

Роль ангармонизма в системах со спиновым кроссовером

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

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

пр. Науки, 46, г. Киев, 03039, Украина

E-mail: efbji@list.ru

g-levch@ukr.net

Статья поступила в редакцию 31 марта 2016 г., опубликована онлайн 25 апреля 2016 г.

Предложена модель, описывающая влияние ангармонизма на спин-кроссоверные свойства комплексов иона Fe^{2+} . Показано, что ангармонизм может являться одним из важных факторов, регулирующих магнитные превращения типа низкий спин–высокий спин.

Запропоновано модель, яка описує вплив ангармонізму на спін-кросоверні властивості комплексів іона Fe^{2+} . Показано, що ангармонізм може бути одним з важливих факторів, що регулюють магнітні перетворення типу низький спін–високий спін.

PACS: 63.20.kd Фонон-электронные взаимодействия;
63.20.Ry Ангармонические режимы решетки;
71.70.-d Расщепление уровней и взаимодействие;
71.70.Ch Кристаллические и лигандные поля;
75.30.Wx Спин-кроссовер.

Ключевые слова: спиновый кроссовер, ангармонизм, высокомолекулярные соединения, спин-кроссоверный комплекс.

Введение

В последнее время пристальное внимание исследователей все больше обращено на изучение нестандартных свойств супрамолекулярных соединений, содержащих спинактивные координированные ионы переходных металлов группы железа. Данные системы испытывают как термический (ТИСП), так и происходящий под влиянием давления (ДИСП) или в результате светового облучения образца (LIESST-эффект — Light Induced Excited Spin State Trapping) спиновый переход (СП) высокий спин (ВС)–низкий спин (НС), часто сопровождающийся гистерезисом. СП является одним из наиболее известных примеров молекулярной спиновой бистабильности [1–4]. Значительный интерес к данным системам продиктован научной и прикладной составляющей [5–7]. Мотивация исследователей состоит прежде всего в предполагаемой возможности создания быстродействующих устройств хранения информации и счетных систем на основе безинерционного способа переключения двухспиновых состояний и, возможно,

квантовых компьютеров [5,8–11]. Развитие нанотехнологий способствует изучению данного явления с целью применения определенных свойств этих систем в дисплейной технике и в качестве сенсоров [6,12,13]. Несомненно, присутствует и академический интерес, поскольку данный СП, часто трактуемый как спиновый кроссовер (СК), как никакой другой обусловлен связью микро- и макроскопических свойств [4,14–19].

Интенсивные теоретические исследования посвящены развитию разнообразных моделей СП, рассматривающих различные схемы кооперативной связи перехода в отдельном комплексе с переходом в среде, содержащей макроскопическое число комплексов. Среди них были предложены макроскопические модели, основанные на термодинамической теории регулярных растворов [20–24]. В модели Слихтера и Дрикамера для описания межмолекулярных коллективных взаимодействий использовано приближение среднего поля, когда энтальпия рассматривается как феноменологический параметр [20]. В модели упругой среды для СП систем, введенной Шпирингом и Вилленбахером [21–23],

спинактивные молекулы рассматриваются как помещенные в изотропную упругую среду объекты, объем которых зависит от их спинового состояния. Подвергнувшись СП, молекула создает локальное напряжение, которое вынуждает ближайшие соседние молекулы изменить свое спиновое состояние. Такое взаимодействие также называют «ферроупругим спариванием». В более разработанной форме схема Шпиринга описывает кристаллическую решетку в рамках приближения Дебая и допускает ангармоничность в приближении Грюнайзена [23,24].

Модели, описывающие в представлении Изинга поведение спиновых систем, используют особую форму гамильтониана двухуровневых систем, различающихся энергиями и степенью вырождения [25–27]. Они создаются с целью отобразить различные аспекты кооперативного поведения [28–32]. Эти модели воспроизводят как большинство равновесных свойств спин-кроссоверных материалов, так и их динамическое поведение, включая сигмоидальную релаксацию, двухшаговые переходы и эффекты светоиндуцирования [33–41]. В изинговском приближении исследуется и гистерезисное поведение [42–45]. В [46] в приближении среднего поля сформулирован изоморфизм между макроскопической и микроскопической изинг-подобными моделями. Аналитическое решение было получено в [47] для 1D версии изинг-подобной модели. В [48–50] была предложена одномерная модель, описывающая взаимодействие спин-кроссоверных молекул с полем фононов в гармоническом представлении, а позже в нее был включен ангармонизм [51]. Также были предложены и исследованы методами молекулярной динамики [52,53] и Монте-Карло [54,55] различные модели, в которых упругая константа зависит от расстояния между структурными элементами. В псевдоспиновой концепции скоррелированная совокупность спин-кроссоверных молекул изображается как домены [56,57]. Несмотря на успех этих моделей, изинг-подобные модели в настоящее время не способны объяснить кинетику образования и роста псевдоспиновых доменов [58]. Это понятно, так как согласно предположению о псевдоспинах, расположенных в узлах жесткой решетки, изинг-подобные модели не могут описать изменения положений молекул, сопровождающего электронно-конфигурационное упорядочение и связанные с ним локальные искажения решетки.

Нынешняя стратегия описания магнитоупругих взаимодействий в изинг-подобной модели твердой спин-кроссоверной структуры базируется на рассмотрении ангармонизма межмолекулярных взаимодействий между соседними комплексами в виде учета второго порядка в разложении энергии упругого взаимодействия по смещениям центров спинактивных молекул [59], парных потенциалов Ленарда–Джонса, рассматривая спиновые и решеточные степени свободы с помощью двух связанных локальных переменных, учитывающих

непрерывные молекулярные смещения [60–62]. В моделях, описывающих безызлучательные переходы между состояниями разной мультиплетности, что актуально для понимания природы LIESST эффекта, ангармонизм возникает при учете квадратичного члена электрон-колебательного взаимодействия [63]. Ангармонизм вибронаго типа учитывается при описании взаимодействия электронов железа с лигандами в моделях Камбары [64–71] и Клокишнер [72,73].

Существует множество важных физических явлений, которые не могут быть объяснены чисто гармонической теорией. Известно, что квантовая теория гармонического кристалла, предсказывающая изменение удельной теплоемкости при высоких температурах по классическому закону Дюлонга–Пти, в действительности этому закону не соответствует. Отклонение от закона обусловлено ангармоническим эффектом, точнее, собственным ангармонизмом. Явления, основную роль в которых играет ангармонизм, условно можно разбить на равновесные и неравновесные. Важнейшие из них: эффект теплового расширения, зависимость упругих постоянных от объема и температуры, несовпадение адиабатических и изотермических упругих постоянных, отличие удельной теплоемкости при постоянном давлении от аналогичной величины при постоянном объеме. Роль ангармонизма существенна во всех процессах передачи энергии колебаниями решетки [74–76]. Очевидно, это относится как к уже давно изучаемым конденсированным средам [77–80], так и к недавно выявленному механизму стабилизации ВС состояния при его фотоиндуцировании из НС состояния [81].

Общеизвестно, что частоты разных ветвей нормальных колебаний кристаллической решетки являются функциями температуры и давления при постоянном объеме или температуры и объема при постоянном давлении [74,76,82]. Это подразумевает существование объемных эффектов, обусловленных температурным изменением частот, связанным с расширением кристалла, с одной стороны, а с другой стороны, температурным изменением частот из-за многофононного ангармонизма [76,77,82]. Явная зависимость от соответствующих термодинамических переменных приводит в длинноволновом приближении к соотношению [82]

$$\left(\frac{\partial \ln \omega_\alpha}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \ln \omega_\alpha}{\partial \ln V}\right)_T \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial \ln \omega_\alpha}{\partial T}\right)_V.$$

Здесь первое слагаемое с учетом определения параметра Грюнайзена $\gamma_\alpha^G = -\left(\frac{\partial \ln \omega_\alpha}{\partial \ln V}\right)_T = \frac{1}{\kappa_T} \left(\frac{\partial \ln \omega_\alpha}{\partial P}\right)_T$ сводится к ангармонической зависимости, определяющей объемные изменения системы типа $-\frac{\alpha_P}{\kappa_T} \left(\frac{\partial \ln \omega_\alpha}{\partial P}\right)_T$ (величины α_P и κ_T — коэффициенты теплового расширения и упругого сжатия соответственно).

Взаимообусловленность параметров γ^G и α_P [74,83], теплоемкостей C_P и C_V , связанных зависимостью $C_P = C_V(1 + \gamma^G \alpha_P T)$ [83], близость температурно зависимых форм кривых C_P , α_P [84] и вышеуказанная связь убеждают нас в необходимости рассматривать ангармонизм комплексно как в континуальном, так и на микроуровне. Собственный ангармонизм, определяющий тепловое расширение кристаллической решетки (α_P), всегда связан с ангармонизмом, описываемым параметром Грюнайзена, который обусловлен зависимостью частот от объема (во многих случаях приближенно рассматривается как характерная для данного соединения постоянная величина) [74]. Комплексный подход к ангармонизму в полной мере проявляет себя в «мягких кристаллах» (большие постоянные Грюнайзена, коэффициенты теплового расширения) [74,76,85], и, по нашему мнению, он должен иметь место и в спин-кроссоверных координационных соединениях. Отметим, что в действительности [74,76] параметр Грюнайзена — это характеристика ангармонизма, зависящая от температуры, а его постоянство — это не закон, а приближение.

В металлосодержащих координационных соединениях с температурно- и пьезо-индуцируемым СП (соответственно ТИСП и ДИСП) наблюдается явная связь локального спинового состояния с изменением удельного объема [2,4]. Как показывает эксперимент, спиновое превращение и изменение объема вещества взаимосвязаны [3,4]. Корреляция предопределена прежде всего различием эффективных размеров электронных оболочек спинактивных ионов металла в ВС и НС состояниях, изменением длин связей металл-лиганд в ближайшем окружении центрального иона. Известно, что изменение длин связей Fe-N при термическом СП и в случае LIEST-эффекта достигает $\approx 0,2 \text{ \AA}$ [86–89] при расширении элементарной ячейки на 2–5% [61]. Дополнительно трансформация полного объема обусловлена изменением длин связей и угловых переменных в других структурных блоках. Локальные пространственные изменения дают вклад в изменение объема элементарной ячейки и на макроскопических масштабах отражаются на величине постоянной решетки.

Мы рассматриваем ангармонизм, включающий как линейную, так и нелинейную составляющую адиабатического потенциала. Линейную составляющую можно подразделить на чисто механическую [66–68], когда наблюдается сдвиг адиабатического потенциала (подобное взаимодействие, описываемое диагональным матричным элементом, мы и учитываем) и смешанную, так называемую вибронную [78–80], когда происходит взаимодействие электронных уровней (электрон-фонное взаимодействие описывается недиагональными матричными элементами).

Основным внутренним фактором, влияющим на изменение удельного объема СК системы, является пе-

рераспределение электронной и спиновой плотности спинактивного иона переходного металла. Очевидно и обратное, изменение объема системы приводит к условиям, способствующим перераспределению электронной и спиновой плотности координированных ионов. Особенности спиновых состояний электронной оболочки спин-кроссоверного иона связаны с ангармонизмом. Внешние факторы — температура и давление, — изменяя параметры ядерной и электронной подсистем, несомненно, влияют на спиновое состояние, управляя тем самым СП в этих системах.

Фундаментальным вопросом остается сам механизм спинового превращения в твердом теле.

Модель

Рассматривается кубический кристалл, в узлах которого расположены спин-кроссоверные ионы металла, окруженные точечными лигандами, расположенными в вершинах октаэдра. Предполагается, что октаэдры вследствие взаимодействия лигандов с электронами спинактивного иона могут как деформироваться, так и совершать гармонические и ангармонические колебания. Ангармонизм включает «вибронную» связь и стандартный собственный ангармонизм. Следуя [14,15], запишем гамильтониан в виде

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{\text{vib}} + \mathcal{H}_{\text{latt}},$$

где $\mathcal{H}_0 = \sum_{i=1}^N [f_0(i) + V_0(i)]$ — гамильтониан октаэдрического комплекса, состоящего из свободных ионов металла $f_0(i)$ и лигандов $V_0(i)$; \mathcal{H}_{vib} — гамильтониан, описывающий деформацию и колебания октаэдров; $\mathcal{H}_{\text{latt}}$ — гамильтониан решетки.

Прежде чем делать анализ в отношении влияния «комплексного» ангармонизма на СП систему, рассмотрим общий случай ангармонического осциллятора.

Запишем свободную энергию ангармонической системы в стандартной форме: $F = -(1/\beta) \ln Z$; $\beta = 1/k_B T$. В соответствии с [90] истинная свободная энергия аппроксимируется через пробную гармоническую часть и возмущение:

$$F \leq F_0 + \langle H - H_0 \rangle_0.$$

Основное слагаемое — это гармоническая составляющая пробной свободной энергии — $F_0 = -(1/\beta) \ln Z_0$. Здесь статистическая сумма: $Z_0 = (2 \text{ sh}(u_0/2))^{-1}$; $u_0 = \hbar\omega_0\beta$. Полный статистический оператор:

$$Z = Z_0 \exp(-\beta \langle H - H_0 \rangle_0).$$

Усреднение $\langle \rangle_0$ проводится по системе, характеризующейся пробным гамильтонианом

$$\mathcal{H}_0 = \frac{p^2}{2m_0} + \frac{m_0\omega_0^2}{2}(x - x_0)^2,$$

в котором учтено смещение адиабатического потенциала x_0 [90]. Матрица плотности, по которой проводится усреднение, сохраняет свой вид [90,91]. В адиабатическом потенциале полного гамильтониана выделим гармоническую и в качестве возмущения ангармоническую части:

$$V(x) = V_h + V_{anh} = \frac{m\omega_0^2}{2}x^2 + lx + \gamma_3x^3 + \gamma_4x^4.$$

Параметры модели l , γ_3 , γ_4 — это коэффициенты разложения адиабатического потенциала. Величины m_0 , x_0 , ω_0 — вариационные параметры, определяемые из вариационного принципа экстремума полной свободной энергии.

Вариации по соответствующим переменным приводят к соотношениям: $m = m_0$, $\left\langle \left(\frac{\partial V(x)}{\partial x} \right) \right\rangle_0 = 0$,

$$\left\langle x \frac{\partial V(x)}{\partial x} \right\rangle_0 = \left\langle \frac{p^2}{m} \right\rangle_0 \quad [90,91].$$

Одно из которых описывает квазиравновесное состояние системы. Другое — обусловлено теоремой вириала.

Вышеприведенные соотношения после замены переменных $y = x - x_0$ позволяют вывести в общем виде соотношения, определяющие температурную зависимость равновесного параметра смещения адиабатического потенциала $x_0(T)$ и собственной частоты $\omega_0(T)$ гармонического «затравочного» осциллятора [91]:

$$x_0(T)m_0\omega_0^2 = - \left\langle \frac{\partial V_{anh}}{\partial y} \right\rangle_0, \quad (1)$$

$$\omega_0^2(T) = \omega_0^2(0) \left[1 - \left\langle \frac{\partial^2 V_{anh}}{\partial y^2} \right\rangle_0 / m_0\omega_0^2 \right]. \quad (2)$$

Данный подход позволяет выявить особенности, характеризующие ангармоническое движение.

В линейном приближении по параметру смещения x_0 его величина определяется простой формулой:

$$x_0(T) = x_0^{(0)}(T) = - \frac{l + 3\gamma_3 \langle y^2 \rangle_0}{m_0\omega_0^2 + 12\gamma_4 \langle y^2 \rangle_0}, \quad (3)$$

где $\langle y^2 \rangle_0 = \frac{\hbar}{2m_0\omega_0} \text{cth} \left(\frac{u_0(T)}{2} \right)$. Коэффициент $\sqrt{\frac{\hbar}{m_0\omega_0}}$ — масштабный параметр [90].

Параметр смещения можно представить комбинацией двух слагаемых $x_0^{(0)}(T) = x_0^{(0)}(0) + \Delta x_0(T)$, где $x_0^{(0)}(0) = -l/m_0\omega_0^2(0)$. Этот нулевой член определяет механический сдвиг адиабатического потенциала, что характеризует статическую деформацию октаэдра. Данное соотношение показывает, что из-за «вибронной» связи механического типа равновесное смещение (сдвиг) для СП системы через параметр l может зависеть от

внутреннего, так называемого «химического» давления, определяемого спиновым состоянием иона.

Термическое расширение системы в случае вибронной связи ($l \neq 0$) и собственного ангармонизма ($\gamma_3 \neq 0$, $\gamma_4 \neq 0$) означает $x_0^{(0)}(T) > 0$. В случае отсутствия собственного ангармонизма ($\gamma_3 = 0$, $\gamma_4 = 0$).

Температурная зависимость частоты модифицированного осциллятора определяется соотношением

$$\omega_0^2(T) = \omega_0^2(0) \left[1 + \frac{6\gamma_3x_0(T) + 12\gamma_4 \left(\langle y^2 \rangle_0 + x_0^2(T) \right)}{m\omega_0^2(0)} \right]. \quad (4)$$

Отметим, что подобное моделирование соответствует адекватным представлениям о физических свойствах СП координационных соединений, поскольку затрагивает кооперативную природу этих систем [14,15,18,70,71,92].

Распространение полученных результатов на спин-кроссоверные системы предполагает, что параметры ангармонических осцилляторов согласно нашим модельным представлениям [14,15,18] должны быть квантово-термодинамически усредненными величинами.

Аппроксимируя колебания молекулярных комплексов-октаэдров полностью симметричными колебаниями, без нарушения общности переменную x теперь будем считать конфигурационной координатой Q [14,15,78]. Для двухуровневой системы каждое состояние характеризуется своей конфигурационной координатой. В принципе, мы должны оперировать усредненными параметрами вида $\langle \bar{I}_n \rangle = \langle \langle n | (\partial V / \partial Q)_0 | n \rangle \rangle \sim \rho_H \bar{I}_H, \rho_L \bar{I}_L$, где H обозначает ВС состояние, ($n = 2$), L — НС состояние, ($n = 1$), производная берется в точке квазиравновесия. Аналогично определяются параметры γ_3 , γ_4 . Веса $\rho_{H(L)}$ связаны нормировкой $\rho_H + \rho_L = 1$.

В целях пояснения модельной концепции рассмотрим основные факторы, формирующие спиновые состояния в исследуемых комплексных системах в рамках упрощенной теории лигандов [78]. При помещении спинактивного иона металла (например, Fe^{2+}) в октаэдрическое поле точечных лигандов из-за понижения симметрии происходит снятие вырождения d -орбиталей — наблюдается энергетическое расщепление. Величина щели между t_{2g} и e_g уровнями зависит от силы кристаллического поля (Δ). Распределение электронов с определенной спиновой ориентацией по уровням возможно в согласии с эмпирическими правилами Хунда. В зависимости от соотношения между силой кристаллического поля и энергией Хунда образуются или низкоспиновой, либо высокоспиновой комплексы. Например, в нижайшем приближении, для октаэдрического комплекса с двухзарядным ионом железа слаботому полю отвечает электронная конфигурация ($t_{2g}^4 e_g^2$) (характеризуется полным спином $S=2$ и степенью вырождения $g_2 = 2S + 1 = 5$, что соответствует ВС состоянию); силь-

ному полю отвечает конфигурация t_{2g}^6 (здесь $S = 0$ и $g_1 = 1$, что соответствует НС состоянию).

Каждому лигандному комплексу с соответствующим спиновым состоянием центрального иона отвечает своя деформация и динамика октаэдра.

Следуя логике предшествующих работ [14,15,18, 65–68,92], рассмотрим собственные энергии соответствующих электронных уровней, зависящих прежде всего от упругих свойств октаэдрического комплекса:

$$E_n = \varepsilon_{0n} + \frac{1}{2}k_{0n}x_{0n}^2(0) + \bar{l}_n x_{0n}(0) + \bar{\gamma}_{3n}x_{0n}^3(0) + \bar{\gamma}_{4n}x_{0n}^4(0), \quad (5)$$

где $n = 1$ соответствует НС фазе, $n = 2$ — ВС фазе, ε_{0n} — электронная энергия n -го спинового состояния [14,15,18]; l_n — параметр «вибронного» взаимодействия, аналогично коэффициенты собственного ангармонизма — $\bar{\gamma}_{3n}$ и $\bar{\gamma}_{4n}$. В силу малости собственного ангармонизма на начальном этапе степенями $x_{0n}(0)$ выше второй пренебрегаем.

Запишем (5) в удобной форме:

$$E_n = \varepsilon_{0n} + \frac{1}{2}q_n^2 + b_n q_n, \quad (6)$$

где введены в соответствии с [14,15,18] следующие обозначения для переменных $q_n = \sqrt{m\omega_{0n}^2} x_{0n}(0) = \sqrt{k_{0n}(0)} x_{0n}(0)$ ($k_{0n}(0)$ — коэффициент упругой связи, m — приведенная масса) и параметров теории $b_n = -\bar{l}_n/\sqrt{k_{0n}(0)}$, $\bar{l}_n = \langle n|0_0|n \rangle$; $b_2 = \lambda_1 b_1$.

Используя условия экстремумов свободной энергии $\partial F/\partial q_n = 0$, где энергия Гельмгольца двухуровневой системы

$$F_{\text{el-sp}} = -Nk_B T \ln Z_{\text{el-sp}} = -Nk_B T \ln \sum_{n=1}^2 g_n \exp(-E_n/k_B T),$$

(g_n — степень вырождения n -го электронного состояния), получаем термодинамические средние $\bar{q}_1 = -\rho_1 b_1$, $\bar{q}_2 = -\rho_2 b_2$.

Здесь плотность вероятности заселения высокоспинового состояния есть

$$\rho_H = \rho_2 = \frac{g_2 \exp(-E_2/k_B T)}{g_1 \exp(-E_1/k_B T) + g_2 \exp(-E_2/k_B T)}. \quad (7)$$

Выражение (7) приведем к удобной форме (обозначив $\Delta E_{HL} = E_2 - E_1$, $\Delta F_{HL} = \Delta E_{HL}(0) - TS_{HL}(0)$, где $S_{HL}(0) = k_B \ln r_{\text{eff}}(0) = k_B \ln(g_2/g_1) > 0$). Тогда (7) принимает вид

$$\rho_2 = \frac{1}{1 + g_1/g_2 \exp(\Delta E_{HL}/k_B T)} = \frac{1}{1 + \exp(\Delta F_{HL}/k_B T)}. \quad (8)$$

Исходя из (8), можно вычислить теплоемкость системы на один комплекс, который имеет стандартный вид электронной теплоемкости двух уровней [93,94]

$$\frac{C}{N} = \left(\frac{d\rho_2}{dT} \right) \Delta E_{HL}(0) = \frac{k_B (\Delta E_{HL}/k_B T)^2 \exp(\Delta F_{HL}/k_B T)}{(1 + \exp(\Delta F_{HL}/k_B T))^2}. \quad (9)$$

Здесь

$$\left(\frac{d\rho_2}{dT} \right) = \left(\frac{\partial \rho_2}{\partial T} \right)_{\Delta F} + \left(\frac{\partial \rho_2}{\partial \Delta F} \right)_T \left(\frac{\partial (\Delta F)}{\partial T} \right)_{\Delta E, \Delta S}, \quad (10)$$

где нижние индексы указывают, какую величину следует удерживать постоянной при дифференцировании.

Заметим, что в случае ангармонизма разность $\Delta F = \Delta E - T\Delta S$ будет зависеть от температуры как явно, так и неявно через $\Delta \tilde{E}(T)$ и $\Delta \tilde{S}(T)$. В самом общем варианте вторая часть выражения (10) трансформируется:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial \rho_2}{\partial \Delta F} \right)_T \left(\frac{\partial (\Delta F)}{\partial T} \right)_{\Delta E, \Delta S} \Rightarrow \left(\frac{\partial \rho_2}{\partial (\Delta \tilde{F})} \right)_T \times \\ & \times \left[\left(\frac{\partial (\Delta \tilde{F})}{\partial T} \right)_{(\Delta \tilde{E}, \Delta \tilde{S})} + \left(\frac{\partial (\Delta \tilde{F})}{\partial (\Delta \tilde{E})} \right)_{(\Delta \tilde{S})} \left(\frac{\partial (\Delta \tilde{E})}{\partial T} \right) + \right. \\ & \left. + \left(\frac{\partial (\Delta \tilde{F})}{\partial (\Delta \tilde{S})} \right)_{(\Delta \tilde{E})} \left(\frac{\partial (\Delta \tilde{S})}{\partial T} \right) \right]. \quad (11) \end{aligned}$$

При этом, очевидно $(\partial (\Delta \tilde{F})/\partial (\Delta \tilde{E}))_{(\Delta \tilde{S})} \equiv 1$,

$(\partial (\Delta \tilde{F})/\partial (\Delta \tilde{S}))_{(\Delta \tilde{E})} \equiv -T$, а остальные производные

приобретают соответствующий вид. После термодинамического усреднения энергии (6) она становится зависящей от T через оптимальные параметры $\bar{q}_n(T)$.

Подобный вид ангармонизма прежде всего сдвигает экстремум адиабатического потенциала: потенциальные ямы смещаются относительно друг друга и начала отсчета.

Предлагаемый подход позволяет модифицировать ангармоническую задачу двухуровневой электронной системы в систему двух адиабатических потенциалов, пространственное положение которых и их характеристики параметрически зависят от температуры. Возможные мгновенные положения адиабатических потенциалов для разных относительно близких температур в такой модельной ситуации показаны на рис. 1.

Включение колебаний усложняет задачу — появляются явные и неявные зависимости от температуры. Параметрическая зависимость частот от температуры отражена на рис. 1 изменением кривизны потенциалов.

Запишем статистическую сумму в общем виде, когда включаются колебания:

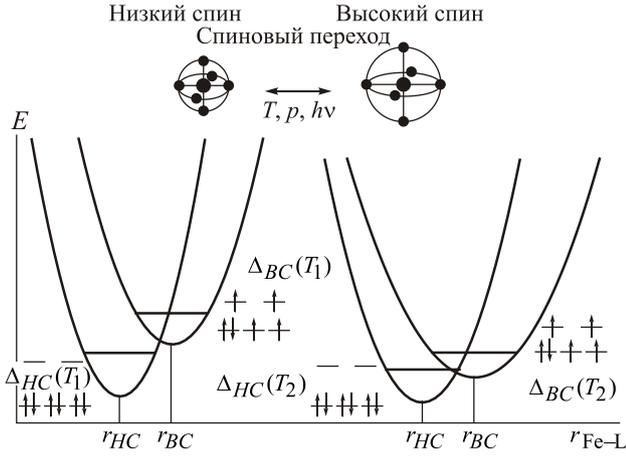


Рис. 1. Схематическое изображение «движения» адиабатически модифицированных потенциалов электронных уровней соответствующих спиновых состояний в зависимости от температуры ($T_2 \uparrow > T_1 \uparrow$) с характерными для этих случаев параметрами расщепления d -уровней в октаэдрическом кристаллическом поле (Δ) и качественным соблюдением пропорций соответствующих интервалов $\Delta_{HC}(T_1) > \Delta_{HC}(T_2)$ и $\Delta_{BC}(T_1) > \Delta_{BC}(T_2)$.

$$Z(T) = \sum_{n=1}^2 \left(g_1(0) Z_{(1)\text{el-sp}}(T) Z_{(1)\text{vib}}(T) + g_2(0) Z_{(2)\text{el-sp}}(T) Z_{(2)\text{vib}}(T) \right). \quad (12)$$

Здесь

$$Z_{(n)\text{el-sp}}(T) = \exp\left(\tilde{E}_{(n)\text{el-sp}}/k_B T\right),$$

$$\tilde{E}_{(n)\text{el-sp}} = \tilde{E}_{(n)\text{el-sp}}(\bar{q}_n), \quad Z_{(n)\text{vib}} = \left(2 \operatorname{sh}(u_{(n)0}(T)/2)\right)^{-1},$$

$$u_{(n)0}(T) = (\hbar\omega_{0(n)}(T))/k_B T = T_{c(n)}/T,$$

где $T_{c(n)} = (\hbar\omega_{0(n)}(T))/k_B$ — критическая температура, характерная для осциллятора-комплекса. Условие отсутствия параметрической зависимости частот от температуры означает учет лишь гармонической составляющей колебаний, когда наклон ветвей гармонизированных ангармонических потенциалов не меняется при смещении их экстремумов ($\tilde{E}_n = \tilde{E}_n(T)$). При включении собственного ангармонизма появляется термическая зависимость частот (4).

Вводя обозначение

$$\tilde{g}_n(T) = g_n(0) Z_{(n)\text{vib}}(T), \quad (13)$$

записываем статистическую сумму в виде

$$Z(T) = \sum_{n=1}^2 \tilde{g}_n Z_{(n)\text{el-sp}}(T). \quad (14)$$

Плотность заселенности высокоспиновых состояний определяем в форме

$$\tilde{\rho}_2(T) = \frac{\tilde{g}_2 Z_{(2)\text{el-sp}}}{\tilde{g}_1 Z_{(1)\text{el-sp}} + \tilde{g}_2 Z_{(2)\text{el-sp}}} = \frac{1}{1 + \exp(\Delta\tilde{F}_{HL}/k_B T)}. \quad (15)$$

Здесь разность $\Delta\tilde{F}_{HL}(T) = \Delta\tilde{E}_{HL}(T) - T\Delta\tilde{S}_{HL}(T)$.

$$\Delta\tilde{E}_{HL}(T) = \Delta\tilde{E}_{HL}(T), \quad \Delta\tilde{S}_{HL} = \Delta S_{HL}(r_{\text{eff}}(T)), \quad (16)$$

где

$$r_{\text{eff}}(T) = \frac{\tilde{g}_2}{\tilde{g}_1} = \frac{g_2 Z_2(T, \omega_2(T))}{g_1 Z_1(T, \omega_1(T))}. \quad (17)$$

Определим теплоемкость:

$$\frac{C}{N} = \left(\frac{d\tilde{\rho}_2}{dT}\right) (\Delta\tilde{E}_{HL}). \quad (18)$$

В приближении $T_{c(n)}/T < 1$ величина $2 \operatorname{sh}(u_{0(n)}(T))/2 \approx (T_{c(n)}(T)/T)$. В гармоническом представлении $u_{0(n)}(T) = (\hbar\omega_{0(n)}(0))/k_B T = (T_{c(n)}(0))/T$, разности $\Delta\tilde{F}_{HL}(T) = \Delta\tilde{E}_{HL}(T) - T\Delta\tilde{S}_{HL}(0)$, $\Delta\tilde{E}_{HL} = \Delta\tilde{E}_{(HL)\text{el-sp}}(\bar{q}_1, \bar{q}_2)$, $\Delta\tilde{S}_{HL}(0) = k_B \ln r_{\text{eff}}(0)$, $r_{\text{eff}}(0) = (g_2 \omega_1(0))/(g_1 \omega_2(0))$. Вероятность

$$\rho_2(T) = \frac{1}{1 + r_{\text{eff}} \exp(\Delta\tilde{E}_{HL}(T)/k_B T)}. \quad (19)$$

Учет собственного ангармонизма в данной модели приводит к температурной зависимости эффективного параметра (17), который в принятом приближении имеет вид

$$r_{\text{eff}}(T) = \frac{g_2 \omega_1(T)}{g_1 \omega_2(T)} = \frac{g_2 T_{c(1)}}{g_1 T_{c(2)}}. \quad (20)$$

Ангармонизм в приближении $(T_{c(n)})/T < 1$ появляется в (19) при замене $\Delta E_{HL} \rightarrow \Delta\tilde{E}_{(HL)\text{el-sp}}(T)$ и $r_{\text{eff}}(0) \rightarrow r_{\text{eff}}(T)$. Учет ангармонизма в виде (10), (11), (18) приводит к переформатированию выражения (9) (при замене в нем $\Delta\tilde{F}_{HL}(0) \rightarrow \Delta\tilde{F}_{HL}(T)$, что равносильно $\Delta E_{HL}(0) \rightarrow \Delta\tilde{E}_{HL}(T)$, $\Delta S_{HL}(0) \rightarrow \Delta\tilde{S}_{HL}(T)$). Модифицированные адиабатические потенциалы не только сдвигаются друг относительно друга, но и меняют кривизну (рис. 1).

Исходя из (10), (11), (18), выражение для теплоемкости будет иметь следующий вид:

$$\frac{\tilde{C}}{N} = \left(\frac{d\tilde{\rho}_2}{dT}\right) \Delta\tilde{E}_{HL}(T) = \frac{k_B (\Delta\tilde{E}_{HL}(T)/k_B T)^2 \exp(\Delta\tilde{F}_{HL}(T)/k_B T)}{(1 + \exp(\Delta\tilde{F}_{HL}(T)/k_B T))^2} + \Delta C. \quad (21)$$

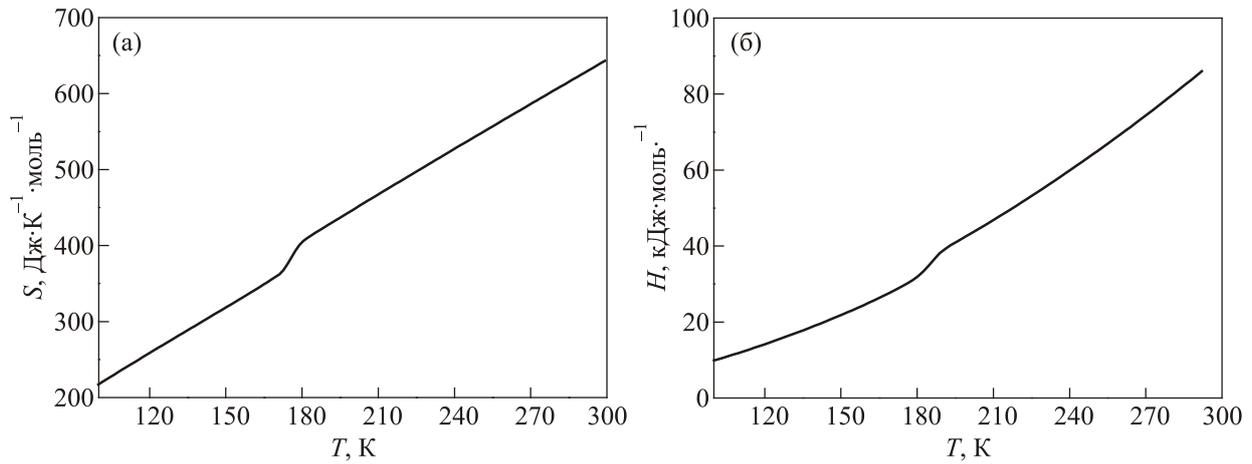


Рис. 2. Кривые энтропии (а) и энтальпии (б), восстановленные из экспериментальной зависимости $C_p(T)$ соединения $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$.

Здесь, согласно (11), (19), поправка равна

$$\Delta C = \left(\frac{\partial \tilde{\rho}_2}{\partial F_{HL}} \right)_T \left[\left(\frac{\partial (\Delta \tilde{F}_{HL})}{\partial T} \right)_{\Delta \tilde{S}} - T \left(\frac{\partial (\Delta \tilde{F}_{HL})}{\partial T} \right)_{\Delta \tilde{E}} \right] \Delta \tilde{E}_{HL}. \quad (22)$$

Таким образом, учет комплексного ангармонизма приводит к зависимости (21) для $\tilde{\rho}_2(T)$, где основная часть теплоемкости к тому же получает малую добавку (22). При этом основную нагрузку, обусловленную ангармонизмом, несет первое слагаемое, а добавка весьма мала:

$$\Delta C \approx \frac{k_B \frac{\Delta \tilde{E}_{(HL)\text{el-sp}}}{(k_B T)^2} \frac{\Delta \tilde{F}_{HL}}{k_B} \left(\frac{C_{\Delta \tilde{E}_{HL}}}{k_B} - \frac{C_{\Delta \tilde{S}_{HL}}}{k_B} \right)}{\left(1 + \exp(\Delta \tilde{F}_{HL}(T)/k_B T) \right)^2}.$$

Функции распределения $\tilde{\rho}_n(T)$ для модели двух-электронных уровней теперь стали характеризоваться «вибронными» состояниями, параметрически зависящими от затравочных квантово-механических «вибронных» констант, которые являются термодинамически усредненными величинами. Появляется также зависимость от характеристических осцилляторных частот $\omega_{0(n)}(T)$.

Расширенное моделирование термодинамического потенциала Гиббса двухфазной системы, учитывающего так называемые «магнитоупругие» взаимодействия октаэдрических комплексов решетки, рассмотрено в [92]. В этом варианте потенциал Гиббса системы записывается в форме

$$\bar{G} = \rho_1 G_1 + \rho_2 G_2 + G_{\text{int}} = \bar{H} - TS. \quad (23)$$

В этой модели все линейные по ρ_n слагаемые в (23) равноправны и входят аддитивно:

$$\bar{H} = \rho_1 H_1 + \rho_2 H_2 + H_{\text{int}}, \quad S = \rho_1 S_1 + \rho_2 S_2 + S_{\text{mix}}. \quad (24)$$

Нелинейные члены, описывающие макроскопическое взаимодействие, задаются членами вида

$$S_{\text{mix}} = -k_B \sum_{n=1}^2 \rho_n \ln \rho_n > 0, \quad (25)$$

$$H_{\text{int}} = I_{LL} \rho_L^2 + 2I_{LH} \rho_H \rho_L + I_{HH} \rho_H^2, \quad (26)$$

где параметры I_{ij} в H_{int} определяют искомое межконтраэдрическое «магнитоупругое» взаимодействие [92,95,96], влияющее на спиновые состояния.

Из вариационного принципа определена плотность вероятности осуществления ВС фазы в форме

$$\rho_2 = \frac{1}{\left[1 + \exp \left(\frac{\Delta G_{HL} + \partial H_{\text{int}} / \partial \rho_2}{k_B T} \right) \right]}. \quad (27)$$

Показано, что в отсутствие взаимодействия ($H_{\text{int}} = 0$) формула теплоемкости $C = d\bar{H}/dT$ удовлетворительно аппроксимируется основным членом $C \approx (d\rho_2/dT) \Delta H_{HL}$. Последний был использован для сравнения теории с экспериментом [92]. Теория [92] позволила получить достаточно корректные результаты, вполне согласующиеся с модельными представлениями микроскопии и феноменологии [18,64–68]. В частности, в [18] были получены макропараметры, описывающие поведение термодинамических функций и зависимости доли высокоспиновой фазы от температуры и давления. В [92] для соединения $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ было показано, что теория удовлетворительно описывает теплоемкость, энтропию и энтальпию. Основные особенности изучаемой СП системы отражены на экспериментальной кривой термической зависимости теплоемкости и восстановленных из нее энтальпии и энтропии (рис. 2).

Обсуждение

Выделим важные положения теории. Прежде всего, отметим, что каждой фазе соответствует своя эволюция адиабатического потенциала. Параметры, отвечающие потенциалам, задают их взаимное расположение в конфигурационном пространстве и кривизну. Температура и давление управляют «движением» адиабатических потенциалов. Под движением понимается трансформация потенциалов: сдвиг экстремумов относительно друг друга, изменение кривизны, расположение экстремумов относительно нулевого уровня. За первое ответственен в основном «вибронный» механизм, за второе — собственный ангармонизм, третье определяется совместным влиянием обоих типов. На их совместную обусловленность указывают геометрические принципы, согласно которым кривизна в соответствующей точке кривой определяется зависимостью $K = V''/(1+V'^2)^{3/2}$ [97].

По определению термическое расширение обусловлено зависимостью объема от температуры, а параметр Грюнайзена связан с зависимостью фононных мод в кристалле от объема [74,83]. Отсюда их взаимообусловленность, которая зафиксирована так называемым соотношением Грюнайзена для кубических кристаллов в изотропном варианте $\alpha_p / \kappa_T = \gamma^G C_V / V$. В макроскопике соотношение Грюнайзена дает следующую связь между теплоемкостями: $C_p = C_V + TV\alpha_p^2 / \kappa = C_V (1 + \gamma^G \alpha_p T)$, подтверждающую взаимообусловленность параметров γ^G и α_p , которые характеризуют ангармонизм макросистемы. Подобная связь должна существовать и в микроскопике, по крайней мере, при квазиклассическом подходе.

Формулы (3), (4), переформирующие ангармонизм осциллятора в квазигармоническую форму, показывают, что и в квазимикроскопике также прослеживается подобная связь соответствующих параметров. К тому же, как в макроскопике [74,83], так и в микроскопике параметры типа Грюнайзена и коэффициента теплового расширения, в принципе, должны полагаться зависящими от температуры и давления.

Сдвиг потенциала сопровождается изменением его кривизны. Предполагается, что по отношению к собственному ангармонизму ведущую роль при температурах $T < T_{1/2}$ играет «вибронная» связь. В то же время, в интервале $T > T_{1/2}$ ее роль снижается на фоне преобладания собственного ангармонизма. Разный вес компонент комплексного ангармонизма на участках $T < T_{1/2}$ и $T > T_{1/2}$ в данной модели может быть описан подбором соответствующих параметров для температурной зависимости. При этом будет наблюдаться относительное движение потенциалов, когда их экстремумы с ростом температуры сближаются, а с понижением — расходятся (рис. 1).

Отметим еще одну симметричную особенность спин-кроссоверных соединений, строящихся из октаэдриче-

ских комплексов. Октаэдр является также структурным элементом некоторых сегнетоэлектриков. В частности, у BaTiO_3 при высоких T наблюдается полностью симметричная фаза, где все три постоянные решетки совпадают, тогда как при низких температурах они различны и с понижением температуры эта разница усиливается [98,99]. Подобное явление обычно наблюдается и в спин-кроссоверных системах. С ростом T псевдооктаэдр стремится к идеальной октаэдрической конфигурации, которую вследствие структурных особенностей спин-кроссоверных соединений и эффекта Яна–Теллера он никогда не достигает.

Отметим, что различие в движении некоторых групп, структурных блоков спин-кроссоверной системы с точки зрения инерционности, может привести к тому, что, в определенных случаях, под действием температуры смещение потенциалов для НС и ВС в двухуровневой модели в зависимости от температурного режима (нагрев–охлаждение) не будет симметричным. В итоге наблюдается как бы «расщепление» кривой $\rho_H(T)$ при нагреве и охлаждении — возникает гистерезис. Разные ветви гистерезиса $\rho_{H(L)}(T)$ могут обладать и разной степенью устойчивости, которую можно характеризовать скоростью релаксации кривой в исходное состояние после воздействия на спин-кроссоверную систему магнитным полем или барическим возмущением при фиксированной температуре [8]. После действия возмущения наблюдается релаксация: возвращение соответствующих участков кривой из неравновесного состояния в исходное. При воздействии в двух температурных точках с одинаковыми значениями $\rho_{H(L)}$, находящихся на разных ветвях, та из ветвей более устойчива к возмущению, для которой $\rho_{H(L)}$ быстрее возвращается в исходное состояние для данной фиксированной температуры. Заметим, что в спин-кроссоверных соединениях ветви гистерезиса кроме отмеченного здесь различия в степени устойчивости к внешним воздействиям, зачастую обладают разной кривизной [3,4]. Таким образом, в общем случае при гистерезисе должен существовать свой закон поведения каждой ветви в отдельности.

Подчеркнем, что в спин-кроссоверных системах присутствует и чисто электронная поляризация, обусловленная деформациями электронных оболочек дипольного, квадрупольного типа и т.д., которая в данной модели не учитывается. Отмеченные поляризационные свойства электронной подсистемы и механические колебания ядерной подсистемы связаны. Электрон-фононная связь (без учета спиновых состояний) может классифицироваться согласно [78–80] как вибронная, либо как обменно-дипольная, описывающая взаимное влияние смещений ядер и деформирующихся электронных оболочек в обобщенной теории динамики решетки бинарных кристаллов [100,101]. Таким образом, общая теория должна оперировать с электронной поляризацией обоих типов.

Выводы

Общеизвестно, что основная трудность в построении модели спинового перехода, удовлетворительно описывающей спин-кроссоверные системы, заключается в адекватном учете особенностей строения оболочек спинактивного иона металла, ее свойствах, изменяющихся в зависимости от возмущающих ее внешних факторов, прежде всего от лигандного окружения в первой координационной сфере, и ее деформационных и колебательных свойств.

В этом контексте предложена простая модель, описывающая поведение спин-кроссоверной системы на основе молекулярного двухуровневого приближения. Соответствующий определенному спиновому состоянию эффективный электронный уровень комплексной молекулы описывается ангармоническим адиабатическим потенциалом, который модифицируется. В результате поведение системы определяется зависимостью смещенного гармонического потенциала

$$V_{0n} = \frac{m_0 \omega_{0n}^2(T)}{2} (x_n - x_{0n}(T))^2,$$

симулирующего ангармонический осциллятор соответствующего спинового состояния. Форма потенциала и его физические характеристики определяются основными параметрами: смещением $x_{0n}(T)$, задающим новое равновесное положение, и частотой $\omega_{0n}(T)$, которые определяются параметрами полного ангармонизма и параметрически зависят от температуры.

Модификация соответствующего полного ангармонического потенциала, включающего параметры типа $\langle n | \partial V / \partial Q_0 | n \rangle$, получена впервые (формулы (3), (4)).

Авторы надеются, что предлагаемый подход, учитывающий взаимное влияние спинактивного иона металла и действующих в молекуле ангармонических сил, поможет в решении некоторых вопросов, затрагивающих природу функциональных особенностей высокомолекулярных спин-кроссоверных систем.

Работа посвящена памяти К.Б. Толпыго — замечательного человека, признанного ученого, многогранного физика-теоретика, идеи которого сыграли основополагающую роль в физике твердого тела, биофизике, и до сих пор, не утратив актуальности, остаются вдохновляющими.

1. O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH Publishers Inc., New York (1993).
2. Г.Г. Левченко, А.В. Христов, *Молекулярный магнетизм: фазовые переходы высокий спин–низкий спин*, Ноулидж, Донецк (2010).
3. A. Bousseksou, G. Molnár, L. Salmon, and W. Nicolazzi, *Chem. Soc. Rev.* **40**, 3313 (2011).
4. P. Gülich, *Eur. J. Inorg. Chem.*, Issue 5–6, 581 (2013).

5. J.-F. Létard, P. Guionneau, and L. Goux-Capes, *Top. Curr. Chem.* **235**, 221 (2004).
6. J. Linares, E. Codjovi, and Y. Garcia, *Sensors* **12**, 4479 (2012).
7. C. Lefter, R. Tan, S. Tricarda, J. Dugay, G. Molnár, L. Salmon, J. Carrey, A. Rotaru, and A. Bousseksou, *Polyhedron* **102**, 434 (2015).
8. A. Bousseksou and G. Molnár, *C. R. Chimie* **6**, 1175 (2003).
9. T.G. Gopakumar, F. Matino, H. Naggert, A. Bannwarth, F. Tuczek, and R. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 6262 (2012).
10. N. Baadji and S. Sanvito, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 17201 (2012).
11. T. Miyamachi, M. Gruber, V. Davesne, M. Bowen, S. Boukari, L. Joly, F. Scheurer, G. Rogez, T.K. Yamada, P. Ohresser, E. Beaupaire, and W. Wulfheke, *Nat. Commun.* **3**, 938 (2012).
12. M. Matsuda, H. Isozaki, and H. Tajima, *Thin Solid Films* **517**, 1465 (2008).
13. M.P. Cuéllar, A. Lapresta-Fernández, J.M. Herrera, A. Salinas-Castillo, M.C. Pegalajar, S. Titos-Padilla, E. Colacio, and L.F. Capitán-Vallvey, *Sensor Actuat. B-Chem.* **208**, 180 (2015).
14. Г.Г. Левченко, В.В. Шелест, А.В. Христов, *ФТВД* **11**, 16 (2001).
15. В.В. Шелест, А.В. Христов, Г.Г. Левченко, *ФТВД* **11**, 145 (2001).
16. В.В. Шелест, А.В. Христов, Г.Г. Левченко, *ФТВД* **16**, 28 (2006).
17. А.В. Христов, В.В. Шелест, *ФТВД* **21**, 39 (2011).
18. G. Levchenko, A. Khristov, V. Kuznetsova, and V. Shelest, *J. Phys. Chem. Solids* **75**, 966 (2014).
19. V.V. Shelest, A.V. Hristov, A.Yu. Prokhorov, and D.A. Chervinskii, *JPMT* **1**, 40 (2015).
20. C.T. Slichter and H.G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* **56**, 2142 (1972).
21. N. Willenbacher and H. Spiering, *J. Phys. C* **21**, 1423 (1988).
22. H. Spiering and N. Willenbacher, *J. Phys.: Condens. Matter* **1**, 10089 (1989).
23. H. Spiering, *Nuclear Quadrupole Resonance, Ser. Topics in Current Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin (2004), vol. 30, p. 171.
24. H. Spiering, K. Boukheddaden, J. Linares, and F. Varret, *Phys. Rev. B* **70**, 184106 (2004).
25. J. Wajnflasz, *Phys. Status Solidi* **40**, 537 (1970).
26. J. Wajnflasz and R. Pick, *J. Phys. Colloq.* **32**, C1-91 (1971).
27. A. Bousseksou, H. Constant-Machado, and F. Varret, *J. Phys. I* **5**, 747 (1995).
28. M. Nishino, K. Boukheddaden, S. Miyashita, and F. Varret, *Phys. Rev. B* **68**, 224402 (2003).
29. S. Miyashita, Y. Konishi, H. Tokoro, M. Nishino, K. Boukheddaden, and F. Varret, *Prog. Theor. Phys.* **114**, 719 (2005).
30. Y. Konishi, H. Tokoro, M. Nishino, and S. Miyashita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 114603 (2006).
31. A. Dobrinescu, C. Enachescu, and A. Stancu, *J. Magn. Mater.* **321**, 4132 (2009).

32. H. Banerjee, M. Kumar, and T. Saha-Dasgupta, *Phys. Rev. B* **90**, 174433 (2014).
33. K. Boukheddaden, I. Shteto, B. Hôo, and F. Varret, *Phys. Rev. B* **62**, 14796 (2000).
34. K. Boukheddaden, I. Shteto, B. Hôo, and F. Varret, *Phys. Rev. B* **62**, 14806 (2000).
35. F. Varret, S.A. Salunke, K. Boukheddaden, A. Bousseksou, E. Codjovi, C. Enachescu, and J. Linares, *C. R. Chim.* **6**, 385 (2003).
36. M. Nishino, S. Miyashita, and K. Boukheddaden, *J. Chem. Phys.* **118**, 4594 (2003).
37. K. Boukheddaden, J. Linares, E. Codjovi, F. Varret, V. Niel, and J.A. Real, *J. Appl. Phys.* **93**, 7103 (2003).
38. K. Boukheddaden, J. Linares, R. Tanasa, and C. Chong, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 106201 (2007).
39. S. Mouri and K. Tanaka, *Phys. Rev. B* **78**, 174308 (2008).
40. A. Atitoaie, R. Tanasa, C. Enachescu, *J. Magn. Magn. Mater.* **324**, 1596 (2012).
41. D. Chiruta, J. Linares, P.R. Dahoo, and M. Dimian, *Physica B* **435**, 76 (2014).
42. I. Gudyma and A. Maksymov, *Phys. Rev. B* **89**, 224412 (2014).
43. I. Gudyma and A. Maksymov, *Phys. Rev. E* **90**, 052135 (2014).
44. M. Paez-Espejo, M. Sy, F. Varret, and K. Boukheddaden, *Phys. Rev. B* **89**, 024306 (2014).
45. W. Laosiritaworn and Y. Laosiritaworn, *Polyhedron* **66**, 108 (2013).
46. H. Bolvin and O. Kahn, *Chem. Phys.* **192**, 295 (1995).
47. K. Boukheddaden, J. Linares, H. Spiering, and F. Varret, *Eur. Phys. J. B* **15**, 317 (2000).
48. J.A. Nasser, *Eur. Phys. J. B* **21**, 3 (2001).
49. J.A. Nasser, K. Boukheddaden, and J. Linares, *Eur. Phys. J. B* **39**, 219 (2004).
50. K. Boukheddaden, S. Miyashita, and M. Nishino, *Phys. Rev. B* **75**, 094112 (2007).
51. K. Boukheddaden, *Prog. Theor. Phys.* **112**, 205 (2004).
52. M. Nishino, K. Boukheddaden, Y. Konishi, and S. Miyashita, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 247203 (2007).
53. K. Boukheddaden, M. Nishino, and S. Miyashita, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 177206 (2008).
54. Y. Konishi, H. Tokoro, M. Nishino, and S. Miyashita, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 067206 (2008).
55. S. Miyashita, Y. Konishi, M. Nishino, H. Tokoro, and P.A. Rikvold, *Phys. Rev. B* **77**, 014105 (2008).
56. M. Sorai and S. Seki, *J. Phys. Chem. Solids* **35**, 555 (1974).
57. C. Enachescu, M. Nishino, S. Miyashita, L. Stoleriu, and A. Stancu, *Phys. Rev. B* **86**, 054114 (2012).
58. A. Slimani, K. Boukheddaden, and K. Yamashita, *Phys. Rev. B* **92**, 014111 (2015).
59. K. Boukheddaden, M. Nishino, and S. Miyashita, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 177206 (2008).
60. D.J. Bergman and B.I. Herpin, *Phys. Rev. B* **13**, 2145 (1976).
61. W. Nicolazzi, S. Pillet, and C. Lecomte, *Phys. Rev. B* **78**, 174401 (2008).
62. M. Mikolasek, G. Felix, G. Mólнар, F. Terki, W. Nicolazzi, and A. Bousseksou, *Phys. Rev. B* **90**, 075402 (2014).
63. S. Klokishner, J. Linares, and F. Varret, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 595 (2001).
64. T. Kambara, *J. Chem. Phys.* **70**, 4199 (1979).
65. T. Kambara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **49**, 1806 (1980).
66. N. Sasaki and T. Kambara, *J. Chem. Phys.* **74**, 3472 (1981).
67. T. Kambara, *J. Chem. Phys.* **74**, 4557 (1981).
68. T. Kambara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **50**, 2257 (1981).
69. N. Sasaki and T. Kambara, *J. Phys. C* **15**, 1035 (1982).
70. F. Ogata, T. Kambara, N. Sasaki, and K.I. Gondaira, *J. Phys. C* **16**, 1391 (1983).
71. N. Sasaki and T. Kambara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **56**, 3956 (1987); N. Sasaki and T. Kambara, *Phys. Rev. B* **40**, 2442 (1989).
72. S. Klokishner, J. Linares, and F. Varret, *Chem. Phys.* **255**, 317 (2000).
73. S. Klokishner and J. Linares, *J. Phys. Chem. C* **111**, 10644 (2007).
74. Н. Ашкрофт, Н. Мермин, *Физика твердого тела*, Мир, Москва (1979), т. 2.
75. Х. Бетгер, *Принципы динамической теории решетки*, Мир, Москва (1986).
76. Дж. Рейсленд, *Физика фононов*, Мир, Москва (1975).
77. С.В. Волков, В.А. Засуха, *Квантовая химия координационных конденсированных систем*, Наукова думка, Киев (1985).
78. И.Б. Берсукер, *Электронное строение и свойства координационных соединений*, Химия, Ленинград (1978).
79. И.Б. Берсукер, *Эффект Яна-Теллера и вибронные взаимодействия в современной химии*, Наука, Москва (1987).
80. I.B. Bersuker, *Chem. Rev.* **101**, 1067 (2001).
81. M. Cammarata, R. Bertoni, M. Lorenc, H. Cailleau, S. Di Matteo, C. Mauriac, S. Matar, H. Lemke, M. Chollet, S. Ravy, C. Lauthé, J.-F. Létard, and E. Collet, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 227402 (2014).
82. А.Н. Ботвич, В.Г. Подопригора, В.Ф. Шабанов, *Комбинационное рассеяние света в молекулярных кристаллах*, Наука, Новосибирск (1989).
83. Л. Жирифалько, *Статистическая физика твердого тела*, Мир, Москва (1975).
84. Л.И. Френкель, *Кинетическая теория жидкостей*, Наука, Ленинград (1975).
85. М. Лайнс, А. Гласс, *Сегнетоэлектрики и родственные им материалы*, Мир, Москва (1981).
86. P. Gütlіch, A. Hauser, and H. Spiering, *Angew. Chem.* **33**, 2024 (1994).
87. P. Gütlіch, Y. Garcia, and H.A. Goodwin, *Chem. Soc. Rev.* **29**, 419 (2000).
88. P. Gütlіch, P.J. van Koningsbruggen, and F. Renz, *Structure and Bonding* **107**, 27 (2004).
89. A.B. Gaspar, M. Seredyuk, and P. Gütlіch, *J. Mol. Struct.* **924**, 9 (2009).
90. Р. Фейнман, *Статистическая механика*, Мир, Москва (1975).

91. В.И. Гольданский, Л.И. Трахтенберг, В.Н. Флеров, *Туннельные эффекты в химической физике*, Наука, Москва (1986).
92. В.В. Шелест, А.В. Христов, Г.Г. Левченко, *ФТВД* **18**, 41 (2008).
93. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Статистическая механика*, Наука, Москва (1973).
94. А.И. Ансельм, *Основы статистической физики и термодинамики*, Наука, Москва (1973).
95. R. Voča and W. Linert, *Monatsh. Chem.* **134**, 199 (2003).
96. Ján Pavlík and Roman Voča, *Eur. J. Inorg. Chem.*, Issue 5–6, 697 (2013).
97. Дж. Слэтер, *Электронная структура молекул*, Мир, Москва (1965).
98. Ф. Иона, Д. Ширане, *Сегнетоэлектрические кристаллы*, Мир, Москва (1965).
99. В.Г. Левич, *Введение в статистическую физику*, Гос. изд.-во технико-теоретической лит.-ры, Москва–Ленинград (1950).
100. К.Б. Толпыго, *УФЖ* **4**, 72 (1959)
101. К.Б. Толпыго, *ФТТ* **1**, 211 (1959).

The role of anharmonicity in systems with the spin crossover

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

The model describing influence of anharmonicity on spin-crossover properties of Fe(II) complex is offered. It is shown that the anharmonicity can be one of the important factors regulating magnetic transformations of the low spin–high spin type.

PACS: 63.20.kd Phonon-electron interactions;
63.20.Ry Anharmonic lattice modes;
71.70.-d Level splitting and interactions;
71.70.Ch Crystal and ligand fields;
75.30.Wx Spin crossover.

Keywords: spin crossover, anharmonicity, high molecular compounds, spin-crossover complex.