

# Влияние подсистемы растворителя на спиновые переходы в спин-кроссоверных конденсированных средах

Н.С. Буйнов, Н.А. Клиндухов

Учреждение образования «Витебский государственный университет им. П.М. Машерова»

В данной работе проводилось теоретическое исследование влияния спин-неактивных молекул на спиновый переход. Был построен изингоподобный модельный гамильтониан, учитывающий взаимное влияние спин-неактивной подсистемы растворителя на спин-активную. Полученный гамильтониан представляет собой обобщение известного ранее изингоподобного гамильтониана модели Вайнфляша. В приближении самосогласованного поля были получены выражения зависимости параметров порядка от температуры обеих подсистем. Полученные с помощью численных методов зависимости параметров порядка от времени сравнивались с экспериментальными данными.

Ключевые слова: спин-активные молекулы, молекулы растворителя, спин-активная подсистема.

## Influence of solvent subsystem on spin transition in spin crossover condensed medium

N.S. Buynov, N.A. Klindukhov

Educational establishment «Vitebsk State University named after P.M. Masherov»

**Summary.** In the present work a generalized version of the Ising-like Hamiltonian describing the spin-crossover solids accounting for spin-active spin-passive (solvent) interaction are considered. Ising-like phenomenological Hamiltonians for coupled lattice processes, such as spin conversion for Fe(II) complexes and concurrent ordering of solvent molecules, are considered. The model is shown to account for experimental data including the temperature dependence of magnetization data, the structural changes associated with spin crossover of magnetically active and silent components of the crystal lattice, and the correlation between the two.

**К**ристаллические структуры многих кроссоверных конденсированных систем имеют архитектуру, состоящую из спин-активных металлических комплексов, равно как и спин-неактивных компонент, таких, как контрионы и молекулы растворителя, обозначаемые часто как просто «растворитель». Части этой архитектуры довольно часто разупорядочены в высокоспиновой фазе и могут, однако, проявлять индуцированный температурой порядок параллельно с переходом в низкоспиновую фазу. Это явление может наблюдаться экспериментально при помощи рентгеновской дифракции для соединений с разупорядоченными молекулами растворителя, контрионов и лигандов [1–2]. Обычный гамильтониан Вайнфляша [3] не учитывает взаимосвязи между упорядочением кроссоверной подсистемы и растворителя, т.к. не содержит соответствующие спин-неактивные компоненты.

В данной работе предложена изингоподобная модель, в которой как спин-активные комплексы, так и молекулы растворителя образуют одну или две подрешетки.

**Результаты и их обсуждение.** Рассмотрим систему взаимодействующих спин-активных молекул, которые могут находиться в двух состояниях, высокоспиновом или низкоспиновом, которые разделены

энергетической щелью  $2\Delta_{\text{eff}}(T)$ . Каждая спин-активная молекула взаимодействует со спин-активными соседями ( $J_{\sigma\sigma}$ ) и спин-неактивными молекулами ( $I_{\sigma\sigma}$ ). Молекулы растворителя положим разупорядоченными по двум позициям А (позиция с меньшей энергией) и Б (позиция с большей энергией), разделенными не зависящей от температуры энергетической щелью  $\delta$ . Последние могут взаимодействовать друг с другом ( $K_{ss}$ ). Гамильтониан системы является суммой вкладов, обуславливающих спиновый переход ( $H_{HL}$ ), упорядочение растворителя ( $H_S$ ) и взаимодействие этих подсистем ( $H_{HLS}$ ):

$$H = H_{HL} + H_S + H_{HLS} \quad (1)$$

$$H_{HL} = \Delta_{\text{eff}}(T) \sum_i \sigma_i - \frac{J_{\sigma\sigma}}{2} \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j \quad (2a)$$

$$H_{HS} = \delta \sum_i s_i - \frac{K_{ss}}{2} \sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j \quad (2b)$$

$$H_{HLS} = -I_{\sigma s} \sum_{\langle ij \rangle} s_i \sigma_j \quad (2b)$$

Здесь  $s_i = -1$  (+1) соответствует  $i$ -ой молекуле растворителя в состоянии А (Б). Наряду с  $m = \langle \sigma_i \rangle$  среднее значение  $p = \langle s_i \rangle$  служит в качестве параметра порядка, значения  $p = -1$  (+1) указывают на то, что все молекулы растворителя находятся в состоянии А (Б),  $p = 0$  на полный беспорядок заселения молекулами растворителя

состояний А или Б в соотношении 1:1. Для простоты количество спин-активных центров и молекул растворителя  $N$ , а также  $z_s$  ближайшее окружение при взаимодействии спин-активных – спин-неактивных центров и при взаимодействии молекул растворителя друг с другом положено равным.

В приближении молекулярного поля температурная зависимость  $m$  и  $p$  следует из самосогласованных трансцендентных уравнений:

$$m = \tanh \left( \frac{J\sigma + Ip + \frac{kT \ln g - \Delta}{2}}{kT} \right). \quad (3a)$$

$$p = \tanh \frac{Im + Kp - \delta}{kT}. \quad (3б)$$

Здесь мы определили  $J = z_\sigma J_{\sigma\sigma}$ ,  $I = z_s I_{\sigma s}$  и  $K = z_s K_{ss}$ , где  $z_\sigma$  есть ближайшее окружение при взаимодействии спин-активных молекул. В отсутствие взаимодействия между/с молекулами растворителя ( $I=K=0$ ) уравнение (3a) согласуется с классическим решением самосогласованного поля для спиновых кроссоверов, тогда как уравнение (3б) соответствует бoльцмановскому распределению молекул растворителя по двум разным ориентациям или позициям независимо от спинового состояния. Если же спин-активная и спин-неактивная подсистемы взаимодействуют ( $I \neq 0$ ), то взаимосвязи (3) влияют на кривую перехода. Температура, соответствующая соотношению 1:1 высокоспиновых и

низкоспиновых комплексов, теперь будет удовлетворять выражению

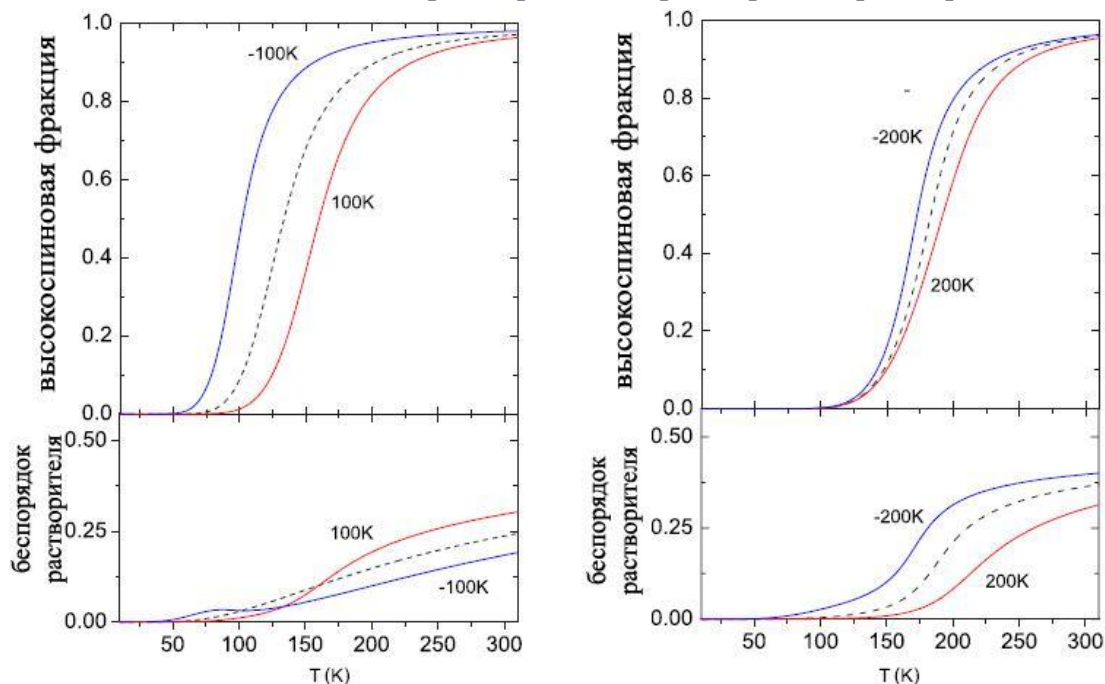
$$T_{1/2} = \frac{[\Delta - 2Ip(T_{1/2})]}{k \ln g} \quad (4a)$$

$$T_{1/2} = \frac{1}{k \ln g} \left[ \Delta - 2I \tanh \left( \frac{-\delta}{2kT_{1/2}} \right) \right] \quad (4б)$$

и зависеть не только от величины поля лигандов  $\Delta$ , но также и от степени разупорядоченности растворителя  $p(T_{1/2})$ .

Численные решения уравнений (3.3) проиллюстрированы на рис. 1. Антиферроэластичное взаимодействие между молекулами растворителя и спин-активными центрами ( $I < 0$ ) уменьшает  $T_{1/2}$ , ферроэластичное ( $I > 0$ ) – увеличивает  $T_{1/2}$ . С ростом значения  $I$  крутизна кривой перехода как для высокоспиновой фракции, так и для беспорядка растворителя возрастает: кривая спинового перехода становится все более асимметричной вплоть до разрыва, характеризующего наличие фазового перехода 1-го рода, в высокотемпературной высокоспиновой фазе вблизи  $T_{1/2}$ ; область ниже  $T_{1/2}$  стремится в низкоспиновой фазе с упорядоченным растворителем более плавно. Рис. 1, 2 и 3 иллюстрируют влияние роста константы взаимодействия  $I$  на асимметрию кривой перехода.

Рис. 1. Фракция высокоспиновых молекул (вверху) и заселенность состояния Б молекул растворителя (снизу) как функция температуры, а также параметров взаимодействия спин-активная подсистема–растворитель  $I$  и растворитель–растворитель  $K$ .



Левая панель:  $I=\pm 100$  (сплошные линии),  $I=0$  К (пунктирная линия),  $K=0$  К,  $\delta=350$  К,  $J=20$  К,  $\Delta=400$  К и  $r=400$ . Правая панель:  $K=\pm 200$  К (сплошные линии),  $K=0$  (пунктирная линия),  $I=200$  К,  $\delta=350$  К,  $J=20$  К,  $\Delta=400$  К и  $r=400$ .

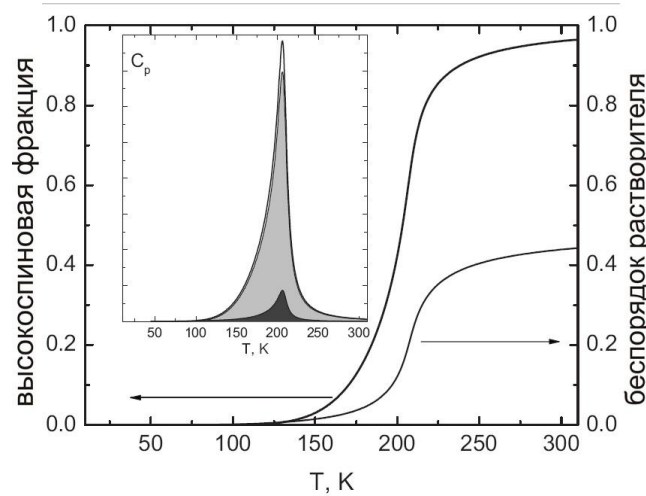


Рис. 2. Кривые перехода для высокоспиновой фракции и разупорядоченности растворителя для  $I=300$  К,  $K=0$  К,  $\delta=350$  К,  $J=20$  К,  $\Delta=400$  К и  $r=400$  близки к фазовому переходу первого рода. На вставке проиллюстрированы вклады параметров порядка  $(m+1)/2$  спинового перехода (серый) и  $(p+1)/2$  упорядочения растворителя (темно-серый) в теплоемкость  $C_p$ .

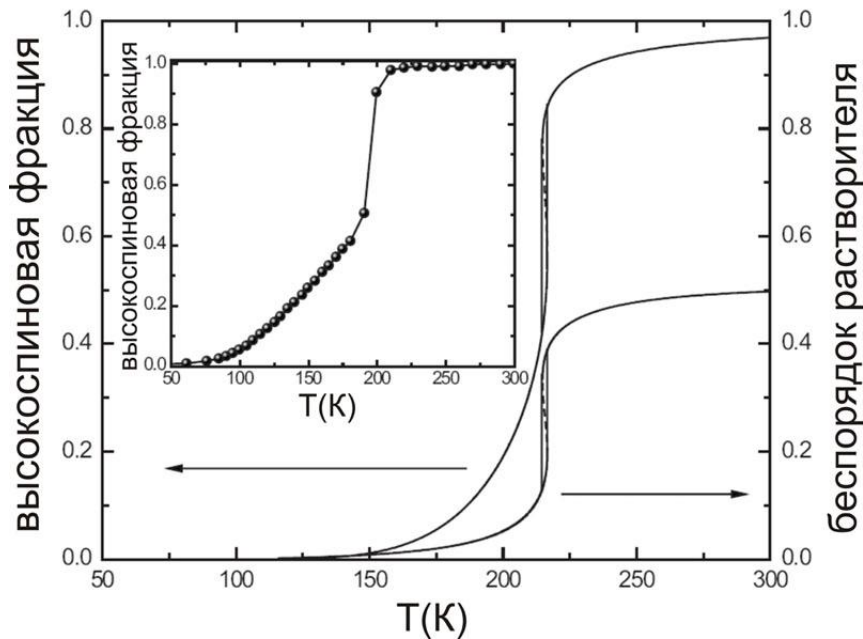


Рис. 3. Кривые перехода для спинового кроссовера и разупорядоченности растворителя  $[\text{FeL}]_2\text{ClO}_4$  [L=2,6-ди(3-метилпиразол)-пиразин]. Вставка иллюстрирует экспериментальные данные [1]. Один из двух  $\text{ClO}_4$  контрионов, играющий роль растворителя, разупорядочен при 290 К, но оба контриона упорядочиваются при 180 К и 30 К. Рассчитанные кривые получены для  $I=370$  К,  $K=10$  К,  $\delta=170$  К,  $J=20$  К,  $\Delta=400$  К и  $r=400$ .

При низких температурах антиферроэластическое взаимодействие провоцирует разупорядоченность растворителя, потому что член  $Im$  стремится компенсировать разность энергии  $\delta$  для  $m < 0$ . В области высоких температур ферроэластическое взаимодействие

провоцирует разупорядоченность растворителя, потому что  $m > 0$ ,  $Im$  опять стремится компенсировать  $\delta$ . Изменения параметра взаимодействия растворитель-растворитель  $K$  меняет  $T_{1/2}$  посредством параметра взаимодействия  $I$ , в то время как вариации

параметра взаимодействия спин-активных центров  $J$  не влияют на  $T_{1/2}$ . Взаимодействие растворитель–растворитель подавляет ( $K>0$ ) или провоцирует ( $K<0$ ) разупорядоченность

**Заключение.** В данной работе на основе стандартного гамильтониана Вайнфляша построена модель, учитывающая взаимодействия спин-активной и спин-неактивной подсистем в спин-кроссоверных системах. Получены выражения для параметров порядка, характеризующих фазовые переходы в системе. Проведен анализ влияния спин-неактивной подсистемы на температурную зависимость высокоспиновой фракции.

Смоделированы такие особенности поведения спинового перехода в некоторых спин-кроссоверных соединениях, как резкий спад в диапазоне нескольких градусов до точки, в которой образец находится в состоянии с 50%-м содержанием низкоспиновой фракции. Модель была расширена на случай двух разных подрешеток для каждой подсистемы. В данном случае удалось смоделировать спиновый переход через промежуточную фазу.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Money, V.A. A study of the thermal and light induced spin transition in  $[\text{FeL}_2](\text{BF}_4)_2$  and  $[\text{FeL}_2](\text{ClO}_4)_2$ ; L = 2,6-di(3-methylpyrazol-1-yl)-pyrazine / V.A. Money [et al.] // Dalton Trans. – 2004. – № 1. – P. 65–69.
2. Chernyshov, D. Ordering Phenomena and Phase Transitions in a Spin-Crossover Compound – Uncovering the Nature of the Intermediate Phase of  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  / D. Chernyshov, M. Hostettler, K.W. Törnroos, and H.-B. Bürgi // Angew. Chem., Int. Ed. – 2003. – № 42. – P. 3825–3830.
3. Wajnflasz, J. Etude de la transition Low Spin-High Spin dans les complexes octaédriques d'ion de transition / J. Wajnflasz // Phys. Stat. Sol. – 1970. – № 40. – P. 537–545.

*Поступила в редакцию 2.06.2010*  
*Адрес для корреспонденции:* тел.: +37529 591-05-43 – Буйнов Н.С.