

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

А.В. Христов, В.В. Шелест

СПИНОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ВЫСОКИЙ СПИН–НИЗКИЙ СПИН В ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ – ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ОСОБОГО ТИПА

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина
E-mail: efbji@list.ru

Статья поступила в редакцию 12 ноября 2010 года

На основе анализа экспериментальных данных и теоретических концепций, применяемых для описания спиновых переходов (СП) высокий спин (ВС)–низкий спин (НС), генерируемых температурой, давлением или облучением образца светом в супрамолекулярных координационных соединениях, содержащих спинактивные ионы переходных металлов группы железа, делается предположение об описании данного спинового перехода не с позиций общепринятых фазовых превращений (ФП), а с точки зрения закритических превращений (ЗП), которые имеют свои специфические особенности.

Ключевые слова: спиновый переход, высокий спин, низкий спин, супрамолекулярные 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 [1–4]. Данные системы индуцируют как термический, так и происходящий под влиянием давления или в результате светового облучения образца (LIESST-эффект – Light Induced Excited Spin State Trapping) спиновый переход высокий спин–низкий спин, часто сопровождающийся гистерезисом. Значительный интерес к данным системам продиктован научной и прикладной заинтересованностью. Мотивация исследователей состоит прежде всего в предполагаемой возможности создания быстродействующих счетных систем на основе безынерционного способа переключения двухспиновых состояний и, возможно, квантовых компьютеров. Развитие нанотехнологий способствует изучению данного явления с целью применения определенных свойств этих систем и в дисплейной технике. Несомненно, присутствует и академический интерес, поскольку данный СП, часто трак-

туемый как спиновый кроссовер (СК), как никакой другой обусловлен кооперативной связью микро- и макроскопии. В силу ряда особенностей данный СП, по-видимому, позволяет отнести себя к ФП особого типа – так называемым закритическим превращениям [5,6].

В традиционной концепции, характеризую ФП I, II рода, обычно в идеализированной схеме невзаимодействующих фаз говорят соответственно о скачкообразном или непрерывном изменении первых производных по P и T энергии Гиббса (удельного объема и энтропии) системы в точке перехода, а также вторых производных, определяющих соответственно в случае ФП II, I рода скачкообразное или непрерывное изменение таких величин, как теплоемкость, коэффициент теплового расширения, сжимаемость.

Известно, что классическая систематизация ФП, включающая ФП I, II рода, критические переходы, основанные на соответствующей непрерывной/разрывной зависимости от переменных T , P в точке перехода таких термодинамических функций, как энергия Гиббса, энтальпия, энтропия, предопределяющих термическое поведение теплоемкости системы [5–9], в некоторых случаях носит условный характер [7–9]. Нередко среди ФП наблюдаются фазовые превращения смешанного типа [7,8], называемые иногда размазанными [9]. Известно, что фазовые переходы типа «смещение», свойственные, например, перовскитам (в частности, титанату бария BaTiO_3), относят к ФП I рода, близкому ко второму [7–10]. В [7–9] данный ФП относят к смешанному типу, хотя и близкому ко второму. В то же время известны факты причисления данного ФП к ФП II рода [11–13]. Более того, в [13] на с. 501–502 ФП в BaTiO_3 вначале трактуется как ФП II рода, но уже на с. 506 в сноске приводится уточняющая формулировка, расставляющая все точки над «и»: «Во избежание недоразумений отметим, что в конкретном случае BaTiO_3 смещение атомов испытывает в точке перехода хоть малый, но конечный скачок, так что переход относится все же к I роду».

С точки зрения методологии структурных фазовых превращений (СФП) [18] вполне логично анализ ФП проводить, основываясь на величине смещения атомов. Согласно методологии СФП среди ФП типа «смещение» выделяют дисторсионные ФП, характеризующиеся относительно малыми смещениями атомов и определяемые обычно как ФП II рода, и реконструктивные, которые относят к ФП I рода, характеризующиеся относительно большими отклонениями атомов [18]. С позиции СФП наблюдаемые в титанате бария и сходных с ним соединениях ФП часто относят к ФП II рода [18].

По-видимому, путаница в классификации ФП титаната бария обусловлена аномалиями диэлектрической проницаемости, поскольку термическая зависимость последней обнаруживает четкие λ -пики [14], но не своеобразной непрерывной термической зависимостью теплоемкости C_P , склонной согласно [7] также к λ -образной форме, характерной для соответствующего ФП. В действительности зависимость $C_P(T)$ непрерывна на всем термическом интервале, включая точку максимума, и, как можно судить из рис. 1,а,

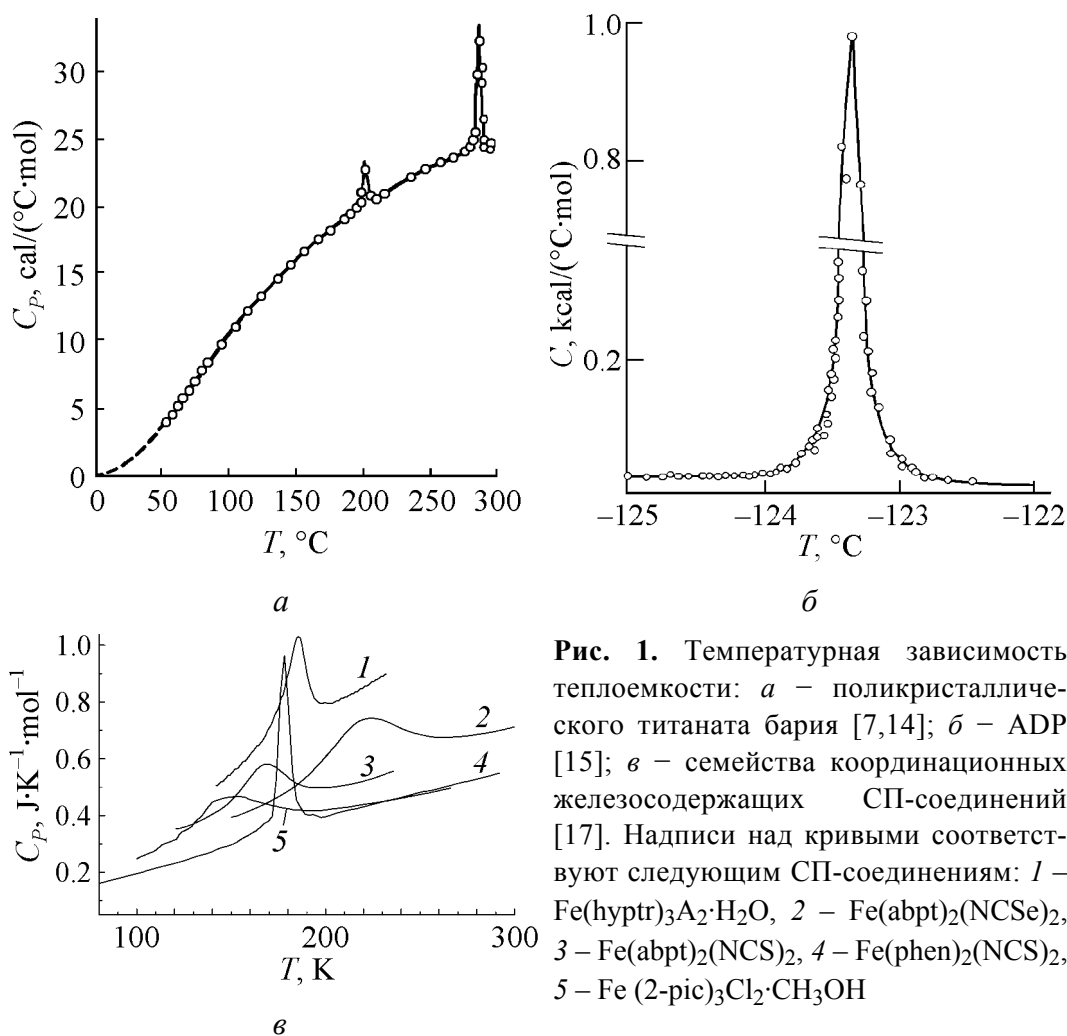


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости: *a* – поликристаллического титаната бария [7,14]; *б* – ADP [15]; *в* – семейства координационных железосодержащих СП-соединений [17]. Надписи над кривыми соответствуют следующим СП-соединениям: 1 – $\text{Fe}(\text{hyptr})_3\text{A}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 2 – $\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{NCSe})_2$, 3 – $\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{NCS})_2$, 4 – $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$, 5 – $\text{Fe}(\text{2-pic})_3\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$

не соответствует вышеуказанной форме. Теплоты (скачки энтальпии или энтропии) последовательных переходов при повышении температуры из одной модификации в другую, начиная с тетрагональной и вплоть до кубической, как показывают оценки, конечны, но очень малы [7,14]. Малость изменения энтропии перехода и позволяет в конечном итоге причислять некоторые, не бесспорные ФП к ФП I рода [14]. Такие случаи, когда наблюдаемые скачки энтропии очень малы, а теплоемкость конечна, непрерывна и не имеет явной λ -образности, напоминая форму теплоемкости титаната бария, в действительности очень распространены. Наглядным примером может служить ФП в ADP (дигидрофосфат аммония, который претерпевает антисегнетоэлектрическое превращение порядок–беспорядок) [15] (рис. 1,б).

Известно, что наблюдаемый в высокомолекулярных металлсодержащих системах термический СП обычно относят к ФП I рода в случае резкого изменения зависимости плотности ВС-состояний $\rho_H(T)$ и наблюдаемого при этом гистерезиса, являющегося визитной карточкой прежде всего этого ФП. При отсутствии последнего его относят к ФП II рода [1–4]. В пользу первого варианта говорит, казалось бы, существенная зависимость исследуемого СП

от термического изменения удельного объема среды [1–4]. Известно, что изменение длин связей металл–лиганд в СП-системах со спинообразующими ионами Fe(II) при термическом СП и в случае LIESST-эффекта достигает в среднем порядка 0.2 \AA [2–4]. Это свидетельствует о больших деформационных изменениях среды статического характера и предполагает не менее значительное динамическое изменение системы (упругие свойства решетки, локальные колебания координационных комплексов и связи промежуточной зоны).

Обычно СП связывают с упругими свойствами среды. В то же время статико-динамическое изменение длин связей металл–лиганд предполагает значительное изменение силы кристаллического лигандного поля, действующего на спинактивные ионы металла. Очевидно, наряду со степенями свободы системы, связанными с изменением величины ее объема (удлинение–сжатие структурных связей системы), должно наблюдаться и изменение формы по крайней мере локального объема комплекса, обусловленное изменением угловых переменных, что, по нашему мнению, не менее важно. Накопленный экспериментальный и теоретический материал [1–4,16,17] позволяет на основе специфики данного ФП тестировать СП для целого ряда координационных соединений с позиции так называемых закритических (или посткритических) превращений [5,6,16,17].

Особенности термодинамики закритических превращений

По определению закритические превращения – это фазовые переходы, при которых качественное изменение параметров системы в результате воздействия на нее термодинамических сил (T, P, \dots) аналогично изменению тех же величин для системы жидкость–газ, лежащих выше области критического перехода [5,6]. ЗП по своей природе распространены в такой же степени, как и обычные ФП [5,6], хотя и имеют существенные отличия и с позиции термодинамики устойчивости, и с точки зрения температурного поведения основных термодинамических функций [5,6,16,17]. А именно ЗП отличаются от общепринятых ФП температурной зависимостью энергии Гиббса G , энтальпии H , энтропии S системы и такой важной в информативном плане определяемой через них калориметрической величины, как теплоемкость C_p [5,6,17]. Последняя отражает вклады в тепловое движение всех степеней свободы системы и поэтому наряду с поведением функций G, H, S системы позволяет в принципе ответить на вопрос о принадлежности данного фазового превращения к определенному типу.

Выделим основные черты ЗП. Подчеркнем, что в чистом виде это непрерывные, флуктуационные ФП, обусловленные (в отличие от ФП I, II рода, критических превращений) одновременной непрерывностью как первых, так и вторых производных энергии Гиббса. В соответствии с непрерывностью данных производных ЗП являются непрерывными в полном смысле ФП. Тогда как для ФП I рода характерны скачки первых производных (объем, энтропия) и непрерывность вторых (теплоемкость,

сжимаемость, коэффициент теплового расширения), а для ФП II рода, наоборот, характерна непрерывность первых производных и наличие разрывов у вторых. Подобное поведение производных от энергии Гиббса и предопределяет при ФП I рода наличие скрытой теплоты перехода – связь скачков объема, энтропии посредством уравнения Клапейрона–Клаузиуса, возможность существования метастабильных состояний, развитых поверхностей сосуществующих фаз, различие в температурах фазового перехода и достижения системой состояния полной неустойчивости, что и приводит к существованию гистерезиса. Тогда как для ФП II рода скачки объема и энтропии отсутствуют, а разрывы, обусловленные изменением вторых производных, связаны уравнениями Эренфеста. К тому же для ФП II рода температура абсолютной неустойчивости системы совпадает с температурой перехода, что и предопределяет отсутствие скрытой теплоты перехода, как и отсутствие метастабильных состояний. Часто наблюдается изменение симметрии фаз при ФП II рода. Критические превращения являются предельным случаем ФП II рода, когда вторые производные по энергии Гиббса превращаются в бесконечность [17]. Как и ФП II рода, ЗП можно считать непрерывными ФП в смысле непрерывности изменения состояния тела, тогда как в этом отношении ФП I рода – это разрывные фазовые превращения.

В действительности для целого ряда случаев деление ФП на два рода несколько условно, поскольку бывают ФП I рода с малыми скачками плотности и других физических величин и малой теплотой перехода при сильно развитых флуктуациях [18]. В общепринятом смысле ФП – это коллективное явление, происходящее при строго определенных значениях T , P и других величин в системе, тогда как ЗП – это ФП, происходящие на конечном интервале изменения термодинамических сил (ΔT , ΔP) [5,6]. Подчеркнем, что не всякое изменение фазового состояния вещества связано с общеизвестной трактовкой ФП (например, переход вещества из газовой фазы в плазменную происходит постепенно и т.д.) [18].

Наиболее типичные ФП I рода: переходы между твердым, жидким и газообразным состояниями вещества (плавление, кипение, конденсация); аллотропные превращения; некоторые ФП в сплавах типа A_3B (например, переход в сплаве Cu_3Au) и др. [7,8,18]. Общепринятыми явными примерами ФП II рода являются: переход металла в сверхпроводящее состояние в отсутствие магнитного поля, некоторые переходы между различными кристаллическими модификациями, связанные с упорядочением атомов в сплавах типа AB (например, переход в сплаве $CuZn$, превращение из парамагнетика в ферромагнетик, переходы в сегнетоэлектриках типа порядок–беспорядок и частично типа «смещение»), и др. [7–9,18]. Особенности ФП в сегнетоэлектриках являются очень малый скачок энтропии при переходе и потеря абсолютной устойчивости. В связи с этим принято считать переходы в сегнетоэлектриках ФП I рода близкими к ФП II рода [7–10,13]. Это важное об-

стоятельство указывает на тот факт, что в реальности встречаются ФП, по характеру промежуточные между основными типами ФП. Наиболее типичные графики термической зависимости C_P , позволяющие наглядно представить особенности фазовых превращений I, II рода, ФП смешанного типа, критических, закритических переходов, их специфические черты и отличия, широко представлены в литературе [5–14, 18–25].

Рассмотрение поведения термодинамических и механических функций системы в закритической области удобно проводить на основе понятий термодинамики устойчивости [5,6]. Согласно последней необходимым условием устойчивости однородной системы является положительность второй вариации энергии Гиббса $\delta^2 G > 0$, что влечет положительность детерминанта устойчивости D_{st} :

$$D_{st} = \frac{\partial(T, -P)}{\partial(S, V)} > 0 \text{ и } \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V} > 0, \left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S > 0. \quad (1)$$

В силу положительности D_{st} его величина изменяется в интервале $0 \leq D_{st} < \infty$. Положительными величинами являются и коэффициенты устойчивости (КУ), через которые выражается детерминант устойчивости. С одной стороны, они представлены как адиабатические коэффициенты устойчивости (АКУ): $(\partial X_i / \partial x_i)_{x_j}$, а с другой – как изодинамические коэффициенты устойчивости (ИКУ): $(\partial X_i / \partial x_i)_{X_j}$, где $X_i = T, -P, \dots$; $x_i = S, V, \dots$. Очевидно, на основе свойств якобианов АКУ можно преобразовать в ИКУ (и наоборот), что позволяет представить D_{st} в удобной для анализа диагональной форме

$$D_{st} = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P \left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T, \quad (2)$$

являющейся произведением АКУ и ИКУ.

В соответствии с методологией термодинамики устойчивости [5,6] ЗП характеризуются непрерывностью как коэффициентов устойчивости, так и определяемого через них детерминанта устойчивости. Согласно принципам термодинамики устойчивости к ЗП-системам следует отнести, по крайней мере частично, ФП в магнетиках и сегнетоэлектриках [5,6]. Температурная зависимость как D_{st} , так и КУ ЗП-систем, в частности, реализующих СП, в отличие от в основном прерывных аналогичных зависимостей для ФП I, II рода, характеризуются прежде всего непрерывностью и их положительностью [5,6]. Для критических явлений КУ = 0. К тому же графики КУ и D_{st} при ЗП проходят через отчетливые экстремумы – минимумы, которые в значительной мере отстоят от оси абсцисс [6] (рис. 2, д). Экстремумы данных функций относятся к той области «закритического пространства» изменяющихся параметров вещества, где наблюдается максимальная для этой области относительная неустойчивость системы в отношении возмущений и минимальное время жизни флуктуирующих состояний.

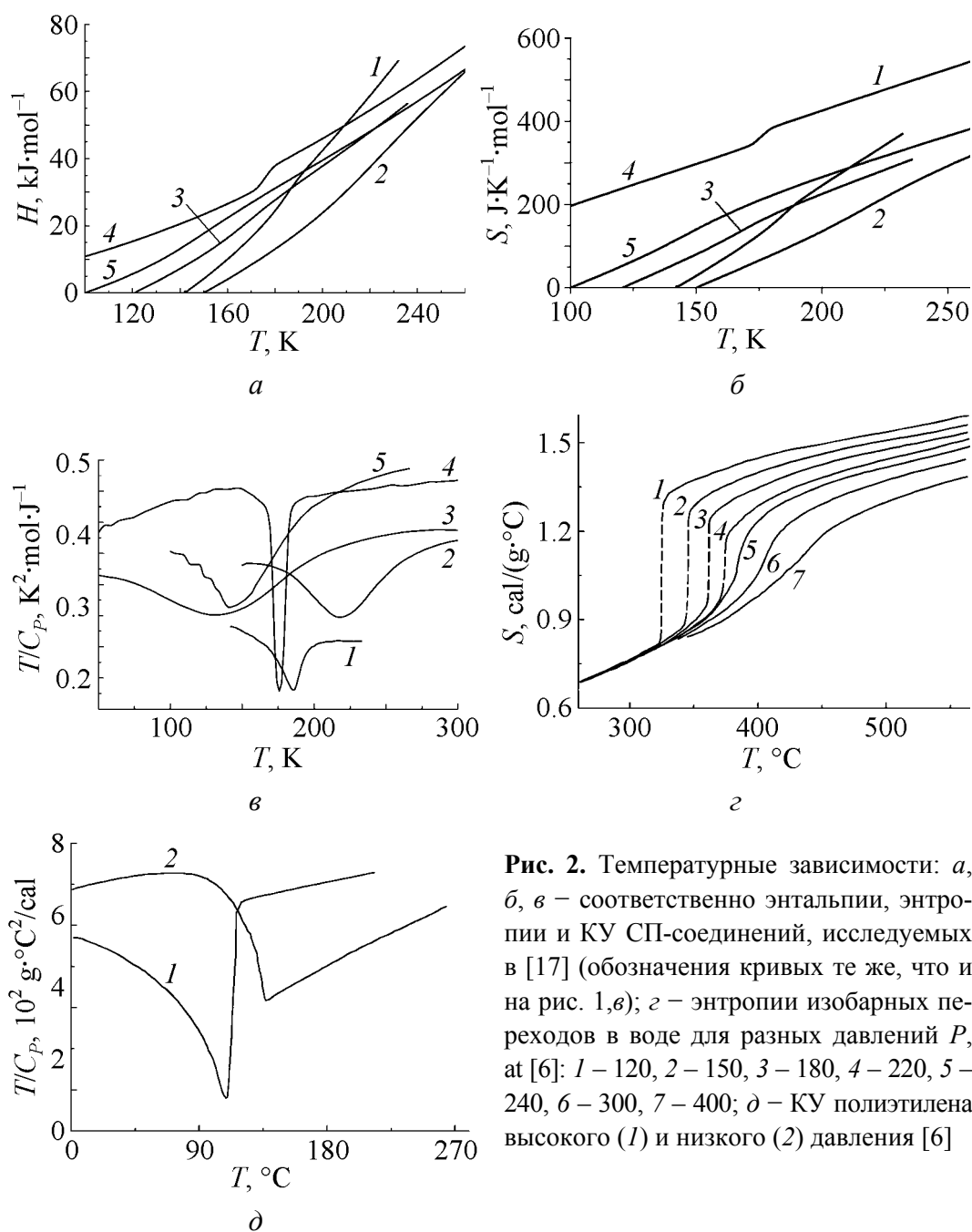


Рис. 2. Температурные зависимости: *a*, *б*, *в* – соответственно энтальпии, энтропии и КУ СП-соединений, исследуемых в [17] (обозначения кривых те же, что и на рис. 1,в); *г* – энтропии изобарных переходов в воде для разных давлений *P*, ат [6]: 1 – 120, 2 – 150, 3 – 180, 4 – 220, 5 – 240, 6 – 300, 7 – 400; *д* – КУ полиэтилена высокого (1) и низкого (2) давления [6]

Термодинамическое поведение СП в супрамолекулярных металлсодержащих соединениях

По предположению, ЗП в спин-кроссоверных системах как физическое явление есть аналог других ФП, наблюдаемых во многих случаях. Как уже отмечалось выше, ЗП характеризуется динамическим поведением конкурирующих флуктуационных зародышевых фаз [5,6]. Последние в реальности нельзя отождествить с истинными фазами. В [6] их условно сопоставляют с мезофазами (промежуточными состояниями, характерными для жидких кристаллов). Подчеркнем, что в исследуемых СП-системах реализация ис-

тинной фазы достижима только на границе температурного интервала (при $T \ll T_c$ – это НС-фракция, при $T \gg T_c$ – ВС-фракция, где T_c – температура перехода, соответствующая максимуму теплоемкости).

На рис. 1,в даны термические зависимости C_p ряда супрамолекулярных соединений: $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ (с малым гистерезисом) [26,27]; $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ [4]; $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{NCX})_2]$ ($X = \text{S}, \text{Se}$) [28]; $[\text{Fe}(\text{hyptrz})_3]\text{A}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($A = 4\text{-chlorobenzenesulfonate}$) (1D-полимер с гистерезисом) [29]. На рис. 2,а,б приведены восстановленные из кривых рис. 1,в термические зависимости энтальпии, энтропии исследуемых соединений. Специфическая температурная зависимость кривых рис. 1,в и 2,а,б отражает особенности молекулярных микро- и макроскопических кооперативных связей электронной и фононной подсистем в данных СП-соединениях в окрестности спин-кроссоверного перехода T_c , а также имеет существенные отличия от подобных зависимостей для ФП I, II рода и критических явлений.

Отличительной особенностью исследуемых СП-систем является то обстоятельство, что зависимости термодинамических функций G , H , S показывают явную непрерывную гладкую зависимость энергии Гиббса и непрерывную S -образную плавную зависимость энтальпии и энтропии системы в окрестности точки перехода T_c . Исходя из температурной зависимости энтальпии и энтропии (рис. 2,а,б) и связи $G = H - TS$, можно сделать вывод, что на всем температурном интервале $G < 0$, что говорит о превалировании энтропии над энтальпией в СП-системах. По-видимому, это характерно для многих супрамолекулярных металлоорганических СП-соединений. Отметим, что температурная зависимость C_p тяготеет к гауссообразной форме с явной непрерывностью и гладкостью экстремума теплоемкости (см. рис. 1,в). Данная зависимость теплоемкости обладает характерными точками перегиба по обе стороны от T_c . Подобный характер температурной зависимости теплоемкости и термодинамических функций отличает ЗП от обычных ФП и близок к нетипичным (рис. 1,а,б).

На рис. 2,в также представлены изодинамические коэффициенты устойчивости исследуемых систем и для сравнения – аналогичные величины для полиэтилена (рис. 2,д). Там же приведен график изменения энтропии при докритическом, критическом и закритическом переходах в воде [6] (рис. 2,е), позволяющий качественно сравнить данную зависимость с соответствующей величиной исследуемых соединений (рис. 2,б) и сделать определенные выводы относительно ФП, наблюдаемых в соответствующих СК-системах.

Некоторые аспекты особенностей высокомолекулярных СП-соединений

Конспективно отметим некоторые наиболее характерные черты семейства металлосодержащих комплексных соединений, позволяющих рассматривать реализуемые в них СП как ФП специфического типа.

Эксклюзивной карточкой исследуемых супрамолекулярных СП-систем является их способность генерировать ВС-состояние в результате облучения образца светом при низких температурах (LIESST-эффект). Наиболее активно он изучался для так называемых Fe(II)-центров [4,30–34].

LIESST-эффект поставляет важную информацию о кинетике электронных состояний и о силах взаимодействия в системе, которые и определяют время релаксации метастабильных состояний.

В [31] был предложен концептуально основной гипотетический канал, объясняющий работу LIESST-эффекта, наблюдаемого в октаэдрически координированных Fe(II) спин-кроссоверных соединениях, включающий в контексте спектроскопического анализа схему пошагового изменения спинового состояния (реакции) $LS(^1A_1) \rightarrow HS(^5T_2)$. Схема включает последовательную трансформацию спиновых состояний $^1A_1 \rightarrow ^1T_1/^1T_2 \rightarrow ^3T_1/^3T_2 \rightarrow ^5T_2$ [31,34]. В действительности промежуточное спиновое состояние в псевдооктаэдрических комплексах с большой долей вероятности может при определенных условиях стать даже основным [35]. В частности, в редкоземельных кобальтатах $RbCoO_2O_{5.5}$ экспериментами по мюонной релаксации было обнаружено промежуточное спиновое состояние ионов Co(III), наблюдаемое в сильнодеформированном октаэдрическом комплексе [36].

Хорошо известно, что применение магнитного поля и внешнего давления к СП-соединениям приводит в первом случае к стабилизации ВС-состояния (термический спиновый кроссовер смещается к низким температурам), а во втором – наоборот, к стабилизации HS-состояния (критическая температура СП смещается в сторону высоких температур) [37–40]. Поведение системы на ветвях гистерезиса и само изменение гистерезиса системы в результате воздействия на нее гидростатического давления и такого возмущающего фактора, как импульсное магнитное поле, отличается собственным своеобразием. В случае импульсных магнитного и деформационного полей имеются специфические особенности. Так, например, при воздействии на систему $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ импульсного магнитного поля на восходящей/нисходящей ветвях петли гистерезиса система демонстрирует неустойчивые (необратимые)/устойчивые (обратимые) состояния [40]. В противоположность этому при воздействии на систему квазиимпульсного давления наблюдается другая картина: на восходящей ветви система устойчива (состояния реверсные), тогда как на нисходящей она ведет себя неустойчиво (реверс отсутствует) – не возвращается в исходное состояние [40].

Известно, что если в отсутствие внешнего гидростатического давления термическая петля гистерезиса у исследуемых систем вполне симметрична, то с ростом давления петля может деформироваться, уменьшаясь несимметричным образом до полного исчезновения при определенном давлении [41].

В работе [42] методами ИК- и рамановской спектроскопии, а также ядерного неупругого рассеяния (ЯНР) были измерены колебательные моды HS и ВС изомеров спин-кроссоверного молекулярного комплекса $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$.

Было показано, что независимо от спинового состояния оптимальная геометрия молекулярного комплекса соответствует симметрии C_2 .

Особо сильное взаимодействие наблюдается между лигандами и Fe–NCS изгибными (деформационными) модами. Наблюдается значительное взаимодействие между низкочастотными модами (например, между либрационными и модами псевдооктаэдра FeN_6).

В работе обращается внимание на то, что моды изгиба $Fe-N_6$ более локализованы и более вовлечены во внешнее движение лигандов, чем продольные моды $Fe-N_6$. Очевидно, при термическом СП вида $BC \rightarrow HC$ характерна тенденция к высоким волновым числам (рост собственных частот). Для разных случаев изменение частот может достигать $\sim 50 \text{ cm}^{-1}$.

В ЯНР-спектрах для HC-фазы наблюдался доминантный пик в окрестности частоты 350 cm^{-1} , а для BC-фазы – широкий двойной пик на частотах $200-240 \text{ cm}^{-1}$.

Считается, что расширение пиков – это эффект связи с межмолекулярными низкочастотными колебаниями (с акустическими и оптическими фононами $< 100 \text{ cm}^{-1}$). Данное относительное соответствие подтверждает тот факт, что основная часть изменения общей энтропии системы при термическом СП связана с молекулярными колебаниями.

Очень необычные свойства демонстрируют биметаллические полимерные соединения. К ним относится, например, такое широко изучаемое соединение, как $[Fe(pmd)(H_2O)\{Au(CN)_2\}_2] \cdot H_2O$ ($pmd = \text{pyrimidine}$) [32,33]. Нестандартность этого координационного полимера заключена в его структуре. Он включает в свою геометрию два кристаллографических блока $\{Fe(1)N_6\}$ и $\{Fe(2)N_4O_2\}$. Первый из них несколько растянут, а второй сжат, что и предопределяет магнитные свойства и СП данной структуры. В силу указанной структурной особенности только Fe(1) испытывает СК. Измерения магнитной восприимчивости показывают наличие крутого СК с гистерезисом. В [34] на основе рамановской спектроскопии, выводы которой нашли свое подтверждение в DFT-вычислениях, продемонстрировано, что с понижением температуры данное комплексное соединение последовательно демонстрирует BC, флуктуационные (HC), HC и фотоиндуцированные (PHS) спиновые состояния. При низких T PHS-фаза появляется вследствие LIESST-эффекта. Дополнительные линии, которые не наблюдаются ни в BC-, ни в HC-фазах, указывают на трансформацию правил отбора, разрешающих переходы в PHS-фазе, которые должны иметь по сути комплексный характер. Спектр, соответствующий PHS-фазе свидетельствует, что там происходит понижение симметрии. Показано, что в рамановском спектре существенно проявляют себя электрон-фононные взаимодействия. В низкочастотной области спектра при $80 < T < 160 \text{ K}$ был обнаружен нестандартный эффект гашения (wiping out effect). Это поведение системы, определяемое авторами как флуктуационная фаза, связывается ими с конкурентным поведением термических и излучательных процессов с участием фононов, что обуслов-

лено малой величиной кристаллического поля или результатом близости НС- и ВС-энергетических поверхностей. Предполагается, что переключение НС \rightarrow ВС может быть индуцировано каким-либо типом статико-динамической решеточной деформации и световым облучением [34]. Свой определенный вклад в СП вносит статико-динамическая деформация низкой симметрии комплексов, сильно отклоняющаяся от октаэдрической, сильные spin-state-phonon взаимодействия с участием промежуточного спинового состояния, включая, возможно, и неадиабатические вклады.

Выводы

При описании явления термобарического СП в исследуемых супрамолекулярных соединениях, по нашему мнению, необходимо обратить внимание на следующее обстоятельство. Статико-динамический характер изменения структурных связей системы при термическом воздействии в результате влияния гидростатического давления или в результате LIESST-эффекта более чем значителен. Это показывают рентгеноструктурный анализ, спектры и электронно-колебательные спектры поглощения. Электронное строение *d*-оболочки спинактивных ионов металла в данных соединениях предполагает непосредственную связь ВС-состояний с деформационными свойствами расширяющейся среды. На фоне многоуровневой кооперативной связи, наблюдаемой в данных соединениях, реализация СП, очевидно, непосредственно связана с ангармонизмом.

По-видимому, при термическом СП влияние кооперативности на микро- и макроуровнях значительно, тогда как при LIESST-эффекте генерация ВС-состояний происходит более локальным способом.

Особенность СП-соединений изменять длину связи металл–лиганд в результате термического СП, LIESST-эффекта, воздействия внешнего давления указывает на склонность этих систем к значительной статико-динамической деформации ядерной подсистемы соединения и участия фононов, а возможно, и промежуточного спинового состояния в процессах формирования и релаксации СП.

Можно предположить, что наряду с ангармонизмом в реализации СП на определенных стадиях не последнюю роль играют релятивизм в форме спин-орбитальной связи, неадиабатичность, промежуточное спиновое состояние, безызлучательные переходы, поляризационные свойства среды.

Сопоставление термодинамических свойств обычных и спиновых ФП в исследуемых системах, а также анализ их особенностей и теоретических модельных построений позволяют, по нашему мнению, говорить о данных фазовых превращениях, как о сугубо специфических и, возможно, закритических переходах. Присоединяясь к мнению авторов [5,6] о том, что ЗП более распространены, чем полагалось ранее, отметим, что исследуемые СП по своему типу и характеру занимают свою особую нишу среди фазовых превращений.

1. *O. Kahn*, Molecular magnetism, VCH Publishers, Inc., New York (1993).
2. *P. Gülich, A. Hauser, H. Spiering*, *Angew. Chem.* **33**, 2024 (1994).
3. *P. Gülich, Y. Garcia, H.A. Goodwin*, *Chem. Soc. Rev.* **29**, 419 (2000).
4. *P. Gülich, P.J. van Koningsbruggen, F. Renz*, *Structure and Bonding* **107**, 27 (2004); *A.B. Gaspar, M. Serebyuk, P. Gülich*, *J. Mol. Struct.* **924–926**, 9 (2009).
5. *И.П. Базаров*, Термодинамика, Высшая школа, Москва (1991).
6. *В.К. Семенченко*, Избранные главы теоретической физики, Просвещение, Москва (1966).
7. *Б.Ф. Ормонт*, Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников, Высшая школа, Москва (1973).
8. *Т. Пенкаля*, Очерки кристаллохимии, Химия, Ленинград (1974).
9. *А.А. Кацнельсон*, Введение в физику твердого тела, Изд-во МГУ, Москва (1984).
10. *В.Г. Вакс*, Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков, Наука, Москва (1973).
11. *В.Г. Левич*, Введение в статистическую физику, Гостехтеориздат, Москва–Ленинград (1950).
12. *В.И. Лихтман*, Лекции по физике твердого тела, Просвещение, Москва (1965).
13. *Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц*, Статистическая физика, Наука, Москва (1964).
14. *Ф. Иона, Д. Ширане*, Сегнетоэлектрические кристаллы, Мир, Москва (1965).
15. *М. Амин, Б.А. Струков*, *ФТТ* **12**, 2035 (1970).
16. *В.В. Шелест, А.В. Христов, Г.Г. Левченко*, *ФТВД* **11**, № 3, 16 (2001); *ФТВД* **11**, № 4, 42 (2001); *ФТВД* **16**, № 2, 28 (2006); *ФТВД* **18**, № 2, 42 (2008); Тезисы Междунар. конф. «Высокие давления – 2008», 196 (2008); *Proc. of First Inter. Symp. «Supramolecular and nanochemistry: toward applications. SNCTA–2008»*, 20 (2008).
17. *В.В. Шелест, А.В. Христов*, Труды Междунар. конф. «Актуальные проблемы физики твердого тела. ФТТ–2009», 243 (2009).
18. *Физика твердого тела. Энциклопедический словарь*, Наукова думка, Киев (1998).
19. *Я.И. Френкель*, Кинетическая теория жидкостей, Наука, Ленинград (1975).
20. *F.C. Nix, W. Shockley*, *Rev. Mod. Phys.* **10**, 1 (1938); *Ф.Ч. Никс, В. Шокли*, *УФН* **20**, 344, 536 (1938).
21. *Р. Вейсс*, Физика твердого тела, Атомиздат, Москва (1968); *W.S. Corac, B.B. Goodman, C.B. Satterthwaite, A. Wexler*, *Phys. Rev.* **96**, 1442 (1954).
22. *Н. Марч, М. Паринелло*, Коллективные эффекты в твердых телах и жидкостях, Мир, Москва (1986).
23. *Р. Фейнман*, Статистическая механика, Мир, Москва (1978).
24. *Г. Стенли*, Фазовые переходы и критические явления, Мир, Москва (1973).
25. *М.Х. Карапетянц*, Химическая термодинамика, Госхимиздат, Москва–Ленинград (1953).
26. *M. Sorai*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **74**, 2223 (2001).
27. *A. Bousseksou, N. Negre, M. Goiran, L. Salmon, J.-P. Tuchagues, M.-L. Boillot, K. Boukheddaden, F. Varret*, *Eur. Phys. J.* **B13**, 451 (2004).
28. *N. Moliner, C. Muñoz, S. Létard, J-F. Létard et al.*, *Inorg. Chem. Acta* **291**, 279 (1999).

29. *Y. Garcia, V. Ksenofontov, G. Levchenko, P. Gülich, J. Mater. Chem.* **10**, 2274 (2000).
30. *S. Decurtins, P. Gülich, C.P. Köhler, H. Spiering, A. Hauser, Chem. Phys. Lett.* **105**, 1 (1984).
31. *S. Decurtins, P. Gülich, K.M. Hasselbach, H. Spiering, A. Hauser, Inorg. Chem.* **24**, 2174 (1985).
32. *T. Taygaki, K. Tanaka, Phys. Rev. Lett.* **86**, 2886 (2001).
33. *N. Huby, L. Guérin, E. Collet, L. Toupet, J.C. Ameline, H. Caileau, T. Roisnel, T. Taygaki, K. Tanaka, Phys. Rev.* **B69**, 020101 (2004).
34. *V. Gnezdilov, P. Lemmens, P. Sceib, M. Ghosh, Yu.G. Paskevich, J.A. Wolny, G. Agusti, J.A. Real, Phys. Rev.* **B79**, 045122 (2009).
35. *H. Toftlund, Coord. Chem. Rev.* **94**, 67 (1989).
36. *H. Luetkens, M. Stingaciu, Yu.G. Pashkevich, K. Conder, E. Pomjakushina, A.A. Gusev, K.V. Lamonova, P. Lemmens, H.-H. Klauss, Phys. Rev. Lett.* **101**, 017601 (2008).
37. *A. Bousseksou, N. Négre, M. Goiran, L. Salmon, J.P. Tuchagues, M.L. Boillot, K. Boukhedaden, Eur. Phys. J.* **B13**, 451 (2000).
38. *A. Bousseksou, K. Boukhedaden, M. Goiran, C. Conséro, J.-P. Tuchagues, Phys. Rev.* **B65**, 1724 (2002).
39. *A. Bousseksou, G. Molnár, N. Menendez, E. Codjovi, F. Varret, C. R. Chimie* **6**, 329 (2003).
40. *A. Bousseksou, G. Molnár, C. R. Chimie* **6**, 1175 (2003).
41. *Y. Garcia, V. Ksenofontov, G. Levchenko, G. Schimtt, P. Gülich, J. Phys. Chem.* **B104**, 5045 (2000).
42. *L.R. Kate, H. Paulsen, A. Höfer, A.C. Dennis, J.A. Wolny, A.I. Chumakov, V. Schünemann, H. Winkler, H. Spiering, A. Bousseksou, P. Gülich, A.X. Trautwein, J. McGarvey, Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 4685 (2006).
43. *V. Ksenofontov, G. Levchenko, H. Spiering, P. Gülich, J.F. Létard, Y. Bouhedja, O. Kahn, Chem. Phys. Lett.* **294**, 545 (1998).

О.В. Христов, В.В. Шелест

СПІНОВІ ПЕРЕХОДИ ВИСОКИЙ СПІН–НИЗЬКИЙ СПІН У МОЛЕКУЛЯРНИХ МЕТАЛОУТРИМУЮЧИХ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУКАХ – ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ОСОБИСТОГО ТИПУ

На підставі аналізу експериментальних досліджень і теоретичних концепцій, застосованих до пояснення спінових переходів (СП) високий спін (ВС) – низький спін (НС), що виникають під впливом температури, тиску чи світла у супрамолекулярних координаційних сполуках, які містять в собі спінактивні іони перехідних металів групи заліза, робиться припущення щодо описування цього спінового переходу не з позицій загальновідомих фазових перетворень (ФП), а з точки зору закритичних перетворень (ЗП), які мають свої специфічні особливості.

Ключові слова: спіновий перехід, високий спін, низький спін, супрамолекулярні сполуки, спін-кроссоверний комплекс

A.V. Christov, V.V. Shelest

HIGH-SPIN–LOW-SPIN TRANSITIONS IN SUPRAMOLECULAR
METALLIFEROUS COMPLEX COMPOUNDS:
PHASE TRANSFORMATIONS OF A SPECIAL TYPE

On the basis of experimental data analysis and theoretical concepts used for the description of high-spin (HS)–low-spin (LS) transitions (ST) generated by temperature, pressure or light irradiation of a sample in supramolecular coordination compounds containing spin-crossover ions of transition metals of iron group, an assumption is made about the description of the given spin transition not from the viewpoint of standard phase transformations but as a post-critical transformation with specific features.

Keywords: spin transition, high-spin, low-spin, supramolecular compounds, spin-crossover complex

Fig. 1. Temperature dependence of heat capacity: *a* – polycrystal barium titanate [7,14]; *b* – ADP [15]; *c* – family of coordination metalliferous ST compounds [17]. Notes above the curves correspond to the following ST compounds: 1 – Fe(hypr)₃A₂·H₂O, 2 – Fe(abpt)₂(NCSe)₂, 3 – Fe(abpt)₂(NCS)₂, 4 – Fe(phen)₂(NCS)₂, 5 – Fe (2-pic)₃Cl₂·CH₃OH

Fig. 2. Temperature dependences: *a*, *b*, *c* – enthalpy, entropy, stability factor of ST compounds studied in [17] (the curves are labeled as in Fig. 1,*c*); *d* – entropy of isobaric transitions in water under varied pressure *P*, at [6]: 1 – 120, 2 – 150, 3 – 180, 4 – 220, 5 – 240, 6 – 300, 7 – 400; *e* – stability factor of high-pressure polyethylene (1) and low-pressure polyethylene (2) [6]