

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 531.19; 544.34

О СХОДСТВЕ И РАЗЛИЧИЯХ МОДЕЛЕЙ СПИНОВОГО ПЕРЕХОДА, ОСНОВАННЫХ НА ПСЕВДОИЗИНГОВСКОМ ГАМИЛЬТониАне И ФУНКЦИОНАЛЕ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ

© 2009 А.Б. Кудрявцев^{1*}, В. Линерт²¹Аналитический Центр, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва²Институт прикладной синтетической химии, Технический университет Вены, Австрия

Статья поступила 28 декабря 2008 г.

Сравниваемые модели спинового перехода (СП) — равновесия между низко- и высокоспиновыми изомерами комплексов переходных металлов, сходны в описании одноступенчатого СП, но существенно различны в описании двухступенчатых кривых, что связано с различными подходами к учету молекулярных взаимодействий. Параметры модели псевдоизинговского гамильтониана отражают реакцию решетки на распределение молекул, а параметры модели функционала — непосредственно взаимодействия молекул, что позволяет связать резкость переходов с молекулярными свойствами.

Ключевые слова: спиновый переход, модель псевдоизинговского потенциала, молекулярно-статистическая модель.

Спиновый переход (СП) (см. обзоры [1–4]) — уникальное твердотельное химическое равновесие между низкоспиновыми (LS, *A*) и высокоспиновыми (HS, *B*) изомерами комплексов переходных металлов — иногда сопровождается расслоением системы на HS и LS фазы (резкий СП) или упорядочением (двухступенчатый СП). Для описания СП предложены разнообразные теоретические модели [3], из которых модель псевдоизинговского гамильтониана (ПИГ) [5–9] и молекулярно-статистическая модель (МСМ) [10–14] дают наилучшее согласие с экспериментом. Параметры обеих моделей обсуждаются с точки зрения молекулярных взаимодействий, однако исходные положения этих моделей принципиально различны, что предопределяет не только физический смысл параметров, но и детальность описания.

Модель ПИГ — решеточная модель [15, 16], использующая при описании СП приближение среднего поля, позволяющее получить для простой одномерной модели резкий СП с гистерезисом [7–9]. При этом молекулы считаются независимыми, а взаимодействие осуществляется через поле, связанное с решеткой. В этом приближении для температурной зависимости состава было получено [8]:

$$-RT \ln \frac{x_B}{1-x_B} = \Delta E^0 - T\Delta S^0 + 2J(1-2x_B), \quad (1)$$

где x_B — мольная доля высокоспинового состояния; ΔE^0 — разность энергий HS и LS состояний; J — формальная константа взаимодействия; ΔS^0 — стандартная энтропия СП, включающая как спиновый, так и колебательный вклады. Резкость перехода возрастает с увеличением $J > 0$, а при $J > RT_{1/2}$ ($T_{1/2} = \Delta E^0 / \Delta S^0$) ур. (1) предсказывает расслоение системы на HS и LS фазы, проявляющееся в резком переходе с гистерезисом [8].

МСМ — решеточная модель, основанная на функционале свободной энергии Гельмгольца бинарной смеси молекул, статистическая независимость которых — упрощающее предположение, ограничивающее круг описываемых объектов системами со слабыми корреляциями.

* E-mail: akoudri@online.ru

В простейшем случае, пренебрегая эффектами упорядочения, функционал можно представить как [12]

$$F = x_A x_B (x_A \Delta^A + x_B \Delta^B + \Delta E_{ex}) + x_B \Delta F^0 + F^A + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B), \quad (2)$$

где ΔF^0 — стандартная свободная энергия СП в состоянии чистых веществ; F^A — свободная энергия низкоспинового состояния. Параметры ΔE_{ex} , Δ^A и Δ^B вводятся, рассматривая молекулярные взаимодействия как *влияние ближайших соседей* на сумму по состояниям центральной молекулы [10, 12]. *Парные взаимодействия* с n соседями расщепляют уровень свободной энергии молекулы в эквидистантный мультиплет* порядка $n + 1$. Сумма всех расщеплений равна избыточной свободной энергии ΔF_{ex} . Учет *тройных взаимодействий* приводит к линейной вариации расстояний между подуровнями, характеризуемой асимметрией Δ^A и Δ^B [14]. Пренебрегая влиянием окружения на частоты колебаний, можно считать параметры взаимодействия (ΔF_{ex} , Δ^A , Δ^B) температурно независимыми энергиями. При определении тройного потенциала (ψ) как суммы возмущений парных (ϕ) взаимодействий

$$\psi_{ijk} = \sum \alpha^k \phi_{ij} \quad (3)$$

формальные параметры взаимодействия были выражены [14] через молекулярные потенциалы**

$$\Delta E_{ex} = 4(2\phi_{AB} - \phi_{BB} - \phi_{AA}) + 12(\alpha^A \phi_{AB} - \alpha^B \phi_{BB} + \alpha^B \phi_{AB} - \alpha^A \phi_{AA}), \quad (4)$$

$$\Delta^A = -12(\alpha^A - \alpha^B)(\phi_{AA} - \phi_{AB}), \quad (5)$$

$$\Delta^B = -12(\alpha^A - \alpha^B)(\phi_{AB} - \phi_{BB}). \quad (6)$$

Условие минимума свободной энергии дает:

$$-RT \ln \frac{x_B}{1-x_B} = (\Delta^A - \Delta^B)(3x_B^2 - 2x_B) + \Delta E^0 - T\Delta S^0 + (\Delta E_{ex} + \Delta^A)(1 - 2x_B). \quad (7)$$

При $\Delta^A = \Delta^B$ ур. (7) формально идентично ур. (1) модели ПИГ. Согласно (4)—(6) это условие соответствует компенсации тройных ($\alpha^A = \alpha^B$; $\Delta^A = \Delta^B = 0$) или парных взаимодействий ($\phi_{AB} = 1/2(\phi_{AA} + \phi_{BB})$; $\Delta^A = \Delta^B = \Delta$, $\Delta E_{ex} = \Delta$). В общем же случае наличие членов высоких порядков в (7) позволяет МСМ описывать несколько более широкий круг кривых перехода [12] по сравнению с моделью ПИГ. Резкость переходов определяется отклонением гетеромолекулярного потенциала от аддитивности и, в частности, зависит от разности электрических дипольных моментов HS и LS состояний [13].

Согласно (1) и (7) удвоенная константа взаимодействия модели ПИГ формально совпадает с избыточной энергией в приближении парных взаимодействий ($\Delta^A = \Delta^B = 0$), и можно было бы предположить их идентичность:

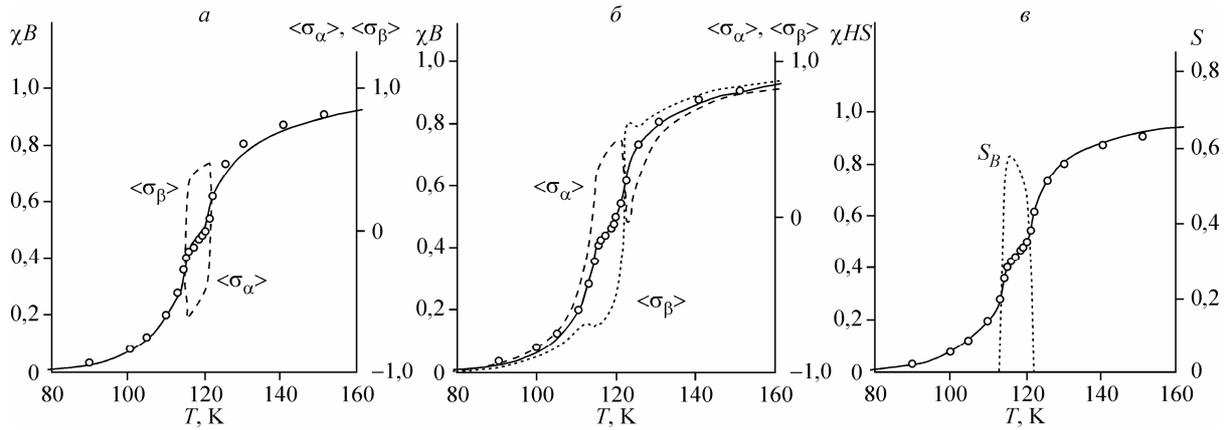
$$2J = \Delta E_{ex} = 4(2\phi_{AB} - \phi_{BB} - \phi_{AA}). \quad (8)$$

Однако, согласно исходным положениям модели ПИГ, константа взаимодействия характеризует не межчастичные взаимодействия, а реакцию поля на взаимное расположение молекул: при положительных константах стабильны гомомолекулярные (HS—HS и LS—LS) конфигурации, а при отрицательных — гетеромолекулярные (HS—LS). Это наиболее ярко проявляется при рассмотрении двухступенчатого СП.

Двухступенчатый СП в модели ПИГ получают, разбивая кристалл на подрешетки центров α и β и заменяя полный гамильтониан в приближении среднего поля двумя одноцентровыми гамильтонианами [7], что приводит к системе двух уравнений относительно средних значений фиктивных спинов $\langle \sigma_\alpha \rangle = 4(N_B^\alpha/N) - 1$; $\langle \sigma_\beta \rangle = 4(N_B^\beta/N) - 1$ [7, 8], которую несложно преобразовать к виду

* Изначально ур. (2) было выведено [10] для одномерной модели ($n = 2$), однако в дальнейшем было показано [14], что оно справедливо и для пространственных структур со слабыми или компенсированными многочастичными взаимодействиями выше третьего порядка.

** Ур. (4)—(6) выведены для решетки алмаза ($n = 4$).



Описание двухступенчатого спинового перехода $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2\text{EtOH}$ [19] моделью ПИГ: при $J_\alpha = J_\beta$ (А), $J_\alpha \neq J_\beta$ (В) и МСМ (С). Оценки параметров — в таблице

$$T = \frac{\Delta E^0 - 2J_\alpha \langle\sigma_\alpha\rangle - 2J_{\alpha\beta} \langle\sigma_\beta\rangle}{\Delta S^0 - R \ln \frac{1 + \langle\sigma_\alpha\rangle}{1 - \langle\sigma_\alpha\rangle}}, \quad (9)$$

$$T = \frac{\Delta E^0 - 2J_\beta \langle\sigma_\beta\rangle - 2J_{\alpha\beta} \langle\sigma_\alpha\rangle}{\Delta S^0 - R \ln \frac{1 + \langle\sigma_\beta\rangle}{1 - \langle\sigma_\beta\rangle}}, \quad (10)$$

где J_α, J_β — константы внутримолекулярных, а $J_{\alpha\beta}$ — межмолекулярных взаимодействий.

При $J_\alpha = J_\beta = J$ и $J - J_{\alpha\beta} > RT_{1/2}$ эта система уравнений предсказывает [8] спонтанное нарушение симметрии ($\langle\sigma_\alpha\rangle \neq \langle\sigma_\beta\rangle$) и плато на кривой перехода. Спонтанность нарушения симметрии (упорядочения) подтверждается данными РСА [17]. Данное приближение качественно описывает экспериментальные кривые двухступенчатого СП (см. рисунок, а), а адекватное описание достигается только в приближении неэквивалентных подрешеток $J_\alpha \neq J_\beta$ (см. рисунок, б). Однако при этом нарушение симметрии не спонтанное: уравнения (9) и (10) предсказывают неравенство $\langle\sigma_\alpha\rangle \neq \langle\sigma_\beta\rangle$ во всем диапазоне температур. Это обусловлено методом учета молекулярных взаимодействий через реакцию поля, при котором неравенство $J_\alpha \neq J_\beta$ вводит селективность α - и β -центров по отношению к HS- и LS-молекулам.

В МСМ двухступенчатый СП возникает как следствие упорядочения, учитываемого в приближении Горского—Брэгга—Вильямса [18]. Функционал свободной энергии в этом случае записывается как [14]

$$F = (1 - s_B^2)(\Delta^A - \Delta^B)x_B^3 + [\Delta^B - 2\Delta^A - \Delta F_{ex} + (\Delta F_{ex} - \Delta^B)s_B^2]x_B^2 + (\Delta F_{ex} + \Delta^A + F_{BBB} - F_{AAA})x_B + F_{AAA} + \frac{RT}{2} \ln[u_{1B}^{u_{1B}}(1 - u_{1B})^{1 - u_{1B}} u_{2B}^{u_{2B}}(1 - u_{2B})^{1 - u_{2B}}], \quad (11)$$

где $s_B = 2p_B - 1$ степень упорядоченности, определенная через вероятность попадания молекулы B в β -центр $p_B = N_B^\beta/N_B$, а $u_{1B} = (1 + s_B)x_B$ и $u_{2B} = (1 - s_B)x_B$ суть вероятности найти β - и α -центр занятыми молекулой B . Условия минимума свободной энергии, $(\partial F/\partial x_B)_s = 0$; $(\partial F/\partial s_B)_x = 0$, приводят к:

$$T = \frac{3(1 - s_B^2)b_3x_B^2 + 2[b_{20} + s_B^2b_{22}]x_B + b_1 + \Delta E^0}{\Delta S^0 - \frac{R}{2} \ln \left(\frac{u_{1B}}{1 - u_{1B}} \right)^{1 + s_B} \left(\frac{u_{2B}}{1 - u_{2B}} \right)^{1 - s_B}}, \quad (12)$$

Оценки параметров, аппроксимирующих кривую СП в $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2\text{EtOH}$ [19], $\Delta E^0 = 6,14$ кДж/моль была фиксирована по данным [4]

Модель	ош. регр.	$T_{1/2}$, К	Δ^A ($2J_\alpha$), кДж/моль	Δ^B ($2J_\beta$), кДж/моль	ΔE_{ex} ($2J_{\alpha\beta}$), кДж/моль
МСМ	0,008	117,6±0,2	1,59±0,025	1,98±0,01	-0,38±0,01
ПИГ ($J_\alpha = J_\beta$)	0,023	119,1±0,2	1,75±0,03	1,75±0,03	-0,39±0,02
ПИГ ($J_\alpha \neq J_\beta$)	0,011	118,5±0,1	1,67±0,03	1,97±0,03	-0,37±0,01

$$T_{1/2} = \frac{4s_B x_B (b_3 x_B - b_{22})}{R \ln \frac{(1+s_B)(1-u_{2B})}{(1-s_B)(1-u_{2B})}}, \quad (13)$$

где $b_3 = \Delta^A - \Delta^B$; $b_{20} = \Delta^B - 2\Delta^A - \Delta E_{\text{ex}}$; $b_{22} = \Delta F_{\text{ex}} - \Delta^B$; $b_1 = \Delta E_{\text{ex}} + \Delta^A$. При $1/2(\Delta^A + \Delta^B) - \Delta E_{\text{ex}} > 2RT_{1/2}$ эти уравнения предсказывают спонтанное упорядочение в ограниченной области температур около T_1 , вне зависимости от соотношения между Δ^A и Δ^B . Поэтому приближение неравных асимметрий обеспечивает как адекватное описание кривой перехода, так и спонтанность упорядочения (см. рисунок).

Оценки параметров МСМ (см. таблицу) дают величины межмолекулярных потенциалов, имеющие разумные значения: $\phi_{BB} - \phi_{AA} = +4,91$ кДж/моль, $2\phi_{AB} - \phi_{AA} - \phi_{BB} = -0,541$ кДж/моль, а энергия отдельного возмущения составляет ~3 % энергии парного взаимодействия ($\alpha_A = -\alpha_B = 0,03$). Заметное влияние тройных взаимодействий на форму кривых СП объясняется их большим числом [14].

Таким образом, двухступенчатый СП в обеих моделях рассматривается как следствие упорядочения, и кристалл мысленно разбивается на подрешетки α - и β -центров. Однако в ПИГ эта процедура вносит новые взаимодействия, характеризуемые константами J_α , J_β и $J_{\alpha\beta}$, тогда как в МСМ она выполняет техническую роль маркировки четных и нечетных центров.

Основываясь на близости оценок параметров $\Delta E_{\text{ex}} \approx 2J_{\alpha\beta}$, $\Delta^A \approx 2J_\alpha$, $\Delta^B \approx 2J_\beta$, можно было бы считать константы взаимодействия аналогами параметров МСМ, однако константы внутримолекулярного взаимодействия отражают сродство подрешеток к молекулам данного типа, тогда как асимметрии отражают баланс гомо- и гетеромолекулярных тройных взаимодействий (ур. (4)–(6)). Кроме того, совпадение оценок параметров лишь приблизительное, а кривые перехода, рассчитанные для одного и того же набора параметров по моделям ПИГ и МСМ, существенно отличаются [20]. Поэтому J_α , J_β и $J_{\alpha\beta}$ следует считать формальными параметрами, характеризующими подрешетки, а не молекулярные взаимодействия.

Преимущество модели ПИГ в простоте математического аппарата при обеспечении адекватности формального описания большинства экспериментальных кривых СП. Однако при анализе двухступенчатого СП эта модель или дает неадекватное описание кривой перехода при спонтанности упорядочения, или не обеспечивает последней при адекватном воспроизведении кривой перехода.

МСМ обеспечивает спонтанное образование сверхструктур при адекватности описания кривой перехода и позволяет описывать более широкий круг кривых СП в терминах параметров, связанных с молекулярными свойствами. В МСМ можно учесть взаимодействия более высоких порядков [14], а также ввести селективность центров. Однако такие усложнения модели не имеют практического значения при современной точности экспериментальных данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nihei M., Shiga T., Maeda Y., Oshio H. // Coord. Chem. Rev. – 2007. – 25. – P. 2606.
2. Krivokapic I., Zerara M., Daku M.L. et al. // Ibid. – 251. – P. 364.
3. Boca R., Linert W. // Monatsh. Chem. – 2003. – 134. – P. 199.
4. Sorai M. // J. Chem. Thermod. – 2002. – 34. – P. 1207.
5. Wajnflasz J. // J. Phys. Status Solidi. – 1970. – 40. – P. 537.
6. Bari R., Sivardiere J. // Phys. Rev. B. – 1972. – 5. – P. 4466.

7. Зеленцов В.В., Лапушкин Г.Л., Соболев С.С., Шипилов В.И. // Докл. АН СССР. – 1986. – **289**. – С. 393.
8. Bousseksou A., Nasser J., Linares J. et al. // J. Phys. I. France. – 1992. – **2**. – P. 1381.
9. Bousseksou A., Constant-Machado H., Varret F. // Ibid. – 1995. – **5**. – P. 747.
10. Koudriavtsev A.B. // Chem. Phys. – 1999. – **241**. – P. 109.
11. Koudriavtsev A.B., Jameson R.F., Linert W. The Law of mass action. – Berlin—Heidelberg: Springer, 2001.
12. Koudriavtsev A.B., Linert W. // Monatsh. Chem. – 2006. – **137**. – S. 15.
13. Koudriavtsev A.B., Linert W. // Ibid. – S. 35.
14. Koudriavtsev A.B., Jameson R.F., Linert W. // Ibid. – S. 1283.
15. Захаров А.Ю. Решеточные модели статистической физики. – Вел. Новгород: Изд-во НГУ, 2006.
16. Кривоглаз М.А., Смирнов А.А. Теория упорядочивающихся сплавов. – М.: Физматгиз, 1958.
17. Chernyshov D., Hostettler M., Törnroos K.W., Bürgi H.-B. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2003. – **42**. – P. 3825.
18. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. – М.: ИЛ, 1962. Т. 1, 2.
19. Koeppe H., Mueller E.W., Koehler C.P. et al. // Chem. Phys. Lett. – 1982. – **91**, N 5. – P. 348.
20. Koudriavtsev A.B., Linert W. // MOLMAT 2008 (3d International Symposium on Molecular materials), Toulouse (France), 2008, July 8—11. – P. 37.