

Спиновый кроссовер под давлением комплексных соединений, содержащих ионы двухвалентного железа (Обзор)

Г.Г. Левченко, А.В. Христов, В.Н. Варюхин

*Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина*

E-mail: g-levch@ukr.net;
director@fti.dn.ua

Статья поступила в редакцию 3 февраля 2014 г., опубликована онлайн 21 мая 2014 г.

Явление спинового кроссовера заключается в переключении между двумя спиновыми состояниями центрального иона переходного $3d$ -металла в молекулярном комплексе. Спиновый кроссовер может индуцироваться и управляться изменением температуры, давления, световым облучением и т.д. Настоящий обзор рассматривает все аспекты влияния гидростатического давления на спин-кроссоверные свойства комплексных соединений двухвалентного железа. Приложенное гидростатическое давление позволяет влиять на кристаллическую решетку, выявляя роль упругих полей в кооперативном взаимодействии спин-кроссоверных комплексов, и непосредственно изменять объемные характеристики самих комплексных молекул, расстояния между центральным ионом и атомами лигандов, воздействуя тем самым на силу кристаллического поля. Подробно обсуждены результаты экспериментов на всех типах спин-кроссоверных структур, содержащих двухвалентное железо, и приведено теоретическое рассмотрение наблюдаемых эффектов. Физические принципы спинового кроссовера на молекулярном уровне адекватно описываются теорией поля лигандов, в то время как макроскопические свойства находят понимание в рамках представлений об электрон-фононном взаимодействии и упругих свойствах кристаллической решетки.

Явище спінового кроссовера полягає в перемиканні між двома спіновими станами центрального іона перехідного $3d$ -металу в молекулярному комплексі. Спіновий кроссовер може індукуватися та управлятися зміною температури, тиску, світловим опроміненням і так далі. Цей огляд розглядає усі аспекти впливу гідростатичного тиску на спин-кроссоверні властивості комплексних сполук двовалентного заліза. Прикладений гідростатичний тиск дозволяє впливати на кристалічну ґратку, виявляючи роль пружних полів у кооперативній взаємодії спин-кроссоверних комплексів, та безпосередньо змінювати об'ємні характеристики самих комплексних молекул, відстані між центральним іоном та атомами лігандів, впливаючи тим самим на силу кристалічного поля. Детально обговорено результати експериментів на усіх типах спин-кроссоверних структур, що містять двовалентне залізо, та приведено теоретичний розгляд ефектів, які спостерегаються. Фізичні принципи спінового кроссовера на молекулярному рівні адекватно описуються теорією поля лігандів, тоді як макроскопічні властивості знаходять розуміння у рамках уявлень про електрон-фононну взаємодію та пружні властивості кристалічної ґратки.

PACS: 63.20.kd Фонон-электронное взаимодействие;
71.70.-d Расщепление уровней и взаимодействие;
71.70.Ch Кристаллические поля и поля лигандов;
75.30.Wx Спиновый кроссовер;
74.62.Fj Влияние давления.

Ключевые слова: спиновый кроссовер, гидростатическое давление, супрамолекулярные соединения, спин-кроссоверный комплекс.

Содержание

1. Введение	738
2. Влияние гидростатического давления на фазовый переход высокий спин–низкий спин	739
2.1. Влияние давления на ТИСП	739
2.2. Индуцированные давлением спиновые переходы	745
3. Теоретическое описание влияния давления на СП высокий спин–низкий спин	747
Заключение	753
Литература	753

1. Введение

Спиновый переход (СП) присущ ионам переходных металлов с электронной конфигурацией от d^4 до d^7 (и d^8 в случае, когда симметрия молекулы ниже O_h), расположенных в координационном комплексе молекул [1]. Явление СП было открыто Камби почти 80 лет назад [2–4]. Им наблюдалась зависимость электронных состояний Fe(III)tris(dithiocarbamate) от температуры, определяемая величиной и поведением поля лигандов. Более чем через 30 лет было обнаружено изменение спинового состояния двухвалентного железа $T_{2g} \leftrightarrow A_{1g}$ (O_h) в зависимости от изменения температуры в соединении [Fe(phen)₂(NCS)₂] (phen=1, 10-phenanthroline) [5]. После этого началось активное изучение явления спинового перехода. СП был обнаружен в комплексах двух- и трехвалентного железа, двух- и трехвалентного кобальта, никеля, хрома и даже марганца [6–8]. Начиная с конца 60-х годов, преимущество в изучении СП было отдано двухвалентному железу (Fe(II)) [9–23]. Сначала это было связано с наличием доступного на то время метода исследования — мессбауэровской спектроскопии, а затем с поисками возможности применения СП Fe(II) для записи и хранения информации на молекулярном уровне. В настоящее время наряду с комплексами двухвалентного железа широко изучаются и комплексы всех 3d-ионов.

Понять природу СП исходя из приближения поля лигандов можно, рассмотрев поведение Fe(II) в октаэдрическом поле (рис. 1). Пять орбитальных уровней Fe(II) расщепляются в октаэдрическом поле на триплет t_{2g} и дублет e_g [24]. Уровни t_{2g} находятся ниже e_g уровней [25]. Расщепление между триплетом и дублетом зависит от величины поля лигандов, которое определяется расстояниями лиганд–центральный ион и параметрами центрального иона и ионов лигандов [26–28]. Для октаэдрической симметрии лигандного окружения и иона железа(II) кристаллическое поле $10Dq$ зависит от расстояния металл–лиганд как $1/r^n$, где $n = 5–6$ [29].

Когда энергия спаривания электронов Π больше по сравнению с $10Dq$, электроны будут занимать пять d -орбиталей в соответствии с правилом Хунда с максимальной спиновой мультиплетностью. Это состояние иона будет высокоспиновым (ВС) состоянием ${}^5T_{2g}(t_{2g}^4 e_g^2)$ со спином $S = 2$. Если $10Dq$ больше элек-

трон-электронного отталкивания, то шесть электронов займут t_{2g} -орбитали. Это состояние будет диамагнитным низкоспиновым (НС) ${}^1A_{1g}(t_{2g}^6)$ состоянием с $S = 0$.

Для каждого основного ВС или НС состояния энергия возмущенных состояний электронов может быть рассчитана как функция от r через $10Dq(r)$ из уравнения

$$10Dq(r) = 10Dq(r_0)(r_0/r)^6, \quad (1)$$

где r_0 — равновесное расстояние, соответствующее основному состоянию. Надо иметь в виду, что в противоположность к $10Dq$ электрон-электронное взаимодействие Π слабо зависит от r .

Следствием этих рассуждений является то, что адиабатические потенциалы двух спиновых состояний сдвинуты горизонтально и вертикально относительно друг друга. Потенциальная яма для ВС состояния ${}^5T_{2g}$ всегда сдвинута в сторону больших расстояний металл–лиганд относительно НС ${}^1A_{1g}$ состояния безотносительно к типу лиганда.

Переход комплексов из одного спинового состояния в другое может реализовываться путем изменения заселенности термов ${}^1A_{1g}$ и ${}^5T_{2g}$. Это можно сделать, изменяя температуру. При низких температурах основным всегда является ${}^1A_{1g}$ состояние. При повышении температуры заселенность термина ${}^5T_{2g}$ возрастает и реализуется переход в ВС состояние. Таким образом, переход является температурно-индуцированным СП (ТИСП). При постоянной температуре можно индуцировать СП также путем изменения давления. Если ис-

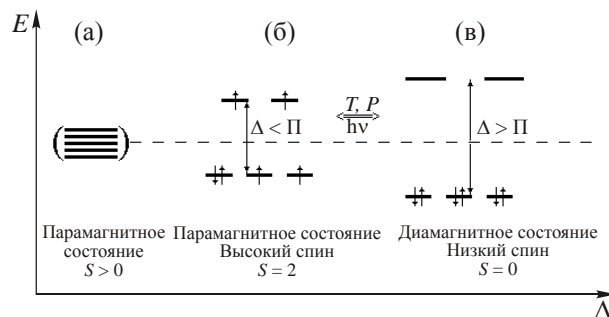


Рис. 1. Схема расщепления для конфигурации $(3d)^6$ иона Fe(II) в октаэдрическом поле (Δ — энергия расщепления уровней полем лигандов, Π — энергия электрон-электронного отталкивания): состояние свободного иона (а), слабое поле (б), сильное поле (в).

пользовать достаточно высокое давление при постоянной температуре, то смещение адиабатического потенциала ВС вверх по отношению к адиабатическому потенциалу НС приведет к фазовому переходу из ВС в НС состояние. Такой переход называется «индуцированный давлением спиновый переход» (ДИСП). При этом давление изменяет поле лигандов путем изменения r , в результате чего и происходит СП. Так как давление меняет непосредственно кристаллическое поле, то его использование является весьма информативным способом исследования фазовых переходов, связанных с изменением спинового состояния магнитных ионов.

2. Влияние гидростатического давления на фазовый переход высокий спин–низкий спин

Применение давления для изучения спин-кроссоверных соединений началось еще в 60-х годах прошлого века. В этих экспериментах для создания давления использовали алмазные наковальни, а в качестве метода измерения — электронную или мессбауэровскую спектроскопию [30–33]. Это были эксперименты по индуцированию давлением СП. ТИСП под давлением были впервые представлены в [34]. Влияние давления на ТИСП, ведущего себя как фазовый переход первого рода, было впервые исследовано в [35]. Параметры взаимодействия и индуцированное давлением изменение объема для систем с плавными и резкими переходами были впервые рассмотрены в рамках решеточной модели в [36]. В [37] экспериментально изучено влияние давления на СП с точки зрения учета влияния решеточных взаимодействий и изменения лигандного поля и эффектов поляризации при изменении давления. В работах [38,39] исследовано влияние давления на двухступенчатый спиновый переход. Явления релаксации под давлением изучены в [40] на примере разбавленной системы $[\text{Fe}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ и обнаружено увеличение на порядок скорости релаксации при увеличении давления на 0,1 ГПа. В [41] были проведены рентгеновские исследования этого соединения и обнаружен структурный переход при давлении больше 0,025 ГПа даже в сильно разбавленном соединении, индуцируя тем самым спиновый переход.

В [42,43] влияние давления на спиновое состояние ряда спин-кроссоверных соединений изучали при помощи метода абсорбции рентгеновских лучей (XANES) при комнатной температуре. Там же была проанализирована зависимость температуры ТИСП от давления для различных соединений.

Несмотря на упомянутые выше исследования в области изучения влияния давления на спиновое состояние магнитных ионов в координационных соединениях к началу текущего столетия в этой области оставалось много вопросов. Эти вопросы касались определения экспериментального поведения спин-кроссоверных соединений под давлением, теоретической интерпре-

тации влияния давления на ТИСП и закономерностей индуцирования давлением спиновых переходов при постоянной температуре.

Разработка и изготовление камер высокого гидростатического давления для магнитных измерений сначала для вибрационного магнитометра [44], а затем для SQUID магнитометра значительно расширили и углубили исследования под давлением, позволив установить общие закономерности влияния давления на ТИСП.

К началу анализируемых здесь исследований сложилась неопределенная ситуация в трактовке влияния давления на ТИСП и ДИСП. Общие представления были таковы, что давление увеличивает температуру ТИСП во всех случаях. Это обосновывалось тем, что расстояние центральный ион–лигандное окружение в НС состоянии меньше по сравнению с ВС, а объем НС фазы меньше высокоспиновой. Также считалось, что давление всегда уменьшает ширину гистерезиса вплоть до достижения критической температуры, при которой гистерезис схлопывается и ТИСП становится фазовым переходом второго рода. При индуцировании давлением СП считалось, что давление всегда стабилизирует НС состояние. Правда, имелась пара экспериментальных работ, которые противоречили этим представлениям. Это работа Кёнига и др. [35], в которой было получено увеличение гистерезиса под давлением, и работа Дрикамера с соавторами [45], где при комнатной температуре под давлением сначала индуцировалась НС фаза, а затем наблюдалось некоторое увеличение доли ВС фазы. И в первом, и во втором случае считалось, что аномальное поведение гистерезиса обусловлено негидростатичностью давления, создаваемого методом наковален. Поэтому возникла настоятельная необходимость проведения всестороннего исследования всех типов переходов под давлением, используя для этого гидростатическое давление и определенные структуры исследуемых соединений.

2.1. Влияние давления на ТИСП

Одноядерные спин-кроссоверные соединения под давлением. Большинство спин-кроссоверных соединений содержит одноядерные комплексы, соединенные между собой нековалентными связями. Такие соединения обладают огромным спектром спиновых переходов, характеризующихся различной шириной переходов и гистерезиса [1,46]. Для выяснения влияния давления на ТИСП в одноядерных соединениях были проведены целенаправленные исследования, описанные в [12,13,16,35,36,47–52]. Основной вывод этих исследований можно проиллюстрировать на примере изучения спиновых переходов в группе соединений $\text{FeL}_2(\text{NCS})_2$ с очень гибкими лигандными молекулами и обладающими различным спиновым поведением — от ВС во всей области температур до наличия температурно-индуцированных переходов с различной шириной гис-

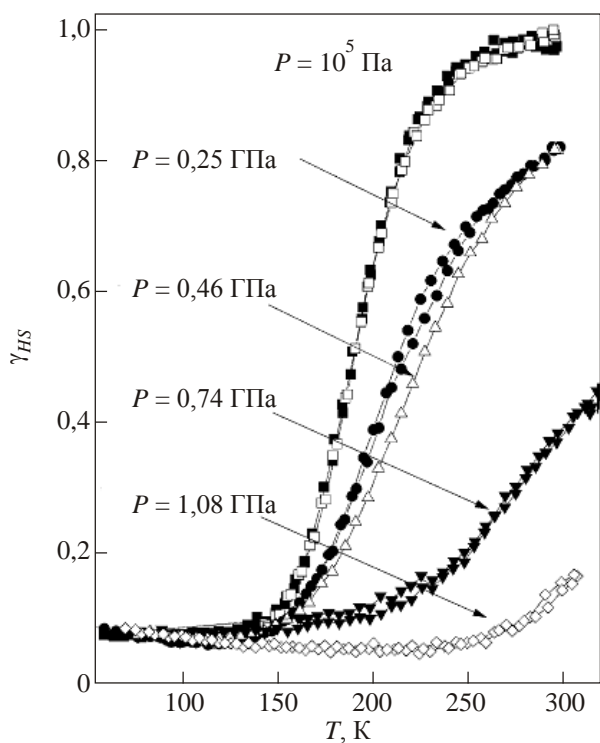


Рис. 2. Зависимость доли высокоспиновой фазы (γ_{HS}) от температуры для соединения $\text{Fe}(\text{PM-A}_z\text{A})_2(\text{NCS})_2$ при различных давлениях.

терезиса [12]. Поведение ТИСП под давлением этих соединений представлено на рис. 2–5.

На этих рисунках видно, что, несмотря на изоструктурность этих соединений, они обладают разнообразием температурного поведения магнитной восприимчивости при атмосферном давлении, начиная с демонстрации неполного СП перехода в $\text{Fe}(\text{PM-A})_2(\text{NCS})_2$ и заканчивая спиновым переходом с огромным гистерезисом в $\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2$. Видно также различное поведение ТИСП под давлением для этих соединений. При

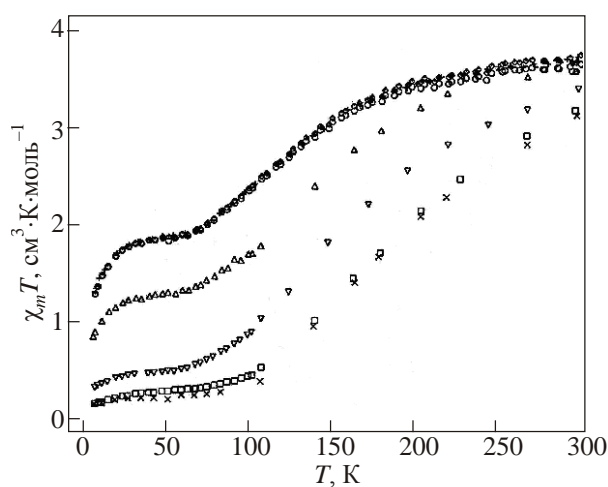


Рис. 3. Зависимость произведения $\chi_m T$ от температуры для соединения $\text{Fe}(\text{PM-A})_2(\text{NCS})_2$ при различных давлениях, ГПа: 0,1 (○); 0,16 (△); 0,6 (▽); 1 (□).

отсутствии гистерезиса температура ТИСП растет с увеличением давления, а переход становится более растянутым по температуре. Такое поведение безгистерезисных переходов наблюдается также и на соединениях $[\text{CrI}_2(\text{dpep})_2]$ [52], $\text{Fe}[\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2]_2(\text{bipy})$ [20] и соответствует общепринятым представлениям о стабилизации давлением HS фазы и об уменьшении наклона кривой $\gamma(T)$ при росте давления.

Неполный переход при атмосферном давлении (рис. 3) под давлением становится все более завершенным вплоть до появления полного перехода. При этом температура перехода постоянно увеличивается. Такое поведение неполных переходов под давлением также подтверждается на других соединениях: $[\text{Fe}(\text{mtz})_6](\text{BF}_4)_2$ [53], $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{NCS})_2]$ polymorph В [50,51] и $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})_x[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2\} \cdot \text{G}$ с $\text{L} = 4,4'$ -py и bp, и с $\text{G} = \text{pz}$ [54].

При наличии гистерезиса поведение ТИСП может быть различным, что демонстрируется рис. 4 и 5. В первом случае для соединения $\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2$ (рис. 4) гистерезис сначала уменьшается, затем существует переходная область, где гистерезис возрастает, а потом опять он уменьшается (рис. 6).

Переходная область может быть обусловлена различными причинами, одной из которых являются структурные изменения. Но, в любом случае, показательным является то, что температура перехода $T_{1/2} = (T_{1/2\uparrow} + T_{1/2\downarrow})/2$ при увеличении гистерезиса уменьшается. Уменьшение гистерезиса с ростом давления наблюдается во многих экспериментах, например, для $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ [49,53], а также в более сложных, одно-, двух- и трехмерных соединениях, о которых речь будет идти дальше. Но всегда после исчезновения гистерезиса он появлялся вновь.

Во втором случае (рис. 5) гистерезис возрастает при увеличении давления, а температура перехода падает. Уменьшение температуры перехода с ростом давления

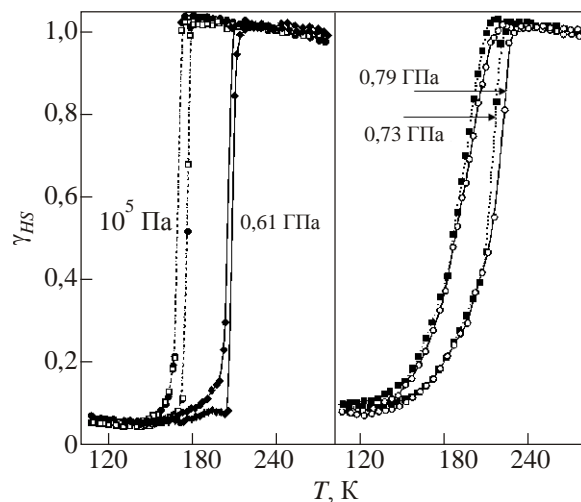


Рис. 4. Зависимость доли высокоспиновой фазы (γ_{HS}) от температуры для соединения $\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2$ при различных давлениях [12].

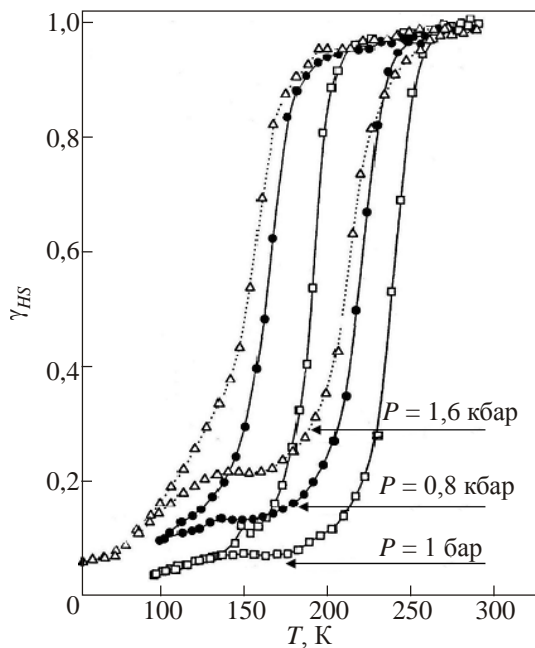


Рис. 5. Зависимость доли высокоспиновой фазы (γ_{HS}) от температуры для соединения $\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2$ при различных давлениях [12].

наблюдалось также в трехмерном соединении $\text{Fe}(\text{pmd})[\text{Au}(\text{CN})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, о котором речь будет идти дальше.

Что касается роста гистерезиса под давлением, то оно наблюдалось также в соединении $\text{Fe}(\text{phy})_2(\text{BF}_4)_2$, но при этом температура перехода росла с увеличением давления [13]. Увеличение гистерезиса с увеличением $T_{1/2}$ наблюдается также для соединений $[\text{Fe}(\text{bt})_2(\text{NCS})_2]$ [55].

Особое место занимают соединения, в которых наблюдается ВС состояние во всей области температур, но под давлением в них индуцируется спиновый переход. В этих соединениях, как правило, сначала происходит неполный переход под давлением, а затем с рос-

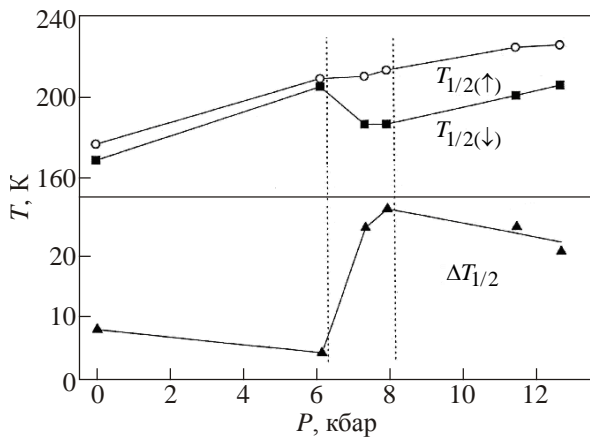


Рис. 6. Зависимость температур перехода ТИСП в $\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2$ при увеличении температуры ($T_{1/2\uparrow}$) и уменьшении температуры ($T_{1/2\downarrow}$) (вверху) и ширины гистерезиса (внизу) от давления [12].

том давления переход завершается и сдвигается вверх по температуре [50,51].

Во всех вышеизложенных случаях наблюдается стабилизация HS состояния под давлением, что вполне соответствует представлениям об уменьшении объема соединений под давлением и о меньшем объеме координационного комплекса в HS состоянии. Но изменение температуры перехода и ширины гистерезиса различно для различных одноядерных соединений. Вышеизложенное поведение СП можно подытожить данными рис. 7, где представлены различные изменения температур перехода и гистерезиса под давлением [16]. Однако этим набором изменений влияние давления на спин-кроссоверные соединения не ограничивается. Так, при исследовании влияния давления на двумерное полимерное соединение $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ обнаружено явление индуцирования давлением ВС состояния в области низкоспинового, вплоть до исчезновения HS состояния [14]. А при изучении, в упомянутой выше рабо-

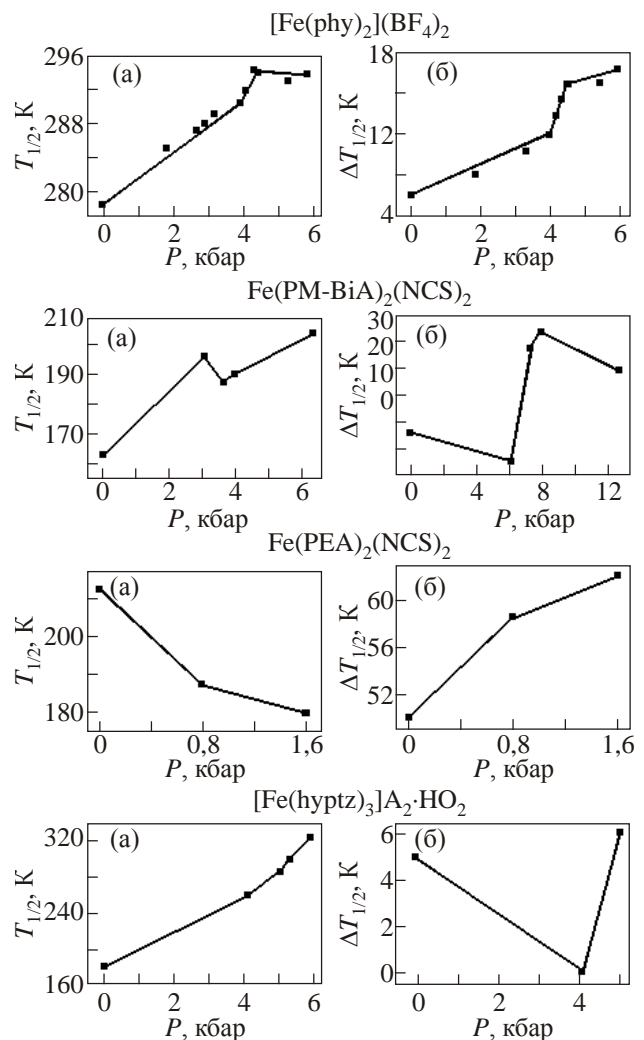


Рис. 7. Зависимости температур перехода $T_{1/2}$ и ширины гистерезиса ($\Delta T_{1/2}$) от давления для соединений $[\text{Fe}(\text{phy})_2](\text{BF}_4)_2$, $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$, $[\text{Fe}(\text{PEA})_2(\text{NCS})_2]$, $[\text{Fe}(\text{hyptz})_3]\text{A}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

те [55], влияния давления на соединение $[\text{Fe}(\text{bt})_2(\text{NCS})_2]$ обнаружено появление несимметричного гистерезиса при высоких давлениях, когда переход при изменении температуры вверх является резким, а вниз — размытым.

Кроме изучения влияния давления на одноядерные соединения, было исследовано также его влияние на двухядерные соединения и в соединениях различной размерности [56–58].

Изучение влияния высокого давления на двухядерные соединения позволило установить, что межмолекулярные взаимодействия между ВС–НС молекулами образуют домены, стабилизирующие кристаллическую решетку [38,59,60].

Наряду с использованием статического давления для изучения спиновых превращений в литературе имеются также работы по изучению влияния импульсного давления на спиновое состояние координационных комплексов, в частности $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ [61]. В этой работе было показано, что относительно малое импульсное давление в 0,02 ГПа способно индуцировать почти полное спиновое превращение на ветвях гистерезиса. Такое воздействие может быть применено для переключения спинового состояния в устройствах с использованием спин-кроссоверных (SCO) материалов.

В целях получения материалов для возможного использования в запоминающих устройствах или в устройствах цветного изображения были синтезированы одно-, двух- и трехмерные спин-кроссоверные соединения. Изучение влияния давления на ТИСП в этих соединениях проливает свет на роль внутри- и межцепочечных, межплоскостных и объемных взаимодействий в характеристиках ТИСП.

1D спин-кроссоверные полимерные соединения под давлением. Одни из первых исследований влияния давления на одномерные соединения были проведены на $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](4\text{-chlorophenylsulfonate})$ [62]. Это соединение обладает неполным спиновым переходом с гистерезисом 10 К при температуре $T_{1/2} = 100$ К. Под давлением переход смещается вверх по температуре, гистерезис сначала уменьшается, а затем растет при увеличении давления. Крутизна перехода практически не изменяется. Изменение температуры перехода достаточно велико и составляет 230 К/ГПа. Аналогичное поведение наблюдается для одномерного соединения $[\text{Fe}(\text{hyptrz})_3](4\text{-chlorophenylsulfonate})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, hyptrz = 4-(3'-hydroxypropyl)-1,2,4-triazole [63].

Отличным от описанных выше поведений ТИСП под давлением является поведение соединения $[\text{Fe}(\text{hyptrz})_3](4\text{-chloro-3-nitrophenylsulfonate})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которое имеет при атмосферном давлении 50% переход шириной 48 К при $T_{1/2} = 144$ К [64]. Несмотря на то что переход является стабильным (повторяется при многократном температурном циклировании), он меняет форму, становясь более размытым со значительным уменьшением гистерезиса при помещении соединения в силиконовое

масло. Под давлением гистерезис восстанавливается, а температура перехода сдвигается вверх с огромной скоростью 1000 К/ГПа. Такое поведение этого соединения под давлением до сих пор является непонятным и требует дальнейшего изучения.

Для полноты картины поведение 1D соединений с неполным переходом или с отсутствием перехода исследовано на соединениях $[\text{Fe}(4,4'\text{-bipy})(\text{bt})(\text{NCS})_2]$ (соединение с неполным переходом) и $[\text{Fe}(\text{atpy})(\text{bt})(\text{NCS})_2] \cdot \text{bt}$ (соединение парамагнитное во всей области температур) [65]. Поведение этих соединений под давлением аналогично поведению одноядерных соединений, а именно: при неполном переходе ступенька уменьшается под давлением, затем переход становится 50% переходом и сдвигается вверх по температуре. Для парамагнитных соединений при прикладывании давления сначала появляется ступенька, а затем она ведет себя по предыдущему сценарию.

Ясно, что поведение ТИСП в 1D материалах определяется взаимодействием внутри и между цепочками. Причем межцепочечные взаимодействия во многом определяются водородными связями, что подтверждается или увеличением крутизны перехода, или увеличением гистерезиса с увеличением содержания воды в описанных выше соединениях. Во многих случаях потеря воды приводит к исчезновению ТИСП. Факт влияния внутри- и межцепочечных взаимодействий на поведение ТИСП в 1D соединениях учтен в микроскопической теории, развитой Клокишнер и др. в работе [66]. Согласно этой модели, величина и конкуренция близко- и дальнедействующих взаимодействий определяют температуру, крутизну и гистерезис переходов. Эта модель успешно описывает основные особенности влияния давления на ТИСП 1D систем.

2D спин-кроссоверные полимерные соединения под давлением. Одним из ярких представителей 2D соединений является $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, который обладает резким ТИСП с большим гистерезисом при атмосферном давлении. Этот переход предположительно связан со структурным переходом. «Предположительно» потому, что при переходе образец растрескивается на мелкие фрагменты и определение структуры после перехода становится невозможным. Влияние давления на ТИСП в этом соединении продемонстрировано на рис. 8 [14]. На рисунке видно, что с ростом давления переход смещается вверх по температуре и становится менее резким. Затем в области НС состояния появляется высокоспиновое, доля которого растет с ростом давления. При давлении 1,05 ГПа перехода с гистерезисом не наблюдается, но кривая $\chi_m T(T)$ плавно уменьшается с уменьшением температуры, что можно трактовать как плавный сильно растянутый спиновый переход или как уменьшение восприимчивости с уменьшением температуры под влиянием антиферромагнитных взаимодействий. После снятия давления переход с гистерези-

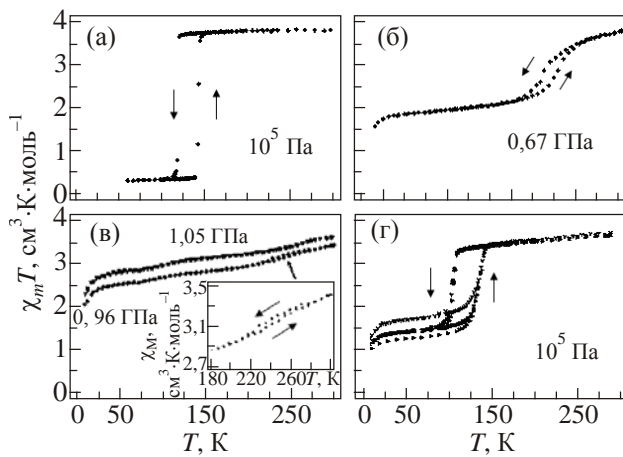


Рис. 8. Зависимость $\chi_m T$ от температуры при различных давлениях для $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [89].

сом появляется, но он является неполным, хотя со временем релаксирует к НС состоянию. После 175 ч выдержки образца при комнатной температуре остаточная доля ВС фазы составляла 30%.

Такое поведение ТИСП под давлением является неожиданным, потому что давление должно стабилизировать НС состояние. Наблюдаемый эффект может быть вызван неизотропной сжимаемостью октаэдра, окружающего ион Fe(II). Такая возможность рассмотрена в работах Камбары [67], Шелеста и др. [68,69].

Определенный интерес вызывают исследования под давлением группы 2D биметаллических соединений $\{\text{Fe}(3 - \text{Xpy})_2[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]\}$ (py — pyridine; X = F, Cl, Br или I; $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$), которые демонстрируют и резкие ТИСП с широким гистерезисом при достаточно высоких температурах [70,71]. Соединения этой группы с X = F имеют температуру перехода выше 200 K при атмосферном давлении. Под давлением, как следует из данных рис. 9 [70], спиновые переходы для всех соединений сдвигаются вправо и температуры переходов становятся выше комнатной при давлении около 0,5 ГПа. При этом, что очень важно для практических целей, крутизна переходов практически не изменяется.

Влияние давления на ТИСП без гистерезиса в 2D соединениях было изучено на примере $[\text{Fe}(\text{bpb})_2(\text{NCS})_2] \cdot 0,5\text{MeOH}$ и проявляется в увеличении температуры перехода.

Из изложенного описания влияния давления на 2D соединения можно заключить, что оно вписывается в общие представления о поведении ТИСП под давлением. Наблюдаемое появление ВС фазы в области низкоспиновой под давлением в $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ определяется, скорее, изменением симметрии координационного окружения иона Fe(II), чем размерностью системы в целом.

3D спин-кроссоверные полимерные соединения под давлением. К настоящему времени имеются две серии измерений поведения ТИСП в 3D спин-кроссоверных

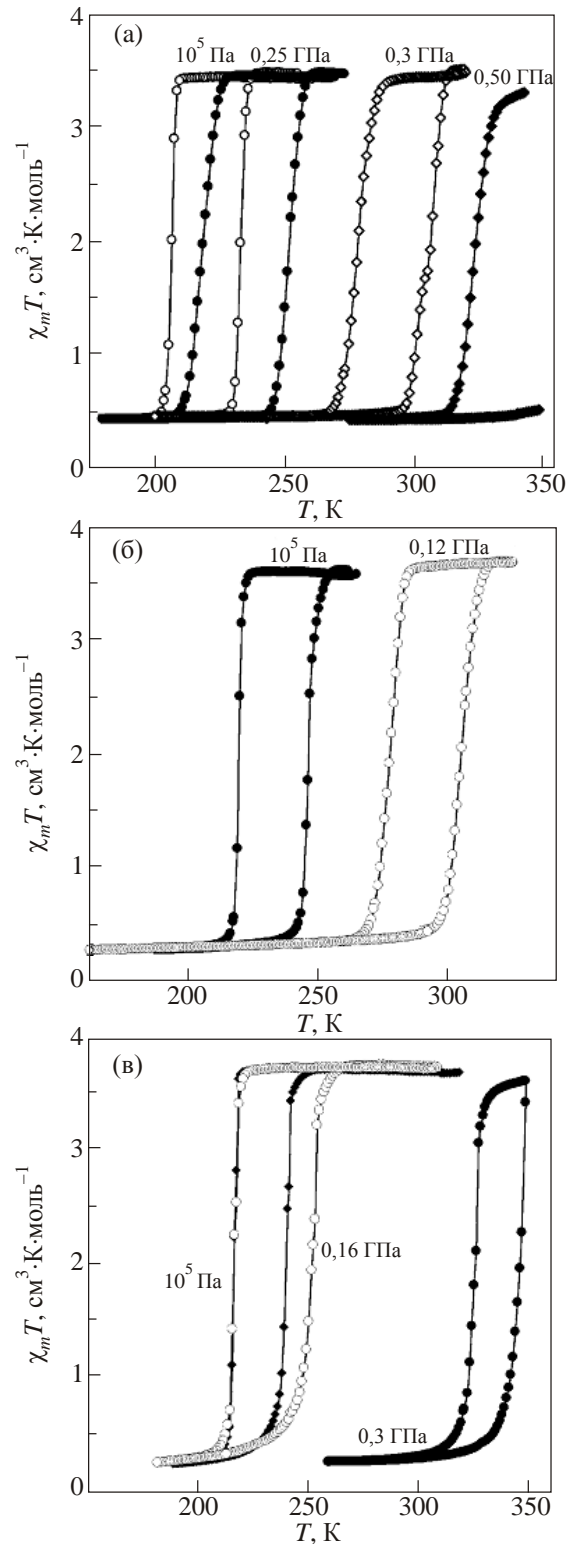


Рис. 9. Температурная зависимость $\chi_m T$ при различных давлениях: FNi (а), FPd (б), FPt (в).

соединениях под давлением. Одна серия связана с изучением влияния давления на ТИСП в соединениях $[\text{Fe}(\text{L})_x\text{Ag}(\text{CN})_2] \cdot \text{G}$, где L = 4,4'-py, x = 2; L = bp, x = 2, L = bpac, x = 2 и L = pz, x = 1; G = pz. Последнее соединение $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pz})[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2\} \cdot \text{pz}$ является диамагнитным вплоть до температуры выше комнатной, поэтому ис-

следовались два первых соединения [54]. Структура этих соединений представляет собой взаимопроникающие ячейки, содержащие параллельные стопки слоев $\{\text{Fe}[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2\}$, лежащие вдоль различных кристаллографических направлений для разных соединений. Этим, по-видимому, определяются и их различные магнитные свойства. Если последнее соединение является диамагнитным, то $\{\text{Fe}(4,4\text{'-py})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2\}$ демонстрирует 50% безгистерезисный ТИСП, а $\{\text{Fe}^{\text{II}}(4,4\text{'-bp})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2\}$ обладает 50% ТИСП с огромным, 90 К, гистерезисом при атмосферном давлении. При этом, переход нестабилен по отношению к циклированию по температуре. Монокристалл после спинового перехода растрескивается, превращаясь в порошок. Это приводит к таким изменениям перехода, что после нескольких циклов переход исчезает. Зависимость от циклирова-

ния по температуре имеет неполный ТИСП и в $\text{Fe}(\text{bpac})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$ [72].

Под давлением исследовалось порошкообразное соединение, не обладающее спиновым переходом, и соединение $\{\text{Fe}^{\text{II}}(4,4\text{'-py})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2\}$. Их поведение представлено на рис. 10. Видно аналогичное поведение ТИСП для обоих соединений под давлением, а именно: с ростом давления ВС фаза уменьшается, а переход смещается вправо. Уже при небольшом давлении (~ 0,7 ГПа) оба соединения становятся диамагнитными при комнатной температуре.

Более интересное влияние давления на ТИСП наблюдается во второй группе 3D соединений $\{\text{Fe}(\text{pmd})\text{H}_2\text{O}[\text{M}(\text{CN})_2]_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}$ [73]. Обладая практически одинаковым ТИСП при атмосферном давлении, отличающимся незначительно по температуре перехода и гистерезису, два соединения с $\text{M} = \text{Ag}$ или Au ведут себя различным образом под давлением. Поведение ТИСП под давлением в этих соединениях представлено на рис. 11.

В случае соединения с серебром переход остается резким при всех давлениях, а температура и гистерезис растут с ростом давления. Причем, уже при 0,3 ГПа

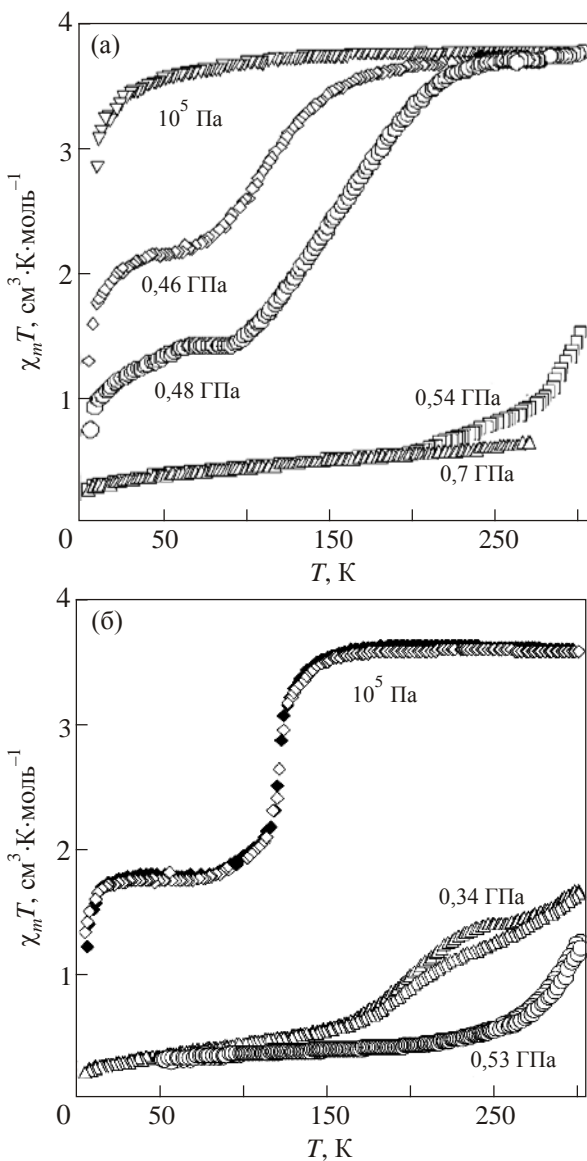


Рис. 10. Зависимость $\chi_m T$ от температуры: для порошкообразного соединения $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{py})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2\}$ (а); для $\{\text{Fe}^{\text{II}}(4,4\text{'-bp})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2\}$ [54] (б).

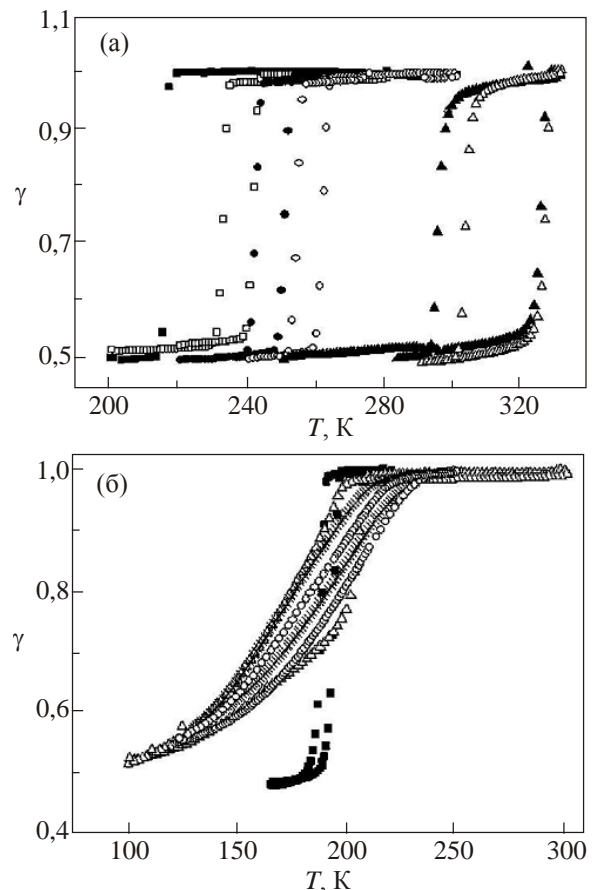


Рис. 11. Температурная зависимость γ для Fe–Ag (а) и Fe–Au (б) при различных давлениях, ГПа: (а) — 10^{-3} (■); 0,19 (□); 0,23 (●); 0,27 (○); 0,305 (▲); 0,355 (△); (б) — 0,31 (■); 0,44 (△); 0,74 (×); 0,91 (○) [73].

середина перехода находится при комнатной температуре, а ширина гистерезиса достигает величины 30 К. Совершенно другое поведение наблюдается во втором соединении. Переход растягивается по температуре, петля гистерезиса становится несимметричной, а температура перехода сначала возрастает, а затем падает. По-видимому, наблюдающееся поведение двух изоструктурных соединений под давлением есть результат нестабильности структур и связанного с этим различия изменения параметров взаимодействий. Об этом речь будет идти при теоретическом рассмотрении влияния давления на ТИСП.

2.2. Индуцированные давлением спиновые переходы

Наряду с изучением влияния давления на ТИСП проводятся также экспериментальные исследования по индуцированию давлением СП при постоянной температуре [30–33]. Основные работы в начале развития этого направления выполнены Дрикамером с соавторами [30,45]. Под давлением в высокоспиновых соединениях наблюдалось возникновение НС состояния.

Дальнейшее развитие изучение влияния давления на спиновое состояние получило в работе [74], в которой представлены результаты измерений параметров кристаллической решетки под давлением в двух соединениях $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ и $\text{Fe}(\text{btz})_2(\text{NCS})_2$. Сравнительное поведение параметров решетки для двух соединений представлено на рис. 12. На рисунке видно, что как параметры решетки, так и объемы элементарных ячеек уменьшаются при росте давления. Но если для $\text{Fe}(\text{btz})_2(\text{NCS})_2$ и параметры, и объем уменьшаются практически линейно, то для $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ параметр a испытывает скачок в диапазоне давлений от 0,5 ГПа до 0,7 ГПа. Этот скачок дает изменение объема элементарной ячейки $(\Delta V)_P = 72 \text{ \AA}^3$.

Первые завершённые спиновые переходы, индуцированные давлением при комнатной температуре, были получены в [42] методом абсорбции рентгеновских лучей XANES с использованием наковален для создания давления. Давление менялось только в сторону увеличения, поэтому судить о роде перехода и о наличии гистерезиса из этих измерений не приходится.

Исследования ДИСП при различном направлении изменения давления проведены в работах [19,23,52,57,72,75–78]. Первые измерения были проведены на соединении $\{\text{Fe}(\text{pmd})(\text{H}_2\text{O})[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [75], где был получен полный переход из ВС состояния в низкоспиновое и обратно. Более детальные измерения проведены на соединении $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ [23,76]. Измерения и в этом случае проводились как при росте давления, так и при его сбросе.

Кривые переходов сравнивались с результатами измерений влияния давления на ТИСП. На рис. 13 представлены результаты изучения влияния давления на изменение объема элементарной ячейки $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ [74]

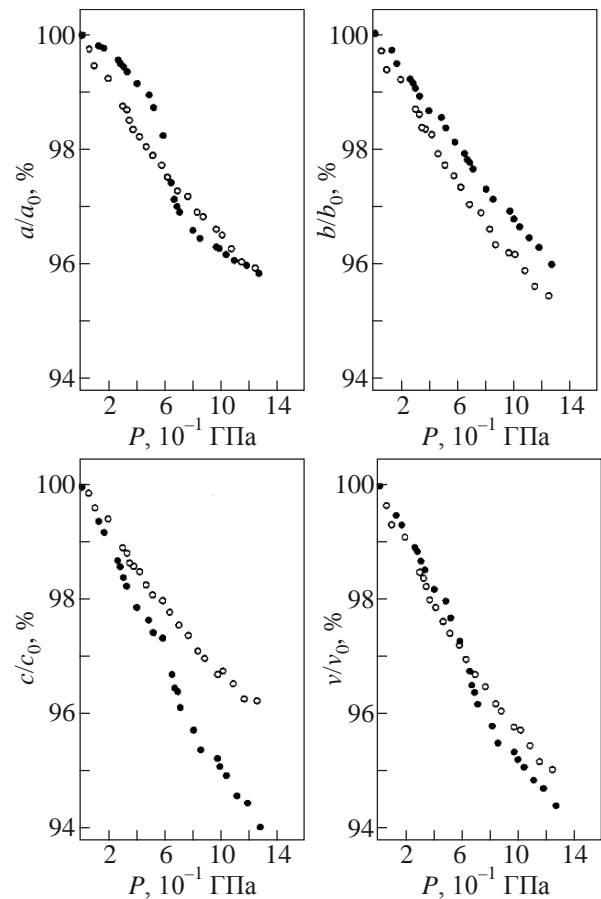


Рис. 12. Изменение параметров решетки в зависимости от давления при комнатной температуре: $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ (●), $\text{Fe}(\text{btz})_2(\text{NCS})_2$ (○) [74].

и на процентное содержание ВС фазы, полученное из различных измерений влияния давления на ТИСП [48,79]. На этом же рисунке отложено содержание ВС фазы, полученное из индуцированных давлением переходов [23]. Так как погрешность измерения давления

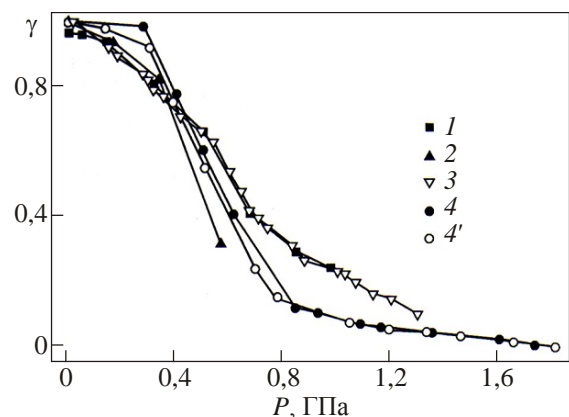


Рис. 13. Зависимости доли ВС фазы от давления для соединения $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ в разных экспериментах; кривая 1 рассчитана по данным [79], 2 — по данным [48], 3 — по данным рентгеноструктурных измерений [74], 4 и 4' — получены в [23].

составляет $\pm 0,05$ ГПа, то надо признать, что результаты, полученные из различных экспериментов, качественно совпадают.

Другая картина наблюдается при сравнении результатов двух типов измерений — поведение ТИСП под давлением и индуцирования СП давлением при комнатной температуре — для $\{\text{Fe}(\text{pmd})(\text{H}_2\text{O})[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [19,75]. На рис. 14(а) представлены зависимости температуры ТИСП от давления, полученные при увеличении и уменьшении давления, а на рис. 14(б) — петля гистерезиса индуцированного давлением перехода при комнатной температуре. Видно, что для первых измерений давление перехода при комнатной температуре равно $\approx 0,25$ ГПа, а для вторых $\approx 0,6$ ГПа. Таким образом, наблюдается несовпадение давлений переходов, полученных из различных измерений. Такое различное поведение давлений перехода, полученное из двух типов экспериментов, может быть вызвано рядом причин

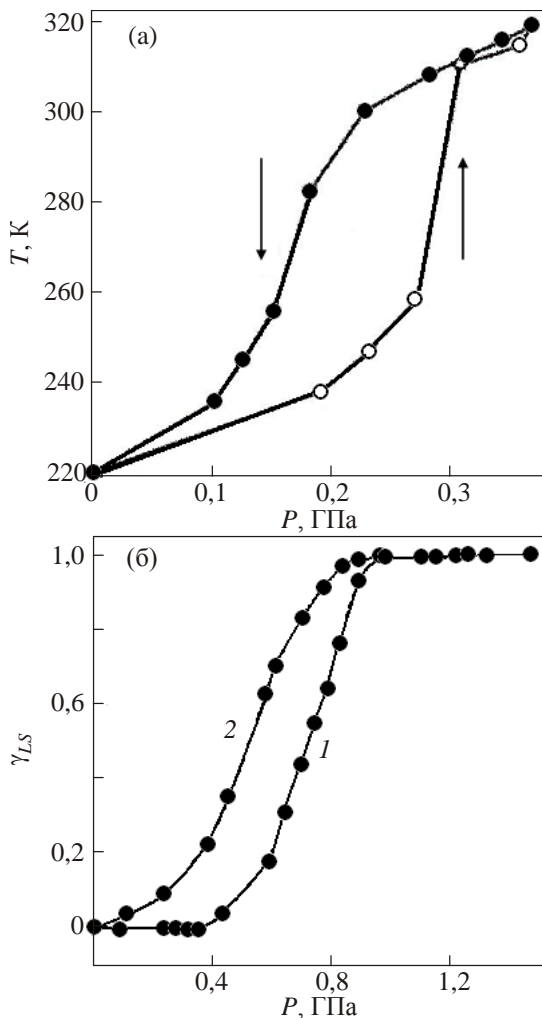


Рис. 14. T - P фазовая диаграмма, полученная из измерений по влиянию давления на ТИСП при изменении давления вверх и вниз, для $\{\text{Fe}(\text{pmd})(\text{H}_2\text{O})[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (а), и зависимость доли низкоспиновой фазы $\gamma_{LS}(T)$, полученная из индуцированного давлением перехода ВС-НС (б).

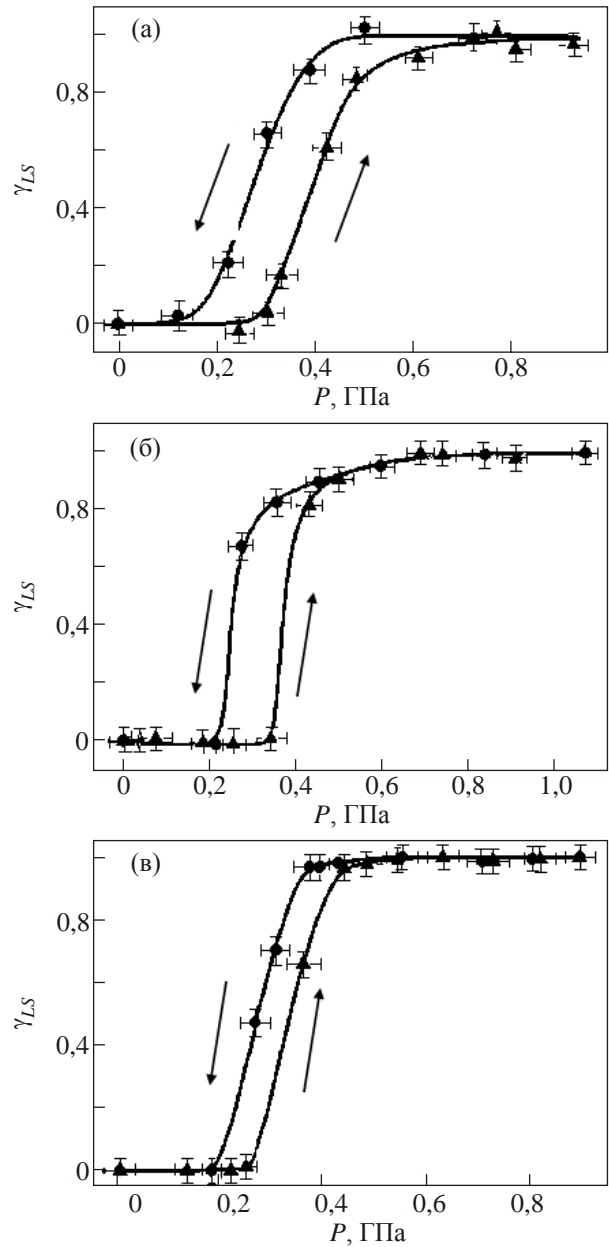


Рис. 15. Зависимости доли низкоспиновой фазы от давления для соединений: $\text{Fe}(\text{3-Fpy})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ (а); $\text{Fe}(\text{3-Fpy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ (б); $\text{Fe}(\text{3-Fpy})_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ (в).

и требует дополнительных детальных исследований. Эти исследования были начаты с изучения поведения давлений перехода в группе изоморфных 2D соединений $\text{Fe}(\text{3Fpy})_2\text{M}(\text{CN})_4$, где $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}$ и Pt [80]. Соединения отличались содержанием различных ионов металла, которые не претерпевают спинового перехода. Их роль — создавать различное «химическое» давление в этом классе соединений. И действительно, температура ТИСП росла с ростом ионного радиуса металла. Влияние давления на ТИСП для этих соединений приведено на рис. 9, видно, что для всех соединений температура СП растет с ростом давления. Индуцированные давлением переходы для этих соединений представлены на рис. 15.

Сравнение давлений переходов при комнатной температуре (согласно рис. 9 и рис. 15) показывает качественное соответствие для двух соединений с содержанием Ni и Pd и большое различие для соединения с Pt. Этот эксперимент указывает на то, что даже для изоморфных соединений нельзя получить однозначного соответствия результатов двух типов экспериментов. Согласно имеющимся представлениям о фазовых переходах, переход должен происходить при одних и тех же значениях давления и температуры независимо от того, при изменении какого независимого параметра он индуцируется. В данном случае это не всегда так. Поэтому надо полагать, что параметры T и P не всегда являются независимыми.

3. Теоретическое описание влияния давления на СП высокий спин–низкий спин

К настоящему времени влияние давления на СП было описано в рамках различных подходов и приближений. Одним из фундаментальных подходов является термодинамический, с которого и было начато теоретическое рассмотрение влияния давления на СП [45].

Второй успешный подход основан на изинговской модели, он предпочтительно применим для 1D систем [66]. Третьим подходом является микроскопический, развитый в работах Камбары с соавторами [67,81], Левченко и др. [69,82,83]. Каждый из этих подходов имеет свои преимущества и недостатки, но если делать упор на рассмотрении СП как фазового перехода, то более продуктивным и отражающим физическую природу этого явления является термодинамический подход.

Макроскопические модели СП под давлением. Одними из первых работ по термодинамическому описанию поведения СП под давлением были работы Сликтера и Дрикамера [45], а также Даса и Гоша [84]. Первая работа была посвящена описанию индуцированного давлением перехода, а вторая — поведению индуцированного температурой перехода под давлением на основе теории фазовых переходов Ландау. Но использование полученных в этой работе выражений на практике оказывается невозможным из-за того, что поведение СП в модели определяется нелинейными членами разложения по взаимодействию между упругими напряжениями и параметру порядка, вследствие чего нельзя проследить прямое взаимодействие между давлением и параметром порядка. Поэтому здесь будет освещен первый подход и представлено его развитие в последующих исследованиях.

Термодинамическое приближение исходит из статистической вероятности состояний. Ансамбль из N молекул содержит γN ВС и $(1 - \gamma)N$ НС молекул.

В работе Сликтера и Дрикамера использовалась энергия Гиббса в виде

$$G(T, P) = (1 - \gamma)G_0(T, P) + \gamma G_1(T, P) - TS_{\text{mix}} + g_{\text{int}} + P\Delta V, \quad (2)$$

где $G_0(T, P)$ и $G_1(T, P)$ — потенциалы Гиббса НС и ВС фаз, γ — приведенное количество ВС фазы, S_{mix} — конфигурационная энтропия

$$(S_{\text{mix}} = -k_B [\gamma \ln \gamma + (1 - \gamma) \ln (1 - \gamma)]),$$

P — давление, ΔV — изменение объема, которое принимается равным $\gamma \Delta V_{HL}$ (ΔV_{HL} — изменение объема при СП); g_{int} — энергия взаимодействия. Для учета энергии взаимодействия использовалось приближение регулярных растворов, в котором она имеет вид

$$g_{\text{int}} = \Gamma \gamma (1 - \gamma), \quad (3)$$

где Γ — параметр взаимодействия.

Уравнение равновесия фаз получается приравниванием к нулю производной энергии Гиббса по параметру порядка γ :

$$dG(T, P) / d\gamma = -G_0(T, P) + G_1(T, P) + \Gamma(1 - 2\gamma) - k_B T \ln ((1 - \gamma) / \gamma) + P\Delta V_{HL} = 0 \quad (4)$$

или

$$\Delta H - T\Delta S + P\Delta V_{HL} + \Gamma(1 - 2\gamma) - k_B T \ln ((1 - \gamma) / \gamma) = 0, \quad (5)$$

где ΔH и ΔS — изменение энтальпии и энтропии при спиновом переходе при атмосферном давлении.

В [45] проведен анализ зависимости доли ВС фазы от давления, разлагая Γ до второго порядка величины по давлению. В целом в работе были получены качественно верные зависимости относительного изменения $\gamma(P)$, но количественных оценок параметров, определяющих индуцированный давлением СП, на должном уровне не было проведено, что связано с трудностями решения полученных уравнений аналитическими методами.

При термодинамическом рассмотрении поведения ТИСП под давлением часто также использовалось уравнение состояния в виде (5), но при этом появились, по крайней мере, две неопределенности. Первая связана с тем, что под давлением температура перехода растет, а соответственно, растет и изменение энтальпии. Но получить ее изменение, используя это уравнение, в более или менее явном виде невозможно, что, естественно, отражается на понимании физики процесса. Вторая неопределенность связана с тем, что при $T_{1/2} \gamma = 1/2$ и член $\Gamma(1 - 2\gamma) = 0$, т.е. взаимодействие, согласно (5), не дает вклада в изменение температуры перехода под давлением. Согласно этим соображениям, для описания изменения температуры перехода под давлением можно использовать уравнение Клапейрона–Клаузиуса

$$\Delta T_{1/2} / \Delta P = \Delta V_{HL} / \Delta S. \quad (6)$$

Как следует из представленных в предыдущих параграфах экспериментов, температура перехода далеко не всегда растет линейно с ростом давления, а в ряде случаев даже уменьшается при увеличении давления. Если исключить эксперименты, в которых $T_{1/2}(P)$ уменьшается с ростом давления, то при выполнении условия (6) должно быть соответствие между давлением СП при комнатной температуре ($P_{1/2}$) и температурой перехода при атмосферном давлении ($T_{1/2}$), а именно:

$$P_{1/2} = [T_r - T_{1/2}] \cdot \left[\frac{\Delta S_{HL}}{(\Delta V_{HL})_P} \right]. \quad (7)$$

В работе Боиллот с соавторами был проведен анализ выполнения этого выражения для ряда соединений [42]. Результаты анализа представлены на рис. 16 в виде зависимости $P_{1/2}$ от $T_{1/2}$ при атмосферном давлении. На рис. 16 видно, что более или менее линейное изменение $P_{1/2}(T_{1/2})$ наблюдается у одноядерных соедине-

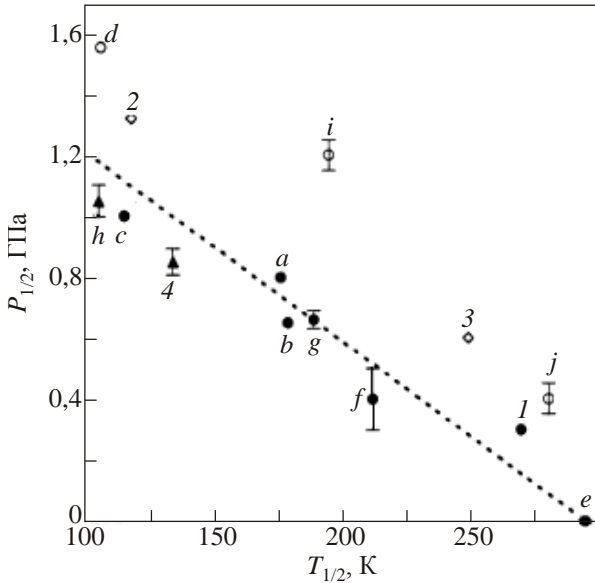


Рис. 16. Зависимость давления спинового перехода при комнатной температуре ($P_{1/2}$) от температуры перехода при атмосферном давлении ($T_{1/2}$) для Fe(II)-содержащих комплексов. Выделяются четыре группы соединений: с октаэдрической симметрией лигандного окружения (●); искаженными октаэдрами лигандного окружения (○); со структурными фазовыми переходами (◇), полимерные соединения (▲): Fe(Me₂bpy)₂(NCS)₂ (1), [Fe(2-pic)₃]Cl₂·EtOH (2), [Fe(2-pic)₃]Cl₂·H₂O (3), Fe(phen)₂(NCS)₂ polymorph I (a), Fe(phen)₂(NCS)₂ polymorph II (b), Fe(py)₂bpy₂(NCS)₂ (c), Fe(py)₂phen(NCS)₂ (d), Fe(bpy)₂(NCS)₂ polymorph II (f), Fe(PM-AzA)₂(NCS)₂ (g), Fe(hyetrz)₃(3-nitrophenylsulfonate)₂ (h), Fe[HB{3,5-(CH₃)₂pz}₃]₂ (i), [Fe(phy)₂](BF₄)₂ (j). e — точка ($P = P_{\text{atm}}$, $T = T_{\text{amb}}$). 4 — представляет гипотетическое поведение [Fe(btr)₂(NCS)₂]·H₂O в отсутствие индуцированного давлением структурного фазового перехода.

ний с предположительно неискаженным октаэдром. Несоответствие поведения $P_{1/2}(T_{1/2})$ для остальных соединений в формуле (7) авторы объясняют наличием искажений или структурных изменений.

Для устранения этих недоразумений Шпиринг и др. использовали модель среднего поля, где спин-кроссоверные молекулы рассматриваются, находящимися в поле упругих напряжений. При этом спиновый переход одной молекулы изменяет упругую энергию на $\pm \Delta_{\text{elast}}$, а взаимодействие происходит только между ВС молекулами [38]. Тогда член взаимодействия, учитывающий также взаимодействия с полем упругих напряжений, будет равен:

$$g_{\text{int}} = \Delta_{\text{elast}}\gamma - \Gamma\gamma^2. \quad (8)$$

Подставляя в (2) значение члена взаимодействия в виде (8), можно получить энергию Гиббса в виде

$$G(T, P) = (1 - \gamma)G_0(T, P) + \gamma G_1(T, P) - TS_{\text{mix}} + \Delta_{\text{elast}}\gamma - \Gamma\gamma^2 + P\Delta V. \quad (9)$$

Далее в модели, называемой майнценовской моделью упругих взаимодействий [13,36,46,85,86], рассматривается кристалл как однородная упругая среда со случайно распределенными дефектами — ВС и НС комплексами, создающими локальные напряжения и вызывающими изотропные деформации. Упругая среда характеризуется двумя константами: модулем объемной упругости K и константой Эшелби γ_0 . Граница сферы, на которой компенсируются напряжения среды и дефекта, определяет ненапряженный объем v_0 . Позиции дефектов могут быть заняты молекулами в ВС и НС состояниях объемом v_{HS} и v_{LS} .

Учитывая первые члены разложения упругой энергии, пропорциональные модулю упругости K , авторами были получены параметры Δ_{elast} и Γ в явном виде [13,85]:

$$\Delta_{\text{elast}} = \frac{1}{2} K \frac{(\gamma_0 - 1)}{\gamma_0} \frac{\delta v_{HL}}{v_c} (v_{HS} + v_{LS} - 2v_0), \quad (10)$$

$$\Gamma = \frac{1}{2} K \frac{(\gamma_0 - 1)}{\gamma_0} \frac{\delta v_{HL}^2}{v_c}, \quad (11)$$

где $\delta v_{HL} = \gamma_0 (v_{HS} - v_{LS})$, v_c — объем элементарной ячейки, приходящийся на одну молекулу.

Рассматривая только члены, пропорциональные γ , энергия Гиббса, приведенная к одной молекуле, записывается в следующем виде [13]:

$$g(\gamma, T) = (f_{HS} - f_{LS} + \Delta)\gamma - TS_{\text{mix}} - \Gamma\gamma^2 + P\delta v_{HL}\gamma, \quad (12)$$

где f_{HS} и f_{LS} — свободные энергии одной молекулы в ВС и НС состояниях соответственно.

Вводя опять критическую температуру $T_c = \Gamma / 2k_B$, в [13] были получены выражения для $dT_{1/2} / dP$ и $d\sqrt{\Delta T_{1/2}} / dP$:

$$\frac{dT_{1/2}}{dP} = (2\gamma^G H) \frac{T_c}{K} \left[\frac{1}{\sigma_c} A + \frac{\Delta C_{HL}}{2k_B \sigma_c} \right], \quad (13)$$

$$\frac{d\sqrt{\Delta T_{1/2}}}{dp} = (2\gamma^G H) \frac{\sqrt{T_c}}{K} \left\{ T_c A + \frac{1}{2} \frac{\sqrt{\Delta T_{1/2}}}{T_c} \right\}. \quad (14)$$

Здесь $\sigma_c = \Delta S_{HL} / 2k_B$, γ^G — константа Грюнайзена ($\partial K / \partial P = 2\gamma^G$), ΔS_{HL} и ΔC_{HL} — изменение энтропии и теплоемкости при спиновом переходе,

$$A = \frac{3\gamma_0 - 1}{2\gamma_0 \frac{K}{(2\gamma^G + 1) 2k_B T_c} + \frac{\partial V_{HL}}{\Delta_{\text{elast}}} - \frac{2k_B(T_c + \sigma_c T_{1/2})}{2k_B T_c}}. \quad (15)$$

После пренебрежения малыми по порядку величинами были получены зависимости двух функций α и β , пропорциональных изменению температуры перехода и корню квадратному из гистерезиса под давлением

$$\alpha = \frac{1}{T_c} \frac{K}{2\gamma^G + 1} \frac{dT_{1/2}}{dP}, \quad (16)$$

$$\beta = \frac{1}{\sqrt{T_c}} \frac{K}{2\gamma^G H} \frac{d\sqrt{\Delta T_{1/2}}}{dP}, \quad (17)$$

от параметра A , которые представлены на рис. 17. Пересечение прямых α и β с осью абсцисс разделяет плоскость на три области. В первой, где $\alpha < 0$ и $\beta > 0$, гистерезис возрастает, а температура перехода падает с ростом давления, во второй, где $\alpha > 0$ и $\beta > 0$, возможен рост и температуры перехода, и гистерезиса, в третьей, где $\alpha > 0$ и $\beta < 0$, температура перехода растет, а гистерезис уменьшается.

Первая особенность данного рассмотрения заключается в том, что оно демонстрирует варианты различного поведения $T_{1/2}$ и $\Delta T_{1/2}$ под давлением. Второй особенностью является то, что если температура перехода уменьшается с ростом давления, то гистерезис

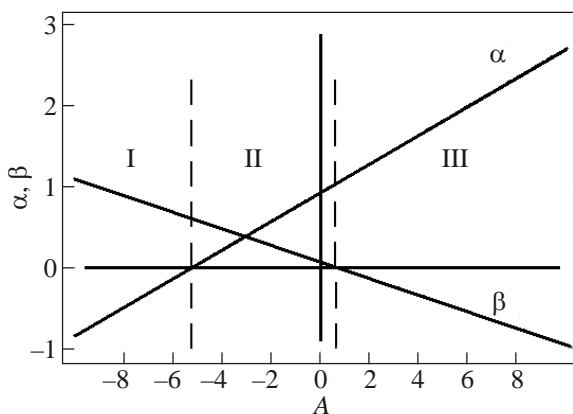


Рис. 17. Зависимости безразмерных величин α и β от безразмерной величины A . Вертикальные пунктирные линии разделяют три области (I, II, III) с различной зависимостью температуры перехода и гистерезиса от давления [13].

обязательно растет (область I), и если гистерезис уменьшается, то температура обязательно растет (область III). В то же время есть область (II), где и температура перехода, и гистерезис могут возрастать.

Такие выводы теоретического рассмотрения, абсолютно противоположные имевшимся до этой работы представлениям, полностью отражают экспериментальное поведение ТИСП под давлением. Рост температуры перехода на рис. 4, 6 сопровождается уменьшением гистерезиса, что соответствует области III на рис. 17, уменьшение температуры перехода на рис. 5 сопровождается увеличением гистерезиса (область I на рис. 17). Рост гистерезиса в переходной области на рис. 4, 6 тоже сопровождается уменьшением температуры перехода. В то же время рост гистерезиса может сопровождаться также и ростом температуры перехода, что наблюдается на рис. 7 для $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{BF}_4)_2$ (область II на рис. 17).

Количественно данная модель была протестирована в работе [49] на соединении $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$, для которого имелся наиболее полный набор экспериментальных параметров. Таким образом, все параметры модели были выражены через экспериментально найденные величины. Оказалось, что выражение (11) для параметра Γ не позволяет получить наблюдаемые его значения в эксперименте и не соответствует физическим представлениям о том, что Γ в термодинамическом описании в случае гистерезиса должно быть больше $2k_B T_{1/2}$. Это указывает на то, что выражение для Γ , а может быть, и для Δ_{elast} , должно быть уточнено, хотя оба выражения позволяют получить качественно верные результаты по поведению температуры перехода и гистерезиса под давлением. Если же считать, что выражения для Δ_{elast} и Γ верно отображают величины этих параметров в модели упругих взаимодействий, то Γ получается меньшей по сравнению с необходимым значением энергии взаимодействия для наблюдаемых переходов. Поэтому надо предположить, что кроме упругих взаимодействий при ТИСП большую роль играют и другие взаимодействия, о которых речь идет в микроскопическом рассмотрении СП.

Получить правильную зависимость изменения температуры перехода от давления и понять физическую природу такого изменения можно также из небольшого преобразования выражения (5), проделанного в [87]. Действительно, прибавив и отняв член $\gamma\Gamma(T, P)$ в выражении (5), можно получить уравнение равновесия состояний в виде

$$\Delta H(T, P) - T\Delta S + P\Delta V_{HL} + \Delta_{\text{elast}}(T, P) - \Gamma(T, P) + (1 - 2\gamma)\Gamma(T, P) + k_B T \ln((1 - \gamma)/\gamma) = 0, \quad (18)$$

из которого можно получить выражение барической зависимости температуры перехода под давлением:

$$dT_{1/2}/dP = (\Delta V_{HL} + d(\Delta_{\text{elast}} - \Gamma)/dP) / \Delta S. \quad (19)$$

Уравнение (18), как и (5), содержит член, отвечающий за гистерезис $(1-2\gamma)\Gamma(T,P)$ и не дающий вклада в $T_{1/2}(P)$, но оно также содержит разность энергий $(\Delta_{\text{elast}}(T,P) - \Gamma(T,P))$, определяющую изменение $T_{1/2}$ от давления и зависящую не только от Δ_{elast} , как предлагалось ранее, но и от Γ . Уравнение (19) определяет это влияние через изменение Δ_{elast} и Γ под давлением. Причем, если изменение Γ будет положительным, увеличивающим гистерезис, и достаточно большим, то член $d(\Delta_{\text{elast}} - \Gamma)/dP$ может стать отрицательным и изменение температуры перехода с давлением тоже станет отрицательным, т.е. температура перехода может уменьшаться с ростом давления. Это возможно только при значительном росте гистерезиса.

Рост гистерезиса может не приводить к уменьшению температуры перехода, но сопровождаться уменьшением скорости роста температуры перехода. На рис. 18 представлены зависимости $\chi_m T$ от температуры

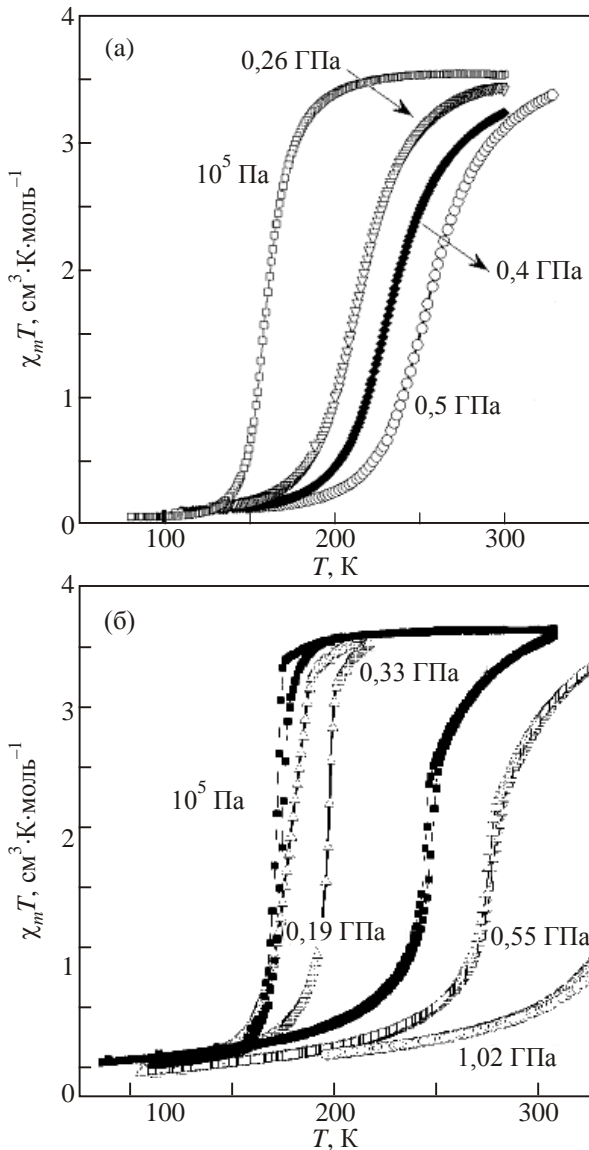


Рис. 18. Температурные зависимости $\chi_m T$ для $\{\text{Fe}[\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2]_2(\text{bipy})\}$ (а) и $\{\text{Fe}[\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2]_2(\text{phen})\}$ (б) [20].

при различных давлениях для двух соединений $\{\text{Fe}[\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2]_2(\text{bipy})\}$ и $\{\text{Fe}[\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2]_2(\text{phen})\}$ [20]. Первое соединение демонстрирует безгистерезисный переход, температура которого возрастает с ростом давления. Второе соединение имеет переход с небольшим гистерезисом, который сначала растет с ростом давления, а затем уменьшается.

На рис. 19 представлены зависимости температур переходов от давления для этих же соединений. Видно, что если для первого соединения наблюдается линейная зависимость $T_{1/2}(P)$, то для второго при увеличении гистерезиса скорость увеличения $T_{1/2}(P)$ резко уменьшается, но при дальнейшем уменьшении гистерезиса скорость изменения $T_{1/2}(P)$ снова возрастает. Этот рисунок демонстрирует прямое влияние энергии взаимодействия на температуру перехода.

Таким образом, в термодинамическом приближении можно описать все наблюдаемые в эксперименте зависимости температуры перехода и гистерезиса от давления независимо от структурных изменений, происходящих при переходах.

Для получения более точных значений параметров Γ и Δ_{elast} предлагается использовать выражение, определяющее зависимость γ от температуры перехода и получаемое непосредственно из уравнения состояния (5) [73]:

$$T = (\Delta H + P\Delta V_{HL} + \Delta_{\text{elast}} - 2\gamma\Gamma) / \left[\Delta S + k_B \ln \left(\frac{1-\gamma}{\gamma} \right) \right]. \quad (20)$$

Для этого выражение (20) подгоняется к экспериментальной кривой зависимости γ от T при различных давлениях путем подбора параметров Δ_{elast} и Γ . Используя такой подход, были определены зависимости $\Delta_{\text{elast}}(P)$ и $\Gamma(P)$ в двух изоструктурных соединениях, обладающих 50% ТИСП $\{\text{Fe}(\text{pmd})\text{H}_2\text{O}[\text{M}(\text{CN})_2]_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}$,

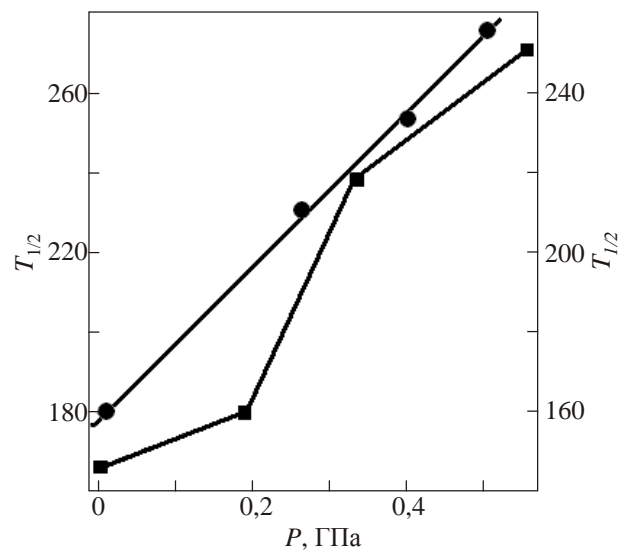


Рис. 19. Зависимость $T_{1/2}$ от давления для $\{\text{Fe}[\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2]_2(\text{bipy})\}$ (●) и $\{\text{Fe}[\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2]_2(\text{phen})\}$ (■).

где $M = \text{Ag}$ или Au (Fe-Ag и Fe-Au). Для этих соединений из-за 50% перехода выражение (20) имеет вид

$$T = \frac{\Delta H + P\Delta V_{HL} + \Delta_{\text{elast}} + (1 + 0,5 - 2\gamma)\Gamma}{\Delta S + k_B \ln((1 - \gamma)/(\gamma - 0,5))}. \quad (21)$$

Параллельно этим расчетам в [73] были получены также зависимости $T_{1/2}(P)$ и $\Delta T(P)$ для этих двух соединений, которые представлены на рис. 20. На этих рисунках видна немонотонность зависимости как $T_{1/2}$, так и ΔT от давления для обоих соединений.

Таким образом, термодинамический подход качественно верно описывает поведение ТИСП под давлением. Исключением является индуцирование давлением ВС состояния в температурной области НС состояния, что наблюдалось на соединении $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 8). Объяснение такого поведения возможно только с точки зрения микроскопии, с учетом тетрагональных и тригональных искажений октаэдрического окружения центрального иона [67] и неупругих взаимодействий спин-кроссоверных молекул [83].

Микроскопическая модель СП под давлением. Существующая на данный момент микроскопическая модель позволяет получать расчетные зависимости $\gamma(T)$ и $\gamma(P)$ для ТИСП и ДИСП, соответствующие экспериментальным данным для конкретных спин-кроссоверных систем [69, 82, 83].

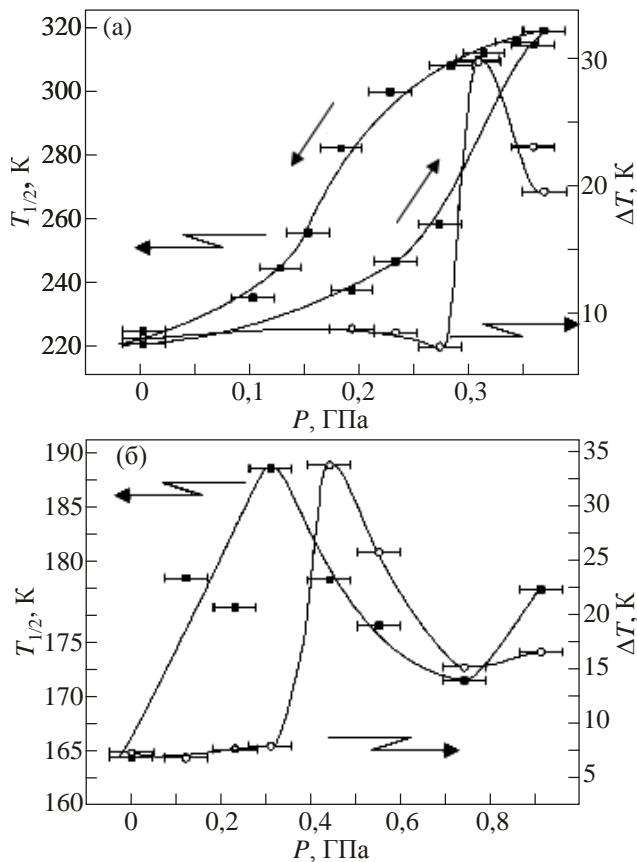


Рис. 20. Зависимость температуры перехода $T_{1/2}$ (■) и ширины гистерезиса ΔT (○) от давления для Fe-Ag (а) и Fe-Au (б) [73].

Молекулярная система в этой модели рассматривается как соединение, построенное из образующих кубическую решетку N молекул-комплексов, помещенных в упругую среду. Комплексная молекула содержит спин-активный ион в октаэдрическом окружении лигандов. Модель учитывает влияние на плотность вероятности спиновых состояний $3d$ -ионов температуры, внешнего давления и параметров теории, описывающих полносимметричные деформации как лигандных комплексов, так и упругой среды. Искажения комплексов, отличные от полносимметричных, в модели не рассматриваются. Это приближение оправдано тем, что СП, в первую очередь, определяется различием объемов лигандных комплексов в ВС и НС состояниях безотносительно к конкретному виду отклонения от октаэдрической симметрии спин-кроссоверных молекул.

Согласно модельным представлениям, на микроскопическом уровне, учитывающем локальные деформации комплексов, а в континуальном приближении упругую деформацию окружающей среды, ВС и НС состояния описываются через соответствующие собственные значения приведенного гамильтониана, который представляется в виде

$$H = \sum_{i=1}^N \left[f_0(i) + V_0(i) + \left(\frac{\partial V(i)}{\partial Q_1} \right)_0 Q_1 + \left(\frac{\partial V(i)}{\partial U_1} \right) U_1 \right] + \frac{1}{2} N M_1 \omega_0^2 Q_1^2 + \frac{1}{2} N C_1 U_1^2. \quad (22)$$

Здесь $f_0(i)$ — гамильтониан свободного иона металла в i -м комплексе; $V_0(i)$ — потенциал лигандного комплекса при отсутствии деформации; $V(i)$ — лигандное поле на i -м узле; Q_1 — полносимметричные деформации комплекса; M_1 — эффективная масса нормальных колебаний лигандов с собственной частотой ω_0 ; U_1 — упругие напряжения среды, $C_1 = 3BV_0$ (B — модуль объемной упругости, V_0 — средний объем спин-кроссоверного комплекса в отсутствие деформации).

Чтобы обойти принципиальные трудности, возникающие в работе с матрицей плотности, в модели собственные функции и собственные значения гамильтониана, определяемые на базисе НС $\Rightarrow |^1A_{1g}\rangle \equiv |\psi_l\rangle$ и ВС $\Rightarrow |^5T_{2g}\rangle \equiv |\psi_h\rangle$, выражаются через квантово- и термодинамически усредненные значения переменных, отвечающих за деформации двух типов: локальной деформации спин-активного комплекса и деформации решетки.

«Неупругие силы» q_1 определяются собственными значениями операторов взаимодействия d -электронов иона металла с полем лигандов через оператор взаимодействия $\partial V(i)/\partial Q_1$. Переменная q_1 , кроме внутримолекулярного взаимодействия, учитывает также опосредованное влияние на d -электрон деформаций кристаллического поля соседних комплексов. «Упругие силы» u_1 описывают взаимодействие d -электронов

с упругой средой и определяются оператором взаимодействия $\partial V(i)/\partial U_1$. Обе переменные выражаются и через квантово-механические средние — собственные значения операторов взаимодействия, и через термодинамические средние, определяемые заселенностями энергетических уровней, которые получаются из условия термодинамического равновесия — минимума потенциала Гиббса. В свою очередь, в условии термодинамического равновесия самосогласованным образом входят собственные значения энергий соответствующих спиновых состояний.

Так как объемы комплексов в ВС и НС состояниях различны, то изменение спинового состояния молекулы изменяет упругие напряжения среды и, таким образом, u_1 так же, как и q_1 , отвечает за кооперативное взаимодействие комплексных молекул. Наиболее вероятными переменными теории q_1 и u_1 будут величины, удовлетворяющие условиям термодинамического равновесия $\partial G / \partial q_1 = 0$ и $\partial G / \partial u_1 = 0$, где G — свободная энергия Гиббса:

$$u_1 = -p - b(\rho_L + \lambda \rho_H) = -p - b[1 + (\lambda - 1)\rho_H], \quad (23)$$

$$q_1 = -b_1[\rho_L + \lambda_1 \rho_H] = -b_1[1 + (\lambda_1 - 1)\rho_H]. \quad (24)$$

Заселенность высокоспинового состояния есть величина

$$\rho_H = \frac{1}{1 + \frac{g_L}{g_H} e^{\Delta E_{HL}/kT}} \quad (25)$$

при выполнении условия нормировки

$$\rho_L + \rho_H = 1,$$

электронные вырождения, соответственно, обозначены как g_L и g_H , параметр p представляет собой редуцированное давление $p = \sqrt{3} PV_0 / \sqrt{C_1}$ (предполагается, что C_1 не зависит от P); параметры модели b , b_1 , λ , λ_1 отвечают за между- и внутрикомплексные взаимодействия молекул, находящихся в ВС и НС состояниях.

В работе [83] установлена связь с феноменологической моделью (2) для энергии g_{int} , записанной в форме (8). И найдены следующие соотношения между макро- и микропараметрами:

$$\Delta V_{HL} = -\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{C_1}} V_0 b (\lambda - 1), \quad (26)$$

$$\Delta_{elast} = -\frac{1}{2} \omega_0 b_1^2 (\lambda_1^2 - 1) - b^2 (\lambda - 1) - b_1^2 (\lambda_1 - 1), \quad (27)$$

$$\Gamma = \frac{1}{2} [b^2 (\lambda - 1)^2 + b_1^2 (\lambda_1 - 1)^2]. \quad (28)$$

Заметим, что и (27), и (28) включают как упругое взаимодействие (определяемое параметром b), так и неупругое (входит через параметр b_1) и колебательную

энергию комплексов в длинноволновом пределе (входит через параметр ω_0). Поэтому здесь Δ_{elast} отвечает за поле в решетке, включающее упругую и неупругую части, и следует переобозначить $\Delta_{elast} \rightarrow \Delta_{int}$. Макропараметр Γ теперь отвечает не только за упругое, но и за неупругое кооперативное взаимодействие спинкроссоверных комплексов.

В работе получены зависимости макропараметров от экспериментально измеряемых величин:

$$\Gamma(T_{1/2}, P) = ak_B T_{1/2}(P), \quad (29)$$

где

$$a = 2 \left[1 - (\Delta S)^2 / [4k_B C_P(T_{1/2})] \right]. \quad (30)$$

$$\Delta_{int} = \left(\frac{\Delta S + ak_B}{ak_B} \right) \Gamma - P \Delta V_{HL} - \Delta \varepsilon_0. \quad (31)$$

Теория апробировалась посредством сравнения рассчитываемых кривых $\rho_H(T, P)$ с аналогичными, экспериментально определенными на основе зависимости χT от температуры при различных давлениях P . Решая уравнение

$$\rho_H = \frac{\rho_0}{1 + r_{eff} \exp\left(\frac{-\Delta E_{HL}}{kT}\right)} + \frac{1}{1 + \frac{1}{r_{eff}} \exp\left(\frac{\Delta E_{HL}}{kT}\right)} \quad (32)$$

относительно ρ_H , для ТИСТ получаем зависимости $\rho_H(T)$ при фиксированном P , или для ДИСП $\rho_H(P)$ при заданной T . В (32) учтены случаи неполных СП, когда на всем экспериментальном диапазоне T и P всегда присутствует определенная доля ВС комплексов, которой в (32) соответствует ρ_0 . Кроме того, в случае ДИСП при расчете ΔE_{HL} в формуле (23) будет изменяться P , а в (31) $P = P_{1/2}$. Предэкспоненциальный фактор r_{eff} является подгоночной величиной. В первом приближении

$$r_{eff} = \left(\frac{z_H^{vib}}{z_L^{vib}} \cdot \frac{g_2}{g_1} \right),$$

где z_H^{vib} и z_L^{vib} — статсуммы колебательных состояний молекулы в ВС и НС фазе соответственно.

Были выполнены расчеты для ряда соединений и исследовано поведение как ТИСП, так и ДИСП: молекулярного кристалла $Fe(phen)_2(NCS)_2$ [23,48], 2D координационных полимеров [70,80]. В случае ТИСП использовались результаты измерений магнитной восприимчивости, а поведение ДИСП экспериментально исследовалось при 297 К методом абсорбционной спектроскопии. Данные калориметрических измерений для $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ были взяты из [88], а для 2D полимеров из [70].

Как показал эксперимент для данных 2D полимерных систем, для одного и того же соединения положе-

ния точек равных концентраций на кривых СП, полученных разными способами индуцирования, могут не совпадать. Так, для Pd3Fpy в случае ТИСП $T_{1/2} = 300,3$ К при $P = 0,12 \pm 0,05$ ГПа, а в случае ДИСП $P_{1/2} = 0,33 \pm 0,05$ ГПа при $T = 297$ К. Аналогично для Pt3Fpy: $T_{1/2} = 332,9$ К при $P = 0,3$ ГПа (ТИСП), $P_{1/2} = 0,3$ ГПа при $T = 297$ К (ДИСП). Точки равных концентраций совпадают только по одному параметру (P или T), несовпадение по второму термодинамическому параметру является следствием различия в способе индуцирования СП.

Расчеты по предложенной микроскопической модели показали, что во всех рассматриваемых соединениях в случае ТИСП неупругие силы $|q_1|$ всегда больше упругих сил $|u_1|$. Прикладываемое давление стремится сравнять $|q_1|$ и $|u_1|$. Но в случае ДИСП картина действия упругих и неупругих сил меняется. Для соединения Fe(phen)₂(NCS)₂, у которого положения точек равных концентраций на P - T -диаграмме практически не зависят от способа индуцирования, значения $|q_1|$ и $|u_1|$ оказались одного порядка на всем интервале температур и давлений. У 2D полимеров величина упругого взаимодействия в случае ДИСП оказалась намного больше $|q_1|$: для соединения Pd3Fpy, у которого наиболее выражена разница в фазовом поведении в зависимости от способа индуцирования, значения $|u_1|$ превысили значения $|q_1|$ на два порядка, а для соединения Pt3Fpy значения $|u_1|$ оказались больше $|q_1|$ на порядок.

Исходя из этого можно сделать вывод, что развитие ТИСП определяется, в первую очередь, неупругими внутри- и межкомплексными взаимодействиями, в то время, как поведение ДИСП определяется главным образом упругой энергией среды и упругими взаимодействиями между спин-кроссоверными молекулами.

В последнее десятилетие появилось множество работ, использующих теорию потенциала электронной плотности. Для конкретных соединений проводятся расчеты частотно-силовых характеристик колебательных мод в первой координационной сфере. Для соединения [Fe(PM-BIA)₂(NCS)₂], используя теорию потенциала электронной плотности и молекулярную динамику, получены спин-кроссоверные свойства и определены области существования разных фаз [90]. Это первое исследование, в котором рассчитана P - T -диаграмма спин-кроссоверного соединения.

Заключение

Отталкиваясь от слов одного из известнейших ученых в области изучения спин-кроссоверных явлений Филиппа Гутлиха: «Фазовый переход высокий спин-низкий спин является одной из самых обворожительных игр электронов в координационной химии 3d-элементов», после анализа его проявлений под давлением можно заключить, что он является и одним из самых

чудесных проявлений физических воздействий на твердое тело. Действительно, такого многообразия изменений фазового перехода под внешними воздействиями невозможно наблюдать при изучении любого другого явления. Настоящий обзор демонстрирует, что температура, гистерезис, крутизна перехода, симметричность и другие параметры фазового перехода высокий спин-низкий спин могут регулироваться в широких пределах физическими воздействиями. Это открывает новые пути получения молекулярных комплексных соединений для практического применения в современной электронике, основанной на использовании не только заряда или спина свободного электрона, но и изменении спина связанного электрона.

1. P. Gütllich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **33**, 2024 (1994).
2. L. Cambi and A. Cagnasso, *Atti Accad Lincei*. **13**, 809 (1931).
3. L. Cambi and L. Szego, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **66**, 656 (1933).
4. И.Б. Берсукер, *Электронное строение и свойства координационных соединений*, 2-е изд., Химия, Москва (1976).
5. W.A. Baker and H.M. Bobonich, *Inorg. Chem.* **3**, 1184 (1964).
6. D.M. Halepoto, D.G.L. Holt, L.F. Larkworthy, G.L. Leigh, D.C. Povey, and G.W. Smith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **18**, 1322 (1989).
7. L.F. Lindoy and S.E. Livingstone, *Coord. Chem. Rev.* **2**, 173 (1967).
8. R.L. Martin and A.H. White, *Trans. Met. Chem.* **4**, 113 (1968).
9. E. König, *Coord. Chem. Rev.* **3**, 471 (1968).
10. P. Gütllich and A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.* **97**, 1 (1990).
11. A. Bousseksou, L. Tommasi, G. Lemerrier, F. Varret, and J.-P. Tuchagues, *Chem. Phys. Lett.* **243**, 493 (1995).
12. V. Ksenofontov, G.G. Levchenko, H. Spiering, P. Gütllich, J.F. Létard, Y. Bouhedja, and O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.* **294**, 545 (1998).
13. V. Ksenofontov, H. Spiering, A. Schreiner, G. Levchenko, H.A. Goodwin, and P. Gütllich, *J. Phys. Chem. Solids* **60**, 393 (1999).
14. Y. García, V. Ksenofontov, G. Levchenko, G. Schmitt, and P. Gütllich, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 5045 (2000).
15. L. Capes, J.-F. Létard, and O. Kahn, *Chem. Eur. J.* **6**, 2246 (2000).
16. G. Levchenko, V. Ksenofontov, A.V. Stupakov, H. Spiering, Y. García, and P. Gütllich, *Chem. Phys.* **277**, 125 (2001).
17. R. Boča, M. Boča, and L. Dlhán, *Inorg. Chem.* **40**, 3025 (2001).
18. V. Niel, L. Thompson, C. Muñoz, A. Galet, A.E. Goeta, and J.A. Real, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 3760 (2003).
19. A. Galet, A.B. Gaspar, C. Muñoz, G.V. Bukin, G. Levchenko, and J.A. Real, *Adv. Mater.* **17**, 2949 (2005).
20. A. Galet, A.B. Gaspar, G. Agusti, M.C. Muñoz, G. Levchenko, and J.A. Real, *Eur. J. Inorg. Chem.*, Issue 18, 3571 (2006).
21. K.L. Ronayne, H. Paulsen, A. Höfer, A.C. Dennis, J.A. Wolny, A.I. Chumakov, V. Schünemann, H. Winkler, H. Spiering

- ing, A. Bousseksou, P. Gütllich, A.X. Trautwein, and J.J. McGarvey, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 4685 (2006).
22. I. Boldog, A.B. Gaspar, V. Martinez, P. Pardo-Ibanez, V. Ksenofontov, A. Bhattacharjee, P. Gütllich, and J.A. Real, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 6433 (2008).
 23. G. Levchenko, G.V. Bukin, A.B. Gaspar, and J.A. Real, *Russian J. Phys. Chem. A* **83**, 951 (2009).
 24. S. Sugano, Y. Tanabe, and H. Kamimura, *Multiplets of Transition Metal Ions in Crystals, Pure Appl. Phys.*, Academic Press, New York (1970), p. 33.
 25. D.T. Shriver, P.W. Atkins, and C.H. Langford, *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, New York (1990).
 26. C.K. Jorgensen, *Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes*, Pergamon, Oxford (1962).
 27. A.B.P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy, Studies Phys. Theor. Chem.*, Elsevier, Amsterdam (1984), Vol. 33.
 28. B.N. Figgis and M.A. Hitchman, *Ligand Field Theory and its Application*, Wiley-VCH, New York (2000).
 29. H.L. Schlafer and G. Gliemann, *Einführung in die Ligandenfeldtheorie*, Akademische Verlagsgesellschaft, Weisbaden (1980).
 30. D.C. Fisher and H.G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* **54**, 4825 (1971).
 31. A. Ewald, R. Martin, E. Sinn, and A. White, *Inorg. Chem.* **8**, 1837 (1969).
 32. L. Sacconi and J. Ferraro, *Inorg. Chim. Acta* **9**, 49 (1974).
 33. R. Butcher, J. Ferraro, and E. Sinn, *Inorg. Chem.* **15**, 2077 (1976).
 34. E. Meissner, H. Köppen, H. Spiering, and P. Gütllich, *Chem. Phys. Lett.* **95**, 163 (1983).
 35. E. König, G. Ritter, J. Waigel, and H. Goodwin, *J. Chem. Phys.* **83**, 3055 (1985).
 36. H. Spiering, E. Meissner, H. Köppen, E.W. Müller, and P. Gütllich, *Chem. Phys.* **68**, 65 (1982).
 37. J. McCusker, M. Zvagulis, H. Drickamer, and D. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **28**, 138 (1989).
 38. C.P. Köhler, R. Jakobi, E. Meissner, L. Wiehl, H. Spiering, and P. Gütllich, *J. Phys. Chem. Solids E* **51**, 239 (1990).
 39. H. Köppen, E. Müller, C. Köhler, H. Spiering, E. Meissner, and P. Gütllich, *Chem. Phys. Lett.* **91**, 348 (1982).
 40. J. Jeftic and A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **248**, 458 (1996).
 41. J. Jeftic, H. Romstedt, and A. Hauser, *J. Phys. Chem. Solids* **57**, 1743 (1996).
 42. M.-L. Boillot, J. Zarembowitch, J.-P. Itie, A. Polian, E. Bourdet, and J.G. Haasnoot, *New J. Chem.* **26**, 313 (2002).
 43. C. Roux, J. Zarembowitch, J. Itie, A. Polian, and M. Verdager, *Inorg. Chem.* **35**, 574 (1996).
 44. M. Baran, G.G. Levchenko, V. Dyakonov, and G. Shymchak, *Physica C* **241**, 383 (1995).
 45. C. Slichter and H. Drickamer, *J. Chem. Phys.* **56**, 2142 (1972).
 46. P. Gütllich, P. Koningsbruggen, and F. Renz, *Struct. Bond.* **107**, 27 (2004).
 47. P. Adler, L. Wiehl, E. Meissner, C.P. Köhler, H. Spiering, and P. Gütllich, *J. Phys. Chem. Solids* **48**, 517 (1987).
 48. V. Ksenofontov, A. Gaspar, G. Levchenko, B. Fitzsimmons, and P. Gütllich, *J. Phys. Chem. B* **108**, 7723 (2004).
 49. Г. Левченко, А. Христов, V. Ksenofontov, Y. Garcia, P. Gütllich, *ФТВД* **14**, 16 (2004).
 50. A. Gaspar, M. Muñoz, N. Moliner, V. Ksenofontov, G. Levchenko, P. Gütllich, and J.A. Real, *Monatsh. Chem.* **134**, 285 (2003).
 51. A. Gaspar, M. Muñoz, N. Moliner, V. Ksenofontov, G. Levchenko, P. Gütllich, and J.A. Real, *Molecular Magnets. Recent Highlights*, Springer Berlin, Heidelberg, New York (2003).
 52. Fan Yu and Bao Li, *Inorg. Chem. Comm.* **14**, 1452 (2011).
 53. P. Gütllich, V. Ksenofontov, and A. Gaspar, *Coord. Chem. Rev.* **249**, 181 (2005).
 54. V. Niel, M. Muñoz, A. Gaspar, A. Galet, G. Levchenko, and J.A. Real, *Chem. Eur. J.* **8**, 2446 (2002).
 55. A. Galet, A. Gaspar, C. Muñoz, G. Levchenko, and J.A. Real, *Inorg. Chem.* **45**, 9670 (2006).
 56. A. Gaspar, V. Ksenofontov, H. Spiering, S. Reiman, J.A. Real, and P. Gütllich, *Hyp. Interact.* **144/145**, 297 (2002).
 57. H.J. Shepherd, P. Rosa, L. Vendier, N. Casati, J.-F. Létard, A. Bousseksou, P. Gionnean, and G. Molnár, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 5265 (2012).
 58. A. Bhattacharjee, M. Roy, V. Ksenofontov, J.A. Kitchen, S. Brooker, and P. Gütllich, *Eur. J. Inorg. Chem.*, Issue 5–6, 843 (2013).
 59. T. Kohlhaas, H. Spiering, and P. Gütllich, *Z. Physik B* **102**, 455 (1997).
 60. H. Romstedt, A. Hauser, and H. Spiering, *J. Phys. Chem. Solids* **59**, 265 (1998).
 61. A. Bousseksou, G. Molnár, J.-P. Tuchagues, N. Menéndez, É. Codjovi, and F. Varret, *C. R. Chimie* **6**, 329 (2003).
 62. Y. Garcia, P. Van Koningsbruggen, R. Lapouade, L. Fournès, L. Rabardel, O. Kahn, V. Ksenofontov, G. Levchenko, and P. Gütllich, *Chem. Mater.* **10**, 2426 (1998).
 63. Y. Garcia, V. Ksenofontov, G. Levchenko, and P. Gütllich, *J. Mat. Chem.* **10**, 2274 (2000).
 64. Y. Garcia, J. Moscovici, A. Michalowicz, V. Ksenofontov, G. Levchenko, G. Bravic, D. Chasseau, and P. Gütllich, *Chem. Eur. J.* **8**, 4992 (2002).
 65. Y. Garcia, V. Ksenofontov, G. Levchenko, and P. Gütllich, *J. Mater. Chem.* **10**, 2274 (2000).
 66. S. Klokishner, J. Linares, and F. Varret, *Chem. Phys.* **255**, 317 (2000).
 67. T. Kambara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **50**, 2257 (1981).
 68. В. Шелест, А. Христов, Г. Левченко, *ФТВД* **13**, 67 (2003).
 69. Г.Г. Левченко, В.В. Шелест, А.В. Христов, *ФТВД* **11**, 16 (2001).
 70. V. Martínez, A. Gaspar, M.C. Muñoz, G.V. Bukin, G. Levchenko, and J.A. Real, *Chem. Eur. J.* **15**, 10960 (2009).
 71. V. Martínez, Z.A. Castillo, M.C. Muñoz, A. Gaspar, C. Etilard, J.-F. Létard, S.A. Terekhov, G.V. Bukin, G. Levchenko, and J.A. Real, *Eur. J. Inorg. Chem.*, Issue 5–6, 813 (2013).
 72. H.J. Shepherd, C. Bartual-Murgui, G. Molnár, J.A. Real, M.C. Muñoz, L. Salmon, and A. Bousseksou, *New J. Chem.* **35**, 1205 (2011).

73. В.Н. Варюхин, А.В. Христов, А. Galet, В.В. Шелест, Г.Г. Левченко, J.A. Real, *ФТВД* **16**, 38 (2006).
74. Th. Granier, B. Gallois, J. Gaultier, J.A. Real, and J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.* **32**, 5305 (1993).
75. Г.В. Букин, Г.Г. Левченко, А. Galet, J.A. Real, *ФТВД* **16**, 51(2006).
76. Г.В. Букин, Г.Г. Левченко, А. Gaspar, J.A. Real, *ФТВД* **17**, 12 (2007).
77. A. Tissot, H.J. Shepherd, L. Toupet, E. Collet, J. Sainton, G. Molnár, P. Guionneau, and M.-L. Boillot, *Eur. J. Inorg. Chem.*, Issue 5–6, 1001 (2013).
78. P. Gülich, *Eur. J. Inorg. Chem.*, Issue 5–6, 581 (2013).
79. S. Usha, R. Srinivasan, and C. Rao, *Chem. Phys.* **100**, 447 (1985).
80. G. Levchenko, G.V. Bukin, S.A. Terekhov, A.B. Gaspar, V. Martinez, M.C. Muñoz, and J.A. Real, *J. Phys. Chem. B* **115**, 8176 (2011).
81. F. Ogata, T. Kambara, N. Sasaki, and K.I. Gondaira, *J. Phys. C* **16**, 139 (1983).
82. В.В. Шелест, А.В. Христов, Г.Г. Левченко, *ФТВД* **11**, 145 (2001).
83. В.В. Шелест, А.В. Христов, Г.Г. Левченко, *ФТВД* **16**, 28 (2006).
84. A. Das and B. Ghosh, *J. Phys. C* **16**, 1799 (1983).
85. H. Spiering and N. Willenbacher, *J. Phys.: Condens. Matter* **1**, 10089 (1989).
86. N. Willenbacher and H. Spiering, *J. Phys. C* **21**, 1423 (1988).
87. Г.Г. Левченко, *ФТВД* **17**, 7 (2007).
88. M. Sorai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **74**, 2223 (2001).
89. Y. Garcia, V. Ksenofontov, G. Levchenko, G. Schmitt, and P. Gülich, *J. Phys. Chem. B* **104**, 5045 (2000).
90. A. Marbeuf, S.F. Matar, P. Négrier, L. Kabalan, J.-F. Létard, and P. Guionneau, *Chem. Phys.* **420**, 25 (2013).

Spin crossover in iron(II)-containing complex compounds under pressure
(Review Article)

G.G. Levchenko, A.V. Khristov, and V.N. Varyukhin

The spin crossover phenomenon consists in the switching between two spin states of the central ion in 3d transition metal molecular complexes. The paper crossover can be induced and controlled by temperature, pressure, light radiation etc. The paper reviews all aspects of hydrostatic pressure influence on spin-crossover properties of iron(II) complex compounds. The applied hydrostatic pressure make it possible to influence the crystal lattice, revealing the role of elastic fields in the cooperative interaction of spin-crossover complexes, and to change directly the volume characteristics of complex molecules, the distances between the central ion and ligand atoms, and thus to have effect on crystal field strength. The experimental results for all types of iron(II) containing spin-crossover structures are discussed in details, and the theoretical consideration of the observed effects is given. The physical principles of the molecular spin crossover are adequately described by the ligand field theory while the macroscopic properties are understood on the basis of electron–phonon coupling and elastic properties of the crystal lattice.

PACS: 63.20.kd Phonon–electron interactions;
71.70.–d Level splitting and interactions;
 71.70.Ch Crystal and ligand fields;
 75.30.Wx Spin crossover;
 74.62.Fj Effects of pressure.

Keywords: spin crossover, hydrostatic pressure, supra-molecular compounds, spin-crossover complex.