

PACS: 64.90.-i, 81.40.Vw, 82.80.Ch

Г.В. Букин¹, Г.Г. Левченко¹, Ana Galet², José A. Real²

ОПТИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ДАВЛЕНИЯ НА ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ВЫСОКИЙ СПИН–НИЗКИЙ СПИН В ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

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

²Institut de Ciencia Molecular/Departament de Química Inorganica, Universitat de Valencia
Doctor Moliner 50, 46100 Burjassot, Spain

Статья поступила в редакцию 12 апреля 2005 года

На основе анализа спектров поглощения разработан оптический метод исследования переходов высокий спин (HS)–низкий спин (LS) под давлением. Изучено влияние давления на превращение HS–LS в соединении $Fe(BF_4)_2[ptmd]\{Ag(CN)_2\}_2 \cdot H_2O$ при комнатной температуре и показано, что в нем наблюдается полный переход из HS- в LS-состояние при увеличении давления до 1 GPa. При сбросе давления наблюдается гистерезис с шириной петли 0.2 GPa.

Введение

Исследование влияния давления на фазовый переход HS–LS в металлоорганических соединениях, содержащих ионы переходных металлов, является одним из актуальных вопросов современной физики координационных соединений. Это связано с тем, что давление непосредственно влияет на величину и симметрию кристаллического поля в месте расположения иона, изменяя определяющие расстояния и упругие взаимодействия. Такого рода исследования проводились еще в 80-х годах путем изучения влияния давления на фазовый переход HS–LS при фиксированных температурах методом мессбауэровской спектроскопии [1,2]. Затем эти исследования были продолжены изучением влияния давления на температурно-индуцируемый HS–LS-переход методом измерения температурной зависимости намагниченности [2,3]. В этих работах были определены параметры упругой энергии и взаимодействия в ряде железосодержащих металлоорганических соединениях [2,4]. К сожалению, во многих случаях получаются противоречивые значения данных параметров [4]. Поэтому представляет интерес проведение параллельного изучения влияния давления на фазовый HS–LS-переход как при фиксированной температуре, так и при ее изменениях на одних и тех же соединениях. С этой целью нами предлагается

метод исследования влияния давления на HS–LS-переход при фиксированной температуре, основанный на оптической спектроскопии, который может быть использован в широком диапазоне давлений, вплоть до 5 GPa.

Эксперимент

Фазовые превращения HS–LS в железосодержащих органических соединениях приводят к возникновению полос поглощения в видимом оптическом диапазоне, связанных с переходами ${}^1A_1 > {}^1T_1$ и ${}^1A_1 > {}^1T_2$ [5]. Для данной частоты спектр поглощения определяется суперпозицией вкладов от HS- и LS-фаз соединения:

$$I = \lambda + \gamma, \quad (1)$$

где λ и γ – приведенные количества соответственно LS- и HS-фаз.

Исследования зависимости доли LS-фазы от давления проводили на полосе поглощения перехода ${}^1A_1 > {}^1T_1$. Это связано с тем, что оптическая плотность образцов при комнатной температуре и атмосферном давлении в области перехода ${}^1A_1 > {}^1T_1$ изменяется линейно от доли HS-фазы, т.е. определяется только последней. Предполагая, что и при давлении вклад в поглощение от HS-фазы остается пропорциональным величине γ в данной спектральной области, можно найти долю этой фазы.

Измерение оптической плотности проводили на однолучевом спектрофотометре с плоской дифракционной решеткой PGS-2 производства фирмы «Carl Zeiss», имеющем следующие технические характеристики: разрешающая способность – 45600; обратная линейная дисперсия – 7.4 Å/mm; рабочая область длин волн спектрометра – 2000–8000 Å. В качестве источника использовали лампу накаливания с непрерывным естественно поляризованным излучением. Светофильтром был выбран СЗС-23, имеющий пропускание, близкое к максимальному в исследуемом спектральном диапазоне. Приемником излучения являлся фотоэлектронный умножитель ФЭУ-118. Документирование и непрерывную регистрацию спектра осуществляли при помощи дифференциального двухполярного десятиразрядного аналого-цифрового преобразователя на базе процессора Кр1113ПВ1 и персонального компьютера.

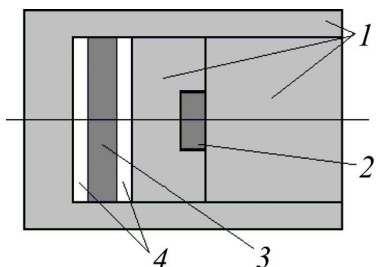


Рис. 1. Схема оптических деталей кюветы камеры: 1 – NaCl, 2 – рубин, 3 – образец, 4 – скотч

Образец помещали в оптическую двухступенчатую камеру высокого (до 5 GPa) давления, сконструированную на основе камер Дри-камера [6,7] и разработанную в Донецком физико-техническом институте им. А.А. Галкина [8]. Устройство камеры позволяет проводить измерения при изменении температуры в диапазоне от 4.2 до 350 К. В качестве манометра в кювету камеры помещали кристалл рубина [9]. На рис. 1 приведена схема оптических деталей кюветы камеры для образца.

Оптическую плотность образца определяли в два этапа: сначала записывали спектр источника света, прошедшего через кювету без образца в камере высокого давления (спектр источника), а затем – с образцом в камере (спектр образца). На рис. 2 приведен пример записанных таким образом спектров.

Оптическую плотность образца D находили по формуле

$$D = \lg\left(\frac{I_0}{I}\right), \text{ т.е. } D = \lg ek_{\lambda}cl, \quad (2)$$

где I_0, I – интенсивность света соответственно падающего и прошедшего через поглощающий слой толщиной l ; k_{λ} – коэффициент поглощения; c – концентрация поглощающего вещества.

На рис. 3 показаны определенные таким образом оптические плотности соединения $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2[\text{pmd}]\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, находящегося при комнатной температуре и давлениях 0; 0.612 и 1.471 GPa.

При комнатной температуре это соединение находится в HS-состоянии. При понижении температуры до 220 К оно переходит в LS-состояние. Ожидалось, что при комнатной температуре при повышении давления соединение должно перейти в LS-состояние в доступной области давлений. Действительно, из рис. 3 видно, что оптическая плотность образца под давлением изменяется и это изменение соответствует переходу в LS-состояние.

Результаты определенных приведенных количеств LS-фазы в соединении $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2[\text{pmd}]\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при фиксированных давлениях и комнатной температуре представлены на рис. 4. Из рисунка видно, что образец под давлением переходит полностью в LS-состояние. Переход осуществляется при давлении $P_{1/2} = 0.62$ GPa. Ширина гистерезиса равна 0.2 GPa. Переход является полностью обратимым.

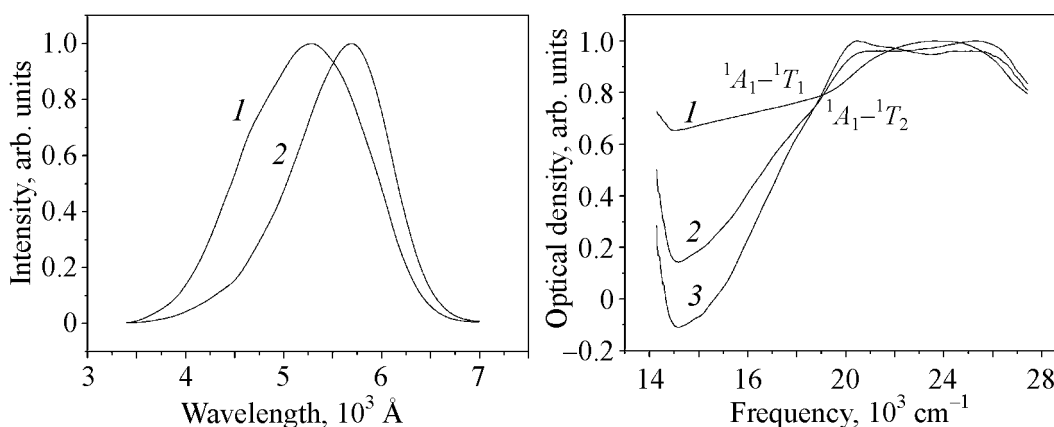


Рис. 2. Спектры источника (кривая 1) и образца (кривая 2, увеличена в 100 раз)

Рис. 3. Зависимость оптической плотности соединения $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2[\text{pmd}]\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, находящегося при комнатной температуре, от давления P , GPa: 1 – 0, 2 – 0.612, 3 – 1.471

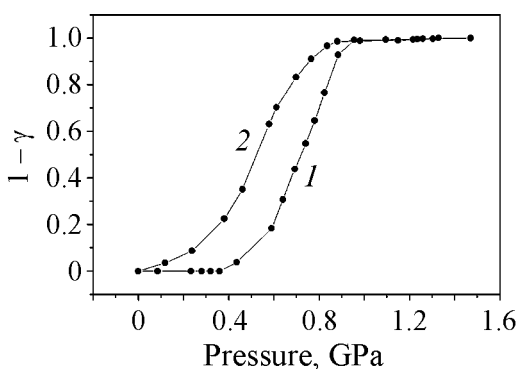


Рис. 4. Зависимость приведенного количества LS-фазы соединения $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2[\text{pmd}]\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ от давления при комнатной температуре: 1 – увеличение давления, 2 – уменьшение

Результаты измерений демонстрируют, что наряду с широко используемыми методами изучения переходов HS–LS под давлением, основанными на измерениях намагниченности и интенсивности мессбауэровских спектров, может применяться и оптический метод. В отличие от мессбауэровского, он имеет преимущество, заключающееся в необходимости значительно меньшего времени для проведения измерения, а по сравнению с методом измерения намагниченности он является более чувствительным, особенно при высоких температурах (комнатной и выше). Таким образом, метод является не только альтернативным к имеющимся методикам, но и обладает рядом преимуществ. Это позволит проводить необходимые измерения для изучения фазовых переходов HS–LS, индуцированных не только температурой, но и давлением.

Авторы благодарны В.А. Волошину и А.И. Касьянову за любезно предоставленную для измерений оптическую камеру высокого давления и за помощь в проведении эксперимента.

1. C.P. Slichter, H.G. Drickamer, J. Chem. Phys. **56**, 2142 (1972).
2. V. Ksenofontov, H. Spiering, A. Schreiner, G. Levchenko, H.A. Goodwin, P. Gülich, J. Phys. Chem. Solids **60**, 393 (1999).
3. Y. Garcia, V. Ksenofontov, G. Levchenko, P. Gülich, J. Mater. Chem. **10**, 2274 (2000).
4. G.G. Levchenko, V. Ksenofontov, A.V. Stupakov, H. Spiering, Y. Garcia, P. Gülich, Chem. Phys. **277**, 125 (2002).
5. J. Jefic, R. Hinek, S.C. Capelli, A. Hauser, Inorg. Chem. **36**, 3080 (1997).
6. X. Дрикамер, А. Балчан, в кн.: Современная техника сверхвысоких давлений, Мир, Москва (1964).
7. H.G. Drickamer, C.W. Frank, Electronic Transitions and the High Pressure Chemistry and Physics of Solids, Chapman and Hall, London (1973).
8. В.А. Волошин, А.И. Касьянов, ПТЭ № 5, 170 (1982).
9. G.J. Piermarini, S. Bloch, J.D. Barnett, R.A. Formann, J. Appl. Phys. **46**, 2774 (1975).

G.V. Bukin, G.G. Levchenko, Ana Galet, José A. Real

OPTICAL METHOD FOR INVESTIGATION OF PRESSURE EFFECT ON HIGH SPIN–LOW SPIN PHASE TRANSITION IN IRON-CONTAINING COORDINATION COMPOUNDS

An optical method for the high spin (HS)–low spin (LS) transition investigation under pressure has been developed basing on the analysis of absorption spectra. Pressure effect on the HS–LS transformation in $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2[\text{pmd}]\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ has been investigated at room temperature. It is shown that in this compound there is a complete transition from HS to LS state with pressure increase to 1 GPa. Pressure relief gives a hysteresis with loop width of 0.2 GPa.

Fig. 1. Scheme of optical elements of chamber cell: 1 – NaCl, 2 – ruby, 3 – sample, 4 – Scotch tape

Fig. 2. Spectra of the source (curve 1) and of the sample (curve 2, is 100 times enlarged)

Fig. 3. Dependence of optical density of $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2[\text{pmd}]\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ on pressure P , GPa: 1 – 0, 2 – 0.612, 3 – 1.471 at room temperature

Fig. 4. Dependence of the reduced quantity of $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2[\text{pmd}]\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ LS phase on pressure at room temperature: 1 – pressure increase, 2 – decrease