

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 531.19; 544.34

МОЛЕКУЛЯРНО-СТАТИСТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РАВНОВЕСИЯ СПИНОВОГО ПЕРЕХОДА
В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ С УЧЕТОМ УПОРЯДОЧЕНИЯ© 2008 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 30 октября 2007 г.

С доработки — 7 мая 2008 г.

Разработан формализм, в котором учтены вклады от парных и тройных взаимодействий в свободную энергию смеси низкоспиновых (*A*) и высокоспиновых (*B*) изомеров соединений со спиновым переходом, а также явление упорядочения. Параметрами, характеризующими неидеальность в данном формализме, являются избыточная свободная энергия (ΔF_{ex}) и абсолютная асимметрия (Δ^A, Δ^B) расщеплений уровней свободной энергии. ΔF_{ex} характеризует эффекты парных взаимодействий, тогда как асимметрия расщепления — тройные взаимодействия. Плато на кривой спинового перехода, согласно этой модели, возникает вследствие эффектов упорядочения, учтенных в приближении Горского—Брэгга—Вильямса.

Ключевые слова: спиновый переход, статистическая термодинамика, молекулярные взаимодействия, упорядочение.

Явление спинового перехода (СП), наблюдаемое в ряде комплексов переходных металлов, продолжает привлекать внимание исследователей (см. обзоры [1—4]). СП представляет собой уникальный случай твердотельного гомогенного химического равновесия между высокоспиновыми (ВС) и низкоспиновыми (НС) изомерами комплексов Fe(II) и некоторых других ионов. Магнитный момент комплекса в таких соединениях сильно меняется с температурой. Это равновесие сопровождается рядом критических явлений, связанных с молекулярными взаимодействиями (резкий СП с гистерезисом, двухступенчатый СП). Для определения путей синтеза перспективных спин-переходных соединений необходимо создание теории, связывающей резкость перехода с молекулярными свойствами.

"Физические" модели СП базируются, как правило, на псевдо-изинговском гамильтониане [5—8] и качественно правильно предсказывают основные черты всех известных типов СП. Термодинамические модели рассматривают СП как химическое равновесие. Модель регулярных растворов [9] предсказывает резкий СП как результат сильных гомомолекулярных взаимодействий, приводящих к расслоению фаз, обогащенных ВС и НС изомерами. Существование таких фазовых переходов подтверждается пиками теплоемкости и гистерезисом на кривых перехода. Параметры теории регулярных растворов были раскрыты в модели упругих взаимодействий несжимаемых сфер (металлокомплексы), распределенных в упругой среде (кристалл) [10, 11]. Однако эта модель не предсказывает двухступенчатого СП.

Несколько лет назад нами была предложена молекулярно-статистическая модель (МСМ), которая позволила не только объяснить явление двухступенчатого СП, но и адекватно описать широкий круг экспериментальных кривых [12—19]. В настоящей работе излагаются теоретические предпосылки данной модели и анализируются ее возможности.

* E-mail: akoudri@online.ru

МСМ вводит [12] молекулярные взаимодействия как влияние двух ближайших соседей на сумму по состояниям рассматриваемой молекулы. В зависимости от окружения состояние молекулы *A* в смеси изомеров *A* (HC) и *B* (BC) может быть охарактеризовано свободными энергиями F_{AAA} , F_{BAA} и F_{BAB} . Таким образом, молекулярное взаимодействие расщепляет уровни свободной энергии молекул в триплеты (рис. 1).

Молекулы рассматриваются как псевдонезависимые, т.е. молекулярные взаимодействия меняют энергию, вырожденность и колебательные частоты, но не меняют энтропию смешения, которая вычисляется по формулам идеального кристалла. Вероятность найти молекулу данного типа в заданном узле решетки равна ее мольной доле. Движения по различным осям координат некоррелированы. Эти предположения соответствуют случаю слабовзаимодействующих одномерных цепей, однако получаемые уравнения хорошо описывают СП и в пространственных решетках.

Усреднением по координатам и молекулам, свободная энергия смеси молекул *A* и *B* была получена [12, 16] в виде:

$$F = x_A x_B [x_A \Delta^A + x_B \Delta^B + \Delta F_{ex}] + x_A F_{AAA} + x_B F_{BBB} + NkT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B), \quad (1)$$

где x_A, x_B — мольные доли молекул *A* и *B* соответственно ($x_A + x_B = 1$); $\Delta F_{ex} = D_A + D_B$ — избыточная свободная энергия, характеризующая эффекты полной смены окружения данной молекулы с гомомолекулярного на гетеромолекулярное. Член $x_B F_{BBB} + x_A F_{AAA}$ отражает аддитивность относительно стандартных состояний чистых веществ. Параметры Δ^A и Δ^B суть абсолютные асимметрии расщеплений (см. рис. 1).

Уравнение (1) показывает, что избыточная свободная энергия отражает вклад парных взаимодействий: $x_A x_B \Delta F_{ex}$, тогда как асимметрии Δ^A и Δ^B характеризуют тройные взаимодействия.

Например, член $x_A x_B x_A \Delta^A$ можно интерпретировать как отражающий влияние молекулы *B* на взаимодействие в соседней *AA*-паре, или как действие молекулы *A* на *AB*-взаимодействие.

Уравнение (1) генерирует кривые гладкого и резкого СП, но не предсказывает двухступенчатого СП, поскольку не учитывает явления упорядочения. Свободная энергия бинарной смеси в кристалле с межцентровыми взаимодействиями зависит не только от состава, но и от того, как молекулы распределены по кристаллу. С учетом явления упорядочения в приближении Горского—Брэгга—Вильямса [20] были получены [12, 15, 16] уравнения, предсказывающие двухступенчатый СП. Поскольку степень упорядоченности модели Горского—Брэгга—Вильямса определена только на половине диапазона составов, можно использовать два уравнения:

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

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

где s — степень упорядоченности; $u_{1A} = (1 + s)x_A$, $u_{2A} = (1 - s)x_A$ — вероятность найти α - или β -центр, занятым молекулой *A*; $u_{1B} = (1 + s)x_B$, $u_{2B} = (1 - s)x_B$ — вероятность найти β - или α -центр, занятым молекулой *B*. Уравнение (2) действует в области составов $x_A < 1/2$, а уравнение (3) — в области составов $x_B < 1/2$, причем степень упорядоченности меняется в интервале $0 \leq s \leq 1$.

Теоретические кривые перехода получаются из условий термодинамического равновесия относительно состава и сте-

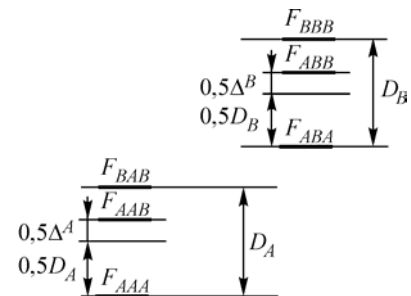


Рис. 1. Диаграмма уровней свободной энергии, учитывающая действие двух ближайших соседей на сумму по состояниям центральной молекулы

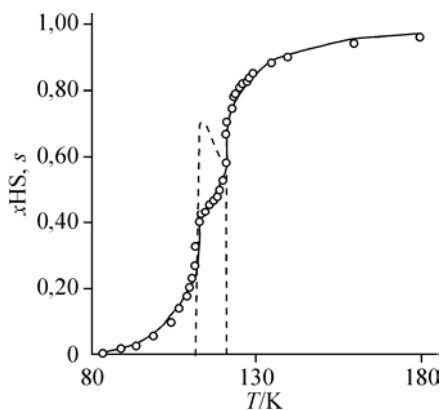


Рис. 2. Двухступенчатый СП в $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2\text{EtOH}$, параметризованный МСМ (см. таблицу). Прерывистая линия — степень упорядоченности

а также параметров неидеальности: $\Delta E_{\text{ex}}, \Delta^A, \Delta^B$.

В случае аддитивных эффектов окружения ($\Delta^A = \Delta^B = 0$) неидеальность характеризуется только ΔE_{ex} , т.е. имеем приближение парных взаимодействий, которое предсказывает основные черты двухступенчатого СП, но не позволяет адекватно параметризовать экспериментальные кривые. Введение в рассмотрение энтропийной составляющей ΔF_{ex} не дает желаемого результата.

Адекватная параметризация достигается при условии $\Delta^A \neq \Delta^B \neq 0$. На рис. 2 приведен пример аппроксимации экспериментальной кривой двухступенчатого СП в $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2\text{EtOH}$ (2-pic = 2-пиколиламин). Оценки параметров хорошо определены (см. таблицу). Плато на кривой СП совпадает с пиком степени упорядоченности, причем вне этой области s строго равно нулю.

Полученное описание сходно с описанием, даваемым моделью псевдоизинговского гамильтониана [8], но не идентично ему. Степень упорядоченности, рассчитанная из параметров модели псевдоизинговского гамильтониана — плавная кривая, причем s не равно нулю во всем диапазоне температур. В модели псевдоизинговского гамильтониана избыточной энергии и асимметрии соответствуют константы внутри- и междодрешеточного взаимодействия ($\Delta^A \approx 2J_{\alpha\alpha}$, $\Delta^B \approx 2J_{\beta\beta}$ и $\Delta E_{\text{ex}} \approx 2J_{\alpha\beta}$), причем междодрешеточное взаимодействие приводит к плато, если оно "антиферромагнитноподобное" ($J_{\alpha\beta} < 0$), а внутридрешеточное взаимодействие обеспечивает резкость переходов, если оно "ферромагнитноподобное" ($J_{\alpha\alpha} > 0$, $J_{\beta\beta} > 0$, [8]). Таким образом, в модели псевдоизинговского гамильтониана многочастичные взаимодействия подменяются внутридрешеточными взаимодействиями, причем, согласно эксперименту, они должны быть сильнее междодрешеточных (ср. абсолютные величины ΔE_{ex} и $\Delta^{A(B)}$ в таблице).

В МСМ избыточная энергия и асимметрии возникают вследствие молекулярных взаимодействий и могут быть выражены через межмолекулярные потенциалы [17]. Отрицательная избыточная энергия означает стабилизацию пар ВС—НС, приводящую к упорядочению и плато на кривой СП. Тройные взаимодействия, характеризуемые положительной асимметрией, обеспечивают резкость переходов. Энергия единичного тройного взаимодействия невелика — несколько процентов от энергии парного взаимодействия, однако их влияние значительно вследствие большого числа таких эффектов в кристаллической решетке [19].

Таким образом, МСМ позволяет количественно описать химическое равновесие в кристаллической фазе с использованием параметров, отражающих молекулярное строение и межмолекулярные взаимодействия.

Связь параметров неидеальности с коэффициентами активности несложно получить в отсутствие эффектов упорядочения. Условие химического равновесия можно записать в форме,

Аппроксимация экспериментальных данных [8] по СП в $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2\text{EtOH}$ уравнениями (2) и (3)

$\sigma_{\text{yx}} \times 10^2$	ΔE^0 , кДж/моль	$T_{1/2}$, К	ΔS^0 , Дж/(моль · К)	ΔE_{ex} , кДж/моль	Δ^A , кДж/моль	Δ^B , кДж/моль
1,9	6,9±0,22	116,1±0,2	59,4±1,9	-0,403±0,005	1,694±0,023	2,022±0,016

симметричной относительно x_A и x_B , и внести члены неидеальности под знак логарифма (уравнение 4). Коэффициенты активности получаются как экспоненциальные функции первых и вторых степеней мольных долей. Приведение к полиномиальной форме возможно только при $\Delta E_{\text{ex}} \ll RT$, что, как правило, не выполняется для СП. В общем случае коэффициенты активности являются функциями не только состава, но и степени упорядоченности

$$\frac{\Delta F^0}{RT} + \ln \frac{x_B \exp \left[-x_B \frac{\Delta E_{\text{ex}} + 3/2\Delta^A - 1/2\Delta^B}{RT} - 3/2x_B^2 \frac{\Delta^B - \Delta^A}{RT} \right]}{x_A \exp \left[-x_A \frac{\Delta E_{\text{ex}} + 3/2\Delta^B - 1/2\Delta^A}{RT} - 3/2x_A^2 \frac{\Delta^A - \Delta^B}{RT} \right]} = 0. \quad (4)$$

Работа выполнена при поддержке "Fonds zur Foerderung der Wissenschaftlichen Forschung in Oesterreich" (Project 19335-N17) и "Hochschuljubilaeumstiftung der Stadt Wien" (Project H-01684/2007).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Real J.-A., Gaspar A.B., Niel V., Munoz M.C.* // *Coord. Chem. Revs.* – 2003. – **236**. – P. 121.
2. *Haasnoot J.G.* // *Ibid.* – 2000. – **200**. – P. 131.
3. *Sorai M.* // *J. Chem. Thermod.* – 2002. – **34**. – P. 1207.
4. *Spin Crossover in Transition Metal Compounds. V. I.* / Eds. P. Guetlich, H.A. Goodwin // *Top. Curr. Chem.* – 2004. – **233**. – P. 1 – 324.; *Spin Crossover in Transition Metal Compounds. V. II.* / Eds. P. Guetlich, H.A. Goodwin // *Ibid.* – 2004. – **234**. – P. 1 – 276.; *Spin Crossover in Transition Metal Compounds. V. III.* / Eds. P. Guetlich, H.A. Goodwin // *Ibid.* – 2004. – **235**. – P. 1 – 249.
5. *Wajnflassz J.* // *J. Phys. Stat. Sol.* – 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., Шитлов 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. *Slichter C.P., Drickamer H.G.* // *J. Chem. Phys.* – 1972. – **56**. – P. 2142.
10. *Ohnishi S., Sugano S.* // *J. Phys. C.* – 1981. – **14**. – P. 39.
11. *Spiering H., Meissner E., Köppen H. et al.* // *Chem. Phys.* – 1982. – **68**. – P. 65.
12. *Koudriavtsev A.B.* // *Ibid.* – 1999. – **241**. – P. 109.
13. *Koudriavtsev A.B., Stassen A.F., Haasnoot J.G. et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2003. – **5**. – P. 3666.
14. *Koudriavtsev A.B., Stassen A.F., Haasnoot J.G. et al.* // *Ibid.* – P. 3676.
15. *Koudriavtsev A.B., Jameson R.F., Linert W.* *The Law of mass action.* – Berlin—Heidelberg: Springer, 2001.
16. *Koudriavtsev A.B., Linert W.* // *Monatsh. Chem.* – 2006. – **137**. – P. 15.
17. *Koudriavtsev A.B., Linert W.* // *Ibid.* – P. 35.
18. *Koudriavtsev A.B., Linert W.* // *Ibid.* – P. 433.
19. *Koudriavtsev A.B., Jameson R.F., Linert W.* // *Ibid.* – P. 1283.
20. *Горский В.С.* // *Z. Phys.* – 1928. – **49**. – P. 619; *Ibid.* – 1928. – **50**. – P. 64.; *Bragg W.L., Williams E.J.* // *Proc. Roy. Soc. A.* – 1934. – **145**. – P. 699.