

PACS: 64.90.-i, 81.40.Vw, 82.80.Ch

С.А. Терехов, Г.В. Букин, Л.В. Бережная

СПИНОВЫЙ ПЕРЕХОД В ГРУППЕ КООРДИНАЦИОННЫХ
2D-СОЕДИНЕНИЙ $Fe(PhPy)_2M(CN)_4$ ($M - Ni, Pd, Pt$),
ИНДУЦИРОВАННЫЙ ДАВЛЕНИЕМ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ
И ТЕМПЕРАТУРОЙ ПРИ ПОСТОЯННОМ ДАВЛЕНИИ

Статья поступила в редакцию 19 декабря 2014 года

Исследованы спиновые фазовые переходы (СП) высокий спин–низкий спин в новых координационных 2D-полимерах хофмановского типа $Fe(PhPy)_2Ni(CN)_4$ (1), $Fe(PhPy)_2Pd(CN)_4$ (2) и $Fe(PhPy)_2Pt(CN)_4$ (3), индуцированные давлением (ИДСП) при комнатной температуре и температурой (ИТСП) при фиксированном внешнем давлении. Обнаружено, что индуцированный температурой завершённый и обратимый фазовый переход высокий спин–низкий спин с гистерезисом наблюдается у всех трех полимеров, но форма кривых перехода существенно отличается для исследуемых соединений. Различается также характер влияния давления на индуцированный СП: для состава 1 T_c увеличивается с ростом давления, а для состава 3 – уменьшается. ИДСП наблюдается только в составе 1. Установлено, что различный характер СП в исследованных соединениях обусловлен влиянием ионов Ni, Pd и Pt.

Ключевые слова: координационные соединения, фазовый переход высокий спин–низкий спин, высокие давления

Досліджено спінові фазові переходи (СП) високий спин–низкий спин у нових координаційних 2D-полімерах хофманівського типу $Fe(PhPy)_2Ni(CN)_4$ (1), $Fe(PhPy)_2Pd(CN)_4$ (2) та $Fe(PhPy)_2Pt(CN)_4$ (3), індуковані тиском при кімнатній температурі та температурою при фіксованому зовнішньому тиску. Виявлено, що індукований температурою завершений і оборотний фазовий перехід високий спин–низкий спин із гистерезисом спостерігається у всіх трьох полімерах, але форма кривих переходу істотно відрізняється для різних сполук. Відрізняється також характер впливу тиску на індукований СП: для складу 1 T_c збільшується зі зростанням тиску, а для складу 3 – зменшується. Індукований тиском перехід спіну спостерігається лише у складі 1. Встановлено, що різний характер СП в досліджених сполуках зумовлений впливом іонів Ni, Pd і Pt.

Ключові слова: координаційні сполуки, фазовий перехід високий спин–низкий спин, високі тиски

Введение

В настоящее время большое внимание уделяется исследованию СП в молекулярных соединениях с $3d$ -ионами переходных металлов [1–6]. Особый интерес вызывает изучение СП ионов двухвалентного железа Fe^{2+} в координационных соединениях, что связано с перспективой их использования в устройствах записи и хранения информации на молекулярном уровне [8–10]. Наибольший практический интерес представляют спин-кроссоверные соединения, в которых СП с достаточно широким гистерезисом происходит в окрестности комнатной температуры и при атмосферном давлении.

Важную информацию для понимания природы спинового кроссовера дают экспериментальные исследования фазовых переходов при действии внешних факторов, таких как температура, давление, электромагнитное излучение, магнитное поле. Наиболее информативными представляются исследования СП в одних и тех же спин-кроссоверных соединениях при одновременном действии нескольких факторов. Например, если зафиксировать давление, которое деформирует кристаллическую решетку и непосредственно влияет на симметрию кристаллического поля, то с помощью температуры можно управлять спиновым состоянием и заселенностью электронных уровней центрального иона переходного металла. Аналогично можно фиксировать температуру и индуцировать СП давлением. При сравнении результатов таких экспериментов становится возможным изучение механизма влияния внешнего гидростатического давления на фазовый переход.

В этой связи представляет интерес параллельное исследование ИДСП при постоянной температуре и ИТСП при постоянном давлении. Особенно привлекают внимание соединения, которые обладают СП с большим гистерезисом и при температуре, близкой к комнатной. Такие исследования были проведены в группе координационных $2D$ -соединений хофмановского типа $Fe(F-py)_2M(CN)_4$ [8,11,12] и $Fe(Cl-py)_2M(CN)_4$ [13,14] (где M – Ni, Pd, Pt), в которой был получен ИТСП под давлением с гистерезисом ≈ 40 К и температурой перехода вблизи комнатной. К этой же группе относятся и полимеры $Fe(PhPy)_2M(CN)_4$ (где PhPy – фенилпроизводная пиридина; M – Ni (**1**), Pt (**2**), Pd (**3**)), в которых ИТСП при атмосферном давлении имеют ширину гистерезиса от 20 до 40 К.

Целью работы является изучение поведения фазового перехода высокий спин–низкий спин в новых координационных $2D$ -полимерах хофмановского типа $Fe(PhPy)_2M(CN)_4$ при совместном воздействии давления и температуры. Экспериментально изучены ИДСП при комнатной температуре и ИТСП при фиксированном давлении в полимерах **1**, **2** и **3**. В первом случае исследования проводили методами абсорбционной спектроскопии [15], а во втором – методом измерения температурной зависимости молярной магнитной восприимчивости в магнитном поле 1 Т.

Кристаллическая структура

Кристаллическая структура исследуемых полимеров известна по данным рентгеноструктурного анализа [16] и относится к соединениям $2D$ -хоф-

мановского типа. Фрагмент объемной структуры $\text{Fe}(\text{PhPy})_2\text{M}(\text{CN})_4$ приведен на рис. 1. Как видим, объемная структура полимеров является слоистой. Слои образованы ионами Fe^{2+} , скоординированными шестью атомами азота монодентатных цианидных лигандов. Связь слоев друг с другом происходит за счет PhPy колец. Средняя длина связи Fe–N для низко- и высокоспиновых состояний равна соответственно 1.94 и 2.16 Å.

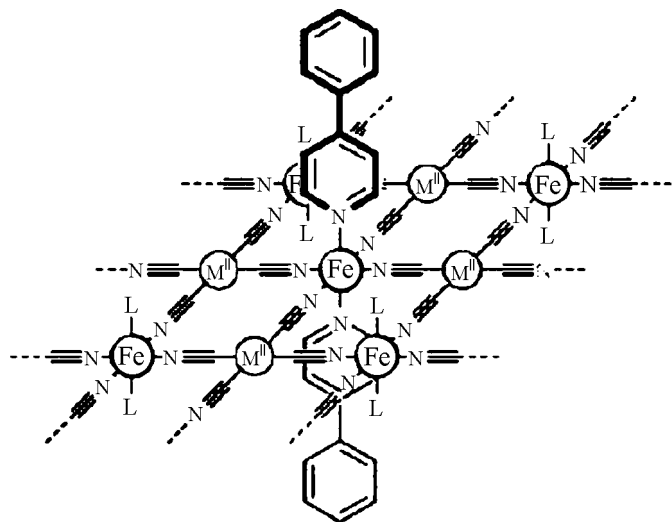


Рис. 1. Фрагмент объемной структуры $\text{Fe}(\text{PhPy})_2\text{M}(\text{CN})_4$

Экспериментальные результаты и обсуждение

Температурные зависимости молярной магнитной восприимчивости $\chi_M(T)$ получены на порошке из микрокристалликов $\text{Fe}(\text{PhPy})_2\text{M}(\text{CN})_4$ в магнитном поле напряженностью 1 Т. Измерения проводили на SQUID-магнитометре с использованием камеры высокого давления специальной конструкции в режимах нагрева и охлаждения образцов **1** и **3** при различном постоянном гидростатическом давлении и образца **2** – при атмосферном давлении. Температуру изменяли со скоростью 2 К/мин в диапазоне от 5 до 300 К.

Результаты температурных измерений представлены на рис. 2. Из рисунка видно, что при атмосферном давлении во всех соединениях происходят завершённые резкие СП с гистерезисом шириной от 20 до 40 К. Общим в поведении СП в образцах **1** и **3** является асимметричная форма петли гистерезиса при атмосферном давлении. С ростом давления наблюдается уменьшение ширины гистерезиса и угла наклона кривой перехода для обоих соединений, но при этом поведение температур перехода существенно различается. Так, при повышении давления температура СП в образце **1** увеличивается, а в **3** – уменьшается, причем переход в нем становится неполным.

Параметры температурно-индуцированного СП при различном постоянном давлении во всех исследуемых образцах представлены в таблице. Из таблицы видно, что при атмосферном давлении температуры СП в соединениях различны: $T_c(\mathbf{1}) = 127$ К, $T_c(\mathbf{2}) = 184$ К, $T_c(\mathbf{3}) = 190$ К. С ростом давления температура перехода, как и гистерезис, изменялась в образцах **1** и **3** немонотонно.

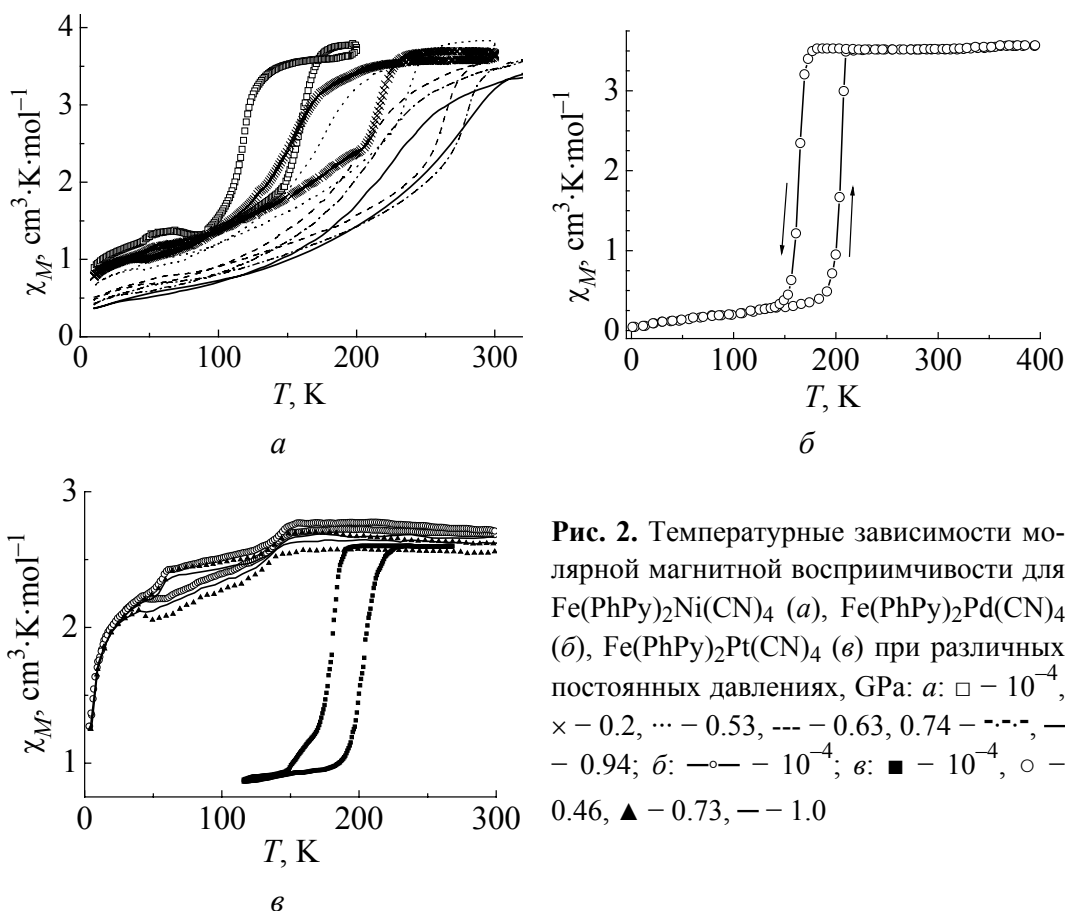


Рис. 2. Температурные зависимости молярной магнитной восприимчивости для $\text{Fe(PhPy)}_2\text{Ni(CN)}_4$ (а), $\text{Fe(PhPy)}_2\text{Pd(CN)}_4$ (б), $\text{Fe(PhPy)}_2\text{Pt(CN)}_4$ (в) при различных постоянных давлениях, GPa: а: $\square - 10^{-4}$, $\times - 0.2$, $\dots - 0.53$, $--- - 0.63$, $0.74 - - - -$, $- - - - 0.94$; б: $\circ - 10^{-4}$; в: $\blacksquare - 10^{-4}$, $\circ - 0.46$, $\blacktriangle - 0.73$, $--- - 1.0$

Таблица

Параметры температурно-индуцированного спинового перехода при различном постоянном давлении для $\text{Fe(PhPy)}_2\text{Ni(CN)}_4$, $\text{Fe(PhPy)}_2\text{Pt(CN)}_4$ и $\text{Fe(PhPy)}_2\text{Pd(CN)}_4$

Соединение	P , GPa	$T_{c\uparrow}$, K	$T_{c\downarrow}$, K	T_c , K	ΔT_{c1} , K
$\text{Fe(PhPy)}_2\text{Ni(CN)}_4$	10^{-4}	144.96	110.06	127.51	24.9
	0.2	150.11	127.6	138.86	22.51
	0.53	172.9	147.48	160.19	25.42
	0.63	223.32	178.34	200.83	44.98
	0.74	233.14	187.04	210.09	46.1
	0.86	255.37	207.82	231.6	47.55
	0.94	233.98	207.11	220.55	26.87
$\text{Fe(PhPy)}_2\text{Pd(CN)}_4$	10^{-4}	204.8	163.7	184.25	41.1
$\text{Fe(PhPy)}_2\text{Pt(CN)}_4$	10^{-4}	201.83	178.38	190.1	23.45
	0.46	–	–	62.47	–
	0.73	–	–	72.24	–
	1.0	–	–	71.26	–

Исследования ИДСП в $\text{Fe(PhPy)}_2\text{M(CN)}_4$ при $T = 300$ К проводили при помощи оптической камеры высокого давления [18]. Образцы для измерений подготавливали в виде тонкого прозрачного слоя микрокристаллов.

Давление в камере изменяли дискретно от атмосферного до $P_{\max} \approx 3$ ГПа. Спектры пропускания образцов под давлением при комнатной температуре регистрировали с помощью спектрографа PGS-2 производства Carl Zeiss. Спектральные зависимости оптической плотности рассчитывали по полученным спектрам пропускания с учетом дисперсии световых лучей в воздухе. Результаты расчета представлены на рис. 4–6 в виде спектральных зависимостей разности оптической плотности образцов при фиксированном D_P и атмосферном D_0 давлениях.

Для того, чтобы обнаружить завершённый переход в низкоспиновое состояние с увеличением давления, проводили измерения разности оптической плотности у одних и тех же образцов в различных условиях: 1) при атмосферным давлением с изменением температуры от комнатной до азотной (полимеры при $T = 77$ К заведомо находятся в низкоспиновом состоянии); 2) при комнатной температуре с дискретно изменяющимся давлением. В результате выполнения этих условий значения разности оптической плотности должны быть одинаковыми для одних и тех же соединений в высоко- и низкоспиновых состояниях, что было показано ранее [11–14].

На рис. 3, I представлены спектральные зависимости разности оптической плотности от длины волны для составов **2** и **3** в условиях атмосферного давления при комнатной и азотной температурах, а на рис. 3, II – в условиях комнатной температуры при атмосферном давлении и максимально достигнутом в эксперименте. Анализ экспериментальных результатов, приведенных на рис. 3, I, обнаружил две линии с длинами волн 450 и 520 nm, что соответствует спектру поглощения образцов в низкоспиновом состоянии. Сравнивая линии на рис. 3, I и II, видим, что при комнатной температуре в интервале давлений от 10^4 до 3 ГПа появляется небольшое изменение разности оптической плотности в соединениях **2** и **3**. Это указывает на отсутствие полного перехода в низкоспиновое состояние вплоть до давления 3 ГПа. Данный результат коррелирует с результатами исследования температурно-индуцированного перехода в соединении **3** (см. рис. 2, в), из которых видно, что под давлением переход сдвигается вниз, а не вверх, и поэтому при комнатной температуре он не индуцируется давлением.

Спектральные зависимости разности оптической плотности от длины волны для состава **1** при изменении давления приведены на рис. 4. Как видим, с повышением приложенного внешнего давления (рис. 4, а) изменяется величина оптической плотности, а в интервале давлений от 2.498 до 3.072 ГПа она остается практически постоянной. При сбрасывании давления (рис. 4, б) линии возвращаются в исходное состояние.

На рис. 5 представлены спектральные зависимости разности оптической плотности от длины волны для соединения **1** при атмосферном давлении и при двух температурах – комнатной (высокоспиновое состояние) и азотной (низкоспиновое состояние), а также в условиях комнатной температуры при атмосферном и максимальном давлениях.

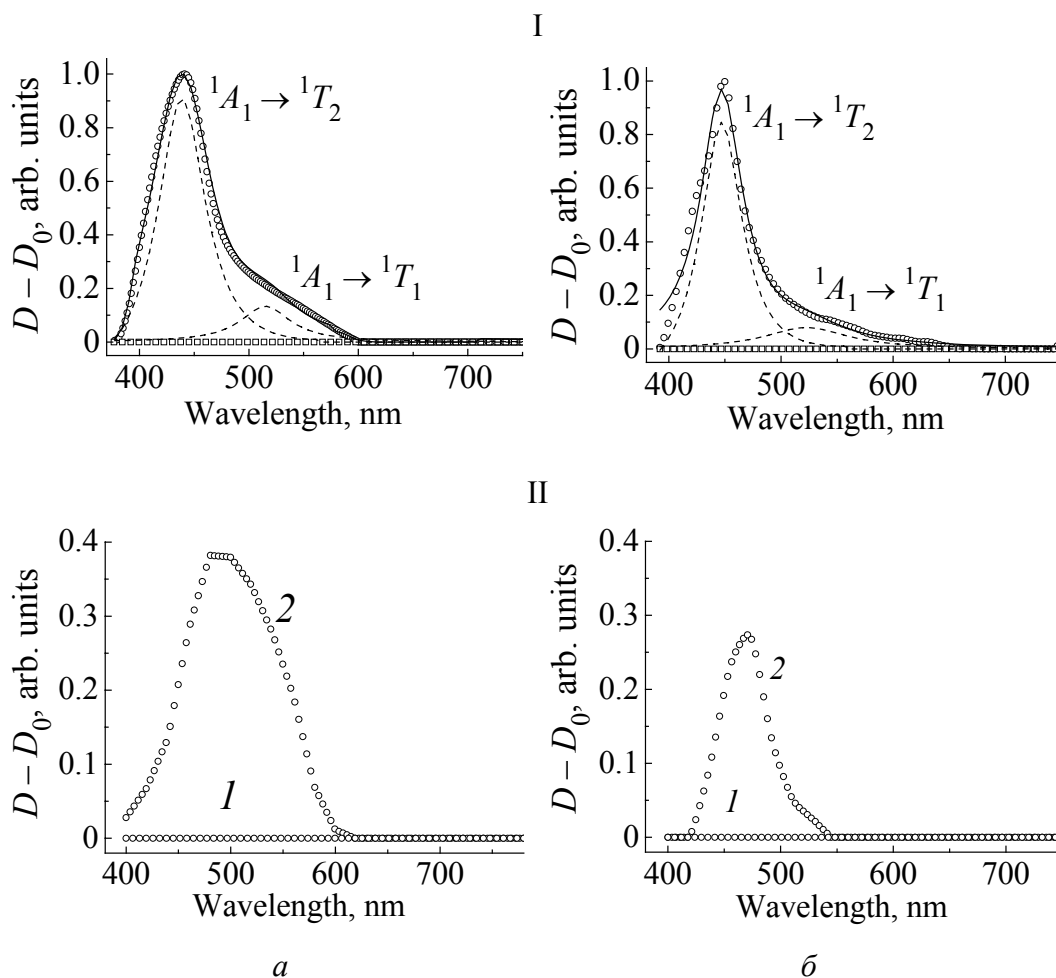


Рис. 3. Спектральные зависимости разности оптической плотности от длины волны для $\text{Fe}(\text{PhPy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ (а) и $\text{Fe}(\text{PhPy})_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ (б) в различных условиях: I – при атмосферном давлении и температурах 77 К (○) и 300 К (□), ---- – линии спектрального анализа разности оптической плотности образца при 77 К, — – суммарная кривая спектрального анализа; II – при $T = 300$ К при атмосферном давлении (кривая 1) и $P_{\text{max}} \approx 2.9$ ГПа (кривая 2)

Спектральный анализ обнаружил две линии с максимумами при длинах волн 450 и 520 nm в двух разных экспериментах (ИДСП при $T = 300$ К и ИТСП при атмосферном давлении) [19]. Сравнение линии на рис. 5,а, полученной при $T = 77$ К, с линией на рис. 5,б, полученной при $T = 300$ К и $P = 3.072$ ГПа, позволяет сделать вывод, что они идентичны, и заключить, что в данном случае присутствует завершённый переход в низкоспиновое состояние под давлением при комнатной температуре. При повышении и понижении давления соединение демонстрирует прямой и обратный СП (см. рис. 4), т.е. имеет место обратимый ИДСП при $T = 300$ К.

Как известно из литературы [20,21], при переходе ионов Fe^{2+} в низкоспиновое состояние вместе с полосой пропускания перехода ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$ возникает полоса пропускания, связанная с разрешённым по спину $d-d$ -переходом ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$.

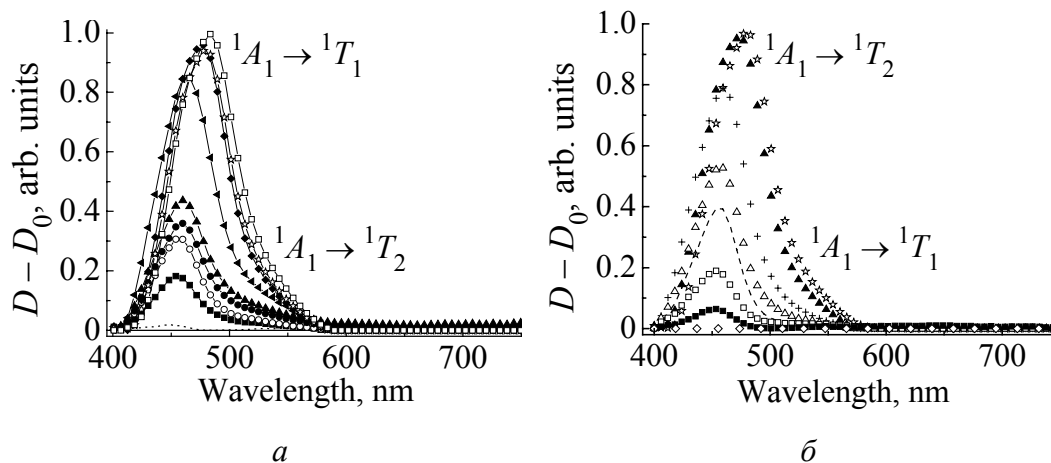


Рис. 4. Спектральные зависимости разности оптической плотности от длины волны для $\text{Fe}(\text{PhPy})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ при дискретном повышении (а) и понижении (б) давления, GPa: а: — — 10^{-4} , ---- — 0.75, ■ — 0.95, ○ — 1.13, ● — 1.36, ▲ — 1.6, ◀ — 1.93, ◆ — 2.49, ☆ — 2.66, □ — 3.07; б: ◇ — 10^{-4} , ■ — 0.92, □ — 1.03, --- — 1.15, △ — 1.31, + — 1.85, ▲ — 2.35, ☆ — 2.65

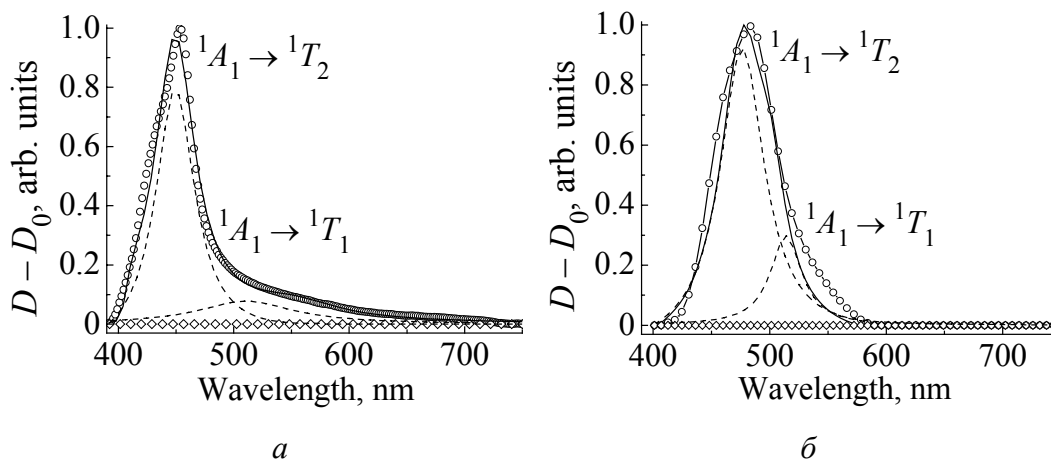


Рис. 5. Спектральные зависимости разности оптической плотности от длины волны для $\text{Fe}(\text{PhPy})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$: а – при атмосферном давлении и температурах 77 К (○) и 300 К (◇), б – при $T = 300$ К в условиях атмосферного (◇) и $P_{\text{max}} = 3.072$ GPa (○) давлений; кривые: --- – линии спектрального анализа разности оптической плотности образца при $T = 77$ К (а) и $T = 300$ К, $P_{\text{max}} = 3.072$ GPa (б), — – суммарная кривая спектрального анализа

На рис. 5 отчетливо видно, что в исследуемом соединении **1** полоса пропускания перехода $^1A_1 \rightarrow ^1T_2$ с максимумом около 450 nm имеет большую интенсивность по сравнению с интенсивностью полосы пропускания перехода $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$ с максимумом около 520 nm. В область максимальной спектральной чувствительности экспериментальной установки (400–750 nm) попадают обе полосы пропускания. В этом случае можем рассчитать долю низкоспиновой фазы в соединении **1** при фиксированном давлении по изменению

площадей линий в области максимальной спектральной чувствительности, где присутствуют обе полосы пропускания [19].

Полученная таким способом зависимость доли низкоспиновой фазы γ_{LS} от давления P для соединения **1** приведена на рис. 6. Давления переходов $P_{1/2}$ для соединения **1** при увеличении ($P_{1/2}^{\uparrow} = 1.535$ GPa) и уменьшении ($P_{1/2}^{\downarrow} = 1.363$ GPa) давления определяли при равновесной концентрации доли низкоспиновой γ_{LS} и высокоспиновой γ_{HS} фаз, т.е. $\gamma_{HS} = \gamma_{LS} = 1/2$. СП происходит достаточно плавно с гистерезисом шириной $\Delta P_{1/2} = P_{1/2}^{\uparrow} - P_{1/2}^{\downarrow} = 0.172$ GPa при давлении $P_{1/2} = (P_{1/2}^{\uparrow} + P_{1/2}^{\downarrow})/2 = 1.449$ GPa.

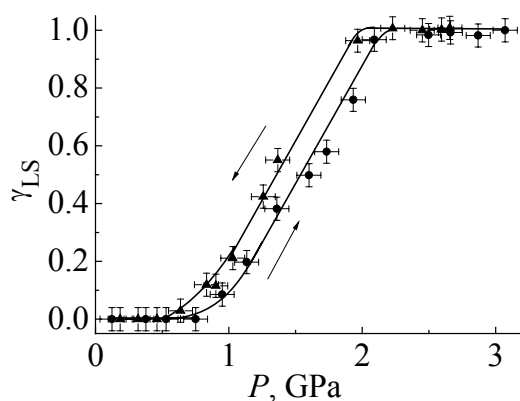


Рис. 6. Зависимость доли низкоспиновой фазы от давления при 300 К для $\text{Fe(PhPy)}_2\text{Ni(CN)}_4$

Заключение

Исследованы СП в двумерных координационных полимерах $\text{Fe(PhPy)}_2\text{Ni(CN)}_4$, $\text{Fe(PhPy)}_2\text{Pd(CN)}_4$, $\text{Fe(PhPy)}_2\text{Pt(CN)}_4$ под воздействием давления и температуры. Установлено, что индуцированный температурой завершённый и обратимый фазовый переход высокий спин–низкий спин с гистерезисом наблюдается у всех трех полимеров, но форма кривых перехода существенно отличается. Различен также характер влияния давления на ИТСП, а именно с ростом давления для состава **1** T_c увеличивается, а для состава **3** – уменьшается. При индуцировании СП давлением при постоянной комнатной температуре завершённый и обратимый фазовый переход высокий спин–низкий спин был получен только в соединении **1**. Отсутствие СП в составах **2**, **3** под давлением связано, по-видимому, с тем, что в них с ростом давления температура перехода понижается.

Сравнивая полученные результаты с результатами исследований других соединений хофмановского типа, можно сделать вывод, что, несмотря на одинаковую структуру этих полимеров, они обладают различными типами фазового перехода высокий спин–низкий спин и различным поведением СП при изменениях давления и температуры. Такое поведение может быть вызвано только различным влиянием допирования элементами Ni, Nd и Pt.

1. G.G. Levchenko, A.V. Khristov, and V.N. Varyukhin, *Low Temp. Phys.* **40**, 571 (2014).
2. S. Venkataramani, U. Jana, M. Dommaschk, F.D. Sönnichsen, F. Tuczek, R. Herges, *Science* **331**, 445 (2011).
3. Steffen Thies, Hanno Sell, Christian Schütt, Claudia Bornholdt, Christian Näther, Felix Tuczek, and Rainer Herges, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 16243 (2011).
4. V. Meded, A. Bagrets, K. Fink, R. Chandrasekar, M. Ruben, F. Evers, A. Bernard-Mantel, J.S. Seldenthuis, A. Beukman, and H.S.J. van der Zant, *J. Phys. Chem.* **B83**, 245415 (2011).
5. Thibaut Forestier, Abdellah Kaiba, Stanislav Pechev, Dominique Denux, Philippe Guionneau, Céline Etrillard, Nathalie Daro, Eric Freysz, and Jean-François Létard, *Chem. Eur. J.* **15**, 6122 (2009).
6. V. Ksenofontov, A.B. Gaspar, G. Levchenko, B. Fitzsimmons, P. Gülich., *J. Phys. Chem.* **B108**, 7723 (2004).
7. G. Levchenko, V. Ksenofontov, A.V. Stupakov, H. Spiering, Y. García, and P. Gülich, *Chem. Phys.* **277**, 125 (2002).
8. V. Martinez, A.B. Gaspar, M.C. Munoz, G.V. Bukin, G. Levchenko, J.A. Real, *Chem. Eur. J.* **15**, 10960 (2009).
9. G. Levchenko, A. Khristov, V. Kuznetsova, V. Shelest, *J. Phys. Chem. Solids* **75**, 966 (2014).
10. G. Levchenko, G.V. Bukin, A.B. Gaspar, and J.A. Real, *Russ. J. Phys. Chem.* **A83**, 951 (2009).
11. G. Levchenko, G.V. Bukin, S.A. Terekhov, A.B. Gaspar, V. Martinez, M.C. Munoz, and J.A. Real, *J. Phys. Chem.* **B115**, 8176 (2011).
12. Г.В. Букин, С.А. Терехов, А.В. Gaspar, J.A. Real, Г.Г. Левченко, *ФТВД* **20**, № 2, 31 (2010).
13. Victor Martinez, Zulema Arcis Castillo, M. Carmen Muñoz, Ana B. Gaspar, C. Etrillard, Jean-François Létard, Sergey A. Terekhov, Gennadiy V. Bukin, Georgiy Levchenko, and Jose A. Real, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 813 (2013).
14. С.А. Терехов, Г.В. Букин, Г.Г. Левченко, А. Gaspar, J.A. Real, *ФТВД* **22**, № 3, 69 (2012).
15. Г.В. Букин, Г.Г. Левченко, А. Gaspar, J.A. Real, *ФТВД* **16**, № 1, 51 (2006).
16. A.B. Gaspar, G. Agusti, V. Martinez, M.C. Muñoz, G. Levchenko, J.A. Real, *Inorg. Chim. Acta* **358**, 4089 (2005).
17. M. Seregyuk, A.B. Gaspar, V. Ksenofontov, M. Verdaguer, F. Villain, P. Gülich, *Inorg. Chem.* **48**, 6130 (2009).
18. M. Baran, V. Dyakonov, L. Gladczuk, G. Levchenko, S. Piechota, H. Szymczak, *Physica C* **241**, 383 (1995).
19. В.А. Волошин, А.И. Касьянов, *ПТЭ* № 5, 170 (1982).
20. Ana B. Gaspar, Georgiy Levchenko, Sergey Terekhov, Gennadiy Bukin, Javier Valverde-Muñoz, Francisco J. Muñoz-Lara, Maksym Seregyuk, and José A. Real, *Eur. J. Inorg. Chem* **2014**, 429 (2014).
21. H.G. Drickamer, C.W. Frank, C.P. Slichter, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **69**, 933 (1972).
22. P. Gutlich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem.* **106**, 2109 (1994).

S.A. Terekhov, G.V. Bukin, L.V. Berezhnaya

SPIN TRANSITION IN GROUP 2D COORDINATION COMPOUNDS
 $\text{Fe}(\text{PhPy})_2\text{M}(\text{CN})_4$ (M – Ni, Pd, Pt) INDUCED BY PRESSURE
 AT AMBIENT TEMPERATURE AND TEMPERATURE
 AT ATMOSPHERIC PRESSURE

In work phase transitions high spin–low spin in new coordination 2D-polymers Hofman of type $\text{Fe}(\text{PhPy})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ (1), $\text{Fe}(\text{PhPy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ (2) и $\text{Fe}(\text{PhPy})_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ (3) induced are investigated by pressure at ambient temperature and temperature at the fixed external pressure. It is revealed, that induced of the temperature completed and reversible phase transition high spin the low spin with a hysteresis are observed the temperature at all three polymers, but the form of curves of transferring essentially differs in various connections. Character of influence of pressure upon the induced spin transition differs also, namely, for composition (1). T_c increases with pressure boost, and at composition (3) decreases. The spin transition induced by pressure is observed only in (1). Various character of spin transition in the investigated {researched} compounds is connected with influence of ions Ni, Pd and Pt.

Keywords: coordination compounds, phase transition high spin–low spin, high pressure

Fig. 1. Fragment of the volume structure of $\text{Fe}(\text{PhPy})_2\text{M}(\text{CN})_4$

Fig. 2. Temperature dependences of the molar magnetic susceptibility in $\text{Fe}(\text{PhPy})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ (a), $\text{Fe}(\text{PhPy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ (b), $\text{Fe}(\text{PhPy})_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ (c) at varied constant pressure, GPa: a: $\square - 10^{-4}$, $\times - 0.2$, $\dots - 0.53$, $--- - 0.63$, $- \cdot - \cdot - 0.74$, $- - - 0.94$; b: $-\circ-$ 10^{-4} ; c: $\blacksquare - 10^{-4}$, $\circ - 0.46$, $\blacktriangle - 0.73$, $- - - 1.0$

Fig. 3. Spectral wave length dependences of the difference of the optical density in $\text{Fe}(\text{PhPy})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ (a) and $\text{Fe}(\text{PhPy})_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ (b) in different conditions: I – at atmospheric pressure and the temperature of 77 K (\circ) and 300 K (\square). The dashed lines are the lines of the spectral analysis of the difference of optical density of the sample at 77 K, and the solid line is the accumulation curve of spectral analysis; II – at $T = 300$ K and atmospheric pressure (curve 1) and $P_{\text{max}} \approx 2.9$ GPa (curve 2)

Fig. 4. Spectral wave length dependence of optical density in $\text{Fe}(\text{PhPy})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ at discrete increase (a) and decrease (b) of the pressure, GPa: a: $- - - 10^{-4}$, $---- - 0.75$, $\blacksquare - 0.95$, $\circ - 1.13$, $\bullet - 1.36$, $\blacktriangle - 1.6$, $\blacktriangleleft - 1.93$, $\blacklozenge - 2.49$, $\star - 2.66$, $\square - 3.07$; b: $\diamond - 10^{-4}$, $\blacksquare - 0.92$, $\square - 1.03$, $--- - 1.15$, $\triangle - 1.31$, $+ - 1.85$, $\blacktriangle - 2.35$, $\star - 2.65$.

Fig. 5. Spectral wave length dependences of the difference of optical density in $\text{Fe}(\text{PhPy})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$: a – at atmospheric pressure and the temperature of 77 K (\circ) and 300 K (\diamond), (\diamond), b – at $T = 300$ K at atmospheric (\diamond) и $P_{\text{max}} = 3.072$ GPa (\circ) pressures. The dotted curves are the lines of spectral analysis of the difference of the optical density of the sample at 77 K (a) and 300 K, $P_{\text{max}} = 3.072$ GPa (b); the solid line is the accumulation curve of the spectral analysis

Fig. 6. Pressure dependence of the low-spin phase share at 300 K in $\text{Fe}(\text{PhPy})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$