

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

Г.В. Букин<sup>1</sup>, Г.Г. Левченко<sup>1</sup>, А. Gaspar<sup>2</sup>, J.A. Real<sup>2</sup>

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В МОДЕЛЬНОМ СОЕДИНЕНИИ  
 $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ , ИНДУЦИРОВАННЫЙ ДАВЛЕНИЕМ

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

<sup>2</sup>Institut de Ciencia Molecular, Universitat de Valencia, Spain  
E-mail: levch@levch.fti.ac.donetsk.ua

Статья поступила в редакцию 14 мая 2007 года

*Методом оптической спектроскопии изучено влияние давления на фазовый переход высокий спин–низкий спин (HL-переход) в модельном соединении полиморфе II  $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$  при комнатной температуре. Показано, что при увеличении давления от атмосферного до 1.814 GPa происходит полное превращение из высоко- в низкоспиновое состояние с давлением перехода  $P_{1/2}^{\uparrow} = 0,567$  GPa при равновесной концентрации высоко- и низкоспиновой фаз. При сбросе давления наблюдается обратный HL-переход с  $P_{1/2}^{\downarrow} = 0,543$  GPa. Таким образом, имеет место фазовый HL-переход с давлением перехода  $P_{1/2} = (P_{1/2}^{\uparrow} + P_{1/2}^{\downarrow})/2 = 0,555$  GPa и гистерезисом шириной  $\Delta P_{1/2} = P_{1/2}^{\uparrow} - P_{1/2}^{\downarrow} = 0,024$  GPa.  $P_{1/2}$  для индуцированного давлением HL-перехода в рамках погрешности эксперимента соответствует значению, рассчитанному для индуцированного температурой HL-перехода под давлением.*

**Введение.** Одной из задач, стоящих перед исследователями HL-переходов ионов переходных металлов в координационных соединениях, является поиск возможностей их применения. Для решения данной задачи необходимо количественно определить такие управляющие переходом параметры, как изменение энтальпии, энтропии, энергии взаимодействия, упругой энергии. Это связано с тем, что для практического применения нужно получать температуры перехода и ширину гистерезиса с точностью до единиц градусов. Одним из действенных внешних воздействий, позволяющих определить изменение указанных выше параметров, является давление. Исследования влияния давления на фазовый переход идут в направлениях изучения влияния давления на температурно-индуцированный переход [1–13] и индуцирования давлением HL-перехода при постоянной температуре [14–17]. Насколько нам известно, к настоящему времени существует один случай параллельного изучения HL-перехода в обоих направлениях на одном и том же соединении, где наблюдались полные переходы из одного спинового состояния в другое [10].

В данной работе нами предлагается второе такое исследование на примере модельного соединения  $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ .

**Эксперимент.**  $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$  является одним из наиболее широко изученных соединений, обладающих фазовым HL-переходом. Известно существование двух кристаллических модификаций  $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$  – полиморфов I и II [18]. Первый обладает практически полным переходом высокий спин–низкий спин, в то время как у второго 17% молекул остаются в высокоспиновой фазе вплоть до самых низких температур [19]. Нами исследовался полиморф II, который демонстрирует наличие около 17% высокоспиновых молекул при температуре ниже температуры HL-перехода.

В работе проводили изучение влияния давления на спиновое состояние ионов двухвалентного железа в  $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$  при комнатной температуре методом анализа поглощения видимого света [20].

В соответствии с методикой, описанной в [20], исследуемый образец помещали в твердотельную оптическую камеру высокого давления [21]. Средой, передающей давление, являлся монокристаллический хлорид натрия. Определение давления в камере проводили по измерениям изменения положений  $R_1$ - и  $R_2$ -линий спектра люминесценции рубина при увеличении давления относительно их положения при атмосферном давлении [22]. Величина неоднородности сжатия  $\Delta P = 0.04$  GPa была рассчитана по формуле

$$\Delta P = \frac{0.2746 \cdot [(W_{R_1}^P - W_{R_1}^0) + (W_{R_2}^P - W_{R_2}^0)]}{2}, \quad (1)$$

где  $W_{R_1}^P$  и  $W_{R_2}^P$  – полуширина соответственно  $R_1$ - и  $R_2$ -линий спектра люминесценции рубина при давлении  $P$ ;  $W_{R_1}^0$  и  $W_{R_2}^0$  – полуширина соответственно  $R_1$ - и  $R_2$ -линий спектра люминесценции рубина при атмосферном давлении; 0.2746 – коэффициент пересчета из [22].

Давление повышали дискретно от атмосферного до  $P_{\max} = 1.814$  GPa при комнатной температуре  $T = 299$  K. Спектры поглощения образца регистрировали при фиксированном внешнем давлении с помощью спектрометра PGS-2 производства Carl Zeiss.

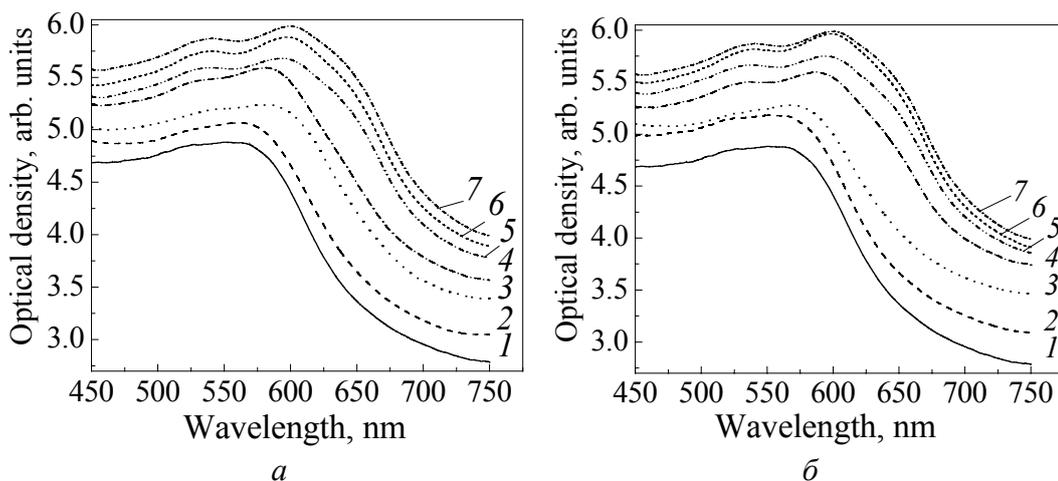
Исследования зависимости доли высокоспиновой фазы  $\gamma$  от давления проводили на полосе поглощения перехода  ${}^1A_1 > {}^1T_1$  [23,24] в области длин волн, где изменение оптической плотности образца пропорционально  $\gamma$ .

На рис. 1 показаны примеры спектров поглощения  $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$  при увеличении и уменьшении давления. Сравнение двух рисунков позволяет сделать вывод об обратимом фазовом превращении под давлением.

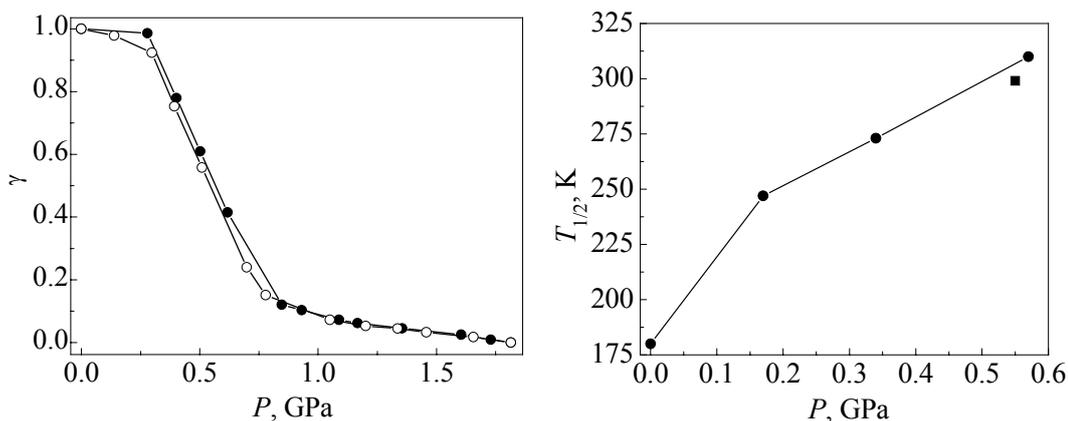
Зависимость доли высокоспиновой фазы от давления приведена на рис. 2. Из рисунка видно, что при увеличении давления от атмосферного до 1.814 GPa происходит полное превращение из высоко- в низкоспиновое состояние с давлением перехода  $P_{1/2} \uparrow = 0.567$  GPa при равновесной концентрации высоко- и низкоспиновой фаз. При сбросе давления наблюдается обратный

переход из низко- в высокоспиновое состояние с  $P_{1/2\downarrow} = 0.543$  GPa. Таким образом, имеет место фазовый НЛ-переход с давлением перехода  $P_{1/2} = (P_{1/2\uparrow} + P_{1/2\downarrow})/2 = 0.555$  GPa и гистерезисом шириной  $\Delta P_{1/2} = P_{1/2\uparrow} - P_{1/2\downarrow} = 0.024$  GPa.

На рис. 3 показаны зависимость температуры перехода  $T_{1/2}$  от давления для индуцированного температурой НЛ-перехода под давлением [8,9] и давление  $P_{1/2}$  для НЛ-перехода при комнатной температуре, индуцированного давлением.



**Рис. 1.** Спектры поглощения  $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$  при комнатной температуре и повышении (а) и понижении (б) давления, GPa: а: 1 – 0, 2 – 0.279, 3 – 0.401, 4 – 0.618, 5 – 0.931, 6 – 1.355, 7 – 1.814; б: 1 – 0, 2 – 0.138, 3 – 0.393, 4 – 0.509, 5 – 0.779, 6 – 1.201, 7 – 1.814



**Рис. 2.** Зависимость доли высокоспиновой фазы от давления в соединении  $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$  при комнатной температуре: —●— — увеличение давления, —○— — уменьшение

**Рис. 3.** Зависимость температуры перехода  $T_{1/2}$  от давления для индуцированного температурой НЛ-перехода под давлением (●) и давление  $P_{1/2}$  для НЛ-перехода при комнатной температуре, индуцированного давлением (■)

Из рис. 3 видно, что  $P_{1/2}$  для индуцированного давлением НЛ-перехода при комнатной температуре в рамках погрешности эксперимента соответствует значению, рассчитанному для индуцированного температурой НЛ-перехода под давлением.

**Заключение.** Методом оптической спектроскопии исследован индуцированный давлением НЛ-переход в модельном соединении полиморфе II Fe(phen)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub> при комнатной температуре. Показано, что величина  $P_{1/2}$  для индуцированного давлением НЛ-перехода при комнатной температуре в рамках погрешности эксперимента соответствует значению, рассчитанному для индуцированного температурой НЛ-перехода под давлением.

Работа поддержана УНТЦ, проект № 3206.

1. P. Gütlich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **33**, 2024 (1994).
2. S. Usha, R. Srinivasan, *J. Chem. Phys.* **100**, 447 (1985).
3. E. König, G. Ritter, S.K. Kulshreshtha, J. Waigel, H.A. Goodwin, *Inorg. Chem.* **23**, 1896 (1984).
4. C.P. Köhler, R. Jakobi, E. Meissner, L. Wiehl, H. Spiering, P. Gütlich, *J. Phys. Chem. Solids* **51**, 239 (1990).
5. V. Ksenofontov, H. Spiering, A. Schreiner, G. Levchenko, H.A. Goodwin, P. Gütlich, *J. Phys. Chem. Solids* **60**, 393 (1999).
6. V. Ksenofontov, G.G. Levchenko, H. Spiering, P. Gütlich, J.F. Letard, Y. Bouhedja, O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.* **294**, 545 (1998).
7. G.G. Levchenko, V. Ksenofontov, A.V. Stupakov, H. Spiering, Y. Garcia, P. Gütlich, *Chem. Phys.* **277**, 125 (2002).
8. V. Ksenofontov, A.B. Gaspar, G. Levchenko, B. Fitzsimmons, P. Gütlich, *J. Phys. Chem.* **108**, 7723 (2004).
9. Г.Г. Левченко, А.В. Христов, V. Ksenofontov, Y. Garcia, P. Gütlich, *ФТВД* **14**, № 1, 16 (2004).
10. A. Galet, A.B. Gaspar, M.C. Munoz, G.V. Bukin, G. Levchenko, J.A. Real, *Adv. Mater.* **17**, 2949 (2005).
11. A. Galet, A.B. Gaspar, M.C. Munoz, G. Levchenko, J.A. Real, *Inorg. Chem.* **45**, 9670 (2006).
12. M.-L. Boillot, J. Zarembowitch, A. Polian, E. Bourdet, J.G. Haasnoot, *New J. Chem.* **26**, 313 (2002).
13. J.A. Real, A.B. Gaspar, V. Niel, M.C. Munoz, *Coord. Chem. Rev.* **236**, 121 (2003).
14. D.C. Fisher, H.G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* **54**, 482 (1971).
15. H.G. Drickamer, V.C. Bastron, D.C. Fisher, D.C. Grenoble, *J. Solid State Chem.* **2**, 94 (1970).
16. D.C. Grenoble, C.W. Frank, C.B. Barger, H.G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* **55**, 1633 (1971).
17. C.P. Slichter, H.G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* **56**, 2142, (1972).
18. K. Madeja, E.J. König, *J. Inorg. Nuclear Chem.* **25**, 377 (1963).
19. P. Ganguli, P. Gütlich, E.W. Müller, *Inorg. Chem.* **21**, 3249 (1982).

20. Г.В. Букин, Г.Г. Левченко, Ана Galet, Jose A. Real, ФТВД **16**, № 1, 51 (2006).
21. В.А. Волошин, А.И. Касьянов, ПТЭ **5**, 170 (1982).
22. G.J. Piermarini, S. Block, J.D. Barnett, R.A. Forman, J. Appl. Phys. **46**, 2774 (1975).
23. J. Jęftić, R. Hinek, S.C. Capelli, A. Hauser, Inorg. Chem. **36**, 3080, (1997).
24. A. Hauser, Adv. Polym. Sci. **233**, 49 (2004).

*G.V. Bukin, G.G. Levchenko, A. Gaspar, J.A. Real*

## PRESSURE-INDUCED SPIN TRANSITION IN MODEL COMPLEX

### Fe(phen)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>

The results of absorption spectroscopy study of the pressure-induced high spin (HS)–low spin (LS) transition (HL-transition) in model complex Fe(phen)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub> polymorph II at room temperature are presented. It is shown that at pressure increase from atmospheric up to 1.814 GPa a full transformation from HS to LS state with transition pressure  $P_{1/2}^{\uparrow} = 0.567$  GPa occurs. At pressure decrease the HL-transition at  $P_{1/2}^{\downarrow} = 0.543$  GPa is observed. Thus HL-transition with transition pressure  $P_{1/2} = (P_{1/2}^{\uparrow} + P_{1/2}^{\downarrow})/2 = 0.555$  GPa and hysteresis width  $\Delta P_{1/2} = P_{1/2}^{\uparrow} - P_{1/2}^{\downarrow} = 0.024$  GPa takes place.  $P_{1/2}$  for pressure-induced HL-transition corresponds to value calculated for temperature-induced HL-transition under pressure

**Fig. 1.** Absorption spectra of Fe(phen)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub> at room temperature for increasing (a) and decreasing (b) pressure, GPa: a: 1 – 0, 2 – 0.279, 3 – 0.401, 4 – 0.618, 5 – 0.931, 6 – 1.355, 7 – 1.814; b: 1 – 0, 2 – 0.138, 3 – 0.393, 4 – 0.509, 5 – 0.779, 6 – 1.201, 7 – 1.814

**Fig. 2.** Pressure dependence of high-spin phase fraction for complex Fe(phen)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub> at room temperature: –●– – pressure increase, –○– – decrease

**Fig. 3.** Dependence of transition temperature  $T_{1/2}$  on pressure for temperature-induced HL-transition (●) and pressure  $P_{1/2}$  of HL-transition (■) induced by pressure at room temperature