文章编号:1674-2869(2026)01-0042-12

自旋交叉现象的表征测试技术及其研究进展

曾意迅[1],江梦云[1],乐彩月[1],石胜伟*[1,2]
1. 武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430205;
2. 光电化学材料与器件教育部重点实验室(江汉大学),湖北 武汉 430056

摘 要:自旋交叉配合物是一类在外界激励作用下能够实现高低自旋态可逆转变的分子体系,这些激励包括温度、压力、光照和电场等多种形式,它们能够显著改变配合物分子的物理性质,如磁性、光学特性、电学行为、分子结构、振动模式和弹性相互作用等,因此,自旋交叉配合物在光热传感、开关存储和信息显示等领域展现出潜在的应用前景。本文针对自旋交叉配合物的表征测试技术进行了系统的综述。首先介绍了当前几种主要的表征测试方法及其工作原理,其次通过具体案例分析不同方法在研究中的应用,突出了它们在解析自旋交叉现象中的作用和优势,此外,还对表征测试方法的发展趋势进行了展望。这不仅有助于加深对自旋交叉现象的理解,还为相关领域的应用提供了重要支持。

关键词:自旋交叉;超导量子干涉仪;X射线吸收光谱;X射线衍射;穆斯堡尔谱;拉曼光谱;荧光发射光谱;研究进展
中图分类号:TM241.1 **文献标识码**:A **DOI**:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202209017

Characterization and measurement techniques for spin crossover phenomena: a review

ZENG Yixun[1], *JIANG Mengyun*[1], *YUE Caiyue*[1], *SHI Shengwei*[*1,2]
1. School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China;
2. Key Laboratory of Optoelectronic Chemical Materials and Devices (Jianghan University), Ministry of Education, Wuhan 430056, China

Abstract: Spin crossover (SCO) complexes are a class of molecular systems capable of reversible switching between high spin (HS) and low spin (LS) states under external stimuli such as temperature, pressure, light, and electric fields. These transitions significantly alter the physical properties of the complexes, including their magnetic, optical, and electrical behaviors, as well as molecular structure, vibrational modes, and elastic interactions. Consequently, SCO complexes exhibit broad application prospects in areas of photothermal sensing, switching, memory, and information display. This review systematically summarized the characterization techniques for SCO complexes. It introduced the main current characterization methods and their working principles, illustrated their application in research through specific case studies, and highlighted their roles and advantages in analyzing SCO phenomena. Moreover, development trends of these characterization and testing methods were proposed. This review not only aids deepening understanding of spin crossover phenomena but also provides support for applications in related fields.

收稿日期:2022-09-14
基金项目:国家自然科学基金(52173183);湖北省自然科学基金(2021CFB598);光电化学材料与器件教育部重点实验室开放课题(JDGD-202207)
作者简介:曾意迅,硕士研究生。Email:1916372775@qq.com
*通信作者:石胜伟,博士,特聘教授。Email:shisw@wit.edu.cn
引文格式:曾意迅,江梦云,乐彩月,等. 自旋交叉现象的表征测试技术及其研究进展[J]. 武汉工程大学学报,2026,48(1):42-53.

Keywords: spin crossover; superconducting quantum interference device; X-ray absorption spectroscopy; X-ray diffraction; Mössbauer spectra; Raman spectra; fluorescence emission spectroscopy; research progress

自旋交叉（spin crossover，SCO）现象[1-3]是指某些具有 d^n（n=4~7）电子组态的第一过渡金属离子配合物，当中心金属离子处于八面体配位场时，在温度、压力、光照、电场、磁场或客体分子的变化等外场激励下，高自旋态（high spin，HS）和低自旋态（low spin，LS）之间发生可逆转变的一种现象，也称为自旋跃迁或自旋转变[4-6]。迄今为止自旋交叉配合物体系已经从最初的 Fe(Ⅲ)体系发展到 Mn(Ⅲ)、Fe(II)、Co(Ⅲ)、Co(II)和 Ni(II)等过渡金属配合物体系，其中 Fe(II)体系是目前研究最多的一类自旋交叉配合物[7]。

以 Fe(II)为例，图 1 给出了 Fe(II)配合物中配位场对过渡金属外层 d 轨道的影响示意图，Δo 为分裂能，ΔT、ΔP 和 Δguest 分别为温度变化、压力变化和客体分子变化，$h\nu$ 为光照，E 为电场，B 为磁场。根据晶体场理论，当过渡金属原子处于强晶体场中，晶体场分裂能 Δ 大于电子成对能 P 时，过渡金属的外层 d 电子会优先占据底层分子轨道，此时，所有价带 d 电子成对，金属配合物分子表现为抗磁性，为低自旋态；当过渡金属原子处于弱晶体场中，晶体场分裂能 Δ 小于电子成对能 P 时，过渡金属外层电子较容易进入上层分子轨道，此时，价带 d 电子会优先占据所有的空轨道，分子具有较多的未成对电子，金属配合物分子表现为顺磁性，为高自旋态。当过渡金属原子处于中等强度的晶体场中，高自旋态和低自旋态之间的能量差与 K_BT（K_B 为玻尔兹曼常数，T 为开尔文温度）相近，配位中心金属离子在外界环境的影响下，高自旋态和低自旋态之间会发生可逆转变，从而产生自旋交叉现象。

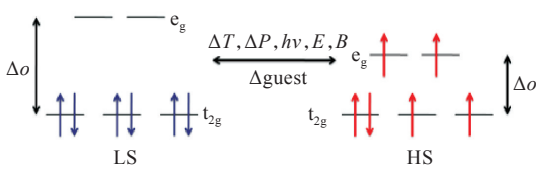

图 1　Fe(II)自旋交叉配合物的自旋转变示意图

Fig. 1　Spin switching in a Fe(II) SCO complex

此外，配合物的自旋转变现象通常还伴随着其他协同效应，例如颜色、体积、磁性、介电常数等物理化学性质的变化，并存在较大的磁滞效应等[8-9]。因此自旋交叉材料有望在光热压力传感器[10-12]、光热开关[13-14]、记忆存储以及信息显示等领域得到潜在应用。由于自旋交叉现象通常在较低温度发生，极大地限制了其器件应用，因此，开发具有室温以上自旋转变的配合物是一个重要的研究方向。1994 年，Kröber 等[15]首次制备出在室温附近发生自旋转变的自旋交叉配合物 $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$，并且这个分子具有接近 50 K 宽度的温度磁滞区间，其接近室温的自旋转变温度以及较宽的温度磁滞特性，使得其在信息显示和数据存储等方面的应用有望得以实现[16-18]。

本文概述了自旋交叉的类型和研究自旋交叉现象的主要表征测试技术，对几种常见的现代测试技术的工作原理以及应用进行了介绍，并对其发展趋势进行了展望，希望能够为自旋交叉领域的未来研究提供一些借鉴。

1　自旋转变的类型

通常采用高自旋态分子的摩尔分数（γ_{HS}）随温度（T）的变化关系表征自旋交叉配合物对温度的依赖性，即 $\gamma_{HS}=f(T)$ 曲线。一般将 γ_{HS}=0.5 时的温度称为自旋转变温度（升温过程：$T_{1/2}\uparrow$，降温过程：$T_{1/2}\downarrow$），也可以称之为居里温度（升温过程：$T_C\uparrow$，降温过程：$T_C\downarrow$）。温度依赖的自旋交叉现象的表现形式有多种，均与过渡金属元素和配位体有关系。根据 $\gamma_{HS}=f(T)$ 曲线，自旋交叉现象可以分为 5 种类型，分别为渐变型、突变型、滞回型、阶梯型、不完全转变型等[19-22]，如图 2 所示。

图 2(a)的自旋转变以完全但渐进的方式发生：随着温度的变化，曲线变化较为平缓，在较弱的协同作用下容易发生，这有望在传感器中得到应用[23]；图 2(b)的自旋转变为突变型：由于体系间协同作用力强，在自旋转变温度附近，极小的温度区间内能够发生自旋突变，这在开关类器件中有应用前景；图 2(c)的自旋转变为滞回型：配合物在同一温度下，升温和降温过程中，存在两种不同的稳定状态即系统中存在双稳态，可以产生记忆存储效应[24]；图 2(d)的自旋转变为阶梯型：自旋交叉配合物在不同温度下存在稳定或亚稳定状态，自旋转变需要分多步完成，这表明它可以将分子从二元开关转变为三元（或多元）开关[25]；图 2(e)的自旋转变为不完全型：由于外界因素的影响，过渡金属中心离子的自旋转变发生不完全，致使整个分子呈现出高低自旋态共存的状态[26]。

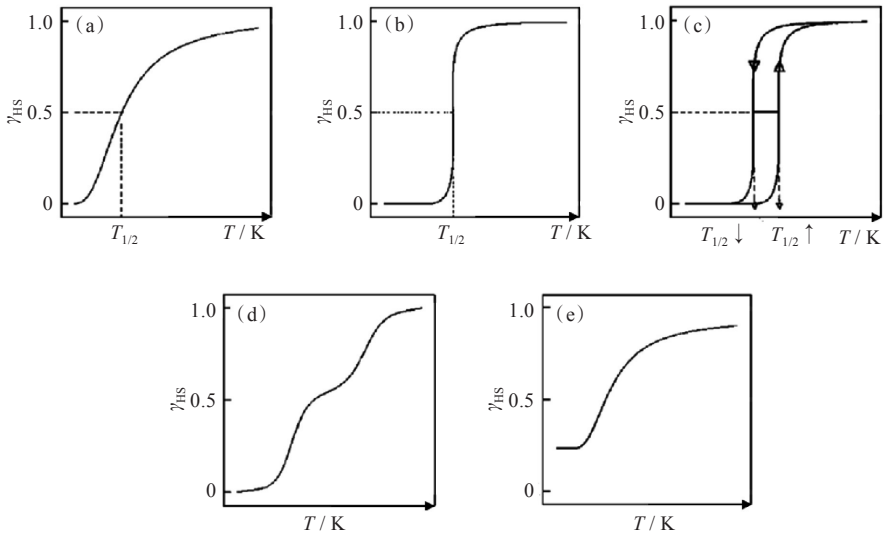

图2 自旋交叉现象的类型:(a)渐变型,(b)突变型,(c)滞回型,(d)阶梯型,(e)不完全型[22]

Fig. 2 Types of SCO phenomena:(a) gradual,(b) abrupt,(c) hysteretic,(d) stepwise,(e) incomplete [22]

通过自旋交叉现象的表征测试可以判断自旋交叉配合物的自旋转变类型,从而实现其在不同功能器件中的应用。

2 自旋交叉现象的表征测试方法

自旋交叉现象与分子间各种协同效应相互关联,现代表征测试技术的发展为确定化合物的协同变化提供了有力的支持。目前表征和检测分子自旋态的方法主要有变温磁化率、变温红外光谱、变温拉曼光谱、变温核磁共振谱等,尤其是变温X射线单晶结构的解析,有利于理解自旋交叉过程中的协同效应。当难以获得配合物的单晶结构信息时,外延X射线吸收精细结构技术有望成为分析自旋态的有效替代方案。这种方法能够详细描绘配合物中心离子周围的配位环境。此外,对于铁基自旋交叉配合物,铁离子在不同自旋状态时穆斯堡尔谱的同质异能位移和四极矩分裂都有差异,因此,穆斯堡尔谱是目前研究铁系自旋交叉配合物的最有效的手段之一[27]。

2.1 超导量子干涉仪

超导量子干涉仪(superconducting quantum interference device,SQUID)是一种将磁通转化为电压的磁通传感器,其基本原理是通过超导体环路中的约瑟夫森结构,使得环路内部的超导电流能够对外部磁通敏感从而实现从磁通到电压的转换。以SQUID为基础派生出多种传感器和测量仪器,可以用于磁场、电压、磁化率等物理量的测量。两块超导体被一层薄的势垒隔开时,便会构成一个约瑟夫森隧道结。在适当的偏置电流下,约瑟夫森隧道结的两端会发生宏观量子干涉现象。具体表现为:隧道结两端的电压随环路内外磁通量的变化而发生周期性振荡,其周期为单个磁通量量子(Φ_0=2.07×10^{-15} Wb)。此类基于约瑟夫森结的环路结构即称为SQUID[28]。随着自旋交叉的发生,配合物的磁性会发生变化,具体表现为强顺磁(HS状态)和弱顺磁或(几乎)抗磁(LS状态)之间的可逆转变。因此研究人员可以利用SQUID测量配合物在不同温度下的磁化率,探讨自旋交叉现象及其对配合物性质的影响。

2021年,Gakiya-Teruya等[29]对[Fe(tBu$_2$qsal)$_2$](tBu$_2$qsal=2,4-二丁基-6-(喹啉-8-亚氨基)甲基苯酚)多晶样品进行了变温摩尔磁化率(χ_M)的测量。在室温下测得的$\chi_M T$值为3.0 emu·mol^{-1}·K,与通过晶体结构分析确定的HS态Fe(II)离子的存在相一致。随着温度的降低,$\chi_M T$值几乎保持不变,直到$T_{1/2}\downarrow$=117 K时,$\chi_M T$值突然下降,表明配合物发生了HS态向LS态的自旋跃迁(图3中的蓝色曲线)。当加热到300 K时,又发生了LS态向HS态的转变,此时$T_{1/2}\uparrow$=129 K(图3的红色曲线),升温与降温曲线具有12 K的磁滞宽度。这种突变的自旋转变行为取决于SCO分子之间相互作用的强度[30-31]。这种相互作用延迟了降温阶段的HS→LS转变,也延迟了在升温阶段的LS→HS转变,从而发生具有热磁滞现象的自旋转变。一旦体系达到启动和传播雪崩式相变所需的临界成核位点数量,在跨越约12 ℃的温度区间内,其冷却与升温区间的相应自旋转变便会急剧发生[32]。

此外,研究人员发现在一些基于双(吡唑基)吡啶配体的同位性Fe(II)配合物中,高效的层间堆积通常导致突然且具有热滞后的自旋跃迁[33]。

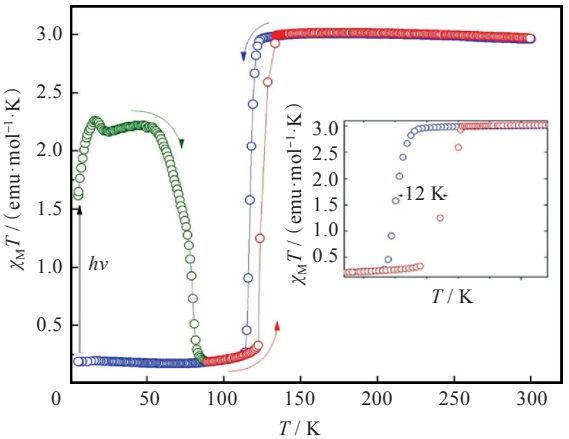

图3　[Fe(tBu$_2$qsal)$_2$]在冷却（蓝色）和加热（红色）时的$\chi_M T$随温度的变化。插图为热滞后自旋转变的局部放大图。绿色曲线为在5 K时通过光诱导的LS到HS的转变[29]

Fig. 3　$\chi_M T$ versus temperature for [Fe(tBu$_2$qsal)$_2$] on cooling (blue) and heating (red), showing thermal hysteresis (inset) and a light-induced LS→HS transition at 5 K (green)[29]

SQUID是研究自旋交叉现象一种强有力的表征手段，通过变温磁化率可以直观地表征自旋转变现象。我国在低温SQUID技术方面已经有相当的基础和一定的应用经验，但由于液氦价格昂贵且技术复杂，实际应用并不广泛。因此，应将高温SQUID技术作为研究的重点，这不仅符合我国的国情，也能更快地获得实际效果。SQUID涉及多学科和技术，必须结合电子、机械、低温、真空、计算机等厂家和研究单位的优势，同步开展各个方向的研究。此外，要时刻关注国外的动态发展，加强国际交流，以减少重复研究并争取国际合作。

2.2　X射线吸收光谱

几乎在发现X射线的同时，人们就发现X射线会透过物质，但强度减弱，而且透射强度（I）与入射光的强度（I_0）有关，X射线吸收光谱（X-ray absorption spectroscopy，XAS）描述了透射强度（I）和与入射光的强度（I_0）之间的关系，可用式（1）表示：

$$I=I_0 e^{-\mu x} \qquad (1)$$

式（1）中：I_0为入射光强度，μ为物质的线吸收系数，x为透过的样品厚度。当X射线穿过样品时，由于样品对X射线的吸收，光的强度会发生相应的衰减，这种衰减与样品的组成及结构密切相关。XAS技术是利用X射线入射前后信号变化分析材料元素组成、电子态及微观结构等信息的光谱学手段[34]。XAS可以用于研究过渡金属元素的电子结构，通过分析原子核与价电子之间的跃迁过程实现元素特异性分析。自旋转变会导致自旋状态下价电子之间的差异，从而为探索过渡金属元素的电子结构提供了一种有力的工具。特别是，L边吸收XAS理论上能够提供过渡金属的三维轨道特性，并详细揭示中心位置的过渡金属与其邻近配体之间的键合性质。

2015年，Bernien等[35]采用XAS技术研究了Fe $L_{2,3}$吸收边的自旋信息，提供了亚单层的灵敏度和清晰可分辨的HS和LS光谱。在T=70 K以下时，采用减小X射线光通量的方法降低软X射线诱导的激发态俘获（soft X-ray induced excited spin-state trapping，SXIESST）的影响[36-37]。图4显示了0.4个单分子层［Fe(bpz)$_2$phen］（bpz=双(吡唑基-1-基)硼氢化物，phen=9,10-邻菲啰啉）在高定向热解石墨（highly oriented pyrolytic graphite，HOPG）上的温度和光诱导的自旋态转变。Fe $L_{2,3}$ XAS光谱在室温（红线）和T=6 K（蓝线）时明显不同。为了研究其光诱导自旋态捕获现象（light induced excited spin-state trapping，LIESST），首先在6 K条件下不经过绿光照射得到Fe $L_{2,3}$ XAS光谱，然后，通过绿光照射34 min后，Fe $L_{2,3}$ XAS光谱完全发生了改变，与在300 K下记录的光谱非常相似。室温和光照后的Fe L_3边缘为双峰结构，峰值分别为708.4 eV和709.1 eV。绿色光谱是在6 K且有光照的情况下测定，其具有709.7 eV的单峰和711.8 eV的卫星峰。Fe L_3边的积分强度相对于总积分强度（即分支比），在室温为0.77(2)，6 K为0.67(2)，低温光照后为0.79(2)。Fe $L_{2,3}$的共振强度向更高的光子能量转移，谱线吸收峰的位置改变以及分支比的降低是HS→LS跃迁的特征，且该配合物在6 K表现出LIESST的现象，这在类似的SCO配合物中已有报道[38-40]。在定性方法中，HS和LS态Fe L_3 XAS光谱的变化可以用单电子模型解释，其中XAS探测了未占据的e_g和t_{2g}轨道。HS态的e_g和t_{2g}能级均有2个空穴，频谱呈现双峰特征。在LS状态下，只有e_g能级包含空穴，产生单峰。然而，必须考虑到初态和终态的多电子性质，这也导致了显著的多重精细结构的共振。此外，同为HS态（室温以及在6 K光诱导），两者的XAS光谱存在差异，主要是由于两者HS态的热分布不同，这也可以通过理论计算得以证实。

X射线吸收分析方法具有以下优点：①适用对象广泛，涵盖液态、固态和气态物质，其分析仅受样品中原子种类和数目的影响，而与物质状态无关。每种分析对象对X射线的吸收量固定，不受其存在形式的影响。②具有荧光X光谱分析方法的众多优点，如所需样品少、分析速度较快、不

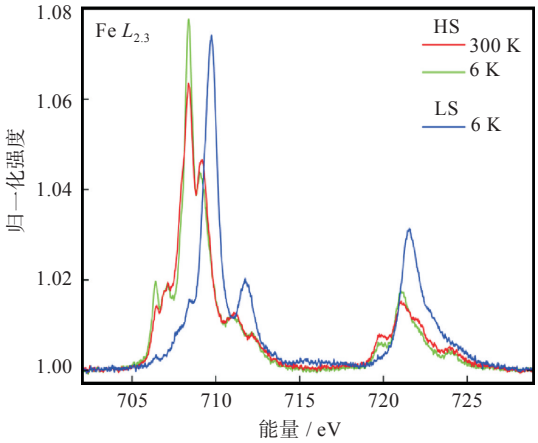

图4 0.4个单分子层[Fe(bpz)$_2$phen]在高定向热解石墨HOPG上的Fe $L_{2,3}$ XAS随温度变化。在T=6 K时,用绿光照射样品前后的光谱分别用蓝线和绿线表示[35]

Fig. 4 Temperature-dependent Fe $L_{2,3}$ XAS of a 0.4 monolayer of [Fe(bpz)$_2$phen] on HOPG. Spectra recorded at 6 K before (blue) and after (green) illumination with green light are shown[35]

破坏样品等。

2.3 X射线衍射

当材料发生自旋转变时,其晶体结构也会发生相应的变化。当一束单色X射线入射到晶体时,由于晶体是由原子规整排列形成的晶胞组成,这些规整排列的原子间距离与入射X射线波长有相同数量级,由不同原子散射的X射线之间会发生相互干涉,在某些特殊方向上产生较强的X射线衍射(X-ray diffraction,XRD),衍射线在空间分布的方位和强度与晶体结构密切相关,这就是X射线衍射的基本原理[41]。当温度变化时,配合物的晶体结构也会发生相应的变化,XRD是一种反映晶体结构的有力表征手段,因此可以通过变温XRD测量的晶格参数c的变化来证实自旋交叉现象的发生。

2021年,Haraguchi等[42]利用逐层生长的方法(layer-by-layer,LBL)制备了一种异质结构金属-有机骨架(metal-organic framework,MOF)的薄膜Nipz5L-Ptpz30L,该薄膜由5层Nipz(底部缓冲层)和30层Ptpz(上层)组成。在众多可制备薄膜的MOF材料中,霍夫曼型MOF{Fe(pz)[M(CN)$_4$]}[pz=吡嗪;M=Ni(Nipz),M=Pt(Ptpz)]具有优异的性能,并且在自旋跃迁过程中伴随明显的结构变化。Ptpz的自旋转变温度可控制在300~380 K范围内,通过制备具有Nipz缓冲层的纳米尺寸异质结构薄膜实现对其自旋转变的调控,其中较小尺寸的Nipz晶格对Ptpz层可以产生外延压缩应变。变温XRD证实,所制备的异质结构薄膜的自旋转变温度显著升高,并发生了动态结构转变。

(001)和(002)峰位均随温度升高和降低发生可逆的变化[图5(a)]。根据(001)和(002)峰位可以计算得到晶格参数c,其对应的层间距离变化揭示了Nipz5L-Ptpz30L中自旋跃迁引起的动态结构转变[图5(b)]。这与Ptpz30L形成鲜明对比,Ptpz30L几乎无晶格变化,因为Ptpz30L在300 K以上处于HS状态。在从370 K升温到390 K的过程中,Nipz5L-Ptpz30L在平面外发生显著膨胀。在冷却过程中,晶格参数的变化滞后,直到380 K,晶格参数c才开始下降,表明伴随着动态结构转变的同时还发生了一级自旋转变。可以观察到薄膜的晶格膨胀(~1.0%)小于块体的晶格膨胀(~5.2%)。

由于平面内方向的压缩应变,LS状态下Nipz5L-Ptpz30L的晶格在平面外方向拉长。此外,在HS状态下,Nipz5L-Ptpz30L的层间距离(~1.8%)(在400 K时c=0.719 nm,HS状态)比块体的Ptpz小。在HS状态下,Ptpz30L中也观察到这种晶格收缩[43-44],表明Ptpz30L的层间距离(在室温,HS状态下c=0.714 nm)较小(~2.5%),这可能是表面应变引起的。因此,这两个限制条件会影响Nipz5L-Ptpz30L的结构转变。

随着XRD技术的不断发展与革新,其应用范围日益扩大。除在无机晶体材料研究中发挥核心作用外,XRD在有机材料、钢铁冶金及纳米材料等众多研究领域展现出重要价值,并进一步拓展至瞬态动态过程的原位测量。此外,计算机技术的普及显著增强了XRD技术的功能,使测试过程更高效便捷,同时也推动了双晶衍射、多重衍射等先进测试方法的发展。然而,与之配套的数据分析软件却逐渐暴露出局限性,尤其是软件分析检索的准确度普遍较低。纵观XRD领域的发展趋势,仪器设备朝着高精度与多功能一体化方向演进。然而,相关控制与分析软件的开发速度明显滞后于仪器设备的发展。因此,未来亟须着力于软件系统的全面升级与功能完善,以实现XRD技术整体性能的协同提升。

2.4 穆斯堡尔谱

通过利用多普勒效应调制γ射线的能量,可以实现无反冲原子核的共振吸收,这种实验现象被称为穆斯堡尔效应。当无反冲γ射线经过吸收体时,若入射γ射线的能量与吸收体中的某些原子核的能级间跃迁能量相等,γ射线就会被吸收体共振吸收。若要测出共振吸收的能量大小,必须发射一系列不同能量的γ射线。而利用多普勒效应就

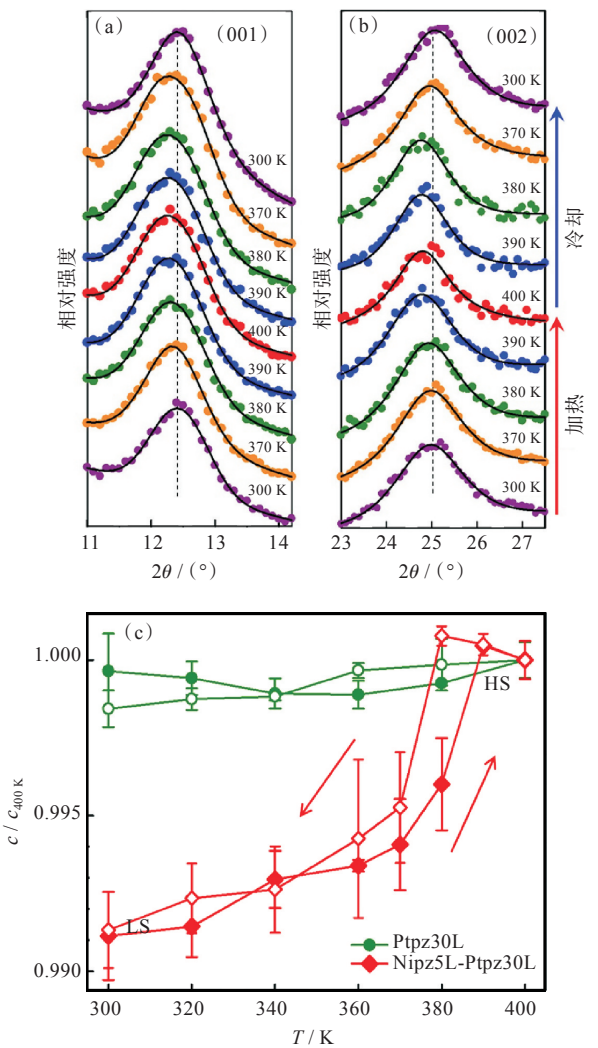

图5　变温面外XRD证实Nipz5L-Ptpz30L和Ptpz30的一级温度依赖相变：(001)(a)和(002)(b)的变温面外XRD图(实心圆和黑线分别表示实验数据和拟合结果)；(c)从面外XRD获得的晶格参数*c*的变化(实心和空心符号分别表示加热和冷却过程)[42]

Fig. 5　First-order temperature-dependent phase transition of Nipz5L-Ptpz30L and Ptpz30 confirmed by variable-temperature out-of-plane XRD: variable-temperature out-of-plane XRD patterns of (001) (a) and (002) (b) reflections, with filled circles and solid lines denoting experimental data and fitting results, respectively; (c) Changes in lattice parameter *c* obtained from out-of-plane XRD, with filled and open symbols denoting heating and cooling processes, respectively[42]

可对γ射线的能量进行调制。通过调整辐射源和吸收体之间的相对速度使其发生共振吸收，测得的γ射线吸收率(或者透射率)与相对速度之间的变化曲线即穆斯堡尔谱。对于含铁离子的自旋交叉配合物，铁离子在不同自旋状态时穆斯堡尔谱的同质异能位移和四极矩分裂都有差异，因此，穆斯堡尔谱是研究铁系自旋交叉配合物的自旋交叉现象的最有效手段之一。对自旋态分数的定量评估需要对样品的穆斯堡尔吸收截面进行分析。在不同的温度下，光谱可以解析为HS和LS贡献的卷积的结果。两者都通过电超精细参数(即异构体位移和四极分裂)以及样品特定参数(如厚度和纹理)描述分子在衬底上优先取向的可能性的参数来表征[45]。

2019年，Cini等[46]采用同步穆斯堡尔谱研究了沉积在金基底上的[Fe(bpz)$_2$(phen)][47](bpz=双(吡唑-1-基)硼氢化物和phen=9,10-邻菲啰啉)分子的自旋交叉效率。自旋跃迁通过温度诱导，或者光诱导的LIESST(光诱导的自旋态捕获)效应实现。两组测量结果都表明，一旦沉积在金基底上，其自旋转变效率相对于本体中的分子发生了改变。薄膜的超精细参数分布的相关性，迄今为止在体相中没有被报道。这归结为铁原子的第一个配位球的几何畸变，可能与薄膜中自旋转换的减少有关。这表明了同步穆斯堡尔谱在表征纳米结构铁基SCO系统方面的潜力，从而成为其在创新纳米级器件中应用的关键工具。

图6给出了两种不同厚度的[Fe(bpz)$_2$(phen)]超薄膜[47]的温度依赖性穆斯堡尔谱。50 nm的厚膜在240 K下的光谱表现为一个四极分裂的偶极子(约2 mm·s^{-1})。[Fe(bpz)$_2$(phen)]在体相HS态的特征频谱是不对称的，指向存在一个较小的LS贡献。当温度降低时，50 nm厚膜的光谱特征是2个主吸收线整体展宽，第3条吸收线的量增加，这是LS双线的一条线，在高温时也有微弱的证据，并以约0.7 mm·s^{-1}为中心。在3.0 K时，HS态的显著贡献仍然存在，表明是一个不完全的自旋转变。在5 nm薄膜样品的光谱[图6(b)]中，可以观察到光谱峰形和位置随温度的明显变化，从而证实了热诱导SCO跃迁，即使在这种情况下，HS的贡献在所有研究的温度范围内都很显著，表明只有部分自旋转变。

穆斯堡尔谱是研究铁系自旋交叉配合物的自旋转变的最有效的表征手段之一，其具有极高的能量分辨率，与其他核谱学技术相比，其仪器硬件成本非常便宜，所研究的对象可以是导体、半导体或绝缘体，试样的制备技术也不复杂，可以是晶体或非晶体的薄膜、固体、表层或粉末，适用范围广泛。

2.5　拉曼光谱

拉曼光谱是监测SCO现象的重要工具，在作为温度函数测量的一系列拉曼光谱中，属于HS和LS状态的振动带可以很容易地识别。金属离子的

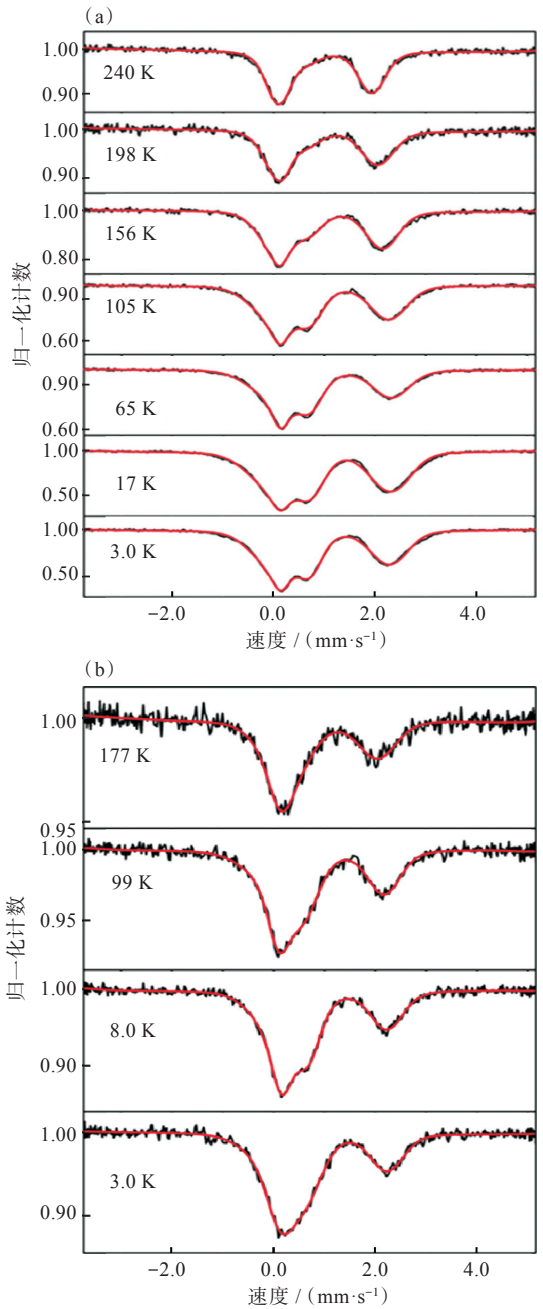

图6 不同厚度的[Fe(bpz)$_2$(phen)]薄膜在不同温度下的Fe穆斯堡尔谱:(a) 50 nm,(b) 5 nm [46]

Fig. 6 Fe Mössbauer spectra for [Fe(bpz)$_2$(phen)] thin films of varying thicknesses recorded at various temperatures: (a) 50 nm, (b) 5 nm [46]

自旋态变化显著影响配体的振动模式,尤其是金属配体键的伸缩和弯曲振动。例如,由于HS态形成的金属离子的反键自旋轨道($t_{2g}^4e_g^2$)会导致配体键的延展,使得Fe(II)的SCO配合物中,HS态的Fe—N键长度(约0.20~0.22 nm)比LS态(约0.18~0.20 nm)长约10%。因此通过低频拉曼光谱可以有效监测不同自旋态之间的键长变化。然而,目前对于SCO现象的详细拉曼光谱研究还较为有限。

2019年,Lada等[48]报道了变温度拉曼光谱研究[Fe^{II}{$N(CN)_2$}$_2$(abpt)$_2$][其中abpt为4-氨基-3,5-双(吡啶-2-基)-1,2,4-三氮唑]的自旋交叉行为。这种多晶型化合物的不对称单元由该化合物两种不同的晶型组成,位于2个独立的反转中心。因此有2个晶体独立的二价铁原子(Fe1和Fe2)。图7显示了[Fe^{II}{$N(CN)_2$}$_2$(abpt)$_2$](粒径为300 nm)样品在室温、223、123和83 K下的低频拉曼光谱,并绘制了[Fe^{II}{$N(CN)_2$}$_2$(abpt)$_2$]的LS形式的计算光谱(虚线)。显著的光谱变化归因于样品的SCO行为引起的结构上的改变(从HS→LS态到LS→HS态的自旋转变)。值得注意的是,低温下出现162 cm^{-1}和457 cm^{-1}两个新峰,其强度随温度的降低而增加。根据LS形式[Fe^{II}{$N(CN)_2$}$_2$(abpt)$_2$]的计算谱,预计两种正常振型在相似的波数(在168 cm^{-1}和463 cm^{-1})。这些模态是LS {$Fe^{II}N_6$}配位球的特征,主要是轴向配位Fe^{II}—N键(168 cm^{-1})和赤道铁氮键的拉伸振动(463 cm^{-1})。这2个新峰反映了随着温度降低,含铁分子LS形式的逐渐形成。

温度的变化不仅会影响SCO配合物中的金属施主原子键,而且还会通过诱导作用影响分子中的其他键,包括配体中的键,与此类键相关的拉曼峰可用作自旋跃迁的标记。这种次级效应的影响表现为[Fe^{II}{$N(CN)_2$}$_2$(abpt)$_2$]对以abpt振动模式为主的光谱范围的影响(图7),但对末端二氰胺配体的C≡N键的伸缩振动的影响更强烈(图8)。

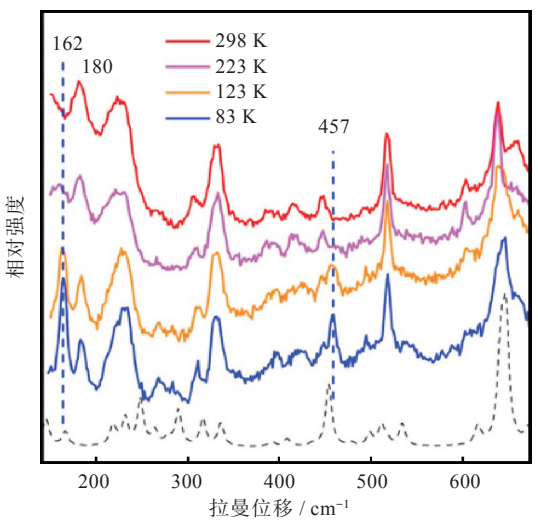

图7 [Fe^{II}{$N(CN)_2$}$_2$(abpt)$_2$](粒径为300 nm)在不同温度下的低频拉曼光谱。激发波长为λ_0 = 632.8 nm。底部虚线给出了相同光谱区域的LS组分的计算拉曼光谱[48]

Fig. 7 Low-frequency Raman spectra (λ_0 = 632.8 nm) of a [Fe^{II}{$N(CN)_2$}$_2$(abpt)$_2$] film (particle size: 300 nm) at various temperatures. The simulated spectrum for LS state in the same spectral region is shown as a dashed line at the bottom[48]

在配体 abpt 的光谱区域，分别位于 1 165 cm^{-1} 和 1 306 cm^{-1} 处的 2 个峰受 SCO 跃迁相关的结构变化影响最大，这种现象在低温下表现强烈。这两种模式都与吡啶环的弯曲以及 Fe(II)原子的相互作用有关。此外，在 LS 形式[Fe{(6-Mepy)$_3$tren}]$(PF_6)_2$[49] 的拉曼光谱中，(6-Mepy)$_3$tren 是由三乙烯四胺与 6-甲基-2-吡啶基碳醛的三等量缩合得到的多齿席夫碱。在一般类型 $\{[Fe^{II}(pyz)M_{II}(CN)_4]\}_n$[50] 中，pyz 为吡嗪，M 为 Ni、Pd、Pt 的 3D 配位聚合物中，也观察到类似的吡嗪振动模式。

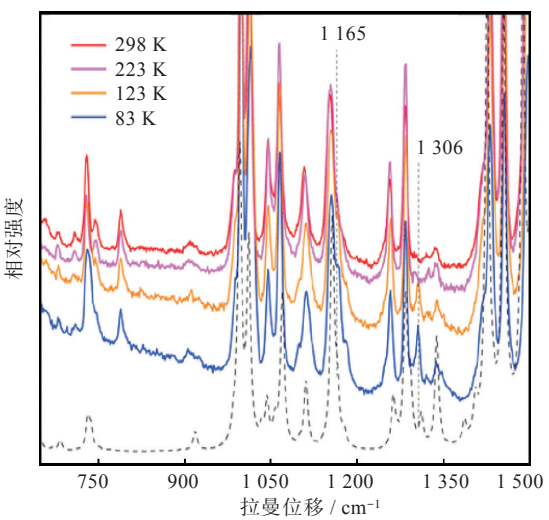

图 8　$[Fe^{II}\{N(CN)_2\}_2(abpt)_2]$(粒径为 300 nm)在不同温度下的中频拉曼光谱。激发波长为 λ_0 = 632.8 nm。底部虚线给出了相同光谱区域的 LS 组分的计算拉曼光谱[48]

Fig. 8　Mid-frequency Raman spectra (λ_0 = 632.8 nm) of a $[Fe^{II}\{N(CN)_2\}_2(abpt)_2]$ film (particle size: 300 nm) at various temperatures. The simulated spectrum for the low-spin (LS) state in the same spectral region is shown as a dashed line at the bottom[48]

无机阴离子配体在拉曼光谱和红外光谱上的 C≡N 模式是基于 Fe(II)的 SCO 配合物的自旋态标记，但它主要局限于异硫氰酸根配合物。在这种情况下，由于晶体结构中存在分子间 N—H···N—H 键，这种拉曼模式被用于研究 $[Fe^{II}\{N(CN)_2\}_2(abpt)_2]$ 的 SCO 行为[48]。HS→LS 和 LS→HS 形式的 H 键强度不同，也影响了 C≡N 的伸缩振动。样品 $[Fe^{II}\{N(CN)_2\}_2(abpt)_2]$(粒径为 300 nm)在双氰胺配体(C≡N)光谱范围内采集的高分辨率拉曼光谱表明，随着温度降低，这些振动光谱不仅发生蓝移，而且还发生分裂(图 9)。在室温下，HS 态 Fe1 和 Fe2 位的分子间 N—H···N—H 键强度大致相同(N···N 的键长约为 0.28~0.30 nm)。然而，在 90 K 时，LS 态 Fe1 位点的 H 键长度增加(N···N 的键长约为 0.29~0.32 nm)，而 HS 态 Fe2 位点的 H 键长度

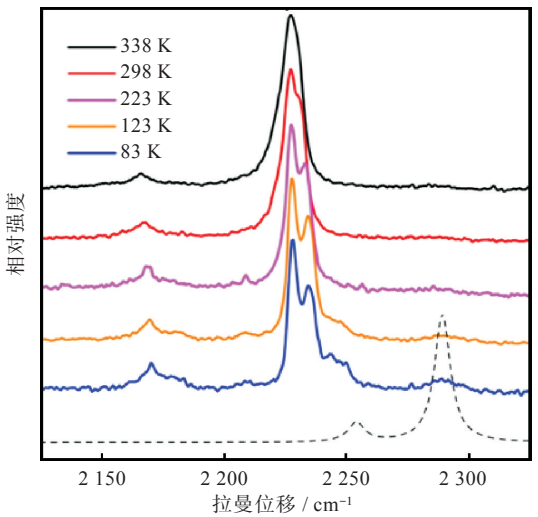

图 9　$[Fe^{II}\{N(CN)_2\}_2(abpt)_2]$(粒径为 300 nm)样品在不同温度下的高频拉曼光谱。激发波长为 λ_0 = 632.8 nm。底部虚线给出了相同光谱区域的 LS 组分的计算拉曼光谱[48]

Fig. 9 High-frequency Raman spectra (λ_0 = 632.8 nm) of a $[Fe^{II}\{N(CN)_2\}_2(abpt)_2]$ film (particle size: 300 nm) at various temperatures. The simulated spectrum for the low-spin (LS) state in the same spectral region is shown as a dashed line at the bottom[48]

基本不变。因此，$[Fe^{II}\{N(CN)_2\}_2(abpt)_2]$(粒径为 300 nm)在温度降低时 C≡N 模式分裂的合理解释是 2 个不同的位点暴露在不同的 H 键强度下。Fe1 位逐渐过渡到 LS 形式，导致相应的 C≡N 模式逐渐向更高的频率转移。$[Fe^{II}\{N(CN)_2\}_2(abpt)_2]$的 LS 形式的计算谱未考虑分子间的 H 键，因此(C≡N)区域(图 9，底部)未精确地再现实验特征。

变温拉曼光谱是监测 SCO 现象的重要工具，并且拉曼光谱的分析方法还具有以下优点：不需要对样品进行前处理，并且在分析过程中操作简便，测定时间短，灵敏度高。

2.6　荧光发射光谱

HS 态和 LS 态之间的转换可以调控荧光强度的变化，同样荧光信号也可反向监测 SCO 材料的自旋态变化。通常过渡金属离子如 Fe(II)离子等会猝灭荧光，然而在 SCO-荧光复合材料中，随着自旋转变的发生，自旋态、电子结构和晶体结构都会发生相应的变化，进而改变发光基团周围的环境，从而导致荧光发射发生变化。

2021 年，Díaz-Ortega 等[51] 制备了基于 $\{[Fe(NH_2\text{-}Trz)_3](BF_4)_2\}_n$ 与二氧化硅复合涂层的纳米颗粒，其表面被一种绿光发射的 Re(I)络合物修饰。对于 $\{[Fe(NH_2\text{-}Trz)_3](BF_4)_2\}_n@SiO_2$，临界温度集中在室温($T_C\downarrow$ =292.1 K 和 $T_C\uparrow$ =296.3 K)。在修饰 Re(I)络合物后，$T_C\downarrow$ =290.2 K，$T_C\uparrow$ =297.3 K。

为了确定Re络合物的荧光发射是否与$[Fe(NH_2\text{-}Trz)_3](BF_4)_2$@$SiO_2$/Re中Fe(II)中心的自旋跃迁关联，在290 K至340 K范围内记录了不同温度下的荧光发射光谱。如图10(a)所示，在290 K时，荧光发射几乎与孤立的Re络合物相同。随着温度的升高(加热循环)，发射强度不断增强，在340 K时达到2.2倍的增长。而随着温度的下降(冷却循环)，荧光发射强度也逐渐降低，当温度下降到起始的290 K时，其发射强度与热循环前基本相同，也即，在经历热循环前后，纳米颗粒的荧光光谱几乎没有变化，表现出良好的热稳定性。加热/冷却循环[图10(b)]的发光光谱具有约8 K的热迟滞宽度($T_C\uparrow$=323 K和$T_C\downarrow$=315 K)，非常类似于磁性能的温度变化(图11)。虽然磁性能热变化的临界温度($T_C\uparrow$=290 K和$T_C\downarrow$=297 K)与发光之间存在约20 K的偏差，这可能是由于仪器的限制(荧光发射和磁性测试在不同的温度、扫描速度下进行)，但显然荧光发射强度和自旋转变是同步关联的。为了确定该体系中Re络合物的热稳定性，将样品暴露在290 K至340 K的连续加热/冷却循环中[图10(c)]。经过5次循环，在高温和低温下的荧光发射相似，证实了Re络合物在该温度范围内的热稳定性。观察到以λ=389 nm为中心的宽激励带，其强度随温度的升高而增加，在340 K时达到最大值，当温度下降到280 K时(冷却周期)又回到初始值。激发和发射强度最大值的热变化显示出相同的滞回周期[图10(d)和图10(b)]。上述实验表明，Re(I)发射强度的变化与Fe(II)中心的温度诱导自旋转变的变化同步关联。

和自旋转变的其他表征测试技术相比，荧光信号的检测更加高效、快捷。对于非接触式的信号检测，荧光可以提供优越的对比度、灵敏性和足够的空间分辨率。荧光与SCO性质的耦合，不仅能调控荧光信号的变化，还可用于探测SCO过程伴随的物理化学变化。这种协同效应使得该体系在光开关器件与传感器等领域展现出广阔的应用前景。

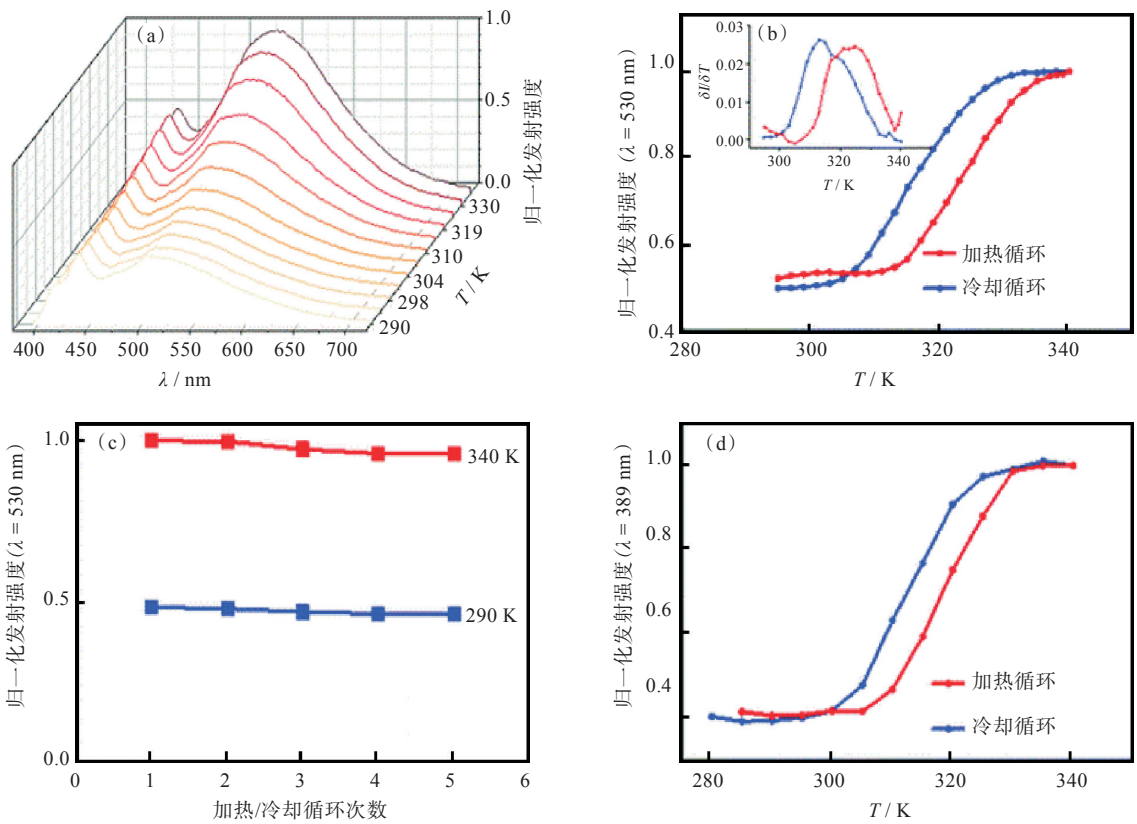

图10 (a) $[Fe(NH_2\text{-}Trz)_3](BF_4)_2$@$SiO_2$/Re的荧光发射强度的温度依赖关系($\lambda_{exc}$=365 nm)；(b) 294~340 K连续两次加热(红色)和冷却(蓝色)循环时λ_{em}=530 nm发射强度的热变化；(c)在330 K和273 K连续5次加热/冷却循环时λ_{em}=530 nm发射强度；(d)在294~340 K连续两次加热(红线)和冷却(蓝线)循环时λ=389 nm激发强度的热变化[51]

Fig. 10 (a) Fluorescence intensity vs. temperature for $[Fe(NH_2\text{-}Trz)_3](BF_4)_2$@$SiO_2$/Re ($\lambda_{exc}$=365 nm); (b, d) Thermal cycles (294–340 K) of the (b) 530 nm emission and (d) 389 nm excitation intensities over two heating (red)/cooling (blue) cycles; (c) Cycling stability of the 530 nm emission intensity over five cycles between 273 K and 330 K[51]

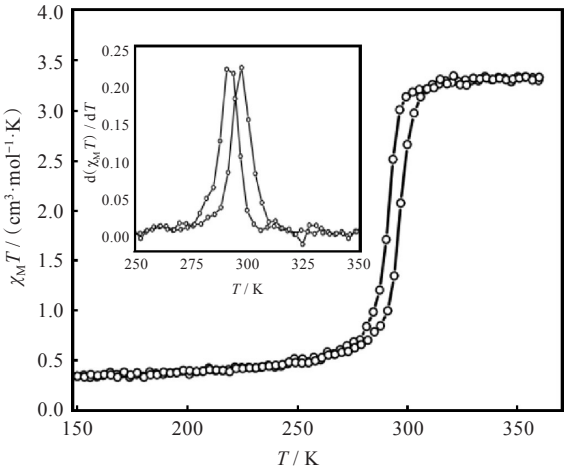

图11　$[Fe(NH_2\text{-}Trz)_3](BF_4)_2@SiO_2/Re$的$\chi_M T$的温度依赖性（外加磁场$H_{dc}$ = 1 T）[51]

Fig. 11　Temperature-dependence $\chi_M T$ for $[Fe(NH_2\text{-}Trz)_3](BF_4)_2@SiO_2/Re$($H_{dc}$ = 1 T)[51]

3　结　论

自旋交叉化合物的中心金属离子在温度、光照、压力等外界刺激下，其电子构型发生重排，导致光学、电学和磁学性质的显著变化。这一物理化学现象不仅在基础研究中具有重要的探索意义，还在开发新一代分子电子器件材料方面展现了广阔的应用前景。因此，实现对配合物的不同自旋态的表征和精准监测具有重大的实际意义。本文综述了目前几种主要测试技术如SQUID、XAS、XRD、穆斯堡尔谱、拉曼光谱和荧光发射光谱。随着现代表征测试技术的发展，这些技术为探索自旋交叉现象提供了强有力的支持。然而，当前面临的挑战是开发新的表征手段，以应对复杂的自旋态变化和动态过程。

随着科技的进步和新技术的涌现，未来将继续涌现出更多应用于表征和检测自旋态转变的创新技术，这些技术将推动人们更深入地理解和利用自旋交叉现象，为材料科学和自旋电子学等领域的发展贡献力量。

参考文献

[1] 贺琦祺，刘天一，吴远帅，等. 自旋交叉配合物$[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$的研究进展[J]. 武汉工程大学学报，2021，43(1)：21-29.

[2] 贺琦祺，杨克聪，江梦云，等. 不同抗衡阴离子自旋交叉分子的制备与表征[J]. 武汉工程大学学报，2021，43(6)：637-642.

[3] CUZA E, MOTEI R, SETIFI F, et al. Coordination isomerism in spin crossover (SCO) materials [J]. Journal of Applied Physics, 2021, 129(14): 145501.

[4] 李英莲，张诚诚，张新宇，等. 有机磺酸根阴离子调控的$[Co(pytpy)_2]^{2+}$自旋交叉化合物[J]. 无机化学学报，2024，40(6)：1162-1172.

[5] 江梦云，曾意迅，贺琦祺，等. 取代基团对吡唑硼-亚铁体系自旋交叉配合物性能的影响[J]. 武汉工程大学学报，2023，45(3)：276-283.

[6] 李刚，张新宇，陈凤丽，等. 自旋交叉和长程磁有序共存的非均相复合材料[J]. 无机化学学报，2023，39(11)：2197-2208.

[7] OGAWA Y, KOSHIHARA S, KOSHINO K, et al. Dynamical aspects of the photoinduced phase transition in spin-crossover complexes [J]. Physical Review Letters, 2000, 84(14): 3181-3184.

[8] SAHA S, MANDAL S K. Spin transition properties of metal (Zn, Mn) diluted $Fe(phen)_2(NCS)_2$ spin-crossover thin films [J]. European Physical Journal Applied Physics, 2020, 91(2): 20301.

[9] SATO O. Dynamic molecular crystals with switchable physical properties [J]. Nature Chemistry, 2016, 8(7): 644-656.

[10] 张琪，江梦云，刘天一，等. 可蒸镀自旋交叉配合物的薄膜与器件[J]. 化学学报，2022，80(9)：1351-1363.

[11] BARTUAL-MURGUI C, AKOU A, THIBAULT C, et al. Spin-crossover metal-organic frameworks: promising materials for designing gas sensors [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2015, 3(6): 1277-1285.

[12] GAO D M, LIU Y, MIAO B, et al. Pressure sensor with a color change at room temperature based on spin-crossover behavior [J]. Inorganic Chemistry, 2018, 57(20): 12475-12479.

[13] BAIRAGI K, BELLEC A, FOURMENTAL C, et al. Temperature- , light- , and soft X-ray-induced spin crossover in a single layer of Fe^{II}-pyrazolylborate molecules in direct contact with gold [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2018, 122(1): 727-731.

[14] LEFTER C, RAT S, COSTA J S, et al. Current switching coupled to molecular spin-states in large-area junctions [J]. Advanced Materials, 2016, 28(34): 7508-7514.

[15] KRÖBER J, AUDIÈRE J P, CLAUDE R, et al. Spin transitions and thermal hysteresis in the molecular-based materials $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ and $[Fe(Htrz)_3](BF_4)_2H_2O$ (Htrz=1, 2, 4-4H-triazole; trz=1,2,4-triazolato) [J]. Chemistry of Materials, 1994, 6(8): 1404-1412.

[16] LIU T, ZHENG H, KANG S, et al. A light-induced spin crossover actuated single-chain magnet [J]. Nature Communications, 2013, 4: 2826.

[17] SEREDYUK M, GASPAR A B, KSENOFONTOV V, et al. Room temperature operational thermochromic liquid crystals [J]. Chemistry of Materials, 2006, 18 (10): 2513-2519.

[18] MATSUDA M, ISOZAKIÁ H, TAIMA H. Electroluminescence quenching caused by a spin-crossover transition [J]. Chemistry Letters, 2008, 37(3): 374-375.

[19] MATSUDA M, KIYOSHIMA K, UCHIDA R, et al. Characteristics of organic light-emitting devices consisting of dye-doped spin crossover complex films [J]. Thin Solid Films, 2013, 531: 451-453.

[20] KAHN O, MARTINEZ C JAY. Spin-transition polymers: from molecular materials toward memory devices [J]. Science, 1998, 279(5347): 44-48.

[21] GEE A, JAAFAR A H, BRACHÑAKOVÁ B, et al. Multilevel resistance switching and enhanced spin transition temperature in single-and double-molecule spin crossover nanogap devices [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2020, 124(24): 13393-13399.

[22] GÜTLICH P, GASPAR A B, GARCIA Y. Spin state switching in iron coordination compounds [J]. Beilstein Journal of Organic Chemistry, 2013, 9: 342-391.

[23] MASON H E, LI W, CARPENTER M A, et al. Structural and spectroscopic characterisation of the spin crossover in [$Fe(abpt)_2(NCS)_2$] polymorph A [J]. New Journal of Chemistry, 2016, 40(3): 2466-2478.

[24] PRINS F, MONRABAL-CAPILLA M, OSORIO E A, et al. Room-temperature electrical addressing of a bistable spin-crossover molecular system [J]. Advanced Materials, 2011, 23(13): 1545-1549.

[25] BAO X, GUO P H, LIU W, et al. Remarkably high-temperature spin transition exhibited by new 2D metal-organic frameworks [J]. Chemical Science, 2012, 3(5): 1629-1633.

[26] NIEL V, MARTINEZ-AGUDO J M, CARMEN MUÑOZ M, et al. Cooperative spin crossover behavior in cyanide-bridged Fe(II) -M(II) bimetallic 3D Hofmann-like networks (M=Ni, Pd, and Pt) [J]. Inorganic Chemistry, 2001, 40(16): 3838-3839.

[27] 陈友存, 刘光祥. 自旋交叉配合现象与分子电子器件[J]. 化学通报, 2022, 65(8): 539-543.

[28] CLARKE J. Principles and applications of SQUIDs [J]. Proceedings of the IEEE, 1989, 77(8): 1208-1223.

[29] GAKIYA-TERUYA M, JIANG X, LE D, et al. Asymmetric design of spin-crossover complexes to increase the volatility for surface deposition [J]. Journal of the American Chemical Society, 2021, 143 (36): 14563-14572.

[30] CHAKRABORTY P, ENACHESCU C, WALDER C, et al. Thermal and light-induced spin switching dynamics in the 2D coordination network of $\{[Zn_{1-x}Fe_x(bbtr)_3](ClO_4)_2\}_\infty$: the role of cooperative effects [J]. Inorganic Chemistry, 2012, 51(18): 9714-9722.

[31] SLIMANI A, VARRET F, BOUKHEDDADEN K, et al. Velocity of the high-spin low-spin interface inside the thermal hysteresis loop of a spin-crossover crystal, via photothermal control of the interface motion [J]. Physical Review Letters, 2013, 110(8): 087208.

[32] KERSHAW COOK L J, MOHAMMED R, SHERBORNE G, et al. Spin state behavior of iron(II)/dipyrazolylpyridine complexes. New insights from crystallographic and solution measurements [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2015, 289/290: 2-12.

[33] COSTA P S, HAO G, N'DIAYE A T, et al. Manipulation of the molecular spin crossover transition of $Fe(H_2B(pz)_2)_2(bipy)$ by addition of polar molecules [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2020, 32 (3): 034001.

[34] MARTINI A, BORFECCHIA E. Spectral decomposition of X-ray absorption spectroscopy datasets: methods and applications [J]. Crystals, 2020, 10(8): 664.

[35] BERNIEN M, NAGGERT H, ARRUDA L M, et al. Highly efficient thermal and light-induced spin-state switching of an Fe(II) complex in direct contact with a solid surface [J]. ACS Nano, 2015, 9(9): 8960-8966.

[36] BERNIEN M, WIEDEMANN D, HERMANNS C F, et al. Spin crossover in a vacuum-deposited submonolayer of a molecular iron(II) complex [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2012, 3 (23): 3431-3434.

[37] WARNER B, OBERG J C, GILL T G, et al. Temperature- and light-induced spin crossover observed by X-ray spectroscopy on isolated Fe(II) complexes on gold [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2013, 4(9): 1546-1552.

[38] DAVESNE V, GRUBER M, MIYAMACHI T, et al. First glimpse of the soft X-ray induced excited spin-state trapping effect dynamics on spin cross-over molecules [J]. The Journal of Chemical Physics, 2013, 139(7): 074708.

[39] COLLISON D, DAVID GARNER C, McGRATH C M, et al. Soft X-ray induced excited spin state

trapping and soft X-ray photochemistry at the iron $L_{2,3}$ edge in $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ and $[Fe(phen)_2(NCSe)_2]$ (phen =1, 10-phenanthroline) [J]. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 1997(22): 4371-4376.

[40] DIT MOULIN C C, RUDOLF P, FLANK A M, et al. Spin transition evidenced by soft X-ray absorption spectroscopy [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1992, 96(15): 6196-6198.

[41] CARDENAL A D, RAMADHAR T R. Application of crystalline matrices for the structural determination of organic molecules [J]. ACS Central Science, 2021, 7(3): 406-414.

[42] HARAGUCHI T, OTSUBO K, SAKATA O, et al. Strain-controlled spin transition in heterostructured metal-organic framework thin film [J]. Journal of the American Chemical Society, 2021, 143(39): 16128-16135.

[43] OTSUBO K, HARAGUCHI T, SAKATA O, et al. Step-by-step fabrication of a highly oriented crystalline three-dimensional pillared-layer-type metal-organic framework thin film confirmed by synchrotron X-ray diffraction [J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(23): 9605-9608.

[44] HARAGUCHI T, OTSUBO K, SAKATA O, et al. Remarkable lattice shrinkage in highly oriented crystalline three-dimensional metal-organic framework thin films [J]. Inorganic Chemistry, 2015, 54(24): 11593-11595.

[45] KITAZAWA T, KAWASAKI T, SHIINA H, et al. Mössbauer spectroscopic study on Hofmann-like coordination polymer $Fe(4\text{-}Clpy)_2[Ni(CN)_4]$ [J]. Croatica Chemica Acta, 2016, 89(1): 111-115.

[46] CINI A, POGGINI L, CHUMAKOV A I, et al. Synchrotron-based Mössbauer spectroscopy characterization of sublimated spin crossover molecules [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2020, 22(12): 6626-6637.

[47] GALET A, GASPAR A B, MUÑOZ M C, et al. Tunable bistability in a three-dimensional spin-crossover sensory- and memory-functional material [J]. Advanced Materials, 2005, 17(24): 2949-2953.

[48] LADA Z G, ANDRIKOPOULOS K S, CHRISSANTHOPOULOS A, et al. A known iron(II) complex in different nanosized particles: variable-temperature Raman study of its spin-crossover behavior [J]. Inorganic Chemistry, 2019, 58(8): 5183-5195.

[49] BATSCHELE W H, ROSE N J. Laser Raman spectroscopic studies of metal α-diimine complexes. 2. Studies of a spin-equilibrium system [J]. Inorganic Chemistry, 1983, 22(14): 2083-2087.

[50] AGUSTI G, COBO S, GASPAR A B, et al. Thermal and light-induced spin crossover phenomena in new 3D Hofmann-like microporous metal organic frameworks produced as bulk materials and nanopatterned thin films [J]. Chemistry of Materials, 2008, 20(21): 6721-6732.

[51] DÍAZ-ORTEGA I F, FERNÁNDEZ-BARBOSA E L, TITOS-PADILLA S, et al. Monitoring spin-crossover phenomena via Re(I) luminescence in hybrid Fe(II) silica coated nanoparticles [J]. Dalton Transactions, 2021, 50(44): 16176-16184.

本文编辑：苗　变