

## ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В ПАРАМАГНИТНЫХ КОМПЛЕКСАХ ТИОСЕМИКАРБАЗОНОВ Fe(III)

*В.И. Шипилов, В.В. Зеленцов, В.М. Жданов, В.А. Турдакин*

Измерены магнитная восприимчивость и теплоемкость комплексов  $Al_{0,33}[Fe(5-Clt hsa)_2]$  – I и  $H[Fe(5-Clt hsa)_2]$  – II. Обнаружен фазовый переход  $\lambda$ -типа при  $T_K = 228^\circ K(I), \sim 226^\circ K(II)$ . При  $T < T_K$  соединения низкоспиновые ( $\mu_{эфф} = 2,45 \mu_B$ ), при  $T > T_K$  – высокоспиновые ( $\mu_{эфф} = 5,62 \mu_B$ ).

В последнее время обнаружены и активно изучаются соединения с аномальными магнитными свойствами, которые можно объяснить наличием близко расположенных уровней с разной спиновой мультиплетностью [1 – 13]. В этом случае энергия спин-спаривания электронов парамагнитного иона сравнима с величиной поля лигандов, и изменение внешних условий (температуры, давления) заметно влияет на магнитные свойства. Так, для соединений Fe(III) типа диалкил-дитиокарбаматов, моно- и  $\beta$ -дикетонатов [1 – 3] характерно плавное уменьшение магнитного момента с понижением температуры, что можно объяснить наличием теплового равновесия низкоспинового и высокоспинового состояний вследствие бoльцмановского распределения по их энергетическим уровням. Но для некоторых соединений Fe(II) наряду с плавным изменением магнитного момента [4 – 6] наблюдается резкий переход (в интервале температур  $10 - 30^\circ$ ) из низкоспинового в высокоспиновое состояние. К соединениям такого типа принадлежит и группа тиосемикарбазонов Fe(III), синтезированных в ИХ АН МССР, магнитные,  $\gamma$ -резонансные и радиоспектроскопические свойства которых изучались в [7 – 12]. Магнитный момент большинства из них изменяется очень резко, а  $\gamma$ -резонансные и ЭПР спектры показывают, что вблизи температуры перехода происходит обращение электронных уровней с разной мультиплетностью. Модель спинового равновесия не описывает наблюдаемых свойств таких соединений, поэтому было высказано предположение о наличии фазового перехода вблизи температуры обращения электронных уровней.

Одним из прямых методов, позволяющих судить о наличии, положении и характере фазового перехода является адиабатический метод измерения теплоемкости. Для измерений были выбраны два поликристаллических образца, представляющих собой хлорзамещенные тиосемикарбазоны салицилового альдегида железа (III):  $Al_{0,33}[Fe(5-Clt hsa)_2]$  – I и  $H[Fe(5-Clt hsa)_2]$  – II. В интервале температур  $210 - 230^\circ K$  магнитный момент этих соединений изменяется очень резко от  $2,5$  до  $5,6 \mu_B$  [7, 12]. Спектры ЭПР показывают, что при низких температурах основным является состояние  ${}^2T_2$ , расщепленное аксиальной компонентой поля лигандов на термы  ${}^2E$  и  ${}^2B_2$  в случае тетрагональных искажений, либо  ${}^2A_1$  в случае тригональных. Нижним из них является орбитальный синглет, терм  ${}^2E$  расположен на  $2000 - 3000 \text{ см}^{-1}$  выше. В высокоспиновом состоянии основным является терм  ${}^6A_1$ . Для изме-

рений теплоемкости соединения были вновь синтезированы в количестве  $10 \text{ см}^3$ . Вновь измеренные зависимости магнитного момента от температуры (рис. 1, 2) совпадают с сообщенными ранее [7, 12]. Тщательные исследования показали, что ход температурной зависимости магнитного момента полностью обратим и в интервале  $500 - 10000 \text{ гс}$  не зависит от величины магнитного поля.

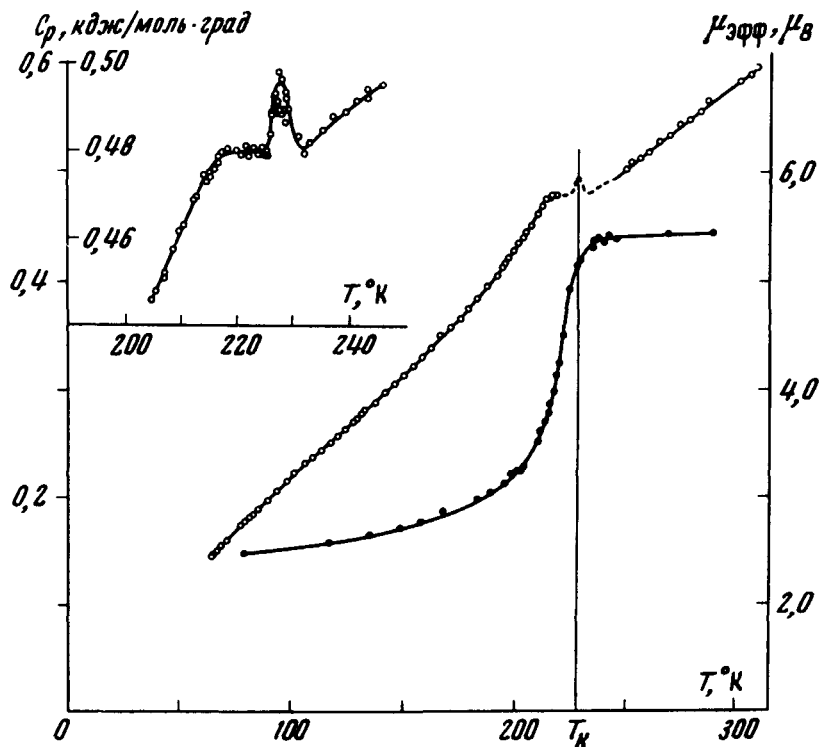


Рис. 1. Магнитный момент (—●—) и теплоемкость (—○—) соединения I:  $\text{Al}_{0,33}[\text{Fe}(5-\text{Clths}\alpha)_2]$

Экспериментальные кривые теплоемкости соединений I, II представлены на рис. 1, 2. В области резкого изменения магнитного момента для соединения I обнаружен слабый размытый пик теплоемкости ( $T_K = 228^\circ\text{K}$ ) и резкий пик с ярко выраженной тонкой структурой для соединения II ( $T_{K1} = 223,5$ ,  $T_{K2} = 225,5$ ,  $T_{K3} = 226,3^\circ\text{K}$ ). Пики на кривых теплоемкости приблизительно соответствуют моменту обращения электронных уровней. Для простейшей двухуровневой модели магнитный момент

$$\mu^2 = \frac{\mu_1^2 + \mu_2^2 (g_2/g_1) \exp(-\Delta/kT)}{1 + (g_2/g_1) \exp(-\Delta/kT)},$$

где  $\mu_1$  и  $\mu_2$  — магнитные моменты низко- и высокоспинового состояний, а  $g_1$  и  $g_2$  их полное вырождение соответственно,  $\Delta$  — расстояние между этими энергетическими уровнями.

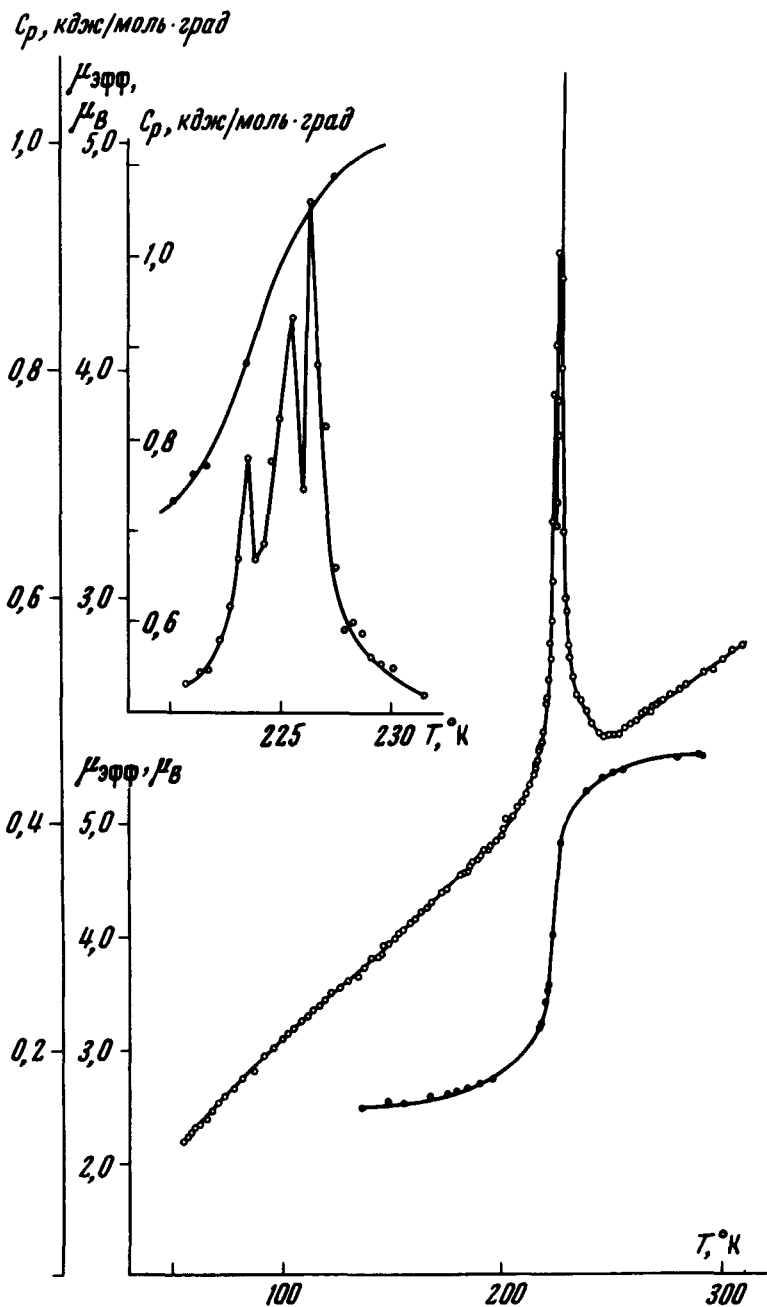


Рис. 2. Магнитный момент (—●—) и теплоемкость (—○—) соединения II :  $\text{H}[\text{Fe}(5-\text{Clths a})_2]$

В точке пересечения уровней при  $\mu_1 = 2,45$ ,  $\mu_2 = 5,62$ ,  $\mu = 5,01 \mu_B$ .  
 Экспериментальные значения магнитных моментов (в магнетонах Бора) в точке фазового перехода — 5,2 (228°K) — I ; 4,03 (223,5°K), 4,56 (225,5°K), 4,71 (226,3°K) — II — находятся в хорошем согласии с вычисленным значением .

**Энтальпия ( $\Delta H$ ) и энтропия ( $\Delta S$ )  
фазового перехода соединений I, II**

Соединение	I	II
$\Delta H_{\text{пер}}^{\text{эксп}}$ , кдж/моль	2,71	0,54
$\Delta H_{\text{пер}}^{\text{выч}}$ , кдж/моль	3,91	1,03
$\Delta S_{\text{пер}}$ , дж/град·моль	$17,7 \pm 1,4$	$16,2 \pm 1,3$

Экспериментальные и вычисленные значения энтальпии ( $\Delta H_{\text{пер}}$ ) и энтропии ( $\Delta S_{\text{пер}}$ ) перехода представлены в таблице. Вычисление  $\Delta H_{\text{пер}}^{\text{выч}}$  и  $\Delta S_{\text{пер}}$  проводилось методом численного интегрирования. Решеточная часть теплоемкости определялась интерполяцией линейных участков кривой теплоемкости, примыкающих к области перехода. Значение энтропии перехода позволяет сделать некоторые выводы о характере фазового перехода низкоспиновый – высокоспиновый парамагнетик. Изменение магнитной составляющей энтропии в пренебрежении заселенностью возбужденных состояний можно записать в виде

$$\Delta S_{\text{пер}}^{\text{магн}} = R \ln(Z_2/Z_1),$$

где  $Z_1$  и  $Z_2$  – статсуммы состояний до и после фазового перехода, пропорциональные статвесам этих состояний,  $R$  – универсальная газовая постоянная.

В нашем случае  $\Delta S_{\text{пер}}^{\text{магн}} = R \ln 3$ . Экспериментально определенные значения  $\Delta S_{\text{пер}} = R \ln(7 + 8)$  говорят о том, что на долю "замороженных" при упорядочении степеней свободы остается  $R \ln(2 + 3)$ , т. е. "замораживаются" 2 + 3 колебательных степени свободы.

Возможным механизмом, вызывающим обращение электронных уровней разной спиновой мультиплетности, может быть кооперативный эффект Яна – Теллера, вызванный взаимодействием тригональных или тетрагональных колебаний в октаэдрическом окружении Fe (II) с электронным состоянием  ${}^2T_2$ . Коллективные взаимодействия (конкретный вид которых еще не ясен) при понижении температуры увеличивают аксиальное искажение кристаллического поля при понижении температуры, вследствие чего нижняя компонента терма  ${}^2T_2$  оказывается ниже высокоспинового терма  ${}^6A_1$  и ион Fe (II) становится низкоспиновым.

В заключение авторы благодарят А.В.Аблова, Б.С. Цукерблата и Б.Г.Вехтера за обсуждение результатов работы, а Ч.В. Дятлову за предоставление образцов.

Московский  
физико-технический институт

Поступила в редакцию  
25 февраля 1974 г.

### Литература

- [1] A.N.Ewald, R.L.Martin, I.G.Ross, A.H.White. Proc. Roy. Soc., A280, 235, 1964.

- [2] A.H.Ewald, R.L.Martin, E.Sinn, A.H.White. Inorg. Chem., 8, 1837, 1969.
- [3] M.Cox, J.Darker et al. J.C.S.Dalton trans., 12, 1192, 1972.
- [4] D.C.Fisher, H.G.Drickamer. J.Chem. Phys., 54, 4825, 1971.
- [5] E.König, G.Ritter et al Ber. Bunsenges., 76, 393, 1972.
- [6] E.König, G.Ritter et al. J. Chem. Phys., 56, 3139, 1972.
- [7] Е.В.Иванов.Канд. диссертация,МФТИ, 1970.
- [8] В.В.Зеленцов, Г.М.Ларин, Е.В.Иванов, Н.В.Гэрбэлэу. ТЭХ, 7, 798, 1971.
- [9] К.Н.Турта, А.В.Аблов и др. ДАН СССР, 196, 1383, 1971.
- [10] А.В.Аблов, К.Н.Турта, В.И.Гольданский и др. ДАН СССР, 196, 1101, 1971.
- [11] Е.В.Иванов, В.В.Зеленцов, Н.В.Гэрбэлэу, А.В.Аблов. ДАН СССР, 191, 827, 1970.
- [12] В.И.Шипилов. Труды МФТИ, 1972.
-