

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

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

## ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИИ НА ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ВЫСОКИЙ СПИН–НИЗКИЙ СПИН ПОД ДАВЛЕНИЕМ

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

Статья поступила в редакцию 5 мая 2005 года

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

### Введение

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

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

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

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

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

### Модельные представления

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

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

где соответствующие слагаемые определены так:

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

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

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

– полносимметричные колебания лигандов;

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

– взаимодействие  $d$ -электронов с полносимметричными смещениями лигандов;

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

– взаимодействие  $d$ -электронов с деформационным полем упругой среды.

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

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

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

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

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

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

Здесь

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

где

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

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

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

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

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

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

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

где  $X_1 = \left( \frac{\partial V(i)}{\partial Q_1} \right)_0$  – оператор взаимодействия  $d$ -электронов иона металла с лигандным полем, величина  $\langle X_1 \rangle$  определяет квантотермодинамическое среднее. Основными параметрами модели в используемом приближении являются

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

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

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

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

Наиболее вероятными переменными теории  $q_1$  и  $u_1$  будут величины, удовлетворяющие условиям термодинамического равновесия  $\frac{\partial G}{\partial q_1} = 0$  и  $\frac{\partial G}{\partial u_1} = 0$ ,

где свободная энергия Гиббса представлена в виде

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

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

Свободная энергия для  $N$  независимых молекулярных комплексов есть величина

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

Здесь  $Z_1$  – статистическая сумма «двухуровневой» системы,

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

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

Объем системы в приближении однородной решеточной деформации равен

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

Используя условие оптимизации, находим

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

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

Здесь вероятность заселенности одного из спиновых состояний есть величина

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Сравнивая (20) и (24), находим, что

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

где

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

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

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

и

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

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

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

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

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

\* Здесь и далее опущены некоторые нижние индексы.

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

Заметим, если переписать (38) в виде

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

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

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

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

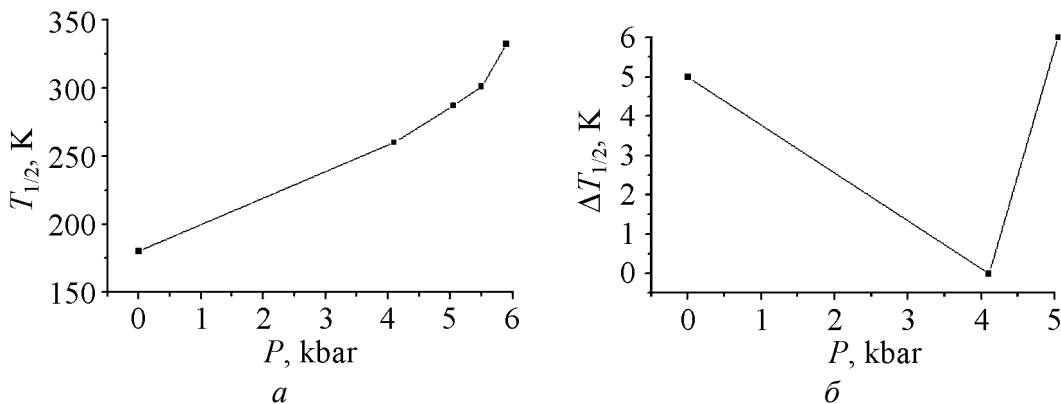


Рис. 1. Зависимость температуры перехода  $T_{1/2}$  (а) и ширины гистерезиса  $\Delta T_{1/2}$  (б) от давления



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

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

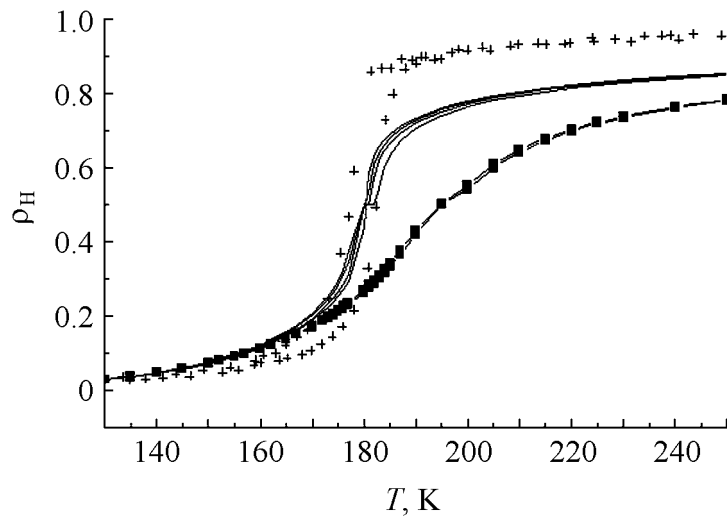
Для разумного сравнения теории с экспериментом выбор параметров согласовывали с экспериментальной линейной зависимостью  $T_{1/2}$  от  $P$ , когда  $P \in [0–4.1]$  kbar и  $P \in [4.1–5]$  kbar (рис. 1, а). Излом прямой  $T_{1/2}(P)$  в точке  $P = 4.1$  kbar с исчезновением в ней гистерезиса (рис. 1) вносит определенные коррективы в процедуру подгонки, поскольку  $\left(\frac{\partial T_{1/2}}{\partial P}\right)_{P \rightarrow 4.1-0} \neq \left(\frac{\partial T_{1/2}}{\partial P}\right)_{P \rightarrow 4.1+0}$ , а  $\frac{\partial T_{1/2}}{\partial P} \sim \Delta V_{HL} \sim b(\lambda - 1)$ . Значит, в окрестности точки  $P = 4.1$  kbar происходит

изменение общих характеристик системы ( $\Delta V_{HL}$ ). Согласно модели это отвечает изменению параметров  $b, \lambda, b_1, \lambda_1, \omega_0$ , поскольку они должны удовлетворять разной линейной зависимости  $T_{1/2}(P)$  на участках  $P \in [0–4.1]$  kbar и  $P \in [4.1–5]$  kbar.

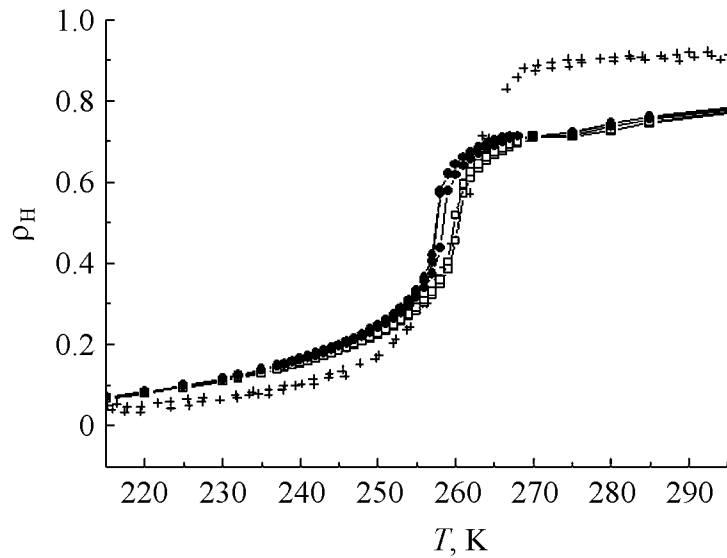
Экспериментальные зависимости  $\rho_H(T, P), T_{1/2}(P), C_P(T)$  позволяют, например, оценить такие величины, как  $\partial \rho_H/\partial T, \partial T_{1/2}/\partial P, C_P(T_{1/2})$  и т.д. Для изучаемого соединения согласно [16] (рис. 1, а) для интервалов  $P \in [0–4.1]$  kbar и  $P \in [4.1–5]$  kbar имеем соответственно средние значения

$$\left(T_{1/2} = \frac{T_{1/2\uparrow} + T_{1/2\downarrow}}{2}\right) T_{1/2}(0) = 180.5 \text{ К}, T_{1/2}(4.1) = 260 \text{ К}, T_{1/2}(5) = 287 \text{ К и}$$

$$\frac{\partial T_{1/2}(0)}{\partial P} = \frac{\partial T_{1/2}(4.1)}{\partial P} \Big|_{p \rightarrow 4.1-0} \approx 3.85 \cdot 10^{-24} \text{ см}^4 \cdot \text{К}, \frac{\partial T_{1/2}(4.1)}{\partial P} \Big|_{p \rightarrow 4.1+0} = \frac{\partial T_{1/2}(5)}{\partial P} \Big|_{p \rightarrow 5-0} \approx 5.96 \cdot 10^{-24} \text{ см}^4 \cdot \text{К}.$$



a

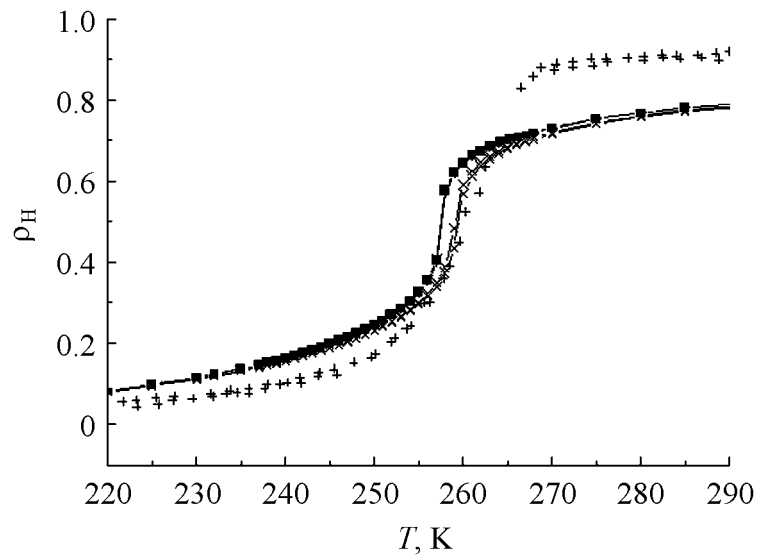


б

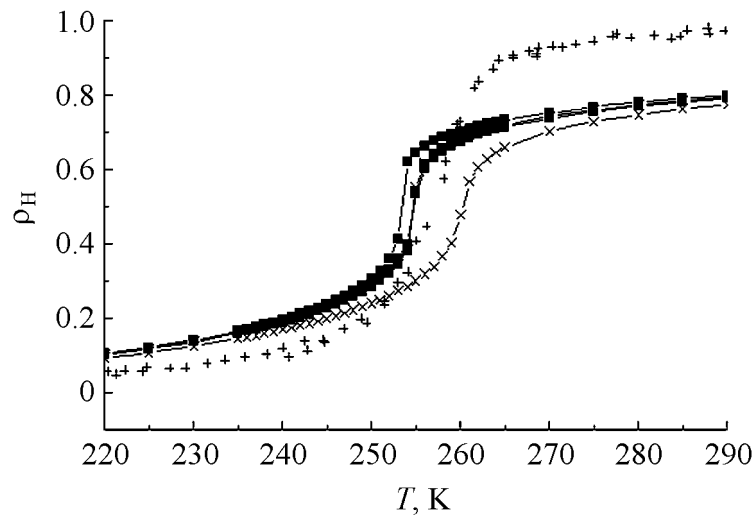
**Рис. 2.** Зависимость  $\rho_H$  от  $T$  для:

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

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



а



б

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

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

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

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

### Заключение

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

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

Очевидно, основными величинами, влияющими на переходы  $\text{HS} \leftrightarrow \text{LS}$ , являются прежде всего величина расщепления  $\Delta\epsilon_0$  и параметры, обуславливающие деформационные свойства как самих комплексов, так и окружающей их упругой среды. Используемые модельные представления согласуются с установившимся положением, неоднократно подтвержденным экспериментом, о существенном изменении объема системы в связи со спиноспиновыми фазовыми переходами типа  $\text{HL}$  и о роли внешнего давления в этих процессах. Зависимость заселенности спиновых состояний  $\rho_{\text{H}}$  от давления проявлена в модели явно через среднестатистические переменные  $u_1$  и неявно – например, через параметры  $\omega_0$ ,  $b$  и  $\lambda$ ,  $b_1$  и  $\lambda_1$ , которые в принципе тоже могут быть связаны с давлением через модуль упругости  $B$ .

Используемые модельные представления являются лишь нулевым приближением с позиций как микро- так и макротехории, поскольку, во-первых, не учитывается явным образом зависимость  $\Delta V_{\text{HL}}$  от таких параметров, как  $b_1$ ,  $\lambda_1$ , а также от гармонической вибронной части свободной энергии; во-вторых, нет зависимости от перекрестных членов  $\sim q_i u_i$ , ангармонизма и неточности близкодействия и, в-третьих, не берутся во внимание деформации, отличные от полносимметричных. При этом, очевидно, в первую очередь необходимо уточнить определение локального объема системы в рамках исходных положений; использовать деформации более низкой симметрии; учесть зависимость макропараметров от температуры и внешнего давления, а также дополнительные слагаемые в изменении энтропии.

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

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

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

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

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

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

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

**Fig. 2.** Dependence of  $\rho_H$  on  $T$  for:

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

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

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

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

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