



Власенко В.Г.¹, Гуда А.А.², Чегерев М.Г.³, Солдатов А.В.²

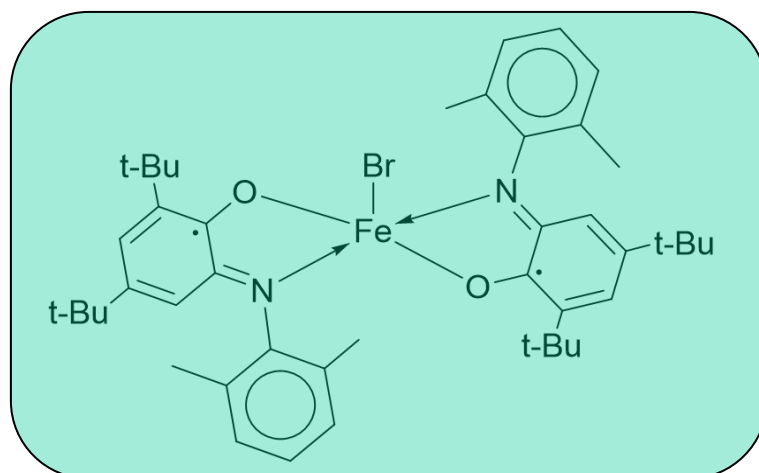
**ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПАРАМЕТРОВ
ЛОКАЛЬНОГО АТОМНОГО СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСА
БРОМ-БИС(О-ИМИНОБЕНЗОСЕМИХИНОНАТО)Fe(III)**

¹*НИИ физики ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия*

²*Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия*

³*НИИ физической и органической химии ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия,
E-mail: v_ylasenko@rambler.ru*

Одним из интересных и перспективных эффектов в области молекулярного магнетизма является спин кроссовер (STO) для соединений металлов первого переходного ряда $3d^4 - 3d^7$. Вследствие расщепления энергий d-орбиталей в поле лигандов, ионы переходных металлов могут находиться как в низкоспиновом (LS), промежуточном спиновом (IS), так и высокоспиновом (HS) состояниях в зависимости от природы лигандного поля относительно иона металла. Электронная структура и атомное строение таких соединений чрезвычайно чувствительны к изменениям спинового состояния, что проявляется в изменении их оптических свойств, магнитных характеристик, структурных параметров. Одними из активно изучаемых соединений, проявляющих STO, являются моноядерные комплексы железа(III) (d^5) с редокс-активными лигандами, такими как о-бензосемихинонаты. В настоящей работе проведено исследование методом рентгеновской спектроскопии поглощения температурной зависимости параметров локального атомного строения комплекса бром-бис(о-иминобензосемихинонато)Fe(III) (1).





Рентгеновские Fe K-края поглощения в температурном интервале 8- 300 K получали на станции "Структурное материаловедение" Курчатовского источника синхротронного излучения (Москва). Изменение характеристик XANES комплекса **1** (рис.1а) проявляется в энергетическом сдвиге Fe K-краев поглощения и предкраевого пика с изменением температуры, что можно связать с изменением спинового состояния поглощающего иона железа. Проведен компонентный анализ XANES, на основе которого построена концентрационная зависимость HS и IS компонент для комплекса **1** от температуры (рис. 1b). Из этой зависимости установлено, что $T_{1/2}$ (50:50% HS:IS) близка к 100 K.

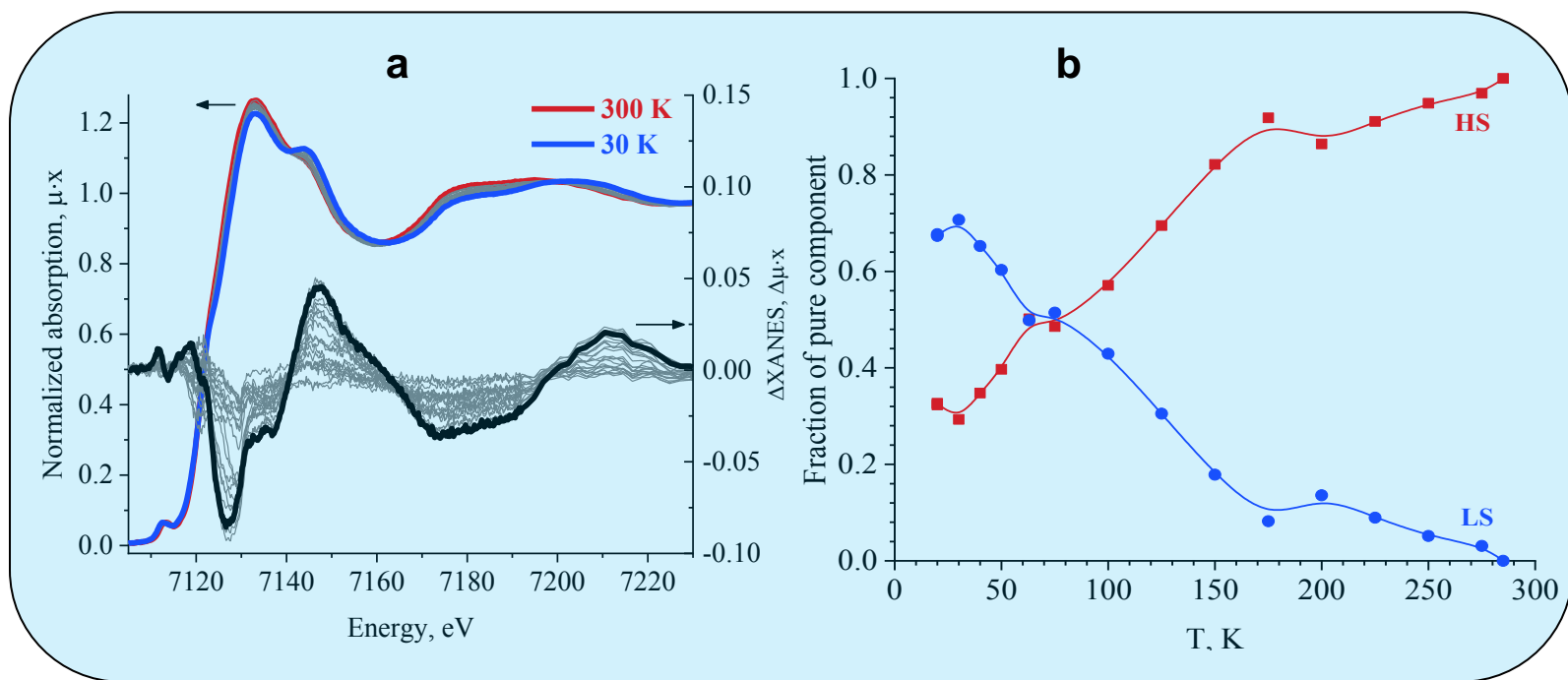


Рис. 1 Температурная зависимость XANES Fe K-краев for **1** в температурном интервале 30-300 K (а) и концентрационная зависимость HS (красная) и IS (голубая) компонент от температуры (b)



Количественные характеристики локального атомного окружения ионов железа в **1** при различных температурах найдены из анализа EXAFS Fe *K*-краев поглощения. На рис. 2 показана зависимость расстояний Fe-N, Fe-O Fe-Br интервале температур 14-300 К. Как видно из рис. 2 в температурном интервале 14-100 К расстояния Fe-N, Fe-O в комплексе **1** практически не меняются, в интервале 100-200 К происходит их резкий рост примерно на 0.1 Å и после 200 К происходит плавный небольшой рост этих расстояний. Отметим, что расстояние Fe-Br меняется мало во всем температурном интервале, указывая, что апикальный атом брома не участвует в структурной перестройке при STO.

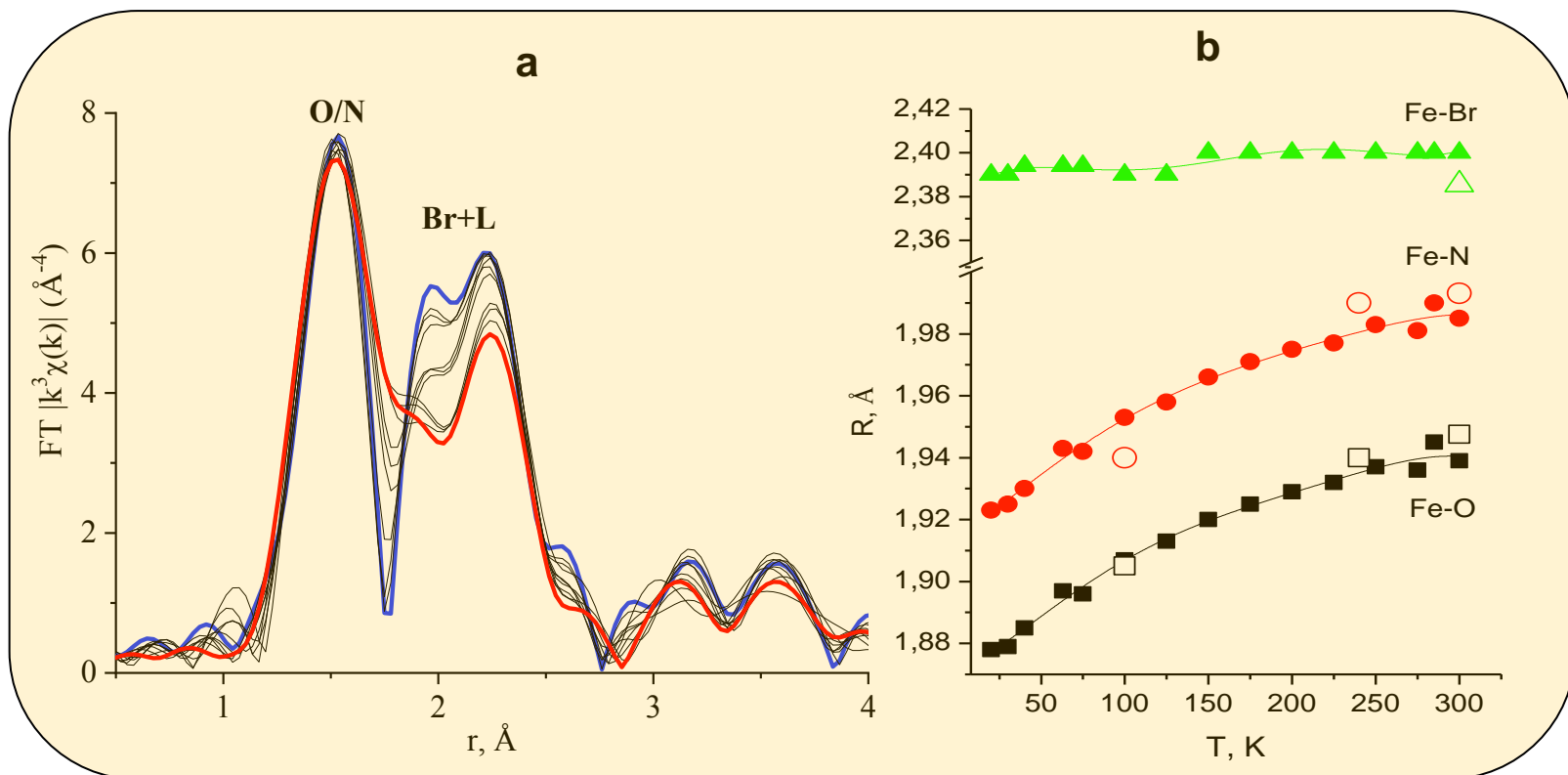


Рис. 2. Модули Фурье-трансформант EXAFS (a) и изменение длин связей в комплексе **1** в зависимости от температуры (b). PCA данные (пустой символ).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №18-02-40029).