандное окружение, температура, давление, световое облучение, изменять свое спиновое состояние [1–7].

Интерес специалистов к природе спинового кроссовера обусловлен прежде всего особенностями спиновых превращений [1,2,4]. Повышенное внимание привлекает также гистерезис, петля и ветви которого в некоторых случаях обнаруживают нетипичный для данного явления характер [1].

С фундаментальной точки зрения представляет интерес возможность изучения квантовомеханических принципов образования и существования устойчивых спиновых состояний, а с практической – применение подобных комплексных систем

для создания быстродействующих счетных устройств. Кроме этого, есть перспектива использования данного эффекта в дисплейной технике.

Неослабевающее внимание к СК-системам подобного типа обусловлено фундаментальной природой локального спинового упорядочения электронов в оболочке спин-активного иона металла, помещенного в матрицу. Считается, что спиновая поляризация [3] (понимаемая как спиновое упорядочение или спиновое распределение [1,2,4,5]) определяется прежде всего локальными квантовомеханическими свойствами не полностью заполненной $3d$ -оболочки [1–5]. В то же время полагают, что искомая поляризация является следствием изменения спинового состояния электронов только внешней $3d$ -оболочки, подверженной возмущению в основном внешними, отмеченными выше факторами.

Авторы предлагают посмотреть на проблему природы сложных СК-систем несколько шире, основываясь на комплексной точке зрения, включающей в себя квантовомеханические принципы и макроскопические положения упругого континуума.

1. Некоторые основополагающие факторы, влияющие на механизм спинового кроссовера в комплексных металлокоординационных системах

Существует обширный экспериментальный материал, способствовавший появлению большого числа теоретических работ, в которых делались попытки объяснить свойства спин-переходных (СП) систем с квантовых и макроскопических позиций. Несмотря на это отсутствует вполне вразумительное и полновесное объяснение природы возникновения локальных спиновых состояний, а тем более комплексного механизма спиновых превращений в металлокоординационных системах. Описание сопутствующих явлений до сих пор не является исчерпывающим, если не сказать большего [1–5]. По нашему мнению, подобное положение вещей объясняется влиянием некоторых существенных факторов.

На основе материалов [1–5] нам представляется, что к особенностям большей части комплексных металлоорганических СП-соединений с центрами ионов группы железа (сюда необходимо причислить и высокомолекулярные металлоорганические соединения, включая супрамолекулярные биологические соединения – гемоглобин, миоглобин и подобные им [5–7]) следует относиться как к аномальным свойствам вещества, поскольку они обладают характерными чертами твердого, жидкого и даже газообразного состояний. Их изучение требует более тщательного анализа, поскольку они не вписываются в «прокрустово ложе» традиционных объяснений. Специфика особенностей обусловлена, по нашему мнению, глубокой корреляционной связью локальных квантовомеханических взаимодействий с макроскопикой, и эта кооперативная связь носит комплексный характер.

Подобное коллективное поведение в первую очередь демонстрируют термодинамические характеристики вещества, а именно: теплоемкость, энтропия, термодинамические потенциалы [8–15]. Термодинамические и магнитоупругие особенности СП-соединений позволили авторам отнести их к закритическим превращениям [8,9,12,13,15], которые отличаются от классических фазовых превращений

особым поведением соответствующих параметров. Это наглядно демонстрируется графиками термической зависимости энтропии, энтальпии, теплоемкости, так называемого детерминанта устойчивости [8,9,12–15].

Термическая зависимость теплоемкости как отражение калорических свойств вещества характеризует особенности присутствующих в нем взаимодействий. При строгом разделении электронной и ядерной подсистем (т.е. в адиабатическом приближении) вклад в общую теплоемкость соответствующих степеней свободы будет аддитивным. При этом если в теплоемкости преобладают электронные переходы, то ее температурная зависимость тяготеет к соответствующей колоколообразной форме (зависящей от числа уровней), напоминая, в определенной мере, лоренцевский тип [25,26]. Так, в рамках двухуровневой модели, когда молекула обладает лишь основным и возбужденным уровнями, которые характеризуются энергиями ε_0 , ε_1 и статистическим весом g_0 , g_1 , электронную удельную теплоемкость системы согласно статистической механике можно определить по формуле

$$C_V^{\text{el}} / R = x^2 \frac{(g_1 / g_0) e^{-x}}{(1 + (g_1 / g_0) e^{-x})^2} = x^2 \frac{1}{(1 + (g_1 / g_0) e^{-x})(1 + (g_0 / g_1) e^x)},$$

где $x = \frac{T_c^{\text{el}}}{T} = \frac{\hbar\omega^{\text{el}}}{k_B T} = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{k_B T}$, T_c^{el} – электронная характеристическая температура.

Данная зависимость $C_V^{\text{el}}(T)$, отраженная на рис. 1 при $g_0 = g_1 = 1$, объясняет основные особенности электронной подсистемы простых и отчасти сложных молекулярных соединений.

Заметим, что электронный газ в металлах дает линейную зависимость [24–28].

Колебания простой кристаллической решетки, рассматриваемые как фононный газ [24], хорошо описываются приближением Дебая [24–27], выходя на насыщение при $T \rightarrow \infty$ (закон Дюлонга–Пти). Во всей области изменения температуры удельная теплоемкость фононов в приближении Дебая может быть определена по формуле

$$C_{V(D)}^{\text{vib}} / 3R = 4D(x_D) - \frac{3x_D}{e^{x_D} - 1}.$$

Здесь R – газовая постоянная; $D(x_D) = \frac{3}{x_D^3} \int_0^{x_D} \frac{y^3 dy}{e^y - 1}$ – функция Дебая, где

$x_D = T_D / T$, $T_D = \frac{\hbar\omega_{\text{max}}}{k_B} = \frac{\hbar u_0}{k_B} \left(\frac{6\pi^2}{\Omega_0} \right)^{1/3}$ – температура Дебая (фононная характеристическая температура), $u_0 = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{1}{u_{\parallel}^3} + \frac{2}{u_{\perp}^3} \right) \right]^{-1/3}$ – средняя скорость звука, вы-

раженная через продольную и поперечную составляющие, $\Omega_0 = V/N$ – объем элементарной ячейки кристалла.

Если положить $\Omega_0 = a^3$ (a – постоянная решетки) и определить некоторую длину волны $\lambda = u_0 / \nu$, то по порядку величины максимальной частоте ω_{\max} (частоте обрезания дебаевского спектра) соответствует минимальная длина волны $\lambda_{\min} \sim a$. Тогда величина $T_D \sim \frac{\hbar u_0}{k_B a} \sim (10^2 - 10^3)$ К. Вообще говоря, T_D зависит от температуры, что связано с конкретными свойствами кристаллической решетки, в частности с ангармонизмом. В простейшем приближении принимается $T_D = \text{const}$.

Максимальную частоту ω_{\max} определяют из условия, чтобы полное число нормальных колебаний было равно числу степеней свободы твердого тела:

$$\int_0^{\omega_{\max}} g_D(\omega) d\omega = 3N,$$

где N – число атомов, $g_D(\omega)$ – дисперсионная кривая ($g_D(\omega)d\omega$ – число колебаний в интервале частот $(\omega; \omega + d\omega)$). Для акустических волн

$$g_D(\omega) = g_{\parallel}(\omega) + g_{\perp}(\omega) = \frac{3V}{2\pi^2 u_0^3} \omega^2.$$

На рис. 2 приведена зависимость $C_{V(D)}^{\text{vib}}(T)$ кубического кристалла в приближении Дебая.

Отметим, что при $T \rightarrow 0$ все составляющие теплоемкости (C_V^{el} , C_V^{vib} , см. рис. 1, 2) стремятся к нулю. В частности, для фононов имеет место зависимость $C_V \sim T^3$ [25–27].

Когда аддитивность вкладов в общую теплоемкость нарушается, мы наблюдаем «смешивание» (взаимодействие) электронных и фононных степеней свободы. Такое перемешивание существенно отражается на функциональной зависимости удельной теплоемкости вещества от температуры. Как известно [24–26], описание колебаний кристаллической решетки в гармоническом приближении (т.е. отсутствие какого-либо ангармонизма) не приводит к эффекту расширения за счет температуры. Температурный фактор связан с ангармонизмом. Частоты фононов зависят от объема и температуры. На это указывают уравнение Ми–Грюнайзена, соотношения Грюнайзена и вводимый для изотропной и однородной сред постоянный коэффициент – параметр Грюнайзена, который в действительности зависит от температуры и, более того, может зависеть от ветвей колебаний [24–26]. В частности, в простейшем варианте континуума зависимость теплоемкости фононов при постоянном давлении от температуры выражается простой формулой

$$C_P^{\text{vib}} = C_V^{\text{vib}}(T) \left(1 + T \gamma_g(T) \alpha_P(T) \right).$$

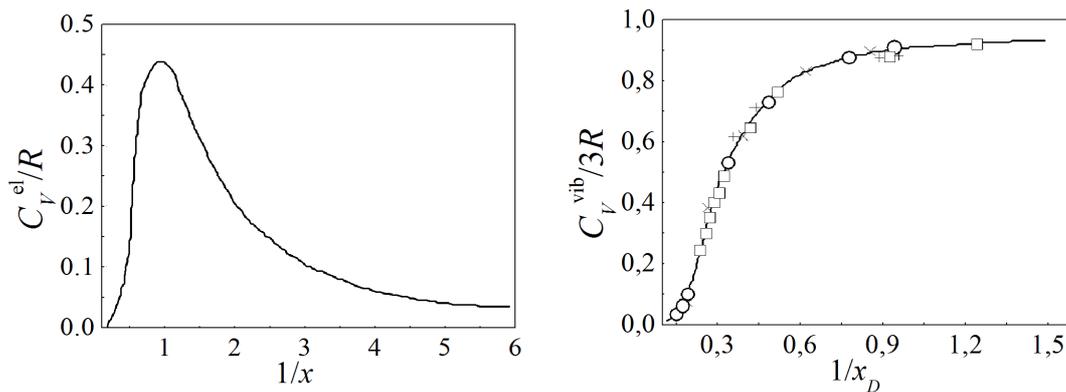


Рис. 1. Функциональная теоретическая зависимость C_V^{el}/R от аргумента $(1/x) = T/T_c^{\text{el}}$

(«электронная» характеристическая температура $T_c^{\text{el}} = \frac{\Delta\varepsilon}{k_B} = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{k_B} = \frac{\hbar\omega_c^{\text{el}}}{k_B}$) двухуровне-

вой молекулярной системы, когда статистические веса основного ε_0 и возбужденного ε_1 уровней равны: $g_0 = g_1 = 1$ [25–28]

Рис. 2. Теоретическая зависимость $C_V^{\text{vib}}/3R$ от параметра $(1/x_D) = T/T_D$ в представлении Дебая при некоторых средних температурах Дебая для каждого приведенного вещества (Al, Ca, Ag, Pb) [25,27,28] (непрерывная кривая). Соответствующие им символы (×, ○, □, +) – экспериментальные значения. Теоретическая кривая также удовлетворяет экспериментальным значениям для простых веществ (Zn, I, Cd, Na и др.) и для более сложных молекулярных соединений (KBr, KCl, CaF₂, FeS₂ и др.) [25–28]

При этом традиционный подход [24–26] рассматривает (в нулевом приближении) параметр Грюнайзена γ_g и коэффициент теплового расширения α_P , характеризующие ангармонизм кристалла, как постоянные величины, не зависящие от температуры.

Таким образом, электронную теплоемкость простых соединений (например, двухатомного газа) можно описать двухуровневой моделью, в рамках которой теплоемкость будет иметь колоколообразную форму температурной зависимости, имеющей максимум при определенной температуре [25,26]. Эта зависимость характеризуется несимметричными «крыльями», стремящимися к нулю при $T \rightarrow 0$ и $T \rightarrow \infty$ (на «границах» области изменения температуры). Газ фононов в бинарных кристаллах можно описать дебаевским приближением – монотонной кривой, обращаемой в нуль при $T \rightarrow 0$ и выходящей на насыщение при $T \rightarrow \infty$. Легко сообразить, что результирующая кривая полной теплоемкости будет зависеть от вклада как электронной, так и фононной подсистем. В сложных системах именно перемешивание степеней свободы приводит к своеобразию фазовых превращений, например, типа $HC \leftrightarrow BC$. Это мы и наблюдаем для исследуемых металлокоординационных комплексных СП-соединений (рис. 3). В результате такие фазовые превращения не отвечают стандартным представлениям о фазовых переходах

1-го и 2-го рода, а характеризуются как фазовые превращения за критического типа [8,9,12,13,15,16].

Эксперимент по калориметрии для сложных комплексных СК-систем (рис. 3) и теория для простых соединений (см. рис. 1, 2) показывают, что применение двухуровневой модели для комплексных СП-соединений [12] с учетом локального комплексного ангармонизма [16] дает, по-видимому, вполне удовлетворительные результаты. Длинноволновые колебания самой решетки (в приближении Дебая или Эйнштейна) [24–28] сложного СП-кристалла, элементарная ячейка которого содержит десятки атомов, влияют, по мнению авторов, как малое возмущение на

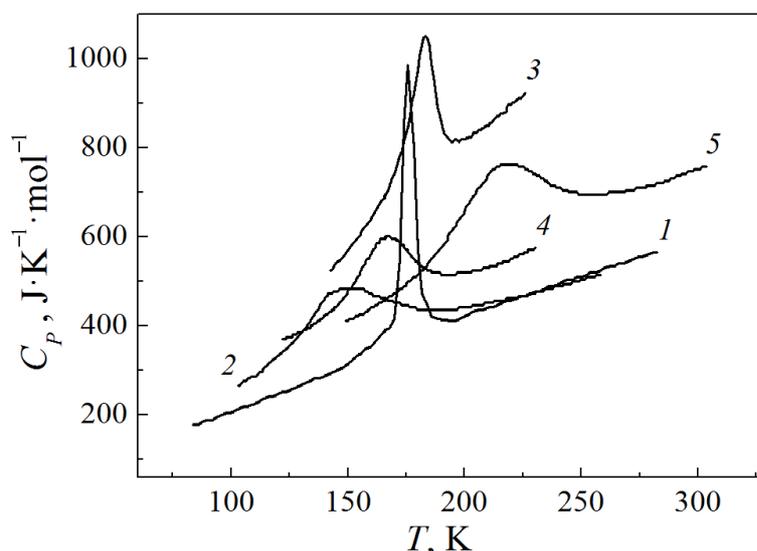


Рис. 3. Экспериментальная зависимость $C_p(T)$ ряда железкоординированных комплексных соединений с температурно-индуцированным спиновым переходом $HS \leftrightarrow BS$: 1 – $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$, где phen = 1.10 – phenanthroline, предполагается существование малого гистерезиса [45,46]; 2 – $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3(\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH})]$, где 2-pic = 2-aminomethylpyridine); 3 – $[\text{Fe}(\text{hyptrz})_3] \text{A}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, где hyptrz = 4-(3'-hydroxypropyl)-1,2,4-triazole, A = 4-chlorobenzenesulfonate), 1D-полимер с небольшим гистерезисом [47]; 4, 5 – $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{NCX})_2]$, где X – соответственно S (4) и Se (5), abpt = 4-amino-3,5-bis(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazole [48]

локальную электронную и ядерную подсистемы (на молекулу-комплекс). В то же время результаты эксперимента (рис. 3, зависимости 4, 5) свидетельствуют, что влияние на локальные свойства системы некоторых внешних, казалось бы, «однотипных» факторов не является малым. Например, несмотря на то, что СК-системы (см. подрисуючную подпись к рис. 3, зависимости 4, 5) отличаются лишь элементами S и Se, их калориметрия различается существенно. Хотя профиль кривой теплоемкости изменяется мало, положения экстремумов отличаются значительно. Электронная конфигурация химических элементов $^{16}\text{S} = [\text{Ne}]3s^2 3p^4$ и $^{34}\text{Se} = [\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^4$ (где $^{18}\text{Ar} = [\text{Ne}]2s^2 2p^6$ и $^{10}\text{Ne} = [\text{He}]2s^2 2p^6$) дает представление о том, во-первых, насколько изменяется масса лигандного довеска (она влияет на фононы), во-вторых, насколько их электронная поляризация может ока-

зывать полевое воздействие на локальную электронную подсистему спин-активного иона металла. Это в конечном итоге отражается на зависимости теплоемкости $C_p(T)$ (рис. 3).

Данный пример демонстрирует тесную связь внутренних факторов (см. ниже), определяющих механизм локального электронно-спинового распределения в оболочке спин-активного иона координированного металла, с внешними (даже не первого порядка). Очевидно, и другие силы дальнего действия (например, электронная поляризация среды) могут оказывать определенное влияние на координированный спин-активный ион металла.

Таким образом, для сложных высокомолекулярных соединений, к которым относятся и изучаемые СП-системы, наблюдается отклонение зависимости $C_p(T)$ от типичной как для электронной подсистемы (зависимости лоренцевского типа), так и для фононного газа. В результате зависимость имеет вид несимметричной кривой гауссовского типа (рис. 3). Ветви этой кривой характеризуются своей кривизной и наличием своих точек перегиба, между которыми находится самая активная флуктуирующая область динамического состояния переходов $HC \leftrightarrow BC$. Наиболее устойчивого динамического равновесия система достигает в точке максимума кривой. При $T \rightarrow 0$ и $T \rightarrow \infty$ система находится в относительно устойчивых статических соответственно HC - и BC -состояниях. Резюмируя, можно сформулировать, что наиболее устойчивое динамическое равновесное состояние СП-системы в закритической области в определенной мере соответствует конгломерату постоянно сменяющих друг друга спиновых фаз, тогда как на границах температурного интервала наблюдаются относительно устойчивые (почти статические) состояния – преимущественно либо HC , либо BC [8,9,12–16].

Температура перемешивает степени свободы СП-системы, и поэтому возникают нетипичные для переходов 1-го и 2-го рода состояния, которые авторы относят к закритическим [8,9,12,13,15,16]. Гистерезис в подобных соединениях определяется также особенностями взаимодействия электронной и фононной подсистем [1,2]. Следовательно, авторы, предполагая особую роль фононов в СК-системах при формировании локальных спиновых состояний (в частности, СП), выделяют исключительный статус деформационно-динамических свойств супрамолекул, представляющих собой расширенные кластеры. Так, в [16] продемонстрировано, что особенности электронной оболочки спин-активного иона металла, помещенного в лигандное окружение (первая координационная сфера), посредством комплексного ангармонизма непосредственно связаны с деформационными и динамическими свойствами основного структурного элемента СП-системы – металлокоординационной молекулы-комплекса. В работе [16] подчеркнуто, что доминирующую роль в изменении удельного объема СП-соединения играет линейная составляющая локального комплексного ангармонизма, которая, по мнению авторов, должна быть связана с локальным спиновым состоянием централизованного спин-активного иона металла. Она же (соответствуя определенному спиновому состоянию) в первую очередь обуславливает механизм силового воздействия электронной подсистемы иона металла на деформационное состояние лигандного

каркаса. Понятно, что локальные колебания октаэдра задаются гармонической и собственно ангармонической частями адиабатического потенциала комплекса. При этом последняя, наряду с вышеуказанной линейной составляющей ангармонизма, также изменяет локальный объем.

Отметим, что локальная спиновая поляризация координированного центра сложной комплексной СП-системы обусловлена электронно-спиновыми изменениями всей оболочки иона металла (остов и внешняя подоболочка d -орбиталей) и связана с обменными и коррелирующими эффектами в ней. Электронные оболочки в НС- и ВС-состояниях имеют отличающиеся друг от друга эффективные размеры. Поэтому магнитоупругие свойства СП-систем связаны, с одной стороны, с природой изменения эффективного объема электронного облака спин-активного иона в матрице, с другой – с изменением объема лигандного каркаса (последнее зависит от длин связей металл–лиганд).

В целом, как отмечено в [16], все внутренние и внешние факторы, влияющие на изменение объемных характеристик СП-соединений, не являются независимыми. В частности, такое соответствие демонстрируют комплексный ангармонизм [16] и термодинамические свойства [12–16]. Примером могут служить магнито-механические свойства СП-соединений, обусловленные сугубо кооперативным характером взаимодействий в СК-системах, что подтверждается термическими зависимостями теплоемкостей (рис. 3).

По мнению авторов [16], включение в механизм образования и изменения локальных спиновых состояний (НС и ВС) в СП-соединениях локальной фононной подсистемы, учитывающей комплексный ангармонизм, является необходимым, поскольку фононы в целом непосредственно связаны с природой электронно-спиновой поляризации всей оболочки комплексного иона металла, понимаемой как электронное (зарядовое) и спиновое распределение по орбиталям [3].

Само моделирование [16] позволяет в определенном смысле провести параллели с основами модели динамики решетки бинарных кристаллов с деформируемыми электронными оболочками [17]. Обе модели оперируют электронными и ядерными переменными. В [17] полагается, что смещения (колебания) координат ядер индуцируют локальные электронные поляризационные свойства структурных элементов бинарных кристаллов. Теория хорошо работает для простых соединений, элементарная кристаллическая ячейка которых содержит 1–3 структурных элемента [18–20]. Отметим, что в [17–20] спиновые свойства фигурируют неявно.

В [16] электронно-спиновые свойства также присутствуют в неявной форме – через квантовомеханические матричные элементы, определяющие соответствующие механические параметры смешанной системы молекулы-комплекса.

Для полного представления о важности предлагаемых в [16] положений имеет смысл отметить как общности, так и различия в подходах. Модель динамики решетки [17–23] опирается на гармоническое приближение и адиабатический принцип. При этом в трансформированном адиабатическом потенциале тем не менее фигурируют перекрестные члены, связывающие смещения атомов/ионов и дипольные (квадрупольные) электронные моменты, возникающие как деформация

электронных оболочек вследствие колебаний ядер. Электронная поляризация (деформация электронных оболочек дипольного или квадрупольного типа) в модели [17–23] возникает как следствие действия короткодействующих обменно-дипольных сил, описываемых посредством смешанных матричных элементов. Основопологающим положением модели, описывающей динамику решетки бинарных кристаллов с учетом деформации электронных оболочек структурных элементов кристалла, является введение в динамику решетки короткодействующих обменно-дипольных (квадрупольных) сил, связывающих два соседних узла решетки. Квазиклассический подход [17–23] позволяет с комплексных позиций взглянуть на динамику решетки простых кубических кристаллов, расширив число динамических переменных теории. При этом качественно учитываются электронно-поляризационные свойства кристалла локально и в целом (дальнодействие), что позволяет адекватно физическим представлениям описать акустические и оптические колебания исследуемых кристаллов и свойства, связанные с ними.

С чисто математических позиций в [17–20] переход от квантовомеханического описания к квазиклассическому (при построении соответствующей квадратичной формы адиабатического потенциала) совершается на основе методологии неопределенных множителей Лагранжа, что соответствует переходу от абсолютного минимума потенциала к условному. При этом с необходимостью вводятся дополнительные динамические переменные, обусловленные локальными поляризационными свойствами (в смысле перераспределения электронной плотности, рассматриваемой как деформация электронных оболочек дипольного или квадрупольного типа, возникающая вследствие колебаний ядерной подсистемы) атомов/ионов кристалла.

Модельные представления [16] несколько иные. Акцент делается на связи спиновой поляризации с упругими свойствами молекулы-комплекса (полносимметричная деформация и колебания октаэдра). Очевидно, что спиновое распределение в оболочке спин-активного иона СП-соединения связано и с перераспределением в ней электронной плотности. В [16] связывание электрон-фононных степеней свободы происходит посредством усреднения по ансамблю, а не через смешанный матричный элемент (который в [17–20] с квантовомеханических позиций связывает не просто одноэлектронные состояния – основные и возбужденные – соседей, а состояния электронов с однонаправленными спинами, т.е. связывание осуществляется через обмен).

В то же время в модели [16] включение линейного слагаемого в адиабатический потенциал означает возможность описать влияние неких сил (обусловленных присутствием в молекуле-комплексе спин-активного иона) на лигандное окружение посредством давления, возникающего вследствие спиновой и электронной трансформаций всей оболочки иона. Эти силы вследствие изменения эффективных размеров оболочки при спиновом упорядочении механически воздействуют на лигандный «каркас» и влияют на его динамику. Последнее согласно [16] может происходить только в сочетании с собственным ангармонизмом, связанным с отклонением колебаний от гармонического закона в направлении высших степеней.

В [16] на микроуровне подтверждено макроскопическое положение о неразрывной связи всех (отличных от второй) степеней разложения потенциала по степеням смещений. Это подтверждается соотношением Грюнайзена, которое связывает коэффициент Грюнайзена и термический коэффициент расширения в простейшем изотропном варианте описания упругих свойств среды [24]. На самом деле уже в кубическом кристалле в силу анизотропии распространения акустических волн в длинноволновом приближении (сплошная среда) должно присутствовать два коэффициента Грюнайзена [24], а при более детальном подходе их количество обусловлено числом ветвей колебаний в кристалле [27].

По мнению авторов [16], в координированном комплексе СП-системы имеют место внутренние силы, определяющие характерное внутреннее давление. Оно обусловлено структурными особенностями как оболочки координированного иона (ее размерами в НС- и ВС-состояниях), так и лигандным окружением первой координационной сферы. Упомянутые силы задаются перераспределением электронной и спиновой плотности оболочки указанного иона металла. Эти силы взаимозависимы и связаны с состоянием лигандного окружения. Данная самосогласованность может быть и непосредственной (короткодействующие силы), и опосредованной (дальнодействующие силы взаимодействия оболочки с дальним лигандным окружением).

В отличие от [17–23] в [16] обменные силы более локальны, поскольку они обусловлены спиновым обменом в оболочке спин-активного иона. В то же время, выходя за рамки теории кристаллического поля, обменное взаимодействие можно распространить и на ближайшее лигандное окружение. Именно в этом случае, когда учитывается неортогональность одноэлектронных волновых функций спин-активного иона металла и его ближайшего лигандного окружения, мы придем к формулировке модели Толпыго, но уже для кристаллов с более сложной элементарной ячейкой (например, перовскитоподобной) [29].

В свете вышеизложенного авторы полагают, что задача более корректного описания ВС- и НС-состояний в СП-системах должна решаться на основе понимания того, что локальная электронная и спиновая поляризация (обмен плюс корреляция) полной оболочки спин-активного иона металла будет обусловлена электронными взаимодействиями как в самой оболочке, так и за ее пределами.

Чтобы осознать необходимость более углубленного комплексного подхода к изучению особенностей СП-систем, целесообразно обратиться сначала к уже известным методам их описания. Традиционная методология опирается прежде всего на строение внешней $3d$ -оболочки спин-активного иона металла и геометрию ближайшего лигандного окружения, которое часто рассматривается в приближении кристаллического поля, что наглядно продемонстрировано в [4,30].

В [30] представлена концепция вибронных взаимодействий в молекулярных системах. Вибронное смешивание (псевдоэффект Яна–Теллера) основного электронного состояния с возбужденным (вибронный ангармонизм) определяется величиной недиагональных линейных вибронных констант и разностью между энергетическими уровнями (адиабатическими потенциалами). Такое смешивание

вносит согласно [30] основной вклад в ангармонизм движения ядер, определяя динамическую неустойчивость молекулярных систем.

Во всех моделях [16,17–23,30] рассматривается, по сути, взаимодействие двух электронных уровней. Теория и эксперимент показывают плодотворность данного представления.

Знаковым при описании электронно-фононной связи в моделях [16,17–23,30] является адиабатическое приближение. При этом в модели динамики решетки бинарных кристаллов с деформированными атомами [17–23] парное короткодействующее взаимодействие описывается через связь основного и возбужденного электронных уровней, локализованных на ближайших атомах. Согласно квазипредставлению [17–23] возникает так называемое обменно-дипольное взаимодействие, связывающее фононную подсистему с электронной через поляризацию последней, возникающей в результате колебаний невозбужденных атомов. В монографиях [30] показано, как основной и возбужденный уровни сложной молекулы взаимодействуют посредством ангармонизма (так называемая вибронная связь). В [16] на основе двухуровневой модели при статистическом подходе рассматривается механизм смешивания электронной и ядерной подсистем посредством комплексного ангармонизма.

Подчеркнем, что весьма существенной в моделях [16,17–23] является также природа связи электронной и ядерной подсистем, вытекающей из обменного взаимодействия электронов. Однако в [17–23] это взаимодействие межузельное (между электронами соседних атомов), тогда как в [16] подразумевается сугубо локальная обменная связь между электронами остова и незаполненной внешней $3d$ -оболочки спин-активного иона металла.

Учитываемые факторы, возмущающие электроны $3d$ -оболочки, обычно рассматриваются как внешние. Авторы же предлагают расширить объект изучения до внутренних оболочек (не пренебрегая в перспективе и структурой ядра). К такому выводу нас подводят многие эксперименты и, в частности, факты совпадения изменения удельного объема СП-систем при нагревании и в результате низкотемпературного режима LIESST [1]. Изменения длин связей металл–лиганд в обоих этих случаях весьма значительны и составляют в среднем $\sim 0.2 \text{ \AA}$ [1,2]. Соответствие порядка изменения удельного объема СП-систем в условиях разных температурных режимов говорит о тесной связи инерционной (решетка) и безынерционной (электроны) подсистем, чем косвенно подтверждается важность магнитоупругих взаимодействий в исследуемых соединениях. Именно это, по мнению авторов, указывает на тесную связь электронной и фононной подсистем, в частности электронов внутренних оболочек и валентных d -орбитальных состояний. На это же указывают эффекты, обусловленные тонким и сверхтонким взаимодействиями [3,31–35], которые влияют на механические свойства СП-систем.

Широко известна связь механических (изменение постоянной решетки) и упругих свойств металлов с незаполненной $3d$ -оболочкой с их магнитными особенностями [31–38]. Магнитоупругие свойства этой группы чисто металлических соединений наиболее отчетливо проявляются у ферромагнетиков Fe, Co, Ni. Более всего магнитоупругие особенности характерны для высокомолекулярных ком-

плексных СП-систем (включая металлоорганические, в том числе гемоглобин [3–7]) с координационными центрами, представленными ионами металлов группы железа, среди которых можно выделить Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} .

Считается, что на магнитное поведение координированных атомов/ионов влияет прежде всего внешнее окружение, воздействующее на $3d$ -оболочку. Оказывается, что наилучшее совпадение теории и эксперимента для большей части центрированных ионов достигается, если основываться на «замораживании» орбитального момента (полностью или частично, как у соединений с Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}), когда весь (или почти весь) магнетизм обусловлен лишь спинами электронов $3d$ -оболочки [4,33]. Определенную роль в «размораживании» можно приписать спин-орбитальному взаимодействию, которое работает в случае центрального поля. В то же время известно, что уменьшению роли спин-орбитальной связи [30] способствуют: эффект Яна–Теллера; ковалентные σ - и π -связи; структурное искажение комплексов, когда углы между связями комплексного иона металла и ближайшего окружения, а также длины связей металл–лиганд различны (в реальности октаэдрические комплексы – это псевдооктаэдры [1,2]). Неидеальная геометрия реальных комплексов значительно снижает привлекательность и эффективность простой теории кристаллического поля [1,2,4,30].

По нашему мнению, само понятие «окружения», влияющего на электронно-спиновое состояние электронов в валентной $3d$ -оболочке, следует уточнить и разделить – выделить внешние (лигандное окружение и т.д.) и внутренние (остов) факторы.

Еще раз заметим, что внутренними источниками, влияющими на состояние электронов $3d$ -оболочки, являются состояния остова и ядра. Для качественного обоснования достаточно обратиться к эффектам сверхтонкого взаимодействия, которые в полной мере проявляют себя в ионах переходных металлов группы железа [3,31–35]. Мы считаем, что истоки природы механизма локального магнетизма атомов/ионов с незаполненной $3d$ -оболочкой, помещенных в матрицу, следует искать в сугубо комплексной природе квантовомеханических взаимодействий, наблюдаемых между электронами всей электронной оболочки переходного атома/иона металла. По нашему мнению, искусственное разделение оболочки на остов и внешние $3d$ -электронные состояния не является состоятельным. Целесообразно также отметить особую роль состояния ядра.

Внешнее окружение спин-активного иона металла всегда считалось основным возмущающим фактором, влияющим на спиновое упорядочение прежде всего в незаполненной $3d$ -оболочке [1,2,4]. Регулирующими внешними факторами выступают температура, давление и электромагнитное поле. Динамическое поведение молекул-комплексов и решетки в высокомолекулярных СП-системах (фононы) есть своего рода дополнительный возмущающий и корректирующий фактор, влияющий на электронную и спиновую поляризацию оболочки в целом путем перемешивания инерционных и безынерционных степеней свободы системы. Отражением этого являются непрерывность и плавность фазовых термических пре-

вращений, подтверждающие положение о сугубо кооперативном характере микро- и макросистемы (см. рис. 3).

В свете вышеизложенного тезис авторов о сугубо флуктуационном характере термических фазовых переходов $НС \leftrightarrow ВС$, наблюдаемых в большинстве высокомолекулярных металлокоординационных комплексных соединениях с ионами группы железа, называемых закритическими [8,9,12,13,15], имеет под собой вполне логичное квантовомеханическое обоснование.

2. Квантовомеханические основы локальной природы механизма спиновой поляризации и спинового кроссовера $НС \leftrightarrow ВС$ в комплексных металлокоординационных системах

Магнитные, электрические и другие свойства как моновариантных (металлы) и бивариантных (металлооксиды) систем, сплавов металлов группы железа, так и высокомолекулярных металлокоординационных комплексных соединений, содержащих двухвалентные ионы металлов группы железа, обусловлены, как считается, прежде всего электронным строением и электронно-спиновым состоянием незаполненной внешней оболочки. Традиционно среди таких соединений выделяют проявляющие ферромагнитные свойства железо, кобальт и никель как наиболее перспективные для использования в технике. Не менее интересными являются хром и марганец, которые ведут себя как антиферромагнетики. Антиферромагнитны также и сплавы переходных металлов. Обычно магнитные свойства веществ, содержащих атомы/ионы группы железа, связывают с d -электронами. В то же время накопленный экспериментальный и теоретический материал позволяет взглянуть на данную проблему с более фундаментальных позиций. С этой целью кратко коснемся таких модельных построений, как зонная теория [3,35], теория функционала электронной плотности [39], методология Хартри–Фока и ее модификации [3,39,40], эксперименты по сверхтонкому взаимодействию [31–33], теория кристаллического поля и ее модификации [4,7,30], многоэлектронная теория атомов и молекул Синаноглу [41].

При рассмотрении свойств металлов существуют две крайние позиции [34–37], которые основаны на идеях сильной и слабой связей. Обе они представляют интерес в определенных ситуациях. В одних случаях при описании d -электронов применяется зонное приближение [3,35], в других – более реальной является модель d -электронов, локализованных на атомных узлах [3,37]. Но в любом случае при существовании слабой или сильной связи (металлы, ионные кристаллы) некоторые исследователи сходятся в одном: свойства соединений нельзя полностью объяснить без привлечения основных состояний [37].

Полезно обратить внимание на методологию псевдопотенциала Филиппса–Клеймана [42], содержащую в своей сути эффект ортогонализации состояний валентных электронов к состояниям основных, что приводит к появлению в потенциальной энергии соответствующих членов отталкивания. Этим способом обычно подтверждается положение об изменении волновых функций свободных атомов при образовании из них кристаллической структуры [43,44]. В результате распре-

деление заряда валентных электронов в твердом теле (металл, ионный кристалл) по сравнению со свободными атомами/ионами (газ) сильно изменяется. В принципе следует искать «золотую середину», при которой любая трансформация внешних электронных состояний должна быть автоматически связана с состояниями остовных электронов.

Основываясь на теории кристаллического поля, многие авторы, исследующие $3d$ -металлы, делали попытки разделить электроны всей оболочки на две группы: валентные, к которым относили $3d^n$ -электроны, и остовные. В концепции кристаллического поля электрическое поле кубической симметрии (которое всегда присутствует в кристаллах с любым типом химической связи) расщепляет пятикратно вырожденные d -уровни свободного атома на пятикратно вырожденную систему с функциями, обладающими симметрией $x^2 - y^2$, yz , zx (обозначаемую обычно как t_{2g}), и двукратно вырожденную систему e_g , функции которой имеют симметрию $x^2 - y^2$ и $3z^2 - r^2$. При аппроксимации кристаллической решетки металла положительными точечными зарядами, которые экранируются однородным распределением отрицательного заряда, получим, что в ОЦК- и ГЦК-решетках компоненты кристаллического поля кубической симметрии стремятся понизить энергию состояний типа t_{2g} и повысить энергию состояний типа e_g . В приближении почти свободных электронов порядок расположения расщепленных энергетических уровней изменяется [35]. Таким образом, приближения сильной и слабой связью приводят к различным зонным картинам.

Если использовать модифицированную концепцию сильной связи (вместо комбинаций атомных функций применять функции, ортогонализированные по отношению к соседям), то результаты расчетов получаются вполне разумными, приближенными к реальности [34,35,37]. Результаты зонной теории также становятся еще более реалистичными при ортогонализации валентных $3d^n$ -функций к остовным состояниям и учете обменных взаимодействий как между валентными $3d$ -электронами и ns -электронами остова, так и между самими d -электронами [3,35,37]. Это указывает на важность остовных состояний для описания металлического состояния $3d$ -элементов.

Если рассматривать двухвалентные ионы металлов группы железа в СП-системах, помещенные в поле кубической симметрии (например, октаэдр), то здесь еще в большей степени проявляются особенности расщепленных состояний (t_{2g} и e_g) [4,30,37]. При этом точечное приближение, диктуемое теорией кристаллического поля, приводит к магнитным моментам координированных ионов, которые незначительно отличаются от моментов, определенных только локальным спиновым упорядочением. Приходится модернизировать теорию путем введения чисто орбитального вклада (обычно орбитальные моменты при идеальной кубической симметрии считаются «замороженными») и спин-орбитальной связи [4,33]. В реальности же мы имеем дело с псевдокубической симметрией. Поэтому из положения выходят путем модификации теории кристаллического поля, изменяя параметры Рака [4] таким образом, чтобы их значения соответствовали экспе-

рименту с газом (без модификации они отличаются на 10–30%). На самом деле модификация, по нашему мнению, должна состоять в ортогонализации d -состояний остовным, что можно сделать, например, применяя метод псевдопотенциала.

Если сравнивать эффективный магнитный момент атома железа в металлическом состоянии ($\sim 2.2\mu_B$) [37] с аналогичной величиной для Fe^{2+} , находящегося в октаэдрическом окружении комплексного соединения ($5.1\text{--}5.7\mu_B$) [4,33], то становится очевидным, что «каналы», формирующие магнитное состояние атома/иона в матрице и определяемые внутренними и внешними факторами, различны. Они обусловлены особенностью химической связи.

В частности, измерения эффекта Мессбауэра показали, что на ядрах ферромагнитного железа Fe^{57} наблюдается большое отрицательное эффективное магнитное поле [31–35]. Отрицательное значение наведенного эффективного магнитного поля на ядре и намагниченность, создаваемая неспаренными $3d$ -электронами, противоположны. При этом основной отрицательный вклад вносит $2s$ -оболочка [31–35]. Положительный (в смысле параллельности намагниченности, определяемой $3d$ -электронами) вклад может быть от «незамороженного» орбитального момента (посредством спин-орбитальной связи) и от примеси $4s$ -волновых функций. Не касаясь релятивистских вкладов, обусловленных p -состояниями электронов, можно утверждать, что фактически основной вес эффекта приходится на внутренние ns -оболочки (т.е. на остов) [31–35]. Магнитное поле, создаваемое внешними неспаренными $3d$ -электронами (если их рассматривать как магнитные дипольные моменты), будет равно нулю при условии, что электронное распределение является сферически симметричным или имеет кубическую симметрию (как, например, для орбиталей t_{2g} и e_g). Это подтверждается непосредственными расчетами для магнитного диполя. Таким образом, у чистого металлического железа наибольший вклад в эффективное поле на ядре обусловлен обменным взаимодействием неспаренных d -электронов с соответствующими электронами ns -оболочек ($n = 1\text{--}4$). Этот вклад можно объяснить изменением орбитальных состояний (радиальных компонент) электронов ns -оболочек со спинами, ориентированными параллельно спинам неспаренных электронов $3d$ -оболочки [3,31]. Такое поведение локальной электронной подсистемы (обмен и корреляция) является следствием антисимметризации полной волновой функции электронной оболочки. При этом обменное взаимодействие электронов остова, спины которых ориентированы параллельно спинам большинства $3d$ -электронов (спаренных и неспаренных), сильнее, чем для электронов с противоположно направленными спинами.

Различие в обмене можно объяснить, с одной стороны, тем, что существует некоторое поле кубической симметрии, расщепляющее пятикратно вырожденные d -состояния электронов на t_{2g} - и e_g -уровни. Это поле создается как внешними факторами (кристаллическое поле [4]), так и внутренними – p -оболочками остова [37]. С другой стороны, причиной различия в указанном обменном взаимодействии может служить различие волновых функций электронов остова со спинами разных ориентаций. Последнее позволяет вычислить спиновую плотность на ядре,

обусловленную именно электронами замкнутых оболочек. Так, нескомпенсированная спиновая плотность на ядре, создаваемая электронами n -й оболочки, определяется как

$$\rho_n = |\psi_{n\uparrow}(0)|^2 - |\psi_{n\downarrow}(0)|^2,$$

где \uparrow и \downarrow означают спины, соответственно параллельные и антипараллельные намагниченности.

Измерения сверхтонких взаимодействий (электрические и магнитные) превратились в один из основных источников информации о локальных электронных и магнитных свойствах атомов и ионов переходных металлов группы железа. Как уже упоминалось, такие атомы/ионы являются структурными элементами металлов, сплавов, высокомолекулярных металлокоординационных комплексных соединений.

Общеизвестным считается, что с квантовомеханической точки зрения изменения и заполненных основных электронных состояний, и внешних незаполненных $3d$ -орбиталей обусловлены обменом и корреляцией. Эти взаимодействия являются результатом квантовомеханического отталкивания электронов как следствия антисимметризации полной волновой функции оболочки. Таким образом, наблюдается орбитальная и спиновая трансформация электронных состояний остова, что дает основной вклад в электрические и магнитные сверхтонкие взаимодействия [3,31,32]. Изменение основных орбитальных состояний со спином «вверх» (\uparrow) по отношению к орбитам, на которых находятся электроны со спином «вниз» (\downarrow), с сохранением сферической орбитальной симметрии иногда называют обменной поляризацией остова. Электронная и спиновая обменная поляризация остова индуцирована электронами (\uparrow) незаполненной $3d$ -оболочки. Последние также претерпевают изменения орбит с сохранением сферической симметрии.

Подобную взаимообусловленную трансформацию орбиталей с соответствующей спиновой поляризацией иногда также называют орбитальным или спиновым расщеплением [3,32]. Это согласуется с теорией функционала электронной плотности, оперирующей перераспределяющейся электронной и спиновой плотностью [39]. На языке обменного потенциала, например, электрон внутренней $2s$ -оболочки со спином, параллельным спину незаполненной $3d$ -оболочки (\uparrow), втягивается в $3d$ -область, расположенную вне $2s$ -оболочки и внутри $4s$ -оболочки. В результате в области остова будет преобладать плотность антипараллельного спина (\downarrow).

Таким образом, созданная обменной поляризацией спиновая плотность вблизи ядра атома/иона становится антипараллельной спиновой плотности незаполненной d -оболочки. Ввиду такого перераспределения спиновой плотности обменное взаимодействие эквивалентно эффективному притяжению. Одновременно происходит и перераспределение электронной плотности оболочки (заряда). Следовательно, спиновая поляризация атомных/ионных остовов приводит к отличной от нуля полной спиновой плотности на ядре, в которую вносят свой соответствующий вклад все замкнутые ls -оболочки (знак этого вклада различен для разных

оболочек). Основной вклад в сверхтонкое поле, обусловленное контактным взаимодействием, как показывают теория и эксперимент [3,31–35,37], является суперпозицией вкладов всех ns -оболочек остова:

$$H_c = \frac{8\pi}{3} g_e \mu_B S \sum_{ns} \left[|\Psi_{ns,\uparrow}(0)|^2 - |\Psi_{ns,\downarrow}(0)|^2 \right].$$

Опираясь на теорему вириала и следуя теории функционала электронной плотности, можно показать [39], что распределение электронной и спиновой плотностей (электронно-спиновая поляризация [3]) всей оболочки спин-активного атома/иона металла группы железа, внедренного в матрицу, обусловлено конкуренцией между кинетической энергией электронов и обменно-корреляционными взаимодействиями. В результате появляется новый баланс, соответствующий перераспределенным спинам \uparrow и \downarrow в оболочке.

Таким образом, как следует из вышесказанного, электронно-спиновое состояние атома/иона металла в твердом теле по отношению к свободному состоянию существенно изменяется с вытекающими отсюда физическими последствиями. При этом значительно изменяются все электронные состояния, характеризующие свободный химический элемент, а не только валентные. Следовательно, в определенных случаях нецелесообразно разделять электроны на валентные и остовные (в рамках одноэлектронного представления).

Выводы

В работе, с одной стороны, с привлечением квантовомеханических принципов качественно обосновано выдвинутое основное положение о микроскопической природе механизма термических переходов низкий спин–высокий спин в комплексных металлокоординационных спин-кроссоверных системах. Данное положение заключается в том, что в основе магнитных свойств рассматриваемых комплексных систем лежат электронно-спиновые поляризационные свойства координированных спин-активных ионов металла группы железа (перераспределение локальной электронной и спиновой плотности), обусловленные комплексным эффектом обменно-корреляционного кулоновского взаимодействия всех электронов оболочки данного иона. Подобный эффект – это проявление антисимметризации полной волновой функции электронов оболочки, выраженной одноэлектронным представлением Хартри–Фока.

С другой стороны, неявно, с помощью наглядных примеров, проиллюстрировано положение о том, что немаловажным фактором, влияющим на первооснову механизма термического СП-перехода, являются также и фононы, которые делают сам переход не столь резким, как переходы первого и второго рода. Это позволяет авторам относить термические СП-превращения в этих соединениях к более плавным и непрерывным, называемым критическими. Чтобы сделать переходы резкими, необходимо добиться как можно более кардинального разделения инер-

ционных и безынерционных координат (строгого соблюдения принципа адиабатичности). По-видимому, это же касается и многих барических СП-переходов.

Авторы обращают внимание исследователей на следующее положение: модельные представления, в которых доминирующую роль играют представления теории лигандного поля (в предельном случае – кристаллического поля), должны быть модифицированы более существенно, чем это обычно делается [4].

Внешние факторы, влияющие на спиновое упорядочение и термические и барические СП-превращения в исследуемых системах (лигандное поле и т.д.), по нашему мнению, равноправны с внутренними.

В заключение обращаем внимание исследователей на факты существенной связи микро- и макроскопии в исследуемых СП-системах. Нам представляется, что все особенности в комплексных СП-соединениях обусловлены кооперативными связями в более широком смысле, чем это общепринято.

1. Г.Г. Левченко, А.В. Христов, Молекулярный магнетизм: фазовые переходы высокий спин–низкий спин, Ноулиндж, Донецк (2010).
2. P. Gülich, Eur. J. Inorg. Chem. 581 (2013).
3. Дж. Слэтер, Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел, Мир, Москва (1978).
4. К. Дей, Д. Селбин, Теоретическая неорганическая физика, Химия, Москва (1976).
5. Структура и связь. Сборник обзорных статей, посвященных актуальным проблемам биологической физики и физической химии, Мир, Москва (1969).
6. М.В. Волькенштейн, Биофизика, Наука, Москва (1981).
7. М.Х. Карапетяни, С.И. Дракин, Строение вещества, Высшая школа, Москва (1970).
8. И.П. Базаров, Термодинамика, Высшая школа, Москва (1991).
9. В.К. Семенченко, Избранные главы теоретической физики, Просвещение, Москва (1966).
10. В.В. Шелест, А.В. Христов, Г.Г. Левченко, ФТВД **11**, № 4 (спецвыпуск), 145 (2001).
11. В.В. Шелест, А.В. Христов, Г.Г. Левченко, ФТВД **16**, № 2, 28 (2006).
12. В.В. Шелест, А.В. Христов, Г.Г. Левченко, ФТВД, **18**, № 2, 42 (2008).
13. А.В. Христов, В.В. Шелест, ФТВД **21**, № 3, 39 (2011).
14. G. Levchenko, A. Khristov, V. Kuznetsova, V. Shelest, J. Phys. Chem. Solids **75**, 966 (2014).
15. V.V. Shelest, A.V. Hristov, A.Yu. Prokhorov, D.A. Chervinskii, JMPT **1**, 40 (2015).
16. В.В. Шелест, А.В. Христов, Г.Г. Левченко, ФНТ **42**, 644 (2016).
17. К.Б. Толыго, ЖЭТФ **20**, 497 (1950).
18. К.Б. Толыго, Динамика кристаллической решетки, построенной из деформированных ионов. Труды КГУ. Матем. сборник (1951).
19. К.Б. Толыго, Труды Ин-та физики АН УССР, вып. 5, 28 (1954).
20. К.Б. Толыго, Теория колебаний кристаллических решеток с деформируемыми атомами. Лекции, Изд-во ТГУ, Тарту (1962).
21. К.Б. Толыго, Е.П. Троицкая, ФТТ **13**, 1135 (1971).
22. К.Б. Толыго, УФЖ **18**, 1631 (1973).
23. В.В. Шелест, К.Б. Толыго, Препринт ДонФТИ–87–11(131), Донецк (1987).
24. А. Жифиралько, Статистическая физика твердого тела, Мир, Москва (1975).

25. А.И. Ансельм, Основы статистической физики и термодинамики, Наука, Москва (1973).
26. В.Г. Левич, Введение в статистическую физику, Гостеортехиздат, М.-Л. (1950).
27. Н. Ашкрофт, Н. Мермин, Физика твердого тела. Т. 2, Мир, Москва (1979).
28. А. Анималу, Квантовая теория кристаллических твердых тел, Мир, Москва (1981).
29. К.Б. Толыго, ФТТ **32**, 2205 (1990).
30. И.Б. Берсукер, Эффект Яна–Теллера и вибронные взаимодействия в современной химии, Наука, Москва (1987); Электронное строение и свойства координационных соединений, Химия, Ленинград (1976).
31. А. Абрагам, Б. Блини, Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Т. 1, Мир, Москва (1972).
32. Сверхтонкие взаимодействия в твердых телах. Избранные лекции и обзоры, Туров (ред.), Мир, Москва (1970).
33. С.В. Вонсовский, Магнетизм, Наука, Москва (1971).
34. Р. Вейс, Физика твердого тела, Атомиздат, Москва (1968).
35. Дж. Каллуэй, Теория энергетической зонной структуры, Мир, Москва (1969).
36. Физика твердого тела: энциклопедический словарь, Наукова думка, Киев (1995).
37. В.К. Григорович, Металлическая связь и структура металлов, Наука, Москва (1988).
38. Р. Уайт, Квантовая теория магнетизма, Мир, Москва (1985).
39. Теория неоднородного электронного газа, С. Лундквист, Н. Марч (ред.) Мир, Москва (1987).
40. E. Clementi, C. Roetti, Atomic Data and Nuclear Data Tables **14**, № 3–4, 177 (1974).
41. О. Синаноглу, Многоэлектронная теория атомов, молекул и их взаимодействий, Мир, Москва (1966).
42. У. Харрисон, Электронная структура и свойства твердых тел. Т. 2, Мир, Москва (1983).
43. В.В. Шелест, К.Б. Толыго, ФТТ **28**, 2145 (1986).
44. В.В. Шелест, ФТВД **11**, № 4 (спецвыпуск), 136 (2001).
45. M. Sorai, Bull. Chem. Soc. Jpn. **74**, 2223 (2001).
46. E.W. Müller, H. Spiering, P. Gülich, Chem. Phys. Lett. **93**, 267 (1982).
47. Y. Garsia, V. Ksenofontov, G.G. Levchenko, P. Gülich, J. Mater. Chem. **10**, 2274 (2000).
48. N. Moliner, M.C. Muñoz, S. Létard, J.-F. Létard, X. Solans, R. Burriel, M. Castro, O. Kahn, J.A. Real, Inorg. Chim. Acta **291**, 279 (1999).

V.V. Shelest, D.A. Chervinskii, A.V. Hristov

ON SOME PRINCIPAL PECULIARITIES OF SPIN POLARIZATION MECHANISM AND THERMAL PHASE TRANSITIONS LOW–HIGH SPIN IN COMPLEX COMPOUNDS WITH BIVALENT TRANSITION METALS OF IRON GROUP IONS

Basic principles of the nature of the mechanism of local spin polarization (ordering) in electron shells of spin-active bivalent ions of transition metals of iron group and the related thermal low spin (LS)–high spin (HS) transformations in complex metal-coordinated spin-crossover (SC) systems have been studied from macroscopic and quantum-mechanic points of view. Substantial phonon's influence on the mechanism of the transformations is explained. It is displayed that

the qualitative description of electron and spin density in an incompletely filled $3d$ -shell of a bivalent ion of iron group inside a matrix is a complex problem accounting of interrelated external (ligand field, phonons etc.) and internal (core electron states) factors. It is stressed that the nature of spin crossover in a complex metal-coordinated system is determined by the relation between the micro- and macroscopic parameters to a large extent.

Keywords: local spin polarization, phase transitions, complex compounds, crystal field, phonons, bivalent ions of the transition metals of iron group; core valence $3d$ -electrons, electron shell

Fig. 1. Functional theoretical dependence C_V^{el}/R on argument $(1/x) = T/T_c^{\text{el}}$ («electronic»

characteristic temperature $T_c^{\text{el}} = \frac{\Delta\varepsilon}{k_B} = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{k_B} = \frac{\hbar\omega_c^{\text{el}}}{k_B}$) of a two-level molecular system, when

degeneracies of the ground ε_0 and excited ε_1 levels are equal: $g_0 = g_1 = 1$ [25–28]

Fig. 2. Theoretical dependence $C_V^{\text{vib}}/3R$ on parameter $(1/x_D) = T/T_D$ in Debye's representation on some average Debye's temperatures for each showed material (Al, Ca, Ag, Pb) [25,27,28] (solid line). The corresponding symbols (\times , \circ , \square , $+$) mark the experimental data. The theoretical curve satisfies also the experimental data of simple materials (Zn, I, Cd, Na etc.) and complex molecular compounds, such as KBr, KCl, CaF_2 , FeS_2 etc. [25–28]

Fig. 3. Experimental dependence $C_P(T)$ for some iron-coordinated complex compounds with temperature-induced spin transition $\text{LS} \leftrightarrow \text{HS}$: 1 – $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ (phen = 1,10 – phenanthroline) (small hysteresis supposed) [45,46]; 2 – $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3(\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH})]$ (2-pic = 2-aminomethylpyridine); 3 – $[\text{Fe}(\text{hyptrz})_3] \cdot \text{A}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (hyptrz = 4-(3'-hydroxypropyl)-1,2,4-triazole, A = 4-chlorobenzenesulfonate), 1D-polymer with a small hysteresis [47]; 4, 5 – $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{NCX})_2]$ where X is S (4) and Se (5), respectively (abpt = 4-amino-3,5-bis(pyridine-2-yl)-1,2,4-triazole) [48]