

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 531.19; 544.34

## ПОЧЕМУ МОДЕЛЬ НЕВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ЦЕПЕЙ ХОРОШО ОПИСЫВАЕТ СПИНОВЫЙ ПЕРЕХОД В ПРОСТРАНСТВЕННЫХ СТРУКТУРАХ?

© 2008 А.Б. Кудрявцев<sup>1\*</sup>, В. Линерт<sup>2</sup><sup>1</sup>Аналитический Центр, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва<sup>2</sup>Институт прикладной синтетической химии, Технический университет Вены, Австрия

Статья поступила 30 октября 2007 г.

С доработки — 7 мая 2008 г.

При рассмотрении многочастичных взаимодействий в тетраэдрических структурах как фиксированных возмущений парных потенциалов третьими телами найдено, что такая модель приводит к уравнению свободной энергии бинарной смеси, эквивалентному ранее выведенному для равновесия спинового перехода в одномерных цепях. Показано, что по величинам формальных параметров неидеальности (избыточной энергии и асимметрии расщепления) можно вычислить молекулярные параметры, основанные на парных потенциалах.

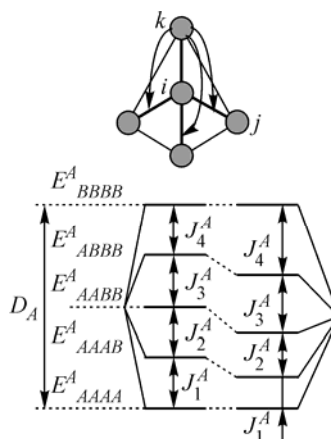
**Ключевые слова:** спиновый переход, многочастичные взаимодействия, упорядочение.

Молекулярно-статистическая модель (МСМ) спинового перехода (СП) в твердом теле [ 1— 6 ], учитывающая парные и тройные взаимодействия, а также явление упорядочения, была выведена, строго говоря, для невзаимодействующих одномерных цепей. Однако она хорошо описывает СП в двух- и трехмерных решетках. Рассмотрение СП в пространственных решетках [ 7 ] дает громоздкие уравнения свободной энергии, содержащие эффекты многочастичных взаимодействий порядка  $c+1$  ( $c$  — координационное число). Эти уравнения, однако, упрощаются при регулярных соотношениях между расщеплениями в мультиплетах свободной энергии. Эквидистантные мультиплеты дают уравнения модели парных взаимодействий, а мультиплеты с линейно меняющимися расщеплениями — модели тройных взаимодействий. Так, рассмотрение бинарной смеси (молекулы  $A$  и  $B$ ) в решетке алмаза ( $c = 4$ ) с учетом явления упорядочения в приближении Горского—Брэга—Вильямса [ 8 ] приводит к уравнению (1), содержащему параметры парных ( $\Delta E_{\text{ex}}$ ), тройных ( $\delta_1^{A(B)}$ ) и т.д. взаимодействий, вплоть до пятого ( $\delta_3^{A(B)}$ ) порядка:

$$\begin{aligned}
 F = & (1 - x_A)F_{BBBB}^B + x_A F_{AAAA}^A + (1 - s^2)(1 + 3s^2)(+6\delta_3^A - 6\delta_3^B)x_A^5 + \\
 & + \left( \begin{array}{l} -8\delta_2^A - 48\delta_3^A - 8\delta_2^B - 18\delta_3^B \\ s^2(+36\delta_3^B) \\ s^4(+8\delta_2^A + 48\delta_3^A + 8\delta_2^B + 30\delta_3^B) \end{array} \right) x_A^4 + \\
 & + \left( \begin{array}{l} +6\delta_1^A + 30\delta_2^A + 114\delta_3^A - 6\delta_1^B + 2\delta_2^B + 18\delta_3^B \\ (-6\delta_1^A - 30\delta_2^A - 114\delta_3^A + 6\delta_1^B + 30\delta_2^B + 78\delta_3^B)s^2 \end{array} \right) x_A^3 + \\
 & + \left( \begin{array}{l} -6\delta_1^A - 22\delta_2^A - 72\delta_3^A + 12\delta_1^B + 20\delta_2^B + 42\delta_3^B - \Delta E_{\text{ex}} \\ (+6\delta_1^A + 22\delta_2^A + 72\delta_3^A - 8\delta_2^B - 30\delta_3^B + \Delta E_{\text{ex}})s^2 \end{array} \right) x_A^2 +
 \end{aligned}$$

\* E-mail: akoudri@online.ru

Трансформация эквидистантного квинтета в результате учета многочастичных взаимодействий



$$+(-6\delta_1^B - 14\delta_2^B - 36\delta_3^B + \Delta E_{\text{ex}})x_A + 1/2NkT \ln[u_1^{u_1} (1-u_1)^{1-u_1} u_2^{u_2} (1-u_2)^{1-u_2}], \quad (1)$$

где  $s$  — степень упорядоченности;  $x_A$  — мольная доля молекул  $A$ ;  $u_1 = (1+s)x_A$  и  $u_2 = (1-s)x_A$  — вероятности найти молекулу  $A$  в  $\alpha$ - и  $\beta$ -центрах модели Горского—Брэгга—Вильямса.

В настоящей работе будет показано, что вид уравнения свободной энергии определяется не числом ближайших соседей, а глубиной учета многочастичных взаимодействий.

Для смеси молекул  $A$  и  $B$  в решетке алмаза, пренебрегая энтропийной составляющей молекулярных взаимодействий, расщепления в квинтете (см. рисунок) можно выразить как

$$\begin{aligned} J_1^A &= E_{AAAB}^A - E_{AAAA}^A = \varphi_{AB} - \varphi_{AA} + \psi_{AAAB}^A - \psi_{AAAA}^A, \\ J_2^A &= E_{AABB}^A - E_{AAAB}^A = \varphi_{AB} - \varphi_{AA} + \psi_{AABB}^A - \psi_{AAAB}^A, \\ J_3^A &= E_{ABBB}^A - E_{AABB}^A = \varphi_{AB} - \varphi_{AA} + \psi_{ABBB}^A - \psi_{AABB}^A, \\ J_4^A &= E_{BBBB}^A - E_{ABBB}^A = \varphi_{AB} - \varphi_{AA} + \psi_{BBBB}^A - \psi_{ABBB}^A, \\ D_A &= E_{BBBB}^A - E_{AAAA}^A = 4\varphi_{AB} - 4\varphi_{AA} + \psi_{BBBB}^A - \psi_{AAAA}^A, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $\varphi$  — парные, а  $\psi$  — многочастичные межмолекулярные потенциалы. Ограничиваясь взаимодействиями третьего порядка, многочастичный потенциал можно представить как сумму взаимодействий третьих молекул (не участвующих в возмущаемом взаимодействии) на парные взаимодействия (см. рисунок):

$$\psi_{A_x B_{4-x}}^{A(B)} = \sum_{k \neq j} \sum_j \varepsilon_{ij}^k, \quad (3)$$

где  $\varepsilon_{ij}^k$  — вклад от возмущения связи  $ij$  молекулой  $k$ . В тетраэдре существует 12 таких многочастичных эффектов, принадлежащих четырем типам, которые могут быть представлены как доли ( $\alpha^k$ ) соответствующих парных потенциалов:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{AA}^A &= \alpha^A \varphi_{AA}; & \varepsilon_{AB}^A &= \alpha^A \varphi_{AB}, \\ \varepsilon_{AA}^B &= \alpha^B \varphi_{AA}; & \varepsilon_{AB}^B &= \alpha^B \varphi_{AB}. \end{aligned} \quad (4)$$

Подсчитав количество воздействий каждого типа в окружениях  $AAAA$ ,  $AAAB$ ,  $AABB$ ,  $ABBB$  и  $BBBB$ , нетрудно найти, что в этих условиях расщепления *меняются линейно*:

$$J_i^{A(B)} = J_{i-1}^{A(B)} + \delta_1^{A(B)} = J_1^{A(B)} + (i-1)\delta_1^{A(B)}, \quad (5)$$

где инкременты  $\delta_1^{A(B)}$  отражают асимметрию расщеплений и равны:

$$\delta_1^A = 2(\alpha^A - \alpha^B)(\varphi_{AA} - \varphi_{AB}), \quad (6)$$

$$\delta_1^B = 2(\alpha^A - \alpha^B)(\varphi_{AB} - \varphi_{BB}). \quad (7)$$

Инкременты высших порядков  $(\delta_1^{A(B)}, \delta_1^{A(B)})$  равны нулю. Тогда как асимметрии  $\delta^{A(B)}$  определяются исключительно многочастичными взаимодействиями, избыточная энергия  $\Delta E_{\text{ex}} = D_A + D_B$  содержит и парные, и многочастичные потенциалы:

$$\Delta E_{\text{ex}} = 4(2\varphi_{AB} - \varphi_{BB} - \varphi_{AA}) + 12(\alpha^A \varphi_{AB} - \alpha^B \varphi_{BB} + \alpha^B \varphi_{AB} - \alpha^A \varphi_{AA}). \quad (8)$$

Линейное соотношение между  $J_i$  существенно упрощает уравнение (1), которое можно представить в виде [7]:

$$\begin{aligned} F = & F_{BBBB}^B - (F_{BBBB}^B - F_{AAAA}^A)x_A + (6\delta_1^A - 6\delta_1^B)(1-s^2)x_A^3 + \\ & + (-6\delta_1^A + 12\delta_1^B - \Delta E_{\text{ex}} + (6\delta_1^A + \Delta E_{\text{ex}})s^2)x_A^2 + \\ & + (-6\delta_1^B + \Delta E_{\text{ex}})x_A + 1/2NkT[\ln u_1^{u_1}(1-u_1)^{1-u_1}u_2^{u_2}(1-u_2)^{1-u_2}]. \end{aligned} \quad (9)$$

Это уравнение эквивалентно уравнению МСМ для одномерных цепей [4]:

$$\begin{aligned} F = & -x_A^3(1-s^2)[\Delta^A - \Delta^B] + x_A^2[(1-s^2)((\Delta^A - \Delta^B) - \Delta^B - \Delta E_{\text{ex}}) - 2s^2\Delta^B] + \\ & + x_A(\Delta E_{\text{ex}} + \Delta^B - \Delta F^0) + F_{BBBB} + 1/2NkT[\ln u_1^{u_1}(1-u_1)^{1-u_1}u_2^{u_2}(1-u_2)^{1-u_2}], \end{aligned} \quad (10)$$

где  $\Delta F^0 = F_{BBBB}^B - F_{AAAA}^A$ , причем

$$\Delta^{A(B)} = -6\delta_1^{A(B)}. \quad (10a)$$

В работе [7] показано, что при учете взаимодействий четвертого порядка, как влияния внешних тел на эффекты третьего порядка в решетке алмаза, получаем квадратичную вариацию расщеплений:

$$J_i^{A(B)} = J_1^{A(B)} + (i-1)\delta_1^{A(B)} + (i-1)^2\delta_2^{A(B)}. \quad (11)$$

Такое приближение дает улучшение описания экспериментальных кривых только в редких случаях [7], и при современной точности определения состава равновесной смеси высоко- и низкоспиновых изомеров модель тройных взаимодействий является оптимальной.

Экспериментальные кривые СП можно аппроксимировать в терминах пяти формальных параметров  $(\Delta E_{\text{ex}}, \Delta^A, \Delta^B, \Delta E^0, \Delta S^0)$ , а затем вычислять молекулярные параметры. Число последних (семь:  $\varphi_{AA}, \varphi_{BB}, \varphi_{AB}, \alpha^A, \alpha^B, \Delta E^0, \Delta S^0$ ), однако, превышает число формальных параметров, поэтому необходимо ввести физически обоснованные регуляризационные связи. Молекулы высоко- и низкоспиновых изомеров похожие, поэтому магнитуды  $\alpha^A$  и  $\alpha^B$  не должны слишком отличаться. Однако при полном равенстве  $\alpha^A = \alpha^B$  асимметрии равны нулю, т.е. эффекты молекул  $A$  и  $B$  компенсируют друг друга. В тех случаях, когда знаки этих эффектов противоположны ( $\alpha^B = -\alpha^A$  — "антикомпенсация"), асимметрии максимальны. Старший член в (9) исчезает при нулевых или равных асимметриях  $\delta_1^A = \delta_1^B$ . Такое равенство достигается только при  $\varphi_{AB} = 1/2(\varphi_{AA} + \varphi_{BB})$ ; при всех других соотношениях  $\delta_1^A \neq \delta_1^B$  вне зависимости от величины и знака  $\alpha^{A(B)}$ . Поэтому условие  $\alpha^B = -\alpha^A$  может быть использовано в качестве регуляризующего для систем с ярко выраженным эффектом многочастичных взаимодействий.

Молекулярными параметрами в этих условиях являются (а) энергия взаимообмена  $\Delta\varphi_{\text{ex}} = 2\varphi_{AB} - \varphi_{AA} - \varphi_{BB}$ ; (б) разность парных потенциалов  $\Delta\varphi = \varphi_{BB} - \varphi_{AA}$  и (в) доля тройных взаимодействий  $\alpha = \alpha^A = -\alpha^B$ . Комбинируя (6), (7), (8) и (10a), получим:

$$4\Delta\varphi_{\text{ex}} = \Delta E_{\text{ex}} - \frac{\Delta^A + \Delta^B}{2}, \quad (12)$$

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi_{\text{ex}} \frac{\Delta^A + \Delta^B}{\Delta^A - \Delta^B}, \quad (13)$$

$$\alpha = \frac{\Delta^A + \Delta^B}{24\Delta\varphi}. \quad (14)$$

Т а б л и ц а 1

Оценки формальных параметров неидеальности СП в  $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2\text{EtOH}$  [4] и молекулярные параметры, рассчитанные по уравнениям (12)—(14);  $\Delta E^0 = E_{BBBB}^B - E_{AAAA}^A$ ;  $\Delta S^0 = S_{BBBB}^B - S_{AAAA}^A$

$\Delta E^0$ , кДж/моль	$\Delta S^0$ , Дж/(моль·К)	$\Delta E_{\text{ex}}$ , кДж/моль	$\Delta^A$ , кДж/моль	$\Delta^B$ , кДж/моль	$\Delta\varphi_{\text{ex}}$ , кДж/моль	$\Delta\varphi$ , кДж/моль	$\alpha$ , —
6,9±0,2	59,4±1,9	-0,40±0,01	1,69±0,02	2,02±0,02	-0,565±0,004	6,4±0,6	0,024±0,002

Т а б л и ц а 2

Оценки молекулярных параметров модели тройных взаимодействий, полученные [7] регрессией экспериментальных кривых СП в  $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2$  сольват (сольват = MeOH, EtOH, AllylOH;  $T_{1/2} = \Delta E^0/\Delta S^0$ )

Сольват	$\Delta E^0$ , кДж/моль	$T_{1/2}$ , К	$\alpha$	$\kappa$	$\Delta\varphi$ , кДж/моль	$\Delta\varphi_{\text{ex}}$ , кДж/моль
MeOH	8,800	152,2±0,3	0,023±0,001	0,0380±0,0008	5,19±0,18	+0,04
EtOH*	6,140	115,5±0,2	0,047±0,001	0,0291±0,0001	3,52±0,03	-0,57
AllylOH	6,140	117,0±0,4	0,123±0,002	0,0238±0,0005	0,95±0,03	-0,58

\* Оценки параметров, приведенные в табл. 1 и 2, получены регрессией экспериментальных данных разных авторов.

Согласно (13) при равных асимметриях  $\Delta^A = \Delta^B$  разность потенциалов  $\Delta\varphi = \varphi_{BB} - \varphi_{AA}$  бесконечна за исключением случая  $\Delta\varphi_{\text{ex}} = 0$ , т.е.  $\varphi_{AB} = 1/2(\varphi_{AA} + \varphi_{BB})$ . При этом и избыточная энергия, и асимметрии определяются исключительно многочастичными взаимодействиями:

$$\begin{aligned}\Delta E_{\text{ex}} &= 12\alpha(\varphi_{BB} - \varphi_{AA}), \\ \delta_1^A &= \delta_1^B = 2\alpha(\varphi_{AA} - \varphi_{BB}).\end{aligned}\quad (15)$$

Таким образом, неравенство асимметрий расщепления должно быть обычным явлением, и, напротив, их равенство представляет собой совершенно особый случай. Подставляя в (12)—(14) оценки параметров неидеальности СП в  $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2\text{EtOH}$  [4], получим молекулярные параметры, приведенные в табл. 1. Согласно этим результатам энергия единичного тройного взаимодействия составляет несколько процентов от энергии парного взаимодействия, однако тройные взаимодействия многочисленны и существенно влияют на форму кривой перехода.

Можно также анализировать экспериментальные кривые непосредственно в терминах молекулярных потенциалов и эффектов тройных взаимодействий. Так, были проанализированы [7] кривые СП в ряду сольватов  $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2$  сольват (сольват = MeOH, EtOH, AllylOH, данные из [9]). Один из парных потенциалов был зафиксирован ( $\varphi_{BB} = 12$  кДж/моль), так же как и стандартная энергия СП (по данным калориметрии [10]). Энергию гетеромолекулярных взаимодействий вычисляли по модифицированному правилу Берто:

$$\varphi_{AB} = -(1 + \kappa)(\varphi_{AA}\varphi_{BB})^{1/2},\quad (16)$$

где  $\kappa$  учитывала специфическую стабилизацию или дестабилизацию гетеромолекулярных пар по отношению к гомомолекулярным.

Согласно табл. 2 стабилизация HC—BC пар ( $\kappa$ ) регулярно уменьшается, а роль многочастичных взаимодействий ( $\alpha$ ) растет в ряду сольватов MeOH, EtOH и AllylOH. В этом ряду наблюдается также уменьшение  $\Delta\varphi$ . Энергия взаимообмена ( $\Delta\varphi_{\text{ex}}$ ) легко вычисляется из  $\kappa$  и  $\Delta\varphi$  (последний столбец табл. 2). Этот параметр более определенно выражает стабилизацию BC—HC пар: он меняет знак при переходе от метанольного сольвата (гладкий СП) к этанольному (двухступенчатый СП).

В рассмотренном случае решетки алмаза все эффекты третьих тел эквивалентны в силу высокой симметричности тетраэдра. В плоскочувственной системе следует различать *цис-*

и *транс*-эффекты, однако их отношение постоянно во всех конфигурациях [7], что позволяет использовать один эффективный параметр  $\varepsilon_{ij}^k$ . Это справедливо и для октаэдрических окружений ( $c = 6$ , расщепление уровней свободной энергии в септеты), где также следует различать *цис*- и *транс*-эффекты, но их отношение постоянно [7]. При  $c = 6$  уравнение свободной энергии содержит 13 подбираемых параметров ( $\Delta E^0$ ,  $\Delta S^0$ ,  $\Delta E_{\text{ex}}$ , 5 асимметрий септета  $F^A$ , 5 асимметрий септета  $F^B$ ). При малости или компенсации эффектов многочастичных взаимодействий порядка выше третьего расщепления в септетах меняются линейно, и это уравнение упрощается до вида (10) с пятью подбираемыми формальными параметрами [7].

Приведенный материал позволяет заключить, что вид уравнения свободной энергии, а следовательно, и форма кривых СП определяются не числом ближайших соседей, а глубиной учета многочастичных взаимодействий. Это объясняет применимость модели, ранее выведенной для одномерных цепей, к СП в пространственных решетках. Слабое влияние многочастичных взаимодействий порядка выше третьего может объясняться как незначительностью этих эффектов, так и их компенсацией. Полученный формализм позволяет параметризовать экспериментальные кривые СП в терминах молекулярных параметров: энергий парных взаимодействий и относительной эффективности влияния третьих тел на парные потенциалы.

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Koudriavtsev A.B. // Chem. Phys. – 1999. – **241**. – P. 109.
2. Koudriavtsev A.B., Jameson R.F., Linert W. The Law of mass action. – Berlin—Heidelberg: Springer, 2001.
3. Koudriavtsev A.B., Stassen A.F., Haasnoot J.G. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2003. – **5**. – P. 3666.
4. Koudriavtsev A.B., Linert W. // Monatsh. Chem. – 2006. – **137**. – P. 15.
5. Koudriavtsev A.B., Linert W. // Ibid. – P. 35.
6. Koudriavtsev A.B., Linert W. // Ibid. – P. 433.
7. Koudriavtsev A.B., Jameson R.F., Linert W. // Ibid. – P. 1283.
8. Гопский В.С. // Z. Phys. – 1928. – **49**. – P. 619; Ibid. – 1928. – **50**. – P. 64; Bragg W.L., Williams E.J. // Proc. Roy. Soc. A. – 1934. – **145**. – P. 699.
9. Chernyshov D., Hostettler M., Törnroos K.W., Bürgi H.-B. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2003. – **42**. – P. 3825.
10. Sorai M. // J. Chem. Thermod. – 2002. – **34**. – P. 1207.