

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

В.Н. Варюхин<sup>1</sup>, А.В. Христов<sup>1</sup>, Ana Galet<sup>2</sup>, В.В. Шелест<sup>1</sup>, Г.Г. Левченко<sup>1</sup>,  
José A. Real<sup>3</sup>

## ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ВЫСОКИЙ СПИН–НИЗКИЙ СПИН В ИЗОСТРУКТУРНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

<sup>1</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

<sup>2</sup>Departament de Física Aplicada, Universitat Politècnica de València  
Camino de Vera s/n, 46071 València, Spain

<sup>3</sup>Institut de Ciència Molecular/Departament de Química Inorgànica, Universitat de València  
Doctor Moliner 50, 46100 Burjassot, València, Spain

Статья поступила в редакцию 30 мая 2005 года

*Исследовано влияние давления на переход высокий спин (HS)–низкий спин (LS) (для краткости обозначим HL) в двух изоморфных соединениях  $[Fe(pmd)(H_2O)\{M(CN)_2\}_2] \cdot H_2O$  (где  $M = Ag$  или  $Au$ ). Изучено поведение температуры перехода  $T_{1/2}$  и ширины гистерезиса  $\Delta T$  при разных давлениях. Установлено, что для соединения Fe–Ag с ростом давления  $T_{1/2}$  увеличивается монотонно, в то время как для Fe–Au – немонотонно. У обоих соединений при малых давлениях рост ширины гистерезиса незначителен, в диапазоне средних давлений наблюдается резкое увеличение  $\Delta T$ , а при высоких давлениях ширина гистерезиса уменьшается. На основе феноменологической модели в приближении молекулярного поля проведен анализ экспериментальных результатов. Выяснено, что расчетные значения энергии  $P\Delta V_{HL}$  не совпадают с энергией, соответствующей экспериментально наблюдаемым значениям  $T_{1/2}$ .*

### Введение

Эффект влияния давления на спиновый переход (СП) изучен широко [1–14]. Развита термодинамическая [1,4,5] и микроскопическая [9,10,12] теории. Общее поведение СП под давлением достаточно ясно, но до сих пор нет количественного согласия между теорией и экспериментом. Это особенно касается температурно-индуцированного HL-перехода под давлением. Вопреки мнению, что под давлением температура перехода должна увеличиваться, а ширина гистерезиса – уменьшаться [4], было обнаружено различное влияние высокого давления на температуру перехода и гистерезис [5,6,8,11,14].

Попытки объяснить такое влияние с учетом изменения модуля упругости под давлением [5] дали качественное согласие с экспериментом, но рассчитанные значения упругой энергии для конкретных соединений оказались отрицательными и очень большими по величине [11]. Чтобы прояснить наблюдаемую ситуацию, нужно было разрешить несколько проблем. Первой была та, что в ряде расчетов использовались общепринятые усредненные значения изменения объема спин-активного комплекса  $V_{\text{HL}}$  в СП, потому что измеренные значения отсутствовали. Следующая проблема состояла в том, что для всех соединений не были оценены необходимые для расчета модельных параметров значения изменения энтропии, энтальпии, объема и модуля объемной упругости при СП. Поэтому возникла необходимость выполнить измерение СП под давлением на соединениях, для которых известен хотя бы минимально необходимый набор параметров.

В данной работе мы представляем результаты экспериментального и теоретического изучения СП под гидростатическим давлением в двух изоструктурных соединениях  $[\text{Fe}(pmd)(\text{H}_2\text{O})\{\text{M}(\text{CN})_2\}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $pmd$  = пугимидин;  $\text{M} = \text{Ag}$  (Fe–Ag) или  $\text{Au}$  (Fe–Au)) с известными изменениями объема, теплоемкости, энтальпии и энтропии при СП.

### Эксперимент

Исследованные соединения – Fe–Ag и Fe–Au – это полимерные структуры, в которых спин-переходные комплексы  $\text{Fe}(2) [\text{FeN}_6]$  соединены пиримидиновыми лигандами  $[\text{M}(\text{CN})_2]^-$  и  $[\text{M}_2(\text{CN})_3]^-$ , образуя высококооперативные термо-, пьезо- и фотопереключаемые дву- и трехмерные цианидные биметаллические координированные полимеры. Эти полимеры образованы тремя взаимопроникающими, 4-связными, трехмерными открытыми подструктурами.

Данные соединения являются моноклинными (пространственная группа  $P2_1/c$ ) независимо от спинового состояния (описываемые ниже структурные параметры относятся к HS-состоянию) [15]. В них различаются два положения железа: Fe(1) и Fe(2) (рис. 1), которые определяют инверсный центр вытянутого  $\{\text{Fe}(1)\text{N}_6\}$  и сжатого  $\{\text{Fe}(2)\text{N}_4\text{O}_2\}$  координированных октаэдров соответственно, образуя строительные блоки структуры. Четыре экваториальные позиции заняты атомами азота цианистых групп  $[\text{M}(\text{CN})_2]^-$ , в то время как положения в вершинах – двумя атомами азота двух  $pmd$ -лигандов (для Fe(1)) и двумя молекулами воды (для Fe(2)). Группы  $[\text{M}(\text{CN})_2]^-$  связывают атомы Fe(1) и Fe(2), создавая группы  $\{\text{Fe}(1)\text{--NC--M}(1)\text{--CN--Fe}(2)\text{--NC--M}(2)\text{--CN--}\}$ , которые соединяются в форме прямоугольника. Эти прямоугольники имеют стороны  $\text{Fe}(1)\cdots\text{Fe}(1) = 20.5775(7)$  (Fe–Ag),  $20.3860(6)$  Å (Fe–Au) и  $\text{Fe}(1)\cdots\text{Fe}(2) = 10.6417(2)$  (Fe–Ag),  $10.5643(2)$  Å (Fe–Au). Сторона, разделяющая прямоугольники, определяет неограниченный набор параллельных слоев, опирающихся на группы  $[\text{M}(\text{CN})_2]^-$ . В результате 4-связная 3D-структура соответствует расширенной версии структуры-прототипа  $\text{CdSO}_4$  с добавлением координированных молекул воды и  $pmd$ -лигандов (рис. 1) [16,17].

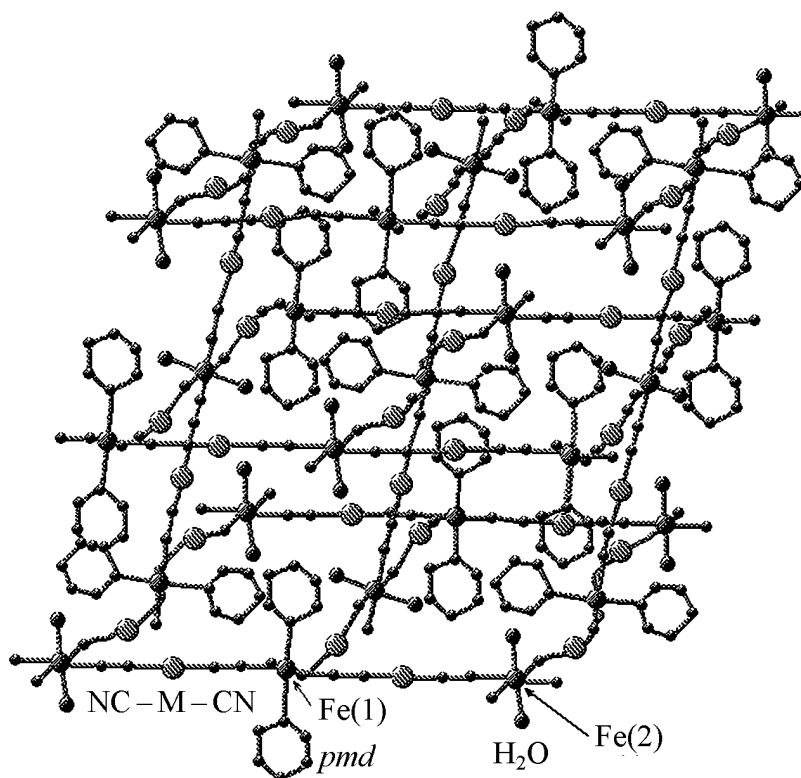


Рис. 1. Структура  $\{\text{Fe}(\text{pmd})[\text{M}(\text{CN})][\text{M}(\text{CN})_3]\}$  ( $\text{M} = \text{Ag}$  или  $\text{Au}$ )

Полная и быстрая потеря как связанной, так и несвязанной воды происходит одновременно в температурных диапазонах 345–399 К (Fe–Ag) и 323–382 К (Fe–Au).

Экспериментальные исследования проводили методом измерения температурных зависимостей намагниченности  $M(T)$  в диапазоне 5–330 К при фиксированном давлении на SQUID-магнитометре, произведенном Quantum Design. Для создания давления использовали изготовленную нами камеру высокого давления специальной конструкции, выдерживающую давление до 1 GPa, для измерений на SQUID-магнитометре [18]. Все измерения выполняли в режимах нагрева и охлаждения. По измеренным зависимостям  $M(T)$  были определены доли HS-состояний для обоих соединений.

Температурные зависимости доли HS-состояний  $\gamma$  для соединения Fe–Ag при различных давлениях представлены на рис. 2,а. При нулевом давлении образец обнаруживает 50%-ный резкий СП при температуре 217 К с шириной гистерезиса  $\Delta T = 8$  К. С повышением давления переход смещается к более высоким температурам. Петля гистерезиса при малых давлениях ( $P = 0.1$  GPa,  $P = 0.27$  GPa) не увеличивается. Ширина гистерезиса даже уменьшается до 6.5 К и затем сильно растет при  $P = 0.315$  GPa. При  $P > 0.315$  GPa гистерезис снова уменьшается. При всех давлениях переход является резким. Зависимость  $T_{1/2}$  от давления показана на рис. 3,а ( $T_{1/2}$  – температура, при которой половина спин-изменяющих молекул от начального их количества находится в LS-состоянии). Повышение  $T_{1/2}$  с ростом  $P$  невелико для давлений до

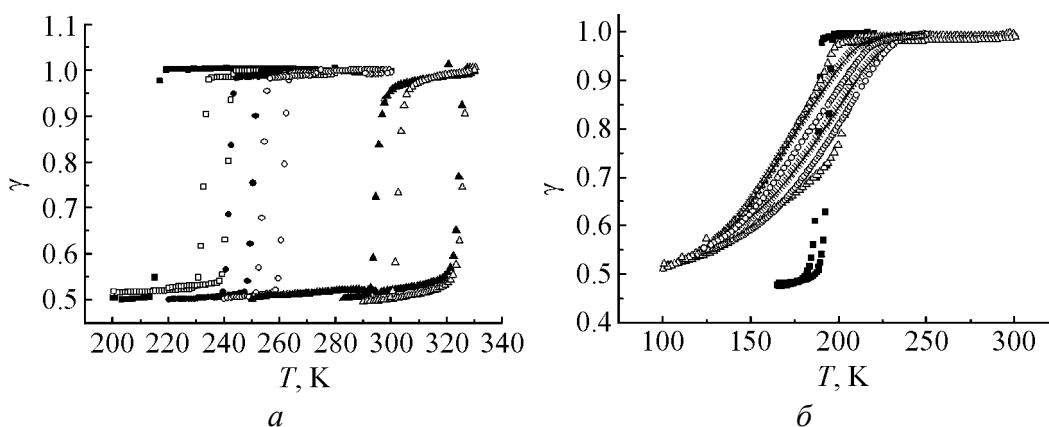


Рис. 2. Зависимости приведенной доли HS-фазы  $\gamma$  от температуры для Fe–Ag (а) и Fe–Au (б) при различных давлениях, kbar: а: ■ – 1, □ – 1.9, ● – 2.3, ○ – 2.7, ▲ – 3.05, Δ – 3.55; б: ■ – 3.1, Δ – 4.4, × – 7.4, ○ – 9.1

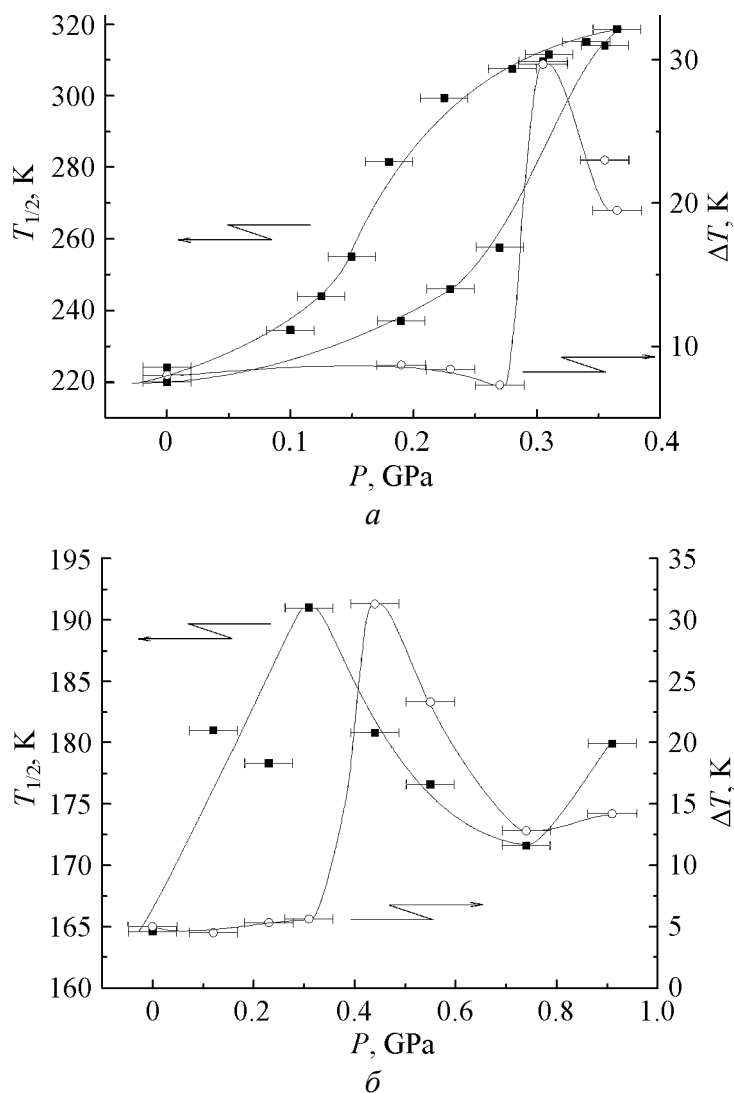


Рис. 3. Зависимости температуры перехода  $T_{1/2}$  (■) и ширины гистерезиса  $\Delta T$  (○) от давления для Fe–Ag (а) и Fe–Au (б)

$P = 0.27$  GPa. Начиная с  $P = 0.27$  GPa и до  $P = 0.315$  GPa значение  $T_{1/2}$  резко возрастает, но при более высоких давлениях увеличение снова становится небольшим. Зависимость ширины гистерезиса  $\Delta T$  от давления представлена на рис. 3. Как было упомянуто выше, значение  $\Delta T$  при низких давлениях не изменяется, при  $P = 0.315$  GPa возрастает, а затем уменьшается. Это – первое наблюдение такого большого увеличения гистерезиса под давлением с резким переходом. При комнатной температуре мы наблюдали гистерезис с шириной 29 К под давлением 0.315 GPa.

На рис. 2,б представлены температурные зависимости  $\gamma$  для Fe–Au. Измерения проводили тем же способом, что и для первого соединения. При нулевом давлении наблюдается 50%-ный резкий СП с  $\Delta T = 6$  К при  $T_{1/2} = 165$  К, который выглядит как ступенчатое уменьшение  $\gamma$  на зависимости  $\gamma(T)$ . С повышением давления температура перехода также растет. При  $P > 0.44$  GPa петля гистерезиса увеличивается, переход становится более плавным и асимметричным. Представляется, что переход является суперпозицией двух переходов: резкого и постепенного с широким гистерезисом при давлении 0.44 GPa. При высоких давлениях переход становится более симметричным и  $T_{1/2}$  уменьшается с ростом давления.

Зависимости  $T_{1/2}$  и  $\Delta T$  от давления представлены на рис. 3,б. Легко заметить, что как  $T_{1/2}$ , так и  $\Delta T$  изменяются с повышением давления немонотонно. Зависимость  $T_{1/2}$  от давления позволяет предсказать очень интересное поведение СП для Fe–Au с ростом давления при фиксированных температурах. На рис. 3,б выше кривой  $T_{1/2}(P)$  находится HS-фаза, а в нижней части – LS-состояние. С ростом давления при постоянной температуре будем наблюдать различное поведение СП для различных температур. При  $171 \text{ К} > T > 165 \text{ К}$  с ростом давления будет наблюдаться HL-переход. При  $171 \text{ К} < T < 191 \text{ К}$  будет наблюдаться HL-переход, когда горизонтальная линия пересечет растущую ветвь  $T_{1/2}(P)$ , а переход LH (или рост HS-фазы) будет наблюдаться, если эта линия пересекает убывающую ветвь  $T_{1/2}(P)$ . Если произойдет пересечение с растущей ветвью  $T_{1/2}(P)$ , снова будет наблюдаться HL-переход. При температурах выше 191 К опять обнаруживается HL-переход при значительно большем давлении.

Если сравнивать поведение  $T_{1/2}$  и  $\Delta T$  под давлением для двух исследуемых соединений с одинаковой структурой, то можно заметить, что оно различно для  $T_{1/2}$  и сходно для  $\Delta T$ , а именно:  $\Delta T$  не изменяется в диапазоне небольших давлений, резко возрастает для средних давлений и уменьшается при высоком давлении. Для обоих соединений шкала давлений различна. Соединение Fe–Ag более чувствительно к давлению.

### Обсуждение

Для описания фазового СП под давлением мы использовали хорошо известное выражение для энергии Гиббса [1]:

$$G = H + PV - TS, \quad (1)$$

где  $H$  – энтальпия системы при нулевом давлении,  $P$  – внешнее давление,  $V$  – объем,  $S$  – энтропия.

Для системы, включающей молекулы с высокими и низкими спинами:

$$G = N_0 [(1-\gamma)G_0(P,T) + \gamma G_1(P,T) + \Gamma(P,T)\gamma(1-\gamma)] - TS_{\text{mix}}, \quad (2)$$

где  $\gamma$  – относительная доля молекул в HS-состоянии;  $G_0$ ,  $G_1$  – свободная энергия Гиббса соответственно LS- и HS-состояний;  $\Gamma$  – параметр взаимодействия;  $S_{\text{mix}}$  – энтропия перемешивания,

$$S_{\text{mix}} = k_B [N_0 \ln N_0 - N_0\gamma \ln N_0\gamma - N_0(1-\gamma) \ln N_0(1-\gamma)]. \quad (3)$$

Для любых данных давления и температуры равновесная концентрация определяется соотношением

$$\partial G / \partial \gamma |_{P,T} = 0. \quad (4)$$

Заменив  $G$  в (4) выражением (2), уравнение состояния можем переписать как [1]:

$$\Delta H - T\Delta S + P\Delta V_{\text{HL}} + \Gamma(1-2\gamma) - k_B T \ln((1-\gamma)/\gamma) = 0. \quad (5)$$

Принимая во внимание, что при  $T = T_{1/2}$

$$k_B T_{1/2} \ln((1-\gamma)/\gamma) = (1-2\gamma)\Gamma = 0, \quad (6)$$

мы получаем

$$T_{1/2}(P) = \Delta H / \Delta S + P\Delta V_{\text{HL}} / \Delta S. \quad (7)$$

При  $P = 0$  отношение  $\Delta H / \Delta S = T_{1/2}$ , и при постоянных  $\Delta V$  и  $\Delta S$  значение  $T_{1/2}$  растет с увеличением давления в соответствии с известным выражением Клаузиуса–Клапейрона, которое характеризует фазовые переходы I рода:

$$dT_{1/2} / dP = \Delta V_{\text{HL}} / \Delta S. \quad (8)$$

Обычно это уравнение используется для определения изменения  $T_{1/2}$  при изменении давления или изменения объема при СП, если известно изменение  $T_{1/2}$  перехода под давлением [13,19].

Для изучаемых нами соединений известны величины изменения энтропии и энтальпии при  $P = 0$ . Для Fe–Ag  $\Delta S = 54 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  и  $\Delta H = 12 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; для Fe–Au  $\Delta S = 30 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  и  $\Delta H = 4.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Также известны изменения объема элементарной ячейки: для Fe–Ag  $\Delta V_{\text{HL}} = 43.6 \text{ \AA}^3$  и для Fe–Au  $\Delta V_{\text{HL}} = 33.2 \text{ \AA}^3$ . Учитывая, что у обоих соединений в ячейке располагаются две молекулы, мы можем определить изменение, приходящееся на одну молекулу при СП:  $\Delta V_{\text{HL}} = 21.8 \text{ \AA}^3$  для Fe–Ag и  $\Delta V_{\text{HL}} = 16.6 \text{ \AA}^3$  для Fe–Au. Используя известные значения энтропии и изменения объема при СП при ат-

мосферном давлении, легко вычислить изменение температуры перехода под давлением в соответствии с (8):  $(dT_{1/2}/dP)_{\text{calc}} = 2.43 \cdot 10^{-7} \text{ К} \cdot \text{Па}^{-1}$  для Fe–Ag и  $(dT_{1/2}/dP)_{\text{calc}} = 3.33 \cdot 10^{-7} \text{ К} \cdot \text{Па}^{-1}$  для Fe–Au. Проводить сравнение расчетных значений  $(dT_{1/2}/dP)_{\text{calc}}$  с экспериментом разумно в области малых давлений, близких к атмосферному, потому что при более высоком давлении возможно неконтролируемое изменение структуры. Для Fe–Ag экспериментальное значение  $(dT_{1/2}/dP)_{\text{exp}} = 0.947 \cdot 10^{-7} \text{ К} \cdot \text{Па}^{-1}$ , а для Fe–Au –  $0.852 \cdot 10^{-7} \text{ К} \cdot \text{Па}^{-1}$ .

Если сравнивать расчетные значения  $dT_{1/2}/dP$  с экспериментом, можно сделать вывод, что для обоих соединений вопреки уравнению (8) расчетные значения больше экспериментальных. Такую же картину мы наблюдаем, анализируя зависимости от давления для ряда соединений [11], а именно значения  $(dT_{1/2}/dP)_{\text{exp}}$  всегда меньше расчетных. В случае [11] использовались средние (общепринятые) объемы  $\Delta V_{\text{HL}}$ . Здесь мы используем экспериментальные значения изменений объема для обоих соединений.

Можно сделать вывод, что уравнение (8) не описывает реальное поведение  $T_{1/2}$  под давлением. В теоретическом рассмотрении член  $P\Delta V_{\text{HL}}$  дает значение энергии больше необходимого для наблюдаемого в эксперименте роста температуры перехода для обоих соединений.

Для понимания такого поведения нужно помнить, что член взаимодействия в (2) записан как  $\Gamma\gamma(1 - \gamma)$ . Поэтому данный член не вносит вклада в (5) при  $\gamma_{1/2}$  и не влияет на  $T_{1/2}$ . Для того чтобы достичь согласия с экспериментом, мы должны предположить изменения или энтропии, или энтальпии, или  $V_{\text{HL}}$  под давлением. Изменение  $\Delta V_{\text{HL}}$ , вызываемое давлением, можно оценить по наклону температурной зависимости объема решетки до и после перехода. Для Fe–Ag температурные зависимости объема решетки у нас имеются, поэтому величина  $\Delta V_{\text{HL}}$  может быть оценена как  $2.5 \text{ \AA}^3$  на молекулу в диапазоне температур 223–300 К. Такое изменение дает менее 10% вклада в энергию  $P\Delta V_{\text{HL}}$  даже для  $T_{1/2} = 300 \text{ К}$  и будет положительным из-за большого наклона  $V(T)$  в HS-фазе.

Изменение энтальпии может быть вызвано несколькими причинами. Во-первых, изменением упругой энергии под давлением, вызванным разницей между суммой объемов  $V_{\text{HS}}$ ,  $V_{\text{LS}}$  и объемом элементарной ячейки, приходящимся на одну спин-изменяющую молекулу в отсутствии деформации  $V_0$ . Эта величина дается выражением [2,20,21]:

$$\Delta_{\text{elast}} = \frac{1}{2} B \frac{(1 - \gamma_0)}{\gamma_0} \frac{\Delta V_{\text{HL}}}{V_0} (V_{\text{HS}} + V_{\text{LS}} - 2V_0), \quad (9)$$

где  $\gamma_0$  – константа Эшелби,  $0 \leq \gamma_0 \leq 3$ ;  $B$  – модуль объемной упругости. Эта энергия может быть как положительной, так и отрицательной в зависимости от соотношения объемов  $V_{\text{HS}}$ ,  $V_{\text{LS}}$  и  $V_0$ .

Второй причиной может быть изменение модуля упругости при СП. При этом изменение энергии при постоянстве коэффициента объемного расширения описывается членом  $\frac{1}{2}P^2\Delta(\partial^2G(0)/\partial P^2)$  в разложении энергии Гиббса в ряд [1]:

$$\Delta G = \Delta G(0) + P(\partial G(0)/\partial P) + \frac{1}{2}P^2\Delta(\partial^2G(0)/\partial P^2), \quad (10)$$

где  $P(\partial G(0)/\partial P) = P\Delta V_{\text{HL}}(0)$ ,  $\partial^2G(0)/\partial P^2 = -V(0)/B$ ,

$$\frac{1}{2}P^2\Delta(\partial^2G(0)/\partial P^2) = -\frac{1}{2}P^2\Delta(V(0)/B) = \frac{1}{2}P^2\left[(-\Delta V_{\text{HL}}(0)/B) + \Delta BV(0)/B^2\right]. \quad (11)$$

Модуль упругости наших соединений приблизительно равен  $10^{10}$  Па [7], и первый член в (11) при  $P = 0.1$  ГПа в 100 раз меньше, чем  $P\Delta V$ . Второй член отвечает за энергию, производимую изменением модуля упругости, и его вклад считается небольшим. Однако для фенантролина железа, если рассматривать изменение  $B$  под давлением из [7], этот член дает значение около 200 J/mol при  $P = 0.1$  ГПа (величина, близкая к наблюдаемому значению  $\Delta_{\text{elast}}$  для Fe–Ag при нулевом давлении). Это значение может быть положительным или отрицательным в зависимости от соотношения  $V_{\text{HS}}$ ,  $V_{\text{LS}}$  и  $V_0$  в выражении (9) для  $\Delta_{\text{elast}}$ .

Третьей причиной может оказаться вклад, вносимый искажениями лигандного окружения. Известно, что тригональные искажения способны приводить к HL-переходу. Тетрагональные искажения также могут давать вклад. Эти вклады трудно оценить без знания анизотропии сжимаемости под давлением, но зачастую анизотропия сжимаемости вызывает искажения, упругая энергия может становиться больше или меньше и даже менять знак в зависимости от искажений.

Под давлением также может возникать перераспределение заряда между лигандами и центральным ионом, которое увеличивает или уменьшает энергетическую щель между HS- и LS-состояниями и влияет на переход под давлением.

Корректно разделить эти вклады затруднительно, но для описания поведения СП под давлением в настоящем рассмотрении мы включаем в уравнение состояния член  $\Delta$ , который описывает изменение энергии Гиббса под давлением:

$$\Delta H - T\Delta S + P\Delta V_{\text{HL}} + \Delta + (1 - 2\gamma)\Gamma - k_B T \ln((1 - \gamma)/\gamma) = 0. \quad (12)$$

Поскольку переход в рассматриваемом случае оказывается 50%-ным, член, ответственный за энтропию перемешивания выглядит как [22]:

$$k_B \ln\left(\frac{(1 + f_{\text{HS}} - f_{\text{LS}} - 2\gamma)}{(\gamma - f_{\text{HS}})}\right), \quad (13)$$

где  $f_{\text{HS}}$  и  $f_{\text{LS}}$  – трансформированные HS- и LS-доли.



Используя (12) и (13) с  $f_{HS} = 0.5$  и  $f_{LS} = 0$ , можно получить температуру перехода

$$T_{1/2} = [\Delta H + P\Delta V_{HL} + \Delta + (1 + 0.5 - 2\gamma)\Gamma] / [\Delta S + k_B \ln((1 - \gamma)/(\gamma - 0.5))]. \quad (14)$$

Теперь, подгоняя это уравнение под экспериментальные кривые, можно получить зависимости от давления для  $\Delta$  и  $\Gamma$  в предположении, что структурного перехода нет и  $\Delta S$  не меняется под давлением.

Зависимость  $T_{1/2}$  от давления для обоих составов достаточно сложна и может быть обусловлена структурными преобразованиями. Но можно предположить, что в области давлений  $10^5$  Па мы не имеем никаких структурных изменений, и поэтому считаем, что проведенный анализ вполне корректен, по крайней мере, для небольших давлений. Для высоких давлений такое рассмотрение правильно, если предположить небольшие изменения  $\Delta V_{HL}$ , даже при наличии структурных изменений под давлением. Полученные таким образом параметры  $\Gamma$  и  $\Delta$  представлены на рис. 4, *a* и *б* для Fe–Ag и Fe–Au соответственно.

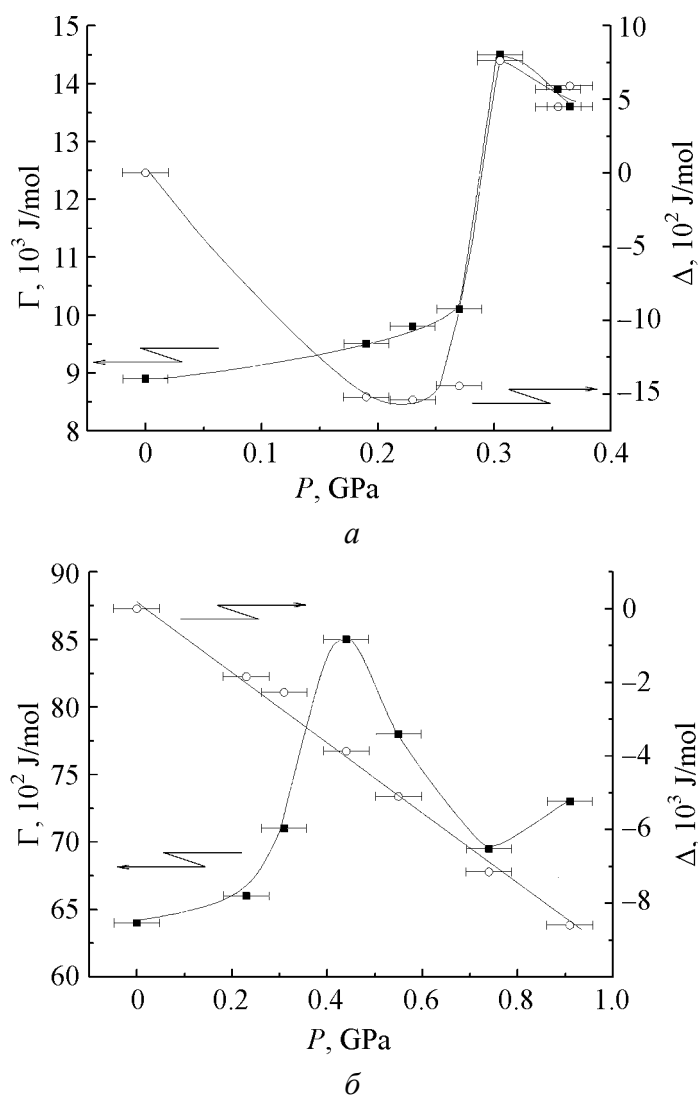


Рис. 4. Зависимости параметра взаимодействия  $\Gamma$  (■) и упругой энергии  $\Delta$  (○) от давления для Fe–Ag (*a*) и Fe–Au (*б*)

Для Fe–Ag величина  $\Gamma$  имеет очень большое значение при атмосферном давлении и увеличивается под давлением. Давление начала роста  $\Gamma$  значительно меньше давления начала увеличения ширины гистерезиса. Так, при  $P = 0.19$  GPa ширина гистерезиса та же самая, что и для  $P = 10^5$  Pa, но  $\Gamma$  уже больше своего значения, которое было при  $P = 10^5$  Pa. При давлении 0.27 GPa величина взаимодействия резко возрастает, вызывая увеличение ширины гистерезиса. При давлении выше 0.315 GPa значение  $\Gamma$  медленно уменьшается при понижении  $\Delta T$ .

Зависимость  $\Delta$  от давления следует за поведением температуры перехода под давлением. При небольшом давлении значение  $\Delta$  отрицательно (рис. 4,а), при  $P = 0.27$  GPa величина  $\Delta$  резко изменяется, знак становится положительным, при  $P > 0.315$  GPa величина  $\Delta$  уменьшается.

При расчете параметров  $\Gamma$  и  $\Delta$  для Fe–Au мы должны предположить, что изменение  $\Delta V_{HL}$  невелико, даже если имеет место структурный переход под давлением. Параметр взаимодействия  $\Gamma$  (рис. 4,б) также является весьма большим и начинает расти при давлении, меньшем давления начала роста ширины гистерезиса. При больших давлениях поведение  $\Gamma$  такое же, что и для ширины гистерезиса. Параметр  $\Delta$  отрицателен и уменьшается почти линейно с ростом давления (рис. 4,б).

Сравнивая влияние давления на эти два изоморфных соединения, видим главную общую особенность эксперимента – отсутствие согласия между энергией  $P\Delta V_{HL}$  и рассматриваемым изменением  $T_{1/2}$  под давлением. В обоих случаях  $P\Delta V_{HL}$  больше энергии, необходимой для того, чтобы получить наблюдаемое увеличение  $T_{1/2}$ .

Для  $\gamma = 0.75$  уравнение (14) преобразовывается к виду

$$T_{1/2} = (\Delta H + P\Delta V_{HL} + \Delta) / \Delta S, \quad (15)$$

и зависимость температуры перехода от давления определяется выражением

$$\Delta T_{1/2}(P) = (P\Delta V_{HL} + \Delta) / \Delta S. \quad (16)$$

При небольшом давлении обсуждаемые причины вариации изменения энергии Гиббса под давлением не существенны, и мы можем предположить, что в данном случае  $\Delta = \Delta_{elast}$ . При этом из (9) можно оценить значение объема  $V_0$  решетки, приходящегося на одну спин-активную молекулу. Для Fe–Ag  $B = 10^{10}$  Pa,  $\gamma_0 = 1.5$  [5],  $V_{HS}$  и  $V_{LS}$  молекулы равны 722.2 и 699.9 Å<sup>3</sup> соответственно,  $\Delta V_{HL} = 21.8$  Å<sup>3</sup> и  $\Delta_{elast} = -1520$  J/mol ( $\Delta_{elast}$  при наименьшем давлении  $P = 0.19$  GPa). Оценивая по (9) значение  $V_0$ , получаем  $V_0 = 813$  Å<sup>3</sup>. Это больше, чем объемы молекулы в HS- и LS-состояниях. Для Fe–Au экспериментальные значения  $V_{HS} = 702.8$  Å<sup>3</sup> и  $V_{LS} = 686.4$  Å<sup>3</sup>,  $\Delta V_{HL} = 16.6$  Å<sup>3</sup> и  $\Delta_{elast} = -1399$  J/mol ( $\Delta_{elast}$  при низшем давлении  $P = 0.14$  GPa), и если взять  $B$  и  $\gamma_0$  те же, что и в предыдущем случае, то оценочное значение  $V_0 = 725$  Å<sup>3</sup>. Это больше, чем  $V_{HS}$ . Интересно, что в обоих случаях мы получили разум-

ные значения  $V_0$ . Мы считаем, что знак и величина  $\Delta_{\text{elast}}$  при малых давлениях определяют скорость роста  $T_{1/2}$ . Однако поведение  $\Delta_{\text{elast}}$  под давлением более сложно, и это невозможно объяснить на основе простых предположений. При высоком давлении вклад исследуемого выше феномена значителен.

Рассмотренные нами источники изменения энтальпии под давлением могут влиять на поведение СП под давлением существенно, и невозможно понять это поведение без их изучения. В приведенных оценках наиболее вероятным вкладом в изменение энтальпии может оказаться изменение модуля упругости и искажение лигандного окружения.

### Заключение

Результатом проведенного исследования является экспериментальное изучение с применением высокого давления двух изоморфных полимерных соединений Fe–Ag и Fe–Au с учетом всех известных параметров, необходимых для описания поведения изменения энтальпии, энтропии и объема в СП при нулевом давлении.

В поведении этих двух соединений под давлением наблюдаются определенные различия:

- с увеличением давления для Fe–Ag температура перехода повышается монотонно, а для Fe–Au она изменяется немонотонно: растет при небольших давлениях, уменьшается при средних и снова увеличивается при высоких давлениях;

- переход для Fe–Ag является резким для всех давлений. Для Fe–Au переход резкий при малых давлениях и размытый, но все еще с гистерезисом при более высоких давлениях;

- у Fe–Ag наблюдается сильное увеличение гистерезиса в отличие от Fe–Au.

С другой стороны, поведение соединений имеет также некоторые общие особенности:

- при малых давлениях температура перехода растет без увеличения гистерезиса, при средних наблюдается резкое его увеличение, а при высоких давлениях – уменьшение;

- изменение взаимодействия не следует за изменением ширины гистерезиса. Для того чтобы получить ту же самую ширину гистерезиса под давлением при более высокой температуре, необходимо большее взаимодействие. Так, даже когда мы имеем неизменяемую ширину гистерезиса под давлением, есть увеличение взаимодействия, и если имеем постоянное взаимодействие, то гистерезис под давлением уменьшается;

- энергия  $P\Delta V_{\text{HL}}$  не совпадает с энергией, соответствующей экспериментально наблюдаемым значениям  $T_{1/2}$  под давлением. В обоих случаях расчетная энергия больше величины, необходимой для наблюдаемого изменения  $T_{1/2}$ .

Поведение исследуемых соединений под давлением было описано с использованием свободной энергии Гиббса с разделением изменения энтальпии под давлением и полного изменения энтальпии при СП. Обсуждены источники этого изменения: изменение модуля упругости и влияние искажения. Однако для определения их природы необходимо проведение рентгеноструктурного исследования спин-кроссоверных соединений под давлением.

Г.Г. Левченко благодарит Научный Комитет НАТО и руководство университета Валенсии за материальную поддержку сотрудничества.

1. C.P. Slichter, H.G. Drickamer, J. Chem. Phys. **56**, 2142 (1972).
2. P. Gülich, A. Hauser, H. Spiering, Angew. Chem. **33**, 2024 (1994).
3. H.G. Drickamer, V.C. Baston, D.C. Fisher, D.C. Grenoble, J. Solid State Chem. **2**, 94 (1970).
4. C.P. Köhler, R. Jakobi, E. Meissner, L. Wiehl, H. Spiering, P. Gülich, J. Phys. Chem. Solids **51**, 239 (1990).
5. V. Ksenofontov, H. Spiering, A. Schreiner, G. Levchenko, H.A. Goodwin, P. Gülich, J. Phys. Chem. Solids **60**, 393 (1999).
6. E. Koning, G. Ritter, H. Grunsteudel, J. Dengler, J. Nelson, Inorg. Chem. **33**, 837 (1994).
7. T. Granier, B. Gallois, J. Gaultier, J.-A. Real, J. Zarembowitch, Inorg. Chem. **32**, 5305 (1993).
8. Y. Garcia, V. Ksenofontov, G. Levchenko, G. Schmitt, P. Gülich, J. Phys. Chem. **B104**, 5045 (2000).
9. T. Kambara, J. Phys. Soc. Jpn. **50**, 2257 (1981).
10. S. Klokishner, J. Linares, F. Varret, Chem. Phys. **255**, 317 (2000).
11. G. Levchenko, V. Ksenofontov, A.V. Stupakov, H. Spiering, Y. Garcia, P. Gülich, Chem. Phys. **277**, 125 (2002).
12. Г.Г. Левченко, В.В. Шелест, А.В. Хрустов, ФТВД **11**, № 3, 16 (2001).
13. E. Codjovi, N. Menendez, J. Jeftic, F. Varret, C. R. Acad. Sci. Paris Chemie/Chemistry **4**, 181 (2001).
14. S. Usha, R. Srinivasan, C.N.R. Rao, Chem. Phys. **100**, 447 (1985).
15. Data can be obtained free of charge via [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, UK4 fax: (+44)1223-336-033; [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk).
16. L. Carlucci, G. Ciani, P. Macchi, D.M. Proserpio, Chem. Commun. 1837 (1998).
17. M. O'Keefe, M. Eddaoudi, H. Li, T. Reineke, O.M. Yaghi, J. Solid State Chem. **3**, 152 (2000).
18. M. Baran, V. Dyakonov, L. Gladczuk, G. Levchenko, S. Piechota, H. Szymczak, Physica **C241**, 383 (1995).
19. M.-L. Boillot, J. Zarembowitch, J.-P. Itie, A. Polian, E. Bourdet, J. Haasnoot, New J. Chem. **26**, 313 (2002).
20. J.D. Eshelby, Solid State Phys. **3**, 79 (1956).
21. N. Willenbacher, H. Spiering, J. Phys. **C21**, 1423 (1988).
22. J.P. Martin, J. Zarembovich, A. Dworkin, J.G. Haasnoot, E.C. Codjovi, Inorg. Chem. **33**, 2617 (1994).

*V.N. Varyukhin, A.V. Khristov, Ana Galet, V.V. Shelest, G.G. Levchenko, José A. Real*

## PRESSURE EFFECT ON HIGH SPIN–LOW SPIN PHASE TRANSITION IN ISOSTRUCTURAL POLYMERIC COMPOUNDS

Pressure effect on high spin (HS)–low spin (LS) transition in two isomorphous compounds  $[\text{Fe}(\text{pmd})(\text{H}_2\text{O})\{\text{M}(\text{CN})_2\}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Ag}$  or  $\text{Au}$ ) has been investigated. The behavior of transition temperature  $T_{1/2}$  and hysteresis width  $\Delta T$  has been studied for various pressures. It has been revealed that with pressure growth there is a monotonic increase of  $T_{1/2}$  for Fe–Ag and nonmonotonic one for Fe–Au. The both compounds show a negligible growth of the hysteresis width at low pressures, in the range of medium pressures the  $\Delta T$  increases sharply and decreases at high pressures. The experimental results have been analysed basing on phenomenological model within the molecular field approximation. It has been determined that the calculated values of energy  $P\Delta V_{\text{HL}}$  are inconsistent with the energy corresponding to experimentally observed values of  $T_{1/2}$ .

**Fig. 1.** Structure of  $\{\text{Fe}(\text{pmd})[\text{M}(\text{CN})][\text{M}(\text{CN})_3]\}$  ( $\text{M} = \text{Ag}$  or  $\text{Au}$ )

**Fig. 2.** Dependences of the reduced fraction of high-spin phase  $\gamma$  on temperature for Fe–Ag (*a*) and Fe–Au (*b*) at various pressures, kbar: *a*: ■ – 1, □ – 1.9, ● – 2.3, ○ – 2.7, ▲ – 3.05, △ – 3.55; *b*: ■ – 3.1, △ – 4.4, × – 7.4, ○ – 9.1

**Fig. 3.** Dependences of transition temperature  $T_{1/2}$  (■) and hysteresis width  $\Delta T$  (○) on pressure for Fe–Ag (*a*) and Fe–Au (*b*)

**Fig. 4.** Dependences of interaction parameter  $\Gamma$  (■) and elastic energy  $\Delta$  (○) on pressure for Fe–Ag (*a*) and Fe–Au (*b*)