

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

## ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ФОНОННОЙ ПОДСИСТЕМЫ НА СПИНОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СОЕДИНЕНИЯХ ТИПА $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$

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

Статья поступила в редакцию 7 июня 2007 года

*Для описания переходов низкий спин (LS)–высокий спин (HS) с учетом колебаний октаэдрического комплекса используется представление двухуровневой модели. Каждому электронному уровню двухкомпонентной системы приписывается набор гармонических осцилляторов, характеризующихся собственными частотами. На основе соответствующего экспериментального материала для соединения  $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$  (некоторых характерных частот для HS- и LS-состояний; калориметрических данных – температурной зависимости теплоемкости  $C_p$ ; доли HS-состояний, рассматриваемой в терминах плотности вероятности  $\rho_H$ ) исследовались, с одной стороны, возможный вклад фононной подсистемы в спиновые переходы, а с другой – поведение восстановленных термодинамических функций: потенциала Гиббса  $G$ , энтальпии  $H$  и энтропии  $S$  смешанной системы в зависимости от температуры  $T$ . Исследование подтвердило правомерность и ограниченность использования положений двухуровневой модели и даваемых ею оценок, несомненно, явную зависимость спиновых переходов от фононов, а также необходимость рассматривать спиновые состояния как элементы, входящие в сложноподчиненную, самосогласованную, кооперативную систему.*

### Введение

Эффект спинового перехода (СП), обусловленный взаимным кроссовером между HS и LS, индуцированный температурой, давлением или фотовозбуждением, наблюдаемый в металлсодержащих супрамолекулярных соединениях с октаэдрически координированными парамагнитными центрами, является одним из наиболее достойных примеров молекулярной спиновой бистабильности [1–4]. Соединения, реализующие СП, с точки зрения практического приложения интересны прежде всего тем, что относятся к тому классу веществ, которые позволяют надеяться на создание устройств хранения информации и разного рода дисплеев. С точки зрения академической науки интерес к СП обусловлен тем, что это явление оказывается наиболее ярким примером самосогласованного взаимодействия статико-деформаци-

онных и электромагнитных полевых структур с принципиально выраженным кооперативным характером.

К настоящему времени по спин-переходным соединениям накоплен обильный фактический материал (при этом предложено множество моделей и приближений [1–21]), но, несмотря на это, до сих пор отсутствует полное теоретическое описание эффекта СП, которое бы учитывало все особенности взаимодействий на всем температурном интервале (не говоря уже об учете влияния давления и других факторов). Среди экспериментальных данных несомненный интерес представляют калориметрические измерения, поскольку знание температурного поведения теплоемкости позволяет оценить сразу несколько важных термодинамических параметров соединения (таких как энтальпия  $H$ , энтропия  $S$  и потенциал Гиббса  $G$ ), а главное – судить о тех степенях свободы, которые определяют движение и распределение структурных элементов соединения, дающих основной вклад в реализацию высокоспинового состояния (ВС). Следовательно, имеется возможность качественно выделить физические механизмы, играющие основную роль в реализации СП [22–24].

Одним из основных механизмов, существенно влияющих на СП, является электрон-фононное взаимодействие. Фононы локальной подсистемы (колебания октаэдрических комплексов) наряду с фоном «длинноволновых» колебаний решетки (в узлах которой находятся парамагнитные центры) являются, по-видимому, одним из определяющих факторов в индуцировании спиновых состояний [3–5, 16–23].

### Модельные представления и оценки

Для набора осцилляторов, характеризующих гармонические локальные колебания октаэдрического комплекса в соответствующих спиновых состояниях, статистическая сумма имеет вид

$$Z^{\{H,L\}} = \prod_{i=1}^{v^{\{H,L\}}} z_i^{\{H,L\}} \left( x_i^{\{H,L\}} \right) = \prod_{i=1}^v z_i. \quad (1)$$

Здесь  $z_i = \frac{1}{2\text{sh}(x_i/2)}$ ;  $x_i^{\{H,L\}} = \frac{\hbar\omega_i^{\{H,L\}}}{kT} = \frac{T_{c(i)}^{\{H,L\}}}{T} = 2\varepsilon_{0\ i(\text{vib})}^{\{H,L\}}$ , где набор осцилляторов

выражен через число колебательных мод  $v^{\{H,L\}}$  в HS- и LS-состояниях, равных  $v^H$  и  $v^L$  (индексы H и L, характеризующие соответственно высоко- и низкоспиновые состояния, в последующих формулах, где это

не столь необходимо, опускаются);  $T_{c(i)}^L = \frac{\hbar\omega_i^L}{k}$  (аналогично определяется и

характерная «критическая» температура  $T_{c(i)}^H$ );  $\varepsilon_{0\ i(\text{vib})} = \frac{\hbar\omega_i}{2}$  – соответствующая нулевая энергия.

Вводим среднее геометрическое

$$\bar{Z}^* = \left[ \prod_{i=1}^{\nu} z_i \right]^{1/\nu}, \quad (2)$$

которое обуславливает связь между логарифмом среднего геометрического и среднего арифметического:

$$\ln \bar{Z}^* \equiv \overline{\ln Z} = \frac{1}{\nu} \sum_i \ln z_i. \quad (3)$$

Соотношение типа (3) будет часто использоваться в последующих формулах.

Исходя из известных термодинамических соотношений

$$F_{\text{vib}} = -kT \nu \ln \bar{Z}^*, \quad E_{\text{vib}} = F_{\text{vib}} - T \frac{\partial F_{\text{vib}}}{\partial T}, \quad \frac{S_{\text{vib}}}{k} = \frac{E_{\text{vib}} - F_{\text{vib}}}{kT},$$

а также из соотношений, связывающих плотность фононных состояний  $n(x_i)$ , их среднее число  $\langle n(x_i) \rangle$  со статистической суммой  $z_i = \exp(-x_i/2)n(x_i) = \exp(x_i/2)\langle n(x_i) \rangle$  (где  $n(x_i) = \frac{1}{1 - \exp(-x_i)}$ ;  $\langle n(x_i) \rangle = \frac{1}{\exp(x_i) - 1}$ ), используя

очевидную связь  $\overline{\left(\frac{x}{2}\right) \text{cth}\left(\frac{x}{2}\right)} \equiv \bar{x} + x \langle n(x) \rangle$ , запишем свободную энергию

$F_{\text{vib}}$ , внутреннюю энергию  $E_{\text{vib}}$  и энтропию  $S_{\text{vib}}$  фононных состояний (для соответствующих спиновых) в удобной для исследования форме через среднее число фононов и выделенную нулевую энергию в следующем виде

$$\frac{F_{\text{vib.loc}}}{kT} = \nu \ln \left( 2 \text{sh} \frac{x}{2} \right) = \frac{1}{kT} \left[ F_{1(\text{vib.loc})} + F_{2(\text{vib.loc})} \right], \quad (4)$$

$$\frac{E_{\text{vib.loc}}}{kT} = \nu \overline{\left(\frac{x}{2}\right) \text{cth} \frac{x}{2}} = \frac{1}{kT} \left[ E_{1(\text{vib.loc})} + E_{2(\text{vib.loc})} \right], \quad (5)$$

$$\frac{S_{\text{vib.loc}}}{k} = \frac{S_{1(\text{vib.loc})}}{k} + \frac{S_{2(\text{vib.loc})}}{k}, \quad (6)$$

где

$$\frac{E_{1(\text{v.l})}}{kT} = \frac{F_{1(\text{v.l})}}{kT} = \nu \frac{\bar{x}}{2}, \quad (7)$$

$$\frac{F_{2(\text{v.l})}}{kT} = -\nu \left[ \bar{x} + \ln \langle n(x_i) \rangle^* \right], \quad (8)$$

$$\frac{E_{2(v.1)}}{kT} = v \overline{x \langle n(x) \rangle}, \quad (9)$$

$$\frac{S_{1(v.1)}}{k} = 0, \quad \frac{S_{2(v.1)}}{k} = v \left[ \ln \overline{\langle n(x) \rangle^*} + \bar{x} + \overline{x \langle n(x) \rangle} \right]. \quad (10)$$

Из соотношений (4)–(10) легко получить изменение термодинамических функций типа  $\Delta F_{v.1}^{\text{HL}} = \Delta F_{1(v.1)}^{\text{HL}} + \Delta F_{i(v.1)}^{\text{HL}}$  (где  $\Delta F_{i(v.1)}^{\text{HL}} = F_{i(v.1)}^{\text{H}} - F_{i(v.1)}^{\text{L}}$ ,  $i = 1, 2$ ) и т.д., которые можно представить в общем виде

$$\frac{\Delta E_{1(v.1)}^{\text{HL}}}{kT} = \frac{\Delta F_{1(v.1)}^{\text{HL}}}{kT} = v^{\text{H}} \frac{\bar{x}^{\text{H}}}{2} - v^{\text{L}} \frac{\bar{x}^{\text{L}}}{2}, \quad (11)$$

$$\frac{\Delta F_{2(v.1)}^{\text{HL}}}{kT} = \ln \frac{\prod_{i=1}^{v^{\text{L}}} \langle n_i^{\text{L}}(x_i^{\text{L}}) \rangle}{\prod_{i=1}^{v^{\text{H}}} \langle n_i^{\text{H}}(x_i^{\text{H}}) \rangle}, \quad (12)$$

$$\frac{\Delta E_{2(v.1)}^{\text{HL}}}{kT} = \left[ v^{\text{H}} \overline{x_i^{\text{H}} \langle n_i^{\text{H}} \rangle} - v^{\text{L}} \overline{x_i^{\text{L}} \langle n_i^{\text{L}} \rangle} \right], \quad (13)$$

$$\frac{\Delta S_{1(v.1)}^{\text{HL}}}{k} = 0, \quad \frac{\Delta S_{\text{vib.loc}}^{\text{HL}}}{k} \equiv \frac{\Delta S_{2(v.1)}^{\text{HL}}}{k} = \frac{\Delta S_{v.1}^{(1)\text{HL}}}{k} + \frac{\Delta S_{v.1}^{(2)\text{HL}}}{k} + \frac{\Delta S_{v.1}^{(3)\text{HL}}}{k}, \quad (14)$$

причем

$$\frac{\Delta S^{(1)\text{HL}}}{k} = \ln \frac{\prod_{i=1}^{v^{\text{H}}} \langle n_i^{\text{H}} \rangle}{\prod_{i=1}^{v^{\text{L}}} \langle n_i^{\text{L}} \rangle}, \quad (15)$$

$$\frac{\Delta S^{(2)\text{HL}}}{k} = 2 \left( v^{\text{H}} \frac{\bar{x}^{\text{H}}}{2} - v^{\text{L}} \frac{\bar{x}^{\text{L}}}{2} \right), \quad (16)$$

$$\frac{\Delta S^{(3)\text{HL}}}{k} = v^{\text{H}} \overline{x_i^{\text{H}} \langle n_i^{\text{H}} \rangle} - v^{\text{L}} \overline{x_i^{\text{L}} \langle n_i^{\text{L}} \rangle}. \quad (17)$$

В формулах (11)–(17) введены следующие упрощающие обозначения:  $\langle n_i \rangle \equiv \langle n(x_i(T)) \rangle$ ,  $\overline{\langle n(x_i) \rangle^*} = \left[ \prod_{i=1}^v \langle n_i \rangle \right]^{1/v} \equiv \exp(-\bar{x}/2) \bar{Z}^*$ ,  $\overline{x_i \langle n_i \rangle} = \frac{1}{v} \sum_{i=1}^v x_i \langle n_i \rangle$ ,

$\bar{x}_i^{\{\text{H,L}\}} = \frac{1}{v^{\{\text{H,L}\}}} \sum_{i=1}^{v^{\{\text{H,L}\}}} x_i^{\{\text{H,L}\}}$ . Очевидно, приближение высоких температур

$T \gg T_c$  при  $x \ll 1$  существенно зависит от частоты осцилляторов и становится достаточно условным, когда вышеприведенные неравенства не столь сильны ( $x < 1 \Leftrightarrow T > T_c$ ). По-видимому, последнее обстоятельство может реализоваться для HS- и LS-состояний в соединениях, обнаруживающих кроссовер спина с характерными локальными частотными характеристиками нормальных мод октаэдрического комплекса. В отношении колебаний самой кристаллической решетки, узлами которой являются центрированные ионы металлов этих октаэдров, приближение высоких температур будет более убедительным вследствие того, что решеточные частоты заметно меньше локальных, а постоянная решетки такова, что предельный случай высоких температур  $T \gg \frac{\hbar u}{ka}$  (где  $a$  – постоянная решетки,  $u$  – скорость звука в кристалле

[27]) будет, по-видимому, характерен для  $T \gtrsim T_{1/2}$  (где  $T_{1/2}$  отвечает равновесной температуре СП HS  $\Leftrightarrow$  LS). Приближение высоких температур с учетом сохранения величин второго порядка малости (при этом используются разложения  $\text{sh}y \approx y + \frac{y^3}{3!}$ ,  $\text{cth}y \approx \frac{1}{y} + \frac{y}{3}$ ,  $\ln(1+y) \approx y - \frac{y^2}{2} + \frac{y^3}{3}$ ,  $e^y \approx 1 + \frac{y}{1!} + \frac{y^2}{2!} + \frac{y^3}{3!}$ ) при-

водит нас к оценкам вида  $\overline{\left(\frac{x}{2}\right) \text{cth}\left(\frac{x}{2}\right)} \approx \left(1 + \frac{\bar{x}^2}{12}\right)$ ,  $\overline{x \langle n(x) \rangle} \approx \left(1 - \frac{\bar{x}}{2} + \frac{\bar{x}^2}{12}\right)$ ,

$$\ln \overline{\langle n(x) \rangle^*} \approx -\ln \bar{x}^* - \frac{\bar{x}}{2} - \frac{\bar{x}^2}{24}, \quad \overline{\langle n(x) \rangle^*} = \frac{1}{\bar{x}} - \frac{1}{2} + \frac{\bar{x}}{8} \left(1 - \frac{1}{3} \frac{\bar{x}^2}{\bar{x}^2}\right), \quad \bar{x}^* = \left[\prod_{i=1}^v x_i\right]^{1/v},$$

откуда для  $x \ll 1$  получим

$$\frac{E_{1(v.1)}}{kT} = \frac{F_{1(v.1)}}{kT} = v \frac{\bar{x}}{2}, \quad F_{2(v.1)} \approx v \left[ \ln \bar{x}^* - \frac{\bar{x}}{2} - \frac{\bar{x}^2}{24} \right], \quad (18)$$

$$\frac{E_{2(v.1)}}{k} \approx v \left[ 1 - \frac{\bar{x}}{2} + \frac{\bar{x}^2}{12} \right], \quad (19)$$

$$\frac{S_{(v.1)}}{k} \approx v \left[ 1 - \ln \bar{x}^* - \frac{\bar{x}^2}{24} \right] \equiv \frac{S_{v.1}^{(1)}}{k} + \frac{S_{v.1}^{(2)}}{k} + \frac{S_{v.1}^{(3)}}{k}, \quad (20)$$

$$\frac{S_{(v.1)}^{(1)}}{k} \approx v \left[ -\ln \bar{x}^* - \frac{\bar{x}}{2} - \frac{\bar{x}^2}{8} \right], \quad (21)$$

$$\frac{S_{v.1}^{(2)}}{k} \approx v\bar{x}, \quad (22)$$

$$\frac{S_{v.1}^{(3)}}{k} \approx v x \langle n(x) \rangle \approx v \left( 1 - \frac{\bar{x}}{2} + \frac{\overline{x^2}}{12} \right). \quad (23)$$

Для изменения термодинамических величин находим

$$\frac{\Delta E_{1(v.1)}^{\text{HL}}}{kT} = \frac{\Delta F_{1(v.1)}^{\text{HL}}}{kT} \approx \left( v^{\text{H}} \frac{\bar{x}^{\text{H}}}{2} - v^{\text{L}} \frac{\bar{x}^{\text{L}}}{2} \right), \quad (24)$$

$$\frac{\Delta F_{2(v.1)}^{\text{HL}}}{kT} \approx \ln \frac{\prod_{i=1}^{v^{\text{H}}} x_i^{\text{H}}}{\prod_{i=1}^{v^{\text{L}}} x_i^{\text{L}}} + \left( v^{\text{L}} \frac{\bar{x}^{\text{L}}}{2} - v^{\text{H}} \frac{\bar{x}^{\text{H}}}{2} \right) + \left( v^{\text{H}} \frac{\overline{(x^{\text{H}})^2}}{24} - v^{\text{L}} \frac{\overline{(x^{\text{L}})^2}}{24} \right), \quad (25)$$

$$\frac{\Delta E_{2(v.1)}^{\text{hl}}}{kT} \approx (v^{\text{h}} - v^{\text{l}}) + \left( v^{\text{l}} \frac{\bar{x}^{\text{l}}}{2} - v^{\text{h}} \frac{\bar{x}^{\text{h}}}{2} \right) + \left( v^{\text{h}} \frac{\overline{(x^{\text{h}})^2}}{12} - v^{\text{l}} \frac{\overline{(x^{\text{l}})^2}}{12} \right), \quad (26)$$

$$\frac{\Delta S_{(v.1)}^{\text{HL}}}{k} \approx (v^{\text{H}} - v^{\text{L}}) + \ln \frac{\prod_{i=1}^{v^{\text{L}}} x_i^{\text{L}}}{\prod_{i=1}^{v^{\text{H}}} x_i^{\text{H}}} + \left( v^{\text{H}} \frac{\overline{(x^{\text{H}})^2}}{24} - v^{\text{L}} \frac{\overline{(x^{\text{L}})^2}}{24} \right). \quad (27)$$

В Приложении 1 приведены графики зависимости статистической суммы  $Z(x)$ , плотности  $n(x)$  и среднего числа фононов  $\langle n(x) \rangle$  для одного произвольного электронного уровня, являющегося адиабатическим потенциалом и определяющего спектр фононных состояний, от переменных  $x$  и  $T_c$  (или  $\omega$  при  $T = \text{const}$ ) и зависимости соответствующих термодинамических функций гармонического вибратора.

Экспериментальные данные (см., напр., в [20,21,25]) для некоторых локальных мод колебаний октаэдрического комплекса в соединении  $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ , имеющем температуру перехода  $T_{1/2} = 176.3$  К, показывают, что  $\omega_1^{\{\text{L,H}\}}(\text{Fe}-\text{NCS}) = \{\omega_1^{\text{L}} = 533.528 \text{ см}^{-1}, \omega_1^{\text{H}} = 252 \text{ см}^{-1}\}$ ,  $\omega_2^{\{\text{L,H}\}}(\text{phen}) = \{\omega_2^{\text{L}} = 379 \text{ см}^{-1}, \omega_2^{\text{H}} = 220 \text{ см}^{-1}\}$ . На рис. 1, 2 дано схематическое изображение фрагмента супрамолекулярного соединения  $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$  (псевдооктаэдрического комплекса и его ближайшего окружения) и электронных

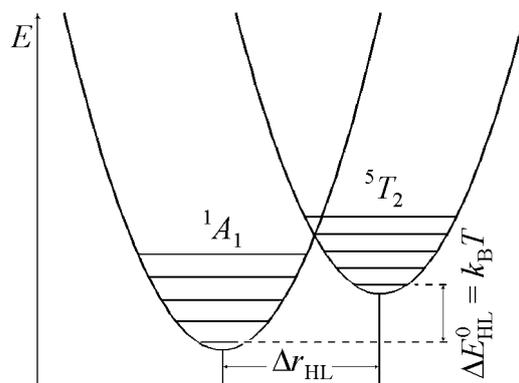
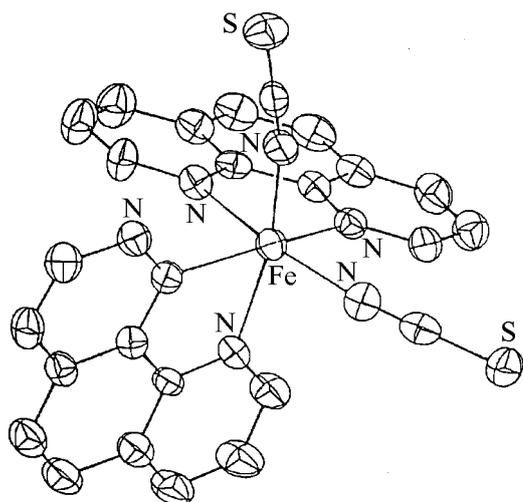


Рис. 1. Фрагмент молекулярной структуры  $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$

Рис. 2. Схематическое представление электронных потенциалов, реализующих спиновые состояния LS и HS:  $\Delta r_{\text{HL}}$  – расстояние между октаэдрическими комплексами;  $\Delta E_{\text{HL}}^0$  – разность между нулевыми колебательными «уровнями»

потенциалов, реализующих спиновые состояния LS ( $S = 0$ ) и HS ( $S = 2$ ) с соответствующими электронными состояниями  $(t_{2g})^6$  и  $(t_{2g})^4(e_{2g})^2$ . Упрощенная оценка вклада локальных мод колебаний совокупности гармонических осцилляторов, приписываемых LS- и HS-состояниям, предполагает вначале определение распределений фононов  $\langle n_i^{\{\text{H,L}\}}(x_i^{\{\text{H,L}\}}) \rangle$  с заданными характерными частотами  $\omega_i^{\text{L}}$  и  $\omega_i^{\text{H}}$ , а затем уже геометрическое усреднение самих

функций распределения  $\overline{\langle n(x) \rangle^*} = \left[ \prod_{i=1}^{\nu} \langle n_i \rangle \right]^{1/\nu}$  отдельно для каждого спинового состояния. На рис. 3 показаны зависимости  $\langle n_i^{\text{L}}(x_i^{\text{L}}) \rangle$  и  $\langle n_i^{\text{H}}(x_i^{\text{H}}) \rangle$  ( $i = 1, 2$ ) от температуры при фиксированных вышеприведенных частотах. Характеристические критические температуры для этих частот соответственно равны:  $\omega_1^{\text{H}} \Rightarrow T_{c(1)}^{\text{H}} = 57.71 \text{ K}$ ,  $\omega_1^{\text{L}} \Rightarrow T_{c(1)}^{\text{L}} = 122.17 \text{ K}$ ,  $\omega_2^{\text{H}} \Rightarrow T_{c(2)}^{\text{H}} = 50.38 \text{ K}$ ,  $\omega_2^{\text{L}} \Rightarrow T_{c(2)}^{\text{L}} =$

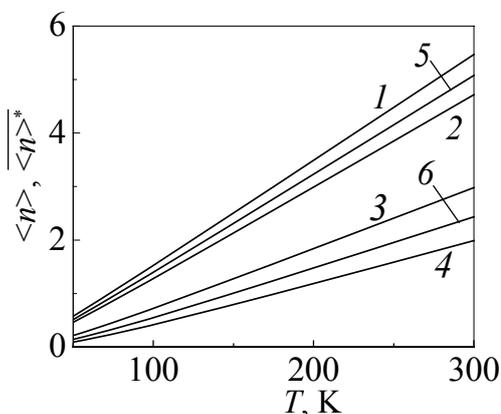


Рис. 3. Средние числа фононов в зависимости от температуры при заданной частоте для двух фононных мод: в состоянии HS: 1 –  $\langle n_2^{\text{H}} \rangle$ , 2 –  $\langle n_1^{\text{H}} \rangle$ ; в состоянии LS: 3 –  $\langle n_2^{\text{L}} \rangle$ , 4 –  $\langle n_1^{\text{L}} \rangle$ . Их средние геометрические: для состояния HS: 5 –  $\overline{\langle n^{\text{H}} \rangle^*}$ , для состояния LS: 6 –  $\overline{\langle n^{\text{L}} \rangle^*}$

= 86.79 К. Очевидно, для температур  $T \gtrsim T_{1/2}$  работает во всех случаях неравенство  $T_{c(i)}^{\{H,L\}} < T$ . Оценка вклада возбужденных фононных состояний при фиксированных частотах для ряда заданных температур  $T = \{100; 176.3; 250; 300\}$  К приводит к значениям  $\langle n(x(T)) \rangle \equiv \langle n(T) \rangle$ , представленным в табл. 1.

Таблица 1

Параметры	T, К			
	100	176.3	250	300
$\langle n_1^L \rangle$	0.41789	1.00036	1.58689	1.98944
$\langle n_1^H \rangle$	1.28063	2.58217	3.85122	4.71442
$\langle n_2^L \rangle$	0.72364	1.57219	2.40939	2.98069
$\langle n_2^H \rangle$	1.52672	3.02318	4.47907	5.46874

Значения  $\langle n(x) \rangle \geq 1$  позволяют судить о возможном вкладе возбужденных осцилляторных состояний. На рис. 3 также приведены зависимости  $\overline{\langle n_i(x_i) \rangle}^*$  от температуры для случая  $v^L = v^H = v = 2$ , когда для LS-состояния  $\overline{\langle n^L \rangle}^* \equiv \overline{\langle n(x^L(T)) \rangle}^* \equiv \left[ \langle n_1^L(x_1^L(T)) \rangle \langle n_2^L(x_2^L(T)) \rangle \right]^{1/2}$  (случай для HS-состояния получаем заменой L  $\rightarrow$  H). Оценка этих средних геометрических для ряда фиксированных использованных выше температур приводит к значениям, собранным в табл. 2.

Таблица 2

Параметры	T, К			
	100	176.3	250	300
$\overline{\langle n^L \rangle}^*$	0.54991	1.2541	1.95536	2.43514
$\overline{\langle n^H \rangle}^*$	1.39827	2.79398	4.15329	5.07759

Данные табл. 1, 2 и рис. 3 позволяют качественно оценить вклад возбужденных состояний фононов для разных температур. В случае  $v = 2$  и  $x \ll 1$  для  $T = 300$  К из (27) следует, что оценка  $\frac{\Delta S_{v,1}}{k} \approx \ln \frac{x_1^L x_2^L}{x_1^H x_2^H} + \frac{1}{12} \left( \overline{(x^H)^2} - \overline{(x^L)^2} \right)$ , где доминирующее первое слагаемое вообще не зависит от  $T$  и равно  $\ln \frac{x_1^L x_2^L}{x_1^H x_2^H} \equiv \ln \frac{\omega_1^L \omega_2^L}{\omega_1^H \omega_2^H} \approx 1.29388$ , а зависящий от  $T$  член при этом составляет все-

то  $\frac{1}{12} \left[ \overline{(x^H(300))^2} - \overline{(x^L(300))^2} \right] \approx -0.07221$ . В этом случае  $\Delta S_{v,1}^{HL}(300 \text{ K}) \approx$

$\approx (10.75807 - 0.06004) = 10.69803 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . В общем случае произвольного  $x$  более точная формула (14) для  $T = 300 \text{ K}$  дает оценку  $\Delta S_{v,1}^{HL}(300 \text{ K}) \approx 10.69445 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . При этом доминирующее слагаемое

$$\Delta S_{v,1}^{(1)HL} \Big|_{T=300\text{K}} = R \ln \frac{\langle n_1^H \rangle \langle n_2^H \rangle}{\langle n_1^L \rangle \langle n_1^L \rangle} \Big|_{T=300\text{K}} \approx 12.21929 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}, \text{ а дополнительные}$$

слагаемые (16),(17) соответственно равны  $\Delta S_{v,1}^{(2)HL}(300 \text{ K}) \approx -2.79528 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,

$\Delta S_{v,1}^{(3)HL}(300 \text{ K}) \approx 1.27043 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Согласно (14)–(17) оценки  $\Delta S_{v,1}^{HL}$  для

температур  $T = 100 \text{ K}$ ,  $T_{1/2}$ ,  $T = 250 \text{ K}$  приводят к следующим результатам:

$\Delta S_{v,1}^{HL}(100 \text{ K}) = 10.20579 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  (доминирующее слагаемое при этом

$\Delta S_{v,1}^{(1)HL} = 15.51842 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ),  $\Delta S_{v,1}^{HL}(T_{1/2}) = 10.57566 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  (при

$\Delta S_{v,1}^{(1)HL} = 13.32043 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ),  $\Delta S_{v,1}^{HL}(250 \text{ K}) = 10.63912 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  (когда

$\Delta S_{v,1}^{(1)HL} = 12.52686 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ). Оценки показывают, что для температур

$T \geq 250 \text{ K}$  высокотемпературное приближение работает достаточно хорошо,

тогда как при  $T < 250 \text{ K}$  наблюдаются некоторые расхождения (при этом

вклад возбужденных фононных состояний более ощутим для HS-фракции,

см. табл. 1, 2). Эти расхождения будут более значительными при учете дру-

гих нормальных колебаний, число которых для октаэдрического комплекса

$v = 15$ . Очевидно, определяя изменения  $\Delta S_{v,1}^{HL}$  в приближении высоких  $T$

(когда  $x \ll 1$ ) по формуле  $\Delta S_{v,1}^{HL} \approx R \ln \prod_{i=1}^v \left( \frac{\omega_i^L}{\omega_i^H} \right)$ , мы получаем заведомо за-

вышенную оценку. Используемые экспериментальные данные для, по-

видимому, доминирующих локальных мод колебаний в фенантролине дают

отношения  $\frac{\omega_1^L}{\omega_1^H} = 2.1172$ ,  $\frac{\omega_2^L}{\omega_2^H} = 1.723$  (при этом среднее геометрическое

$\left[ \left( \frac{\omega_1^L}{\omega_1^H} \right) \left( \frac{\omega_2^L}{\omega_2^H} \right) \right]^{1/2} \sim 1.9$ ), тогда как общепризнанным отношением для металл-

содержащих комплексов принято считать  $\frac{\langle \omega^L \rangle}{\langle \omega^H \rangle} \sim 1.2-1.5$  [3,20–22]. Грубую

оценку для случая учета 15 нормальных мод ( $v^L = v^H = 15$ ) можно найти, ес-

ли положить отношение  $\frac{\omega^L}{\omega^H} \approx \text{const}$  для всех 15 мод и получить оценку для

const = {1.9; 1.2}. Это приводит в первом случае к  $\Delta S_{v,1}^{(1)HL} \approx 15R \ln 1.9 \sim 80.8827 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , а во втором – к  $\Delta S_{v,1}^{(1)HL} \approx 15R \ln 1.2 \sim 22.7383 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Очевидно, существует значительное различие во вкладах в зависимости от отношения частот.

Из приведенных выше оценок следует, что хотя вклад возбужденных фоновых состояний ( $\langle n(x) \rangle > 1$ ) и не столь заметен в силу их небольшого числа (см. табл. 1, 2 и рис. 3), но само число колебательных мод  $\nu$  играет существенную роль (при этом, по-видимому, значительную роль может играть случай  $\nu^H \neq \nu^L$ ,  $\nu^H > \nu^L$ , если он реализуем в принципе), как и непосредственная температурная зависимость статистической суммы.

Рассмотрим в рамках двухуровневой модели термодинамический потенциал Гиббса смешанной системы

$$\begin{aligned} G &= \rho_L G_L + \rho_H G_H + G_{\text{int}} = \frac{1}{2}(G_L + G_H) + \frac{1}{2}\Delta G^{\text{HL}}(\rho_H - \rho_L) + G_{\text{int}} = \\ &= \bar{H} - TS = \frac{1}{2}(H_L + H_H) + \frac{1}{2}\Delta H^{\text{HL}}(\rho_H - \rho_L) + H_{\text{int}} - TS_{\text{mix}} - \\ &- T \left[ \frac{1}{2}(S^L + S^H) + \frac{1}{2}\Delta S^{\text{HL}}(\rho_H - \rho_L) \right]. \end{aligned} \quad (28)$$

Здесь

$$G_{\text{int}} = H_{\text{int}} - TS_{\text{mix}}, \quad (29)$$

$$\bar{H} = \rho_L H^L + \rho_H H^H + H_{\text{int}} = \frac{1}{2}(H^L + H^H) + \frac{1}{2}\Delta H^{\text{HL}}(\rho_H - \rho_L) + H_{\text{int}}, \quad (30)$$

$$S = \frac{1}{2}(S^L + S^H) + \frac{1}{2}\Delta S^{\text{HL}}(\rho_H - \rho_L) + S_{\text{mix}},$$

$$S_{\text{mix}} = -k \sum_{i=1}^2 \rho_i \ln \rho_i > 0, \quad (31)$$

$$S^{\{H,L\}} = S_{\text{el}}^{\{H,L\}} + S_{\text{vib.loc}}^{\{H,L\}} + S_{\text{vib.cr}}^{\{H,L\}}. \quad (32)$$

В формулах (28)–(32)  $\rho_i$  – статистический вес или плотность вероятности существования LS-, HS-фракции при соответствии  $i = 1$  ( $i \Rightarrow L$ ) и  $i = 2$  ( $i \Rightarrow H$ );  $\Delta S_{\text{el}}^{\text{HL}} = S_{\text{el}}^H - S_{\text{el}}^L = k \ln(g_2/g_1) = k \ln 5 = 13.37 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  (вырождение  $g = 2S + 1$  дает для HS-состояний  $S = 2$  значение  $g_2 = 5$ , для LS-состояний  $S = 0 - g_1 = 1$ );  $\Delta S_{\text{vib.loc}}^{\text{HL}}$  – соответствующее изменение энтропии локальных колебаний,  $\Delta S_{\text{vib.cr}}^{\text{hl}}$  – изменение энтропии вследствие колебаний решетки;

$$H^{\{H,L\}} = E_{\text{el}}^{\{H,L\}} + E_{\text{def.loc}}^{\{H,L\}} + E_{\text{def.cr}}^{\{H,L\}} + E_{\text{vib.loc}}^{\{H,L\}} + E_{\text{vib.cr}}^{\{H,L\}}, \quad (33)$$

где  $E_{el}^{\{H,L\}}$  – электронная часть внутренней энергии;  $E_{def. loc}^{\{H,L\}}$ ,  $E_{def. cr}^{\{H,L\}}$  – деформационная часть внутренней энергии, вызванная помещением иона металла в центр октаэдрического комплекса соответственно локального характера и кристалла в целом (при этом  $\Delta E_{def}^{HL} = \Delta E_{def. loc}^{\{H,L\}} + \Delta E_{def. cr}^{\{H,L\}} = \Delta_{elast}$ ,  $\Delta_{elast}$  – упругая часть внутренней энергии, обусловленная вышеуказанной деформацией);  $E_{vib. loc}^{\{H,L\}}$ ,  $E_{vib. cr}^{\{H,L\}}$  – колебательная часть внутренней энергии, обусловленная колебательными модами октаэдрического комплекса, носящими локальный характер (рассмотрено выше) и решеточными колебаниями соответственно:

$$H_{int} = J_0 + J_1\rho_H + J_2\rho_H^2. \quad (34)$$

Здесь параметры межмолекулярного взаимодействия  $J_0 = I_{LL}$ ,  $J_1 = 2(I_{LH} - I_{LL})$ ;  $J_2 = (I_{HH} + I_{LL}) - 2I_{LH}$  возникают вследствие предполагаемого разложения  $H_{int}$  по степеням плотности вероятности  $\rho_i$  ( $i = 1, 2$ ) [2,21]:

$$H_{int} = I_{LL}\rho_L^2 + 2I_{LH}\rho_H\rho_L + I_{HH}\rho_H^2, \quad (34')$$

откуда при условии нормировки  $\sum_{i=1}^2 \rho_i = 1$  и получаем (34). Заметим, что при:

1)  $J_i = 0$  или  $J_1 \neq 0$ , но  $J_2 = 0$  получаем приближение идеального ( $J_1 = J_2 = 0$ ) и квазиидеального раствора ( $J_1 \neq 0$ ,  $J_2 = 0$ ) (результат отсутствия или компенсации взаимодействий) [25]; 2)  $J_1 = 0$  или  $J_1 \neq 0$ , но  $J_2 \neq 0$  – приближение типа решеточного газа (приближение Брэгга–Вильямса) с Изинг-подобным взаимодействием [3,20–22]; 3)  $J_1 = -J_2 = J$  – приближение типа регулярных растворов [6]. Весовой «множитель»  $\rho_H$ , характеризующий заселенность HS-состояний, должен быть определен из условия вариации  $\delta G = 0$  по  $\rho_H$  с учетом условия связи  $\rho_H + \rho_L = 1$ . Уравнение, определяющее  $\rho_H$ , имеет вид

$$\frac{\partial G}{\partial \rho_H} = \Delta G^{HL} + \frac{\partial G_{int}}{\partial \rho_H} = 0. \quad (35)$$

Здесь

$$\frac{\partial G_{int}}{\partial \rho_H} = \frac{\partial H_{int}}{\partial \rho_H} - T \frac{\partial S_{mix}}{\partial \rho_H}, \quad (36)$$

где

$$\frac{\partial S_{mix}}{\partial \rho_H} = -k \ln \frac{\rho_H}{1 - \rho_H} = -k \ln K > 0, \quad (37)$$

равновесная функция

$$K = \frac{\rho_H}{1 - \rho_H} = \exp\left(-\frac{1}{k} \frac{\partial S_{mix}}{\partial \rho_H}\right) \quad (38)$$

и

$$\frac{\partial H_{int}}{\partial \rho_H} = J_1 + 2\rho_H J_2. \quad (39)$$

Уравнение равновесия (35) можно представить в виде

$$\ln K = - \left[ \frac{\Delta G_{\text{HL}} + \frac{\partial H_{\text{int}}}{\partial \rho_{\text{H}}}}{kT} \right]. \quad (40)$$

Формула (40) является основой в определении плотности вероятности спиновых состояний HS-фракций

$$\rho_{\text{H}} = \frac{1}{\left[ 1 + \exp \left( \frac{\Delta G^{\text{HL}} + \partial H_{\text{int}} / \partial \rho_{\text{H}}}{kT} \right) \right]}, \quad (41)$$

где

$$\Delta G^{\text{HL}} = \Delta H^{\text{HL}} - T \Delta S^{\text{HL}} \quad (42)$$

и  $\Delta H^{\text{HL}} > 0$ ;  $\Delta S^{\text{HL}} > 0$ . Из (40) можно определить температуру перехода  $T_{1/2}$ , когда  $\rho_{\text{H}} = 0.5$  и  $\ln K = 0$ . Тогда  $\Delta G^{\text{HL}}(T_{1/2}) = -\frac{\partial H_{\text{int}}}{\partial \rho_{\text{H}}}(T_{1/2})$  или  $\Delta H^{\text{HL}}(T_{1/2}) - T_{1/2} \Delta S^{\text{HL}}(T_{1/2}) = -\frac{\partial H_{\text{int}}}{\partial \rho_{\text{H}}}(T_{1/2})$  и

$$T_{1/2} = \frac{\Delta H^{\text{HL}}(T_{1/2}) + \left( \frac{\partial H_{\text{int}}}{\partial \rho_{\text{H}}}(T_{1/2}) \right)}{\Delta S^{\text{HL}}(T_{1/2})}, \quad (43)$$

где член  $\frac{\partial H_{\text{int}}}{\partial \rho_{\text{H}}}(T_{1/2}) = J_1 + J_2$ . Условие  $\Delta G^{\text{HL}} = 0$ , согласно (42) определяющее переходную температуру  $T_{1/2}$ , означает  $\frac{\partial H_{\text{int}}}{\partial \rho_{\text{H}}}(T_{1/2}) = 0$ , откуда следует

связь  $J_1(T_{1/2}) = -J_2(T_{1/2})$ . При этом если основываться на предполагаемом наличии экстремума функции  $H_{\text{int}}(\rho_{\text{H}})$  по отношению к аргументу  $\rho_{\text{H}}$  и непрерывности температурной зависимости параметров, определяющих в (34) межмолекулярное взаимодействие, то  $J_2 < 0$ ,  $J_1 > 0$ .

В Приложении 2 уравнение состояния (35) качественно проанализировано с позиции интерпретации функции  $\Delta G^{\text{HL}}$  при задаваемой аппроксимации величины  $\frac{\partial G_{\text{int}}}{\partial \rho_{\text{H}}}$ . Согласно определению

$$C_p = \left( \frac{\partial \bar{H}}{\partial T} \right)_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = -T \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p. \quad (44)$$

Под  $S$  и  $G$  в (44) понимаются термодинамические функции за вычетом их конфигурационных частей. Конкуренция энтальпии и энтропии, возникающая вследствие самосогласованного характера взаимодействий в смешанной

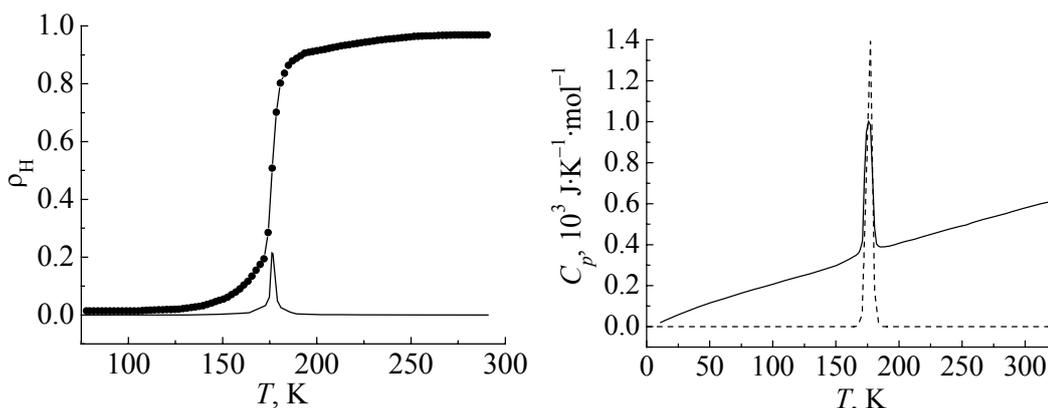
системе, приводит к определенным трудностям теоретической интерпретации теплоемкости системы, адекватной эксперименту. Удобно определить теплоемкость через энтальпию смешанной системы

$$C_p = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{H^L + H^H}{2} \right) + \left( \frac{\partial \rho_H}{\partial T} \right) \Delta H^{\text{HL}}(T) + \rho_H \left( \frac{\partial \Delta H^{\text{HL}}}{\partial T} \right) + \frac{\partial H_{\text{int}}}{\partial T}. \quad (45)$$

В отсутствие внешнего давления в приближении  $\frac{\partial H_{\text{int}}}{\partial T} = \frac{\partial H_{\text{int}}}{\partial \rho_H} \left( \frac{\partial \rho_H}{\partial T} \right) = 0$  (т.к.  $\left( \frac{\partial \rho_H}{\partial T} \right) \neq 0$ , то  $\frac{\partial H_{\text{int}}}{\partial \rho_H} = J_1 + 2\rho_H J_2 = 0$  в случаях  $J_1 = J_2 = 0$  или  $J_1 = -2\rho_H J_2$ ), предполагая независимость энтальпии от  $T$ , когда  $\Delta H^{\text{HL}} = \text{const}$ , приходим к стандартной доминантной аппроксимации вида

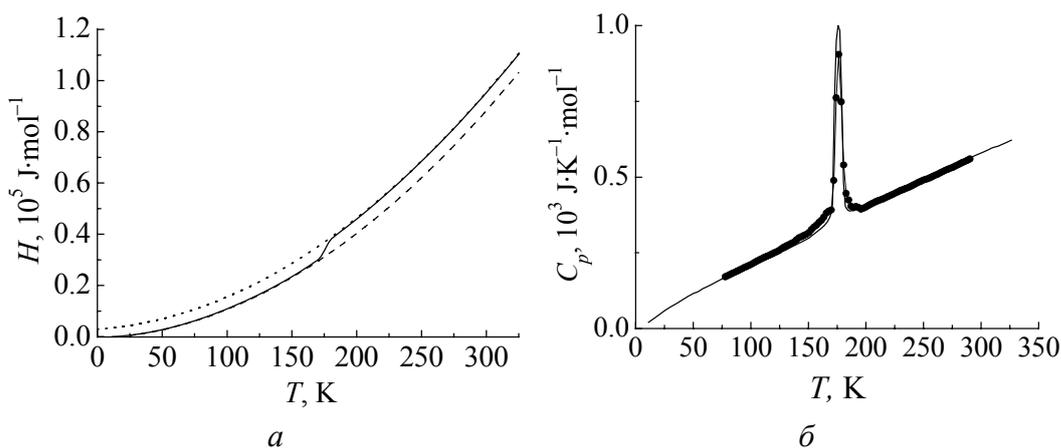
$$C_p \approx \left( \frac{\partial \rho_H}{\partial T} \right)_p \Delta H^{\text{HL}}. \quad (46)$$

Оценка теплоемкости по (46) с использованием экспериментальных данных по  $\rho_H(T)$ ,  $\frac{\partial \rho_H}{\partial T}$  и  $C_p(T)$  (рис. 4, 5) в задаваемом приближении,  $\Delta H^{\text{HL}} \approx \Delta H^{\text{HL}}(T_{1/2}) = 8.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [1] приводит в сравнении с экспериментальной кривой  $C_p$  к определенным расхождениям (рис. 5). Для устранения несоответствия, исходя из формы восстановленной из эксперимента температурной зависимости энтальпии смешанной системы согласно формуле  $\bar{H} = \int C_p dT$  (рис. 6,а; 7) и из соображений, приведенных ниже, учтем явную зависимость энтальпии каждой фракции от температуры в виде

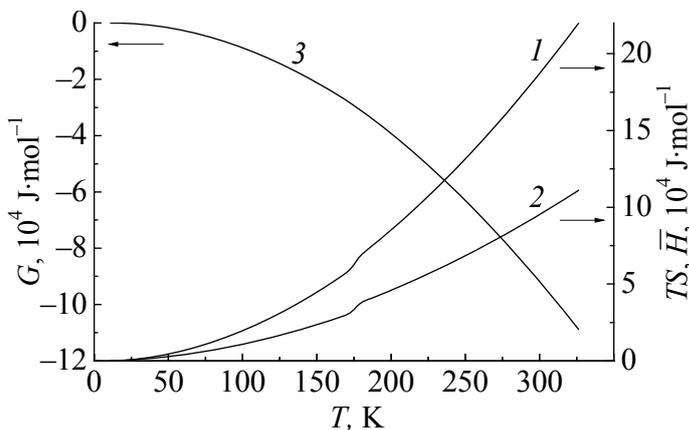


**Рис. 4.** Температурные зависимости плотности вероятности  $\rho_H$  (—●—) и ее производной (—) для HS-состояния в  $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ , построенные на основе эксперимента по магнитной восприимчивости [12]

**Рис. 5.** Температурные зависимости  $C_p$  для  $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ : — — экспериментальная [23], --- — теоретическая ( $C_p = \Delta H \cdot \partial \rho_H / \partial T$ , в предположении  $\Delta H = \text{const}$  для случая, когда  $\Delta H = \Delta H(T_{1/2}) = 8.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )



**Рис. 6.** Аппроксимирующее представление энтальпии (а) и теплоемкости (б) смешанной системы: а: — — энтальпия  $\bar{H}$ , --- — ее компонента  $H_L$  ( $(1 - \rho_H)(-700.74 + 22T + 0.916T^2)$ ), .... —  $H_H$  ( $\rho_H(2938.76 + 34.08T + 0.914T^2)$ ); б: — — экспериментальная и • — теоретическая теплоемкость  $C_p$

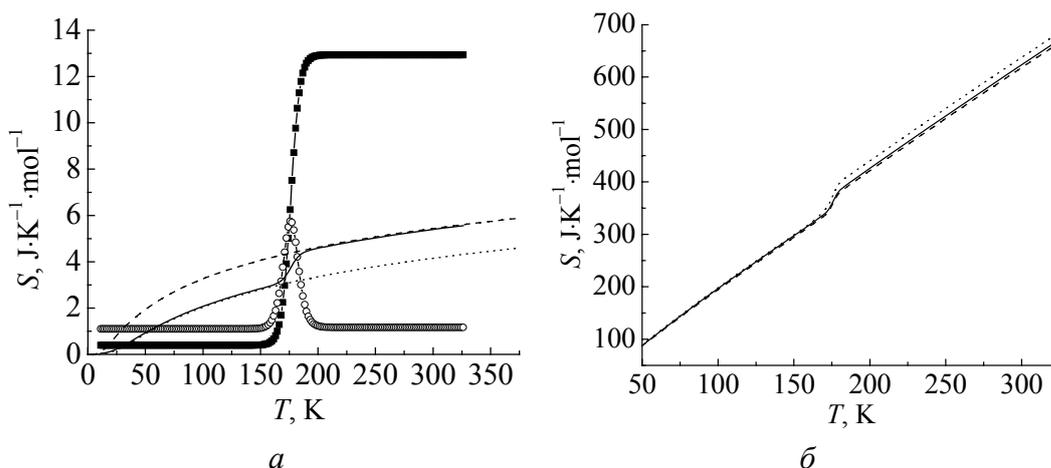


**Рис. 7.** Графики термодинамических потенциалов, восстановленных из экспериментальной зависимости  $C_p$  для  $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ : 1 —  $TS$ , 2 —  $\bar{H}$ , 3 —  $G$

$$H^{\{H,L\}} = c_{\{H,L\}} + b_{\{H,L\}}T + a_{\{H,L\}}T^2. \quad (47)$$

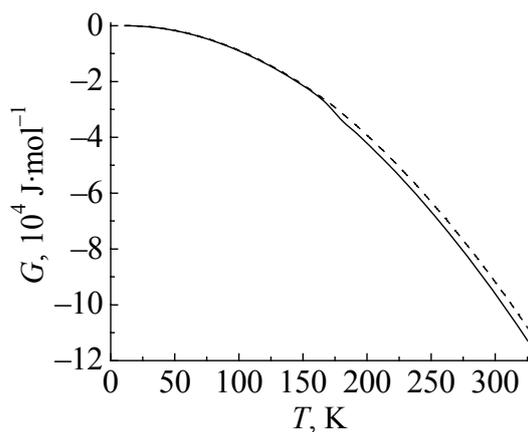
Коэффициенты разложения (47) находим подгонкой  $\bar{H} = (1 - \rho_H)H^L + \rho_H H^H$  к восстановленной из экспериментальной  $C_p$  на доступном температурном интервале (рис. 6,а; 7). При такой подгонке, несмотря на явное пренебрежение членами  $H_{\text{int}}$ , они, тем не менее, неявно присутствуют в  $\rho_H$ , а значит, и при усреднении коэффициентов аппроксимации согласно (47). Очевидное улучшение согласия теории и эксперимента (рис. 6,б) говорит в пользу предполагаемой зависимости (47). Заметим, что именно доминирующий член в (45) несет основную энтропийную нагрузку. Все прочие слагаемые и предполагаемые явные зависимости параметров от  $T$  обусловлены изменением объема и фононами с сопутствующим самосогласованием. Это подчеркивается аналогией с однородной, однокомпонентной (однофракционной) средой, когда до усреднения (самосогласования) имеем  $C_p = (\partial E / \partial T)_V + [(\partial E / \partial V)_T + p](\partial V / \partial T)_P$  [28] (здесь члены в скобках, ум-

ноженные на коэффициент теплопроводности  $\alpha_P V = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ , определяют изменение внутренней энергии среды вследствие изменения ее объема  $\left[ \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right]$  и работы внутреннего давления  $P$  по расширению тела  $\left( p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right)$ , причем для конденсированных сред второе слагаемое на несколько порядков меньше первого). При этом теплоемкость можно представить в виде соотношения  $C_P = C_V + (TV\alpha_P^2)/\beta_T$  (где  $\beta_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$  – коэффициент упругого сжатия или сжимаемость), которое в свою очередь при учете фононных частот от объема (в приближении Грюнайзена  $\frac{d \ln \omega}{d \ln V} = -\gamma_G$ ) с использованием соотношения Грюнайзена  $(\alpha_P/\beta_T) = \gamma_G (C_V/V)$  сводится к виду  $C_P = C_V (1 + \gamma_G \alpha_T T)$ . Следует отметить, что в общем случае  $C_V$ ,  $\gamma_G$ ,  $\alpha_T$  сами являются функциями температуры (при этом  $\alpha_T(0) = 0$  и  $C_V(0) = 0$ ) [27–30]. Приведенные выше соотношения показывают, что  $C_p$  пропорционально  $C_V$  и  $C_p > C_V$  на величину ангармоничности, обусловленной параметрами  $\gamma_G$ ,  $\alpha_T$ . Этими соображениями по сути и обуславливается принятая нами явная аппроксимирующая температурная зависимость термодинамических потенциалов ( $H^{\{HL\}}$ ) (47) исследуемой двухкомпонентной системы, где с необходимостью следует учитывать ее кооперативность. К тому же можно сделать вывод о доминировании в (45) второго слагаемого в сравнении с остальными (с определенными оговорками, отмеченными выше и связанными с самосогласованностью системы), что подчеркивает превалирующую роль энтропии в сравнении с энтальпией. А более удовлетворительное согласование «крыльев»  $C_p$  говорит о ключевой роли длинноволновой фононной подсистемы в рассматриваемой области  $T$  (рис. 6,б). Восстановленные зависимости от  $T$  энтальпии, энтропии смешанной системы  $S = \int C_p d \ln T$  (без учета конфигурационной части) и соответствующего термодинамического потенциала Гиббса  $G = \bar{H} - TS$  показаны на рис. 7. Знак  $G < 0$  говорит о доминировании энтропийного характера взаимодействия в системе. Роль фононов прослеживается на графиках (рис. 8), отображающих поведение полной энтропии ансамбля  $S$ , ее электронной части  $S_{el} = \rho_H S_{el}^H$ , вибронной  $S_{vib.loc} = \rho_L S_{vib.loc}^L + \rho_H S_{vib.loc}^H$  (где  $S_{vib.loc}^{\{H,L\}}$  оценивается по (6), (10)), энтропии смешения  $S_{mix}$  и их разностей, что позволяет в некоторой степени судить о соответствующих вкладах колебаний октаэдрических комплексов и решетки. По оценкам, основанным на калориметрических измерениях  $C_p(T)$  в  $Fe(phen)_2(NCX)_2$  (где  $X = S, Se$ ), величина  $\Delta S^{HL} \approx 50 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  [3,5]. Проведенные оценки  $\Delta S_{vib.loc}^{H,L}$  для



**Рис. 8.** Поведение различных частей энтропии смешанной системы: *a*: ■ –  $S_{el}$ , ○ –  $S_{mix}$ , — –  $S_{vib.loc}$ , - - - -  $S_{vib.loc}^H$ , ···· –  $S_{vib.loc}^L$ ; *б*: — –  $S_{exp}$ , - - - -  $S_{exp} - S_{vib.loc}$ , ···· –  $S_{exp} + S_{mix} + S_{el}$

$Fe(phen)_2(NCS)_2$  показывают, что вклад локальных колебаний может предположительно составлять ~ 30–50% от этой величины. Оставшаяся часть изменения вибронной энтропии системы, реализующей СП, обусловлена, очевидно, другими колебательными степенями свободы, связанными в первую очередь, по-видимому, с колебаниями решетки. Предполагаемый малый перегиб истинной функции  $G$  (учитывающей конфигурационные части) в окрестности  $T_{1/2}$  (рис. 9) говорит о некоторых элементах проявления фазового перехода I рода и о небольшом, но явном наличии  $\Delta G^{HL}$ , что может свидетельствовать о возможной тенденции системы к осуществлению гистерезиса при определенных условиях, на что указывалось в [8].



**Рис. 9.** Графическое сравнение потенциалов Гиббса: - - - -  $G_{exp} = H_{exp} - TS_{exp}$  (эксперимент); — –  $G = G_{exp} - T(S_{mix} + S_{el})$ , предполагаемая реальная зависимость

$S$  в окрестности точки перехода  $T_{1/2}$  говорит о тенденции системы к фазовому переходу, который в сравнении с общепринятыми критериями фазовых переходов I и II родов как бы совмещает элементы обоих (Приложение 3).

Условие равновесия, определяемое (40), предполагает существование равновесных решений в случае, если графики левых и правых частей формулы касаются или пересекаются. Однако даже грубая схема реализации равновесного условия (даже в приближении  $\partial H_{int} / \partial \rho_H = 0$ ) при экстраполированном (исходя из графика постро-

енной реальной  $G$  (рис. 9)) выделении идеальных потенциалов по аналогии с (47) типа

$$\Delta G^{\{\text{HL}\}} \sim \Delta \tilde{c}_{\{\text{HL}\}} + \Delta \tilde{b}_{\{\text{HL}\}} T + \Delta \tilde{a}_{\{\text{HL}\}} T^2$$

(где  $\Delta G^{\text{HL}}$  может быть определено через «чистые» термодинамические потенциалы  $G^{\text{L}}$ ,  $G^{\text{H}}$  невзаимодействующих фракций) весьма проблематична. Это связано с тем, что подгонку следует осуществлять по кривой  $G$  смешанной системы, но для асимптотических температур (довольно-таки далеких от  $T_{1/2}$ ), что приводит к определенным сложностям, возникающим, с одной стороны, с правильным построением вначале на доступном материале самой реальной кривой  $G$ , а, с другой стороны, из-за высокой чувствительности самих параметров разложения  $G^{\{\text{HL}\}}$  – к выбору асимптотического интервала  $\Delta T$  (к нему привязывается подгонка), который существенно зависит от правильного построения истинного профиля  $G$  на всей температурной шкале. Поэтому, по нашему мнению, проще было бы осуществлять подгонку по всему профилю истинной  $G$  (тогда коэффициенты разложения  $G^{\text{L}}$ ,  $G^{\text{H}}$  приобретают смысл неких усредненных по всей шкале  $T$  параметров), что в итоге меняет смысловую схему выделения чистых фракций (что априори лежит в основе смешанного приближения двухуровневой модели), связанную прямо с асимптотикой поведения смешанной системы на границах температурного интервала  $(0, \infty)$ .

Очевидно, и само условие  $\partial H_{\text{int}} / \partial \rho_{\text{H}} = 0$ , и явная зависимость  $H_{\text{int}}$  от температуры (зависимость параметров  $J_1(T)$ ,  $J_2(T)$  с учетом их знаков) могут качественно повлиять как на зависимость от  $T$  функции правой части уравнения равновесия, так и на степень наклона кривой и кривизны  $\rho_{\text{H}}(T)$  и  $G(T)$  в окрестности точки перехода  $T_{1/2}$ , а значит, по сути, как на процесс СП, так и на проявление гистерезиса, если он существует. Предполагаемая температурная зависимость разности  $\Delta G^{\text{HL}}$  при определенных условиях, накладываемых на  $H_{\text{int}}$ , рассмотрена в Приложении 2. Более последовательно оценку решеточных колебаний можно осуществить, используя модели Эйнштейна или Дебая, как, например, это было сделано для случая учета акустических колебаний в [18].

### Обсуждение

Несмотря на упрощающие предположения, как показывают аппроксимации, описание с точки зрения двухуровневой модели влияния фононов на спиновые переходы в металлосодержащих комплексных соединениях типа фенантролина позволяет сделать определенные, вполне качественные оценки. Такой подход априори предполагает аддитивность термодинамических функций, поскольку статистическая сумма смешанной системы оказывается состоящей из произведения независимых статистических сумм отдельных подсистем типа  $Z = Z_{\text{el}} Z_{\text{vib.loc}} Z_{\text{vib.cr}}$ , что позволяет пренебречь взаимодей-

вием между подсистемами (перемешивание на данном этапе и корреляции отсутствуют). Поэтому свободная энергия Гельмгольца представляется линейной комбинацией  $F = F_{el} + F_{vib.loc} + F_{vib.cr}$ . И только на этой стадии отдельные сомножители общей статистической суммы представляются линейной комбинацией типа  $Z_{el} = z^L + z^H$ , где  $z^{\{H,L\}} = g_{\{H,L\}} e^{-E_{\{H,L\}}/kT}$  ( $g_{\{H,L\}}$  – числа вырождения). Однако наличие внутренних параметров (скрытых переменных) системы, таких, например, как внутренняя деформация, обусловленная присутствием в октаэдрическом комплексе центрированного парамагнитного иона металла, осуществляющего спиновые переходы (деформацию динамического характера обуславливают также квазигармонические колебания системы и ангармонизм), приводят к перенормировке взаимодействий. Напряженные состояния в октаэдрическом комплексе (а значит, и во всем кристалле), вызванные взаимодействием  $d$ -электронов оболочки иона металла, центрированного в псевдооктаэдре, с лигандами, обуславливают деформацию комплекса, что меняет его эффективный объем и конфигурацию. В этом случае необходимо рассматривать потенциал Гиббса системы, а не свободную энергию Гельмгольца. К тому же фононная подсистема вследствие зависимости частот от плотности «частиц», находящихся в LS- и HS-состояниях (т.е. зависимость от объема, изменяющегося в свою очередь в результате изменения  $T$  и давления), должна порождать самосогласованное взаимодействие между составляющими элементами всей системы. Внутреннее давление вносит свои коррективы в условие самосогласования. Поскольку частота, изменяясь по закону  $\omega(T) \cong \omega_0 \left(1 - \langle \gamma_G \rangle \frac{\Delta V}{V}\right)$  (что по сути оказывается следствием приближения Грюнайзена  $\frac{d\omega}{dV} = -\gamma_G \frac{\omega}{V}$  [25–29] с последующей аппроксимацией конечными разностями  $\frac{d\omega}{dV} \approx \frac{\Delta\omega}{\Delta V}$ ), зависит от деформации  $\frac{\Delta V}{V} = U$  (которую приближенно можно представить линейной комбинацией деформационных полей различной природы, выражаемых через внутренние параметры, через средние величины которых выражаются другие физические переменные), поэтому и возникает самосогласованный, кооперативный характер системы. Следовательно, в общем случае значения энергетических уровней  $E_{el}^{\{H,L\}}$ ,  $E_{vib.loc}^{\{H,L\}}$  на самом деле будут функцией усредненных внутренних параметров, определяемых из условий (типа  $\frac{\partial G}{\partial q} = 0$ ,  $\frac{\partial G}{\partial u} = 0$ , где  $q, u$  – деформации октаэдрических комплексов и окружающей их среды, составной частью которой сами комплексы и являются (см. [16,31])), дополняющих основное условие равновесия  $\frac{\partial G}{\partial \rho_H} = 0$ .

Очевидно, внешнее давление должно вносить коррективы в схему самосогласования, определяющего кооперативность системы. С целью учета самосогласованных связей целесообразно представить статистическую сумму всей системы в виде, например, линейной комбинации статистических сумм отдельных частей типа  $Z \approx z_{el}^L z_{vib.loc}^L z_{vib.cr}^L + z_{el}^H z_{vib.loc}^H z_{vib.cr}^H$ , что, конечно же, нарушит аддитивность системы из-за более сильной корреляции связи элементов.

К тому же заметим, что изменение частотных характеристик фононной подсистемы, существенно влияющих на спиновые состояния, очень чувствительно к химическому замещению. Это наглядно продемонстрировано на примере изменения  $C_p(T)$  и кристаллографических данных в  $Fe(abpt)_2(NCX)_2$  ( $X = S, Se$ ) при замещении  $S \rightarrow Se$  [24], когда  $T_{1/2}(Se) > T_{1/2}(S)$ , а  $C_p(T_{1/2}(Se)) > C_p(T_{1/2}(S))$  при очевидном сдвиге по шкале  $T$ . Это, по-видимому, в первом приближении объясняется изменением массы октаэдрического каркаса, что отражается как на статической деформации, так и динамической вследствие зависимости ( $\omega = \sqrt{K/M}$ ) частот соответствующих мод локальных колебаний от приведенной массы и упругих постоянных. Заметим, что изменение силовых постоянных (частот) локальных мод колебаний обусловлено ангармонизмом и, по-видимому, с преимущественно вибронным механизмом [33]. К тому же и частотные, и кристаллографические характеристики чувствительны к cis- и trans-позициям NCX-групп [24].

В отношении членов взаимодействия  $H_{int}$  можно сказать, что в приближении среднего поля члены этого слагаемого в потенциале Гиббса, по всей вероятности, проистекают из  $\Delta_{elast}$ , условно разбиваемое на «коротко-» и «дальнодействие», которые в любом приближении и представлении каким-то образом связаны (предполагаемая связь может быть при определенных предпосылках установлена достаточно просто [13]).

Наконец, следует обратить внимание и на мало освещаемые в литературе анизотропные и поляризационные свойства спин-кроссоверных систем, эффект Яна–Теллера [33]. Нельзя игнорировать также и возможное существование промежуточных спиновых состояний, которые при определенных условиях могут, по-видимому, становиться основными (или иметь тенденцию стать таковыми). Существование промежуточного спинового состояния, очевидно, осуществимо вследствие перераспределения электронной плотности в октаэдрическом комплексе, когда заряд иона металла становится дробным, характеризуя промежуточную валентность, либо в результате спин-орбитального взаимодействия или каких-то характерных статико-динамических деформаций связей металл–лиганд с учетом ангармонизма и кооперативности – это может предположительно привести к «виртуальным» энергетическим состояниям в системе и, как следствие, к определенным гистерезисным явлениям.

### Выводы

В результате проведенных исследований в рамках двухуровневой модели в отношении влияния фононов на температурно-индуцированный спиновый кроссовер в металлсодержащих соединениях на примере  $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$  были выяснены следующие основные особенности в поведении смешанной системы.

1. Вклад локальной фононной подсистемы (колебаний октаэдрического комплекса в гармоническом приближении) зависит прежде всего от числа мод, затем – от возбужденных фононных состояний отдельных осцилляторов, что существенно сказывается на реализации HS-состояний при повышении температуры.

2. Явно прослеживается энтропийный характер взаимодействий в смешанной системе исследуемого типа, проявленный в перераспределении энтальпийных степеней свободы к энтропийным. На это указывает более резкое изменение энтропии  $S$  в сравнении с энтальпией  $H$ , приводящее к такой зависимости потенциала Гиббса от  $T$ , что на всей температурной шкале  $G < 0$ .

3. Резонансный характер  $C_p$  в точке перехода  $T_{1/2}$  и само поведение экспериментальной кривой теплоемкости на доступной температурной шкале, как и поведение восстановленных температурных зависимостей  $G$ ,  $H$ ,  $S$  с явно выраженной  $S$ -образностью и точкой перегиба в окрестности  $T_{1/2}$ , свидетельствуют о своеобразии фазового СП, представляющего тенденцию к элементам фазовых переходов как I, так и II родов, но обладающего, по-видимому, такими особенностями, которые можно характеризовать как фазовый переход особого рода.

4. Определенная  $S$ -образность термодинамических функций в окрестности перехода говорит о сложном характере поведения системы в данной области, тогда как выход на доминирующие состояния HS и LS наблюдается на «крыльях», тяготеющих к слабой нелинейной зависимости от  $T$ . Характерное поведение зависимости от  $T$  «крыльев» термодинамических и калориметрических функций свидетельствует о вкладе прежде всего фононов решетки и об их взаимодействии с электронной подсистемой. Это в основном обусловлено ангармонизмом (тепловое расширение плюс изменение констант упругой связи).

5. Удовлетворительный результат подгонки температурного поведения энтальпии и теплоемкости свидетельствует о возможной реализации приближения квазиидеальных растворов, в котором компенсируются взаимодействия между комплексами, а оставшаяся часть взаимодействия комплексов зависит от температуры.

6. Тенденция в поведении  $C_p$  на всей экспериментальной температурной шкале теоретически смоделирована вполне удовлетворительно. Сравнение экспериментальной кривой теплоемкости с модельной теоретической кривой говорит прежде всего о необходимости учитывать зависимость термодинамических функций обеих фракций от  $T$ . В общем случае теоретическое

определение  $C_p$  должно учитывать поправки, отсутствующие при стандартном подходе.

7. Поведение энтропийных кривых позволяет судить о значительном вкладе в СП и  $C_p$  фононов по отношению к другим степеням свободы системы.

8. Очевидная монотонно непрерывная  $S$ -образная температурная зависимость кривой  $S(T)$  исследуемой системы, характеризующаяся соотношениями  $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p > 0$  и  $\left(\frac{\partial^2 T}{\partial S^2}\right)_p \geq 0$ , позволяет говорить о прохождении термического

коэффициента устойчивости  $T/C_p$  через резко выраженный минимум, что является характеристикой фазовых превращений системы в закритической области изменения ее термодинамических параметров. Свойства системы в закритической области изменяются непрерывно на некотором температурном интервале в окрестности точки перехода  $T_{1/2}$  и сопровождаются прохождением системы через область относительно пониженной устойчивости (где коэффициент энтропоемкости  $T/C_p$  экстремален) [32].

Вероятнее всего, степень наклона кривой  $\left(\frac{\partial^2 T}{\partial S^2}\right)_p$  в окрестности точки перехода  $T_{1/2}$  (определяемая величиной  $\left(\frac{\partial^3 T}{\partial S^3}\right)_p$  в этой точке) характеризует степень устойчивости и по предположению связана с наличием или отсутствием гистерезиса. Для более полной характеристики поведения системы в переходной области необходимо, несомненно же, исследование изодинамического (механического) коэффициента устойчивости  $(\partial P/\partial V)_T$  в отношении изменения объема  $V$  и температуры  $T$  (целесообразно выяснить положение точки перегиба, решив уравнение  $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0$ , знак  $\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}$  в этой точке и, конечно же, температурное поведение  $(\partial P/\partial V)_T$ ) [27–30,32]. Кроме этого, заметим, давно известно, что переходы в «безспиновых» кристаллических полимерах (например, в полиэтилене 1) в большинстве случаев имеют характер закритических, где механический  $(\partial P/\partial V)_T$  и термический  $T/C_p$  коэффициенты устойчивости проходят через резко выраженные минимумы, так же как и детерминант устойчивости [32]. Роль фононов в переходной области как для исследуемого соединения, так и для ему подобных несомненна. Очевидно, что область устойчивости (в окрестности  $T_{1/2}$ ) в закритическом состоянии системы (если оно реализуется) с резко проявленным вибронно-самоорганизующимся характером взаимодействий тесно связана и с гистерезисным поведением металлоорганики, реализующей СП.

В заключение подчеркнем, что, как свидетельствуют оценки, проведенные исследования и выводы, фононы в соединениях, реализующих темпера-

турно-индуцированный СП, играют, без сомнения, одну из ключевых ролей. Это прежде всего фононы локальных колебаний с учетом ангармонизма (преимущественно с вибронным механизмом), самосогласованные с фононным полем окружения (решетки). Очевидно, дальнейшее исследование СП в металлоорганических соединениях необходимо проводить с более последовательным учетом корреляций между взаимодействующими элементами смешанной системы с целью более удовлетворительного описания ее кооперативных свойств. Для этого необходимо расширить рамки двухуровневой модели, что в определенной мере, конспективно было затронуто в статье. По-видимому, спиновый кроссовер в металлоорганике с присущими ему самоорганизацией и кооперативными свойствами можно сопоставить с «критическими» или закритическими явлениями [32].

1. E. König, G. Ritter, S.K. Kulshreshtha, Chem. Rev. **85**, 219 (1985).
2. O. Kahn, Molecular magnetism, VCH Publishers, Inc. (1993).
3. A. Hauser, H. Spiering, Angew. Chem. **33**, 2024 (1994).
4. P. Gütlich, Y. Garcia, H.A. Goodwin, Chem. Soc. Rev. **29**, 419 (2000).
5. M. Sorai, S. Seki, J. Phys. Chem. Solids **35**, 555 (1974).
6. C.P. Slichter, H.G. Drickamer, J. Chem. Phys. **56**, 2142 (1972).
7. P. Gütlich, H. Köppen, R. Link, H.G. Steinhäuser, J. Chem. Phys. **70**, 3977 (1979).
8. E.W. Müller, H. Spiering, P. Gütlich, Chem. Phys. Lett. **93**, 567 (1982).
9. E. Meissner, H. Köppen, H. Spiering, P. Gütlich, Chem. Phys. Lett. **95**, 163 (1983).
10. E.W. Müller, H. Spiering, P. Gütlich, J. Chem. Phys. **79**, 1439 (1983).
11. E. König, G. Ritter, J. Waigel, H.A. Goodwin, J. Chem. Phys. **83**, 3055 (1985).
12. S. Usha, R. Srinivasan, Chem. Phys. **100**, 447 (1985).
13. N. Willenbacher, H. Spiering, J. Phys. C: Solid Phys. **21**, 1423 (1988); H. Spiering, N. Willenbacher, J. Phys.: Condens. Matter **1**, 10089 (1989).
14. C.P. Köhler, R. Jakobi, E. Meissner, L. Wiehl, H. Spiering, P. Gütlich, J. Phys. Chem. Solids **51**, 239 (1990).
15. V. Ksenofontov, H. Spiering, Sreiner et al., J. Phys. Chem. Solids **60**, 393 (1999).
16. T. Kambara, J. Chem. Phys. **70**, 4199 (1979); J. Phys. Soc. Jpn. **49**, 1806 (1980); J. Chem. Phys. **74**, 4557 (1981); J. Phys. Soc. Jpn. **50**, 2257 (1981).
17. N. Sasaki, T. Kambara, J. Phys. C: Solid State Phys. **15**, 1035 (1982).
18. F. Ogata, T. Kambara, N. Sasaki, K.I. Gondaira, J. Phys. C: Solid State Phys. **16**, 1391 (1983).
19. R. Zimmermann, E. König, J. Phys. Chem. Solids **38**, 779 (1977).
20. A. Bousseksou, H. Constant-Machado, F. Varret, J. Phys. I France **5**, 747 (1995).
21. C. Enachescu, J. Linares, F. Varret, J. Phys.: Condens. Matter **13**, 2481 (2001).
22. R. Voča, W. Linert, Monatshefte für Chemie **134**, 199 (2003).
23. M. Sorai, Bull. Chem. Soc. Jpn. **74**, 2223 (2001).
24. N. Moliner, C. Muñoz, S. Létard, J-F. Létard et al., Inorg. Chem. Acta **291**, 279 (1999).
25. R.A. Swalin, Thermodynamics of solids, John Wiley & Sons, N.Y. (1972).
26. Y. Garcia, V. Ksenofontov, G. Levchenko, P. Gütlich, J. Mater. Chem. **10**, 2274 (2000).
27. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Статистическая механика, Наука, Москва (1973).

28. А.И. Ансельм, Основы статистической физики и термодинамики, Наука, Москва (1973).
29. Л. Журифалько, Статистическая физика твердого тела, Мир, Москва (1975).
30. П.П. Павинский, Введение в теорию твердого тела, Изд-во Ленингр. ун-та, Ленинград (1979).
31. В.В. Шелест, А.В. Христов, Г.Г. Левченко, ФТВД **11**, № 3, 16 (2001); ФТВД **16**, № 2, 28 (2006).
32. В.К. Семенченко, Избранные главы теоретической физики, Просвещение, Москва (1966).
33. И.Б. Берсукер, Эффект Яна–Теллера и вибронные взаимодействия в современной химии, Наука, Москва (1987).

### Приложение 1

#### Основные термодинамические свойства линейного гармонического вибратора

Статистическая сумма  $Z(x)$  и ее связь с плотностью фононов  $n(x)$  и их средним числом  $\langle n(x) \rangle$ :

$$Z = \sum_{m=0}^{\infty} e^{-x(m+1/2)} = e^{-x/2} \sum_{m=0}^{\infty} e^{-xm} = e^{-x/2} n(x), \quad (\text{П1.1})$$

$$n(x) = \frac{1}{1 - e^{-x}} = e^{x/2} Z(x) = e^x \langle n(x) \rangle, \quad (\text{П1.2})$$

$$\langle n(x) \rangle = \frac{1}{e^x - 1} = e^{-x/2} Z(x) = e^{-x} n(x), \quad (\text{П1.3})$$

$$Z^2(x) = n(x) \langle n(x) \rangle, \quad n(x) - \langle n(x) \rangle = 1, \quad n(x) + \langle n(x) \rangle = \text{cth} \frac{x}{2}. \quad (\text{П1.4})$$

Здесь  $x = \frac{\hbar\omega}{kT} = \frac{T_c}{T} = \frac{2\varepsilon_{0(\text{vib})}}{kT}$ , где  $\omega$ ,  $T_c = \frac{\hbar\omega}{k}$ ,  $\varepsilon_{0(\text{vib})} = \frac{1}{2}\hbar\omega$  – основная частота, характерная температура и нулевая энергия фононной моды соответственно. На рис. П1.1, П1.2 приведены зависимости функций  $Z(x)$ ,  $n(x)$ ,  $\langle n(x) \rangle$  от параметра  $x$  и от  $T_c$  (или  $\omega$  при заданной  $T = \text{const}$ ) соответственно. Вклад возбужденных состояний вибратора в термодинамические потенциалы характеризуется значениями параметра  $x$ , для которого  $\langle n(x) \rangle \geq 1$ .

Термодинамические функции вибратора:

$$\frac{F_{\text{vib}}}{kT} = -\ln Z = \ln \left[ 2\text{sh} \left( \frac{x}{2} \right) \right] = - \left[ \frac{x}{2} + \ln \langle n(x) \rangle \right], \quad (\text{П1.5})$$

$$\frac{E_{\text{vib}}}{kT} = T \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = \left( \frac{x}{2} \right) \text{cth} \left( \frac{x}{2} \right) = \left[ \frac{x}{2} + x \langle n(x) \rangle \right], \quad (\text{П1.6})$$

$$\frac{S_{\text{vib}}}{k} = \ln Z + T \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = \frac{E_{\text{vib}} - F_{\text{vib}}}{kT} = \ln \langle n(x) \rangle + x + x \langle n(x) \rangle. \quad (\text{П1.7})$$

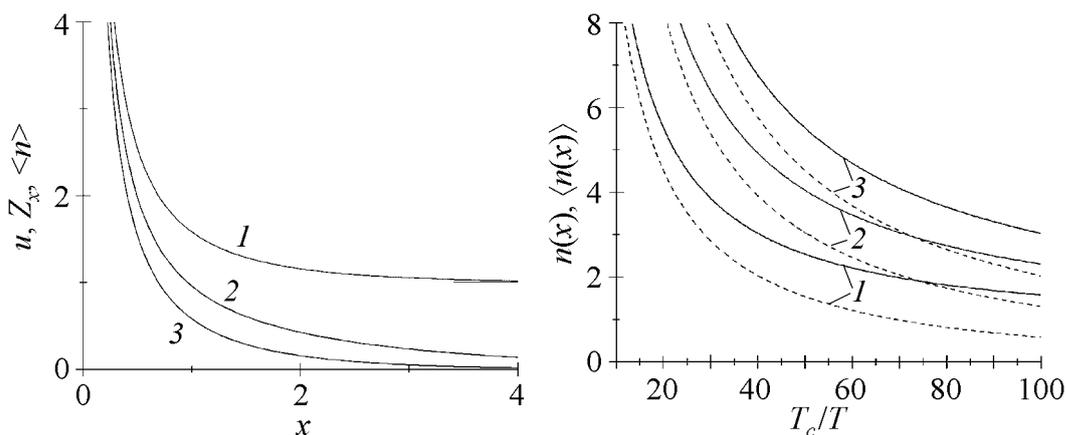


Рис. П1.1. Зависимость  $u$  (1),  $Z_x$  (2),  $\langle n \rangle$  (3) от параметра  $x$

Рис. П1.2. Зависимость плотности фононов  $n(x)$  (—) и их среднего числа  $\langle n(x) \rangle$  (---) от  $T_c$  при  $T = \text{const}$ : 1 –  $T = 100$  К, 2 – 176.3, 3 – 250

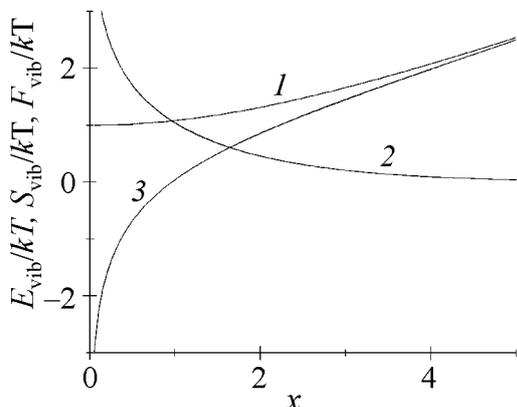


Рис. П1.3. Зависимости термодинамических функций  $E_{\text{vib}}/kT$  (1),  $S_{\text{vib}}/kT$  (2),  $F_{\text{vib}}/kT$  (3) от параметра  $x$

На рис. П1.3 даны зависимости приведенных термодинамических функций от параметра  $x$ . Приближения высоких ( $T \rightarrow \infty$ ) и низких ( $T \rightarrow 0$ ) температур отвечают неравенствам соответственно  $x \ll 1$  и  $x \gg 1$ . Значения параметра  $x = 1$  соответствуют частотам (при заданной  $T$ ) или температурам (при заданной  $\omega$ ), удовлетворяющим равенству  $\hbar\omega = kT$ .

## Приложение 2

### Исследование уравнения состояния (35) двухкомпонентной среды, реализующей спиновый кроссовер

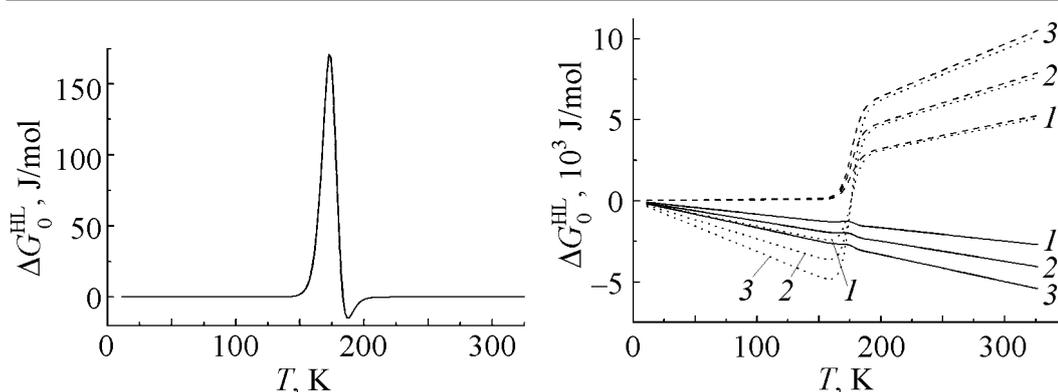
Разность потенциалов Гиббса двух фракций

$$\Delta G^{\text{HL}} = -\frac{\partial G_{\text{mix}}}{\partial \rho_{\text{H}}}, \quad (\text{П2.1})$$

где

$$G_{\text{mix}} = H_{\text{mix}} - TS_{\text{mix}}, \quad (\text{П2.2})$$

$$H_{\text{mix}} = J_0 + J_1\rho_{\text{H}} + J_2\rho_{\text{H}}^2, \quad S_{\text{mix}} = -k \sum_{i=1}^2 \rho_i \ln \rho_i. \quad (\text{П2.3})$$



**Рис. П2.1.** Температурная зависимость разности энергии Гиббса двух фаз в приближении  $\frac{\partial H_{\text{mix}}}{\partial \rho_{\text{H}}} = 0$  (при  $\Delta G^{\text{HL}} = \Delta G_0^{\text{HL}}$  – случай идеальных растворов)

**Рис. П2.2.** Зависимость от температуры разности потенциалов Гиббса двух фракций, когда  $\frac{\partial H_{\text{mix}}}{\partial \rho_{\text{H}}} = J_1 + 2J_2\rho_{\text{H}}$ , при  $|J_1| = |J_2| = J = akT$  для трех случаев  $a = \{1 (1); 1.5 (2); 2 (3)\}$ . Варианты: — – квазиидеальные растворы ( $J_1 = +J, J_2 = 0$ ), --- – решеточный газ ( $J_1 = 0, J_2 = -J$ ), .... – регулярные растворы ( $J_1 \neq 0, J_1 = +J, J_2 \neq 0, J_2 = -J$ )

Рассмотрим (П2.1)–(П2.3) в приближениях: 1)  $\frac{\partial H_{\text{mix}}}{\partial \rho_{\text{H}}} = 0$ ; 2)  $\frac{\partial H_{\text{mix}}}{\partial \rho_{\text{H}}} \neq 0$  в

предположении равенства и линейной температурной зависимости параметров межмолекулярного взаимодействия

$$|J_1| = |J_2| = J = akT, \quad (\text{П2.4})$$

когда параметр  $a = \{1; 1.5; 2\}$ .

1. Приближение идеальных растворов (рис. П2.1)

$$\Delta G^{\text{HL}} = T \left( \frac{\partial S_{\text{mix}}}{\partial \rho_{\text{H}}} \right)_T \equiv \Delta G_0^{\text{HL}}(T). \quad (\text{П2.5})$$

2. Приближение  $\frac{\partial H_{\text{mix}}}{\partial \rho_{\text{H}}} \neq 0$  приводит к возможным вариантам (рис. П2.2):

а) квазиидеальные растворы:  $J_1 = +J \neq 0, J_2 = 0$  ( $\frac{\partial H_{\text{mix}}}{\partial \rho_{\text{H}}} \approx J_1 = +J$ )

$$\Delta G^{\text{HL}}(T) = \Delta G_0^{\text{HL}} - akT; \quad (\text{П2.6})$$

б) решеточный газ:  $J_1 = 0, J_2 = -J \neq 0$  ( $\frac{\partial H_{\text{mix}}}{\partial \rho_{\text{H}}} \approx 2J_2\rho_{\text{H}} = -2J\rho_{\text{H}}$ )

$$\Delta G^{\text{HL}} = \Delta G_0^{\text{HL}} + 2akT\rho_{\text{H}}; \quad (\text{П2.7})$$

в) регулярные растворы:  $J_1 \neq 0, J_1 = +J, J_2 \neq 0, J_2 = -J, J_1 = -J_2$   
 $\left( \frac{\partial H_{\text{mix}}}{\partial \rho_{\text{H}}} \approx J_1 + 2J_2\rho_{\text{H}} = J(1 - 2\rho_{\text{H}}) \right)$

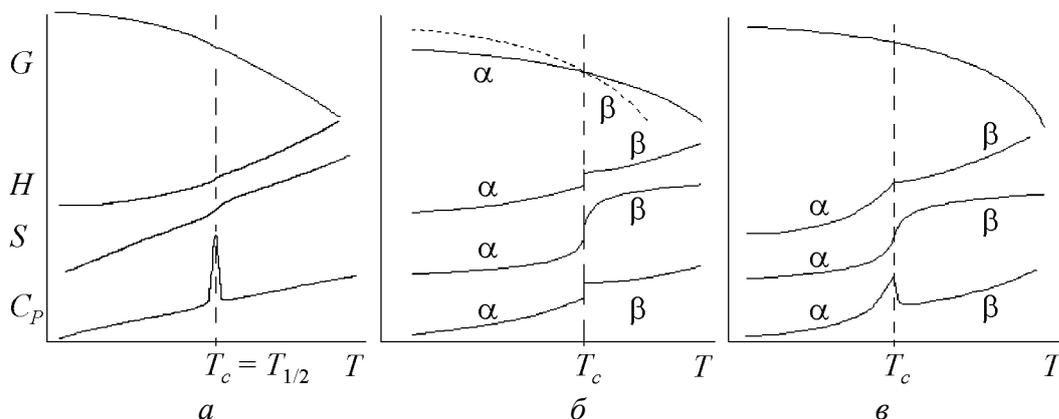
$$\Delta G^{\text{HL}} = \Delta G_0^{\text{HL}} - 2akT(1 - 2\rho_{\text{H}}). \quad (\text{П2.8})$$

Для качественной оценки и сравнения различных подходов (рис. П2.1 и П2.2) использовались экспериментальные данные  $\rho_{\text{H}}$  для  $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$  (см. рис. 4).

### Приложение 3

#### Сопоставление экспериментальной теплоемкости и соответствующих термодинамических потенциалов с диаграммами температурных зависимостей аналогичных величин, характеризующих типичные фазовые переходы I и II родов

На рис. ПЗ.1 представлено качественное графическое сравнение экспериментальной зависимости от температуры  $T$ , теплоемкости  $C_p(T)$  и восстановленных из эксперимента термодинамических функций: потенциала Гиббса  $G$ , энтальпии  $H$  и энтропии  $S$  для соединения  $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$  с предполагаемыми изменениями этих же величин для гипотетически чистых фазовых переходов I и II родов между двумя произвольными фазами  $\alpha$  и  $\beta$ . При  $T = T_c = T_{1/2}$  идеализированная система претерпевает фазовый переход, сопровождающийся выделением или поглощением скрытой теплоты (рис. ПЗ.1,б) (разрыв непрерывности энтропии, энтальпии), а также без скрытой теплоты (рис. ПЗ.1,в).



**Рис. ПЗ.1.** Поведение свободной энергии Гиббса  $G$ , энтальпии  $H$ , энтропии  $S$  и теплоемкости  $C_p$  в зависимости от температуры  $T$ : *a* – эксперимент с учетом конфигурационных частей в  $G$ ,  $S$  для  $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ ; *б*, *в* – формальная, идеализированная схема зависимости  $G$ ,  $H$ ,  $S$ ,  $C_p$  от  $T$ , описывающая фазовые переходы I и II родов между двумя фазами  $\alpha$  и  $\beta$

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

#### THE ESTIMATION OF PHONON SUBSYSTEM INFLUENCE ON SPIN CROSSOVER IN COMPOUNDS LIKE $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$

To describe low-spin (LS)–high-spin (HS) crossover and octahedral complex oscillations the two-level model representation is used. A set of harmonic oscillators characterized by

eigenfrequencies is ascribed to each electronic level of two-component system. Experimental data for the  $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$  compound (several typical frequencies for HS- and LS-states; calorimetric data, such as temperature dependences of heat capacity  $C_p$ ; HS-state share considered in terms of probability density  $\rho_h$ ) have been used to investigate, on the one hand, a possible phonon subsystem contribution to spin crossover and, on the other hand, the behavior of restored thermodynamic functions, such as the Gibbs thermodynamic potential  $G$ , enthalpy  $H$ , and entropy  $S$  of the mixed system as a function of temperature  $T$ . Rightfulness and limitations of two-level model statements and estimations have been confirmed, in particular, the explicit dependence of spin crossover on phonons and the necessity to treat the spin states as components of a complex self-consistent cooperative system.

**Fig. 1.** A fragment of  $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$  molecular structure

**Fig. 2.** Schematic representation of electron potentials realizing HS- and LS-states:  $\Delta r_{\text{HL}}$  – distance between octahedral complexes;  $\Delta E_{\text{HL}}^0$  – difference between zero oscillatory «levels»

**Fig. 3.** Phonon average numbers depending on temperature for a preset frequency and for two phonon modes: in HS-states:  $1 - \langle n_2^{\text{H}} \rangle$ ,  $2 - \langle n_1^{\text{H}} \rangle$ ; in LS-state:  $3 - \langle n_2^{\text{L}} \rangle$ ,  $4 - \langle n_1^{\text{L}} \rangle$ . Their geometric means for HS-state:  $5 - \langle n^{\text{H}} \rangle^*$ , for LS-state:  $6 - \langle n^{\text{L}} \rangle^*$

**Fig. 4.** Temperature dependences of probability density  $\rho_{\text{H}}$  (●) and of its derivative (—) for HS-state in  $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ , constructed from experimental data, on magnetic susceptibility [12]

**Fig. 5.** Temperature dependence  $C_p$  for  $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ : — – experiment [23], --- – theory ( $C_p = \Delta H \cdot \partial \rho_{\text{H}} / \partial T$ , on the assumption  $\Delta H = \text{const}$  for  $\Delta H = \Delta H(T_{1/2}) = 8.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

**Fig. 6.** Approximating representation of enthalpy ( $a$ ) and heat capacity ( $b$ ) of the mixed system:  $a$ : — – enthalpy  $\bar{H}$ , --- – its component  $H_{\text{L}}$  ( $(1 - \rho_{\text{H}})(-700.74 + 22T + 0.916T^2)$ ),  $\cdots$  –  $H_{\text{H}}$  ( $\rho_{\text{H}}(2938.76 + 34.08T + 0.914T^2)$ );  $b$ : — – experimental and ● – theoretical heat capacity  $C_p$

**Fig. 7.** Graphs of thermodynamic potentials restored from experimental dependence of  $C_p$  for  $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ : 1 –  $TS$ , 2 –  $\bar{H}$ , 3 –  $G$

**Fig. 8.** Behavior of different entropy parts for mixed system:  $a$ : ■ –  $S_{\text{el}}$ , ○ –  $S_{\text{mix}}$ , — –  $S_{\text{vib.loc}}$ , --- –  $S_{\text{vib.loc}}^{\text{H}}$ ,  $\cdots$  –  $S_{\text{vib.loc}}^{\text{L}}$ ;  $b$ : —  $S_{\text{exp}}$ , --- –  $S_{\text{exp}} - S_{\text{vib.loc}}$ ,  $\cdots$  –  $S_{\text{exp}} + S_{\text{mix}} + S_{\text{el}}$

**Fig. 9.** Graphical comparison of Gibbs potentials: - - - –  $G_{\text{exp}} = H_{\text{exp}} - TS_{\text{exp}}$  (experiment); — –  $G = G_{\text{exp}} - T(S_{\text{mix}} + S_{\text{el}})$ , probable real dependence

### Supplement 1

**Fig. S1.1.** Dependence of  $u$  (1),  $Z_x$  (2),  $\langle n \rangle$  (3) on parameter  $x$

**Fig. S1.2.** Dependence of phonon frequency  $n(x)$  (—) and their average number  $\langle n(x) \rangle$  (---) on  $T_c$  for  $T = \text{const}$ : 1 –  $T = 100 \text{ K}$ , 2 –  $176.3$ , 3 –  $250$

**Fig. S1.3.** Dependence of thermodynamic functions  $E_{\text{vib}}/kT$  (1),  $S_{\text{vib}}/kT$  (2),  $F_{\text{vib}}/kT$  (3) on parameter  $x$

### Supplement 2

**Fig. S2.1.** Temperature dependence of the Gibbs energy difference for two phases in the  $\frac{\partial H_{\text{mix}}}{\partial \rho_{\text{H}}} = 0$  approximation (for  $\Delta G^{\text{HL}} = \Delta G_0^{\text{HL}}$  – the case of ideal solutions)

**Fig. S2.2.** Temperature dependence of the Gibbs thermodynamic potential difference for two fractions,  $\frac{\partial H_{\text{mix}}}{\partial \rho_{\text{H}}} = J_1 + 2J_2\rho_{\text{H}}$ , for  $|J_1| = |J_2| = J = akT$ , and  $a = \{1 (1); 1.5 (2);$

$2 (3)\}$ . Versions: — – quasi-ideal solutions ( $J_1 = +J, J_2 = 0$ ), --- – lattice gas ( $J_1 = 0, J_2 = -J$ ), ..... – regular solutions ( $J_1 \neq 0, J_1 = +J, J_2 \neq 0, J_2 = -J$ )

### Supplement 3

**Fig. S3.1.** Behavior of the free Gibbs energy  $G$ , enthalpy  $H$ , entropy  $S$  and heat capacity  $C_p(T)$  as a function of temperature  $T$ :  $a$  – experiment with configuration parts in  $G, S$  taken into account for  $\text{Fe(phen)}_2(\text{NCS})_2$ ;  $\delta$ ,  $\epsilon$  – formal, idealized scheme of  $G, H, S, C_p$  dependence on  $T$  describing I and II order phase transitions between two phases  $\alpha$  and  $\beta$