

ОБЗОРЫ

УДК 531.19:544.34

СПИНОВЫЙ ПЕРЕХОД — НЕОБЫЧНОЕ ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

© 2010 А.Б. Кудрявцев^{1*}, В. Линерт²¹Аналитический центр Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, Москва²Институт прикладной синтетической химии, Технический университет Вены, Австрия

Статья поступила 28 декабря 2008 г.

С доработки — 6 марта 2009 г.

Рассматриваются природа и теоретические модели явления спинового перехода (СП) — равновесия между высокоспиновыми и низкоспиновыми формами комплексов переходных металлов, которое находит применение в отображающих и переключающих устройствах. В твердом теле СП сопровождается рядом эффектов, свидетельствующих о фазовых переходах. Для объяснения и количественного описания этого явления выдвинут ряд теоретических моделей, критический анализ которых дается в настоящей статье. Основное внимание уделено модели псевдоизинговского гамильтониана и молекулярно-статистической модели, которые обеспечивают адекватное описание большинства экспериментальных кривых. Даваемые этими моделями описания сходны, но не всегда идентичны и основаны на принципиально различных подходах к учету явления упорядочения, которое обуславливает двухступенчатый характер переходов. Модель псевдоизинговского гамильтониана подходит к описанию СП с точки зрения свойств подрешеток, тогда как молекулярно-статистическая модель рассматривает это явление с молекулярной точки зрения, обеспечивая понимание молекулярной природы кооперативных эффектов, что важно для создания теоретических основ направленного синтеза перспективных спин-переходных соединений.

Ключевые слова: спиновый переход, теоретические модели.

ВВЕДЕНИЕ

Равновесие между высокоспиновыми (HS) и низкоспиновыми (LS) состояниями комплексов переходных металлов стало в последнее время объектом многочисленных исследований (см. обзоры [1—9]). Такие переходы $HS \rightleftharpoons LS$ сопровождаются резкими изменениями магнитных и оптических свойств, они достаточно быстрые (в наносекундном диапазоне), их можно инициировать светом. Поэтому спиновой переход (СП) представляет интерес в плане создания устройств хранения и отображения информации.

СП соединения — преимущественно комплексы Fe(II) и в меньшей степени Fe(III), а также Mn, Co и Ni — формально соответствующие промежуточной силе кристаллического поля. В слабом поле основным состоянием октаэдрического комплекса Fe(II) является спиновый квинтет 5T_2 . Синглет 1A_1 лежит на $30\,000\text{ см}^{-1}$ выше (рис. 1). С увеличением силы поля лигандов разность энергий этих состояний сокращается, и при $10Dq \cong \Pi \cong 2 \times 10^4\text{ см}^{-1}$ (точка перехода на диаграмме Танабе—Сугано, рис. 1) можно было бы ожидать, что энергии состояний 5T_2 и 1A_1 сравняются. Такое вырожденное состояние комплекса, однако, не реализуется, а образуется смесь изомеров HS и LS с существенно различающимися системами энергетических уровней (рис. 2).

Спаривание электронов на орбиталях t_{2g}^* в точке перехода не требует дополнительной энергии по сравнению с реализацией высокоспинового состояния, а отсутствие электронов на

* E-mail: akoudri@online.ru; wlinert@mail.zserv.tuwien.ac.at

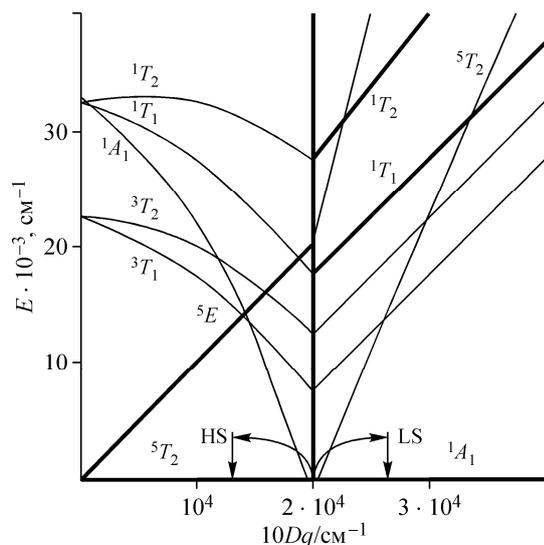


Рис. 1. Диаграмма Танабе—Сугано для октаэдрических комплексов Fe(II). Жирными линиями выделены состояния с той же мультиплетностью, что и у основного термина

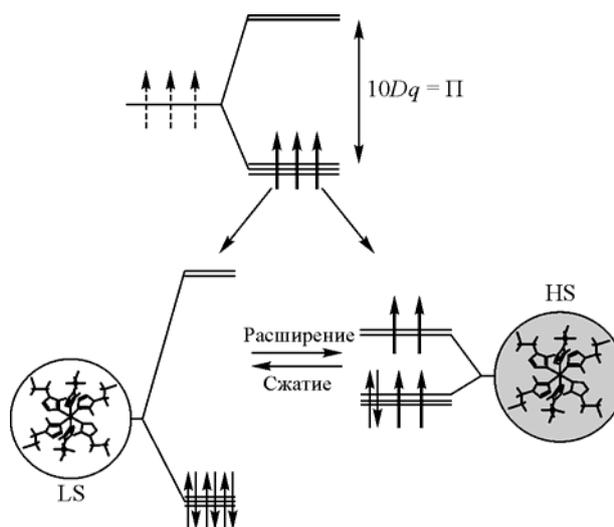


Рис. 2. Природа явления СП в октаэдрических комплексах Fe(II)

орбиталях e_g^* приводит к упрочнению связей металл—лиганд (M—L) и, соответственно, их укорочению приблизительно на 10 %. Напротив, появление неспаренных электронов на орбиталях e_g^* приводит к ослаблению связей M—L и их удлинению (см. рис. 2).

Поскольку сила кристаллического поля сильно зависит от расстояния металл—лиганд, то укорочение связей M—L приводит к резкому увеличению силы поля лигандов. В LS изомере $10Dq$ может быть в 2 раза больше, чем в изомере HS (см. статью А. Хаузера в [7a], с. 49 – 58).

СП иногда рассматривают как род статического эффекта Яна—Теллера, снимающего вырождение путем однородного изменения длин всех связей металл—лиганд. Однако изомеры HS и LS СП соединений различаются не только магнитным моментом, но и всеми основными молекулярными параметрами (молекулярный радиус, структура электронных уровней, колебательные частоты), что указывает на принадлежность этого явления к химическому равновесию, смещение которого и обуславливает специфичную температурную зависимость эффективного магнитного момента СП комплексов.

Равновесие между парамагнитной и диамагнитной формами характерно и для других координационных соединений, например тетракоординированных комплексов Ni(II). В них спиновые превращения обусловлены термодинамической стабильностью плоскоквадратной геометрии комплекса, причем эта стабильность непосредственно не связана со спиновым спариванием. В СП соединениях относительная устойчивость низкоспиновой формы обусловлена именно спариванием электронов на t_{2g} -орбиталях.

Явления, сходные с СП, наблюдаются также в аддуктах $[\text{Cu}(\text{hfasc})_2]$ с пиразолил-замещенными нитронилнитроксильными стабильными радикалами [10]. Спиновые переходы в этих соединениях сопровождаются изменениями объема более значительными, чем в случае классических СП комплексов. Эти явления связаны со спариванием электронов центрального атома и лигандов и не будут рассматриваться в настоящем обзоре.

Экспериментальные исследования СП используют широкий набор методов. Наиболее надежные данные о составе смеси СП изомеров в твердом теле дают спектры Мессбауэра, деконволюцией которых можно выделить пики как HS и LS комплексов Fe(II), так и окисленных форм (Fe(III)).

Наиболее часто для исследования СП используются магнетохимические методы. Измеряемая магнитная восприимчивость аддитивна относительно восприимчивости изомеров HS и LS,

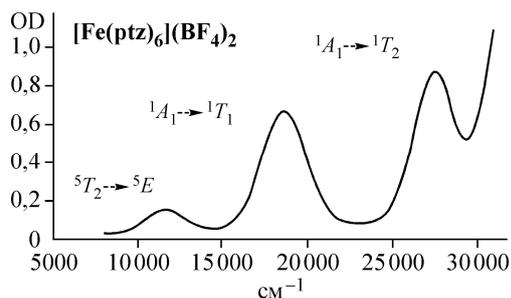
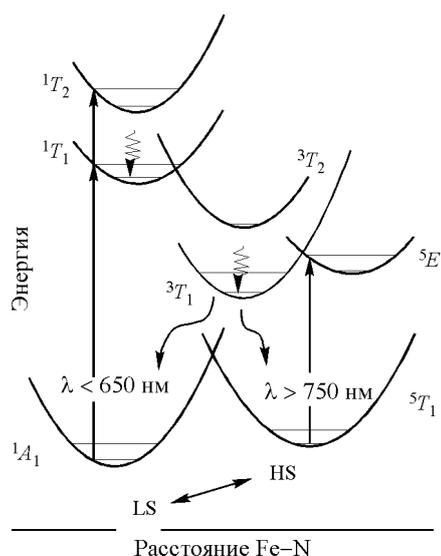


Рис. 3 (слева). Оптический спектр СП соединения. Переходы ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$ (HS) и ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$ легко разделяются деконволюцией

Рис. 4 (справа). Диаграмма вибронных уровней, иллюстрирующая механизм эффекта LIESST



магнитный момент которых в первом приближении считают температурно-независимым. Заметную систематическую ошибку вносят примеси окисленных форм. Поэтому в количественных исследованиях магнетохимические данные должны быть дополнены Мессбауэровскими измерениями, по крайней мере, при двух температурах (самой низкой и самой высокой).

Оптические свойства изомеров HS и LS сильно отличаются, поэтому изменение цвета комплекса Fe(II) при охлаждении до температуры жидкого азота с большой степенью вероятности указывает на СП. Количественно состав смеси HS и LS изомеров может быть установлен деконволюцией спектров в видимом и ближнем ИК диапазоне, где наблюдаются достаточно хорошо разделенные линии переходов ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$, ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$ и ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$ (рис. 3). Надежность таких данных сравнима с надежностью магнетохимических определений.

ИК спектры дают сведения не только о составе реакционной смеси [11], но и о частотах колебаний, что позволяет оценить колебательный вклад в стандартную энтропию СП (частоты оптически неактивных колебаний получают из спектров комбинационного рассеяния [12]).

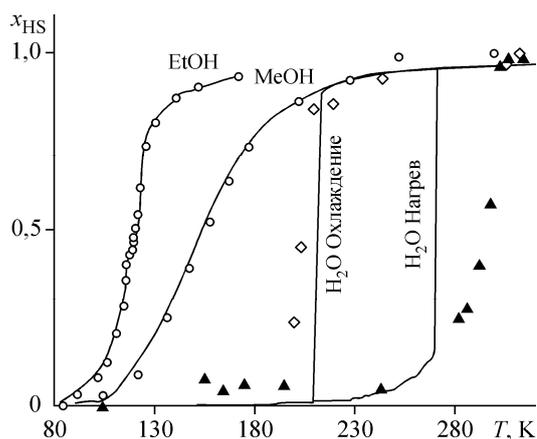
Квантово-химические расчеты [12, 13—16] колебательного вклада в энтропию СП как в приближении Хартри—Фока, так и по теории функционала плотности (DFT) дают довольно хорошее согласие с экспериментальными результатами. Однако энергии HS и LS состояний получаются неправильными: приближение Хартри—Фока занижает энергию высокоспиновых форм, а DFT — низкоспиновых. Правильное соотношение энергий получается при использовании гибридных методов [15, 16].

При температуре ниже 50 К скорость превращений $HS \rightleftharpoons LS$ чрезвычайно замедляется. Однако переходы при таких температурах могут быть инициированы светом. Это явление, называемое эффектом LIESST (Light Induced Spin State Trapping [17]), связано со взаимодействием вибронных уровней разной мультиплетности.

Облучение замороженного $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ на длине волны 514 нм вызывает спин-разрешенные переходы ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$. Возбужденное состояние релаксировало бы обратно к исходному синглету, если бы спин-орбитальное взаимодействие не обеспечивало межсистемные переходы в триплетные состояния 3T_2 и 3T_1 (рис. 4).

Эти состояния пересекаются с квинтетом 5E , который затем релаксирует в метастабильное состояние 5T_2 . Последнее может существовать неопределенно долго при низких температурах, поскольку потенциальный барьер отделяет его от основного состояния 1A_1 . Для осуществления обратного LIESST необходимо существование низколежащего состояния 3T_1 , которое является интермедиатом в двух межсистемных переходах и может распадаться на 5T_2 и 1A_1 . Поэтому, облучая такое состояние на длине волны перехода ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$ в ближней ИК области (752,7 нм для $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$), можно осуществить обратный переход в исходный синглет 1A_1 . Исследования

Рис. 5. Изменение типа СП в зависимости от природы сольватирующей молекулы в $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2\text{Solv}$: двухступенчатый при $\text{Solv} = \text{EtOH}$ [23], гладкий при $\text{Solv} = \text{MeOH}$ [24], резкий с гистерезисом при $\text{Solv} = \text{H}_2\text{O}$ [24]



фотоиницированного СП составляют отдельную область (см. [18]) и не рассматриваются в настоящем обзоре, который посвящен равновесным свойствам этих соединений.

Первые наблюдения температурно-зависимых переходов $\text{HS} \rightleftharpoons \text{LS}$ были сделаны Л. Камби ([19], 1930) на $\{\text{mpic}-(\text{N},\text{N}'\text{-диалкилдитиокарбаматах})\text{Fe}(\text{III})\}$. Позднее был синтезирован и изучен (К. Мадея и Е. Кёниг [20, 21], 1963) СП комплекс $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ ($\text{phen} = 1,10\text{-фенантролин}$).

Температурная зависимость магнитного момента в $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ очень резкая — полное превращение совершается в диапазоне нескольких градусов, причем зависимость Вант-Гоффа резко нелинейна, а кристаллическая структура остается почти неизменной. С другой стороны, пики теплоемкости (М. Сораи и С. Секи [22]) указывают на фазовый переход первого рода. СП этого типа называют **резким спиновым переходом** (*abrupt spin crossover*); он часто сопровождается гистерезисом от единиц до десятков градусов.

Иногда переход совершается согласно линейной зависимости Вант-Гоффа с энтальпией реакции порядка 10—30 кДж/моль. Такие переходы называют **гладким спиновым переходом** (*gradual spin crossover*).

В некоторых случаях возникает третий тип кривой перехода — **двухступенчатый спиновый переход** (*two-step spin crossover*). Переход в $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2\text{EtOH}$ (2-pic = 2-пиколиламин) вначале был отнесен к резкому типу, однако детальные исследования показали [23], что переход в этом соединении совершается в две стадии со ступенькой при степени превращения 1/2. В дальнейшем было найдено, что такое поведение характерно для широкого круга комплексов. Примеры этих основных типов кривых СП (или кривых перехода, т.е. температурных зависимостей мольной доли переходов HS изомеров, x_{HS}) даны на рис. 5.

Теоретический анализ кривых СП показал (см. раздел 3), что как резкий, так и двухступенчатый СП есть критическое явление, связанное с эффектами молекулярных взаимодействий между изомерами HS и LS. Гладкий СП соответствует отсутствию или компенсации взаимодействия между реагирующими молекулами. В разбавленных твердых растворах эти взаимодействия экранированы "растворителем", и СП приближается к гладкому типу. Растворимость соединений в жидкостях мала, поэтому СП в жидких растворах практически всегда гладкий. Наблюдаемые иногда в жидких растворах отклонения от линейности зависимости Вант-Гоффа равновесия СП возникают вследствие наложения процессов протонирования лигандов [25, 26].

Комплексы одинакового строения могут проявлять различное поведение в зависимости от природы частиц вне первой координационной сферы: сольватирующая молекула, как, например, в $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2\text{Solv}$ (см. рис. 5), или некоординирующие противоионы.

Заметное влияние оказывает и способ приготовления (медленная кристаллизация или быстрое осаждение), и механическая обработка (помол в шаровой мельнице), меняющие количество дефектов кристаллической структуры. В дефектных структурах кривая СП более пологая, что объясняется "разбавлением" системы дефектами.

Довольно часто наблюдается так называемый **незавершенный** (*incomplete*) СП, когда низкотемпературный магнитный момент не соответствует теоретически ожидаемому для низкоспинового изомера, или если при высоких температурах кривая СП ограничена значениями момента ниже предсказываемого для высокоспинового состояния. Причиной этого явления (исключая тривиальное загрязнение образцов примесями Fe(III) или низкоспиновых комплексов) является стабилизация кластеров HS и LS молекул (см. раздел 4).

Таким образом, при определении вида перехода необходимо учитывать не только характер расщепления уровней в поле лигандов, но и межмолекулярные взаимодействия, что является нетривиальной задачей.

1. ТИПЫ СП СОЕДИНЕНИЙ

С точки зрения **химической природы** СП соединения можно разделить на комплексы железа (в состоянии окисления II и III) и комплексы других металлов (Cr, Mn, Co, Ni). Подавляющее число известных СП комплексов принадлежит к первому классу, а большая часть исследований проводится с гексакоординированными комплексами Fe(II). Примеры структур и соответствующих кривых перехода показаны на рис. 6.

Большинство СП комплексов Fe(II) имеет состав первой координационной сферы FeN_6 , причем N-координирующие лиганды суть либо нейтральные молекулы, либо анионы NCS^- , NCS_2^- , аминодиацетат-ионы $[N(CN)_2]^-$ и некоторые другие. Известно несколько СП комплексов с фосфоркоординирующими лигандами [27—29]. Для комплексов Fe(III) и других металлов, проявляющих СП, набор лигандов более разнообразный и включает шиффовы основания [30]. Лиганды должны создавать кристаллическое поле умеренной силы, поэтому они, как правило, содержат ароматические фрагменты.

С точки зрения **межмолекулярных взаимодействий** СП соединения можно разделить на две группы: нейтральные комплексы и ионные комплексы. *Нейтральные СП соединения* — комплексы состава $[FeL_nAn_2]$, где $n = 2$ для бидентатных лигандов и $n = 4$ для монодентатных. В этих комплексах молекулярные взаимодействия Ван-дер-Ваальсова типа дополнены довольно сильным электрическим диполь-дипольным взаимодействием: электрический дипольный момент молекул типа $[FeL_2NCS_2]$ составляет порядка 20 Д. Между ароматическими фрагментами лигандов соседних комплексов могут возникать стэкинг-взаимодействия.

В некоторых случаях только один из противоионов координирующий, а другой находится вне первой координационной сферы, как, например, в комплексах Fe(II) с депротонированным триазолом [34] или пиразолилборат-анионом [35]. В последнее время появились соединения с координирующими комплексными анионами, как, например, $[Pt(CN)_4]^{2-}$ [36] или $[Ni(dmit)_2]^{2-}$ ($dmit = 2$ -тиоксо-1,3-дитиоле-4,5-дитиолато, [37]). Такие соединения представляют интерес в плане создания проводящих СП материалов.

Ионные СП соединения суть комплексы состава $[FeL_n]An_2$ или $[FeL_n]An_2Solv_m$, где $n = 6$ (монодентатные лиганды); $n = 3$ (бидентатные лиганды); $n = 2$ (тридентатные лиганды); $Solv$ — сольватирующая молекула; $m = 1, 2$. Некоординирующие анионы, как правило, объемные: ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , $CF_3SO_3^-$ и т.п. Межцентровое взаимодействие осуществляется через относительно дальнедействующие силы точечно-зарядового взаимодействия, а также *взаимодействия периферии лигандов* соседних комплексов. Последние могут быть различной природы: водородные связи, π — π - и σ — π -взаимодействия ароматических фрагментов, электрические дипольные взаимодействия полярных групп и т.п. Влияние этих взаимодействий может быть довольно значительным. Так, в комплексах $[Fe(teeX)_6](BF_4)_2$ ($X = Cl, Br, I$) вариации дипольного момента групп CX (см. рис. 6, **В**) приводят к переходу от гладкого СП в I-производном к двухступенчатому в Cl-производном [31].

Полиядерные соединения. Предельный случай сильного лиганд-лигандного взаимодействия осуществляется в полиядерных комплексах. Значительный интерес к ним (включая полимерные соединения) основан на идее "наиболее интимного взаимодействия" центров СП как способе достижения максимальной резкости переходов. Однако в большинстве своем полиядерные комплексы проявляют двухступенчатый или неполный СП. Причины этого явления связаны со стабилизацией пар HS — LS (см. раздел 4). В некоторых полиядерных комплексах было обнаружено обменное взаимодействие антиферромагнитного типа ($J = -(5—15) \text{ см}^{-1}$ [38, 39]).

Кристаллическая структура моноядерных СП комплексов разнообразна, но в основном они образуют слоистые решетки с варьируемой силой взаимодействия между слоями. В этих

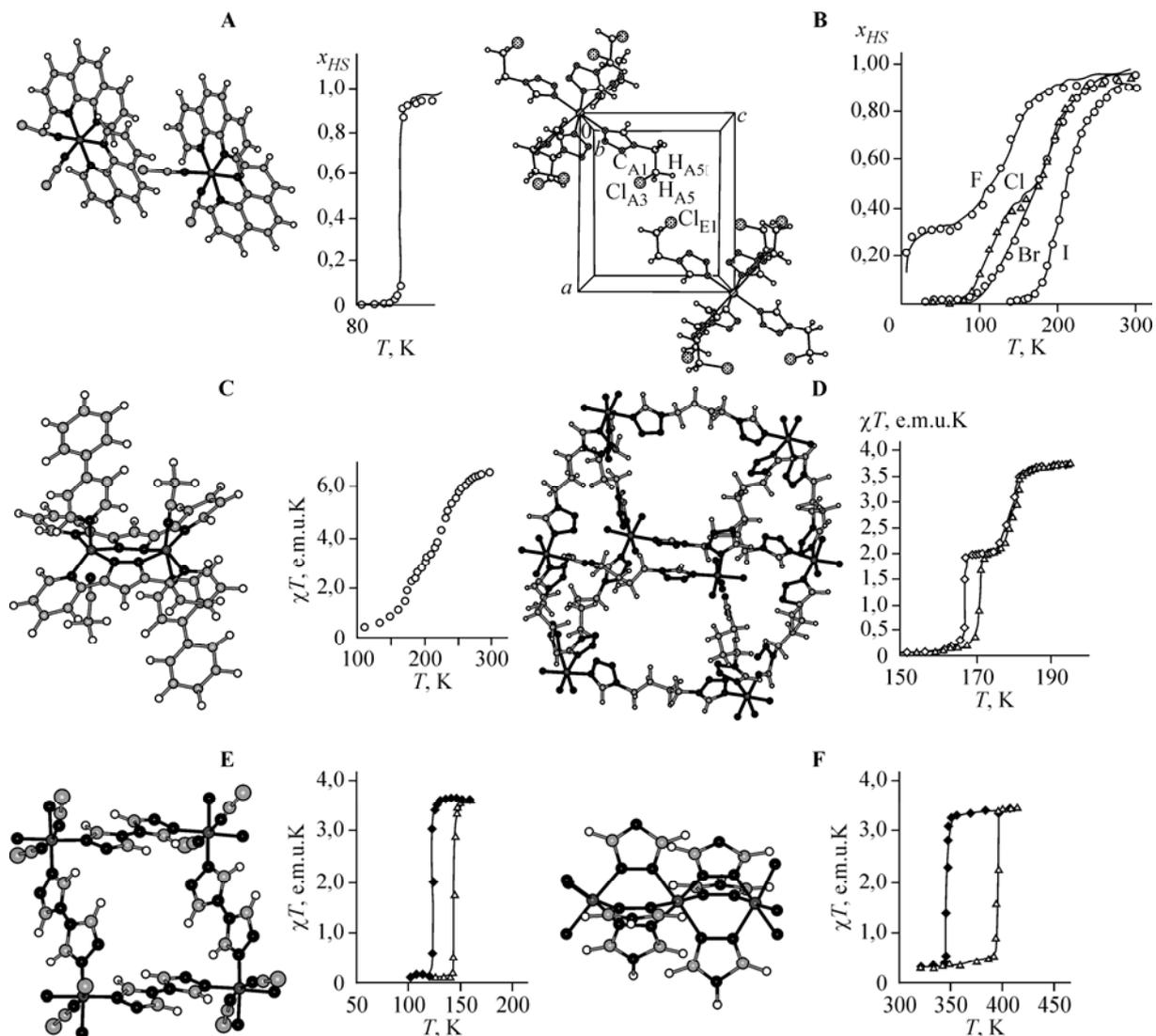


Рис. 6. Примеры молекулярных структур СП соединений и соответствующих кривых перехода — нейтральный комплекс $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ (А по данным [8]); ионные комплексы $[\text{Fe}(\text{teeX})_6](\text{BF}_4)_2$ ($\text{teeX} = 2$ - (1-галогеноэтил)-тетразол, $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, В, по данным [21]); биядерное соединение $[\{\text{Fe}(\text{NCBH}_3)(4\text{phru})\}_2(\mu\text{-bprpz})_2]$ ($4\text{phru} = 4$ -фенилпиридин; $\text{Hbprpz} = 3,5$ -бис(2-пиридил)-пиразол, С, по данным [32]); полимерные комплексы: $[\text{Fe}(4\text{-ditz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 1/4\text{MeOH}$ ($[\mu\text{-трис-(1,4-бис(тетразол-1-ил)-бутан-}N4,N4')\text{Fe(II)}]\text{бис(тетрафлюороборат)}$, D, по данным [33], MeOH и противоионы не показаны); $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]$ ($\text{btr} = 4,4'$ -битриазол, E, по данным [35]), $[\text{Fe}(\text{Htz})_2(\text{tz})]\text{BF}_4$ ($\text{Htz} = 1,2,4$ -триазол, F, по данным [8]). Приведенные структуры (за исключением структуры В) получены оптимизацией методом молекулярной механики (HypreChem5). Произведение χT пропорционально квадрату эффективного магнитного момента комплекса (для биядерного соединения С оно рассчитано на молекулу димера)

2D решетках, как правило, довольно много полостей (в особенности в соединениях ионного типа), которые образуют каналы в трехмерной структуре кристалла. В каналах располагаются анионы и сольватирующие молекулы, причем анионы размещаются в плоскостях слоев так, что последние, как правило, электрически нейтральны. Полимерные СП соединения чаще всего — одномерные цепи с различной силой взаимодействия между цепями. Известно небольшое число 2D и 3D полимерных решеток, некоторые из них поражают воображение своей сложностью [8].

На ранних этапах рентгеноструктурных исследований СП соединений акцент ставился на сходности кристаллических структур HS и LS состояний. Это позволило исключить опреде-

ляющую роль структуры в наблюдаемых изменениях магнитных свойств [20, 21]. В дальнейшем более тщательные исследования выявили тонкие отличия параметров решеток HS, LS и промежуточных фаз (HS—LS). По усредненным величинам длин связей M—L, получаемым из рентгеноструктурных данных, можно судить о степени превращения $LS \rightleftharpoons HS$, а по отражениям от сверхструктур — о степени упорядоченности.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ СП

Для определения путей синтеза перспективных СП соединений необходима теория, связывающая резкость перехода с молекулярными свойствами. Теоретическая модель должна отвечать *практическим требованиям*, т.е. использовать небольшое число параметров, имеющих ясный физический смысл, обеспечивая при этом адекватное описание экспериментальных данных с получением хорошо определенных оценок параметров.

СП наблюдается при низких температурах; молекулы, находящиеся в равновесии, очень похожие, их размеры отличаются не более чем на 10 %, а резкое отличие магнитных свойств изомеров HS и LS сравнительно слабо влияет на межмолекулярное взаимодействие. Эти уникальные свойства позволяют применить для описания СП простейшие теоретические модели.

Как отмечалось во введении, СП следует рассматривать как *химическое равновесие*. В твердом теле, однако, это равновесие сопровождается *фазовыми переходами*. Таким образом, одна сторона явления СП относится к химии с ее традиционно молекулярно-атомистическим подходом, а другая — к физике с континуально-полевым подходом. Это обусловило разнообразие теоретических описаний СП.

Первые модели СП были связаны с теорией магнитных явлений, т.е. рассматривали переходы $HS \rightleftharpoons LS$, в значительной мере абстрагируясь от изменений химической природы центров. Модель СП, основанная на *псевдоизинговском (Ising-like) гамильтониане* (ПИГ), была впервые предложена Дж. Вайнфлас (1970, [40]) и развита в работах Р. Бари и Дж. Сивардиер (1972, [41]), В.В. Зеленцова (1986, [42]) и Ф. Варре (1992, [43, 44]). Она обеспечивает адекватное описание всех основных типов СП в терминах формальных параметров, характеризующих взаимодействие подрешеток.

Термодинамические модели рассматривают СП как химическое равновесие в неидеальных системах. *Модель регулярных растворов* (Ч. Сликхтер и Х. Дриккамер, 1972 [45]) объясняет *резкий СП*, сопровождаемый гистерезисом, как результат расслоения системы на фазы HS и LS. *Модель доменов* (М. Сорайи и С. Секи, 1974 [46]) основана на предположении, что превращения $HS \rightleftharpoons LS$ происходят коррелированно в кластерах, содержащих 5—20 молекул. Это позволяет объяснить резкий СП без гистерезиса. Модель доменов, как и модель регулярных растворов, не предсказывает двухступенчатого СП.

Рассмотрение СП как химического равновесия с учетом *молекулярного* взаимодействия было осуществлено в *модели упругих взаимодействий* несжимаемых сфер (металлокомплексы), распределенных в упругой среде (кристалл). Впервые эта модель была предложена в работе С. Ониши и С. Сугано (1981, [47]), а в дальнейшем развита в работах П. Гютлиха и Х. Шпиринга с сотрудниками (1982, [48—50]). Это приближение приводит к псевдоизинговскому гамильтониану с константой взаимодействия, которая может быть вычислена из упругих свойств кристалла, данных о его строении и факторов Дебая—Уоллера [51]. Результаты хорошо согласуются с оценками, полученными аппроксимацией температурной зависимости χ_{HS} .

Н. Сасаки и Т. Камбара (1982, [52]) применили модель упругих взаимодействий между двумя подрешетками для описания двухступенчатого СП. Однако это описание, как и модель псевдоизинговского гамильтониана, были отвергнуты главными разработчиками модели упругих взаимодействий в СП [49], поскольку "концепция двух подрешеток предполагает доминирующую роль близкодествующих взаимодействий" и пренебрегает дальнедействующими упругими взаимодействиями. Впоследствии, однако, было признано [50], что "короткодествующие взаимодействия могут конкурировать с вездесущими дальнедействующими упругими взаимодействиями".

В последнее время под упругими взаимодействиями стали понимать не модель несжимаемых сфер в упругой среде, а молекулярные взаимодействия, связанные с колебаниями решетки. Кооперативность при этом интерпретируется как величина, характеризующая распространение спинового состояния в материале от одного комплекса к другому [54].

Квазихимическая модель объясняет двухступенчатый СП как следствие промежуточного образования пар HS—LS (Х.-А. Реал и др. 1992 [55]) или кластеров (А.Б. Кудрявцев и др., 2003 [56]). Она дает адекватное описание двухступенчатого СП, учитывая как стадийность химической реакции, так и неспецифические молекулярные взаимодействия.

Молекулярно-статистическая модель СП (А.Б. Кудрявцев и др., 1999 [31, 58—63]) основана на функционале свободной энергии, выведенном для систем взаимодействующих молекул с учетом явления упорядочения. Эта модель позволила объяснить и адекватно описать экспериментальные кривые одно- и двухступенчатого СП. Уравнения модели регулярных растворов получаются как частный случай данного формализма в приближении парных взаимодействий и отсутствия упорядочения.

Модель СП, основанная на *теории фазовых переходов Ландау* (Д. Чернышев и др. 2004 [57]), использует формальное разложение свободной энергии в ряд по степеням *параметров порядка*. Она позволяет описывать довольно сложные кривые СП, но ее параметры часто не имеют физического смысла.

При выборе модели необходимо иметь в виду конечные цели теоретического исследования. Если требуется просто описание кривой перехода, можно воспользоваться физическими (*псевдоизинговский гамильтониан, модель упругих взаимодействий*) или феноменологическими моделями (*модель регулярных растворов, модель теории Ландау*), которые обеспечивают адекватное описание основных типов кривых СП с использованием небольшого числа формальных параметров. Однако химически значимое истолкование оценок параметров таких моделей возможно только путем сравнения с молекулярными теориями (*молекулярно-статистическая и квазихимическая модели*). Последние не только обеспечивают адекватное описание всех типов кривых СП, но и вскрывают молекулярную природу феноменологических параметров, указывая на перспективные направления модификации рассматриваемых соединений.

3. АНАЛИЗ МОДЕЛЕЙ ПИГ И МСМ

Из перечисленных выше моделей СП в настоящее время наиболее полно разработаны модель *псевдоизинговского гамильтониана* (ПИГ) и *молекулярно-статистическая модель* (МСМ). Они дают адекватное описание всех типов кривых, а параметры могут быть истолкованы на молекулярном уровне. На них мы и сосредоточим наше внимание.

3.1. Одноступенчатый СП

Модель ПИГ использует приближение среднего поля [43, 44], и гамильтониан может быть записан в виде:

$$\mathcal{H} = \left(\frac{\Delta_0}{2} - J \langle \sigma \rangle \right) \sigma, \quad (1)$$

где Δ_0 — разность энергий состояний HS и LS; J — константа взаимодействия; σ — оператор фиктивного спина, имеющий собственные значения +1 для состояния HS и -1 для состояния LS. Для упрощения записи мы в дальнейшем будем обозначать молекулы LS как А, а молекулы HS как В. Среднее значение оператора фиктивного спина $\langle \sigma \rangle$, отражающее разность заселенностей состояний HS и LS:

$$\langle \sigma \rangle = x_B - x_A = 2x_B - 1, \quad (2)$$

где x_A , x_B — мольные доли соответствующих молекул. Константа взаимодействия J модели ПИГ (не путать с константой обменного магнитного взаимодействия!) связана не с молекулярными взаимодействиями, а с решеткой, осуществляющей межцентровые взаимодействия. Это становится очевидным при рассмотрении двухступенчатого СП (см. ниже).

В модели ПИГ исходно заложено: свойства решетки таковы, что при положительных константах J более вероятным становится соседство одноименных состояний (HS—HS и LS—LS). По аналогии с теорией магнитно-упорядоченных фаз такие взаимодействия называют *ферромагнитноподобными*. Напротив, когда J отрицательна и более предпочтительно соседство разноименных молекул (HS—LS), взаимодействие называют *антиферромагнитноподобным*. Такая терминология едва ли удачна, поскольку *антиферромагнитные обменные взаимодействия* в полиядерных соединениях дают положительный, т.е. *ферромагнитноподобный* вклад в константу взаимодействия [60].

Молекулы, таким образом распределенные в решетке, предполагаются подчиняющимися статистике Максвелла—Больцмана, т.е. псевдонезависимыми, несмотря на ненулевую энергию межцентровых взаимодействий. В этом приближении среднее значение фиктивного спина можно вычислить:

$$\langle \sigma \rangle = \frac{\sum_i \sigma_i g_i \exp(-E_i / RT)}{\sum_i g_i \exp(-E_i / RT)}, \quad (3)$$

где g_i — вырожденность i -го состояния. Собственные состояния (1) имеют энергию $E(\sigma = -1) = -1/2\Delta_0 + J\langle \sigma \rangle$, $E(\sigma = +1) = +1/2\Delta_0 - J\langle \sigma \rangle$, подставляя которые в (3), получим:

$$\langle \sigma \rangle = \frac{-1 + \frac{g_B}{g_A} \exp\left(-\frac{\Delta_0 - 2J\langle \sigma \rangle}{RT}\right)}{1 + \frac{g_B}{g_A} \exp\left(-\frac{\Delta_0 - 2J\langle \sigma \rangle}{RT}\right)}, \quad (4)$$

где g_B и g_A — вырожденности состояний HS и LS соответственно. Из (4) непосредственно следует:

$$\frac{x_B}{1 - x_B} = \frac{g_B}{g_A} \exp\left(-\frac{\Delta_0 + 2J(1 - 2x_B)}{RT}\right). \quad (5)$$

Для СП комплексов Fe(II) октаэдрической симметрии в состоянии HS (терм 5T_1) спиновая вырожденность равна $g_B = 5$, а при учете орбитального вырождения $g_B = 15$. Основное состояние (LS) этих комплексов 1A_1 и $g_A = 1$. В более общем виде уравнение (5) можно записать как

$$-RT \ln \frac{x_B}{1 - x_B} = \Delta F^0 + 2J(1 - 2x_B), \quad (6)$$

где $\Delta F^0 = \Delta E^0 - T\Delta S^0$ — стандартная свободная энергия Гельмгольца равновесия СП, $\Delta S^0 = R \ln(g_B/g_A)$.

СП меняет частоты атомных колебаний, что приводит к дополнительному вкладу в свободную энергию:

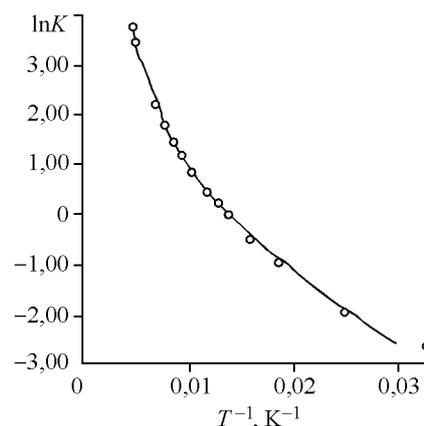
$$\Delta F_{\text{vib}}^0 = -RT \sum_i \ln \frac{\sinh(\theta_{A_i} / 2T)}{\sinh(\theta_{A_i} / 2T)}, \quad (7)$$

где θ — колебательная частота в К. В модели ПИГ этот вклад в свободную энергию СП иногда представляют в виде эффективного отношения вырожденностей ($\Delta F_{\text{vib}}^0 = RT \ln(g_B/g_A)_{\text{эф}}$).

Для низкочастотных колебаний ($\theta_{\text{vib}} \ll 2T$: деформационные колебания в октаэдре FeL₆ и колебания решетки) колебательная сумма по состояниям вырождается в $z_v = T/\theta$. Такие колебания вносят вклад исключительно в энтропию: $R \ln(\theta_A/\theta_B)$, порядка $+0,4R$ на колебание. Они немногочисленны, и их вклад едва ли превосходит $(1 - 2)R$. С другой стороны, внутренние колебания лигандов с частотами $2000 \text{ К} > \theta > 600 \text{ К}$ также несколько меняются при СП. Сумма по состояниям для таких колебаний вырождается в $z_v = \exp(-\theta/2T)$, т.е. они вносят вклад в стандартную энергию $-1/2R(\theta_{\text{LS}} - \theta_{\text{HS}})$ порядка $-0,2 \text{ кДж/моль}$ на колебание. Хотя разность частот невелика, но такие колебания многочисленны, и они заметно снижают ΔE^0 .

Наиболее сильно СП меняет частоты колебаний связей металл—лиганд, лежащие в диапазоне $\theta = 200\text{—}600 \text{ К}$ и увеличивающиеся в некоторых случаях в 2 раза при превращении

Рис. 7. Зависимость Вант-Гоффа СП в магнитно-разбавленном $[\text{Fe}_y\text{Zn}_{1-y}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2\text{EtOH}$ [48] ($y = 0,007$), аппроксимированная (8) с $m = 12$; $\theta_{\text{HS}} = 300$ К, $\theta_{\text{LS}} = 600$ К; $g_{\text{HS}} = 5$, $g_{\text{LS}} = 1$; $\Delta E^0 = 15,99$ кДж/моль; $\Delta S_r = 2,09$ Дж/(моль · К)



HS \rightarrow LS. Это дает вклад одновременно в энергию и энтропию, что приводит к "положительной" кривизне зависимости Вант-Гоффа, наблюдаемой в магнитно-разбавленных образцах СП соединений (рис. 7).

Взаимодействия между СП молекулами в таких системах экранированы растворителем (диамагнитными комплексами цинка), поэтому кривые перехода в них аппроксимируются двухуровневой моделью идеального кристалла ($J = 0$ в уравнении (6)) с учетом колебательного вклада (Ф. Варре и др. [44]):

$$\ln K = -\frac{\Delta E^0}{RT} + \frac{\Delta S_r}{R} + \ln \frac{g_B}{g_A} + m \ln \frac{\sinh(\theta_A / 2T)}{\sinh(\theta_B / 2T)}, \quad (8)$$

где m — число колебаний, затронутых СП.

Остаточная энтропия $\Delta S_r = 2,09$ Дж/(моль · К) отражает вклад неучтенных степеней свободы (низкочастотных колебаний или орбитальной вырожденности). В неразбавленных СП соединениях кривизна зависимости Вант-Гоффа, обусловленная колебаниями, маскируется эффектами молекулярных взаимодействий (см. ниже).

Другой подход к учету влияния колебаний основан на предположении, что атомные колебания образуют спектр, характеризуемый Дебаевской температурой [64, 65]. Последняя может быть вычислена из экспериментальных факторов Дебая—Уоллера (мессбауэровские спектры). Вклад колебаний в энтропию, определяемый таким образом, составляет 30—40 Дж/(моль · К) [44], т.е. совпадает по порядку величины с оценками, полученными из анализа кривых СП.

Энтропию реакции ΔS^0 часто заменяют температурой полупревращения (температурой перехода):

$$T_{1/2} = \frac{\Delta E^0}{\Delta S^0}. \quad (9)$$

Энтропия СП всегда положительна ($g_B > g_A$), а частоты колебаний в комплексах HS ниже, чем в изомерах LS. Поэтому, если СП наблюдается, т.е. $T_{1/2} > 0$, то и ΔE^0 положительно. Иными словами, основное состояние СП комплексов — низкоступенное.

Симуляция и регрессионный анализ кривых СП могут быть осуществлены различными способами. Так, из уравнения (6) можно выразить температуру в явном виде:

$$T = \frac{\Delta E^0 + 2J(1 - 2x_B)}{\Delta S^0 - R \ln \frac{x_B}{1 - x_B}}. \quad (10)$$

Считая ΔS^0 температурно-независимой величиной, по уравнению (10) можно непосредственно симулировать кривые СП в форме $T = f(x_B)$. Эта форма удобна для анализа физического смысла теоретических кривых.

Численным решением уравнений (6) или (10) относительно x_B при заданной температуре можно получить кривые СП в форме $x_B = f(T)$. Вычисления в этом случае более громоздки, но такой подход дает более надежную параметризацию экспериментальных кривых методами нелинейной регрессии. Он позволяет непосредственно симулировать кривые с гистерезисом и анализировать случаи заметного вклада среднечастотных колебаний в свободную энергию.

Уравнение (10) предсказывает увеличение наклона кривых СП с увеличением положительной J (рис. 8). При $J = RT_{1/2}$ наклон касательной к кривой СП в точке $x_A = 1/2$ становится бесконечным, что соответствует случаю резкого СП без гистерезиса (см. рис. 8, кривая 3). При более

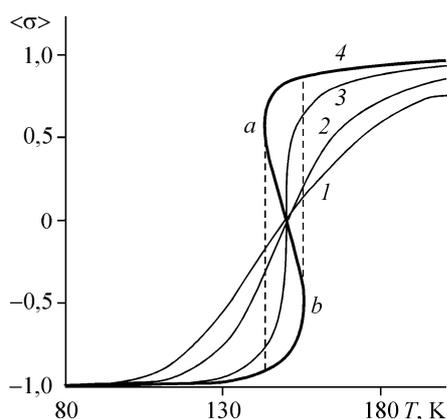


Рис. 8. Кривые СП, смоделированные ПИГ (ур. (10)) для системы с $\Delta E^0 = 10$ кДж/моль, $T_{1/2} = 150$ К, $J = 0,0$ (1), 0,5 (2), 1,25 (3) и 1,75 (4) кДж/моль. Штриховые линии ограничивают область неустойчивых решений для кривой 4

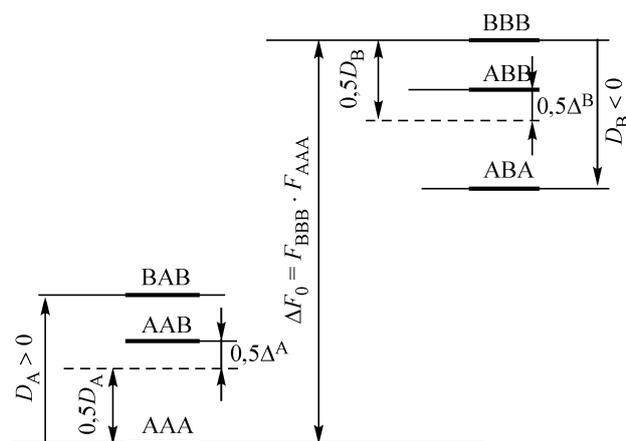


Рис. 9. Диаграмма уровней свободной энергии, учитывающая эффекты двух ближайших соседей на сумму по состояниям центральной молекулы

высоких положительных ΔE_{ex} кривая СП, вычисленная по уравнению (10), становится S-образной. В области петли одной и той же температуре соответствуют несколько равновесных составов, т.е. происходит разделение фаз. Состояния внутри петли неустойчивы, поэтому переход в таких системах совершается скачком (штриховые линии на рис. 8) и сопровождается гистерезисом.

Как уже отмечалось, в описаниях СП моделью ПИГ не всегда удачно используется терминология, заимствованная из теории магнитных явлений. Так, фазовые переходы связываются с появлением *подобно-спиновых доменов* (like-spin domains [66]). В ферромагнитных системах образование доменов связано с минимумом свободной энергии, отвечающим нулевому магнитному моменту макроскопического образца в отсутствие поля. Для *фиктивного спина* такого правила нет, а магнитно-упорядоченные состояния в полиядерных соединениях могли бы возникать только при низких температурах ($J_{\text{ex}} = -(5 - 15) \text{ см}^{-1}$), когда практически полностью совершился переход в низкоспиновое состояние.

Доменная структура, визуально наблюдаемая в СП [67], по-видимому, аналогична критической опалесценции, возникающей в смесях ограниченно растворимых жидкостей при критической температуре смешения.

Молекулярно-статистическая модель (МСМ) при описании СП рассматривает функционал свободной энергии Гельмгольца бинарной смеси псевдонезависимых молекул. Для такой системы вероятность найти молекулу данного типа в узле решетки равна ее мольной доле, энтропия смешения вычисляется по формулам идеального кристалла, а движения по различным осям координат некоррелированы.

Межмолекулярные взаимодействия учитываются как *влияние двух ближайших соседей* на сумму по состояниям рассматриваемой молекулы [58]. Состояние молекулы А в смеси изомеров А и В может быть охарактеризовано свободными энергиями F_{AAA} , F_{BAA} и F_{BAB} . То же справедливо и для центральной молекулы В. Таким образом, молекулярное взаимодействие расщепляет уровни свободной энергии молекул в триплеты (рис. 9). На первый взгляд такое приближение справедливо только для одномерных слабозаимодействующих цепей. Однако было показано [62], что более сложный формализм пространственных структур сводится к одномерной модели при условии малости (компенсации) эффектов многочастичных взаимодействий порядка выше третьего.

С учетом вышеговоренных допущений усреднением молекулярных свободных энергий по всем возможным окружениям в смеси молекул А и В был выведен [58, 59] следующий функционал свободной энергии:

$$F = x_A x_B (x_A \Delta^A + x_B \Delta^B + D_A + D_B) + x_B \Delta F^0 + F_{AAA} + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B), \quad (11)$$

где $\Delta F^0 = \Delta E^0 - T\Delta S^0 = F_{BBB} - F_{AAA}$ — стандартная свободная энергия СП в состоянии чистых веществ.

Главные расщепления уровней D_A и D_B (см. рис. 9) характеризуют эффекты смены окружения данной молекулы с гомомолекулярного на гетеромолекулярное. Сумма главных расщеплений есть избыточная свободная энергия, отражающая баланс гомо- и гетеромолекулярных взаимодействий:

$$\Delta F_{\text{ex}} = D_A + D_B = F_{BAB} - F_{AAA} + F_{ABA} - F_{BBB}. \quad (12)$$

Параметры асимметрии расщеплений $\Delta^A = 2F_{AAB} - F_{AAA} - F_{BAB}$ и $\Delta^B = 2F_{BBA} - F_{BBB} - F_{ABA}$ характеризуют эффективность первого замещения в гомомолекулярном окружении. Судя по структуре уравнения (11), главные расщепления представляют вклад парных взаимодействий: $x_A x_B (D_A + D_B)$, тогда как асимметрии характеризуют тройные взаимодействия: $x_A x_B (x_A \Delta^A + x_B \Delta^B)$. Однако рассмотрение природы D_A , D_B , Δ^A и Δ^B с точки зрения молекулярных потенциалов [60] показывает, что, хотя асимметрии действительно определяются только тройными взаимодействиями, но ΔF_{ex} имеет вклады как парных, так и тройных взаимодействий (см. ниже уравнения (33)—(35)). Энтропийные компоненты параметров неидеальности ($\Delta F_{\text{ex}} = \Delta E_{\text{ex}} - T\Delta S_{\text{ex}}$, $\Delta^A = \Delta_E^A - T\Delta_S^A$) возникают в основном вследствие влияния окружения на частоты внутренних колебаний комплексов. Эти эффекты невелики, поэтому можно считать параметры неидеальности температурно независимыми энергиями.

Учитывая, что $x_A = 1 - x_B$, и накладывая условие минимума свободной энергии $dF/dx_A = 0$, из (11) получаем

$$3(\Delta^A - \Delta^B)x_B^2 + 2(\Delta^B - 2\Delta^A - \Delta E_{\text{ex}})x_B + \Delta E_{\text{ex}} + \Delta^A + \Delta F^0 + RT \ln \frac{x_B}{1-x_B} = 0. \quad (13)$$

При нулевых асимметриях $\Delta^A = \Delta^B = 0$ (приближение парных взаимодействий, кривая 1 на рис. 10) уравнение (13) сводится к виду, формально идентичному уравнению (6) модели ПИГ:

$$\ln \frac{x_B}{1-x_B} = - \frac{\Delta E^0 - T\Delta S^0 + (1-2x_B)\Delta E_{\text{ex}}}{RT}, \quad (14)$$

где ΔE_{ex} — избыточная энергия, играющая роль константы взаимодействия $J = 1/2\Delta E_{\text{ex}}$ или кооперативности модели регулярных растворов. Однако МСМ трактует ΔE_{ex} как величину, отражающую не энергию межцентрового взаимодействия, а баланс энергий гомо- и гетеромолекулярных взаимодействий.

При ненулевых, но равных асимметриях $\Delta^A = \Delta^B = \Delta$ коэффициент при x_B^2 в (13) равен нулю. Модель становится формально эквивалентной приближению парных взаимодействий с эффективной избыточной энергией $\Delta E_{\text{ex}} + \Delta$. Кривые СП для этого случая симметричны (рис. 10, кривая 4).

При ненулевых и неравных асимметриях $\Delta^A \neq \Delta^B \neq 0$ уравнение (13) отличается от уравнения (6) модели ПИГ наличием квадратичного по x_B члена. Для симуляции теоретических кривых СП удобно выразить температуру в явном виде:

$$T = \frac{3b_3 x_B^2 + 2b_{20} x_B + b_1 + \Delta E^0}{\Delta S^0 - R \ln \frac{x_B}{1-x_B}}, \quad (15)$$

где $b_3 = \Delta^A - \Delta^B$, $b_{20} = \Delta^B - 2\Delta^A - \Delta E_{\text{ex}}$, $b_1 = \Delta E_{\text{ex}} + \Delta^A$ суть коэффициенты, введенные для сокращения записи уравнений. Кривые СП в этом случае асимметричны (см. рис. 10, кривые 2 и 3).

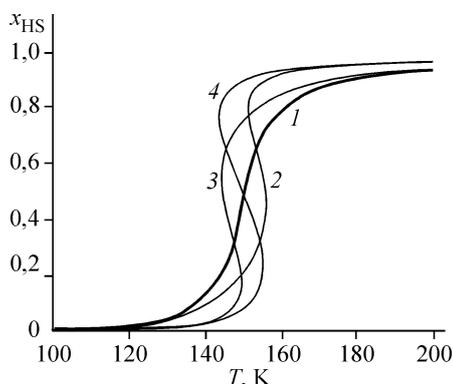


Рис. 10. Кривые СП, смоделированные МСМ в приближении тройных взаимодействий с $\Delta E^0 = 10$ кДж/моль, $T_{1/2} = 150$ К, $\Delta E_{\text{ex}} = 2,0$ кДж/моль и $\Delta^A = \Delta^B = 0$ (1); $\Delta^A = 0$, $\Delta^B = 1,5$ кДж/моль (2); $\Delta^A = 1,5$ кДж/моль, $\Delta^B = 0$ (3) и $\Delta^A = \Delta^B = 1,5$ кДж/моль (4)

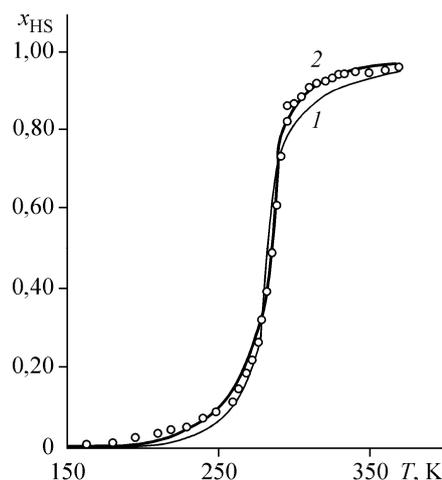


Рис. 11. Описание экспериментальной кривой СП в $[\text{Fe}(\text{fatrz})_3](\text{An})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ МСМ в приближении парных (1) и тройных (2) взаимодействий [59]

Касательная к кривой СП в точке $x_A = 1/2$ вертикальна при

$$\frac{\Delta^B + \Delta^A}{2} + \Delta E_{\text{ex}} - \frac{R}{2\Delta S^0}(\Delta^B - \Delta^A) = 2RT_{1/2}. \quad (16)$$

Таким образом, положительные асимметрии усиливают действие положительной ΔE_{ex} , а отрицательные — уменьшают. Учет тройных взаимодействий (и взаимодействий более высоких порядков [59]) оказывается необходимым при описании некоторых асимметричных кривых одноступенчатого СП, например, в ряду цепочечных полимерных комплексов $[\text{Fe}(\text{fatrz})_3](\text{An})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, fatrz = 4-(формиламино)-1,2,4-триазол. Для некоторых из этих соединений модель тройных взаимодействий оптимальна (рис. 11), а для других точность описания возрастает с увеличением порядка многочастичных взаимодействий [59]. Последнее можно интерпретировать как признак взаимодействия между полимерными цепями.

3.2. Двухступенчатый СП

Согласно ПИГ сильные "ферромагнитноподобные" взаимодействия, характеризуемые положительными константами, могут вызвать расслоение системы на фазы HS и LS, что проявляется в резком СП с гистерезисом.

С точки зрения МСМ расслоение фаз обусловлено высокой устойчивостью гомомолекулярных пар по сравнению с гетеромолекулярными (баланс энергий которых выражается положительной $\Delta E_{\text{ex}} > 2RT_{1/2}$), а также вкладом тройных взаимодействий, которые либо просто увеличивают эффективную избыточную энергию (при $\Delta^A = \Delta^B > 0$), либо также меняют форму кривой СП (при $\Delta^A \neq \Delta^B > 0$).

Можно было бы также ожидать некоторых критических явлений и при больших отрицательных ΔE_{ex} , т.е. при особой устойчивости гетеромолекулярных пар. Однако для отрицательных ΔE_{ex} как ПИГ (уравнение (6)), так и МСМ (уравнение (13)) предсказывают только монотонное уменьшение наклона кривой перехода. Эта нечувствительность обеих моделей к отрицательным избыточным энергиям есть следствие пренебрежения процессами упорядочения.

В кристаллах, состоящих из молекул нескольких сортов, энергия межмолекулярного взаимодействия зависит не только от состава, но и от того, как молекулы распределены в кристаллической решетке. В металлических сплавах с отрицательной энергией взаимодействия эта зави-

симось приводит к образованию сверхструктур с упорядоченным чередованием атомов [68, 69]. Упорядочение неявно учитывается в Монте-Карло симуляциях СП, которые указывают на возможность двухступенчатых переходов [53].

Следует заметить, что *механизм* упорядочения в кристаллах СП соединений отличается от такового в бинарных сплавах. В последних сверхструктуры образуются вследствие медленной диффузии атомов металлов по кристаллической решетке. Образование упорядоченных структур в СП соединениях при температурах выше 50 К — процесс динамический. Попытки преодоления потенциального барьера, разделяющего состояния HS и LS, делаются с частотой валентных колебаний связей M—L, т.е. порядка 300 см^{-1} , или $9 \cdot 10^{12}$ Гц. С учетом высоты потенциального барьера при комнатной температуре атом металла примерно каждую наносекунду претерпевает превращение, причем вероятность образования центра HS или LS зависит как от вырожденностей и энергий этих состояний, так и от характера окружения. Это и является движущей силой упорядочения в СП соединениях.

Существует ряд элегантных аналитических моделей, дающих приближенное описание явления упорядочения и связанных с именами Горского, Брэгга и Вильямса, Бете, Кирквуда. В этих моделях кристалл мысленно разбивается на две подрешетки, построенные из центров α и β так, что каждый центр α окружен центрами β , и вводится новая термодинамическая переменная, характеризующая упорядоченность через заселенность подрешеток молекулами разных сортов (см., например, [68, 69]).

В молекулярно-статистической модели СП [58] использована теория упорядочения в приближении Горского—Брэгга—Вильямса [70, 71], наиболее простом из вышеупомянутых. Основным допущением этого приближения является *неселективное* заполнение центров α и β молекулами А и В. Переменной, характеризующей упорядочение, является *степень упорядоченности* s , определяемая через вероятность попадания молекул в тот или иной центр. При $x_A \leq 1/2$ удобно воспользоваться $s_A = 2p_A - 1$, где $p_A = N_A^\alpha / N_A$ — вероятность молекулы А попасть в центр α . Функционал свободной энергии такой системы был получен в виде [58, 62, 63]

$$F = (1 - s_A^2)(\Delta^B - \Delta^A)x_A^3 + [\Delta^A - 2\Delta^B - \Delta F_{\text{ex}} + (\Delta F_{\text{ex}} - \Delta^A)s_A^2]x_A^2 + (\Delta F_{\text{ex}} + \Delta^B - F_{\text{BBB}} + F_{\text{AAA}})x_A + F_{\text{BBB}} + \frac{RT}{2} \ln[u_{1A}^{u_{1A}} (1 - u_{1A})^{1-u_{1A}} u_{2A}^{u_{2A}} (1 - u_{2A})^{1-u_{2A}}], \quad (17)$$

где $u_{1A} = (1 + s)x_A$ и $u_{2A} = (1 - s)x_A$ суть вероятности найти центр α и β занятыми молекулой А. В области составов $x_A < 1/2$ степень упорядоченности меняется от $s_A = 0$ (неупорядоченное, случайное заполнение центров) до $s_A = 1$ (упорядоченное заполнение, А в α -центр). При $x_A > 1/2$ подлогарифменная функция в (17) может стать отрицательной, если $s_A \geq (1 - x_A)$. Следовательно, максимально допустимое значение s_A в этой области меньше 1:

$$s_A < (1 - x_A) / x_A. \quad (18)$$

Чтобы избежать появления такого априорного условия, указывающего на пренебрежение сверхструктурами, образованными молекулами В, во второй половине диапазона составов использовали функционал свободной энергии $F(x_B, s_B)$:

$$F = (1 - s_B^2)(\Delta^A - \Delta^B)x_B^3 + [\Delta^B - 2\Delta^A - \Delta F_{\text{ex}} + (\Delta F_{\text{ex}} - \Delta^B)s_B^2]x_B^2 + (\Delta F_{\text{ex}} + \Delta^A + F_{\text{BBB}} - F_{\text{AAA}})x_B + F_{\text{AAA}} + \frac{RT}{2} \ln[u_{1B}^{u_{1B}} (1 - u_{1B})^{1-u_{1B}} u_{2B}^{u_{2B}} (1 - u_{2B})^{1-u_{2B}}], \quad (19)$$

в котором степень упорядоченности $s_B = 2p_B - 1$ определена через вероятность попадания молекулы В в β -центр $p_B = N_B^\beta / N_B$, а функции $u_{1B} = (1 + s_B)x_B$ и $u_{2B} = (1 - s_B)x_B$ суть вероятности найти β - (соответственно α)-центр занятым молекулой В. Величина s_B в области концентраций $x_B > 1/2$ ограничена условием, аналогичным (18):

$$s_B < (1 - x_B) / x_B. \quad (20)$$

Функционалы (17) и (19) дают разную температурную зависимость степени упорядоченности s_A и s_B , но одинаковую кривую перехода (рис. 12, 13). Потому каждый из них может ис-

Т а б л и ц а 1

Оценки параметров двух моделей, аппроксимирующих кривую перехода СП в $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2\text{EtOH}$ [23]

Модель	σ_{yx}	ΔE^0 , кДж/моль	$T_{1/2}$, К	ΔS^0 , Дж/(моль·К)	$\Delta^A (2J_\alpha)$, кДж/моль	$\Delta^B (2J_\beta)$, кДж/моль	$\Delta E_{\text{ex}} (2J_{\alpha\beta})$, кДж/моль	s_{max} (эксп. 0,72 [72])
МСМ ($\Delta^A \neq \Delta^B$)	0,008	6,14	117,6±0,15	52,2±0,1	1,588±0,025	1,981±0,012	-0,379±0,008	0,59
МСМ ($\Delta^A = \Delta^B$)	0,023	6,14	119,1±0,2	51,6±0,1	1,743±0,02	1,743±0,02	-0,398±0,023	0,52
ПИГ ($J_\alpha = J_\beta$)	0,023	6,14	119,1±0,2	51,6±0,1	1,754±0,003	1,754±0,003	-0,392±0,019	0,47
ПИГ ($J_\alpha \neq J_\beta$)	0,011	6,14	118,5±0,13	51,8±0,1	1,667±0,025	1,974±0,033	-0,367±0,008	0,50*

* Абсолютная величина.

Примечание. σ_{yx} — ошибка регрессии; ΔE^0 была фиксирована согласно калориметрическим данным [9].

пользоваться (с соответствующими ограничениями по s_A , s_B) во всем диапазоне составов. При этом упорядоченность удобно охарактеризовать *параметром порядка* $y = x_A s_A = x_B s_B$, инвариантным относительно области составов. Этот параметр, однако, неудобен для формулировки условий минимума свободной энергии, поскольку $x_{A(B)}$ и y не являются независимыми переменными.

При использовании пары независимых переменных x_A , s_A или x_B , s_B достаточно приравнять нулю коэффициенты при вариациях: $(\partial F/\partial x)_s = 0$; $(\partial F/\partial s)_x = 0$. Из (19) было получено:

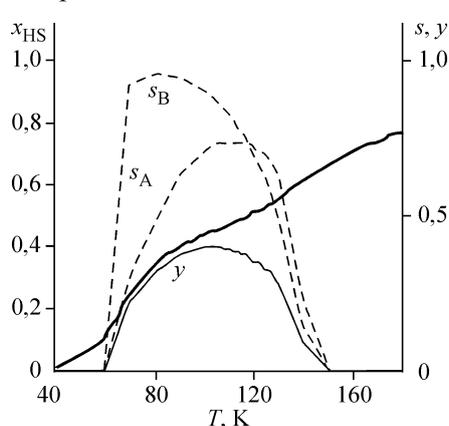
$$T = \frac{3(1-s_B^2)b_3x_B^2 + 2[b_{20} + s_B^2b_{22}]x_B + b_1 + \Delta E^0}{\Delta S^0 - \frac{R}{2} \ln \left(\frac{u_{1B}}{1-u_{1B}} \right)^{1+s_B} \left(\frac{u_{2B}}{1-u_{2B}} \right)^{1-s_B}}, \quad (21)$$

$$T = \frac{4s_Bx_B(b_3x_B - b_{22})}{R \ln \frac{(1+s_B)(1-u_{2B})}{(1-s_B)(1-u_{2B})}}, \quad (22)$$

где $b_{22} = \Delta F_{\text{ex}} - \Delta^B$. Согласно (21), (22) при отрицательных ΔE_{ex} и положительных Δ^A , Δ^B выше критических значений

$$1/2(\Delta^A + \Delta^B) - \Delta E_{\text{ex}} > 2RT_{1/2} \quad (23)$$

на кривой СП появляется плато, сопряженное с пиком степени упорядоченности.



В приближении парных взаимодействий ($\Delta^A = \Delta^B = 0$) получается только качественное описание ступеньки и упорядочения, которому не хватает резкости переходов (см. рис. 12). Введение в рассмотрение тройных взаимодействий ($\Delta^A \neq \Delta^B \neq 0$) устраняет этот недостаток и позволяет получить адекватное описание с хорошо определенными оценками параметров (см. рис. 13, а). Максимальное

Рис. 12. Симуляция двухступенчатого СП МСМ в приближении парных взаимодействий для модельной системы с $\Delta E^0 = 6,14$ кДж/моль, $T_{1/2} = 117,6$ К; $\Delta^A = \Delta^B = 0$ и $\Delta E_{\text{ex}} = -2,5$ кДж/моль

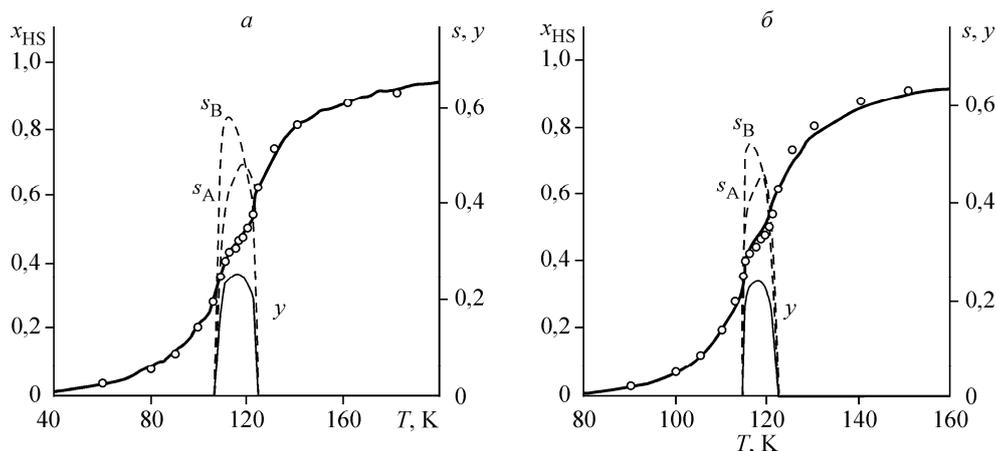


Рис. 13. Аппроксимации МСМ экспериментальной [23] кривой СП в $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2\text{EtOH}$ в приближении $\Delta^A \neq \Delta^B$ (1-я строка табл. 1) — а, $\Delta^A = \Delta^B$ (2-я строка табл. 1) — б

значение s , полученное регрессией кривой перехода, отличается от экспериментальных данных РСА [72] менее чем на 20 %.

Равенство асимметрий $\Delta^A = \Delta^B$ не сводит уравнения (21) и (22) к приближению парных взаимодействий, как это было без учета явления упорядочения. Поэтому кривая СП в $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2\text{EtOH}$ описывается почти адекватно МСМ с $\Delta^A = \Delta^B$ (см. рис. 13, б).

Учет температурно-зависимого вклада колебаний по двухуровневой схеме (см. выше, уравнение (8))

$$\Delta F_{\text{vib}} = mRT \ln \frac{\sinh(\theta_B / 2T)}{\sinh(\theta_A / 2T)} \quad (24)$$

сильно влияет на оценки ΔE^0 и ΔS^0 и относительно слабо — на параметры неидеальности (ΔE_{ex} , Δ^A , Δ^B). Так, регрессия данных по СП в магнитно-разбавленном $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2\text{EtOH}$ (см. рис. 7) при $\theta_{\text{HS}} = 300 \text{ K}$, $\theta_{\text{LS}} = 600 \text{ K}$, $m = 12$ приводит к адекватному описанию ($\sigma_{xy} = 0,01$) при $\Delta E^0 = 19,51 \pm 0,03 \text{ кДж/моль}$, $\Delta S = 17,6 \pm 0,14 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$; $\Delta E_{\text{ex}} = -0,42 \pm 0,02 \text{ кДж/моль}$, $\Delta^A = 1,55 \pm 0,05 \text{ кДж/моль}$, $\Delta^B = 1,95 \pm 0,03 \text{ кДж/моль}$.

Оценки ΔE_{ex} , Δ^A и Δ^B не позволяют построить диаграмму уровней энергии, аналогичную приведенной на рис. 9, поскольку главные расщепления D_A и D_B не определены, а известна лишь оценка их суммы (ΔE_{ex}). Однако, как показано в [58, 59], отдельная оценка D_A и D_B возможна, если принять, что асимметрии пропорциональны главным расщеплениям:

$$\Delta_1^A = -(1 - 2y_A)D_A, \quad \Delta_1^B = -(1 - 2y_B)D_B, \quad (25)$$

где y_A , y_B — относительные асимметрии расщеплений (рис. 14).

Кривая двухступенчатого СП в $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2\text{EtOH}$ [23] параметризуется в терминах ΔE^0 , $T_{1/2}$, D_A , D_B , y_A , y_B с оценками, приведенными в табл. 2. Как и следовало ожидать, вычисленные из этих оценок $\Delta E_{\text{ex}} = -0,283 \text{ кДж/моль}$, $\Delta^A = 1,648 \text{ кДж/моль}$ и $\Delta^B = 2,145 \text{ кДж/моль}$ не равны в точности оценкам, полученным прямой регрессией (см. табл. 1), но близки к ним. Диаграмма энергетических уровней, построенная по этим оценкам (см. рис. 14) свидетельствует о том, что молекуляр-

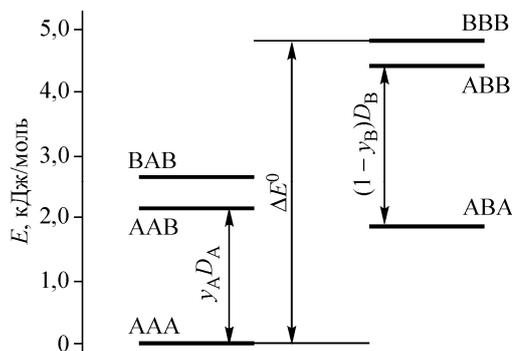


Рис. 14. Диаграмма уровней энергии, построенная по оценкам параметров МСМ, аппроксимирующей кривую СП в $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2\text{EtOH}$ при условии (25), табл. 2. Уровень AAA принят за ноль

Параметры МСМ, полученные [58] регрессией кривой СП в [Fe(2-pic)₃]Cl₂EtOH при условии пропорциональности асимметрий главным расщеплениям (25)

ΔE^0 , кДж/моль	$T_{1/2}$, К	D_A , кДж/моль	D_B , кДж/моль	y_A	y_B
4,803±0,20	116,8±0,42	2,643± 0,088	-2,926±0,068	0,812±0,014	0,134±0,014

ные взаимодействия приводят к расщеплениям уровней, сопоставимым с разностью энергий состояний HS и LS. Тройные взаимодействия значительно искажают структуру уровней, обусловленную парными взаимодействиями (неэквидистантные триплеты).

Хотя параметры неидеальности МСМ (ΔE_{ex} , Δ^A , Δ^B) формальны, их связь с межмолекулярными потенциалами легко прослеживается (см. рис. 9, 14, см. в [60—62]):

$$\frac{\Delta E_{ex}}{c} = 2\varphi_{AB} - \varphi_{AA} - \varphi_{BB} + \psi_{BAB} - \psi_{AAA} + \psi_{ABA} - \psi_{BBB}, \quad (26)$$

$$\frac{\Delta^A}{c} = 2\psi_{AAB} - \psi_{AAA} - \psi_{BAB}, \quad (27)$$

$$\frac{\Delta^B}{c} = 2\psi_{BBA} - \psi_{BBB} - \psi_{ABA}, \quad (28)$$

где c — координационное число; φ_{ij} — парные, а ψ_{ijk} — трехчастичные потенциалы. После представления последних как суммы возмущений парных потенциалов третьими молекулами

$$\psi_{ijk} = \sum \alpha^k \varphi_{ij} \quad (29)$$

для решетки алмаза ($c = 4$) были получены следующие соотношения [62]:

$$\Delta E_{ex} = 4(2\varphi_{AB} - \varphi_{BB} - \varphi_{AA}) + 12(\alpha^A \varphi_{AB} - \alpha^B \varphi_{BB} + \alpha^B \varphi_{AB} - \alpha^A \varphi_{AA}), \quad (30)$$

$$\Delta^A = -12(\alpha^A - \alpha^B)(\varphi_{AA} - \varphi_{AB}), \quad (31)$$

$$\Delta^B = -12(\alpha^A - \alpha^B)(\varphi_{AB} - \varphi_{BB}). \quad (32)$$

В этом приближении равенство асимметрий расщепления $\Delta^A = \Delta^B = \Delta$ возможно только в особом случае аддитивности парных потенциалов

$$\varphi_{AB} = \frac{1}{2}(\varphi_{AA} + \varphi_{BB}). \quad (33)$$

Равенство нулю асимметрий $\Delta^A = \Delta^B$ возможно при компенсации эффектов третьих тел $\alpha^A = \alpha^B$. Противоположный случай $\alpha^A = -\alpha^B = \alpha$ (антикомпенсация, соответствующая максимальному вкладу тройных взаимодействий в функционал свободной энергии) дает возможность выразить параметры неидеальности через равное число молекулярных параметров и таким образом устранить перепараметризацию [73]:

$$\Delta E_{ex} = 4\Delta\varphi_{ex} + 12\alpha\Delta\varphi^0, \quad (34)$$

$$\Delta^A = -24\alpha(\varphi_{AA} - \varphi_{AB}), \quad (35)$$

$$\Delta^B = -24\alpha(\varphi_{AB} - \varphi_{BB}), \quad (36)$$

где $\Delta\varphi_{ex} = 2\varphi_{AB} - \varphi_{AA} - \varphi_{BB}$ — энергия взаимообмена (см. в [67]), $\Delta\varphi^0 = \varphi_{BB} - \varphi_{AA}$. Из (33)—(36) следует

$$\Delta\varphi_{ex} = \frac{\Delta E_{ex}}{4} - \frac{\Delta^A + \Delta^B}{8}, \quad (37)$$

$$\alpha = \frac{\Delta^A - \Delta^B}{24\Delta\varphi_{ex}}, \quad (38)$$

$$\Delta\varphi^0 = \frac{\Delta^B + \Delta^A}{24\alpha}. \quad (39)$$

Оценки формальных параметров, приведенные в первой строке табл. 1, соответствуют $\Delta\varphi_{\text{ex}} = -0,541$ кДж/моль, $\Delta\varphi^0 = +4,91$ кДж/моль и $\alpha = 0,03$, что согласуется с общепринятым взглядом на относительную роль многочастичных и парных взаимодействий.

Введение регуляризующей связи $\alpha_A = -\alpha_B$ иногда воспринимается как произвольное предположение. Это не так, что можно проиллюстрировать на примере альтернативной регуляризации путем задания точек отсчета энергий парных взаимодействий и влияния третьих молекул:

$$\varphi_{AA} = 0, \quad \alpha^A = 0. \quad (40)$$

Тогда формальные параметры неидеальности МСМ выражаются через три молекулярных параметра (φ_{AB} , φ_{BB} и α^B) как:

$$\Delta E_{\text{ex}} = 4(2\varphi_{AB} - \varphi_{BB}) + 12\alpha^B(\varphi_{AB} - \varphi_{BB}), \quad (41)$$

$$\Delta^A = -12\alpha^B\varphi_{AB}, \quad (42)$$

$$\Delta^B = 12\alpha^B(\varphi_{AB} - \varphi_{BB}), \quad (43)$$

откуда

$$\alpha^B = \frac{\Delta^B + \Delta^A}{3(\Delta E_{\text{ex}} - \Delta^B)}, \quad (44)$$

$$\varphi_{BB} = -\frac{\Delta^B + \Delta^A}{12\alpha^B}, \quad (45)$$

$$\varphi_{AB} = -\frac{\Delta^B - \Delta^A}{24\alpha^B} + \frac{1}{2}\varphi_{BB}. \quad (46)$$

Регуляризация $\alpha_A = -\alpha_B$ определяла нулевую точку влияния внешних молекул как соответствующую состоянию, промежуточному между HS и LS. Это давало определенные удобства в плане регрессии и интерпретации результатов [73].

Модель псевдоизинговского гамильтониана [43, 44] для объяснения двухступенчатого СП также использует модель двух подрешеток, однако, как будет показано ниже, их роль иная, чем в теории упорядочения Горского—Брэгга—Вильямса. В приближении среднего поля полный гамильтониан заменяется на два одноцентровых гамильтониана:

$$\mathcal{H}_\alpha = \left[\frac{\Delta_0}{2} - (J_\alpha \langle \sigma_\alpha \rangle + J_{\alpha\beta} \langle \sigma_\beta \rangle) \right] \sigma_\alpha, \quad (47)$$

$$\mathcal{H}_\beta = \left[\frac{\Delta_0}{2} - (J_\beta \langle \sigma_\beta \rangle + J_{\alpha\beta} \langle \sigma_\alpha \rangle) \right] \sigma_\beta, \quad (48)$$

где J_α , J_β и $J_{\alpha\beta}$ характеризуют внутри- и межподрешеточные взаимодействия. Средние значения фиктивных спинов $\langle \sigma_\alpha \rangle$, $\langle \sigma_\beta \rangle$ характеризуют заселенности отдельных подрешеток HS молекулами

$$\langle \sigma_\alpha \rangle = 2 \frac{N_{\text{HS}}^\alpha}{1/2N} - 1 = 1 - 29(1 + s_A)x_A, \quad (49)$$

$$\langle \sigma_\beta \rangle = 2 \frac{N_{\text{HS}}^\beta}{1/2N} - 1 = 1 - 2(1 - s_A)x_A, \quad (50)$$

откуда состав и степень упорядоченности систем, подчиняющихся модели ПИГ, равны:

$$x_A = \frac{2 - \langle \sigma_\alpha \rangle - \langle \sigma_\beta \rangle}{4}, \quad x_B = \frac{2 + \langle \sigma_\alpha \rangle + \langle \sigma_\beta \rangle}{4}, \quad (51)$$

$$s_A = \frac{\langle \sigma_\beta \rangle - \langle \sigma_\alpha \rangle}{2 - \langle \sigma_\beta \rangle - \langle \sigma_\alpha \rangle}, \quad s_B = \frac{\langle \sigma_\beta \rangle - \langle \sigma_\alpha \rangle}{2 + \langle \sigma_\beta \rangle - \langle \sigma_\alpha \rangle}, \quad (52)$$

$$y = s_A x_A = s_B x_B = \frac{\langle \sigma_\beta \rangle - \langle \sigma_\alpha \rangle}{4}. \quad (53)$$

Подставляя собственные значения энергии в (3), получим:

$$\langle \sigma_\alpha \rangle = \frac{-1 + \frac{g_{HS}}{g_{LS}} \exp \left[-\frac{\Delta_0 - 2J_\alpha \langle \sigma_\alpha \rangle - 2J_{\alpha\beta} \langle \sigma_\beta \rangle}{RT} \right]}{1 + \frac{g_{HS}}{g_{LS}} \exp \left[-\frac{\Delta_0 - 2J_\alpha \langle \sigma_\alpha \rangle - 2J_{\alpha\beta} \langle \sigma_\beta \rangle}{RT} \right]}, \quad (54)$$

$$\langle \sigma_\beta \rangle = \frac{-1 + \frac{g_{HS}}{g_{LS}} \exp \left[-\frac{\Delta_0 - 2J_\beta \langle \sigma_\beta \rangle - 2J_{\alpha\beta} \langle \sigma_\alpha \rangle}{RT} \right]}{1 + \frac{g_{HS}}{g_{LS}} \exp \left[-\frac{\Delta_0 - 2J_\beta \langle \sigma_\beta \rangle - 2J_{\alpha\beta} \langle \sigma_\alpha \rangle}{RT} \right]}. \quad (55)$$

Решая (54) и (55) относительно $\langle \sigma_\alpha \rangle$ и $\langle \sigma_\beta \rangle$, для заданных параметров и температуры можно симулировать кривые СП. Решение, соответствующее неупорядоченному распределению молекул $\langle \sigma_\alpha \rangle = \langle \sigma_\beta \rangle$, $s = 0$, возможно только при равенстве $J_\alpha = J_\beta$, отражающем эквивалентность подрешеток, а точнее, их неселективность по отношению к молекулам А и В. При положительных $J_\alpha = J_\beta = J$ и отрицательных $J_{\alpha\beta}$, превышающих критические значения ($J - J_{\alpha\beta} > RT_{1/2}$), в некотором интервале температур около $T_{1/2}$ возникает второе решение системы (54) и (55) с неравными заселенностями подрешеток, соответствующее "спонтанному нарушению симметрии" $\langle \sigma_\alpha \rangle \neq \langle \sigma_\beta \rangle$, т.е. упорядочению. Это приводит к появлению ступеньки на кривой перехода и позволяет аппроксимировать экспериментальные кривые СП с точностью, сопоставимой с точностью МСМ в приближении $\Delta^A = \Delta^B$ (рис. 15, см. табл. 1), т.е. не вполне адекватно. При всем сходстве этих описаний точное совпадение (в пределах ошибки численного решения) получается только для тривиального случая $s = 0$, а в области $s \neq 0$ наблюдается значимое расхождение величин x_B , s_A и s_B , хотя и не слишком большое — порядка 0,1 %.

Таким образом, в приближении эквивалентных подрешеток $J_\alpha = J_\beta$, модель ПИГ обеспечивает спонтанность возникновения упорядоченности (в согласии с данными РСА [72]), но точность регрессии примерно в 2 раза хуже, чем требуется для адекватности. Адекватное описание экспериментальных данных по модели ПИГ получается в приближении *неэквивалентных подрешеток* ($J_\alpha \neq J_\beta$, рис. 16). Однако улучшение описания в этом приближении достигается не-

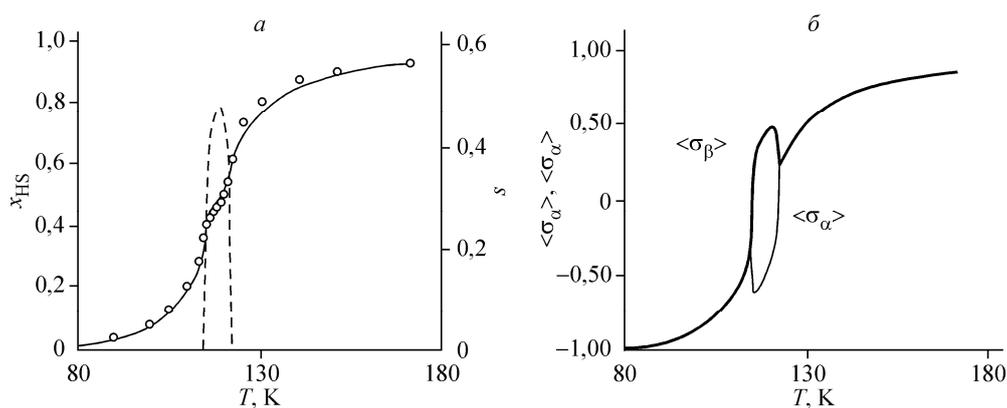


Рис. 15. Аппроксимация экспериментальной [23] кривой СП в $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2\text{EtOH}$ моделью ПИГ в приближении эквивалентных подрешеток, $J_\alpha = J_\beta$ (штриховая линия — степень упорядоченности). На правом графике показано изменение средних значений фиктивных спинов. Оценки параметров приведены в 3-й строке табл. 1

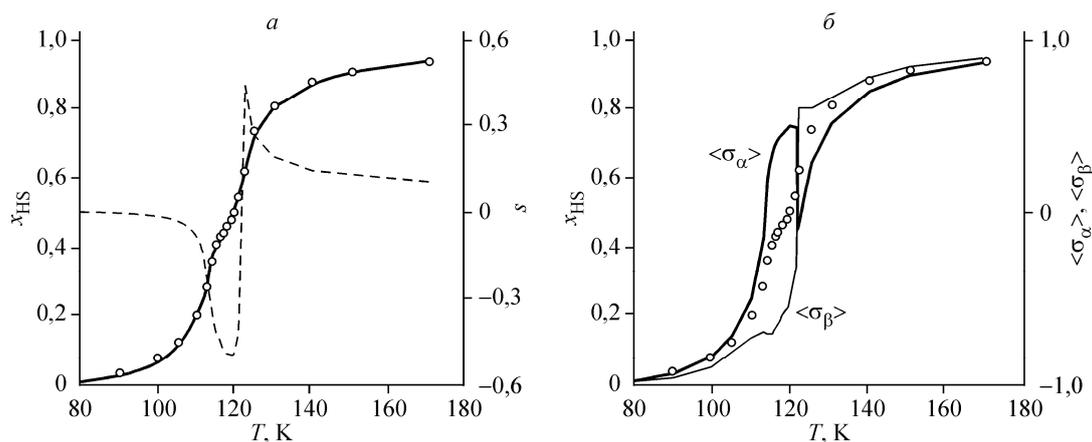


Рис. 16. Аппроксимация экспериментальной [23] кривой СП в $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2\text{EtOH}$ моделью ПИГ в приближении неэквивалентных подрешеток, $J_\alpha \neq J_\beta$ (штриховая линия — степень упорядоченности). На правом графике показано изменение средних значений фиктивных спинов. Оценки параметров приведены в 4-й строке табл. 1

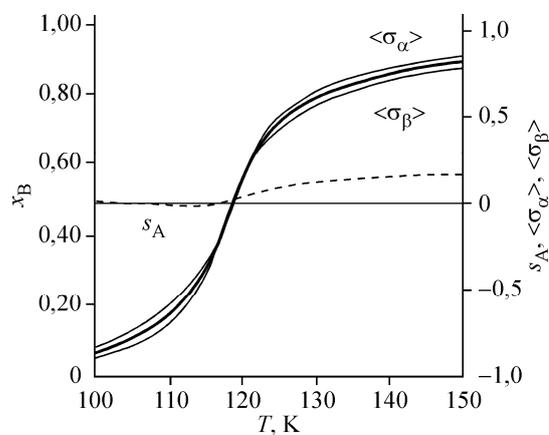
сколько искусственным образом. Величины $\langle \sigma_\alpha \rangle$ и $\langle \sigma_\beta \rangle$ синхронно меняют знак при переходе в область, где приближение $J_\alpha = J_\beta$ не дает хорошего совпадения с экспериментом (рис. 16, б). Иными словами, для достижения адекватности необходимо изменение правил отбора по ходу регрессии. Кроме того, приближение $J_\alpha \neq J_\beta$ не обеспечивает спонтанности возникновения упорядочения: степень упорядоченности ненулевая на всем диапазоне составов и отрицательна примерно на половине его (см. рис. 16).

Учитывая взаимное расположение α - и β -центров, константы взаимодействия модели ПИГ иногда сопоставляют [75] с взаимодействиями ближайших соседей ($J_{\alpha\beta}$) и через одного соседа (J_α, J_β). Однако в таком случае дальние взаимодействия сильнее ближних и должны иметь другую, "ферромагнитноподобную" природу (см. строку в табл. 1: $|J_{\alpha\beta}| \ll J_\alpha, J_\beta$; $J_{\alpha\beta} < 0$; $J_\alpha, J_\beta > 0$).

Противоречивость молекулярной интерпретации параметров модели ПИГ обусловлена тем, что эти параметры отражают свойства не молекул (которые рассматриваются как квазинезвзаимодействующие), а самих подрешеток. Это свойство модели ПИГ хорошо иллюстрируется расчетами для малых констант взаимодействия $J_\alpha \neq J_\beta < RT_{1/2}$. С молекулярной точки зрения в таких системах не должно происходить упорядочения, однако решения (53) и (54) дают неравные заселенности α - и β -подрешеток, т.е. упорядочение (рис. 17). Очевидно, условие $J_\alpha \neq J_\beta$ означает селективность подрешеток по отношению к молекулам А и В, а не разные энергии взаимодействия этих молекул. Естественно, при селективности подрешеток разность заселенностей будет возникать при любых температурах, а не спонтанно, как в случае неселективных подрешеток.

Сопоставление моделей ПИГ и МСМ. Оценки параметров модели ПИГ в приближении неэквивалентных подрешеток близки к оценкам парамет-

Рис. 17. Возникновение упорядочения в модельной системе с малыми константами внутриподрешеточного взаимодействия ($J_\alpha = 0$, $J_\beta = +0,3$ кДж/моль; $J_{\alpha\beta} = +0,6$ кДж/моль; $\Delta E^0 = 6,14$ кДж/моль; $T_{1/2} = 118$ К). Прерывистая линия — степень упорядоченности



ров МСМ в приближении $\Delta^A \neq \Delta^B$, а именно: $\Delta E_{\text{ex}} \cong 2J_{\alpha\beta}$; $\Delta^A \cong 2J_\alpha$; $\Delta^B \cong 2J_\beta$ (сравни 1-ю и 4-ю строки в табл. 1), что давало повод предполагать полную формальную эквивалентность этих моделей. Однако теоретические кривые перехода, вычисленные по моделям ПИГ и МСМ, для $\Delta E_{\text{ex}} = 2J_{\alpha\beta}$, $\Delta^A = 2J_\alpha$, $\Delta^B = 2J_\beta$ не совпадают, причем расхождения $x_B(\text{МСМ}) - x_B(\text{ПИГ})$ на границах области упорядочения составляют до 0,1. Эта разница связана с различными подходами рассматриваемых моделей к описанию молекулярных взаимодействий и упорядочения. Взаимодействия молекул в модели ПИГ осуществляются через подрешетки аналогично взаимодействиям через упругий континуум модели упругих взаимодействий [30, 51]. Успех модели ПИГ связан с тем, что она позволяет произвольно вводить несколько типов формальных взаимодействий, не заботясь об обосновании их природы.

В МСМ подрешетки играют техническую роль маркировки "четных" и "нечетных" центров; они эквивалентны в смысле их неселективности по отношению к молекулами А и В, а условие $\Delta^A \neq \Delta^B$ отвечает некомпенсированному вкладу тройных взаимодействий, т.е. имеет совершенно иную природу, нежели условие $J_\alpha \neq J_\beta$. Таким образом, в МСМ молекулярные взаимодействия вводятся безотносительно к подрешеткам, а параметры неидеальности ΔE_{ex} , Δ^A и Δ^B отражают баланс гомо- и гетеромолекулярных парных и тройных взаимодействий.

Фундаментальное различие моделей ПИГ и МСМ демонстрируется и аналитически. Преобразовав (54) и (55) в форму, аналогичную уравнениям (21) и (22) МСМ, и записав $\langle \sigma_\alpha \rangle$ и $\langle \sigma_\beta \rangle$ через переменные x_A и s_A , согласно (50) и (51) получим:

$$T = \frac{\Delta_0 - 2[J_\alpha + J_{\alpha\beta} - 2(J_\alpha + J_{\alpha\beta} + (J_\alpha - J_{\alpha\beta})s_A)x_A]}{\Delta S^0 - R \ln \frac{1 - (1 + s_A)x_A}{(1 + s_A)x_A}}, \quad (56)$$

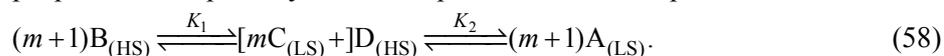
$$T = \frac{\Delta_0 - 2[J_\beta + J_{\alpha\beta} - 2(J_\beta + J_{\alpha\beta} + (J_{\alpha\beta} - J_\beta)s_A)x_A]}{\Delta S^0 - R \ln \frac{1 - (1 + s_A)x_A}{(1 + s_A)x_A}}. \quad (57)$$

Степень упорядоченности входит в числитель (56) в первой степени, а в уравнении (21) — во второй. Энтропийные члены в знаменателях (21), (22) и (56), (57) также существенно отличаются при $s \neq 0$. Это связано с тем, что уравнения МСМ (21) и (22) описывают два различных по своей природе процесса: *химическое превращение* и *упорядочение*. Напротив, уравнения ПИГ (55) и (56) симметричны, поскольку рассматривается один процесс превращений $\text{HS} \rightleftharpoons \text{LS}$ во *взаимодействующих подрешетках*.

4. ДРУГИЕ МОДЕЛИ

Квазихимическая модель. Предположение о псевдонезависимости молекул в МСМ соответствует асимптотическому случаю слабых корреляций. Противоположный случай сильных корреляций предполагает коррелированное поведение элементов системы. Химики давно работали и с успехом применяют специфический формализм описания таких систем, а именно формализм химических реакций.

Квазихимическая модель СП [55] была предложена для объяснения поведения биядерного соединения, в котором можно ожидать таких корреляций, а кривая перехода двухступенчатая. Согласно этой модели, ступенька возникает вследствие промежуточного образования *внутри-молекулярной* пары $\text{HS} - \text{LS}$. В дальнейшем эта модель была распространена на мооядерные соединения [56] и рассматривает двухступенчатый и незавершенный СП как результат двухстадийного $\text{HS} \rightleftharpoons \text{LS}$ превращения с промежуточным образованием кластеров:



Стехиометрический коэффициент m рассматривается как эффективное число молекул С, необходимых для стабилизации состояния D. Это позволяет симулировать кривые двухступенчатого и незавершенного СП со ступенькой на любом уровне x_B в зависимости от заданной величины m , причем нецелые значения интерпретируются как следствие дефектов кристаллической

структуры. Причиной такой стабилизации может явиться сильное лиганд-лигандное взаимодействие, предельный случай которого реализуется в полиядерных соединениях с мостиковыми лигандами. При относительной неизменности расстояния между ионами металла, определяемого дальнедействующими кулоновскими силами, лиганд-лигандное взаимодействие приводит к корреляции длин связей М—L в соседних комплексах. Переход HS → LS в одном центре уменьшает расстояния М—L, оттягивает мостиковый лиганд, увеличивая расстояние М—L в соседнем центре, и, тем самым, стабилизирует его HS состояние.

В квазихимической модели учитываются как сильные корреляции, описываемые уравнением химической реакции и характеризуемые энтальпией первой и второй стадий (58): $\Delta E_2^0 = -\Delta E^0 - mJ$, $\Delta E_1^0 = -m\Delta E^0 + mJ$, где J — константа стабилизации, а ΔE^0 — энергия превращения LS → HS, так и слабые неспецифические взаимодействия, описываемые в приближении парных взаимодействий и характеризуемые избыточной энергией* E_{AB} .

Равновесный состав смеси изомеров находится решением системы уравнений закона действия масс относительно двух переменных [56]:

$$x_A \Delta E_1^A + x_B \Delta E_1^B + \Delta E_1 + RT \ln \frac{(1-x_A-x_B)^{m+1}}{m^m x_B^{m+1}} = 0, \quad (59)$$

$$x_A \Delta E_2^A + x_B \Delta E_2^B + \Delta E_2 + RT \ln \frac{m^m x_A^{m+1}}{(1-x_A-x_B)^{m+1}} = 0, \quad (60)$$

где

$$\begin{aligned} \Delta E_2^A &= -\frac{2}{m+1} E_{AB}, & \Delta E_2^B &= +\frac{2m}{m+1} E_{AB}, & \Delta E_2 &= -\frac{m-1}{m+1} E_{AB} + \Delta E_2^0 - T\Delta S_2^0, \\ \Delta E_1^A &= -\frac{2}{m+1} E_{AB}, & \Delta E_1^B &= +\frac{2m^2}{m+1} E_{AB}, & \Delta E_1 &= -m\frac{m-1}{m+1} E_{AB} + \Delta E_1^0 - T\Delta S_1^0. \end{aligned} \quad (61)$$

Эта модель хорошо описывает некоторые "трудные" случаи, как, например, незавершенный СП в $[\text{Fe}(\text{teef})_6](\text{BF}_4)_2$ (teef = 1-(F-этил)тетразол, рис. 18).

Как и в МСМ, двухступенчатый СП связан со стабилизацией пар HS—LS, однако возникновение стабилизированных (упорядоченных) структур протекает различно. В МСМ упорядоченность возникает скачком и существует только в ограниченном интервале температур. В квазихимической модели доля стабилизированных молекул (x_D , см. рис. 18) ненулевая во всем диапазоне температур, и ее поведение описывается плавной кривой.

Согласно МСМ, форма кривых СП зависит не от абсолютных значений межмолекулярных потенциалов, а от разностных величин:

$$\Delta\varphi_{\text{ex}} = (\varphi_{AB} - \varphi_{AA}) + (\varphi_{AB} - \varphi_{BB}), \quad (62)$$

$$\Delta\varphi^0 = \varphi_{BB} - \varphi_{AA}. \quad (63)$$

Поэтому сами по себе параметры МСМ не дают сведений о силе взаимодействий в кластерах. Критерием применимости молекулярно-статистической и квазихимической моделей (кроме адекватности описания) может служить возможность рационального истолкования полученных оценок параметров. Так, кривая СП в $[\text{Fe}(\text{teeF})_6](\text{BF}_4)_2$ (см. рис. 18) может быть описана (хотя и не вполне адекватно) МСМ с параметрами $\Delta^A = -2,67$ кДж/моль, $\Delta^B = +1,96$ кДж/моль и $\Delta E_{\text{ex}} = -2,49$ кДж/моль [31]. Согласно (36)—(38) эти параметры соответствуют $\Delta\varphi_{\text{ex}} = -0,53$ кДж/моль, $\varphi_{BB} - \varphi_{AA} = -0,08$ кДж/моль и $\alpha = -0,36$. Эффект третьих тел в данном случае имеет ненормально высокое значение, и поэтому более рационально использовать квазихимическую модель, дающую разумные оценки параметров (табл. 3).

* Смесь молекул четырех сортов предполагает использование шести энергий взаимообмена [67], однако, учитывая сходство молекул А и С (изомеры LS), В и С (изомеры HS), эффекты молекулярных взаимодействий можно выразить через одну энергию взаимообмена E_{AB} с небольшими поправками, которые оказываются несущественными при регрессии экспериментальных данных [49].

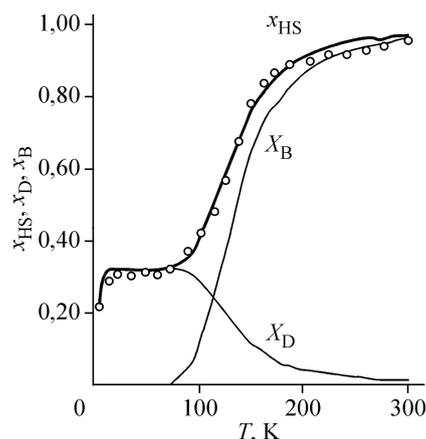


Рис. 18. Аппроксимация кривых перехода в $[\text{Fe}(\text{teeF})_6](\text{BF}_4)_2$ квазихимической моделью [56]. Оценки параметров даны в табл. 3

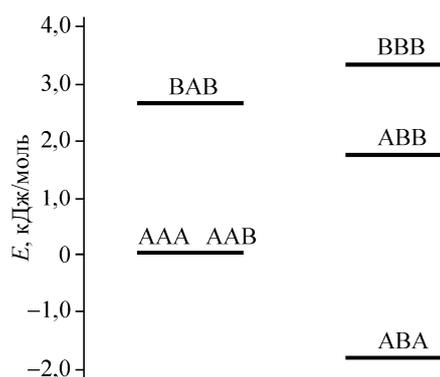


Рис. 19. Диаграмма уровней энергии, построенная по оценкам параметров МСМ, аппроксимирующей кривую СП в $[\text{Fe}(\text{teeF})_6](\text{BF}_4)_2$ при условии (25)

Дополнительные аргументы в пользу квазихимической модели дает диаграмма энергетических уровней, построенная по данным регрессии этой кривой в терминах D_A , D_B , y_A , y_B , (рис. 19). Согласно этой диаграмме первое замещение в гомомолекулярном окружении молекулы А практически не меняет энергию, а второе приводит к значительному изменению. В то же время 1-е и 2-е замещения в окружении молекулы В меняют энергию в сопоставимых масштабах. Такая ситуация маловероятна, и следует избрать квазихимическое приближение.

Объясняя нежелательный незавершенный и двухступенчатый СП как следствие стабилизации агрегатов HS—LS, квазихимическая модель указывает и на способ преодоления этих эффектов. Необходимо разрушить корреляцию расстояний металл—лиганд в соседних комплексах, для чего достаточно поместить противоион на линию, соединяющую соседние центры. Действительно, в полимерных комплексах с частично депротонированными триазиолами наблюдается резкий СП с широкой петлей гистерезиса [34] (см. рис. 6, F). Интересен пример биядерного комплекса $[\{\text{Fe}(\text{NCBH}_3)(4\text{phpy})\}_2(\mu\text{-bpyrz})_2]$ (см. рис. 6, C), в котором ионы Fe^{2+} соединены двумя мостиковыми пиразолильными анионами [32]. Корреляция длин связей М—L в этом соединении должна быть разрушена, однако кривая перехода относится к пологому двухступенчатому типу. Это объясняется тем, что данные биядерные молекулы существуют либо в состоянии LS—LS, либо как пара центров HS—HS [32], т.е. внутри них преобладают гомомолекулярные взаимодействия, чего и следовало ожидать, исходя из квазихимической модели. Двухступенчатость же кривой перехода определяется упорядочением димерных молекул, вызванным межмолекулярными взаимодействиями, характеризуемыми отрицательной энергией взаимодействия.

Модель доменов [46] представляет альтернативный вариант описания систем с сильными корреляциями. Предполагается, что кристаллическая решетка состоит из невзаимодействующих доменов, однородных по размеру и содержащих одинаковое число (n) комплексов. Переход между спиновыми состояниями внутри домена совершается одновременно [9], т.е. спиновые состояния молекул в домене абсолютно коррелированы. Энтропия смешения $M = N/n$ кластеров равна

Т а б л и ц а 3

Оценки параметров квазихимической модели аппроксимирующей СП в $[\text{Fe}(\text{teeF})_6](\text{BF}_4)_2$

m	ΔE^0 , кДж/моль	J , кДж/моль	ΔS^0 , Дж/моль/К	E_{AB} , кДж/моль
2	$6,5 \pm 0,4$	$-3,1 \pm 0,3$	$78,7 \pm 5,1$	$0,08 \pm 0,3$

$$S_{\text{mix}} = k \ln \frac{M!}{(x_{\text{HS}}M)!(1-x_{\text{HS}})M!}. \quad (64)$$

Используя это выражение, свободную энергию одного моля смеси получим в виде

$$F = x_{\text{LS}}F_{\text{LS}} + x_{\text{HS}}F_{\text{HS}} + \frac{RT}{n} [x_{\text{HS}} \ln x_{\text{HS}} + x_{\text{LS}} \ln x_{\text{LS}}]. \quad (65)$$

Условие равновесия $dF/dx = 0$ приводит к

$$\frac{1}{n} \ln \frac{x_{\text{HS}}}{1-x_{\text{HS}}} = -\frac{\Delta E}{RT} + \frac{\Delta S}{R}. \quad (66)$$

Формально модель доменов описывает резкий СП как химическое равновесие с увеличенными в n раз ΔH^0 и ΔS^0 . При $n \rightarrow \infty$ касательная к кривой СП в точке $x = 1/2$ вертикальна. Экспериментальные кривые резкого СП без гистерезиса требуют для своего описания $n = 10$ —15. Гистерезис в этой модели объясняется на основе представлений о зародышеобразовании и росте кристаллов HS и LS фаз. Без внутермодинамических предположений модель доменов не объясняет и двухступенчатого СП.

Модель упругих взаимодействий. В кратком обзоре невозможно проследить цепь рассуждений, приводящих к формулировке функционала свободной энергии или эффективного гамильтониана модели упругих взаимодействий. Этим вопросам посвящена большая статья [51], где обстоятельно рассматриваются различные аспекты применения модели упругих взаимодействий для описания реакций в твердом теле. Одним из ее выводов является идентичность эффективного гамильтониана Изинговому.

Природа константы взаимодействия данной модели может быть проиллюстрирована следующим образом [30]. Кристалл рассматривается как упругая среда, характеризующаяся модулем упругости K и отношением Пуассона σ , в которой распределены несжимаемые сферы, представляющие металлокомплексы. Энергия упругого взаимодействия несжимаемой сферы объема V_i , помещенной в сферическую полость объема V_0 в упругой среде, дается следующим выражением [30]:

$$E_i = K \frac{(\gamma_0 - 1)(V_i - V_0)^2}{2V_0} - K\gamma_0 \frac{(\gamma_0 - 1)(V_i - V_0)^2}{2V}, \quad (67)$$

где $\gamma_0 = 3(1 - \sigma)/(1 + \sigma)$ с $1 \leq \gamma_0 \leq 3$; V — объем кристалла. Объем V_0 можно интерпретировать как объем включений, минимизирующий упругую энергию кристалла. Изменение объема кристалла отличается от $(V_i - V_0)$ множителем γ_0 : $\Delta V = \gamma_0(V_i - V_0)$. Первый член в (67) — энергия, запасенная в упругой среде, тогда как второй член можно записать в виде $-1/2P^1\Delta V_i$, т.е. как представляющий упругую энергию, связанную с давлением $P^1 = K(\gamma_0 - 1)(V_i - V_0)/V$, называемым химическим давлением (chemical pressure, image pressure). В этих условиях энергия, приходящаяся на одну сферу, равна [30]:

$$\frac{E}{N} = \frac{K(\gamma_0 - 1)}{2V_0N} \sum_{i=1}^N (V_i - V_0)^2 - \frac{K\gamma_0(\gamma_0 - 1)}{2NV} \left[\sum_{i=1}^N (V_i - V_0) \right]^2. \quad (68)$$

Вводя сферы большего (HS) и меньшего (LS) диаметров, получают энергию как функцию состава, которая включает квадратичный член, коэффициент при котором и является кооперативностью или константой взаимодействия эффективного гамильтониана:

$$2J = \Gamma = K\gamma_0(\gamma_0 - 1) \frac{(V_{\text{HS}} - V_{\text{LS}})^2}{2V/N2}. \quad (69)$$

Вследствие ангармоничности решеточных потенциалов параметры K , γ_0 , V_0 , V и, следовательно, ΔE_{ex} в какой-то степени зависят от температуры.

Модель упругих взаимодействий имеет преимущество в том, что она непосредственно учитывает зависимость параметров равновесия от давления. В других моделях эта зависимость скрыта и ею пренебрегают, поскольку при давлениях до 100 бар вклад работы расширения

в свободную энергию невелик. Симуляции Монте-Карло согласно модели упругого потенциала [53] показывают зависимость формы кривой перехода при давлениях выше 500 бар. При раздельном учете взаимодействий ближайших соседей и через одного соседа (что фактически эквивалентно введению двух подрешеток в модели ПИГ) симуляции Монте-Карло показывают возникновение ступеньки на кривой перехода. Вариации формы таких кривых при изменении давления (до десятков кбар) и разбавлении немагнитным компонентом (комплексом Zn) качественно соответствуют наблюдаемым в эксперименте.

Модель теории Ландау была предложена [57] для объяснения экспериментально обнаруженных [60] сверхструктур в $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2\text{EtOH}$. Модель теории Ландау — чисто феноменологическая и использует разложение свободной энергии по двум параметрам порядка ($x = x_B - x_A$ и $y = x_{AS_A}$), оборванное на биквадратном члене:

$$F = \alpha_0 + \alpha_2 x^2 + \alpha_4 x^4 + \beta_2 y^2 + \beta_4 y^4 + \lambda_{21} y^2 x + \lambda_{22} y^2 x^2. \quad (70)$$

Аналогичное разложение было ранее получено в уравнении (19), которое можно записать в терминах x и y как

$$F = +\alpha_0 + \alpha_1 x + \alpha_2 x^2 + \alpha_3 x^3 + \beta_2 y^2 + \lambda_{21} y^2 x - T\Delta S_{\text{mix}}, \quad (71)$$

где ΔS_{mix} — энтропия смешения, а коэффициенты разложения суть функции параметров неидеальности:

$$\begin{aligned} \alpha_0 &= F_{\text{BBBB}}^{\text{B}} + \frac{1}{4} \Delta E_{\text{ex}} - \frac{1}{2} \Delta F^0 + \frac{1}{8} (\Delta^{\text{A}} + \Delta^{\text{B}}), \\ \alpha_1 &= +\frac{1}{8} (\Delta^{\text{B}} - \Delta^{\text{A}}) + \frac{1}{2} \Delta F^0, \quad \alpha_2 = -\frac{1}{8} (\Delta^{\text{A}} + \Delta^{\text{B}}) - \frac{1}{4} \Delta E_{\text{ex}}, \quad \alpha_3 = -\frac{1}{8} (\Delta^{\text{B}} - \Delta^{\text{A}}), \\ \beta_2 &= \Delta E_{\text{ex}} - \frac{1}{2} (\Delta^{\text{A}} + \Delta^{\text{B}}), \quad \lambda_{21} = +\frac{1}{2} (\Delta^{\text{B}} - \Delta^{\text{A}}). \end{aligned} \quad (72)$$

По сравнению с моделью теории Ландау уравнение (71) содержит дополнительно кубический и линейный члены по x , но в нем отсутствуют члены четвертой степени по x и y , а также биквадратный член $\lambda_{22} y^2 x^2$. Недостающие члены (сопровожаемые рядом дополнительных) появляются при учете взаимодействий более высоких порядков [62].

Фактически модель теории Ландау использует то же разложение, что и МСМ, но оборванное на биквадратном члене, в результате чего пропадают члены с нечетными степенями по x . Параметризация экспериментальных кривых двухступенчатого СП [74] пока не привела к результатам, которые можно было бы рационально интерпретировать на молекулярном уровне. Этого, впрочем, трудно ожидать от чисто формальной модели, тем более что члены с нечетными степенями по составу оказываются чрезвычайно важными для получения адекватного описания в рамках МСМ. Авторы [74] развивают идею об особой роли так называемых возвратных фазовых переходов (re-entrant phase transitions), т.е. фазовых переходов с образованием в ограниченной области температур промежуточной фазы, отличающейся по структуре от исходной и конечной фаз. Нетрудно заметить, что явление упорядочения само по себе предполагает возникновение таких фазовых переходов.

С кристаллографической точки зрения при высоких и низких температурах решетка одинакова, хотя и состоит из HS и LS комплексов соответственно. Однако в промежуточной области ($x_{\text{A(B)}} \approx 1/2$) возможны два варианта поведения.

При больших положительных избыточных энергиях ($1/2(\Delta^{\text{A}} + \Delta^{\text{B}}) + \Delta E_{\text{ex}} > RT_{1/2}$) в системе происходит образование макроскопических областей фаз HS и LS, которые принадлежат к одному и тому же кристаллографическому типу. Это явление (одноступенчатый резкий СП) можно интерпретировать как изоструктурный фазовый переход.

В случае же отрицательных избыточных энергий ($1/2(\Delta^{\text{A}} + \Delta^{\text{B}}) - \Delta E_{\text{ex}} > RT_{1/2}$) возникает упорядочение, и каждый четный центр занят HS комплексом, а каждый нечетный — LS комплексом. Хорошо известно, что при этом кристалл оказывается состоящим из двух подрешеток, отличных от исходной (например, двух гексагональных в случае исходной решетки алмаза).

Поскольку в соответствии с уравнениями (21) и (22) упорядоченность возникает спонтанно в ограниченной области температур и составов, то это явление (двухступенчатый СП) можно интерпретировать как возвратный фазовый переход.

Таким образом, привлечение возвратных фазовых переходов для обоснования двухступенчатого СП не дает ничего принципиально нового по сравнению с учетом упорядочения. Это просто взгляд на явление с точки зрения данных рентгеноструктурного анализа, которые "высвечивают" отдельные подрешетки. С другой стороны, не исключены случаи, когда спиновый переход определяется не специфической устойчивостью комплексов LS, а термодинамической стабильностью конкретной кристаллической решетки. К таким объектам, по-видимому, относится "многостадийный" СП в $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2(\text{2-пропанол})$, подробно описанный в [74]. Обнаружен даже *инверсный СП* (переход LS \rightarrow HS при понижении температуры), вызванный фазовым переходом [79].

Экспериментальные данные о строении промежуточной фазы (в реальных объектах исходная кристаллическая решетка, конечно, не остается полностью неизменной) безусловно важны для объяснения деталей поведения СП соединений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

СП — удивительное химическое превращение, которое совершается в твердом теле при низких температурах, не приводя к изменению кристаллической структуры. Это уникальный объект, к которому применимы фундаментальные законы статистической физики, и одновременно проявляющий критические явления, связанные с молекулярными взаимодействиями. Эти свойства позволяют получить адекватные описания довольно сложных кривых перехода на основе простейших теоретических моделей, не прибегая к более совершенным решеточным моделям (см., например, [76, 77]). С этой точки зрения СП — удобная тест-система для проверки теоретических моделей реакций в твердом теле.

Модели ПИГ и МСМ дают формально эквивалентные описания одноступенчатого СП, при этом молекулярная модель имеет некоторое преимущество в том, что она учитывает как парные, так и тройные взаимодействия. На первый взгляд при объяснении резкого СП с гистерезисом оба формализма эксплуатируют неверное предсказание приближения среднего поля о существовании фазовых переходов в одномерных системах, отсутствующее в точном решении модели Изинга [77]. В МСМ это противоречие снимается идентичностью формализмов одномерных и пространственных решеток с пренебрежимо слабыми или компенсированными многочастичными взаимодействиями порядка выше третьего [62]. В модели ПИГ фазовые переходы, по-видимому, есть следствие неявного учета дальнедействующих взаимодействий, заключенного в самой идее среднего поля [77]. Так, показано, что модель упругих взаимодействий, основанная на бесконечном радиусе действия межмолекулярных сил, приводит к описанию, эквивалентному модели ПИГ [51].

Уравнения, описывающие кривые СП в моделях ПИГ и МСМ, приведенные к единому виду $T = f(x, s)$, принципиально различны. Степень упорядоченности входит в уравнения модели ПИГ в первой степени, а в МСМ — во второй. Столь же фундаментально отличаются и члены, описывающие конфигурационную энтропию. Эти отличия связаны с тем, что МСМ рассматривает влияние молекулярных взаимодействий как два процесса: химическое равновесие и упорядочение, а модель ПИГ рассматривает один процесс переходов между HS и LS состояниями во *взаимодействующих подрешетках*, что обеспечивает лишь формальный учет молекулярных взаимодействий.

Исходная модель Изинга была разработана для описания переходов между состояниями "спин \uparrow " и "спин \downarrow ", которые не влияют на химическую природу центров, но энергия межцентровых взаимодействий меняет знак при изменении типа состояния. В СП химическая природа состояний HS и LS заметно различается, но энергия межмолекулярного взаимодействия относительно слабо связана с природой взаимодействующих молекул. МСМ изначально учитывает эти особенности СП, тогда как модель ПИГ приспособливает формализм, разработанный для сходных, но все же отличных систем.

Преимущество модели ПИГ в простоте математического аппарата при обеспечении адекватности формального описания большинства экспериментальных кривых СП. МСМ обеспечивает адекватное описание экспериментальных кривых, используя то же число параметров, хотя и несколько более сложный формализм. Параметры МСМ отражают баланс гомо- и гетеромолекулярных взаимодействий и могут быть выражены через парные и многочастичные потенциалы. Порядок величин оценок параметров согласуется с существующими представлениями о роли парных и многочастичных взаимодействий. На основе МСМ возможно понимание молекулярной природы и оценка величины кооперативных эффектов и критических явлений, наблюдаемых в СП, что важно для создания теоретических основ направленного синтеза перспективных соединений.

Среди других моделей некоторые приспособлены для описания частных случаев СП. Так, модель доменов [46] описывает специфический случай сильных корреляций, проявляющихся в резких переходах без гистерезиса. С другой стороны, значительный гистерезис при малом наклоне кривой перехода объясняется в рамках модели регулярных растворов или ПИГ при учете распределения областей с различной величиной кооперативности [78].

Сравнение модели *регулярных растворов* с МСМ показывает, что кооперативность (избыточная энергия смешения) могла бы быть истолкована как энергия взаимообмена, отражающая баланс гомо- и гетеромолекулярных взаимодействий. Макроскопическая интерпретация кооперативности в модели упругих взаимодействий дала возможность вычислять ее из данных независимых экспериментов. Однако, избегая введения подбираемых параметров, эта модель эффективно исключает из рассмотрения молекулярные свойства.

Использовать выводы модели *упругих взаимодействий* и других феноменологических моделей было бы возможно на основе правил аддитивности, позволяющих вычислять кооперативности для неизвестных соединений, используя атомные или молекулярные инкременты. Такие правила еще не разработаны, и в современном ее состоянии модель упругих взаимодействий просто устанавливает связь между кривыми СП, полученными разными методами.

Квазихимическая модель имеет преимущество в том, что позволяет симулировать кривые СП со ступенькой на любом уровне x_B . Это, однако, достигается путем введения предположения о стадийности процесса СП, обусловленного стабилизацией кластеров HS и LS молекул.

Следует заметить, что МСМ также может объяснить относительную стабильность составов, отличных от $x_B = 1/2$, если учесть не только ближние, но и дальние взаимодействия. Действительно, при отрицательной энергии взаимообмена *взаимодействий через одного соседа* возможно упорядочение в точках $x_B = 0,75$ и $x_B = 0,25$, т.е. образование сверхструктур с утроенной постоянной решетки. Количественная теория требует введения еще одной термодинамической переменной — степени упорядочения через дальние взаимодействия и соответствующего набора параметров. Едва ли такой формализм будет полезен при анализе кривых СП. Квазихимическая модель решает эту проблему путем введения обоснованных предположений, давая практический формализм с небольшим числом подбираемых параметров.

Молекулярно-статистическая и квазихимическая модели, таким образом, представляют два асимптотических приближения молекулярной теории СП, соответствующие *слабым* (МСМ) и *сильным корреляциям* (квазихимическая модель). В них дается молекулярная интерпретация кооперативности и вводятся дополнительные параметры, отражающие вклады многочастичных взаимодействий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nihei M., Shiga T., Maeda Y., Oshio H. // Coord. Chem. Revs. – 2007. – **25**. – P. 2606.
2. Sato O., Tao J., Zhang Y.-Zh. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2007. – **46**. – P. 2152.
3. Halcrow M.A. // Polyhedron. – 2007. – **26**. – P. 3523.
4. Krivokapic I., Zerara M., Daku M.L. et al. // Coord. Chem. Revs. – 2007. – **251**. – P. 364.
5. Gaspar A.B., Munoz M.C., Real J.-A. // J. Mater. Chem. – 2006. – **16**. – P. 2522.
6. Letard J.-F. // Ibid. – P. 2550.
7. a) Spin Crossover in Transition Metal Compounds. V. I / Eds. P. Guetlich, H.A. Goodwin // Top. Curr. Chem. – 2004. – **233**. – P. 1 – 324. b) Spin Crossover in Transition Metal Compounds. V. II / Eds.

- P. Guetlich, H.A. Goodwin // *Top. Curr. Chem.* – 2004. – **234**. – P. 1 – 276. c) *Spin Crossover in Transition Metal Compounds. V. III* / Eds. P. Guetlich, H.A. Goodwin // *Top. Curr. Chem.* – 2004. – **235**. – P. 1 – 249.
8. *Real J.-A., Gaspar A.B., Niel V., Munoz M.C.* // *Coord. Chem. Revs.* – 2003. – **236**. – P. 121.
9. *Sorai M.* // *J. Chem. Thermod.* – 2002. – **34**. – P. 1207.
10. a) *Ovcharenko V.I., Fokin S.V., Romanenko G.V. et al.* // *Mol. Phys.* – 2002. – **100**. – P. 1107. b) *Rey P., Ovcharenko V.I.* in: *Magnetism: Molecules to Materials, IV* / Eds. J.S. Miller, M. Drillon. – New York: Wiley—VCH, 2003. – P. 41 – 63. c) *Овчаренко В.И., Марюнина К.Ю., Фокин С.В. и др.* // *Изв. АН. Сер. Хим.* – 2004. – С. 2305.
11. *Weinberger P., Grunert M.* // *Vibr. Spectr.* – 2004. – **34**(1). – P. 175 – 186.
12. *Moliner N., Salmon L., Capes L. et al.* // *J. Phys. Chem. B.* – 2002. – **106**, N 16. – P. 4276 – 4283.
13. *Baranovic G.* // *Chem. Phys. Lett.* – 2003. – **369**. – P. 668.
14. *Baranovic G., Babi D.* // *Spectrochim. Acta A.* – 2004. – **60**. – P. 1013.
15. *Scherlis D.A., Estrin D.A.* // *Int. J. Quant. Chem.* – 2002. – **87**. – P. 158.
16. *Paulsen H., Trautwein A.X.* // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2004. – **65**. – P. 793.
17. *Decurtins S., Guetlich P., Koehler C.P. et al.* // *Chem. Phys. Lett.* – 1984. – **105**, N 1. – P. 1 – 4.
18. *Guetlich P., Hauser A., Spiering H.* // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* – 1994. – **33**, N 20. – P. 2024 – 2054. *Guetlich P.* // *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Techn. A.* – 1997. – **305**. – P. 17 – 40.
19. *Cambi L., Gagnasso A.* // *Att. Accad. Naz. Lincei.* – 1931. – **13**. – P. 809. *Cambi L., Szegö L.* // *Ber. Deut. Chem. Ges.* – 1931. – **64**. – P. 259.
20. *Madeja K., Koenig, E.* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1963. – **25**. – P. 377 – 385.
21. *Koenig E.* // *Chem. Commun.* – 1966. – N 3. – P. 61 – 62. *Koenig E., Madeja K.* // *Inorg. Chem.* – 1967. – **6**. – P. 48.
22. *Sorai M., Seki S.* // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1972. – **33**, N 2. – P. 575.
23. *Koeppe H., Mueller E.W., Koehler C.P. et al.* // *Chem. Phys. Lett.* – 1982. – **91**, N 5. – P. 348 – 352.
24. *Sorai M., Ensling J., Hasselbach K.M., Guetlich P.* // *Chem. Phys.* – 1977. – **20**, N 2. – P. 197 – 208.
25. *Hassan N., Koudriavtsev A.B., Linert W.* // *Pure and Appl. Chem.* – 2008. – in press.
26. *Linert W., Kudryavtsev A.B.* // *Coord. Chem. Revs.* – 1999. – **190-192**. – P. 405 – 445.
27. *Wu Chi-Cheng, Jung J., Hendrickson D.N.* // *Inorg. Chem.* – 1997. – **36**, N 23. – P. 5339.
28. *Dilworth J.R., Howe S.D., Hursthouse M.B.* // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1994. – **24**. – P. 3553.
29. *Halepoto D.M., Holt D.G.L., Larkworthy L.F. et al.* // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1989. – P. 322 – 323.
30. *Hayami Sh., Miyazaki S., Yamamoto M. et al.* // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 2006. – **79**. – P. 442.
31. *Koudriavtsev A.B., Stassen A.F., Haasnoot J.G. et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2003. – **5**. – P. 3666 – 3675.
32. *Keisaku Nakano, Satoshi Kawata, Ko Yoneda et al.* // *Chem. Commun.* – 2004. – P. 2892 – 2893.
33. *Absmeier A., Bartel M., Carbonera C. et al.* // *Chem. Europ. J.* – 2006. – **12**, N 8. – P. 2235 – 2243.
34. *Kahn O., Krober J., Jay C.* // *Adv. Mater.* – 1992. – **4**, N 11. – P. 718 – 728.
35. *Real J.A., Munoz M.C., Faus J., Solans X.* // *Inorg. Chem.* – 1997. – **36**. – P. 3008 – 3013.
36. *Tayagaki T., Galet A., Molnar G. et al.* // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – **109**. – P. 14859.
37. *Dorbes S., Valade L., Real J.-A., Faulmann C.* // *Chem. Commun.* – 2005. – P. 69 – 71.
38. *Brooker S., de Geest D.J., Kelly R.J. et al.* // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 2002. – P. 2080.
39. *Gaspar A.B., Ksenofontov V., Real J.A., Guetlich P.* // *Chem. Phys. Lett.* – 2003. – **373**. – P. 385 – 391.
40. *Wajnflasz J.* // *J. Phys. Status Solid.* – 1970. – **40**. – P. 537.
41. *Bari R., Sivardiere J.* // *Phys. Rev. B.* – 1972. – **5**. – P. 4466.
42. *Зеленцов В.В., Лапушкин Г.Л., Соболев С.С., Шуплов В.И.* // *Докл. АН СССР.* – 1986. – **289**. – С. 393.
43. *Bousseksou A., Nasser J., Linares J. et al.* // *J. Phys. I. France.* – 1992. – **2**. – P. 1381.
44. *Bousseksou A., Constant-Machado H., Varret F.* // *Ibid.* – 1995. – **5**. – P. 747.
45. *Slichter C.P., Drickamer H.G.* // *J. Chem. Phys.* – 1972. – **56**. – P. 2142.
46. *Sorai M., Seki S.* // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1974. – **35**, N 4. – P. 555 – 570.
47. *Ohnishi S., Sugano S.* // *J. Phys. C.* – 1981. – **14**, N 1. – P. 39 – 55.
48. *Spiering H., Meissner E., Koeppe H. et al.* // *Chem. Phys.* – 1982. – **68**, N 1-2. – P. 65 – 71.
49. *Adler P., Wiehl L., Meissner E. et al.* // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1987. – **48**, N 6. – P. 517 – 525.
50. *Jakobi R., Spiering H., Gutlich P.* // *Ibid.* – 1992. – **53**, N 2. – P. 267 – 275.
51. *Luty T., Eckhardt C.J.* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1995. – **117**. – P. 2441 – 2452.
52. *Sasaki N., Kambara T.* // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1982. – **51**, N 5. – P. 1571 – 1578.
53. *Kohlhaas T., Spiering H., Gutlich P.* // *Z. Phys. B.* – 1997. – **102**, N 4. – P. 455 – 459.
54. *Boukheddaden K., Miyashita S., Nishino M.* // *Phys. Rev. B.* – 2007. – **75**. – P. 094112.
55. *Real J.-A., Bolvin H., Bousseksou A. et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1992. – **114**. – P. 4658.

56. Koudriavtsev A.B., Stassen A.F., Haasnoot J.G. *et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2003. – **5**. – P. 3676 – 3683.
57. Chernyshov D., Bürgi H.-B., Hostettler M., Törnroos K.W. // *Phys. Rev. B.* – 2004. – **70**. – P. 0941161-1 – 0941161-8.
58. Koudriavtsev A.B. // *Chem. Phys.* – 1999. – **241**. – P. 109.
59. Koudriavtsev A.B., Linert W. // *Monatsh. Chem.* – 2006. – **137**. – P. 15 – 33.
60. Koudriavtsev A.B., Linert W. // *Ibid.* – P. 35 – 53.
61. Koudriavtsev A.B., Linert W. // *Ibid.* – P. 433 – 447.
62. Koudriavtsev A.B., Jameson R.F., Linert W. // *Ibid.* – P. 1283 – 1313.
63. Koudriavtsev A.B., Jameson R.F., Linert W. *The Law of Mass Action.* – Berlin—Hedelberg: Springer, 2001.
64. Zimmermann R., Koenig E. // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1977. – **38**. – P. 779.
65. Варнек В.А. // *Журн. структур. химии.* – 1994. – **35**, № 6. – С. 94. Варнек В.А., Лавренова Л.Г. // Там же. – 1994. – **35**, № 3. – С. 164.
66. Molnar G., Bousseksou A., Zwick A., MacGarvey J.J. // *Chem. Phys. Lett.* – 2003. – **367**. – P. 593.
67. Ogawa Y., Koshihara S., Koshino K. *et al.* // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – **84**. – P. 3181.
68. Fowler R.H., Guggenheim E.A. *Statistical Thermodynamics.* – Cambridge University Press, 1939.
69. Мелвин-Хьюз Э.А. *Физическая химия.* – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1962. – Т. 1, 2.
70. а) Горский В.С. // *Z. Phys.* – 1928. – **49**. – P. 619. б) Горский В.С. // *Ibid.* – **50**. – P. 64.
71. а) Bragg W.L., Williams E.J. // *Proc. Roy. Soc. A.* – 1934. – **145**. – P. 699. б) *Ibid.* – 1935. – **151**. – P. 540.
72. Chernyshov D., Hostettler M., Törnroos K.W., Bürgi H.-B. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2003. – **42**. – P. 3825.
73. Кудрявцев А.Б., Линерт В. // *Журн. структур. химии.* – 2008. – **49**, № 6. – С. 1156.
74. Törnroos K.W., Hostettler M., Chernyshov D. *et al.* // *Chemistry-A Eur. J.* – 2006. – **12**, N 24. – P. 6207.
75. а) Nishino M., Boukheddaden K., Miyashita S., Varret F. // *Polyhedron.* – 2005. – **24**. – P. 2005. б) Boukheddaden K., Linares J., Tanasa R., Chong C. // *J. Phys. Cond. Matter.* – 2007. – **19**. – P. 106201.
76. а) Кривоглаз М.А., Смирнов А.А. *Теория упорядочивающихся сплавов.* – М.: Физматгиз, 1958. б) Товбин Ю.К. *Теория физико-химических процессов на границе газ—твердое тело.* – М.: Наука, 1990.
77. Захаров А.Ю. *Решеточные модели статистической физики.* – Вел. Новгород: Изд-во НГУ, 2006.
78. а) Boca R., Boca M., Dlhán L. *et al.* // *Inorg. Chem.* – 2001. – **40**. – P. 3025. б) Boca R., Boca M., Linert W. // *Monatsh. Chem.* – 2003. – **134**. – P. 199.
79. Yuji Shigeyoshi, Motoko Akita, Katsuya Inoue *et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2005. – **44**. – P. 4899.