

---

# **Röntgenspektroskopische Untersuchung stimuli-responsiver Koordinationsverbindungen**

---

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover  
zur Erlangung des Grades

**DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN**

**Dr. rer. nat.**

genehmigte Dissertation

von

**Dipl.-Chem. Patrick Kofi Homenya**

geboren am 23.09.1983, in Northeim

2014

Referent: Prof. Dr. techn. et rer. nat. habil. Franz Renz

Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Jürgen Caro

Tag der Promotion: 24.09.2014

## Kurzzusammenfassung

Die Untersuchung schaltbarer Moleküle entwickelte sich in den letzten Jahren zu einem der Forschungsschwerpunkte in der modernen Koordinationschemie.<sup>[a]</sup> Im Rahmen der Dissertationsschrift wird die erste durch harte Röntgenstrahlen induzierte thermische Hysterese (*HAXITH*<sup>[b]</sup>) vorgestellt. *HAXITH* bietet ein neues Hilfsmittel um Kooperativitätseffekte innerhalb von Spinübergangssystemen zu untersuchen. Weiterhin wird erstmals eine durch harte Röntgenstrahlen hervorgerufene Konversion bestimmter Starkfeld-Koordinationsverbindungen in einen langlebigen *High-Spin*-Zustand demonstriert. Zusammen mit seinem im Jahre 2000 gefundenen lichtinduzierten Analogon *SF-LIESST*<sup>[c]</sup> unterstreicht der dargelegte *SF-HAXIESST*-Effekt die Möglichkeit, eine bestimmte Klasse von Starkfeld-Koordinationsverbindungen, die zuvor als typische *Low-Spin*-Verbindungen erachtet wurden, als Spinübergangsmaterialien nutzbar zu machen. Der letzte Teil der Dissertationsschrift befasst sich schließlich mit dem mechanischen Bruch von Koordinationspolymeren und legt eine Nutzbarkeit dieses Verbindungstyps als mechanisch schaltbare Moleküle mit in einem gewissen Rahmen modulierbaren Eigenschaften nahe.

Schlagworte: Koordinationsverbindungen, Spin-Crossover, Röntgenspektroskopie

## Abstract

Switchable compounds have become one of the most intensively studied subjects in modern coordination chemistry.<sup>[a]</sup> The thesis elaborates on the first hard-X-ray-induced thermal hysteresis (*HAXITH*<sup>[b]</sup>). *HAXITH* provides a new tool to monitor cooperativity within spin crossover systems. Furthermore, it is demonstrated that certain strong-field coordination compounds can be converted into a long-lived *high spin* state by hard X-ray irradiation. Together with its light-equivalent found in the year 2000 (*SF-LIESST*<sup>[c]</sup>) the effect (called *SF-HAXIESST*) underlines the possibility to switch a particular type of strong-field compounds which has not been considered as spin crossover material in the past. Ultimately, the final part of the thesis dwells on the fracture of coordination polymers due to mechanical stress and suggests using these polymers as mechanically switchable compounds with partly adjustable properties.

Keywords: Coordination compounds, spin crossover, X-ray spectroscopy

[a] Malcolm A. Halcrow, *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications* **2013**, Wiley-VCH, Weinheim.

[b] F. Renz, G. Vankó, P. Homenya, R. Saadat, Z. Németh, S. Huotari, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 16, 2653.

[c] F. Renz, H. Oshio, V. Ksenofontov, M. Waldeck, H. Spiering, P. Gülich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 20, 3699.

## Danksagung

Mein besonderer Dank gebührt meinem Doktorvater Prof. Dr. Franz Renz, der mich so überaus freundlich in seinen Arbeitskreis aufgenommen und mir auf diesem Wege die Arbeit an diesem interessanten Thema ermöglicht hat. Zum einen trug seine stete Diskussions- und Hilfsbereitschaft wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit bei, zum anderen sorgte seine sehr nette und unkomplizierte Art immer für eine äußerst angenehme Arbeitsatmosphäre.

Einen besonders großen Dank möchte ich auch meinen (zum Teil ehemaligen) Mitarbeitern Dr. Stefan Jung, Dipl. Chem. Lars Heyer, Christoph Krüger, M.Sc. und Daniel Unruh, M.Sc. aussprechen, die ich im Laufe der Zeit als neue Freunde gewinnen durfte und mit denen auch in den anstrengenden Phasen der Promotion nie der Spaß verloren ging. Genauso möchte ich mich bei Bastian Dreyer, M.Sc., Torben Meyer, M.Sc., Dipl.-Chem. Driss Nariaki und Dagmar Grüne bedanken, die ebenfalls maßgeblich zum guten Arbeitsklima beitrugen.

Weiterhin möchte ich mich herzlich bei Emi Lagerspets, B.Sc. für ihre großartige Hilfe bei den experimentellen Arbeiten bedanken und möchte in diesem Zusammenhang auch Annika Preiss, B.Sc. nicht unerwähnt lassen, der gleicher Dank gebührt.

György Vankó, PhD und Zoltán Németh, PhD (beide *Department of Materials Science by Nuclear Methods, Budapest*) sowie Amélie Bordage, PhD (*Néel Institut, Grenoble*) danke ich sehr für die Leitung der röntgenspektroskopischen Experimente an den Synchrotron-Einrichtungen. Ohne ihre Expertise und Hilfsbereitschaft wäre die Dissertationsschrift in dieser Form vermutlich nicht möglich gewesen. Auch den Mitarbeitern an den jeweiligen Strahllinien sei an dieser Stelle gedankt.

Marc Krey (*Arbeitskreis Prof. Dr. Binnewies*) möchte ich für die Durchführung der ICP-OES danken. Dr. Mathias Blumers (*Arbeitsgruppe Dr. Klingelhöfer, Johannes Gutenberg-Universität Mainz*) gilt mein Dank für seine Hilfsbereitschaft bezüglich technischer Fragen/Umsetzungen beim miniturierten Mößbauer-Spektrometer

*MIMOS II*. Der NMR-Abteilung des *Instituts für Organische Chemie* unter der Leitung von Dr. Jörg Fohrer danke ich für die Aufnahme der NMR-Spektren. Ich möchte mich auch bei allen anderen Mitarbeitern des *Instituts für Anorganische Chemie* für das nette Miteinander bedanken. In diesem Zusammenhang möchte ich auch Birgit Förster und Sonja Thiele danken, die sich über die Jahre immer außerordentlich hilfsbereit in Bezug auf administrative Angelegenheiten zeigten.

Ich möchte mich auch ausdrücklich bei all denjenigen bedanken, die zu Experimenten beigetragen haben, die letztendlich nicht Teil dieser Dissertationsschrift wurden. Genauso schulde ich selbstverständlich allen Dank, die ich eventuell aus Unachtsamkeit vergessen habe.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei all meinen Freunden abseits der Leibniz Universität bedanken, mit denen ich mich bereits über Jahre hinweg verbunden fühle und auf deren Unterstützung ich immer zählen konnte.

Den herzlichsten Dank schulde ich meinen Eltern und meinen beiden Geschwistern für den steten Rückhalt und die Geborgenheit, die sie mir im Laufe meines Lebens zuteilwerden ließen. Ohne sie wäre mir vermutlich viel weniger im Leben möglich gewesen.

*If you want truly to understand something, try to change it!*

**Kurt Lewin**

## Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2 Theorie der angewandten experimentellen Methoden</b> .....	<b>4</b>
2.1 Röntgenabsorptionsspektroskopie .....	4
2.2 Röntgenemissionsspektroskopie .....	8
2.3 Resonante Röntgenemissionsspektroskopie .....	11
2.4 Mößbauer-Spektroskopie .....	13
<b>3 Induktion einer thermischen Hysterese mit Hilfe harter Röntgenstrahlen</b> .....	<b>18</b>
3.1 Theoretischer Hintergrund .....	18
3.1.1 Die elektronische Struktur von Eisen(II).....	18
3.1.2 Population des Eisen(II)- <i>High-Spin</i> -Zustands durch Lichtbestrahlung .....	20
3.1.3 Induktion einer thermischen Hysterese durch Licht.....	22
3.2 Problemstellung .....	25
3.3 Ergebnisse und Diskussion .....	25
3.4 Interpretation der Ergebnisse .....	32
<b>4 Spin-Konversion einer Starkfeld-Verbindung durch harte Röntgenstrahlen</b> .....	<b>34</b>
4.1 Theoretischer Hintergrund .....	34
4.1.1 <i>HS</i> → <i>LS</i> -Relaxation .....	34
4.1.2 <i>Strong-Field-LIESST</i> .....	38
4.2 Problemstellung .....	41
4.3 Ergebnisse und Diskussion .....	41
4.4 Interpretation der Ergebnisse .....	56
<b>5 Stimuli-responsive Koordinationspolymere</b> .....	<b>60</b>
5.1 Theoretischer Hintergrund .....	60
5.2 Problemstellung .....	61
5.3 Ergebnisse und Diskussion .....	62
5.3.1 Mößbauer-spektroskopische Untersuchung der Koordinationspolymere .....	62
5.3.2 Formanalyse der $K\beta_{1,3}$ -Fluoreszenzlinie .....	72
5.3.3 Röntgenabsorptionsspektroskopische Untersuchung .....	72
5.3.4 Resonante röntgenabsorptionsspektroskopische Untersuchung .....	87
5.4 Interpretation der Ergebnisse .....	93

<b>6 Ergänzende Informationen.....</b>	<b>96</b>
6.1 Synthese der Verbindungen.....	96
6.2 Angewandte experimentelle Methoden .....	103
<b>7 Zusammenfassung.....</b>	<b>105</b>
Literaturverzeichnis.....	i
Abbildungsverzeichnis .....	vii
Abkürzungsverzeichnis .....	ix
Anhang .....	A1
Kurzlebenslauf .....	B1

# 1 Einleitung <sup>[1, 2, 3]</sup>

*Stimuli-responsive Verbindungen*, das heißt Moleküle, die sich gezielt sowie reversibel durch äußere Einflüsse in einen oder mehrere neue Zustände überführen lassen und damit ein Antwortsignal infolge der Stimulierung zeigen, nehmen in der modernen Chemie einen wichtigen Stellenwert ein. <sup>[4]</sup> Stimuli des Zustandswechsels können beispielsweise Temperaturänderungen, externer Druck, elektromagnetische Strahlung oder Einflüsse des pH-Werts sein, während korrelierende Änderungen unter anderem neue optische oder magnetische Eigenschaften der Verbindung sind. <sup>[1, 5]</sup>

Säure-Base-Indikatoren können als ein klassisches Beispiel von solchen schaltbaren Molekülen aufgefasst werden, da die Lage ihres Protolyse-Gleichgewichts und damit das Verhältnis beider Komponenten des korrespondierenden Säure-Base-Paars eine Funktion des pH-Werts ist. <sup>[6]</sup> Auch in der Natur nehmen schaltbare Moleküle eine wichtige Rolle ein, indem beispielsweise der allosterische Effekt eine Regulation der Enzymaktivität bewirkt oder die Schaltprozesse in den Pigmenten der Netzhaut den Sehvorgang im menschlichen Auge ermöglichen. <sup>[7]</sup>

Während Indikatoren vornehmlich zur Überwachung chemischer Reaktionen dienen, sind Untersuchungen anderer Arten schaltbarer Moleküle oftmals durch die Suche nach neuen, fortschrittlicheren Materialien (engl.: *advanced materials*) motiviert. <sup>[1]</sup> So sehen sich viele Forschungen auf dem Gebiet der schaltbaren Moleküle auch durch die Perspektive inspiriert, derartige Verbindungen als Schaltelemente in der molekularen Elektronik (z.B. in Speichermedien) zu nutzen. Gegenwärtig stehen allerdings in vielen Fällen physikalische Barrieren <sup>[4, 8, 9]</sup>, Probleme der molekularen Adressierbarkeit bzw. Anordnung <sup>[10]</sup> oder zum Teil auch eine Unwirtschaftlichkeit der synthetischen Darstellung <sup>[11]</sup> einer technischen Anwendung der Verbindungen als Elemente der Molekularelektronik im Weg. Indes erscheint ihr Einsatz im Bereich der Sensorik bzw. Sondierung <sup>[12, 13]</sup> als auch ihre Anwendung in intelligenten Materialien (z.B. in intelligenten Gläsern <sup>[14]</sup>) oder als Energiewandler (z.B. für eine künstliche Photosynthese <sup>[8]</sup> oder als Aktoren <sup>[15]</sup>)

derzeit naheliegender und wird bereits teilweise mit großem wirtschaftlichem Erfolg umgesetzt.<sup>[4]</sup>

In der organischen Chemie erfahren photochrome Moleküle als schaltbare Verbindungen eine besondere Beachtung.<sup>[16, 17]</sup> Einem Teil dieser Moleküle ist es z.B. möglich, unter Lichtbestrahlung zwischen zwei (oder mehr) Konfigurationsisomeren, die unterschiedliche Absorptionseigenschaften zeigen, zu wechseln. Ein weiteres eingängiges Beispiel für eine schaltbare Verbindung liefert ein Kronenether, dessen zyklische Konformation – und damit seine Ionen-Affinität – durch den pH-Wert beeinflusst werden kann.<sup>[18]</sup> Die Stimulation kann neben der pH-Wert-Änderung ebenfalls durch Lichtbestrahlung realisiert werden, indem eine funktionelle photochrome Einheit, die über eine lichtinduzierte *cis-trans*-Isomerisierung die Konformation beeinflusst, synthetisch in das System eingeführt wird.<sup>[19]</sup> Der Kronenether zählt damit zu einer Gruppe schaltbarer Wirt-Systeme, die sich in ihrer Affinität gegenüber Gastmolekülen bzw. -atomen beeinflussen lassen. So werden auch mechanisch verzahnte Moleküle oftmals modifiziert, um das eingeschlossene Element infolge einer pH-Wert-Änderung oder Lichtbestrahlung reversibel die Position wechseln zu lassen.<sup>[20]</sup>

Das Prinzip der Photoreaktivität bestimmter Gruppen wird in vielen systematischen Synthesen zur Herstellung schaltbarer Verbindungen genutzt.<sup>[1]</sup> So kann das Konzept auch auf typische Koordinationsverbindungen übertragen werden, indem eine durch Lichtbestrahlung induzierte Isomerisierung oder Zyklisierungsreaktion in einem koordinierenden Liganden den Abstand eines Donoratoms zum Metallzentrum ändert, so dass das Metall infolge der neuen Koordinationssphäre seine elektronische Struktur ändert.<sup>[2]</sup> In extremen Fällen kann dies sogar zu einem Wechsel der elektronischen Konfiguration mit gänzlich neuen physikalischen Eigenschaften des Metallzentrums führen. Es existieren auch weitere Möglichkeiten, den elektronischen Grundzustand eines Metallzentrums einer Koordinationsverbindung zu wechseln, indem beispielsweise durch die Kombination eines redoxaktiven Metallzentrums mit einem redoxaktiven Liganden ein intramolekularer Elektronentransfer ermöglicht wird. Ist die Energiedifferenz der sogenannten Valenztautomere (Isomere unterschiedlicher Ladungsverteilung) im Bereich der thermischen Energie  $kT$ , kann der Ladungstransfer, der mit drastischen Änderungen der optischen, magnetischen und strukturellen Eigenschaften verbunden

ist, auch thermisch induziert werden. Solche intramolekularen Ladungstransfers in Koordinationsverbindungen können gemeinhin sowohl zwischen Metall und Ligand als auch zwischen verschiedenen Metallzentren auftreten.<sup>[2]</sup>

In bestimmten Übergangsmetallkomplexen kann ein Wechsel des Spinzustands auch über eine direkte Anregung des Metallzentrums durch externe Stimuli induziert werden, wenn letzteres infolge der Anregung aus dem Grundzustand einen (meta)stabilen Zustand einnehmen kann.<sup>[21]</sup> Sogenannte Spinübergangsverbindungen zeichnen sich durch eine derartige Bistabilität aus und lassen sich reversibel unter dem Einfluss externer Stimuli in elektronische Zustände minimaler sowie maximaler Spinnultiplizität überführen. Sowohl die Fülle an möglichen Stimuli<sup>[22]</sup> als auch die Vielzahl korrelierender Eigenschaftsänderungen<sup>[3]</sup> lassen dem Phänomen des *spin crossovers* in Untersuchungen auf dem Gebiet schaltbarer Moleküle ein großes Interesse zuteil werden.<sup>[21]</sup>

Im Rahmen dieser Dissertationsschrift sollen neuartige Effekte auf dem Gebiet des *spin crossovers* vorgestellt werden. Hierzu bedient sich die Arbeit röntgenspektroskopischer Methoden, um einerseits den Spinzustandswechsel im Flux harter Röntgenstrahlen zu induzieren<sup>[23]</sup> und ihn andererseits mit Hilfe der jeweiligen Methode auszulesen.<sup>[24]</sup> Während das erste Kapitel einer *durch harte Röntgenstrahlen induzierten Hysterese* in einer Spinübergangsverbindung gewidmet ist, charakterisiert das zweite Kapitel eine *Spin-Konversion einer Starkfeld-Verbindung durch harte Röntgenstrahlen*. Der letzte Teil der Dissertationsschrift befasst sich schließlich mit dem mechanischen Bruch von *stimuli-responsiven Koordinationspolymeren*, in dessen Folge interne Koordinationszentren durch das veränderte Ligandenfeld nach dem Bruch ebenfalls ihren Spinzustand wechseln können. Die dort angeführten Beobachtungen sollen (aufbauend auf vorherigen Untersuchungen<sup>[25]</sup>) die Nutzbarkeit der Verbindungen als mechanisch schaltbare Moleküle nahelegen und nicht zuletzt zu weiteren Experimenten in dieser Richtung motivieren.

## 2 Theorie der angewandten experimentellen Methoden

### 2.1 Röntgenabsorptionsspektroskopie [26, 27]

Die Wechselwirkung zwischen Röntgenstrahlen und Materie bietet einzigartige Möglichkeiten letztere zu untersuchen. So offeriert beispielsweise die Röntgenbeugung (kohärente elastische Streuung) an geordneten Strukturen wie Kristallen oder Quasikristallen einen Einblick in deren atomaren Aufbau. [28] Während die höchste räumliche Auflösung dieser Methode theoretisch durch die halbe Wellenlänge der genutzten Strahlung gegeben ist, wird in der Praxis allerdings eine entsprechende Limitierung durch die Kristallqualität und die Komplexität der Struktur beobachtet. [29] Im Gegensatz dazu setzen Spektroskopien auf Basis von (ionisierenden) Röntgenstrahlen nicht zwangsläufig eine hohe Fernordnung der Probe voraus und können auch in polykristallinen und amorphen Materialien Informationen über die (lokale) Struktur des absorbierenden Elements, auf das die jeweilige Methode spezifisch angewendet werden kann, liefern. [30] Die Röntgenabsorptionsspektroskopie gehört zu diesen elementspezifischen, atomspektroskopischen Verfahren und basiert auf Absorptionsprozessen von kernnahen Elektronen. Sie gliedert sich in die Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektroskopie (oftmals als XANES oder NEXAFS abgekürzt) und die EXAFS-Spektroskopie. [27, 31]

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Röntgenphoton von einem Elektron einer inneren Schale des Kerns absorbiert wird, wird durch dessen Anfangs- und Endniveau bestimmt. Während der Grundzustand des Rumpfelektrons dessen Ausgangsniveau beschreibt, resultiert der Endzustand aus der Interferenz der einlaufenden Welle und dem möglicherweise infolge des Absorptionsprozesses vom Atom emittierten Photoelektron, das als Kugelwelle verstanden werden kann. [32] Ein einfallender monochromatischer Röntgenstrahl der Energie  $E$  und der Intensität  $I_0(E)$  wird nach dem Durchqueren von Materie der Schichtdicke  $d$  infolge derartiger Absorptionsprozesse gemäß dem LAMBERT-BEERSchen-Gesetz (1) abgeschwächt. [32, 33]

$$\frac{I(E)}{I_0(E)} = e^{-\mu(E)d} \quad (1)$$

Die Intensität des durch das Medium transmittierten Strahls  $I(E)$  steht damit im direkten Zusammenhang mit dem Röntgenabsorptionskoeffizienten  $\mu(E)$ , der wiederum sowohl von der Art des absorbierenden Atoms, dessen Konzentration in der Probe als auch der Energie der einfallenden Strahlung abhängt.<sup>[34, 35]</sup> Im Experiment wird eine Abnahme des Absorptionskoeffizienten  $\mu(E)$  mit steigender Frequenz der einfallenden Strahlung bis zu einer kritischen Energie, die ausreicht, um ein Rumpfelektron aus einer kernnahen Schale zu lösen, beobachtet.<sup>[35]</sup> Bei dieser kritischen Energie steigt  $\mu(E)$  bis zu einem Maximum drastisch an und fällt anschließend wieder ab. Dieser Verlauf beschreibt eine sogenannte Absorptionskante des betreffenden Atoms und wird gemäß des BOHRschen Atommodells entsprechend der Schale ( $K$ ,  $L$ ,  $M$ , ...) des absorbierenden Rumpfelektrons (Photoelektron) spezifiziert. Abbildung 1 illustriert ein typisches Röntgenabsorptionsspektrum im Energiebereich der  $L$ - und  $K$ -Kante eines Elements.<sup>[35]</sup> Abseits der Absorptionskanten weist die Absorption infolge der Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Energie –  $\mu(E)$  ist dabei ungefähr proportional zu  $\lambda^3$ <sup>[36]</sup> – eine negative Steigung auf, die von den Kanten, die in der Nähe der Ionisationsenergie der kernnahen Elektronen auftreten, unterbrochen wird. Die Beobachtung, dass die  $L$ -Kante drei lokale Maxima aufweist, kann durch die der Kante unterliegenden Übergänge aus dem  $2s$ - ( $L_I$ ) und dem  $2p$ -Niveau, wobei letzteres durch Spin-Bahn-Wechselwirkung in ein  $2p_{1/2}$ - ( $L_{II}$ ) und  $2p_{3/2}$ -Subniveau ( $L_{III}$ ) aufgespalten ist, erklärt werden.<sup>[35]</sup>

In der Praxis werden innerhalb von Röntgenabsorptionsspektren oftmals Kurvenverläufe beobachtet, die durch Oszillationen oberhalb der Absorptionskante (bis zu Energien von 1000 eV<sup>[32]</sup> über die Kante hinaus) geprägt sind. Diese Feinstruktur beinhaltet präzise Informationen über die lokale Koordinationssphäre des absorbierenden Atoms und ist bei einzelnen Atomen in der Gasphase dementsprechend nicht existent.<sup>[35]</sup>

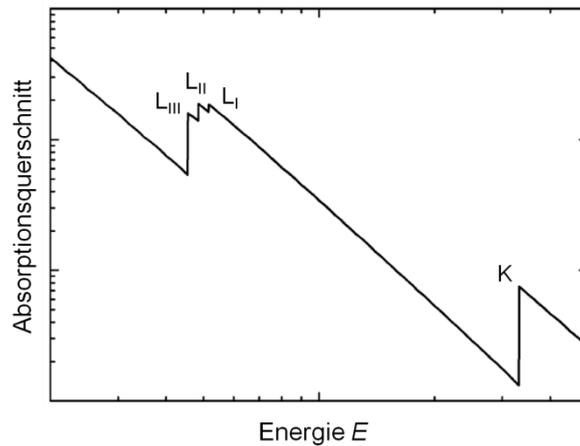


Abbildung 1: Schematische Darstellung eines Röntgenabsorptionsspektrums im Energiebereich der K- und L-Kante aus Literaturquelle [35].

Das Röntgenabsorptionsspektrum an einer Kante wird typischerweise in drei Bereiche gegliedert: <sup>[30]</sup>

- Die Absorptionskante (engl.: *rising-edge*), die sich über wenige Elektronenvolt erstreckt und die durch die ersten aus den kernnahen Schalen gelösten Elektronen hervorgerufen wird. Die Form der Flanke ist u.a. einer Vielzahl von Elektronenübergängen und verschiedenen Zustandsdichten unterworfen, wobei der Übergang des Photoelektrons in das *LUMO* (engl.: *lowest unoccupied molecular orbital*) des absorbierenden Atoms in diesem Energiebereich maßgeblich ist (im Falle einer K-Kante eines 3d-Übergangsmetall  $1s \rightarrow 4p$ ).
- Der XANES-Bereich (Nahkante, engl.: *near-edge*), der sich vom Maximum der Kante bis ca. 40 eV darüber hinaus erstreckt. In diesem Energiebereich absorbiert das Photoelektron ausreichend Energie, um in das Kontinuum angeregt zu werden, dennoch ist seine Wellenlänge größer als der Abstand seines Ursprungsatoms zu dessen Nachbarn. Diese vergleichsweise geringe kinetische Energie des Elektrons hat vor allem innerhalb der ersten Koordinationsschale starke Mehrfachstreuprozesse zur Folge, die zu ausgeprägten Resonanzen im XANES-Bereich des Spektrums führen.
- Der EXAFS-Bereich, dessen vergleichsweise feine Oszillationen sich bis zu 1000 eV <sup>[35]</sup> über die Kante hinaus erstrecken können, schließt energetisch an den XANES-Bereich an. In diesem Bereich ist die

kinetische Energie des emittierten Photoelektrons groß genug, so dass das Elektron als schwach streuende ebene Welle angesehen werden kann und eine Rückstreuwahrscheinlichkeit an einem einzelnen Nachbaratom besteht.<sup>[35]</sup>

Desweiteren kann ein Röntgenabsorptionsspektrum auch Übergänge in nicht vollständig besetzte, elementzentrierte Zustände widerspiegeln. Diese Resonanzen manifestieren sich dann in der Regel in einer Energieregion unterhalb der jeweiligen Ionisationsschwelle (Absorptionskante), die häufig in der Literatur als Vorkante (engl.: *pre-edge*) bezeichnet wird. Im Falle von *3d*-Elementen können daher mit Hilfe der Röntgenabsorptionsspektroskopie, neben Informationen über die elektronischen und lokalen Strukturen, auch Informationen über den Spinzustand des jeweiligen Elements gewonnen werden, indem die *3d*-Schale beispielsweise direkt über eine *2p*→*3d*-Absorption untersucht wird.<sup>[37]</sup> So bietet die *L*-Kanten-Absorptionsspektroskopie ein bewährtes Hilfsmittel, um einerseits die elektronische Konfiguration eines Elements zu bestimmen und andererseits (ermöglicht durch eine starke Spin-Bahn-Kopplung innerhalb des *2p*-Niveaus) aus der Linienform der Kante Informationen über magnetische Eigenschaften der Probe abzuleiten.<sup>[37]</sup> Die Energien der in einer *L*-Kanten-Absorptionsspektroskopie genutzten Photonen liegen im Allgemeinen unter 1,1 keV.<sup>[38]</sup> In vielen Fällen, wenn hohe Eindringtiefen oder extreme Bedingungen (z.B. ein hoher Druck) benötigt werden, erweist es sich trotzdem als vorteilhafter, mit Hilfe Röntgenstrahlen höherer Energie die *K*-Kante des Metalls zu untersuchen.<sup>[38, 24]</sup> Fernerhin hinterlässt die Promotion eines *1s*-Elektrons ein kernnahes Loch, das nur eine schwache Austauschwechselwirkung mit den Valenzelektronen zeigt und das (aufgrund des Fehlens eines Bahnmoments) weder einer Spin-Bahn-Kopplung unterliegt noch zu einer Anisotropie führt. Diese Begebenheiten können in bestimmten Fällen theoretische Betrachtungen des jeweiligen Systems erleichtern.<sup>[37]</sup> Allerdings bleibt zu beachten, dass Signale, die (in der *pre-edge* einer *K*-Kante) durch den Übergang *1s*→*3d* verursacht werden, aufgrund des Dipol-Verbots des Übergangs gegenüber *2p*→*3d*-Resonanzen um ein Vielfaches in ihrer Intensität geringer sind.<sup>[39]</sup> Trotzdem kann der Wechsel des Spinzustands, aufgrund einer einhergehenden Änderung des Abstands zwischen absorbierendem Atom und seinen Nachbaratomen (im Einklang mit der Regel von NATOLI, die einen deutlichen Einfluss des Atomabstands auf die Energie eines

Resonanzmaximums im XANES-Spektrum erwarten lässt<sup>[40]</sup>), relativ gut mit Hilfe einer *K*-Kanten-Spektroskopie verfolgt werden.<sup>[41, 42]</sup>

## 2.2 Röntgenemissionsspektroskopie<sup>[43]</sup>

Innerhalb eines Röntgenemissionsexperiments werden in der Regel Unterschiede in den Fluoreszenzlinien infolge einer veränderten chemischen Umgebung des absorbierenden Atoms bestimmt.<sup>[29, 44]</sup> Im Gegensatz zur Röntgenabsorptionsspektroskopie setzt das konventionelle Emissionsexperiment allerdings keine genau eingestellte Wellenlänge der eingestrahlten Photonen voraus. Während das Absorptionsspektrum vornehmlich unbesetzte Zustände widerspiegelt, wird das Emissionsspektrum naturgemäß von besetzten Zuständen bestimmt.<sup>[29]</sup>

Röntgenstrahlen werden gemeinhin in zwei Gruppen eingeteilt: Weiche Röntgenstrahlen mit Energien kleiner als 1 keV und harte Röntgenstrahlen mit Energien größer als 3 keV, während der Energiebereich zwischen beiden Grenzen wahlweise einer der beiden Gruppen zugeordnet wird.<sup>[29]</sup> Da sich im Falle der harten Röntgenstrahlen die Wellenlänge in der Größenordnung von den Netzebenenabständen eines Kristallgitters (oder kleiner) befindet, unterscheiden sich auch die jeweiligen Spektroskopien auf Basis weicher bzw. harter Röntgenstrahlen in den optischen Elementen, die benötigt werden, um monochromatische Strahlung zu erhalten bzw. um die Strahlungsenergie zu detektieren. Im Falle weicher Röntgenstrahlen werden bevorzugt Monochromatoren auf Basis von Beugungsgittern eingesetzt, wohingegen harte Röntgenstrahlen einer bestimmten Wellenlänge vornehmlich mit Hilfe von Kristallmonochromatoren (BRAGG-Kristalle) erzeugt werden.<sup>[29]</sup> Neben den Unterschieden in den verwendeten optischen Elementen unterscheiden sich beide Röntgenstrahlungsarten auch wesentlich in ihrer Eindringtiefe in bestimmte Medien. So werden beispielsweise für harte Röntgenstrahlen der Energie 6,2 keV Werte der Röntgenschwächung (Weglänge, nach der die Intensität auf 1/e reduziert ist) von 400 mm in Luft und 450  $\mu\text{m}$  in Wasser beobachtet, während weiche Röntgenstrahlen der Energie 0,62 keV Werte von 0,7 mm bzw. 0,73  $\mu\text{m}$  in diesen beiden Medien aufweisen.<sup>[29]</sup> Dies hat zur Folge, dass Experimente mit weichen Röntgenstrahlen in vielen Fällen

Vakuumbedingungen voraussetzen und sich oftmals als inkompatibel mit extremen Bedingungen (hohe Drücke etc.) erweisen. <sup>[24, 29]</sup>

Die durch harte Röntgenstrahlen hervorgerufene Promotion eines  $1s$ -Elektrons in ein Energiekontinuum führt zu einem angeregten Zustand des jeweiligen Elements mit einem Loch in der  $1s$ -Schale. Die entstandene Vakanz wird nahezu spontan (Lebensdauer  $\approx 10^{-15}$  s) von einem Elektron aus einer höheren Schale aufgefüllt. Dieser Vorgang verläuft unter Emission von AUGER-Elektronen oder Fluoreszenz-Photonen. Letztere werden innerhalb einer konventionellen Röntgenemissionsspektroskopie detektiert, welche daher mit der Röntgenabsorptionsspektroskopie in direktem Zusammenhang steht. Beide Spektroskopien liefern sowohl teils gleiche als auch komplementäre Informationen über die lokale strukturelle Umgebung eines untersuchten Elements. <sup>[46]</sup> Wie auch bei der Absorptionsspektroskopie wird das Fluoreszenzsignal nach der Schale des Photoelektrons benannt. Wird das Elektron aus dem  $1s$ -Niveau entfernt, wird der darauffolgende Fluoreszenzprozess als  $K$ -Fluoreszenz bezeichnet (bei Promotion aus dem  $2s$ - bzw.  $2p$ -Niveau entsprechend als  $L$ -Fluoreszenz usw.). <sup>[29]</sup> Die im Spektrum beobachteten Fluoreszenzlinien werden innerhalb dieser Gruppe nach ihrer jeweiligen Intensität in  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  (usw.) gegliedert.

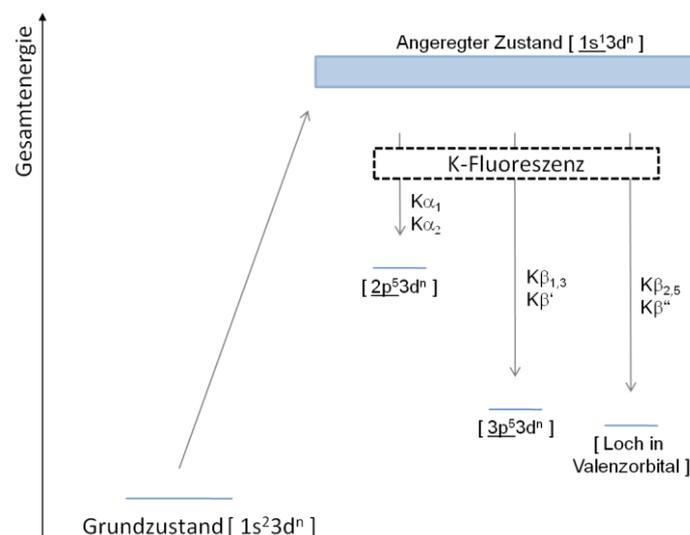


Abbildung 2: Schematische Darstellung der  $K$ -Fluoreszenz in Anlehnung an Literaturquelle [38].

Abbildung 2 illustriert den Prozess der  $K$ -Fluoreszenz anhand eines Energieschemas. <sup>[38]</sup> Die Absorption eines hochenergetischen Röntgenphotons geht

mit der Anregung eines  $1s$ -Elektrons des untersuchten Elements in das Kontinuum einher und hinterlässt einen angeregten Zustand mit einem Loch in der  $1s$ -Schale. Nach einer kurzen Lebensdauer wird die Vakanz durch ein Elektron aus einem  $2p$ -,  $3p$ - oder aus einem Valenzorbital aufgefüllt. Dieser Prozess verläuft unter Emission von Röntgenstrahlung, deren Energie durch die Energie des finalen Zustands bestimmt wird. Die infolge des Gesamtprozesses beobachteten Emissionslinien sind beispielhaft in Abbildung 3 anhand des Röntgenemissionsspektrums von MnO aus Literaturquelle <sup>[38]</sup> dargestellt. Die Übergänge  $3p \rightarrow 1s$  bzw. Elektronenübergänge aus Valenzorbitalen in das  $1s$ -Orbital manifestieren sich in 8- bzw. 50- bis 100-fach geringerer Intensität gegenüber dem  $2p \rightarrow 1s$ -Übergang im Spektrum. Das in Abbildung 3 zusätzlich dargestellte Emissionssignal  $KL\beta$  an der hochenergetischen Flanke von  $K\beta_{2,5}$  kann infolge eines (nach multipler Anregung) zweifach ionisierten finalen Zustands auftreten.

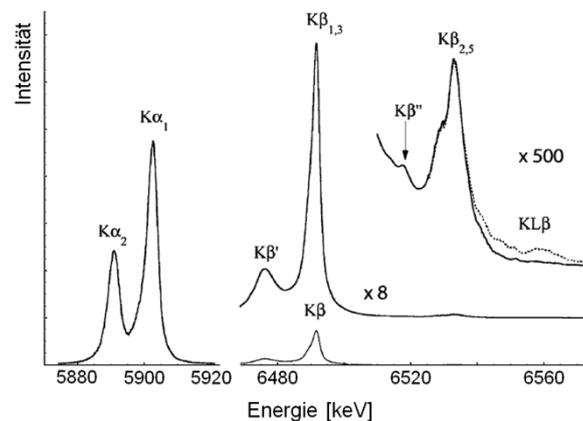


Abbildung 3:  $K$ -Fluoreszenzlinien im Röntgenemissionsspektrum von MnO aus Literaturquelle [38]. Die  $K\beta$ -Emissionssignale sind isoliert in 8- bzw. 500-facher Vergrößerung dargestellt.

Die Feinstruktur innerhalb von Röntgenemissionslinien resultiert einerseits aus einer Spin-Bahn-Kopplung des ungepaarten Elektrons im finalen Zustand (mit einer Austauschenergie von ca. 10 eV für  $K\alpha$  und Energiewerte  $< 1$  eV für  $K\beta$  <sup>[29]</sup>) und andererseits durch Wechselwirkungen zwischen den Elektronen. Letztere treten entweder zwischen den Valenzelektronen untereinander oder zwischen den Valenzelektronen und Kernelektronen (aus dem  $2p$ - bzw.  $3p$ -Niveau) auf. Während die  $K\alpha$ -Linie vornehmlich durch die  $2p$ -Spin-Bahn-Kopplung geformt wird, zeigt die  $K\beta$ -Linie durch starke  $3p$ - $3d$ -Austauschwechselwirkung eine signifikante

Abhängigkeit von der Elektronenkonfiguration in der Valenzschale und damit dem Spinzustand des Elements. <sup>[24, 29, 45]</sup>

### 2.3 Resonante Röntgenemissionsspektroskopie <sup>[27]</sup>

Der in der vorangegangenen Sektion beschriebene Zerfall eines angeregten Zustands (dessen kernnahes Elektron über den Absorptionsprozess in ein Energie-Kontinuum promoviert wurde), wird in der Regel als nicht-resonanter Emissionsprozess aufgefasst. <sup>[37]</sup> Eine resonante Emissionsspektroskopie zeichnet sich durch einen experimentellen Aufbau aus, der während der unelastischen Streuung infolge eines resonanten Absorptionsprozesses sowohl die Energie als auch die Energieänderung des einfallenden Photons registriert. Das auch als resonante unelastische Röntgenstreuung (engl.: *resonant inelastic X-ray scattering* oder RIXS) bezeichnete Prinzip basiert auf dem Zerfall von angeregten Zuständen, die ihrerseits in der Röntgenabsorptionsspektroskopie die *pre-edge*-Struktur hervorrufen. <sup>[37]</sup> Letztere resultiert aus resonanten Anregungen von kernnahen Elektronen in die energetisch niedrigsten unbesetzten Orbitale (im Falle von *3d*-Übergangsmetallen die *3d*-Wellenfunktionen) und spiegelt direkt die lokale elektronische Konfiguration des Atoms wider. <sup>[29]</sup>

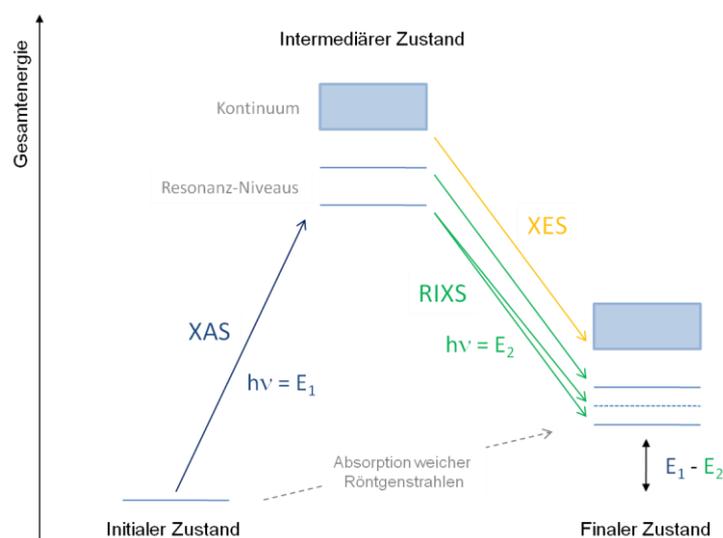


Abbildung 4: Energieschema des Prozesses einer resonanten Röntgenemissionsspektroskopie in Anlehnung an Literaturquellen [38, 46].

Das Energiediagramm in Abbildung 4 verbildlicht das Schema der Anregungs- und Emissionsprozesse innerhalb einer resonanten unelastischen Röntgenstreuung.<sup>[38, 46]</sup> Der Absorptionsvorgang des Photons mit der Energie  $E_1$  mündet in einem von zwei dargestellten diskreten Resonanzniveaus. Unter der Voraussetzung, dass das promovierte Elektron nicht am Relaxationsprozess beteiligt ist, enden beide möglichen Übergänge (über die beiden Resonanzniveaus) in finalen Zuständen unterschiedlicher Energie, wobei letztere auch durch intrinsische Wechselwirkungen (z.B. Spin-Bahn-Kopplung) aufspalten können. Der finale Zustand entspricht formal den angeregten Zuständen im Rahmen einer  $L$ -Kanten- ( $2p$ -RIXS) bzw. einer  $M$ -Kanten-Absorptionsspektroskopie ( $3p$ -RIXS) mit weichen Röntgenstrahlen und seine Energie ist durch die Energiedifferenz  $E_1 - E_2$  gegeben. Abbildung 4 zeigt außerdem den in einer nicht-resonanten Röntgenemissionsspektroskopie beobachteten Übergang aus einem Kontinuumszustand in den entsprechenden ionisierten finalen Zustand.

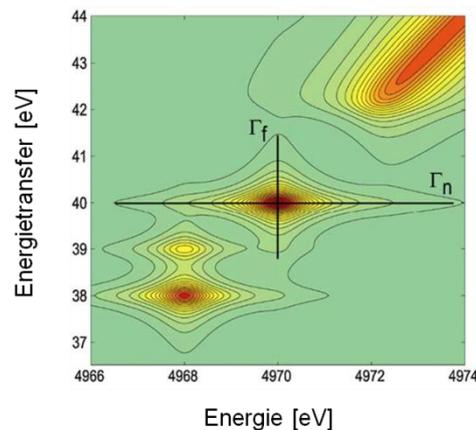


Abbildung 5: Beispiel eines RIXS-Spektrums aus Literaturquelle [46].

Die Kombination variabel eingestrahelter Energie mit der energiedispersiven Analyse der austretenden Photonen führt in einem RIXS-Spektrum gegenüber dem konventionellen Röntgenabsorptionsspektrum zu einer weiteren Energieachse (zusätzlich zu der der Energie des einfallenden Photons). Die RIXS gewährt damit einen Einblick in die elektronische Struktur sowie Anregungsprozesse, der vergleichsweise mehr Informationen verspricht als eine konventionelle Untersuchung der *pre-edge*-Absorption (vgl. Abbildung 5).<sup>[37]</sup> Einerseits ermöglicht die ( $2,3$ ) $p$ -

RXIS entlang der Achse der einfallenden Energie eine Separation der *pre-edge*-Struktur von der *K*-Absorptionskante (Ionisationsschwelle) und andererseits geben Resonanzen entlang der Energietransferachse die finalen Zustände einer *L*-bzw. *M*-Kanten-Spektroskopie wieder. Auch wenn die erhaltenen Strukturen (aufgrund unterschiedlicher Auswahlregeln) nicht zwangsläufig mit denen der Spektroskopien mit weichen Röntgenstrahlen übereinstimmen, so können dennoch oftmals ergänzende (komplementäre) Informationen zur *K-pre-edge* gewonnen werden. <sup>[38]</sup>

Die RIXS kann je nach Problemstellung auch Einblick in bestimmte physikalische Phänomene (wie z.B. RAMAN-STOKES-Verschiebungen) liefern und die Linienschärfe der Resonanzen gegenüber konventionellen Röntgenabsorptionsexperimenten verbessern. <sup>[38]</sup> Letzteres wird durch unterschiedliche Linienverbreiterungen des Absorptions- und Emissionsprozesses innerhalb des Gesamtprozesses ermöglicht. Während in einem konventionellen Absorptionsexperiment eine vergleichsweise große Breite der Resonanzlinie  $\Gamma_n$  (ca. 1-1,3 eV in halber Höhe <sup>[29]</sup>) aufgrund der relativ kurzen Lebensdauer der Vakanz in der *1s*-Schale beobachtet wird, wird die Linienbreite des Emissionsprozesses  $\Gamma_f$  durch eine vergleichsweise längere Lebensdauer der Vakanz in dem *2p*-Niveau bestimmt.  $\Gamma_n$  ist in einem RIXS-Spektrum entlang der Energieachse der einfallenden Strahlung wiedergegeben, während  $\Gamma_f$  der entsprechenden Resonanz (entlang der Energietransfersachse) orthogonal dazu liegt. Das Spektrum enthüllt daher bei ausreichender Auflösung von Monochromator und Detektor spektrale Aspekte, die nicht mehr der Limitierung der Lebensdauer der *1s*-Vakanz unterworfen sind. Eine minimale Linienbreite wird oftmals bei einem diagonalen Querschnitt durch ein RIXS-Spektrum beobachtet, d.h. bei konstanter emittierter (bzw. detektierter) Energie und variierter einfallender Energie.

## 2.4 Mößbauer-Spektroskopie <sup>[47, 48]</sup>

Die Mößbauer-Spektroskopie zählt zu den zerstörungsfreien physikalischen Analysemethoden. Sie basiert auf einem Resonanzphänomen, das von RUDOLF L. MÖßBAUER im Jahre 1958 erstmals vorgestellt und für dessen Entdeckung er im Jahre 1961 mit dem Nobelpreis für Physik geehrt wurde. <sup>[49, 50, 51]</sup> Bei dem Mößbauer-Effekt handelt es sich um eine rückstoßfreie Kernresonanz, die

auf Absorptions- und Emissionsprozessen zwischen Atomkernen und  $\gamma$ -Strahlen beruht. Während eines Mößbauer-spektroskopischen Experiments wird typischerweise die Energie der einfallenden Strahlung moduliert, indem Strahlungsquelle und absorbierende Probe relativ zueinander definiert und periodisch bewegt werden (DOPPLER-Effekt). Dabei wird wahlweise die Intensität der transmittierten (Transmissionsgeometrie) oder der zurückgeworfenen Strahlung (Rückstreugeometrie) als Funktion der Geschwindigkeit gemessen. Das aufgetragene Mößbauer-Spektrum gewährt einen Einblick in die Hyperfeinstruktur des untersuchten Kerns. Letztere resultiert aus Wechselwirkungen zwischen dem Kern und Elektronen und gibt u.a. Informationen über den Oxidations- und Spinzustand des Atoms, die Geometrie und Stärke seiner umgebenen Koordinationssphäre oder auch den Magnetismus der gesamten Probe preis. [52]

Als Strahlungsquelle eines Mößbauer-Experiments dient gemeinhin ein radioaktives Ausgangsnuklid, das während seines Zerfalls einen angeregten Zustand des zu untersuchenden Elements freigibt, der dann wiederum in einem Folgeprozess unter Emission der gewünschten  $\gamma$ -Strahlen relaxiert. Die  $\gamma$ -Strahlen weisen damit eine außerordentlich scharfe Energieverteilung auf und können ihrerseits genutzt werden, um die entsprechenden Kernniveaus der Probe anzuregen. Im Falle einer  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer-spektroskopischen Untersuchung wird in der Regel  $^{57}\text{Co}$  als Ausgangsnuklid verwendet, das infolge eines  $K$ -Einfangs in einen angeregten  $^{57}\text{Fe}$ -Kern (14,4 keV;  $\tau = 10^{-7}$  s) konvertiert wird. Abbildung 6 stellt den Resonanzeffekt der Mößbauer-Spektroskopie schematisch dar. [50]

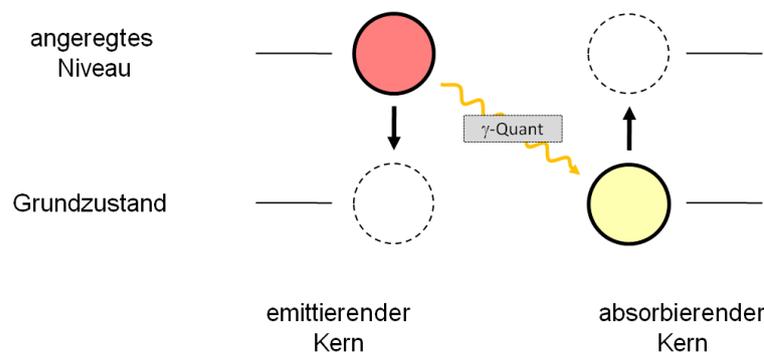


Abbildung 6: Schematische Darstellung des Resonanzeffekts in der Mößbauer-Spektroskopie in Anlehnung an Literaturquelle [50].

Die Mößbauer-Spektroskopie setzt voraus, dass absorbierende und emittierende Atome in einem Festkörper gebunden sind, da in diesem Fall möglich ist, dass der Rückstoß, der bei der Absorption und Emission der  $\gamma$ -Quanten auftritt, von dem gesamten Gitterverbund in Form von Translationsenergie aufgenommen wird. Aufgrund der relativ großen Masse des gesamten Kristalls ist die effektive Translation dann verschwindend klein, so dass die Resonanz nahezu rückstoßfrei auftreten kann. Findet dagegen ein Rückstoß an einem isolierten Atom während des Emissions- oder Absorptionsvorgang statt, wird die entsprechende Emissions- bzw. Absorptionslinie um ein Vielfaches ihrer natürlichen Linienbreite gegenüber der ursprünglichen Übergangsenergie (vgl. Abbildung 6) verschoben, so dass effektiv keine Resonanz mehr beobachtet werden kann. Ein ähnliches Bild ergibt sich auch bei einem in einem Kristallgitter gebundenen Atom, wenn die Rückstoßenergie ausreicht, um Phononen im Gitter anzuregen und die Impulsübertragung in der Folge durch die Schwingungsquanten realisiert wird.

Die elektrischen sowie magnetischen Hyperfeinwechselwirkungen drücken sich in einem Mößbauerspektrum vornehmlich in drei Parametern aus, die aus der Form und Position jedes Resonanzsignals abzulesen bzw. über eine theoretische Kurvenanpassung zu bestimmen sind.<sup>[50]</sup>

- Die Isomerieverschiebung, die Verschiebung des Resonanzsignals gegenüber der Relativgeschwindigkeit Null, resultiert aus einer elektrischen Monopol-Wechselwirkung zwischen dem Kern und Elektronen am Kernort. Insbesondere *s*-Elektronen zeigen eine gewisse Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Kern, so dass Änderungen in ihren Wellenfunktionen besonders deutlich in diesem Parameter wiedergegeben werden. Eine Isomerieverschiebung tritt genau dann auf, wenn emittierender und absorbierender Kern in unterschiedlichen chemischen Umgebungen vorliegen. Die Tatsache, dass die Kerne jeweils im Grundzustand und in ihrem angeregten Zustand unterschiedlich groß sind, bedingt dabei eine asymmetrische energetische Verschiebung beider Niveaus zueinander. Diese Verschiebung unterscheidet sich, aufgrund der unterschiedlichen chemischen Umgebungen und den aus ihnen resultierenden Wechselwirkungen, beim emittierenden und absorbierenden Kern. Damit unterscheiden sich auch die Übergangsenergien dieser beiden Kerne und

die Resonanz findet erst bei Relativbewegung beider Kerne zueinander infolge des DOPPLER-Effekts statt. Die Isomerieverschiebung offeriert somit u. a. sowohl Informationen über den Oxidationszustand des untersuchten Atoms als auch die Stärke und Bindungseigenschaften von koordinierenden Liganden in Komplexverbindungen.

- Die Quadrupolaufspaltung, im einfachsten Fall die Größe der Aufspaltung des Resonanzsignals, resultiert aus einer elektrischen Quadrupolwechselwirkung zwischen dem Quadrupolmoment des Kerns und einem elektrischen Feldgradienten am Kernort. Die Inhomogenität des elektrischen Felds wird vor allem durch zwei Begebenheiten hervorgerufen: Einerseits durch eine nicht kugelsymmetrische Anordnung von Valenzelektronen in nicht vollständig gefüllten Schalen sowie andererseits durch eine Abweichung der koordinativen Umgebung des entsprechenden Atoms von einer sphärischen Geometrie (z.B. durch ungleichartige Liganden oder Verzerrungen in der Koordinationsgeometrie). Die Wechselwirkung des Quadrupolmoments des Kerns mit dem inhomogenen Feld führt bei Kernniveaus mit einem Kernspin  $I > 1/2$  zu einer Aufspaltung. Beispielsweise spaltet im Falle des  $^{57}\text{Fe}$  das angeregte Niveau ( $I = 3/2$ ) in zwei Subniveaus ( $m_I = \pm 1/2$  und  $m_I = \pm 3/2$ ) auf, wohingegen der Grundzustand ( $I = 1/2$ ) keiner Aufspaltung unterworfen ist. In diesem Fall werden für das Mößbauersignal infolge der beiden möglichen Übergänge aus dem Grundzustand zwei Resonanzen erwartet. Die Quadrupolaufspaltung offeriert damit u. a. Informationen über die elektronische Konfiguration des Atoms sowie die Symmetrie der Koordinationssphäre.
- Die magnetische Aufspaltung, der Abstand der beiden äußersten Resonanzen eines Multipletts höherer Ordnung (bei  $^{57}\text{Fe}$  in der Regel ein Sextett), resultiert aus der magnetischen Dipol-Wechselwirkung zwischen einem magnetischen Dipolmoment des Kerns und einem magnetischen Feld am Kernort. Ein solches Dipolmoment des Kerns liegt vor, wenn dieser einen Kernspin aufweist ( $I > 0$ ). Bei zusätzlicher Anwesenheit eines magnetischen Felds spaltet der Kern infolge des ZEEMAN-Effekts in

$(I + 1/2)$ -Zustände (mit entsprechenden Konsequenzen für die Anzahl der Resonanzen im Mößbauersignal) auf. Die magnetische Aufspaltung offeriert damit u.a. Informationen über das magnetische Verhalten der Probe. Eine zusätzliche Quadrupolaufspaltung manifestiert sich in diesem Fall durch eine asymmetrische Verschiebung der Linien des magnetischen Multipletts.

Neben den genannten Parametern kann auch die Linienbreite der Resonanzsignale bestimmte (vor allem festkörperphysikalische) Informationen bieten. Atombewegungen im Kristall infolge von Diffusionsprozessen, Anharmonizität von Gitterschwingungen, Gitterfehlstellen oder fluktuierende Felder (elektrisch und/oder magnetisch) können sich in diesem Parameter widerspiegeln.

## 3 Induktion einer thermischen Hysterese mit Hilfe harter Röntgenstrahlen

### 3.1 Theoretischer Hintergrund

#### 3.1.1 Die elektronische Struktur von Eisen(II) [21]

Eisen(II) weist in seiner  $3d$ -Schale sechs Elektronen auf. Im Falle einer ideal oktaedrischen Koordination sind die fünf  $d$ -Orbitale gemäß der Kristallfeldtheorie in zwei Untergruppen, irreduzibel nach MULLIKIN durch die Termsymbole  $t_{2g}$  und  $e_g$  dargestellt, aufgespalten. [6, 53] Die Energiedifferenz zwischen beiden Untergruppen wird als Ligandenfeldaufspaltung, deren Größe vornehmlich von der Art der koordinierenden Liganden abhängt, bezeichnet. Da während eines *spin crossovers* ein Elektronentransfer zwischen der  $t_{2g}$ -Orbitalgruppe (der ein nichtbindender Charakter zugesprochen wird) und der  $e_g$ -Orbitalgruppe (auf die im Vergleich zur  $t_{2g}$ -Gruppe ein stärker antibindender Charakter entfällt) stattfindet, geht oftmals auch eine Änderung der Eisen-Ligand-Bindungslänge mit dem Elektronentransfer einher. [3, 54]

Sowohl mit Hilfe von spektroskopischen Untersuchungen als auch durch quantenmechanische Berechnungen können die elektronischen Zustände der jeweiligen Koordinationsverbindung in einem JABLONSKI-Diagramm illustriert werden. [55] Abbildung 7 zeigt unter anderem mit Hilfe von CASPT2 gemäß der Störungstheorie errechnete relative Energien der elektronischen Zustände der Koordinationsverbindung  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  ( $\text{bpy} = 2,2'$ -Bipyridin) entlang der Eisen-Stickstoff-Bindungslängenkoordinate. Während der *Singulett*-Zustand  $^1A_1 (t_{2g}^6)$  der thermodynamisch stabile Grundzustand ist und aufgrund der minimalen Spinmultiplizität als *low spin (LS)*-Zustand bezeichnet wird, ist der *Quintett*-Zustand  $^5T_2 (t_{2g}^4 e_g^2)$  bei größeren Bindungslängen energetisch begünstigt und entspricht der sogenannten *high spin (HS)*-Konfiguration. Weiterhin sind auch die energetisch höher liegenden Metall-zentrierten *Singulett*-, *Triplet*- und *Quintett*-Zustände gezeigt. Die dargestellte energetische Gliederung der Metall-zentrierten Zustände trifft für viele Eisen(II)-Polypyridin-Komplexe zu – nicht jedoch die relative Energie dieser Zustände. [21] Zusätzlich sind in Abbildung 7 tiefliegende *Singulett*- und *Triplet*-MLCT(*metal-to-ligand charge-transfer*)-Niveaus illustriert.

Gemeinhin können Eisen(II)-Zentren in Koordinationsverbindungen – wie andere Atomsorten auch – durch Lichtbestrahlung in ihre angeregten elektronischen Zustände überführt werden.<sup>[56]</sup> Voraussetzung für eine Absorption der elektromagnetischen Strahlung ist, dass Übergangsdipolmoment des Atoms und Schwingungsebene der elektrischen Feldkomponente des einfallenden Photons in etwa parallel sind.<sup>[57]</sup> Das bedeutet, je größer der Winkel zwischen beiden Elementen ist, desto unwahrscheinlicher wird ein Absorptionsprozess und, *vice versa*, je kleiner der Winkel ist, desto wahrscheinlicher wird die Absorption des Photons. Nach einer erfolgreichen Absorption weist der angeregte Zustand üblicherweise eine Lebensdauer im Nanosekunden-Bereich auf und die Verbindung relaxiert anschließend in den Grundzustand. Bei dieser Relaxation konkurrieren Strahlungsemissionsprozesse (Fluoreszenz) mit strahlungslosen Desaktivierungsprozessen (*intersystem crossing* oder innere Konversion durch Anregung von Freiheitsgraden der Translation, Rotation oder Schwingung).<sup>[58]</sup> Die strahlende Desaktivierung durch Emission von Licht, die auch als Lumineszenz bezeichnet wird, spielt allerdings im Falle von Eisen(II)-Koordinationsverbindungen nur eine untergeordnete Rolle und ist nur bei wenigen Verbindungen bekannt.<sup>[2]</sup>

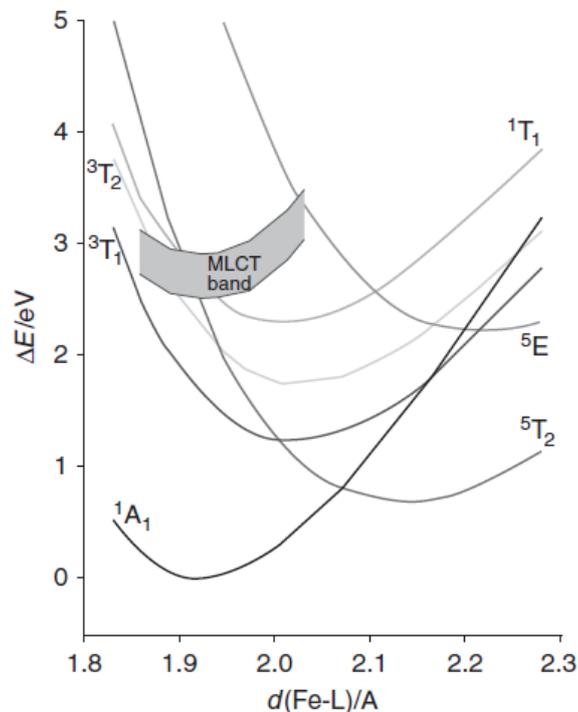


Abbildung 7: CASPT2 errechnete relative Energien der Metall-zentrierten elektronischen  $d^6$ -Zustände (Linien) des  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Komplex' aufgetragen gegen die Eisen-Ligand-Bindungslänge aus Literatur [21, 55]. Weiterhin sind tiefliegende Singulett- und Triplett-Metall-Ligand-Charge-Transfer-Niveaus (graues Band) als Funktion des Metall-Ligand-Abstands illustriert.

### 3.1.2 Population des Eisen(II)-*High-Spin*-Zustands durch Lichtanregung [21, 58]

Im Jahre 1984 gelang es MCGARVEY *et al.* mit Hilfe pulsierender Laser-Strahlung erstmals eine effiziente Population des *HS*-Zustands auf Kosten des *LS*-Zustands bei Eisen(II)-Polypyridin-Komplexen in Lösung zu demonstrieren. [59, 60] Die beobachtete Lebensdauer der durch Licht angeregten *HS*-Zustände lag im Bereich von Nano- und Mikrosekunden, so dass dem *Quintett*-Zustand  $^5T_2$  dieser Verbindungen eine Metastabilität zugesprochen werden konnte, die wiederum mit einer gehemmten Relaxationskinetik des Weges vom  $^5T_2$ -Zustand zurück in den  $^1A_1$ -Zustand erklärt werden konnte. [61] Aufbauend auf diesen Beobachtungen konnte DECURTINS *et al.* im gleichen Jahr zeigen, dass durch die Bestrahlung mit Licht einer bestimmten Wellenlänge bei kryogenen Temperaturen die Möglichkeit besteht, einige Eisen-Koordinationsverbindungen sogar in langlebige *Quintett*-Zustände zu überführen. [62, 63] Dieser Effekt etablierte sich in der Literatur unter dem Akronym *LIESST* (engl.: *light-induced excited spin state trapping*), während sein Umkehreffekt (Population des *LS*-Zustandes durch Lichtbestrahlung) als *reverse-LIESST* bezeichnet wird. [58, 63]

Der von DECURTINS *et al.* zur Erklärung des Phänomens postulierte Mechanismus des *LIESST*-Effekts geht nach der Anregung der Eisen(II)-Spezies mit grünem Licht eines  $Ar^+$ -Lasers (514,5 nm) von einer Kaskaden-Relaxation via  $^1T_1$ -,  $^3T_2$ - und  $^3T_1$ - in den  $^5T_2$ -Zustand aus [62] und ist schematisch in Abbildung 8 dargestellt. [64] Der relativ große Metall-Ligand-Bindungslängenunterschied sowie eine relativ geringe Nullpunktsenergie-Differenz  $\Delta E_{HL}$  führen zu einer verhältnismäßig großen Energiebarriere zwischen  $^5T_2$ -Zustand und  $^1A_1$ -Zustand, die wiederum die Relaxation in den thermodynamisch stabileren  $^1A_1$ -Zustand kinetisch hemmt. [58]

Zusätzlich zu Metall-zentrierten *d*-Banden weisen viele Eisen(II)-Spinübergangsverbindungen mit Pyridyl-Liganden energetisch relativ tiefliegende *MLCT*-Banden (vgl. Abbildung 7) auf. [64] Ihre Beteiligung am *LIESST*-Mechanismus macht ein diffizileres Modell als die alleinige Betrachtung der Metall-zentrierten  $d^6$ -Zustände erforderlich. Im Falle der in Abbildung 7 gezeigten elektronischen Zustände der Koordinationsverbindung  $[Fe(bpy)_3]^{2+}$  überlagern beispielsweise sowohl *Singulett*- als auch *Triplet*-*MLCT*-Zustände die

Metall-zentrierten  $d^6$ -Zustände und spielen somit bei der Lichtanregung des *HS*-Zustands eine wesentliche Rolle. [21, 58]

In den meisten Spinübergangsverbindungen ist die *LS*-Konfiguration bei tiefen Temperaturen der thermodynamisch stabilere Zustand, wohingegen bei höheren Temperaturen der *HS*-Zustand – aufgrund einer Entropie-Zunahme des Systems während des Übergangs  $LS \rightarrow HS$  – bevorzugt besetzt wird. [3] Jener Entropie-Gewinn ist vornehmlich sowohl durch die bei gleicher Temperatur größere Anzahl erreichbarer Schwingungszustände im *HS*-Zustand (infolge des größeren Metall-Ligand-Abstands) als auch durch die Zunahme der Spin-Multiplizität bedingt. [54]

Kooperative Wechselwirkungen elastischer oder magnetischer Art zwischen den Spin-tragenden Zentren in Spinübergangsverbindungen führen in vielen Fällen zu einem *spin crossover* 1. Ordnung und haben oftmals ein variant verzögertes Verhalten des Spinübergangs der Verbindung zur Folge. Das System kann damit im Falle eines solchen Hysterese-Verhaltens – abhängig von seiner Vorgeschichte – bei einer bestimmten Eingangsgröße einen von mehreren möglichen Zuständen einnehmen. [54]

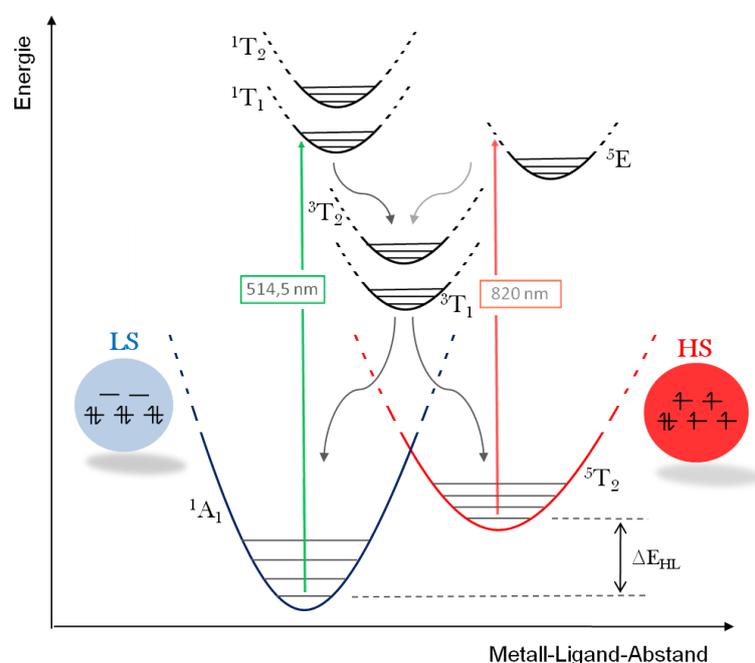


Abbildung 8: Schematische Darstellung der postulierten Mechanismen des *LIESST*- und des *reverse-LIESST*-Effekts mit Hilfe eines Potentialtopf-Energiediagramms. Die lichtinduzierte Population des *HS*-Zustands des *LIESST* folgt einer Anregung in Metall-zentrierte elektronische *Singulett*-Zustände (grüner Pfeil) und deren Zerfall via doppeltem *intersystem crossing* (gebogene Pfeile). Der Umkehreffekt, die lichtinduzierte Population des *LS*-Zustands des *reverse-LIESST*, erfolgt nach der Anregung in ein *Quintett*-Niveau ebenfalls durch doppeltes *intersystem crossing*. Abbildungsentwurf wurde in Anlehnung an Literatur [62, 64, 65] erstellt.

### 3.1.3 Induktion einer thermischen Hysterese durch Licht [66]

Ein lichtinduzierter Spinübergang kann sowohl nach als auch während der Bestrahlung mit Licht, das den *spin crossover* – im Falle von Eisen(II)  $LS(^1A_{1g}) \rightarrow HS(^5T_{2g})$  – auslöst, beobachtet werden. [3] Allerdings gilt zu beachten, dass, bei fortlaufender Bestrahlung, Anfangs- und Endniveau des Spinübergangs nicht mehr die stabilen Gleichgewichtszustände des diskontinuierlichen Bestrahlungsprozesses (bei dem der Zustand ohne fortlaufende Bestrahlung ausgelesen wird) sind. Es handelt sich vielmehr um stationäre Zustände des Systems, die durch Konkurrenz der Lichtanregung und des thermischen Zerfalls entstehen. [66, 67]

Der Effekt kontinuierlicher Bestrahlung (im Sinne einer *LIESST*-Anregung  $LS \rightarrow HS$ ) auf eine Spinübergangsverbindung in einem Temperaturbereich, in dem eine gehemmte thermische Relaxation des angeregten Zustands ( $HS \rightarrow LS$ ) der Lichtanregung entgegenwirkt, wurde von der Arbeitsgruppe um VARRET theoretisch beschrieben, nachdem der Effekt der *light-induced thermal hysteresis* (*LITH*) nahezu zeitgleich im Jahre 1998 sowohl von der Arbeitsgruppe um LÉTARD als auch der um VARRET entdeckt wurde. [68, 69] Bei Vernachlässigung einer  $LS \rightarrow HS$ -Relaxation sowie einer Absorption der gesamten Probe (*bulk*-Absorption) kann das System, das dem *spin crossover* unterliegt, durch Bilanzgleichung (2), die die Änderung des Anteils der Moleküle im *HS*-Zustand  $n_{HS}$  mit der Zeit  $t$  wiedergibt, beschrieben werden. [68]

$$\frac{dn_{HS}}{dt} = \Phi_{photo} - \Phi_{therm} \quad (2)$$

Der Term  $\Phi_{photo}$  beschreibt die Zunahme des *HS*-Anteils, die durch die Lichtbestrahlung hervorgerufen wird, wohingegen  $\Phi_{therm}$  dessen Abnahme, verursacht durch die thermische Relaxation, wiedergibt. Die Funktion  $\Phi_{photo}(n_{HS})$  zeigt eine lineare Abhängigkeit von  $n_{HS}$  und wird weiterhin von der eingestrahnten Lichtintensität  $I_0$  und einem Faktor  $\omega$  (der u.a. die gemittelte Absorptionswahrscheinlichkeit der optisch-aktiven Elemente beinhaltet) bestimmt. [68]

$$\Phi_{photo}(n_{HS}) = I_0 \omega (1 - n_{HS}) \quad (3)$$

Die thermische Zerfallsrate der *HS*-Zustände  $k_{HL}(T, n_{HS})$  kann durch einen thermischen Aktivierungsprozess beschrieben werden, bei dessen präexponentiellen Faktor  $k_\infty$  eine Temperaturabhängigkeit vernachlässigt wird und dessen Aktivierungsenergie  $E_a(n_{HS})$  eine lineare Abhängigkeit von der Anzahl der Moleküle im *HS*-Zustand  $n_{HS}$  aufweist. <sup>[66]</sup>

$$k_{HL}(T, n_{HS}) = k_\infty e^{-\frac{E_a(n_{HS})}{kT}} \quad (4)$$

Für die Funktion  $\Phi_{therm}$  ergibt sich, unter Einführung eines Selbstbeschleunigungsfaktors der thermischen Relaxation  $\alpha(x, T)$  (der durch die Art und Stärke der Wechselwirkung zwischen den Spin-tragenden Zentren sowie deren relativer atomarer Konzentration  $x$  als auch durch die Form und Position der Potentialtöpfe im entsprechenden Energiediagramm beeinflusst wird <sup>[61, 70, 71]</sup>), der folgende Ausdruck in Gleichung (5). <sup>[68]</sup>

$$\Phi_{therm}(T, n_{HS}) = n_{HS} \cdot k_\infty e^{-\frac{E_a(0)}{kT}} \cdot e^{-a(x, T)n_{HS}} \quad (5)$$

Die bei kontinuierlicher Bestrahlung des Systems gegenwärtigen *HS*-Anteile der Probe weichen von den „natürlichen“ Gleichgewichtszuständen bei gegebener Temperatur ab: Es ergeben sich neue, stationäre Zustände, in denen bei konstanter Temperatur und Strahlungsintensität der *HS*-Anteil zeitunabhängig ist, da in diesen Systemzuständen die durch die Lichtbestrahlung bedingte Zunahme des *HS*-Anteils  $\Phi_{photo}(n_{HS})$  und die thermische Relaxation  $\Phi_{therm}(T, n_{HS})$  in gleicher Geschwindigkeit verlaufen. Aus den Gleichungen (3) und (5) ergeben sich für diese Punkte die Bedingung (6). <sup>[68]</sup>

$$I_0 \omega (1 - n_{HS}) = n_{HS} \cdot k_\infty e^{-\frac{E_a(0)}{kT}} \cdot e^{-a(x, T)n_{HS}} \quad (6)$$

Oberhalb eines kritischen Werts für den Selbstbeschleunigungsfaktor der thermischen Relaxation  $\alpha(T)$  kann Gleichung (6) für  $n_{HS}$  drei Lösungen bei einer gegebenen Temperatur aufweisen. Diese Lösungen entsprechen den drei stationären

Zuständen des Systems, wobei einer dieser stationären Zustände bedingt durch die Konkurrenzsituation von  $\Phi_{photo}(n_{HS})$  und  $\Phi_{therm}(T, n_{HS})$  als instabil angesehen wird und dessen HS-Anteil in Abbildung 9 durch  $n_{ISS}$  repräsentiert ist. Die beiden stabilen stationären Zustände können in einen stationären Zustand mit einem hohen HS-Anteil ( $n_{HSS}$ ) und einem Zustand mit einem niedrigen HS-Anteil ( $n_{LSS}$ ) unterteilt werden und spiegeln die Bistabilität des Systems bei der gegebenen Temperatur wider. In diesem Fall kann durch Variation der Temperatur in einem bestimmten Bereich eine lichtinduzierte thermische Hysterese (LITH) beobachtet werden. Dabei gilt zu beachten, dass es sich in dem beschriebenen Fall um eine statische Form einer derartigen Hysterese (die für eine nahezu unendlich langsame Variation der Temperatur gilt) handelt. Bei experimenteller Durchführung führt die Geschwindigkeit der Temperaturvariation zu einer Art dynamischen Hysterese, die entsprechend durch die gewählte Geschwindigkeit der Temperaturänderung mehr oder weniger stark beeinflusst wird. Alternativ kann durch Variation der eingestrahlten Lichtintensität  $I_0$  eine optische Hysterese induziert werden (LIOH). [68] In letzterem Fall ändert sich bei Variation der Lichtintensität entsprechend die Steigung der Funktion  $\Phi_{photo}$ .

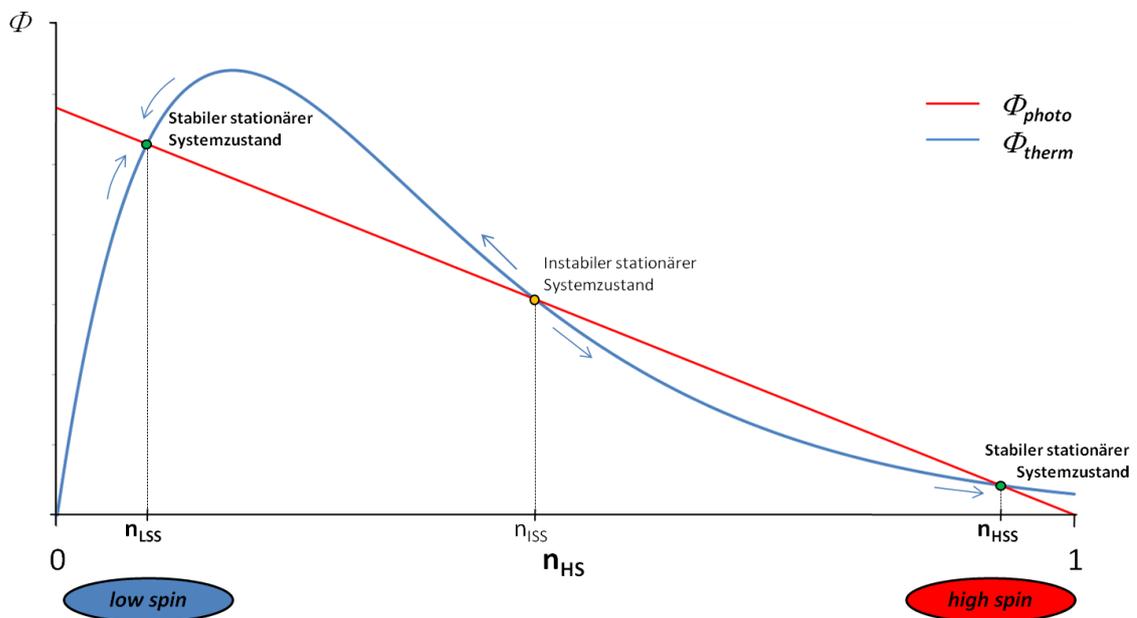


Abbildung 9: Graphische Darstellung der Gleichungen (3) und (5). Für die schematische Darstellung der Funktion  $\Phi_{therm}$  wurde ein Selbstbeschleunigungsfaktor der thermischen Relaxation von  $\alpha(T) = 5,8$  verwendet. Die Schnittpunkte der Funktionen repräsentieren die stationären Zustände des Systems. Abbildungsentwurf in Anlehnung an Literatur [68].

## 3.2 Problemstellung

Der *HAXIESST* (*hard-X-ray-induced excited spin state trapping*)-Effekt stellt ein per Röntgenstrahlen induziertes Äquivalent zur lichtinduzierten Anregung mit Hilfe des *LIESST*-Effekts dar.<sup>[23]</sup> Beide Effekte zeigen große Ähnlichkeiten: In beiden Fällen erscheint die Relaxation des photonisch induzierten *HS*-Zustands bei Temperaturen unter 50 K – infolge des Spinverbots des direkten Übergangs zurück in den *LS*-Zustand  ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^1A_{1g}$  und der temperaturbedingten Desaktivierung der für das *intersystem crossing* relevanten Schwingungsniveaus – kinetisch gehemmt.<sup>[3, 23, 54]</sup>

Dieses Kapitel der Dissertationsschrift ist durch die Suche nach einem möglichen durch Röntgenstrahlen induzierten Hysterese-Effekt, der dem Äquivalent zum *LITH*-Effekt entspricht, motiviert. Die Existenz eines derartigen Effekts würde einen weiteren Aspekt für das Anregungsschema mit Röntgenstrahlen aufzeigen und könnte weiterhin eine neuartige Möglichkeit liefern, Kooperationseffekte Spintragender Zentren innerhalb von Spinübergangsmaterialien (z.B. im Falle nicht transparenter Festkörper) zu untersuchen. Derartige Kooperationseffekte beeinflussen den Spinübergang entscheidend und sind für eine mögliche Anwendung der Verbindung von außerordentlicher Wichtigkeit.<sup>[54]</sup>

Die in der Röntgenemissionsspektroskopie (engl.: *X-ray emission spectroscopy*, XES) genutzte harte Röntgenstrahlung bietet (im Energiebereich der  $K\beta$ -Emissionslinie des Eisens) die Möglichkeit, bei tiefen Temperaturen den metastabilen *HS*-Zustand im Sinne des *HAXIESST*-Effekts effektiv mit langer Lebensdauer zu populieren.<sup>[23, 72]</sup> Zusätzlich ist die Methode empfindlich genug, den Spinzustandswechsel  $LS \rightarrow HS$  sowohl qualitativ als auch quantitativ nachzuvollziehen.<sup>[24, 73]</sup> Damit erscheint die temperaturabhängige  $K\beta$ -XES-Untersuchung als überaus geeignete Methode, um bei kryogenen Temperaturen mit Hilfe von Röntgenstrahlen eine thermische Hysterese zu induzieren und diese simultan zu verfolgen.

## 3.3 Ergebnisse und Diskussion

Als Ausgangsverbindung für die Suche nach einer durch Röntgenstrahlen induzierten Hysterese (engl.: *hard-X-ray-induced thermal hysteresis*, *HAXITH*)

wurde die Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  ( $\text{phen} = 1,10\text{-Phenanthrolin}$ ) gewählt. Das Polymorph I der Koordinationsverbindung zeigt einen vollständigen, relativ abrupten thermischen Spinübergang bei ca. 176 K.<sup>[74]</sup> Die Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  zeigt weiterhin den *HAXIESST*-Effekt und wurde für das folgende Experiment mit Hilfe kontinuierlicher Extraktion (vgl. Kapitel 6.1 *Synthese der Verbindungen*) gewonnen.<sup>[75, 76]</sup> Um ein variantes, wegabhängiges Verhalten des durch Röntgenstrahlen induzierten Spinübergangs nachzuweisen, wurde die Probe einesteils bei tieferen Temperaturen angeregt und auf 45 K aufgewärmt. Auf diesem Wege wurde eine Relaxationskurve der Verbindung<sup>[77]</sup> erhalten.<sup>[23, 24, 72]</sup> Anderenteils wurde versucht, die Probe direkt bei 45 K anzuregen. Bei beiden Durchführungen wurde der *HS*-Anteil der Probe über eine Formanalyse der Fluoreszenzlinie ermittelt. Alle in diesem Kapitel gezeigten Spektren sind entsprechend der Flächenintegrale ihrer Emissionslinien normiert.

Bei einer röntgenemissionsspektroskopischen Untersuchung erzeugen die einfallenden Röntgenphotonen durch Ionisationsprozesse in dem zu untersuchenden Element kernnahe Vakanzen (Löcher), die in der Folge unter Strahlungsemission durch Elektronen aus höheren Schalen aufgefüllt werden. Dieses Fluoreszenzphänomen steht damit in direkter Konkurrenz zur Emission von AUGER-Elektronen. Die Wahrscheinlichkeit eines Fluoreszenz- bzw. des alternativen AUGER-Prozesses wird vornehmlich durch die Ordnungszahl des Elements sowie durch die Schale der Vakanz bestimmt.<sup>[27]</sup> Im Falle der in der Folge betrachteten *K $\beta$* -Emissionsspektroskopie des Eisens überwiegt der Fluoreszenzprozess (der als Folge des Elektronen-Übergangs  $3p \rightarrow 1s$  auftritt) deutlich, so dass der Auger-Prozess bei späteren Auswertungen vernachlässigt wird.<sup>[78]</sup> Auch wenn alle *K*-Fluoreszenzlinien durch einen Spinzustandswechsel beeinflusst werden, hat ein Spinübergang *LS* $\rightarrow$ *HS* besonders charakteristische Auswirkungen auf die *K $\beta$* -Emissionslinie. Diese besondere Sensibilität bezüglich des Spinzustands erhält die *K $\beta$* -Emissionsspektroskopie, weil der Endzustand des direkten Photoemissionsprozesses aus dem Valenzband starken *3p-3d*-Wechselwirkungen unterworfen ist.<sup>[24]</sup> Im resultierenden XES-Spektrum manifestiert sich ein Spinübergang *LS* $\rightarrow$ *HS* dementsprechend durch eine Verschiebung des

$K\beta$ -Hauptsignals als auch durch eine Zunahme der relativen Intensität eines Satelliten ( $K\beta'$ ) an der niederenergetischen Flanke dieser Emissionslinie. [24]

Um eine Relaxationskurve der Verbindung zu erhalten, wurde die Probe  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  zu Beginn der Untersuchung auf 30 K abgekühlt und anschließend den Röntgenstrahlen ausgesetzt. Ein kurzer Scan nach 20 Sekunden Bestrahlungsdauer der Probe offenbart ein  $K\beta$ -Spektrum (vgl. Abbildung 10a), das keinen signifikanten Unterschied zu dem  $LS$ -Referenzspektrum der Verbindung zeigt. Die Verbindung befindet sich dementsprechend nahezu vollständig im  $LS$ -Zustand. Nach 15-minütiger Bestrahlungsdauer weist das XES-Signal dagegen eine deutliche Zunahme des  $K\beta'$ -Satelliten auf und auch eine Verschiebung des  $K\beta$ -Emissionssignals ist evident. Beide Beobachtungen weisen darauf hin, dass ein Großteil der Eisenzentren der Probe bedingt durch die Bestrahlung einer Spin-Konversion  $LS \rightarrow HS$  unterlegen ist, die seit dem Jahre 2007 unter dem Akronym *HAXIESST* bekannt ist und Teil des damaligen Experiments war. [23] Per Linienformanalyse wurde ein  $HS$ -Anteil von ca. 70 % ermittelt. Nachdem die Probe auf 45 K aufgewärmt wurde, verringerte sich der  $HS$ -Anteil infolge einer erhöhten thermischen Relaxationsrate des  $HS$ -Zustands auf ca. 40 % (15-minütige Bestrahlungsdauer) und blieb auch nach weiterer Bestrahlungsdauer bei gleicher Temperatur nahezu konstant. Weiteres Erwärmen auf 55 K überführte die Probe wieder nahezu vollständig in ihren  $LS$ -Zustand.

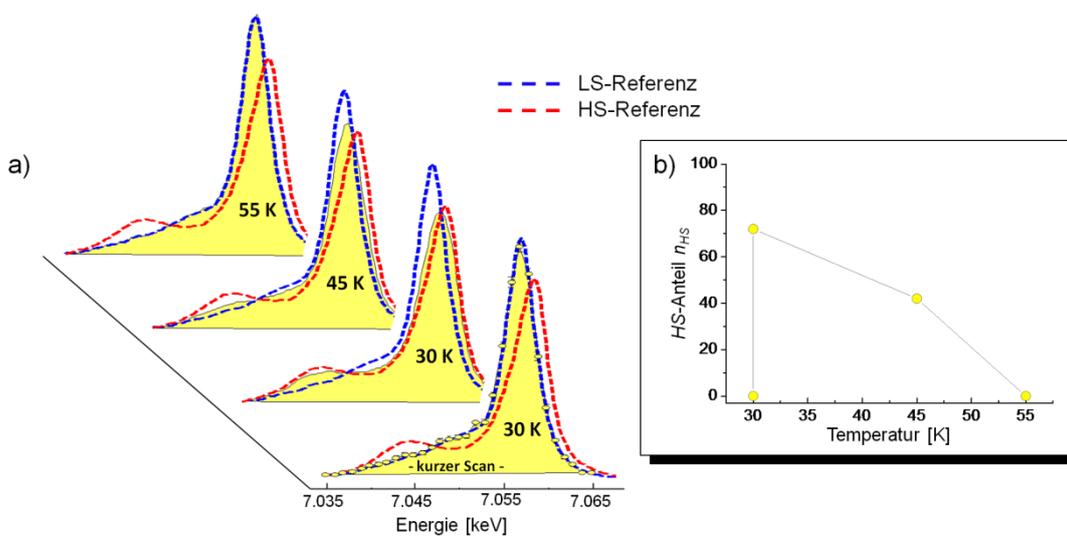


Abbildung 10: a)  $K\beta$ -XES-Spektren der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  bei tiefen Temperaturen. Die Referenzspektren repräsentieren den  $LS$ - und  $HS$ -Zustand der Koordinationsverbindung bei 80 bzw. 298 K. b) Per Linienformanalyse bestimmte Relaxationskurve. Abbildungen und Daten sind in Teilen veröffentlicht in Literatur [23, 72].

Im zweiten Teil des Experiments wurde die Probe von Raumtemperatur auf 45 K abgekühlt und 15 Minuten der Bestrahlung mit Röntgenquanten ausgesetzt. Während aus dem erhaltenen  $K\beta$ -XES-Spektrum kein signifikanter  $HS$ -Anteil abzuleiten war (im Gegensatz zum Spektrum bei 45 K im ersten Teil der Untersuchung), wurde versucht, diesen durch Alternieren der Temperatur zu erhöhen, indem die Probe unter permanenter Bestrahlung auf 35 K abgekühlt und wieder auf 45 K aufgewärmt wurde. Die Kühl-/Heiz-Periode wurde mehrmals wiederholt. Um dem dynamischen Charakter des Experiments gerecht zu werden, wurden bei einer Temperatur jeweils drei Spektren mit jeweils 15-minütiger Bestrahlungsdauer aufgenommen, die in der folgenden Auswertung gemittelt wurden, um den  $HS$ -Anteil des jeweiligen Temperaturniveaus zu bestimmen. Abbildung 11 zeigt die Spektren während des mehrmaligen Temperaturwechsels zwischen 45 K und 35 K. Zu Beginn der Sequenz zeigt das  $K\beta$ -Emissionssignal nur eine sehr schwache Ausprägung des  $K\beta'$ -Satellits. Dieses Charakteristikum an der niederenergetischen Flanke des Hauptsignals kann offenkundig durch Abkühlen mit darauffolgendem Erwärmen der Probe (zurück auf 45 K) sukzessive intensiviert werden. Desweiteren ist eine Verschiebung der  $K\beta$ -Emissionslinie zu höheren Energien evident. Beide Beobachtungen lassen sich mit der Zunahme des  $HS$ -Anteils der Probe während des Kühl- und Heiz-Zyklus deuten. <sup>[23, 24]</sup>

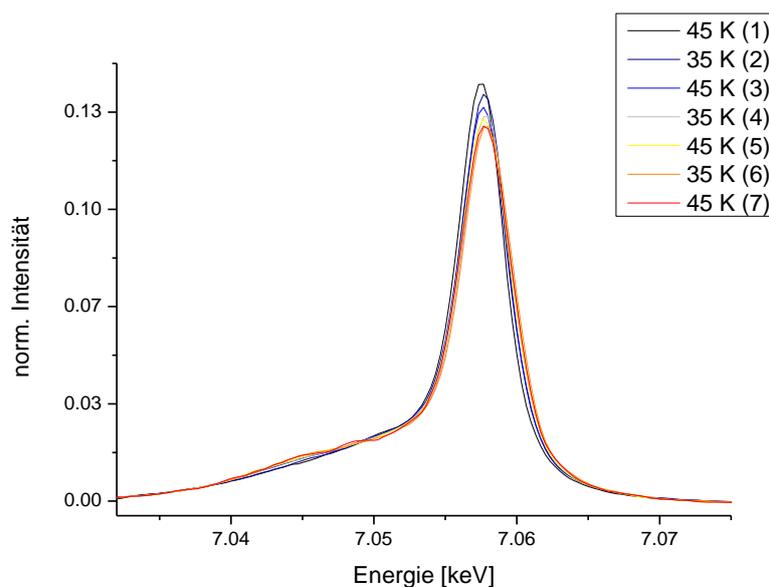


Abbildung 11: Intensitätszunahme des  $K\beta'$ -Satellits und Verschiebung des  $K\beta$ -Hauptsignals in den Röntgenemissionsspektren der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  während des mehrmaligen Temperaturwechsels zwischen 45 K und 35 K.

Um die Zunahme des *HS*-Anteils zu quantifizieren, ist das Differenzsignal der einzelnen Spektren bezüglich eines Referenzspektrums in Abbildung 12 dargestellt. Die Auftragung der Differenz gegen die Energie weist auf die Existenz zweier Punkte im Spektrum des Systems hin, bei denen sich die Emissionsintensität trotz Zunahme des *HS*-Anteils nicht ändert und welche damit als isosbestisch angesehen werden können. Einer dieser Punkt befindet zwischen  $K\beta'$ -Satellit und  $K\beta$ -Hauptsignal (bei ca. 7.05 keV) und ein weiterer an der hochenergetischen Flanke der  $K\beta$ -Emissionslinie (bei ca. 7.058 keV). Im Energiebereich zwischen den beiden Punkten zeigen alle Spektren eine positive Differenz zum gewählten Referenzspektrum, außerhalb des Bereichs eine negative. Das Auftreten von isosbestischen Punkten weist auf die direkte Abhängigkeit der sich ändernden Charakteristika eines Spektrums hin.<sup>[79]</sup> Während die Zunahme des negativen Signals im niederenergetischen Bereich des Differenzspektrums der Zunahme des  $K\beta'$ -Satellits zuzuordnen ist, sind die beiden Differenzsignale im höheren Energiebereich vornehmlich durch die Intensitätsabnahme des Hauptsignals sowie dessen Verschiebung beeinflusst. Alle drei Differenzsignale zeigen einheitliche Tendenzen bezüglich der Zunahme des *HS*-Anteils der Probe während der Temperaturvariation.

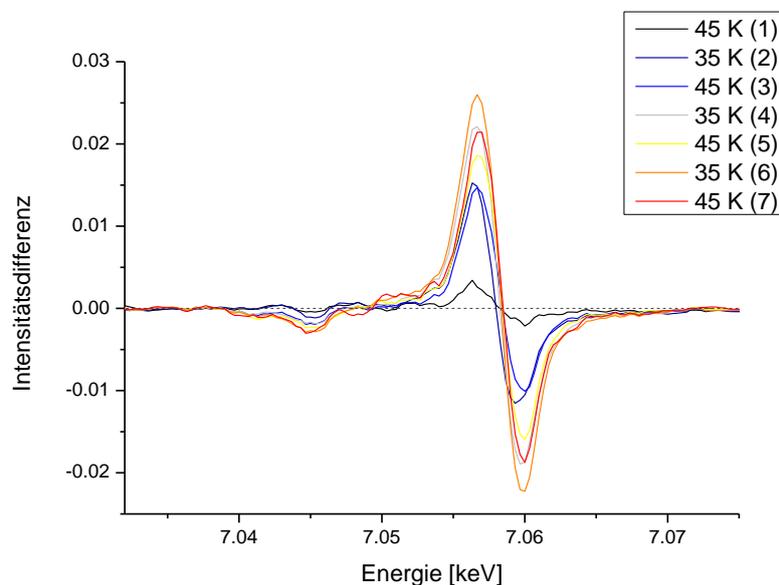


Abbildung 12: Intensitätszunahme des  $K\beta'$ -Satellits und Verschiebung des  $K\beta$ -Hauptsignals in den XES-Spektren der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  während des mehrmaligen Temperaturwechsels zwischen 45 K und 35 K nach der Subtraktion der Spektren von einem Referenzspektrum.

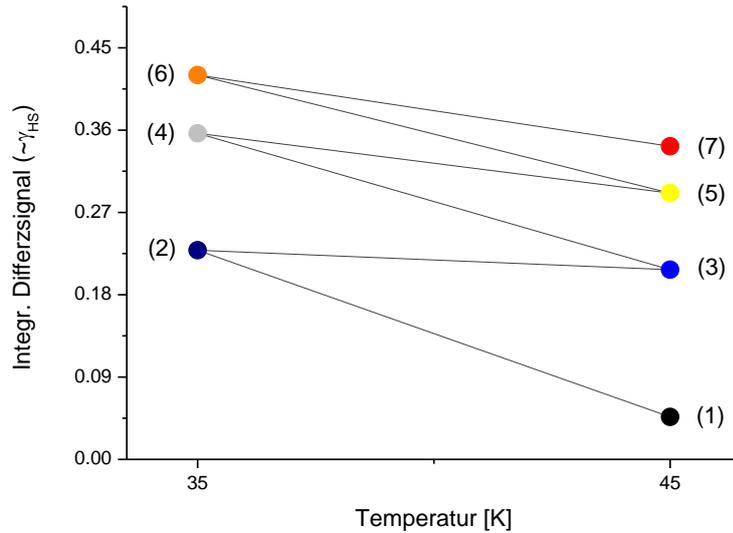


Abbildung 13: Flächen aus der Integration der Differenzsignale in Abbildung 12. Alle durch Integration erhaltenen Werte wurden mit dem Faktor 0.1 multipliziert, um eine direkte Assoziation mit den *HS*-Anteilen zu ermöglichen. Die tatsächlichen *HS*-Anteile wurden über Formanalyse der Emissionslinie bestimmt.

Abbildung 13 zeigt die integrierten Flächen der Differenzsignale bei den jeweiligen Temperatur-Niveaus. Diese Flächen sind direkt proportional zum *HS*-Anteil der Probe und verdeutlichen den Serpentina-artigen Anstieg des *HS*-Anteils der Probe durch die Temperaturvariation. Nach dem ersten Abkühlen der Probe von 45 K auf 35 K (vgl. Abbildung 11 bis Abbildung 13; (1)→(2)) ist eine relativ große Zunahme des *HS*-Anteils (vornehmlich infolge der bei tieferen Temperaturen gehemmten thermischen *HS*→*LS*-Relaxation) zu beobachten. Beim Erwärmen der Probe zurück auf 45 K fällt der *HS*-Anteil in wesentlich geringerem Ausmaß und verbleibt damit deutlich über dem *HS*-Anteil des Ausgangsniveaus (1). Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung ist die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie des Prozesses zurück in den *LS*-Zustand  $E_a(n_{HS})$  und damit eine Abhängigkeit der Zerfallsrate der *HS*-Zustände  $k_{HL}(T, n_{HS})$  von der Anzahl der Moleküle im *HS*-Zustand  $n_{HS}$  in Gleichung (4).<sup>[66, 68]</sup> Diese Wegabhängigkeit des *HS*-Anteils unterstreicht (neben der deutlichen Unterschiede im *HS*-Anteil in den Spektren bei 45 K im ersten und zu Beginn des zweiten Versuchsteils) die Existenz der kooperativen Wechselwirkungen der Spin-tragenden Zentren der Probe und damit die Möglichkeit der Induktion von thermischen Hysteresen mit Hilfe von Röntgenstrahlen. Abbildung 13 veranschaulicht weiterhin, dass der *HS*-Anteil bei 45 K bei weiterer Steigerung in eine Sättigung zu laufen scheint, die der bei dieser Temperatur maximal induzierbaren Anzahl von *HS*-Zuständen in den Molekülen

entspricht. Diese Limitierung ist durch die Tatsache bedingt, dass in diesem Punkt die thermische Relaxation  $\Phi_{therm}(T, n_{HS})$  gegenüber der durch Lichtbestrahlung bedingten Zunahme des *HS*-Anteils  $\Phi_{photo}(n_{HS})$  überwiegt (vgl. Gleichung (3), (5) und (6)). Da die Sättigungsgrenze bei niedrigen Temperaturen bei höheren *HS*-Anteilen liegt, offenbart Abbildung 13 gegenläufige Tendenzen: Während die Zunahme des *HS*-Anteils beim Abkühlen mit steigender Sequenz abflacht, wird das Gefälle der Abnahme bei Temperaturerhöhung steiler.

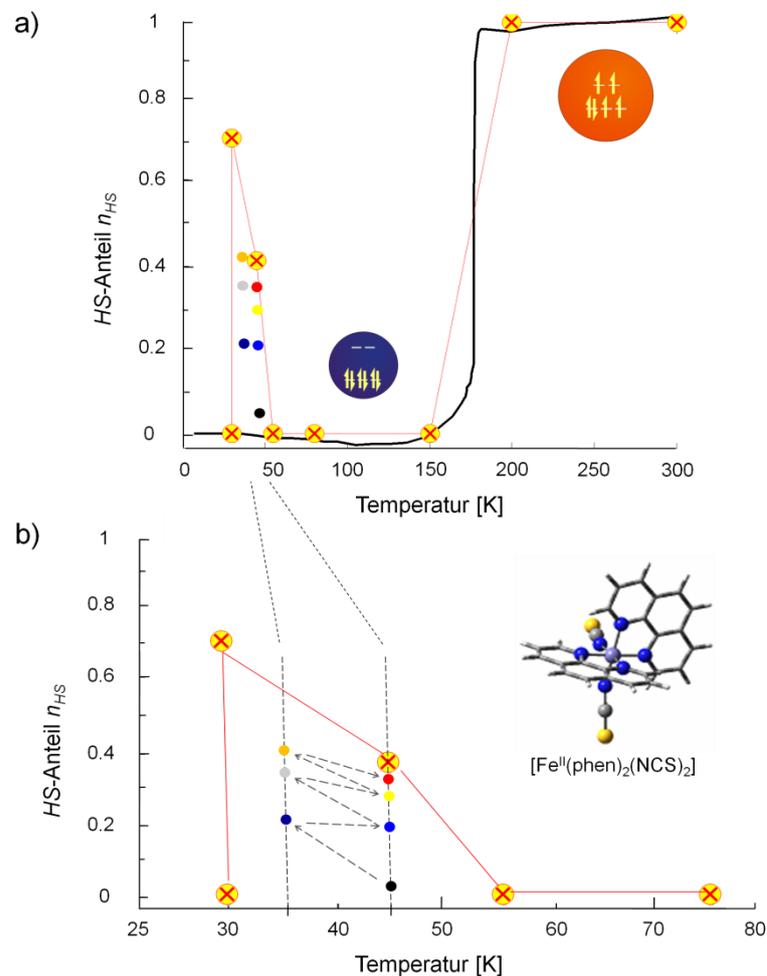


Abbildung 14: a) Messkurve einer konventionellen magnetometrischen Untersuchung des *spin crossvers* der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  ergänzt durch an der Probe gefundene röntgenemissions-spektroskopische Daten. b) Vergrößerung des Tieftemperaturbereichs. Die Serpentine des *HAXITH*-Effekts sind durch bunte Punkte und die Abfolge der Mess-Sequenz durch Pfeile illustriert. Alle *HS*-Anteile der XES-Daten wurden über Linienformanalyse bestimmt. Abbildung zu Teilen bereits in Literatur [45, 72] veröffentlicht.

Abbildung 14 illustriert den thermischen Spinübergang der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  mit Hilfe einer Messkurve einer konventionellen magnetometrischen Untersuchung und ergänzt diese durch an der Probe röntgenemissionsspektroskopisch gefundenen Daten, die sowohl den thermisch induzierten *spin crossover* wiedergeben als auch den *HAXIESST*-Effekt und die Serpentinien des *HAXITH*-Effekts illustrieren. <sup>[23, 45, 72]</sup>

### 3.4 Interpretation der Ergebnisse

Alle gefundenen Ergebnisse weisen eindeutig auf die Existenz einer durch Röntgenstrahlen induzierten thermischen Hysterese (*HAXITH*) hin und erweitern somit das Anregungsschema von Spinübergangs-Verbindungen um einen weiteren Effekt. Mit dem *HAXITH*-Effekt existiert nun ein weiteres Hilfsmittel, um Kooperationseffekte in derartigen Verbindungen zu verfolgen und deren Einflüsse auf den *spin crossover* zu untersuchen. Aufgrund der großen Eindringtiefe von harten Röntgenstrahlen könnte dies besonders für nicht transparente Proben interessant sein, bei denen eine Induktion des *HS*-Zustands durch sichtbares/ultraviolettes Licht nur oberflächlich möglich ist.

Die durch Röntgenstrahlen induzierte thermische Hysterese (*HAXITH*) zeigt signifikante Ähnlichkeiten zu der lichtinduzierten thermischen Hysterese (*LITH*): Beide Hysterese-Induktionsarten nutzen elektromagnetische Strahlung bei kryogenen Temperaturen, um in Spinübergangsverbindungen Spinzustandswechsel auszulösen. Eine Abhängigkeit der Zerfallsrate der *HS*-Zustände  $k_{HL}$  von der Temperatur sowie dem *HS*-Anteil  $n_{HS}$  führt zu einer wegabhängigen Änderung des Spinzustands und damit zu einer thermischen Hysterese. Markantester Unterschied zwischen beiden Effekten ist die Energiedifferenz der zur Anregung eingestrahnten Photonen, die im Falle bei der *HAXITH* genutzten harten Röntgenstrahlen wesentlich höher ist (ca. 7000 eV im Vergleich zu der Energie von grünem Licht von ca. 2,5 eV).

Das Auftreten eines Schwellwerts (vgl. Abbildung 10 – nach 20 Sekunden Bestrahlung war die Verbindung nahezu vollständig im *LS*-Zustand ehe sie nach längerer Bestrahlungsdauer konvertiert wurde) im Experiment erscheint erwähnenswert. Zwar zeigen Lichtexperimente ebenfalls Schwellenwerte <sup>[3]</sup>, doch ist

sein Auftreten angesichts der relativ hohen Flussdichte der einfallenden Röntgenquanten während des Experiments (auf einer Kreis-förmigen Fläche von  $0.3 * 1 \text{ mm}^2$  ca.  $10^{13}$  Photonen pro Sekunde) beachtlich. Eine zukünftige Untersuchung könnte weitere wertvolle Hinweise liefern, die zur Aufklärung des Mechanismus der  $LS \rightarrow HS$ -Anregung mit harten Röntgenstrahlen beitragen. Auch die Suche nach einer optisch-induzierten Hysterese, könnte einen vielversprechenden Fokus weiterer Untersuchungen darstellen. In diesem Fall muss die eingestrahlte Intensität bei konstanter Temperatur geändert und dabei der Spinzustand der Probe verfolgt werden.<sup>[69]</sup> Auf Basis der in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse ist auch die Existenz einer derartigen optisch-induzierten Hysterese (*hard-X-ray-induced optical hysteresis, HAXIOH*) zu erwarten.

## 4 Spin-Konversion einer Starkfeld-Verbindung durch harte Röntgenstrahlen

### 4.1 Theoretischer Hintergrund

#### 4.1.1 HS→LS-Relaxation [58]

Koordinationsverbindungen mit oktaedrischer Koordinationssphäre und einer  $d^4$ - bis  $d^7$ -Elektronenkonfiguration werden gewöhnlich, abhängig von der Ligandenfeldstärke, in drei Gruppen unterteilt: [6, 63]

- 1) LS-Verbindungen (mit starkem Ligandenfeld),
- 2) HS-Verbindungen (mit schwachem Ligandenfeld) und
- 3) thermisch-schaltbare Spinübergangsverbindungen (mit mittelstarkem Ligandenfeld).

Letztere können z.B. im Falle eines oktaedrisch-kooordinierten Eisen(II)-Zentralatoms bei Temperaturänderung einen *spin crossover* zwischen  $LS(^1A_1)$ - und  $HS(^5T_2)$ -Konfiguration zeigen. Starkfeld-Koordinationsverbindungen eines Eisen(II)-Kations dagegen befinden sich dagegen in aller Regel bei allen Temperaturen unterhalb der Zersetzungstemperatur in ihrem LS-Zustand und relaxieren nach einer Lichtanregung  $LS \rightarrow HS$  relativ schnell zurück in den LS-Grundzustand (vgl. Kapitel 3.1.2). [65] Die Zerfallsdauer des lichtangeregten Zustands liegt gemeinhin im Nanosekunden-Bereich. [80, 81] So beobachteten KIRK *et al.* bereits im Jahre 1976 unter Lichtbestrahlung einen kurzlebigen Zustand (mit einer Lebensdauer von ca. 0,83 ns) der Koordinationsverbindung  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (bpy = 2,2'-Bipyridin) in wässriger Lösung bei Raumtemperatur [82], der erst einige Jahre später dem HS-Zustand ( $^5T_2$ ) zugeordnet werden konnte. [59, 60, 83] Die Anregung aus dem LS-Zustand ( $^1A_1$ ) erfolgt dabei über einen spinerlaubten  $dd$ -Übergang ( $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$ ) bzw. einen *metal-to-ligand charge-transfer* ( $^1A_1 \rightarrow \text{MLCT}$ ), der anschließend strahlungslos über doppeltes *intersystem crossing* ( $^1T_1 \rightarrow ^3T_1 \rightarrow ^5T_2$ ) in den HS-Zustand relaxieren kann (vgl. Abbildung 15). Dieses doppelte *intersystem crossing* erfolgt, bedingt durch eine starke Spin-Bahn-Kopplung, oftmals bevorzugt gegenüber einer

Relaxation aus dem angeregten *Singulett*-Niveau zurück in den *LS*-Grundzustand. <sup>[54, 63, 81]</sup>

Der Übergang zwischen dem *LS*-Grundzustand und dem metastabilen *HS*-Zustand lässt sich mit Hilfe des Modells des eindimensionalen Potentialtopfs (engl.: *single configurational coordinate model* <sup>[64, 84]</sup>) beschreiben, da sich beide Zustände (aufgrund des Elektronentransfers in die gegenüber den  $t_{2g}$ -Orbitalen verstärkt antibindenden  $e_g$ -Orbitale) vornehmlich in ihren Metall-Ligand-Bindungslängen unterscheiden. Die Reaktions- bzw. Konfigurationskoordinate  $Q$  des Spinübergangs  $LS \rightarrow HS$  kann damit bei gleichartigen Liganden in vielen Fällen hinreichend durch eine Normalschwingung – die total symmetrische Atmungsmode (engl.: *breathing mode*) – beschrieben werden. Die horizontale Versetzung der Potentialtöpfe beider Zustände ist dann durch Gleichung (7) gegeben. <sup>[63]</sup>

$$\Delta Q_{HL} = \sqrt{6} \Delta r_{HL} \approx 0.5 \text{ \AA} \quad (7)$$

Klassisch betrachtet, können Koordinationsverbindungen, die (aufgrund des Spin- und Paritätsverbots <sup>[3, 64]</sup>) im metastabilen *HS*-Zustand „gefangen“ sind, thermisch wieder in den *LS*-Zustand überführt werden, sofern ausreichend Energie zur Verfügung steht, um die Energiebarriere zwischen den Potentialtöpfen zu überwinden. Quantenmechanisch legten BUHKS *et al.* im Jahre 1980 die theoretischen Grundlagen, um das *intersystem crossing*  $HS \rightarrow LS$  physikalisch zu beschreiben, indem sie postulierten, dass die Relaxation bei sehr niedrigen Temperaturen einem temperaturunabhängigem Tunnelprozess entspricht, während dieser Prozess bei hohen Temperaturen thermisch aktiviert ist. <sup>[84]</sup> XIE und HENDRICKSON fanden wenige Jahre später schließlich die ersten experimentellen Beweise für den Tunnelprozess. <sup>[85]</sup> Die Geschwindigkeitskonstante  $k_{HL}(T)$  des Tunnelprozesses zwischen beiden Zuständen kann mit Gleichung (8) beschrieben werden. <sup>[81]</sup>

$$k_{HL}(T) = \frac{2\pi}{\hbar^2 \omega} \beta_{HL}^2 F_p(T) \quad \text{mit} \quad F_p(T) = \frac{\sum_m |\langle \chi_{m+n} | \chi_m \rangle|^2 e^{-m\hbar\omega/k_b T}}{\sum_m e^{-m\hbar\omega/k_b T}} \quad (8)$$

Das elektronische Matricelement  $\beta_{HL} = \langle \Phi_{LS} | \hat{H}_{SO} | \Phi_{HS} \rangle \approx 150 \text{ cm}^{-1}$  wird hierbei durch die Spin-Bahn-Kopplung 2. Ordnung bestimmt <sup>[84]</sup>, während der mittlere

thermische FRANCK-CONDON-Faktor  $|\langle \chi_{m+n} | \chi_m \rangle|^2$  (gebildet über der Summe der Ausgangszustände  $m$  bei der jeweiligen Energie) die Wahrscheinlichkeit einer vibronischen Anregung beschreibt und durch den Überlapp der Wellenfunktionen gegeben ist. Werden zu Zwecken der Anschaulichkeit für beide Zustände ( $HS$  und  $LS$ ) harmonische Potentiale mit gleichen Kraftkonstanten sowie Schwingungsfrequenzen angenommen, setzt ein strahlungsloser Übergang zwischen Energieniveaus beider Zustände (Ausgangszustand  $m$  und Endzustand  $m'$ ) die Beziehung  $m' = m+n$  voraus, wobei  $n = \Delta E_{HL}^0 / \hbar\omega$  der Nullpunktsenergiedifferenz ausgedrückt in Schwingungsquanteneinheiten entspricht. Der Term  $\Delta E_{HL}^0 / \hbar\omega$  wird auch als reduzierte Energielücke bezeichnet und spiegelt die vertikale Versetzung der Potentialtöpfe wider. Im Falle kryogener Temperaturen vereinfacht sich Gleichung (8) zu Ausdruck (9).<sup>[63]</sup>

$$k_{HL}(T \rightarrow 0) = \frac{2\pi}{\hbar^2\omega} \beta_{HL}^2 F_p(T \rightarrow 0) \quad \text{mit} \quad F_p(T \rightarrow 0) = |\langle \chi_n | \chi_0 \rangle|^2 = \frac{S^n e^{-S}}{n!} \quad (9)$$

$$\text{und} \quad S = \frac{\frac{1}{2}f \Delta Q_{HL}^2}{\hbar\omega}$$

Der sogenannte HUANG-RHYS-Faktor  $S$ , der die Wechselwirkung zwischen einem Elektron und den Phononen des Kristalls beschreibt, kann somit auch als dimensionslose Größe für die horizontale Versetzung der Potentialtöpfe zueinander angesehen werden. Die Tieftemperatur-Geschwindigkeitskonstante des Tunnelprozesses  $k_{HL}(T \rightarrow 0)$  nimmt bei kleinen reduzierten Energielücken sehr kleine Werte an und mit wachsender Energielücke  $n$  exponentiell zu. Die für die  $HS \rightarrow LS$ -Relaxation zu erwartende Aktivierungsenergie sinkt damit mit zunehmender Energielücke  $n$ .

Während sowohl die Werte des HUANG-RHYS-Faktors  $S$  als auch die des elektronischen Matrixelements  $\beta_{HL}$  bei Eisen(II)-Koordinationsverbindungen mit  $[\text{FeN}_6]$ -Koordinationsphäre nahezu konstant sind, variiert insbesondere die vertikale Verschiebung der Potentialtöpfe von  $HS$ - und  $LS$ -Zustand zueinander innerhalb dieser Gruppe stark.<sup>[81]</sup> Die Tatsache, dass die Nullpunktsenergiedifferenz  $\Delta E_{HL}^0$  (der Kristallfeldtheorie entsprechend) vornehmlich durch die Stärke des Ligandenfelds der jeweiligen Koordinationsverbindung beeinflusst wird, führt im Falle von

Spinübergangsverbindungen zu stark variierenden Spinübergangstemperaturen  $T_{1/2}$ .<sup>[54, 63, 64, 81]</sup>

Im Falle von *LS*-Verbindungen ist der Wert der Nullpunktsenergiedifferenz  $\Delta E_{HL}^0$  – vereinfacht dargestellt – zu groß, als dass der *HS*-Zustand unterhalb der Zersetzungstemperatur der Verbindung (gemeinhin für Metallorganische Verbindungen im Bereich von 200-300 °C<sup>[86, 87]</sup>) thermisch besetzt werden kann. Auch mit Hilfe einer Lichtanregung ist bei *LS*-Verbindungen im Normalfall, aufgrund der relativ großen (reduzierten) Energielücke  $n$  und den damit verbundenen großen Zerfallskonstanten, keine langanhaltende Population des *HS*-Zustands möglich, so dass eine *HS*→*LS*-Relaxation oftmals innerhalb von Nanosekunden abläuft.<sup>[81]</sup>

Abbildung 15 skizziert mit Hilfe eines Energiediagramms die unterschiedlichen Nullpunktsenergiedifferenzen von Starkfeld-Verbindungen (repräsentiert durch den zum *LS*-Zustand korrespondierenden *HS*-Zustand *L2*) und Spinübergangsverbindungen (repräsentiert durch *HS*-Zustand *L1*).<sup>[81]</sup> Weiterhin ist sowohl der lichtinduzierte Übergang aus dem *LS*-Zustand in Metall-zentrierte *d*- bzw. in *MLCT*-Banden der Eisen(II)-Spezies als auch die Kaskaden-Relaxation via  $^1T_1$ - und  $^3T_1$ - in den *HS*-Zustand im Sinne einer *LIESST*-Anregung (vgl. Kapitel 3.1.2) illustriert. Bedingt durch die große Nullpunktsenergiedifferenz zwischen *LS*- und *HS*-Niveau zeigt die Wellenfunktion des Vibrationsgrundzustands der *HS*-Konfiguration *L2* mit den Wellenfunktionen der Schwingungsniveaus gleicher Energie des *LS*-Zustands eine effektive Überlappung mit entsprechenden Auswirkungen auf den FRANCK-CONDON-Faktor (vgl. Gleichung (8)). Im Falle des Schwingungsgrundzustands der *HS*-Konfiguration *L1* findet – bedingt durch eine ähnliche Nullpunktsenergiedifferenz beider Spin-Mannigfaltigkeiten – nahezu keine Überlappung mit einer Wellenfunktion des *LS*-Niveaus statt. Der Tunnel-Prozess ist damit in erster Näherung bei sehr niedrigen Temperaturen, bei denen vornehmlich der Vibrationsgrundzustand besetzt ist, temperaturunabhängig und die Relaxation zurück in den *LS*-Zustand kinetisch stark gehemmt. Infolgedessen kann Spinübergangsverbindung *L1* durch Licht in einen langlebigen *HS*-Zustand überführt werden, wohingegen dies für Starkfeld-Verbindungen nicht möglich erscheint, da der *HS*-Zustand aufgrund des thermisch-aktivierten Tunnel-Prozesses relativ schnell wieder zerfällt. Diese direkte Abhängigkeit der Zerfallskonstanten des *HS*-Zustands von der Nullpunktsenergiedifferenz  $\Delta E_{HL}^0$  (und damit entsprechend auch von der

reduzierten Energielücke  $n$  bzw. der Spinübergangstemperatur  $T_{1/2}$ ) wurde durch systematische Untersuchungen des Zerfalls von *HS*-Zuständen in verdünnten Spinübergangsverbindungen experimentell bestätigt und nach HAUSER als *Gesetz der inversen Energielücke* (engl.: *inverse-energy-gap law*; gilt für  $S \gg n$ ) bezeichnet.<sup>[65]</sup> Das Gesetz wird teilweise auch heute noch als Richtlinie für die zu erwartende Lebensdauer des metastabilen *HS*-Zustands verwendet.<sup>[21, 54, 77]</sup>

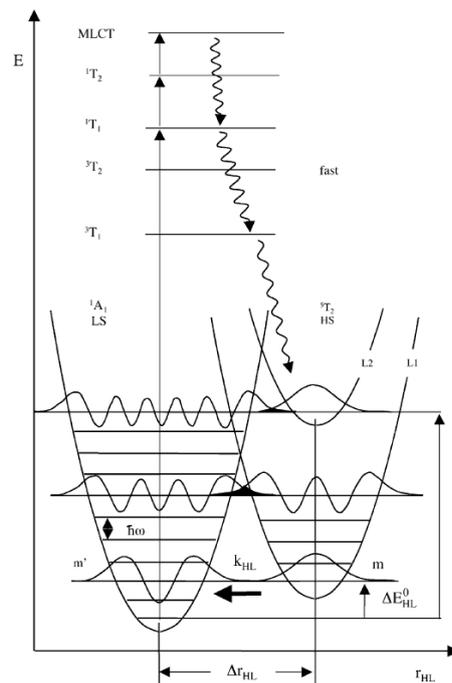


Abbildung 15: Schematische Darstellung des postulierten Mechanismus des *LIESST*-Effekts mit Hilfe eines Potentialtopf-Energiediagramms aus Literatur [81]. Die lichtinduzierte Population des *HS*-Zustands von Starkfeld-Verbindung *L2* sowie Spinübergangsverbindung *L1* erfolgt nach einer Anregung in Metallzentrierte elektronische *Singulett*-Zustände bzw. in *MLCT*-Niveaus und deren Zerfall via doppeltem *intersystem crossing*. Zur Veranschaulichung der Tunnelprozesse wurden für *HS*- und *LS*-Zustand harmonische Potentiale mit gleichen Kraftkonstanten sowie Schwingungsfrequenzen vorausgesetzt.

#### 4.1.2 Strong-Field-LIESST<sup>[88]</sup>

Entgegen der auf dem *Gesetz der inversen Energielücke*<sup>[65]</sup> basierenden Erwartungen, berichtete die Arbeitsgruppe um RENZ im Jahre 2000 von der Entdeckung eines *LIESST*-ähnlichen Effekts bei tiefen Temperaturen in einer Starkfeld-Verbindung.<sup>[88]</sup> Die lichtinduzierte Population langlebiger *HS*-Zustände war bis zu diesem Zeitpunkt ausschließlich auf Eisen(II)-Verbindungen mit einem thermisch induzierbaren *spin crossover* und einer Spinübergangstemperatur  $T_{1/2}$

unterhalb von Raumtemperatur beschränkt.<sup>[88]</sup> Trotzdem gelang es, eine Starkfeld-Verbindung mit Hilfe von Metallverdünnung (über Mischkristallbildung) durch Lichtbestrahlung (514,5 nm; 25 mW) in einen langlebigen *HS*-Zustand zu überführen. Im von der Gruppe dargelegten Experiment wurde die Starkfeld-Koordinationsverbindung  $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$  ( $\text{tpy} = 2,2':6',2''\text{-Terpyridin}$ ) mit einer Stoffmengenkonzentration von 2 % in einer Matrix der korrespondierenden Mangan-Verbindung  $[\text{Mn}(\text{tpy})_2](\text{ClO}_4)_2$  eingebettet und mittels temperaturabhängiger Mößbauer-Spektroskopie untersucht.

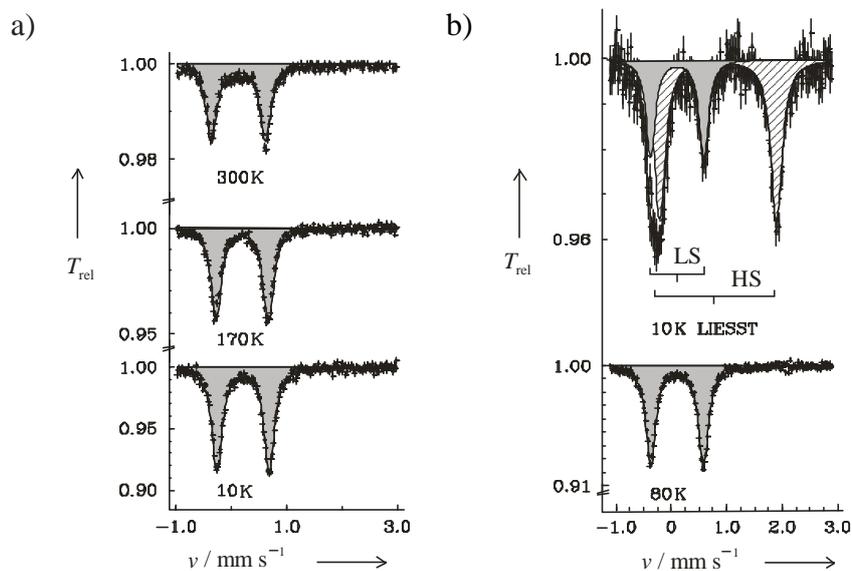


Abbildung 16: Temperaturabhängige  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer-spektroskopische Untersuchung des Mischkristalls  $[\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}(\text{tpy})_2](\text{ClO}_4)_2$  ohne (a) und mit (b) Lichtbestrahlung der Probe bei 10 K. Beide Abbildungen sind aus Literaturquelle [88] entlehnt.

Die in Abbildung 16a gezeigten Mößbauer-Spektren von  $[\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}(\text{tpy})_2](\text{ClO}_4)_2$  brachten zum Ausdruck, dass die Eisen(II)-Zentren der Verbindung im Temperaturbereich zwischen 10 und 300 K im *LS*-Zustand verblieben und damit unterhalb von Raumtemperatur kein thermischer *spin crossover* der Verbindung induziert werden konnte.<sup>[88]</sup> Trotzdem gelang es der Arbeitsgruppe, in dem Mischkristall unter Lichtbestrahlung (514 nm; 25 mW) bei 10 K einen Großteil aller Eisen(II)-Zentren in einen *HS*-Zustand mit einer Lebensdauer von mehreren Tagen ( $t_{\text{HL}}^0 > 10^5 \text{ s}$ ) zu überführen. Die Kenntnis des *Strong-Field-(SF)-LIESST* – wie der Effekt an Anlehnung an den *LIESST*-Effekt genannt wurde – eröffnete eine neue Klasse von photonisch-schaltbaren Verbindungen. Metallverdünnungsexperimente

weisen darauf hin, dass der *SF-LIESST*- ebenso wie der *LIESST*-Effekt ein Molekül-zentrierter Effekt ist. [63, 81, 88]

Die Ursache für die (im Vergleich zu der aus dem *Gesetz der inversen Energielücke* zu erwartenden Lebenserwartung) um mehr als 10 Größenordnungen gesteigerte Lebensdauer erscheint bis dato nicht vollständig geklärt: Eine Abnahme der Relaxationskonstanten  $k_{HL}$  um mehr als 10 Größenordnungen gegenüber der reinen  $[\text{Fe}(\text{tpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ -Verbindung einzig einer Abnahme der Nullpunktsenergie­differenz  $\Delta E_{HL}^0$  zwischen beiden Spin-Zuständen (durch die veränderte Umgebung des Eisens in der Matrix) zuzuschreiben, erscheint unzulässig. In diesem Fall wäre in dem Mischkristall  $[\text{Zn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}(\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_2$  ein thermisch induzierbarer *spin crossover* zu erwarten. Dieser findet allerdings unterhalb von 450 K nicht statt, obwohl ein *SF-LIESST*-Effekt an dieser Verbindung ebenfalls beobachtet werden kann. [81] Ein weiterer Erklärungsansatz, dass die Lichtbestrahlung das Ligandenfeld der Eisen(II)-Zentren derartig beeinflusst, dass es abgeschwächt und dadurch ein Spinübergang  $LS(^1A_{1g}) \rightarrow HS(^5T_{2g})$  ermöglicht wird, erscheint ebenfalls als unangebracht, da das Anregungs- und Relaxationsverhalten des *SF-LIESST* stark den jeweiligen Prozessen des *LIESST*-Effekts ähnelt. [89] HAUSER *et al.* liefern einen vermeintlich vielversprechenden Erklärungsansatz, indem er durch Berechnungen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie (DFT) zeigen konnte, dass sich die Eisen-Stickstoff-Bindungen im  $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$ -System während der Anregung  $LS \rightarrow HS$  anisotrop ausdehnen. [81] Die ungewöhnlich starke Zunahme der axialen Eisen-Stickstoff-Bindungslänge von  $\Delta r(\text{Fe}-\text{N}^{\prime}) = 0.28 \text{ \AA}$  (bzw. die durch sie verursachte zusätzliche Schwingungs­mode der Biegeschwingung) würde – vorausgesetzt der HUANG-RHYS-Faktor der Streckmode wird nicht signifikant reduziert – eine Vergrößerung der Energiebarriere im Potentialtopfmodell beider Zustände zur Folge haben und damit die Relaxationsraten des *HS*-Zustandes bei tiefen Temperaturen um mehrere Größenordnungen herabsetzen. Während im reinen  $[\text{Fe}(\text{tpy})_2](\text{ClO}_4)_2$  die Schwingungs­mode entlang axialer Richtung erschwert scheint und damit der *LS*-Zustand bevorzugt wird, erfährt im Metall-verdünnten System der *HS*-Zustand, bedingt durch die längeren Metall-Stickstoff-Bindungslängen der  $[\text{Mn}(\text{tpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ -Überstruktur, eine Art Stabilisierung.

## 4.2 Problemstellung

Der *SF-LIESST*-Effekt erschloss bei seiner Entdeckung eine neue Klasse von photonisch-schaltbaren Verbindungen, die zuvor *per se* nicht als schaltbar erachtet wurden – Verbindungen, die keinen thermischen Spinübergang aufweisen, in denen aber dennoch ein langlebiger *HS*-Zustand per Licht induziert werden kann. Dieses Kapitel ist der Suche nach einem ähnlichen, per Röntgenstrahlen induzierten Effekt gewidmet. Die Existenz eines derartigen Effekts würde eine weitere Möglichkeit liefern, in dieser relativ neuartigen Klasse von schaltbaren Molekülen eine reversible *LS*→*HS*-Konversion auszulösen. Des Weiteren könnte die Untersuchung einer per Röntgenstrahlen induzierten Population eines *HS*-Zustands in Starkfeld-Verbindungen weitere Aspekte für eine Erklärung der Schaltbarkeit in diesem Verbindungstyp liefern.

Vergleichbare molekulare Effekte an Starkfeld-Verbindungen konnten nicht in der Literatur gefunden werden. Da *HAXIESST* das per Röntgenstrahlen induzierte Äquivalent zu *LIESST* darstellt, bietet die Bestrahlung von Mischkristallen des Typs  $[\text{Mn}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}(\text{tpy})_2](\text{ClO}_4)_2$  ( $\text{tpy} = 2,2':6',2''$ -Terpyridin) mit Röntgenstrahlen innerhalb eines röntgenemissionsspektroskopischen Experiments einen vielversprechenden Ansatzpunkt für die Suche nach weiteren Spinübergangseffekten in diesem Typ von Starkfeld-Verbindungen.<sup>[23]</sup> Weiterhin könnte die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) die Möglichkeit bieten, die Geometrie des Übergangszustands zu untersuchen sowie Hinweise auf den Mechanismus der Anregung zu erhalten.<sup>[41, 90]</sup>

## 4.3 Ergebnisse und Diskussion

### 4.3.1 *K*β-Röntgenemissionsspektroskopie

Um die Existenz eines durch Röntgenstrahlen induzierten Effekts in Starkfeld-Verbindungen nachzuweisen, wurde der Mischkristall  $[\text{Mn}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}(\text{tpy})_2](\text{ClO}_4)_2$  mittels temperaturabhängiger *K*β-Röntgenemissionsspektroskopie (*K*β-XES) untersucht. Die beobachteten Spektrallinien wurden auf ihre Fläche normiert.

Grundsätzlich können mehrere Regionen eines hochenergetischen Röntgenemissionsspektrums Informationen über den Gesamtspin des untersuchten Atoms enthalten.<sup>[24, 91]</sup> Während  $K\alpha$ - und Valenzemissionsspektren vor allem in ihren Linienbreiten vom Spinzustand beeinflusst werden, wird die  $K\beta$ -Emissionslinie sowohl in ihrer Position als auch in der Intensität ihres Satelliten beeinflusst (vgl. Kapitel 3.3 und Abbildung 10) und findet durch diese Sensitivität gegenüber dem Spinzustand der Probe zu Beginn der Untersuchung vornehmlich Beachtung.

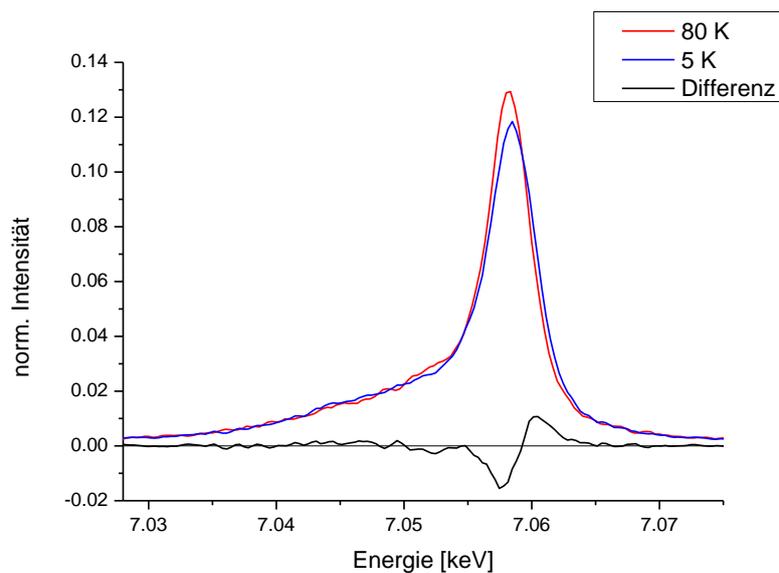


Abbildung 17:  $K\beta$ -XES-Spektrum des Mischkristalls  $[\text{Mn}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}(\text{tpy})_2](\text{ClO}_4)_2$  bei 5 K und 80 K sowie das Differenzspektrum beider Messungen.

Abbildung 17 zeigt die  $K\beta$ -XES-Spektren des Mischkristalls  $[\text{Mn}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}(\text{tpy})_2](\text{ClO}_4)_2$  bei 5 K und 80 K. Ein Spinübergang  $LS \rightarrow HS$  manifestiert sich in der Regel in derartigen Spektren (bedingt durch eine starke Austauschwechselwirkung zwischen  $3d$ -Elektronen und der Vakanz in den  $3p$ -Orbitalen) durch eine Verschiebung der  $K\beta$ -Emissionslinie als auch durch eine Intensitätszunahme in der Niederenergieflanke dieser Spektrallinie ( $K\beta'$ -Satellit) im  $K\beta$ -XES-Spektrum.<sup>[24]</sup> Beide Tendenzen – sowohl die Verschiebung des  $K\beta$ -Hauptsignals als auch die Intensitätszunahme des  $K\beta'$ -Satelliten bei tiefer Temperatur – sind im Differenzspektrum erkennbar und können als Hinweis auf eine signifikante Veränderung des  $HS/LS$ -Verhältnisses herangezogen werden: Während sich die Verbindung bei 80 K im  $LS$ -Zustand befindet<sup>[88]</sup>, wird durch die Röntgenbestrahlung bei 5 K offenbar bei einem Teil der Eisen(II)-Zentren der

*HS*-Zustand induziert. Diese Gegebenheit stimmt mit Beobachtungen überein, die bei anderen photonisch-induzierten Populationen des metastabilen *HS*-Zustands (wie z.B. *LIESST* und *HAXIESST*) gemacht wurden, bei denen der induzierte *HS*-Zustand bei ausreichend niedrigen Temperaturen ebenfalls eine lange Lebensdauer zeigt. <sup>[23, 63]</sup> Die temperaturabhängige Änderung der Linienform und -position weist damit auf die Existenz eines per Röntgenstrahlen induzierten langlebigen *HS*-Zustand hin. Die vergleichsweise kleine Ausprägung des  $K\beta'$ -Satelliten (vgl. z.B. Abbildung 10) kann durch die Tatsache bedingt sein, dass es sich zwar um eine Metall-verdünnte Verbindung handelt, die Konzentration der Eisen(II)-Zentren aber vergleichsweise hoch ist und daher die Überstruktur entsprechend beeinflusst ist. Durch die Komplexität der der  $K\beta$ -Emissionslinie unterliegenden Termstruktur ist dies aber nicht abschließend zu klären. <sup>[45]</sup>

Um dem Schema einiger in der Vergangenheit benutzter Akronyme für photonisch-induzierte Spinübergangseffekte gerecht zu werden, erhielt der gefundene Effekt die Bezeichnung *SF-HAXIESST* (abgeleitet von *HAXIESST* <sup>[23]</sup> und *SF-LIESST* <sup>[88]</sup>). Die Abgrenzung bezüglich literaturbekannter Effekte ist deutlich, da es sich bei der gefundenen *LS*→*HS*-Konversion einerseits um hochfrequente („harte“) Röntgenstrahlen als Stimulus der Konversion und andererseits um eine Starkfeld-Verbindung ohne thermisch induzierbaren *spin crossover* handelt. <sup>[63, 81, 88]</sup>

#### 4.3.2 Röntgenabsorptionsspektroskopie an der Eisen-K-Kante

##### *Induktion eines langlebigen HS-Zustands innerhalb der Röntgenabsorptionsspektroskopie*

Um die innerhalb der  $K\beta$ -Röntgenemissionsspektroskopie gefundenen Hinweise auf den Spinübergang *LS*→*HS* in Starkfeld-Verbindungen zu komplementieren, wurden zusätzlich röntgenabsorptionsspektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) offeriert bei Energien oberhalb der Absorptionskante des untersuchten Elements Informationen über dessen unbesetzte elektronische Zustände. <sup>[39, 41, 92]</sup> In Anbetracht der Tatsache, dass Mangan einen signifikanten Überlapp mit der Eisen-K-Kante aufweist, wurde für die Absorptionsspektren eine Zinkmatrix gewählt. <sup>[31]</sup>

$[\text{Zn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}(\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_2$  befindet sich im Temperaturbereich von 10 bis 450 K im *LS*-Zustand und dient damit als geeignete Verbindung, um den Effekt des *SF-HAXIESST* mit Hilfe der XANES(engl.: *X-ray absorption near edge structure*)-Spektroskopie an der Eisen-*K*-Kante anhand der Änderungen der unbesetzten Elektronenzustände des Eisens während des *LS*→*HS*-Übergangs weiter zu untersuchen. Zu Beginn des absorptionsspektroskopischen Experiments wurde die elektronische Struktur der unverdünnten Verbindung  $[\text{Fe}(\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_2$  temperaturabhängig analysiert. Alle in diesem Kapitel vorgestellten Spektren sind auf ihre Fläche normiert.

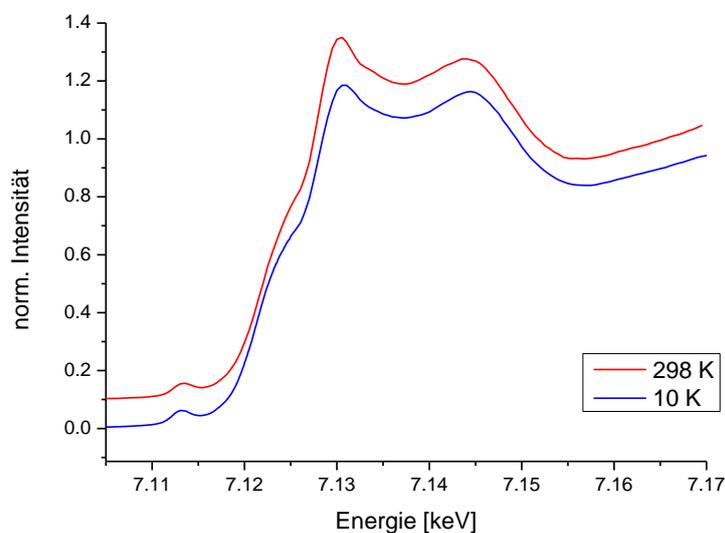


Abbildung 18: Absorptionsspektrum an der Eisen-*K*-Kante der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_2$  bei 10 K und 298 K. Die vertikale Translation der Grundlinie des Raumtemperaturspektrums bezüglich der des Tieftemperaturspektrums wurde zur besseren Illustration durchgeführt.

Abbildung 18 legt das Röntgenabsorptionsspektrum an der Eisen-*K*-Kante der unverdünnten Verbindung  $[\text{Fe}(\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_2$  dar. Sowohl bei Raumtemperatur als auch bei tiefer Temperatur (10 K) werden typische Spektren wiedergegeben, die keine signifikanten Unterschiede im Verlauf der *pre-edge*, *rising-edge* oder *near-edge* aufweisen. Lediglich eine geringfügig stärkere Ausprägung der Schulter innerhalb der *rising-edge* sowie eine kleinere Intensitätsdifferenz der beiden intensivsten Resonanzsignale sind bei tiefer Temperatur als Unterschiede auszumachen. Durch den nahezu identischen Verlauf beider Spektren gibt es keine Hinweise auf strukturelle oder elektronische Phasenübergänge, die durch die Röntgenstrahlen oder den Temperaturwechsel in der Verbindung induziert werden. Die unverdünnte

Verbindung  $[\text{Fe}(\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_2$  verbleibt im untersuchten Temperaturbereich offensichtlich in ihrem *LS*-Zustand.

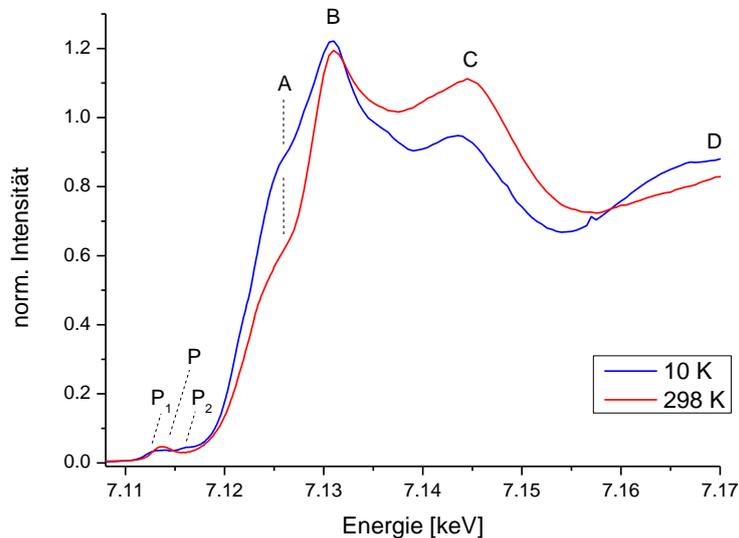


Abbildung 19: Absorptionsspektrum an der Eisen-K-Kante der Verbindung  $[\text{Zn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}(\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_2$  bei 10 K und 298 K. Den lokalen Resonanzmaxima sind Bezeichnungen zugeordnet.

Abbildung 19 zeigt das Absorptionsspektrum der Metall-verdünnten Verbindung  $[\text{Zn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}(\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_2$  an der Eisen-K-Kante bei 10 K und 298 K. Im Gegensatz zu den Spektren der unverdünnten Verbindung  $[\text{Fe}(\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_2$  in Abbildung 18 zeigt der Mischkristall  $[\text{Zn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}(\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_2$  deutliche Unterschiede zwischen Raum- und Tieftemperaturspektrum: Während das Raumtemperaturspektrum in seinem Linienverlauf dem Raumtemperaturspektrum der unverdünnten Verbindung  $[\text{Fe}(\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_2$  sehr ähnelt, zeigt das Tieftemperaturspektrum starke Abweichungen. Diese Beobachtung weist damit eindeutig auf einen Übergang (struktureller und/oder elektronischer Art) innerhalb der verdünnten Verbindung hin.

Ein Spinübergang  $LS \rightarrow HS$  manifestiert sich in einem Eisen-K-Absorptionsspektrum – vornehmlich bedingt durch die Bindungslängenänderung der Eisen-Ligand-Bindung – durch eine relativ starke Modifikation der Absorptionskante und wurde in der Vergangenheit bereits von mehreren Arbeitsgruppen genutzt, um die strukturellen und elektronischen Änderungen, die mit einem *spin crossover* einher gehen, zu verfolgen.<sup>[41, 45, 92]</sup> Da die Ursachen der Änderungen oberhalb der

Absorptionskante im XANES-Bereich aufgrund der Komplexität der Struktur der Kante (bedingt durch multiple Übergänge und Mehrfachstreuung) nicht sofort ersichtlich sind, stützen sich die folgende Interpretation der Änderungen in den in diesem Kapitel vorgestellten Absorptionsspektren vornehmlich auf die Beobachtungen und theoretischen Berechnungen der genannten Gruppen [24, 41, 42, 45, 92].

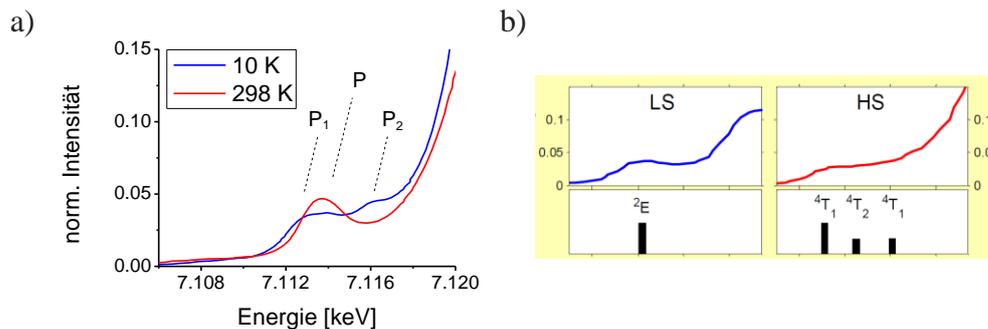


Abbildung 20: a) *Pre-edge*-Bereich des Absorptionsspektrums an der Eisen-K-Kante des Mischkristalls  $[\text{Zn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}(\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_2$  bei 10 K und 298 K. b) Aus Literatur [41, 45] entlehnte Absorptionsspektren der Eisen-K-*pre-edge*-Region von Spinübergangsverbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  im *LS*- und im *HS*-Zustand sowie der dort innerhalb der Multipllett-Theorie berechneten elektronischen Übergänge. Man beachte, dass die gewählten Farben nicht mit den Spinzuständen übereinstimmen, sondern in beiden Fällen lediglich Raum- und Tieftemperatur kennzeichnen.

Der *pre-edge*-Bereich der Eisen-K-Kante eines XANES-Spektrums (in Abbildung 19 mit *P* gekennzeichnet) wird in erster Linie durch Übergänge von *1s*-Elektronen in nicht vollständig besetzte Metall-zentrierte *3d*-Orbitale ( $1s^2 3d^6 \rightarrow 1s^1 3d^7$ ) geprägt und daher stark durch eine Änderung der elektronischen sowie geometrischen Struktur des Eisens und seiner Umgebung während eines Spinübergangs beeinflusst. Allerdings weisen infolge dieser Übergänge beobachtete Resonanzsignale aufgrund des Dipol-Verbots nur geringe Intensitäten auf. Intensitätszunahmen erhalten diese verbotenen Übergänge vornehmlich durch Quadrupolkopplung oder im Falle von nicht-zentrosymmetrischen Koordinationssphären durch Mischen der *3d*- und *4p*-Orbitale. [24, 39] Des Weiteren sind die Signale der *pre-edge* bedingt durch die kurze Lebensdauer der Valenz in der *1s*-Schale und der dadurch bedingten natürlichen Linienbreite von ca. 1,3 eV oftmals nicht vollständig aufgelöst. [24, 78] Abbildung 20a zeigt eine Vergrößerung der *pre-edge*-Region des Absorptionsspektrums der Verbindung  $[\text{Zn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}(\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_2$  bei 10 K und 298 K und stellt diese in Abbildung 20b der aus der Literatur [41, 45] entlehnten *pre-edge* der Spinübergangsverbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  im *LS*- und im

*HS*-Zustand gegenüber. Zusätzlich sind in Abbildung 20b zu den Spektren korrespondierende und per Multipllett-Theorie für ein oktaedrisches Ligandenfeld errechnete elektronische Übergänge aus Literaturquelle<sup>[45]</sup> gezeigt. In einem oktaedrischen  $3d^6$ -System ist die  $t_{2g}$ -Orbitalgruppe nur im Falle des *HS*-Zustands teilweise unbesetzt, während die  $e_g$ -Orbitalgruppe sowohl im *LS*- als auch im *HS*-Zustand für elektronische Übergänge zugänglich ist. Diese Begebenheit führt dazu, dass im *LS*-Fall ein Übergang aus dem *Singulett*-Zustand ( $^1A_{1g}$ ) in den *Dublett*-Zustand ( $^2E_g$ ) und im *HS*-Fall drei Übergänge aus dem *Quintett*-Zustand  $^5T_{2g}$  in die *Quartett*-Zustände  $^4T_{1g}$ ,  $^4T_{2g}$  und  $^4T_{1g}$  zu erwarten sind, die die *pre-edge* beider Spin-Mannigfaltigkeiten im Absorptionsspektrum entsprechend beeinflussen (vgl. Abbildung 20b). Ein ähnliches Bild zeigt sich auch in der *pre-edge* des Absorptionsspektrums der Verbindung  $[Zn_{0.98}Fe_{0.02}(tpy)_2](PF_6)_2$ : Während das Raumtemperatur-Spektrum lediglich ein Absorptionssignal (Abbildung 20a, Absorptionssignal P) aufweist, zeigt das Tieftemperatur-Spektrum zwei Absorptionsmaxima in der *pre-edge*-Region der Eisen-K-Kante (Absorptionssignale  $P_1$  und  $P_2$ ). Die Linienform von Absorptionsbande  $P_1$  lässt eine Überlappung der beiden Übergänge  $^5T_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}$  und  $^5T_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$  vermuten, während  $P_2$  dem Übergang  $^5T_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}$  zugeordnet wird. Die beobachteten Änderungen der *pre-edge* entsprechen damit eindeutig den Erwartungen für eine *LS* $\rightarrow$ *HS*-Konversion der Probe bei tiefen Temperaturen und unterstreichen infolgedessen ebenfalls eine Existenz des *SF-HAXIESST*-Effekts.

Die Resonanzmaxima der *rising-edge* in Abbildung 19 (A und B) können Anregungen der *1s*-Elektronen in antibindende Zustände, die durch Hybridisierung von  $Fe(4s,4p)$ - und  $N(2p)$ -Zuständen entstehen, zugeordnet werden. [41] Durch die Bindungslängenänderung während des Spinübergangs *LS* $\rightarrow$ *HS* nimmt der Grad der Hybridisierung effektiv ab. Infolgedessen werden die hybridisierten antibindenden Zustände in ihrer Energie abgesenkt. Desweiteren erhöht sich die Dichte nicht-besetzter Zustände am Metall.<sup>[41]</sup> Im *HS*-Zustand führt letzteres im Vergleich zum *LS*-Zustand zu einem höheren Absorptionskoeffizienten (Intensität(A,B) des *HS*-Zustands > Intensität(A,B) des *LS*-Zustands), während die niedrigere Energie der antibindenden Zustände eine Verschiebung der *rising-edge* zur Folge hat (Energie(A,B) des *HS*-Zustands < Energie(A,B) des *LS*-Zustands). Beide Tendenzen sind eindeutig erkennbar. Dennoch sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die Intensität des Tieftemperaturspektrums durch die gewählte

Normierungsmethode (Flächenintegral) unterrepräsentiert ist und der Intensitätseffekt bei anderen Methoden (wie z.B. eine Absorptionsnormalisierung über einen Fit durch die Messpunkte energetisch unterhalb der *pre-edge*) stärker ausgeprägt wäre. Trotzdem wurde sich wissentlich für eine Normierung über das Flächenintegral entschieden, um die Änderungen in der Form der Absorptionskante deutlich hervorzuheben. Die tendenziellen Intensitätsänderungen lassen sich auch bei dieser Art der Normalisierung erkennen (vgl. Anhang - A2).

Die Änderung der Intensität des lokalen Maximums C, das vornehmlich durch multiple Streuprozesse an den Nachbaratomen des Eisens bestimmt und damit durch die Bindungslängenänderung während des *spin crossovers* beeinflusst wird, stimmen mit den Änderungen der lokalen Maxima in diesem Energiebereich von Spinübergangsverbindungen aus der Literatur überein.<sup>[41, 42]</sup> An dieser Position (wenige eV oberhalb der Absorptionskante) besitzt das Elektron genug Energie, um in das Kontinuum angeregt zu werden, dennoch weist es Wellenlängen auf die größer sind als die Abstände zu den Nachbaratomen des Eisens. Diese relativ geringe kinetische Energie hat starke Streuprozesse an den ersten Koordinationsschalen zur Folge, die die Wellenfunktion des Elektrons und damit den Energiebereich des Spektrums bestimmen.<sup>[30]</sup> Die breite Absorptionsbande D kann dem Beginn der Oszillation des EXAFS (engl.: *extended X-ray absorption fine structure*)-Bereichs zugeordnet werden. Sie wird ebenfalls vornehmlich durch Interferenzen der emittierten Photoelektronen und ihren an der ersten und höheren Koordinationsschalen zurückgestreuten Wellen beeinflusst. In diesem Energiebereich haben die Elektronen allerdings eine ausreichend hohe Energie, so dass sie als ebene Wellen angesehen werden können, die eine gewisse Wahrscheinlichkeit aufweisen, an einem einzelnen Nachbaratom zurückgeworfen zu werden.<sup>[30]</sup> Allgemein kann der EXAFS-Bereich damit auch zur Bindungslängenbestimmung genutzt werden.<sup>[30, 41]</sup> Die Position der Bande D wird damit ebenfalls durch den Bindungslängenabstand von Eisen und den Nachbaratomen bestimmt und ändert sich dementsprechend beim Spinübergang *LS*→*HS*. Diese Beobachtung steht damit im Einklang mit der von NATOLI verfassten Regel, die (innerhalb eines kinematischen Streumodells) eine umgekehrt-proportionale Abhängigkeit der Energie eines Resonanzmaximums von der Bindungslänge voraussagt.<sup>[40, 93]</sup> Die Tatsache, dass alle Änderungen im Bereich der *rising-edge*, *near-edge* und dem Beginn der EXAFS-Region (ebenso wie die der *pre-edge*) relativ eindeutig den Erwartungen

bezüglich eines *spin crossover* folgen, weist die Beobachtung damit deutlich auf einen elektronischen Übergang  $LS \rightarrow HS$ , der durch Röntgenstrahlen in der Verbindung  $[Zn_{0.98}Fe_{0.02}(tpy)_2](PF_6)_2$  induzierbar ist, hin.

### Zusätzliche Lichtbestrahlung

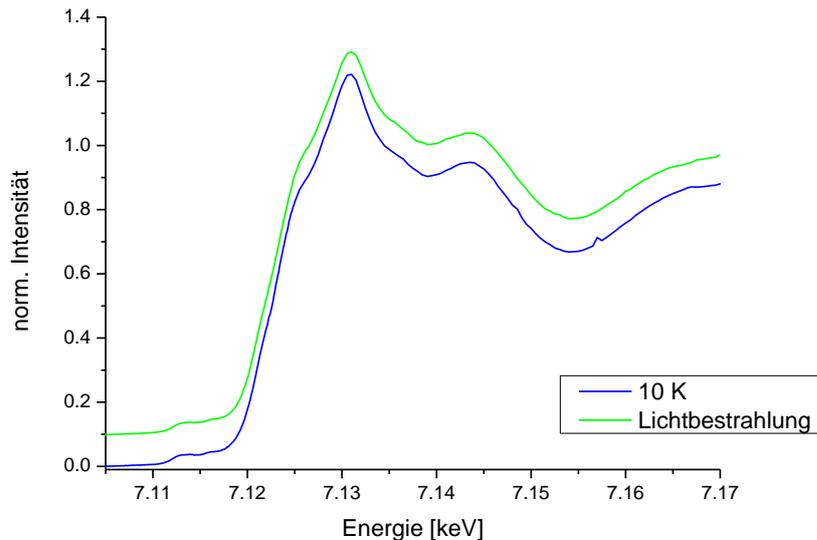


Abbildung 21: Absorptionsspektrum an der Eisen-K-Kante der Verbindung  $[Zn_{0.98}Fe_{0.02}(tpy)_2](PF_6)_2$  bei 10 K mit und ohne zusätzliche Lichtbestrahlung (514 nm; 5 mW). Die vertikale Translation der Grundlinie des Spektrums bei Lichtbestrahlung wurde zur besseren Illustration durchgeführt.

HAUSER *et al.* berichten von einer nahezu quantitativen Population des *HS*-Zustands in Folge einer Lichtbestrahlung der Verbindung  $[Zn_{0.98}Fe_{0.02}(tpy)_2](PF_6)_2$  bei 10 K im Sinne des *SF-LIESST*.<sup>[81]</sup> Um ein Referenz-Spektrum der vollständig konvertierten Verbindung zu erhalten, wurde die Probe – zusätzlich zu der Röntgenstrahlung – bei 10 K für 30 min mit einem grünen Laser (514 nm; 5 mW) bestrahlt. Abbildung 21 zeigt die Absorptionsspektren der Verbindung vor und nach der zusätzlichen Lichtbestrahlung. Beide Spektren zeigen einen nahezu identischen Linienvverlauf, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Lichtbestrahlung keinen signifikanten Einfluss auf das *HS/LS*-Verhältnis der Eisen(II)-Zentren der Probe hat und in diesem Fall kein zusätzlicher *SF-LIESST*-Effekt nach der *SF-HAXIESST*-Anregung gefunden werden konnte. Vielmehr erscheinen die Intensitäten der Absorptionsmaxima innerhalb der *rising-edge* bei Lichtbestrahlung leicht erniedrigt, was auf einen etwas kleineren *HS*-Anteil der Probe unter zusätzlicher

Lichtbestrahlung schließen lässt. Eine Beobachtung, die z.B. durch leichte Temperaturunterschiede der Probe erklärt werden kann. Es kann also davon ausgegangen werden, dass das Tieftemperaturspektrum ohne zusätzliche Lichtbestrahlung (10 K; ca. 30 min Röntgenbestrahlungsdauer) der nahezu vollständig in den *HS*-Zustand konvertierten Verbindung entspricht.

Abbildung 22 illustriert die Absorptionsspektren bei Raumtemperatur vor und nach einer zusätzlichen Lichtbestrahlung der Probe. Beide Spektren ähneln sich stark in ihrem Verlauf. Alle Merkmale des Spektrums weisen somit auf einen *LS*-Zustand der Probe bei Raumtemperatur hin. Dementsprechend zeigt Abbildung 22 die Reversibilität, der per Röntgenstrahlen induzierten *HS*-Anregung. Der Effekt des *SF-HAXIESST* zeigt damit, wie andere photonische Populationen des *HS*-Zustands (z.B. *LIESST* und *HAXIESST*), eine kritische Temperatur unterhalb derer der thermische Zerfall des *HS*-Zustands kinetisch gehemmt und eine effektive Population in einen langlebigen *HS*-Zustand ermöglicht wird. Eine ausführlichere Untersuchung der kritischen Temperatur ist einer anderen Sektion dieses Kapitels dargelegt.

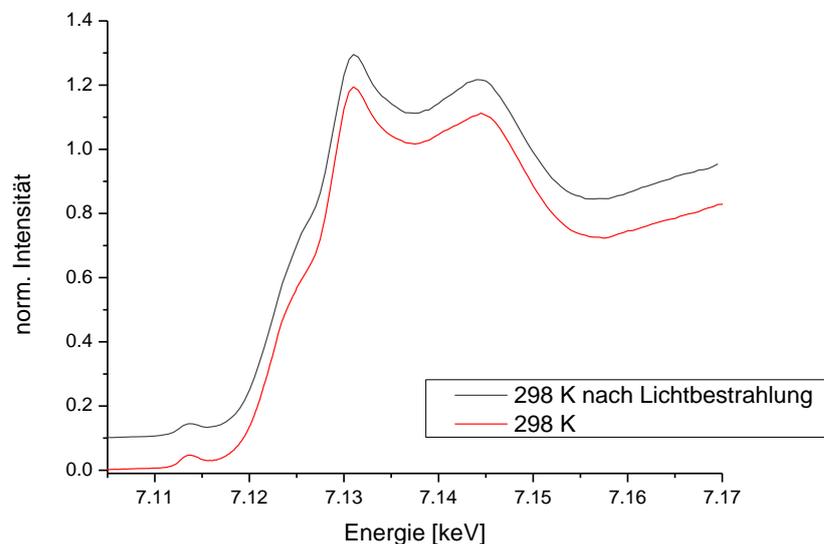


Abbildung 22: Absorptionsspektrum an der Eisen-K-Kante der Verbindung  $[\text{Zn}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}(\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_2$  bei 298 K vor und nach einer zusätzlichen Lichtbestrahlung (514 nm; 5 mW). Die vertikale Translation der Grundlinie des Spektrums nach Lichtbestrahlung wurde zur besseren Illustration durchgeführt.

### Struktureller Vergleich der Metall-verdünnten und der unverdünnten Verbindung

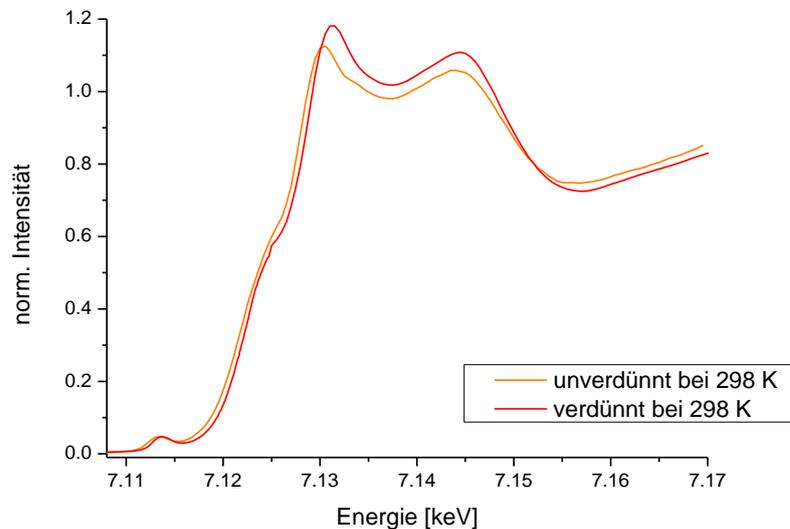


Abbildung 23: Absorptionsspektren an der Eisen-K-Kante der unverdünnten Verbindung  $[\text{Fe}(\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_2$  und des Mischkristalls  $[\text{Zn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}(\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_2$  bei 298 K.

Abbildung 23 zeigt die Raumtemperatur-Spektren der unverdünnten Verbindung  $[\text{Fe}(\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_2$  und der Metall-verdünnten Verbindung  $[\text{Zn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}(\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_2$ . Beide Spektren zeigen einen ähnlichen Verlauf, unterscheiden sich aber geringfügig in der Energie ihrer *pre-edge* und der Absorptionskante. Unter der Voraussetzung, dass es sich nicht um eine Spektrenverschiebung handelt (z.B. durch Unterschiede im experimentellen Aufbau verursacht), bietet der unterschiedliche intrakristalline Druck, der auf die  $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$ -Einheiten wirkt, einen möglichen Erklärungsansatz: Die *LS*-Verbindung  $[\text{Fe}(\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_2$  und die entsprechende Zinkverbindung sind isostrukturell – die Bindungslängen von Zinkkoordinationsverbindungen ähneln jedoch oftmals denen von Eisen im *HS*-Zustand.<sup>[81]</sup> Dadurch befindet sich die  $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$ -Einheit in der Metall-verdünnten Verbindung  $[\text{Zn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}(\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_2$  im Vergleich zur Verbindung  $[\text{Fe}(\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_2$  in einer größeren Überstruktur, die entsprechend einen geringeren intrakristallinen Druck ausübt. Dies könnte eine Auswirkung auf die Energie der  $e_g$ -Orbitalgruppe (die die Position des Resonanzsignals in der *pre-edge* beeinflusst) und den Hybridisierungsgrad der  $\text{Fe}(4s,4p)$ - und  $\text{N}(2p)$ -Zuständen (der die Position und Intensität der Signale in der *rising-edge* beeinflusst) haben.

Allerdings kann diese Erklärung an dieser Stelle nicht bestätigt werden. Einerseits muss bei der Interpretation beachtet werden, dass während eines Röntgenabsorptionsexperiments kernnahe Elektronen in unbesetzte Zustände promoviert werden und ein XANES-Spektrum den angeregten Zustand widerspiegelt und andererseits, dass für strukturelle Informationen der EXAFS-Bereich des Röntgenabsorptionsspektrums wesentlich aussagekräftiger ist.<sup>[30]</sup> Letzterer wurde nur bei wenigen der hier vorgestellten Spektren aufgenommen (vgl. Anhang - A1) und war für eine hinreichend genaue Bindungslängenbestimmung unzureichend aufgelöst. Eine weitere Untersuchung war im Rahmen dieser Arbeit, aufgrund der begrenzten Zugänglichkeit zu Synchrotron-Experimenten, nicht vorgesehen. Die an dieser Stelle aufgeworfenen Fragen stellen einen möglichen Ausgangspunkt für weitere Untersuchungen an beiden Systemen dar, um weitere Hinweise auf einen möglichen strukturellen Unterschied des Übergangszustands der verdünnten und der schaltbaren unverdünnten Verbindung zu erhalten.

#### *Temperaturabhängige Untersuchung des induzierten HS-Zustands*

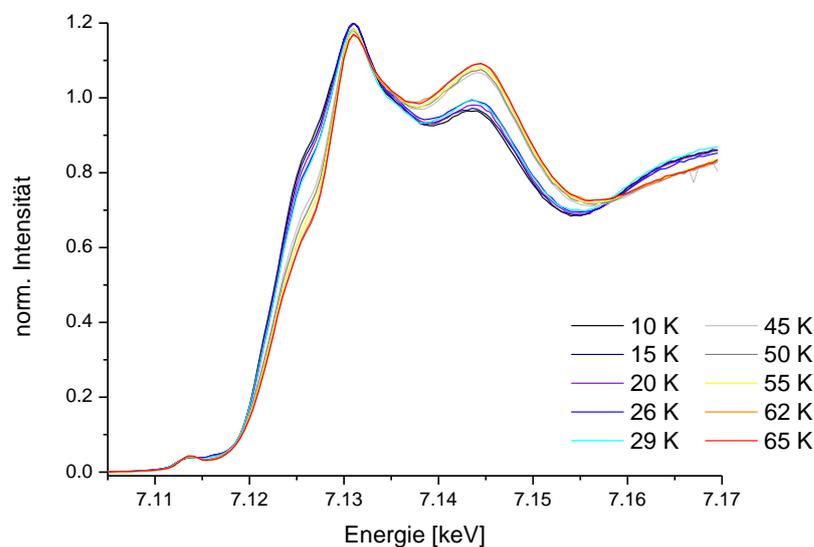


Abbildung 24: Temperaturabhängige Absorptionsspektren an der Eisen-K-Kante des Mischkristalls  $[\text{Zn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}(\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_2$ .

Um den thermischen Zerfall des photonisch-induzierten *HS*-Zustands zu untersuchen, wurden weitere Röntgenabsorptionsspektren bei verschiedenen Temperaturen mit jeweils 15-minütiger Bestrahlungsdauer aufgenommen. Diese

illustrieren in Abbildung 24 die Existenz einer kritischen Temperatur, bei der das Spektrum deutlich seine Ausprägung ändert, zwischen 29 K und 45 K. Unterhalb dieser Temperatur erscheint die thermische Relaxation erheblich verlangsamt, so dass ein langlebiger *HS*-Zustand effizient populiert werden kann. Die kritische Temperatur manifestiert sich in allen Absorptionsmaxima im *pre-edge*-, *rising-edge*-, *near-edge*- und EXAFS-Bereich. Damit erfahren offenbar sowohl die Energien der *d*-Orbitale, der Hybridisierungsgrad von Fe(*4s,4p*)- und N(*2p*)-Zuständen als auch die Interferenzen der in das Kontinuum promovierten Elektronen bei dieser Temperatur deutliche Änderungen, die vermutlich vornehmlich von der Bindungslängenänderung während des *spin crossovers* herrühren und die auch bei anderen Spinübergangsverbindungen in der Vergangenheit beobachtet wurden. <sup>[41, 63]</sup> Im *LS*-Zustand sind die Eisen-Stickstoff-Bindungslängen in der Regel kürzer – ein experimenteller Befund, der auch im Rahmen verschiedener dichtefunktionaltheoretischer Kalkulationen vorhergesagt wurde. <sup>[94]</sup> Die im Rahmen dieser Dissertationsschrift vorgestellten Beobachtungen stimmen gut mit den kritischen Temperaturen, die bei anderen photonischen *HS*-Anregungen wie *LIESST* oder *HAXIESST* gefunden wurden, überein. <sup>[23, 58, 81]</sup>

Da der *pre-edge*-Bereich eines Absorptionsspektrums an der Eisen-*K*-Kante besonders charakteristische Änderungen infolge eines Spinübergangs – trotz der geringen Intensität und Auflösung der Absorptionsmaxima in diesem Energiebereich – durchläuft (vgl. Kapitel 2.1), ist in Abbildung 25 eine Vergrößerung dieser Region gezeigt. Zusätzlich sind in der Abbildung die Spektren bei Raum- und Tieftemperatur aus Abbildung 19 als *LS*- bzw. *HS*-Referenzspektrum eingefügt. Die kritische Temperatur lässt sich im Falle der *pre-edge* vornehmlich in der Intensitätszunahme des Absorptionsmaximums bei ca. 7,116 keV, das einem Übergang  ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$  zugeordnet wurde, erkennen.

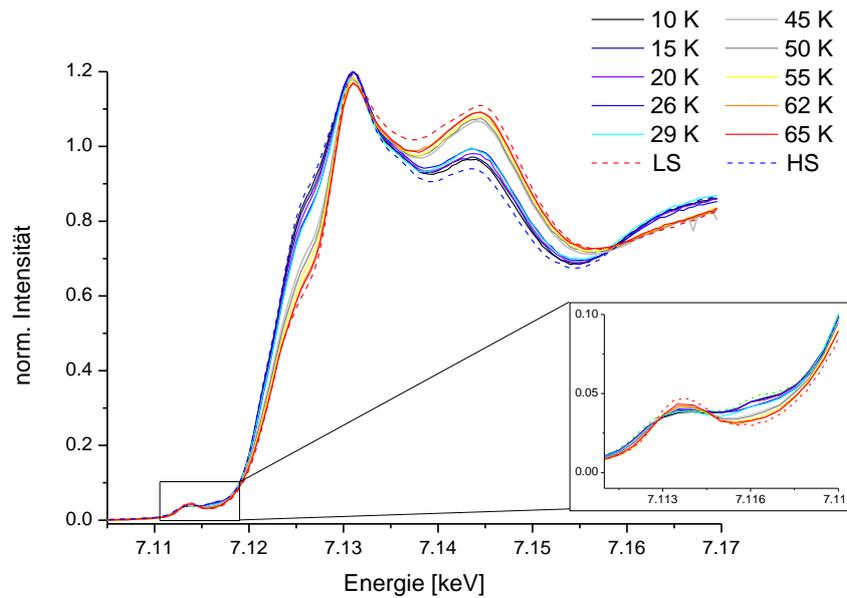


Abbildung 25: Temperaturabhängige Absorptionsspektren an der Eisen-K-Kante des Mischkristalls  $[\text{Zn}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}(\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_2$ .

Eine Auftragung der Intensität der Resonanz in der Flanke der *rising-edge* als Funktion der Temperatur in Relation zu den entsprechenden Intensitäten des *HS*- und *LS*-Referenzspektrums ist in Abbildung 26 illustriert und erlaubt eine Abschätzung der kritischen Relaxationstemperatur  $T_{relax}$ . Es wird eine typische Relaxationskurve wiedergegeben. Die Diskrepanz zum Referenzspektrum bei 10 K kann durch die unterschiedliche Bestrahlungsdauer erklärt werden. Der Schnittpunkt der erhaltenen Kurve bei der Hälfte der Intensitätsdifferenz beider Referenzspektren ergibt eine kritische Temperatur von ca. 38 K. An dieser Stelle sei angemerkt, dass es sich bei dem gefundenen Wert lediglich um einen Richtwert handeln soll. Thermische *HS*-Relaxationsprozesse von Spinübergangsverbindungen, deren *HS*-Zustände photonisch bei tiefen Temperaturen angeregt wurden, werden gewöhnlich sehr stark von der Änderungsrate der Temperatur beeinflusst. Die in Kapitel 3 gewonnene Kenntnis einer per Röntgenstrahlen induzierten Hysterese lässt auch in dieser Relaxationskurve einen gewissen Einfluss der Änderungsrate der Temperatur vermuten – wobei dieser (durch die Tatsache, dass es sich in diesem Fall um eine Metall-verdünnte Verbindung handelt) dennoch geringer sein sollte als bei einer unverdünnten Verbindung. Diese Vermutung gilt es allerdings in Zukunft durch Untersuchungen der Probe bei verschiedenen Änderungsraten der Proben­temperatur zu belegen.

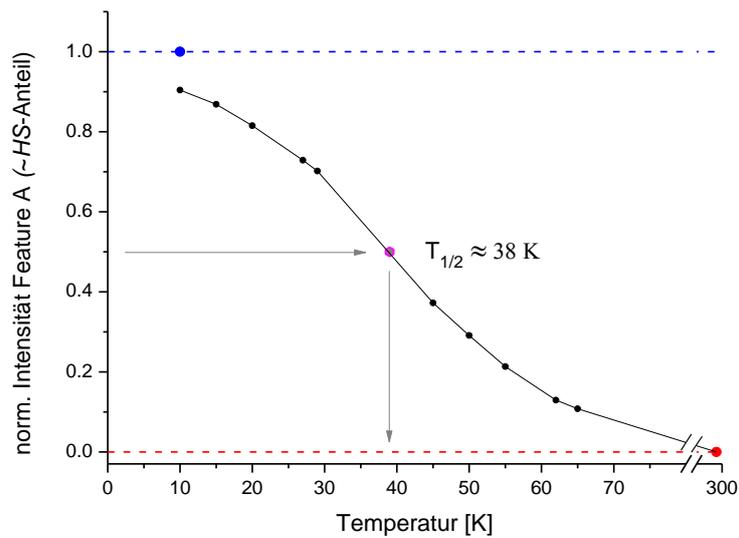


Abbildung 26: Intensitätsänderung des lokalen Maximums in der Flanke der *rising-edge* an der Eisen-K-Kante des Mischkristalls  $[\text{Zn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}(\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_2$  in Relation zur entsprechenden Intensität der *HS*- und *LS*-Referenzspektren. Der Term „Feature A“ bezieht sich auf die Bezeichnung des lokalen Maximums in der Flanke in Abbildung 19.

Eine Auftragung der Intensität des lokalen Maximums im *near-edge*-Bereich in Relation zur entsprechenden Intensität der *HS*- und *LS*-Referenzspektren in Abbildung 27 erlaubt ebenfalls eine Abschätzung der kritischen Relaxationstemperatur  $T_{relax}$ . Der Schnittpunkt bei der Hälfte der Intensitätsdifferenz beider Referenzspektren ergibt in diesem Fall eine kritische Temperatur von ca. 37 K. Die Tatsache, dass sich das lokale Maximum A (vgl. Abbildung 19 und Abbildung 26) direkt in der *rising-edge* befindet und damit die Intensitätsänderung in Abhängigkeit von der Energie wesentlich größer ist, lässt die *rising-edge* im Vergleich zu *near-edge* und *pre-edge* als geeigneteres Medium erscheinen, um den Relaxationsprozess der photonisch-angeregten Probe zu verfolgen.

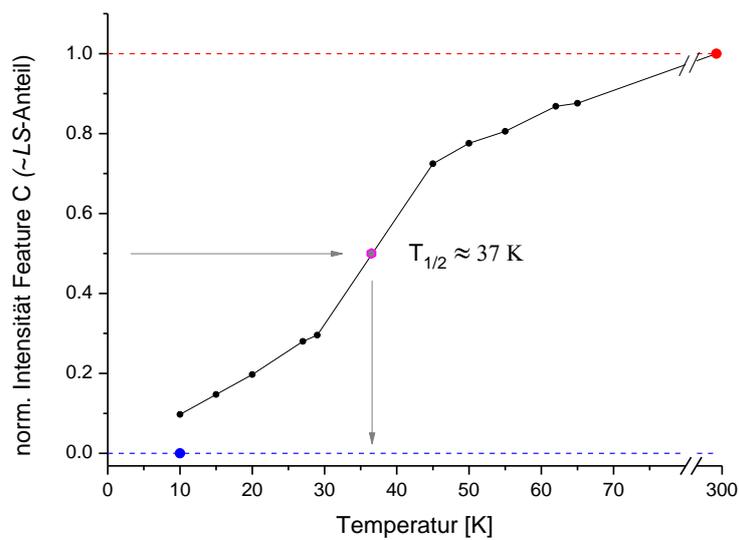


Abbildung 27: Intensitätsänderung des lokalen Maximums in der *near-edge* an der Eisen-K-Kante des Mischkristalls  $[\text{Zn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}(\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_2$  in Relation zur entsprechenden Intensität der *HS*- und *LS*-Referenzspektren. Der Term „Feature C“ bezieht sich auf die Bezeichnung des lokalen Maximums in der Flanke in Abbildung 19.

#### 4.4. Interpretation der Ergebnisse

Die Existenz des *SF-HAXIESST*-Effekts unterstreicht die Perspektive, vermeintliche *LS*-Verbindungen, die keinen thermisch-induzierten Spinübergang zeigen, als schaltbare Materialien nutzbar zu machen und erweitert die Möglichkeit ihrer Anregung um einen weiteren Effekt. In Anbetracht der in diesem Kapitel gewonnenen Erkenntnis, dass in einigen Starkfeld-Verbindungen ein langlebiger *HS*-Zustand neben grünem Licht (*SF-LIESST*) auch mit Röntgenstrahlen induzierbar ist, erscheint eine Erklärung, die Bestrahlung würde das Ligandenfeld abschwächen und damit den Spinübergang ermöglichen<sup>[89]</sup>, als unpassend, da sich die Anregungsenergien beider Prozesse signifikant unterscheiden und in beiden Fällen ein typisches Relaxationsverhalten der induzierten *HS*-Zustände zu beobachten ist.

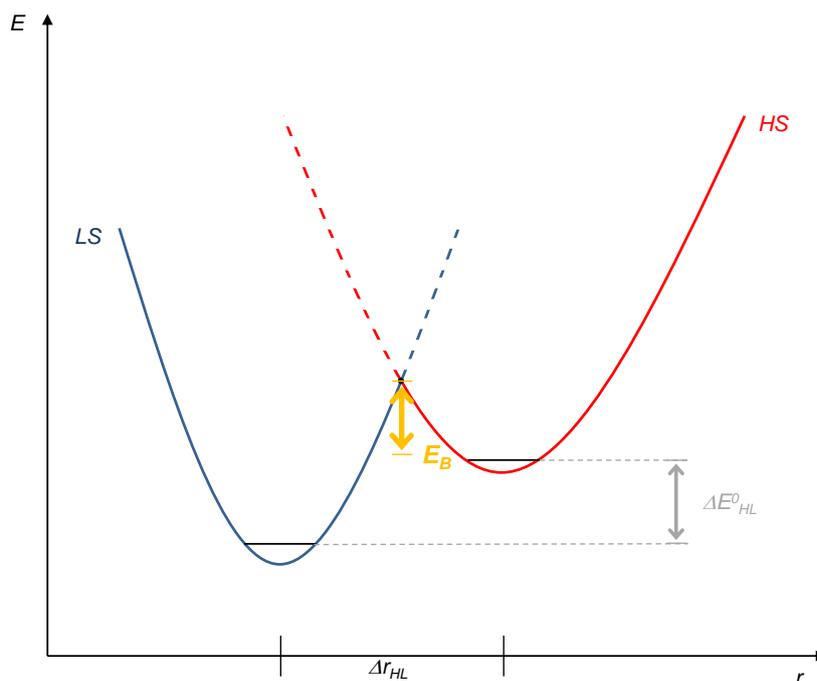


Abbildung 28: Schematische Darstellung der Spin-Mannigfaltigkeiten *LS* und *HS* mit Hilfe des klassischen Potentialtopf-Energiediagramms in Anlehnung an die Literaturquellen [63, 81]. Das Modell basiert auf einer Normalschwingung (Atmungsmode), die mit dem Spinübergang *LS*→*HS* einher geht. Diese wiederum kann als Reaktionskoordinate im Falle gleichartiger Donoratoome den Übergang *LS*→*HS* hinreichend beschreiben und ist als Abszissenachse in Form der Eisenligand-Bindungs-längenänderung  $\Delta r_{HL}$  angegeben. Die Differenz zwischen dem Schnittpunkt beider Potentialtöpfe und der Energie des Vibrationsgrundzustands des *HS*-Niveaus bildet eine Energiebarriere  $E_B$ .

Nach derzeitigem Kenntnisstand liefert das Modell von HAUSER *et al.* [58, 81] eine plausible Erklärung, die durch dichtefunktionaltheoretische Berechnungen gestützt erscheint: Die Berechnungen (*RPBE*-Funktional, *TZP*-Basissatz) zeigen, dass sich das  $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$ -System während einer Anregung *LS*→*HS* anisotrop ausdehnt. Das klassische Potentialtopfmodell (vgl. Abbildung 28), das auf einer Normalschwingung basiert, beschreibt die Situation in dieser Art von Verbindung somit nur unzureichend. HAUSER führte an, dass neben der Atmungsmode (Streckschwingung symmetrisch zum Symmetriezentrum der  $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$ -Einheit) ebenfalls den Biegeschwingungsmoden in diesem System Rechnung getragen werden müsse. Die Reaktionskoordinate  $Q$  wird folglich durch mindestens zwei Normalmoden unterschiedlicher Frequenzen beeinflusst. HAUSER postulierte ein Potentialtopfmodell, das – unter der Voraussetzung, dass sich der HUANG-RHYS-Faktor der Streckmode nicht signifikant reduziert – zu einer Vergrößerung der Energiebarriere im Potentialtopfmodell beider Zustände führt und damit bei tiefen Temperaturen Relaxationsraten des *HS*-Zustands voraussagt, die gegenüber dem

klassischen Modell um mehrere Größenordnungen herabgesetzt sind (vgl. Abbildung 29). Während in der unverdünnten Verbindung  $[\text{Fe}(\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_2$  die Schwingungsmode entlang axialer Richtung erschwert scheint und somit, entsprechend des klassischen Potentialtopf-Diagramms und damit auch gemäß dem *Gesetz der inversen Energielücke*<sup>[65]</sup>, bei allen Temperaturen bevorzugt der *LS*-Zustand populiert ist (vgl. Abbildung 18), erfährt der *HS*-Zustand im Metallverdünnten System – bedingt durch die längeren Metall-Stickstoff-Bindungslängen der  $[\text{Zn}(\text{tpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ -Überstruktur – eine Art Stabilisierung.

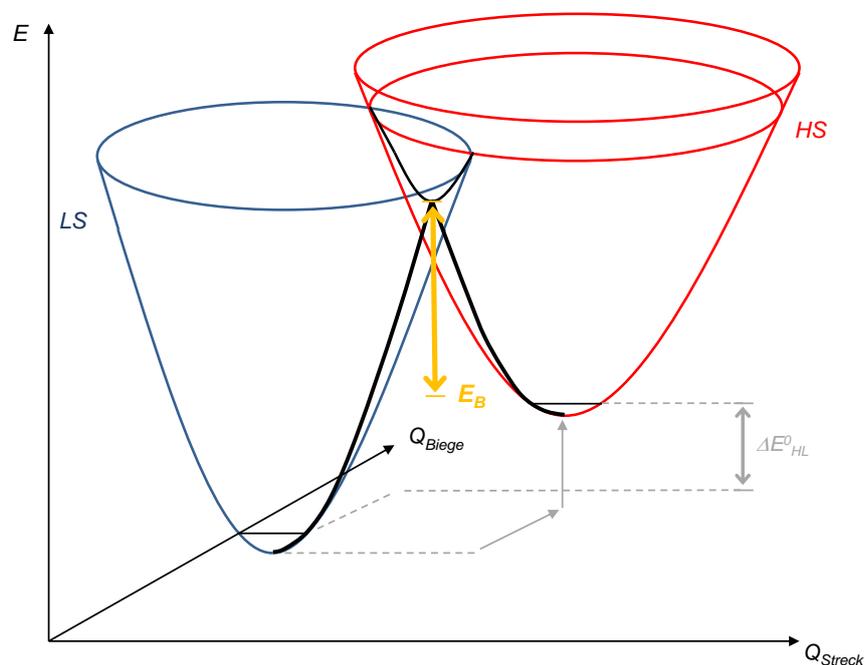


Abbildung 29: Schematische Darstellung der Spin-Mannigfaltigkeiten *LS* und *HS* mit Hilfe eines Zwei-Moden-Potentialtopf-Energiediagramms in Anlehnung an die von HAUSER postulierte Theorie in Literaturquelle [81]. Das Modell basiert neben der Streckschwingung des klassischen Modells (Atmungsmode) ebenfalls auf einer Biegeschwingung, die mit dem Spinübergang  $LS \rightarrow HS$  einher geht. Letztere erhöht die Energiebarriere  $E_B$  (die Differenz zwischen dem Minimum der Schnittfläche beider Potentialtöpfe und der Energie des Vibrationsgrundzustands des *HS*-Niveaus) gegenüber dem klassischen Modell erheblich. Die Relaxationskonstante aus den unteren Schwingungsniveaus des *HS*-Zustands  $k_{HL}$  zeigt sich bei vergleichbarem HUANG-RHYS-Faktor der Streckschwingung gegenüber dem klassischen Modell um mehrere Größenordnungen erniedrigt.

Der im Rahmen dieser Dissertationsschrift vorgestellte *SF-HAXIESST*-Effekt weist darauf hin, dass der Grund für die photonische Schaltbarkeit der Metallverdünnten Verbindungen tatsächlich in den Eigenschaften des Verbindungstyps zu suchen ist. Die Art der photonischen Anregung in den metastabilen *HS*-Zustand erscheint dagegen weniger relevant. Vielmehr erwecken die Ergebnisse den

Eindruck, dass der Ansatz von HAUSER, die Erklärung im strukturellen Aufbau des Verbindungstyps zu suchen, durchaus vielversprechend ist. Bedauerlicherweise war der EXAFS-Bereich der im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Röntgenabsorptionsspektren zu wenig aufgelöst, als dass die Bindungslängen vor und nach der induzierten Spin-Konversion hätten hinreichend genau bestimmt werden können. Eine derartige Bindungslängenbestimmung sollte einen Fokus in folgenden Arbeiten auf diesem Gebiet darstellen und könnte in Zukunft eine mögliche anisotrope Bindungslängenänderung während des Spinübergangs nachweisen und auf diesem Wege die Theorie von HAUSER validieren. Auch eine polarisationsabhängige Röntgenabsorptionsspektroskopie könnte für die räumliche Strukturaufklärung innerhalb der betroffenen Systeme genutzt werden und somit weitere wertvolle Hinweise für eine abschließende Erklärung liefern.<sup>[95, 96]</sup> Fernerhin könnten sich weitere Untersuchungen mit der Suche nach weiteren Effekten in den Metall-verdünnten Systemen befassen. Ein Beispiel könnte die Wahl von weichen Röntgenstrahlen als Stimulus darstellen.<sup>[97]</sup> Auch die systematische Suche von Überstrukturen (sowohl geeignete Metalle als auch Liganden), die *SF-LIESST* und *SF-HAXIESST* ermöglichen, stellt einen noch offenen Forschungsbereich auf dem Gebiet der schaltbaren Starkfeld-Verbindungen dar.

## 5 Stimuli-responsive Koordinationspolymere

### 5.1 Theoretischer Hintergrund [98, 99]

Das Prinzip der Selbstorganisation (engl.: *self-assembly*) gewinnt in den Materialwissenschaften immer größere Bedeutung.<sup>[100, 101]</sup> Auch Koordinationsverbindungen erfüllen die Voraussetzungen für die Umsetzung dieses Prinzips, indem eine Zugabe von Metallatomen zu Liganden eine spontane Bildung definierter Überstrukturen ermöglicht. Die Verknüpfung der einzelnen Bauelemente zu einem übergeordneten System verläuft in ihrem Fall über eine Sequenz von Erkennungs-, Wachstums- und Terminierungsschritten.<sup>[98, 101, 102]</sup> Das *self-assembly* mit Hilfe nicht-kovalenter Wechselwirkungen offeriert damit eine direkte und effiziente Methode, um molekulare Einheiten in komplexen Strukturen zu positionieren und auf diesem Weg neuartige Materialien zu gewinnen.<sup>[100]</sup> Die gebildeten Koordinationssysteme bieten ein Anwendungspotential in der molekularen Erkennung (Sensorik), Transformation (Katalyse) oder Elektronik (Signalverarbeitung).<sup>[101]</sup>

Bereits im Jahre 1893 beschrieb ALFRED WERNER in einem ersten Modell für die Beschreibung der Geometrie und der Bindungen von Koordinationsverbindungen, dass erstere bis zu einem gewissen Maß von dem Zentralatom und der Anzahl der koordinierenden Liganden vorgegeben ist.<sup>[103, 104, 105, 106]</sup> Neben der Anzahl ist auch die Struktur der Liganden von großer Bedeutung. Je nach der Anzahl ihrer Donoratome können Liganden ein- oder mehrzählig sein. Koordinationsverbindungen auf Basis letzterer sind durch den sogenannten Chelateffekt stabilisiert, indem die Koordination eines mehrzähligen Liganden zu der Freisetzung von Lösungsmittelmolekülen führt und dadurch in der Regel in einer Entropiezunahme des Systems, die wiederum eine große Komplexbildungskonstante zur Folge hat, resultiert. Auch die Reaktionsenthalpie kann ebenfalls wesentlich zum Chelateffekt beitragen.<sup>[102, 107, 108]</sup>

Einzelne Koordinationseinheiten können relativ leicht mit Hilfe von mehrzähligen Liganden im Zuge eines *self-assembly* zu mehrkernigen Systemen kombiniert werden.<sup>[99, 102]</sup> Bestimmte Komplexbildner offerieren dabei auch

wohldefinierte supramolekulare Strukturen. So lassen sich durch geeignete Wahl des Zentralatoms und der Liganden beispielsweise Strukturen wie Helices oder Gitter kreieren.<sup>[98]</sup> Der vermeintlich einfachste Weg, eine mehrkernige supramolekulare Struktur zu erzeugen, besteht in der Wahl eines linearen Liganden, der zwei Zentralatome binden kann. Es bildet sich ein stabförmiges, eindimensionales Koordinationspolymer. Derartige lineare Stränge können beispielsweise mit Hilfe von starren Terpyridin-Liganden realisiert werden. Abbildung 30 veranschaulicht das Schema eines linearen Koordinationspolymers anhand des Liganden 1,4-bis-tpy (4',4''-(1,4-Phenylen)-bis(2,2':6',2''-terpyridin)).

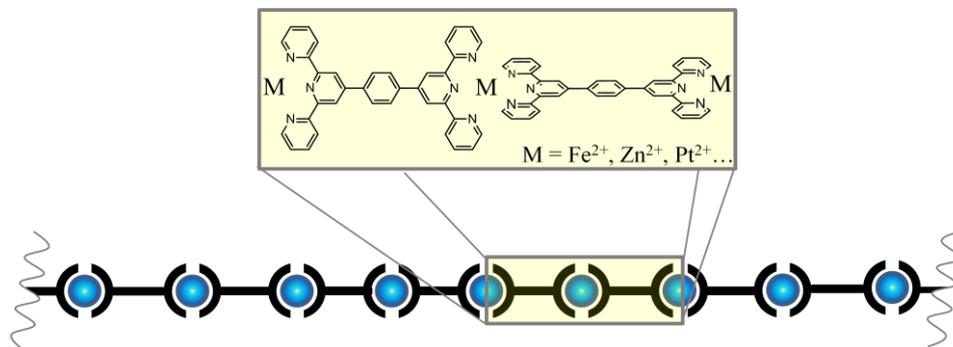


Abbildung 30: Schema eines linearen metallo-supramolekularen Polyelektrolyten auf Basis einer starren Terpyridin-Einheit in Anlehnung an Literaturquellen [Sche03, Kuh08].

## 5. 2 Problemstellung

Im Jahre 2005 berichteten MENZEL *et al.* von einem Einfluss mechanischer Beanspruchung (ausgeübt durch Grobzerkleinerung der Probe in einer laborüblichen Reibschale) auf lineare metallo-supramolekulare Polyelektrolyten.<sup>[25]</sup> Die von der Gruppe angeführten Mößbauer-spektroskopischen Untersuchungen zeigen die Möglichkeit, auf diesem Weg das Verhältnis von terminalen und internen Koordinationszentren und damit die Kettenlänge des Polymers signifikant zu ändern. Aufgrund der unterschiedlichen (z.B. optischen und magnetischen) Eigenschaften der Metall-Zentren sollte daher eine Möglichkeit bestehen, die Eigenschaften der Probe durch den Mahlprozess bis zu einem gewissen Grad zu modifizieren.

Dieses Kapitel der Dissertationsschrift ist dem mechanischen Bruch von metallo-supramolekularen Polyelektrolyten gewidmet. Die Analyse soll vornehmlich einen Einblick in die durch mechanische Beanspruchung hervorgerufenen Änderungen in diesen Systemen mittels Röntgenspektroskopie gewähren, um auf diesem Wege die Nutzbarkeit dieser Verbindungsgruppe als mechanische Schalter besser beurteilen zu können. Während das Hauptaugenmerk der Studie auf dem mechanischen Schalteffekt liegt, wird zusätzlich sondiert, ob photonische Stimuli in dieser Verbindungsgruppe eventuell ein Antwortsignal hervorrufen können. Die Perspektive einer Verwendung des Verbindungstyps als derartige *trigger*-Elemente könnte zum Beispiel in Kombination mit Lichtleitern zu neuartigen Anwendungen in Medizin und Technik führen.

## 5.3 Ergebnisse und Diskussion

### 5.3.1 Mößbauer-spektroskopische Untersuchung der Koordinationspolymere

Zu Beginn des Experiments wurde per Mößbauer-Spektroskopie eruiert, inwieweit sich das Verhältnis von endständigen zu internen Koordinationszentren in den verschiedenen, im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten, metallo-supramolekularen Polyelektrolyt-Systemen durch mechanische Beanspruchung beeinflussen lässt, um auf diesem Wege ein geeignetes System für die anschließenden röntgenspektroskopischen Untersuchungen offenzulegen. Zwar können die Verhältnisse von Eisenatomen in unterschiedlichen Koordinationsphären in einer Probe per Mößbauer-Spektroskopie relativ genau bestimmt werden, jedoch soll die Analyse in dieser Sektion lediglich qualitative Ergebnisse liefern, da es sich bei der mechanischen Beanspruchung um eine Partikelgrößenzerkleinerung in einer laborüblichen Reibschale handelt. Wirkungsdauer und -grad des Zerkleinerungsprozesses variieren daher zwischen den verschiedenen Präparaten stark. Die Bestimmung der Kettenlängen soll daher lediglich als Richtlinie dienen.

Für die Aufnahme aller vorgestellten Mößbauer-Spektren wurde eine Transmissionsgeometrie gewählt, um einen Einblick in die Verteilung der

Eisenatome innerhalb der gesamten Probe zu erhalten. Um die Parameter des geometrisch-physikalischen Modells der Spektren zu bestimmen, wurden diese durch LORENTZ-Funktionen mit Hilfe des Programms *Recoil 1.05* angepasst. Die Fehler des Fits sind im Rahmen des Programms mit Hilfe einer Kovarianzmatrix bestimmt. Die Parameter der Kurvenanpassung sind tabellarisch im Anhang (A3-A5) der Dissertationsschrift aufgelistet. Alle Isomeriewerschiebungen sind in Bezug auf Eisen in einer Rhodiummatrix angegeben. Um die Isomeriewerschiebungen in entsprechende Werte relativ zu  $\alpha$ -Eisen zu konvertieren, muss zu diesen der Wert 0,114 mm/s addiert werden.<sup>[109]</sup> Alle Signale wurden mit einem Dublett angepasst, wobei bewusst auf Asymmetrien der Flächen bzw. Linienbreiten der Resonanzmaxima innerhalb eines Signals verzichtet wurde. Asymmetrien innerhalb von Mößbauer-Signalen werden vornehmlich durch Textur-, GOLDANSKII-KARYAGIN- und elektronische Relaxationseffekte hervorgerufen.<sup>[48, 56]</sup> Während sich die beiden erstgenannten Effekte in unterschiedlichen Linienintensitäten manifestieren, offenbaren sich letztere in unterschiedlichen Linienbreiten einer Mößbauer-Hyperfeinstruktur.<sup>[48, 110]</sup> Insbesondere eine bevorzugte Orientierung von Kristalliten (Textur) würde vor und nach dem Zerstoßen der Partikel in der Reibschale das Mößbauer-Spektrum unterschiedlich beeinflussen: Eine Texturbedingte Asymmetrie der Hyperfeinstruktur sollte mit der Kristallitgröße abnehmen und wäre damit nach dem Zerstoßen der Kristallite kleiner. Eine derartige Tendenz konnte nicht beobachtet werden. Aus diesem Grund wird von einem relativ kleinen Einfluss der Textur auf die Symmetrie des Mößbauer-Signals ausgegangen, der bei der folgenden Interpretation vernachlässigt wird. Auch Hinweise auf einen relevanten Einfluss von GOLDANSKII-KARYAGIN- sowie elektronischen Relaxationseffekten konnten (beispielsweise in den temperaturabhängigen Spektren) nicht beobachtet werden, weshalb diese Effekte ebenfalls vernachlässigt werden.<sup>[48]</sup>

Abbildung 31 zeigt das Mößbauer-Spektrum des Koordinationspolymers  $\{[\text{Fe}(\text{1,4-bis-tpy})_2](\text{OAc})_2\}_n\text{Fe}(\text{OAc})_2$  (im folgenden Text abgekürzt als  $\{[\text{Fe}(\text{1,4-bis-tpy})_2](\text{OAc})_2\}_n$  oder **1**) vor und nach dem Zerreiben der Probe in einer Reibschale. Das Spektrum wurde mit zwei Dubletts, A und B, angepasst. Dublett A weist charakteristische Werte von Isomeriewerschiebung und Quadrupolaufspaltung für pseudo-oktaedrisch koordiniertes Eisen(II) in der elektronischen *LS*-Konfiguration auf. Es repräsentiert folglich vermutlich die internen Eisen(II)-Zentren

des Koordinationspolymers, da vergleichbare Koordinationsverbindungen des Typs  $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]\text{X}_2$  (tpy = 2,2':6',2'-Terpyridin) nahezu ausschließlich die *LS*-Konfiguration (ungeachtet des Gegenanions X) zeigen und auch die Substitution in der 4'-Position des mittleren Pyridin-Rings keinen Einfluss auf den Spin-Zustand des Systems zu haben scheint. <sup>[111, 112, 113]</sup>

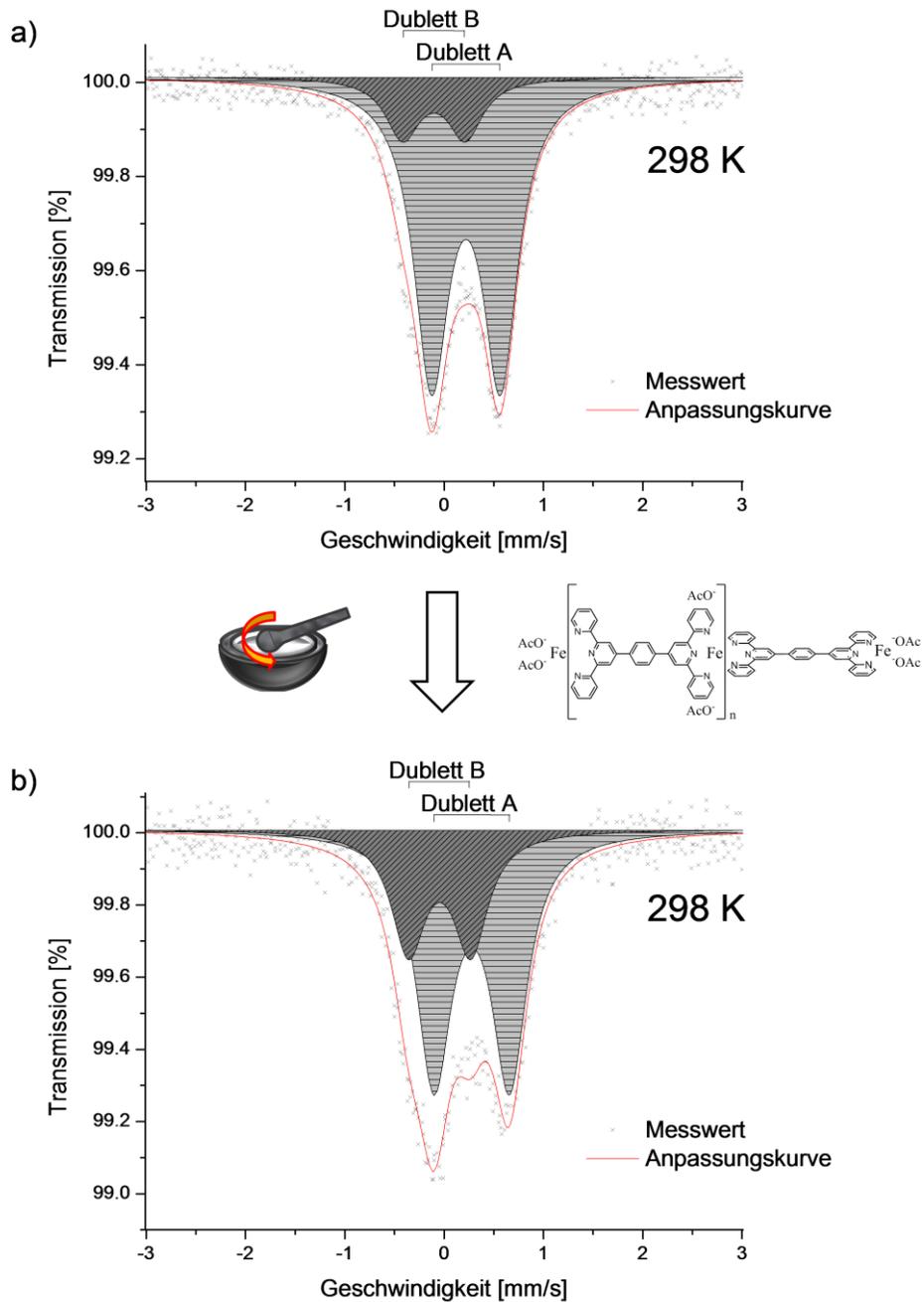


Abbildung 31: Mößbauer-Spektrum der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{1,4-bis-tpy})_2(\text{OAc})_2]_n$  **1** vor (a) und nach (b) dem Zerreiben der Probe in der Reibschale.

Dublett B in Abbildung 31 kann damit den endständigen Eisen(II)-Zentren zugeordnet werden und zeigt Parameter für Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung, die in Anlehnung an Literaturquelle <sup>[25]</sup> als typisch für eine fünffache Koordination interpretiert werden. Nach dem Zerkleinern der Probe unterscheidet sich die Linienform des Spektrums deutlich. Die Intensität von Dublett B scheint auf Kosten der Intensität von Dublett A zugenommen zu haben. Unter der Annahme eines gleichen LAMB-MÖßBAUER-Faktors beider Eisen(II)-Positionen im Koordinationspolymer sowie einer Vernachlässigung des Fehlers der Kurvenanpassung, erlaubt das Flächenverhältnis beider Signale eine Abschätzung der durchschnittlichen Kettenlänge vor und nach dem Zerstoßen der Probe. <sup>[25]</sup> Vor der Zerkleinerung entspricht die durchschnittliche Kettenlänge damit ca. 15 verbundenen Eisenzentren (13 interne + 2 terminale) und nach der Behandlung der Probe in der Reibschale beinhaltet eine durchschnittliche Kette ca. 6 dieser Koordinationszentren (4 interne + 2 terminale).

Ein Anionenaustausch im System **1** ergibt die Verbindungen  $\{[\text{Fe}(1,4\text{-bis-tpy})_2](\text{BF}_4)_2\}_n$  und  $\{[\text{Fe}(1,4\text{-bis-tpy})_2](\text{ClO}_4)_2\}_n$ . Beide zeigen relativ geringe Auswirkungen in Folge des Zerkleinerungsprozesses. Während  $\{[\text{Fe}(1,4\text{-bis-tpy})_2](\text{BF}_4)_2\}_n$  eine durchschnittliche Kettenlänge von ca. 10 verbundenen Koordinationszentren (8 interne + 2 terminale) vor dem Zerkleinerungsprozess aufweist und diese Anzahl offenbar auch nach dem Zerkleinern nahezu beibehält, legt die Untersuchung von  $\{[\text{Fe}(1,4\text{-bis-tpy})_2](\text{ClO}_4)_2\}_n$  eine durchschnittliche Kettenlänge von 5 Eisenzentren (3 interne + 2 terminale) nahe, deren Anzahl sich nach dem Zerkleinern ebenfalls kaum ändert.

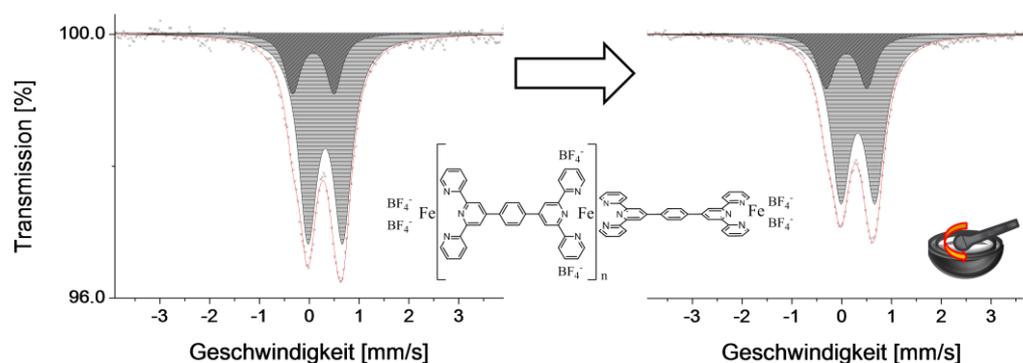


Abbildung 32: Mößbauer-Spektrum der Verbindung  $\{[\text{Fe}(1,4\text{-bis-tpy})_2](\text{BF}_4)_2\}_n$  vor und nach dem Zerreiben der Probe in der Reibschale.

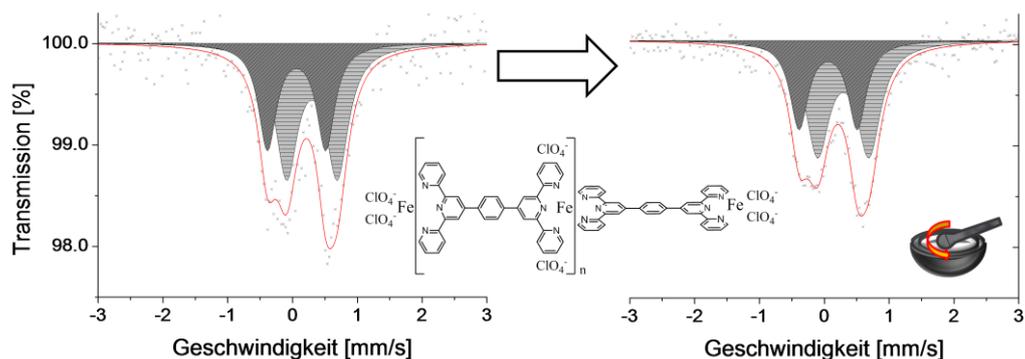


Abbildung 33: Mößbauer-Spektrum der Verbindung  $\{[\text{Fe}(1,4\text{-bis-tpy})_2](\text{ClO}_4)_2\}_n$  vor und nach dem Zerreiben der Probe in der Reibschale.

Das Koordinationspolymer  $\{[\text{Fe}(1,3\text{-bis-tpy})_2](\text{OAc})_2\}_n\text{Fe}(\text{OAc})_2$  (im folgenden Text abgekürzt als  $\{[\text{Fe}(1,3\text{-bis-tpy})_2](\text{OAc})_2\}_n$  oder **2**) zeigt im Gegensatz zur Verbindung **1** kaum eine Veränderung des Verhältnisses von internen zu endständigen Eisen(II)-Zentren des Koordinationspolymers infolge des Zerreibens der Probe in der Reibschale. Das Spektrum der Verbindung lässt bereits vor der Zerkleinerung eine wesentlich kürzere durchschnittliche Kettenlänge im Vergleich zu Verbindung **1** erkennen. Die annähernd gleichen Flächen beider Signale in Abbildung 34 weisen vor dem Zerkleinerungsprozess auf durchschnittlich 4 Eisen(II)-Ionen in der Kette hin. Die Kettenlänge konnte infolge des Zerreibens der Probe in der Reibschale offenbar nur geringfügig verkürzt werden.

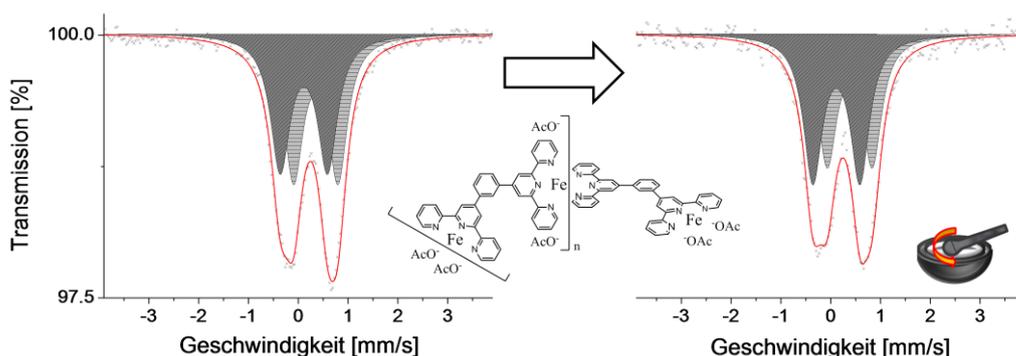


Abbildung 34: Mößbauer-Spektrum der Verbindung  $\{[\text{Fe}(1,3\text{-bis-tpy})_2](\text{OAc})_2\}_n$  **2** vor und nach dem Zerreiben der Probe in der Reibschale.

Das Koordinationspolymer auf Basis des Liganden 2,3,5,6-Tetra-2-pyridylpyrazin (tppz) zeigte infolge des Zerreibens der Probe in einer Reibschale die

deutlichsten Veränderungen in den Mößbauer-Spektren: Abbildung 35 zeigt das Mößbauer-Spektrum der Verbindung  $\{[\text{Fe}(\text{tppz})_2](\text{OAc})_2\}_n$  **3** vor und nach der Behandlung der Probe in der Reibschale. Nach der Zerkleinerung sind deutliche Unterschiede in der Linienform des Spektrums zu erkennen. In diesem Fall gewinnt das Dublett mit größerer Isomerieverschiebung relativ zum zweiten Dublett an Intensität. Diese Beobachtung weist darauf hin, dass die endständigen Eisen(II)-Koordinationszentren im Vergleich zu denen in Verbindung **1** deutlich größere Werte der Isomerieverschiebung aufweisen, während die internen Zentren – wenn auch in geringerem Ausmaß – vergleichsweise kleinere Werte der Isomerieverschiebung zeigen. Da die Isomerieverschiebung vornehmlich durch die Elektronendichte in Quell- und Absorberkern beeinflusst wird, kann diese Beobachtung einerseits durch eine erhebliche (strukturell bedingte) Verlängerung von Eisen-Ligand-Bindungslängen an den externen Zentren im Vergleich zu **1** oder durch eine veränderte Koordinationsgeometrie erklärt werden. Letztere könnte in **3** in Form einer zusätzlichen Koordination eines Lösungsmittelmoleküls, die zu einer pseudo-oktaedrischen Koordinationssphäre führt, vorliegen. Eine Verzerrung der Koordinationssphäre würde sich vornehmlich in einem erhöhten Gitterbeitrag der Quadrupolaufspaltung manifestieren und ist nur in kleinem Ausmaße zu erkennen. Unter der Annahme eines gleichen LAMB-MÖßBAUER-Faktors beider Eisen-Koordinationssphären im Polymer sowie einer Vernachlässigung des Fehlers der Kurvenanpassung kann die Kettenlänge des Polymers vor der Zerkleinerung mit durchschnittlich 15 Eisen(II)-Ionen in einer Kette abgeschätzt werden. Nach der Zerkleinerung der Probe in der Reibschale beträgt die durchschnittliche Anzahl ca. 3,5 Eisen(II)-Zentren. Ein Austausch der nicht koordinierenden Liganden im System **3** führt zu den Verbindungen  $\{[\text{Fe}(\text{tppz})_2](\text{BF}_4)_2\}_n$  und  $\{[\text{Fe}(\text{tppz})_2](\text{ClO}_4)_2\}_n$ . Auch im Falle dieser Koordinationspolymere zeigen die Mößbauer-Spektren vor und nach der Zerkleinerung der Probe in der Reibschale deutliche Unterschiede (vgl. Abbildung 36 und Abbildung 37). Die durchschnittlichen Kettenlängen wurden im Falle der Verbindung  $\{[\text{Fe}(\text{tppz})_2](\text{BF}_4)_2\}_n$  vor der Zerkleinerung mit durchschnittlich ca. 4 und nach der Zerkleinerung mit ca. 3 Eisenionen und im Falle der Verbindung  $\{[\text{Fe}(\text{tppz})_2](\text{ClO}_4)_2\}_n$  vor der Zerkleinerung mit ca. 7 und nach der Zerkleinerung mit ca. 3 Eisenionen in der Kette abgeschätzt.

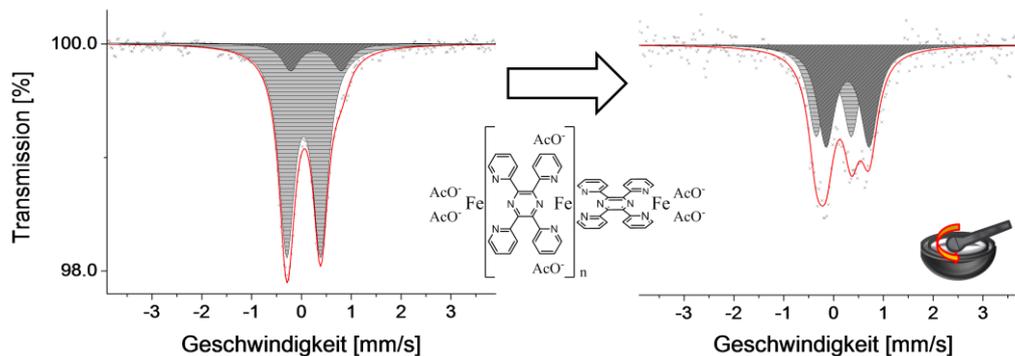


Abbildung 35: Mößbauer-Spektrum der Verbindung  $\{[\text{Fe}(\text{tpz})_2](\text{OAc})_2\}_n$  **3** vor und nach dem Zerreiben der Probe in der Reibschale.

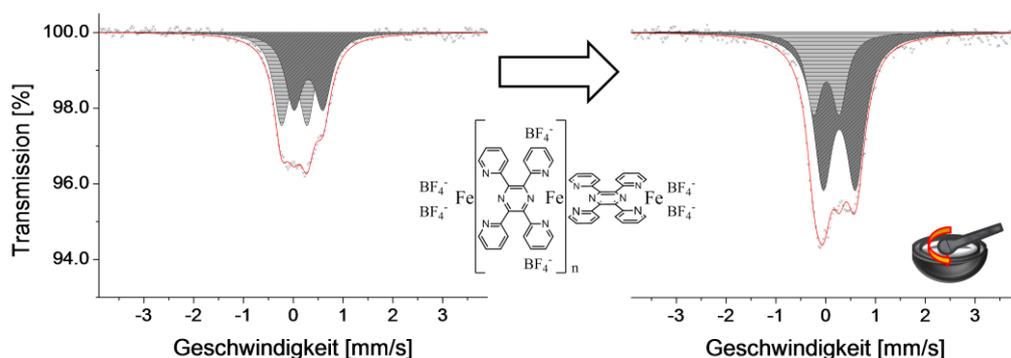


Abbildung 36: Mößbauer-Spektrum der Verbindung  $\{[\text{Fe}(\text{tpz})_2](\text{BF}_4)_2\}_n$  vor und nach dem Zerreiben der Probe in der Reibschale.

Im Hinblick auf die anschließenden röntgenspektroskopischen Untersuchungen wurde – trotz der größeren Änderungen von System **3** in Folge des Mahlprozesses in der Reibschale – Verbindung **1** bevorzugt untersucht. Anhand der gefundenen Parameter der vermeintlich terminalen Eisen(II)-Zentren in System **3** (Dublett B in Abbildung 35) kann nicht ausgeschlossen werden, dass die beobachtete Resonanz nicht (zumindest teilweise) von Eisen(III) herrührt. In Anbetracht der Tatsache, dass eine Beimischung des Elements in einer differenten Valenz zu zusätzlichen Röntgenabsorptions- bzw. -emissionssignalen führen würde, wurde fortan in den entsprechenden Spektroskopien vornehmlich System **1** untersucht.

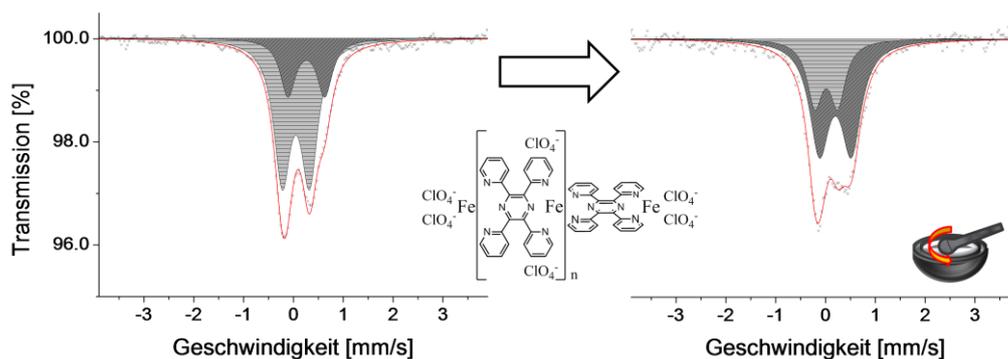


Abbildung 37: Mößbauer-Spektrum der Verbindung  $\{[\text{Fe}(\text{tppz})_2](\text{ClO}_4)_2\}_n$  vor und nach dem Zerreiben der Probe in der Reibschale.

Abbildung 38a zeigt das Mößbauer-Spektrum von Verbindung **1** bei 10 K. Sowohl die Tatsache, dass bei dem Mößbauer-Signal keine gemäß des *second-order doppler shifts* <sup>[48, 110]</sup> zu erwartende Vergrößerung der Isomerieverschiebung zu beobachten ist, als auch die deutliche Zunahme der Quadrupolaufspaltung im Vergleich zum Raumtemperaturspektrum weisen auf eine strukturelle Konversion der Verbindung hin. Auch eine geringere Linienbreite im Vergleich zur Verbindung bei Raumtemperatur ist augenscheinlich. Diese muss aber nicht zwangsläufig von einer strukturellen Änderung herrühren und kann beispielsweise auch durch eine bei tiefen Temperaturen verminderte Doppler-Verbreiterung hervorgerufen werden. Aufgrund der hohen Symmetrie des beobachteten Gesamtsignals kann nicht ausgeschlossen werden, dass es lediglich von einer Eisen(II)-Spezies erzeugt wird. Trotzdem wurde die Resonanz mit 2 Dubletts angepasst, um dem Schema der Kurvenanpassung der vorherigen Spektren gerecht zu werden. Abbildung 38b zeigt das Mößbauer-Spektrum der Verbindung **1** unter Lichtbestrahlung (514,5 nm; 25mW) bei 10 K. In ihm ist ein weiteres Dublett (C) evident. Das nach der Bestrahlung aufgenommene Spektrum zeigt sich mit dem Spektrum bei 10 K nahezu deckungsgleich (vgl. Abbildung 38a und Abbildung 39).

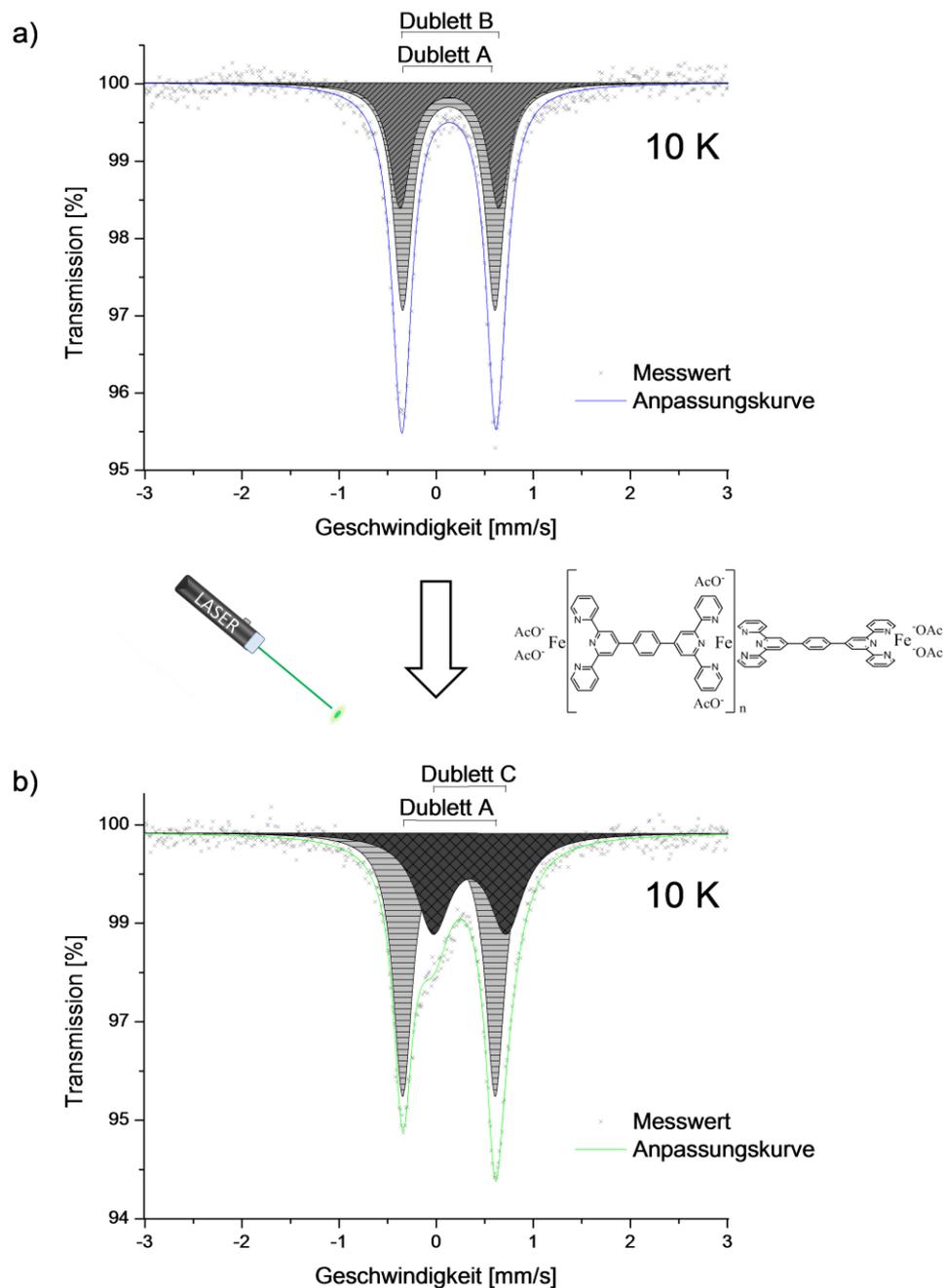


Abbildung 38: Mößbauer-Spektrum der Verbindung  $\{[\text{Fe}(1,4\text{-bis-tpy})_2](\text{OAc})_2\}_n$  **1** vor (a) und (b) während der Lichtbestrahlung (514,5 nm; 25mW) der Probe bei 10 K.

Der lichtangeregte Zustand scheint damit reversibel und von relativ kurzer Persistenz. Verbindung **1** offenbart damit in dieser Untersuchung ein responsives Verhalten infolge einer Lichtanregung. Allerdings kann an dieser Stelle nicht abschließend geklärt werden, welcher metastabile Zustand populierte wird: Dublett C differiert gänzlich von einem typischen Eisen(II)-*HS*-Zustand, der infolge einer

Anregung im Sinne des *LIESST*-Effekts zu erwarten wäre.<sup>[48, 63]</sup> Weiterhin kann an dieser Stelle – bedingt durch die hohe Symmetrie der beobachteten Signale in den Abbildung 38a und Abbildung 39 – keine abschließende Aussage über die von der Lichtanregung betroffenen Eisenzentren (endständig oder intern) gemacht werden. Diese offenen Fragen können als Ausgangspunkt für weitere Mößbauer-spektroskopische Untersuchungen an den angeführten Systemen dienen. So könnte beispielsweise ein Vergleich zwischen der Lichtanregung der in der Reibschale zerkleinerten und der unbehandelten Probe darüber Aufschluss geben, ob tatsächlich die endständigen Eisen(II)-Zentren angeregt werden, wie es das Flächenverhältnis der Kurvenanpassung des Spektrums während der Lichtanregung der Probe vermuten lässt. Des Weiteren könnte eine temperaturabhängige Mößbauer-spektroskopische Untersuchung des thermischen Zerfalls des lichtangeregten Zustands weitere Informationen über dessen Persistenz liefern. In dieser Arbeit sollen dagegen röntgenspektroskopische Untersuchungen der metallo-supramolekularen Polyelektrolyt-Systeme Hinweise auf die strukturellen und elektronischen Änderungen (ausgelöst durch mechanische Beanspruchung in der Reibschale sowie photonische Bestrahlung) liefern und somit ihr Anwendungsspektrum als stimuli-responsive Materialien erweitern.

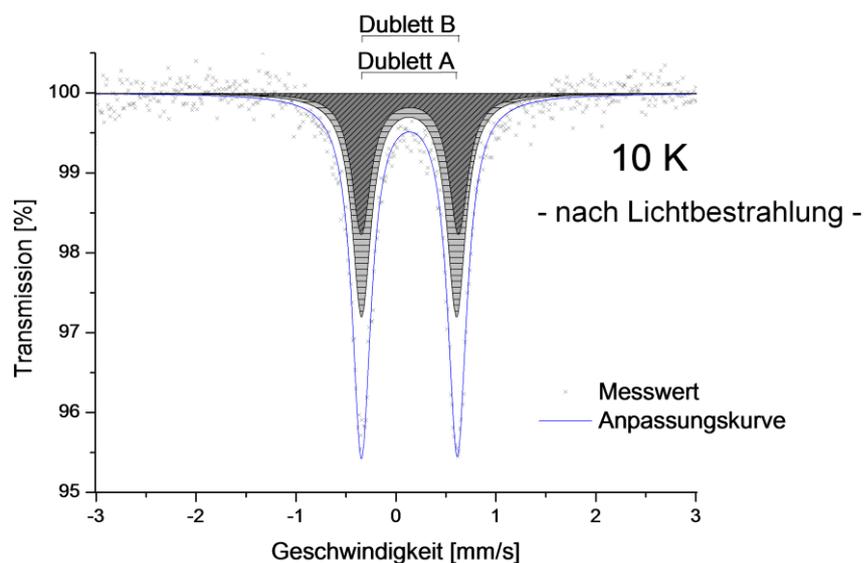


Abbildung 39: Mößbauer-Spektrum der Verbindung  $\{[\text{Fe}(1,4\text{-bis-tpy})_2](\text{OAc})_2\}_n$  1 bei 10 K nach der Lichtbestrahlung der Probe.

### 5.3.2 Formanalyse der $K\beta_{1,3}$ -Fluoreszenzlinie

Alle in diesem Abschnitt vorgestellten  $K\beta$ -Röntgenemissionsspektren sind auf ihre Fläche normiert. Während des Experiments wurde der Strahlengang auf die jeweilige Probenposition ausgerichtet. Zwar bietet diese Art der Durchführung gewisse Vorteile, wie beispielsweise einen vereinfachten Wechsel zwischen zwei Proben während einer Messung bei tiefen Temperaturen, doch sind bei konventionellen Röntgenemissionsexperimenten mit horizontaler Dispersion im Strahlengang teilweise Energieverschiebungen und unter Umständen auch Verformungen der Fluoreszenzlinie zu erwarten.<sup>[114]</sup> Alle vorgestellten Spektren wurden aus diesem Grund – nach gängiger Praxis<sup>[38, 115, 116]</sup> – an ihrem Schwerpunkt ausgerichtet, da letzterer innerhalb der Grenzen der experimentellen Fehler nahezu konstant ist.<sup>[24, 114]</sup> Die Spektren werden folglich vornehmlich anhand ihrer Linienform diskutiert.

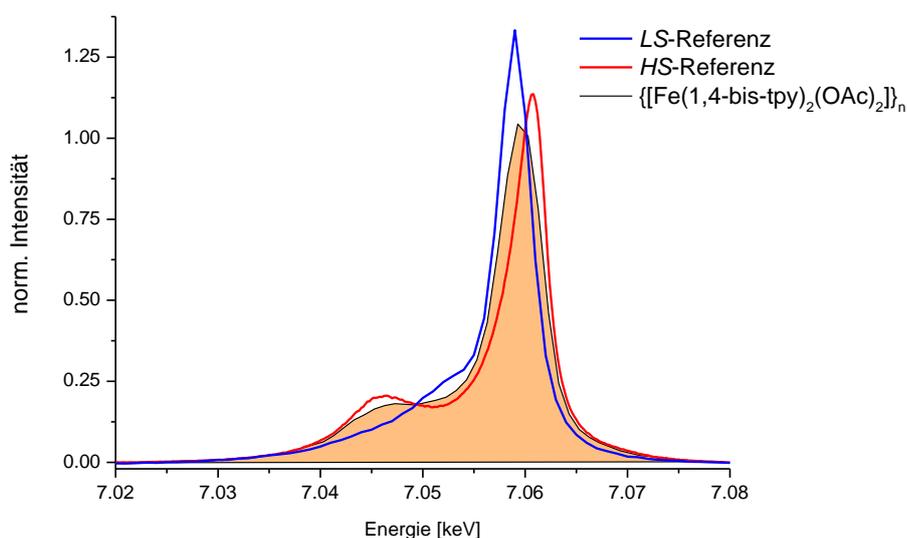


Abbildung 40:  $K\beta$ -Röntgenemissionsspektrum der Verbindung  $\{[Fe(1,4-bis-tpy)_2](OAc)_2\}_n$  **1** im Vergleich mit einem *LS*- und einem *HS*-Referenzspektrum ( $Fe(tpy)_2(BF_4)_2$  und  $Fe_2O_3$ ) bei Raumtemperatur.

Abbildung 40 illustriert das  $K\beta$ -Röntgenemissionsspektrum der Verbindung  $\{[Fe(1,4-bis-tpy)_2](OAc)_2\}_n$  **1** bei Raumtemperatur. Zusätzlich sind ein *LS*- und ein *HS*-Referenzspektrum dargestellt. Das Spektrum des Koordinationspolymers

offenbart ein  $K\beta_{1,3}$ -Signal, das im Vergleich zu beiden Referenzspektren eine größere Linienbreite aufweist. Diese Beobachtung kann durch den Umstand erklärt werden, dass es sich bei dem beobachteten Spektrum um eine Superposition der den Einzelspektren unterliegenden Multiplettstrukturen beider Koordinationssphären des Eisens (interne und terminale Kettenposition) handelt. Die Überlagerung beider Einzelspektren mit jeweils leicht unterschiedlichen Linienpositionen könnte in diesem Fall zu einer verbreiterten Fluoreszenzlinie des beobachteten Gesamtspektrums führen. Weiterhin ist im Spektrum der Probe ein relativ ausgeprägter  $K\beta'$ -Satellit an der niederenergetischen Flanke des Hauptsignals evident. Das  $K\beta'$ -Signal resultiert in der Regel aus einer Austauschwechselwirkung zwischen den  $3d$ -Elektronen und der Vakanz in der  $3p$ -Schale im ionisierten Endzustand.<sup>[23]</sup> Die vergleichsweise hohe Intensität dieses Signals spricht damit für einen erheblichen Spin-polarisierten Anteil der Zentren in der Probe.<sup>[24]</sup> Der Abstand zwischen dem Hauptsignal und dem  $K\beta'$ -Satelliten wird gewöhnlich als direkt proportional zu dem Spinmoment  $S$  gleichartiger Zentren einer Probe angesehen und mit Hilfe der Beziehung (10) angegeben.<sup>[117, 118]</sup>

$$\Delta E = J(2S + 1) \quad (10)$$

Der Wechselwirkungsparameter  $J$  beschreibt in diesem Fall die Austauschenergie zwischen  $3d$ -Elektronen und der kernnahen Vakanz im intermediären Zustand. Die Intensität des  $K\beta'$ -Emissionssignals zeigt im Allgemeinen ebenfalls eine deutliche Abhängigkeit vom Spinmoment der Spin-tragenden Zentren.<sup>[24]</sup> Allerdings zeigen theoretische Modelle in der Regel zu hohe Intensitäten<sup>[24, 117]</sup>, so dass die Intensitäten von beobachteten Spektren oftmals auf die von Referenzspektren oder bekannte Werte skaliert werden, um beispielsweise einen Spinzustandswechsel per Röntgenemissionsspektroskopie zu verfolgen.<sup>[24, 117]</sup>

Aufbauend auf den Ergebnissen der Mößbauer-Spektroskopie (vgl. Abbildung 31 und Anhang - A3 Tabelle 1), in denen den internen Eisen(II)-Zentren des Koordinationspolymers **1** ein  $LS$ -Zustand in pseudo-oktaedrischer Koordinationssphäre zugeordnet wurde, wird der Spin-polarisierte Anteil mit den

endständigen Metallzentren der Probe assoziiert. Damit offenbart das beobachtete Spektrum sowohl Charakteristika der internen als auch der terminalen Zentren. Dennoch erscheint eine Bestimmung der Kettenlänge (äquivalent zu der in den vorangegangenen Mößbauer-spektroskopischen Untersuchungen) über eine Kurvenanpassung mit Hilfe einer Linearkombination von Referenzspektren aufgrund des Fehlens adäquater Referenzspektren als unzulässig und könnte in zukünftigen Untersuchungen einen Fokus darstellen. Die gewählten Referenzverbindungen sollten dann mit den jeweiligen Kettenpositionen (intern und terminal) in Koordinationsgeometrie, Ligandenanordnung und -stärke möglichst übereinstimmen.

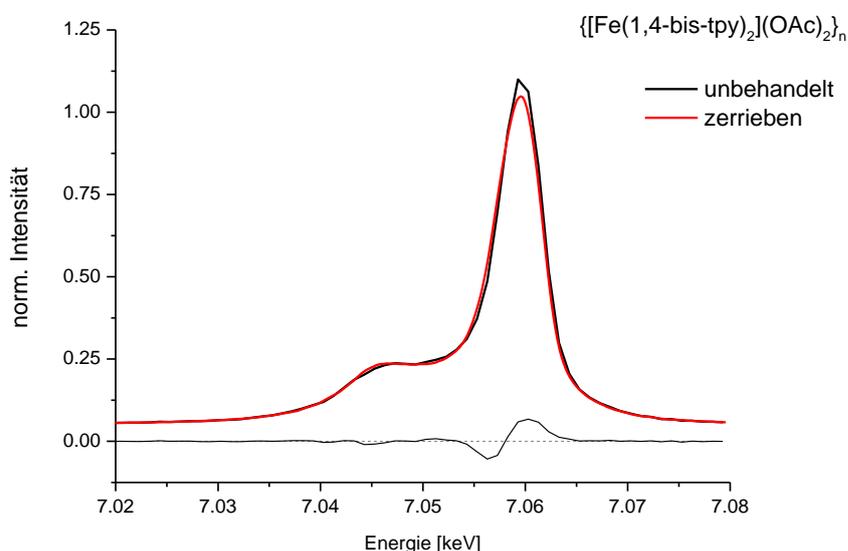


Abbildung 41:  $K\beta$ -Röntgenemissionsspektrum der Verbindung  $\{[\text{Fe}(1,4\text{-bis-tpy})_2](\text{OAc})_2\}_n$  **1** bei Raumtemperatur vor und nach der Zerkleinerung der Probe in der Reibschale. Des Weiteren ist die Differenz zwischen beiden Spektren dargestellt. Die vertikale Translation der Basislinie beider Spektren bezüglich des Ursprungs wurde zur besseren Illustration durchgeführt.

Abbildung 41 zeigt das  $K\beta$ -Röntgenemissionsspektrum des Koordinationspolymers **1** bei Raumtemperatur vor und nach dem Zerreiben der Probe in der Reibschale sowie die Differenz beider Spektren. Die durch die mechanische Beanspruchung hervorgerufene Verkürzung der Kettenlänge des Polymers resultiert in diesem Fall in einer leichten Intensitätszunahme des  $K\beta'$ -Satelliten sowie einer geringfügig größeren Halbwertsbreite der  $K\beta_{1,3}$ -Linie. Beide Beobachtungen können mit der relativen Zunahme von terminalen Eisenzentren

erklärt werden, die das effektive magnetische Moment der Probe erhöht und in einer Intensitätserhöhung des entsprechenden Sub-Spektrums resultiert.

Um die Reversibilität des Zerkleinerungsvorgangs zu überprüfen wurde ein Teil der zerriebenen Probe **1** in Aceton und ein anderer in Ethanol aufgenommen und anschließend rekristallisiert. Die Spektren vor und nach der Rekristallisation sind in Abbildung 42 dargestellt. Beide Spektren zeigen nach der Rekristallisation (mit einer relativen Abnahme der  $K\beta'$ -Intensität) ähnliche Tendenzen und ähneln in ihrer Linienform der unbehandelten Verbindung (vgl. Abbildung 41), so dass der Prozess als reversibel interpretiert werden kann. Die durchschnittliche Kettenlänge konnte offenbar durch die Rekristallisation wieder vergrößert werden.

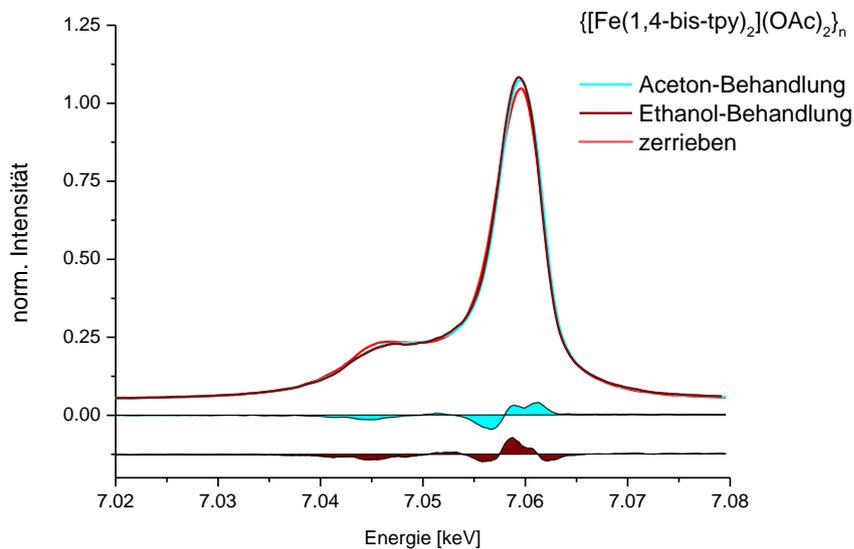


Abbildung 42:  $K\beta$ -Röntgenemissionsspektren der Verbindung  $\{[\text{Fe}(1,4\text{-bis-tpy})_2](\text{OAc})_2\}_n$  **1** bei Raumtemperatur sowohl nach der Zerkleinerung der Probe in der Reibschale als auch nach anschließender Rekristallisation aus Aceton bzw. Ethanol. Des Weiteren sind die Differenzen zwischen dem Spektrum vor und denen nach der Rekristallisation dargestellt. Die vertikale Translation der Basislinien bezüglich des Ursprungs wurde zur besseren Illustration durchgeführt.

Abbildung 43 exponiert das  $K\beta$ -Röntgenemissionsspektrum der Verbindung **1** bei tiefen Temperaturen zusammen mit dem Raumtemperaturspektrum. Tendenziell lässt sich eine gegenteilige Änderung der Form der  $K\beta_{1,3}$ -Linie im Vergleich zum Zerkleinerungsprozess in Abbildung 41 erkennen. Zwar kann nicht ausgeschlossen werden, dass es sich bei der Linienformänderung lediglich um einen Temperatureinfluss auf die Emissionslinie (wie z.B. eine Minimierung der DOPPLER-

Verbreiterung der Subspektren) handelt, doch spricht auch die vorangegangene Mößbauer-spektroskopische Untersuchung dafür, dass die Probe während des Temperaturwechsels einer strukturellen Konversion unterliegt (vgl. Abbildung 31 und Abbildung 38a).

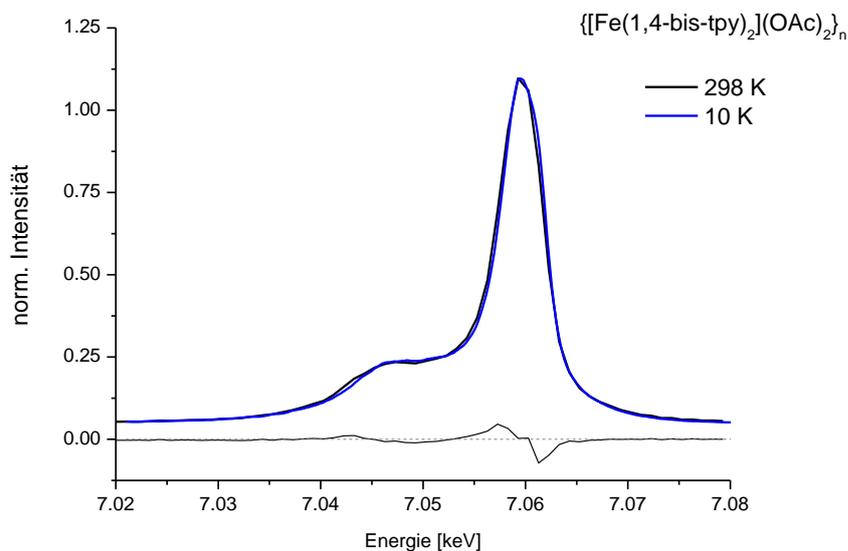


Abbildung 43:  $K\beta$ -Röntgenemissionsspektrum der Verbindung  $\{[\text{Fe}(\text{1,4-bis-tpy})_2](\text{OAc})_2\}_n$  **1** bei Raum- und kryogener Temperatur. Des Weiteren ist die Differenz zwischen beiden Spektren dargestellt. Die vertikale Translation der Basislinie beider Spektren bezüglich des Ursprungs wurde zur besseren Illustration durchgeführt.

Die zusätzliche Lichtbestrahlung der Probe **1** (514 nm, 5 mW) bei 10 K resultiert in einer relativ markanten Änderung der  $K\beta$ -Linienform. Abbildung 44 stellt die Spektren vor und während der Lichtbestrahlung bei tiefen Temperaturen gegenüber. Die Abnahme der relativen Intensität des  $K\beta'$ -Satelliten ist evident und lässt vermuten, dass die Lichtbestrahlung eine Verminderung der Spin-Polarisation der terminalen Zentren bewirkt. Diese Beobachtung suggeriert, dass es sich bei der in der Mößbauer-Spektroskopie beobachteten, durch Licht induzierten Resonanz (Dublett C in Abbildung 38b) ebenfalls um die terminalen Eisen(II)-Zentren handelt, die in Folge der Bestrahlung einer Konversion unterliegen. Eine Bestimmung inwieweit sich die Position der Energie der Fluoreszenzlinie unterscheidet, erscheint aufgrund der zu Beginn dieses Abschnitts angeführten Möglichkeit einer durch den experimentellen Aufbau bedingten Energieverschiebung der Linien in konventionellen Röntgenemissionsexperimenten an dieser Stelle nicht zulässig.

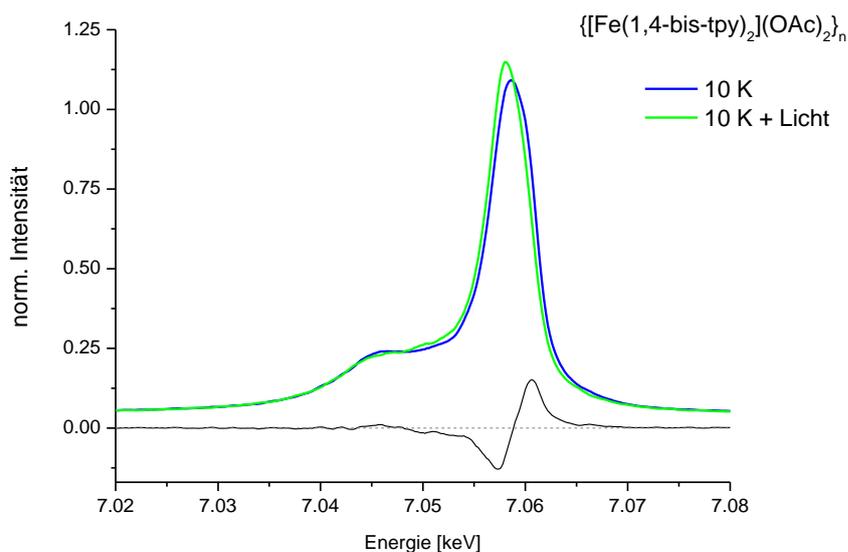


Abbildung 44:  $K\beta$ -Röntgenemissionsspektrum der Verbindung  $\{[\text{Fe}(\text{1,4-bis-tpy})_2](\text{OAc})_2\}_n$  **1** bei 10 K vor und während der zusätzlichen Bestrahlung der Probe mit Licht (514,5 nm; 5 mW). Des Weiteren ist die Differenz zwischen beiden Spektren dargestellt. Die vertikale Translation der Basislinie beider Spektren bezüglich des Ursprungs wurde zur besseren Illustration durchgeführt.

Ein Vergleich der Raumtemperatur- $K\beta$ -Emissionsspektren der Verbindungen  $\{[\text{Fe}(\text{1,4-bis-tpy})_2](\text{OAc})_2\}_n$  **1** und  $\{[\text{Fe}(\text{1,3-bis-tpy})_2](\text{OAc})_2\}_n$  **2** zeigt einen höheren Spin-polarisierten Anteil in der Probe **2** im Vergleich zu Probe **1**. Beide Spektren sind in Abbildung 45 aufgetragen. Die Zunahme der Intensität des  $K\beta'$ -Satelliten kann durch eine höhere relative Konzentration von terminalen Eisenzentren in Verbindung **2** erklärt werden. Diese Beobachtung ist damit mit den Ergebnissen der Mößbauer-Spektroskopie im vorangegangenen Abschnitt kongruent, mit Hilfe derer eine kürzere durchschnittliche Kettenlänge in **2** ermittelt wurde.

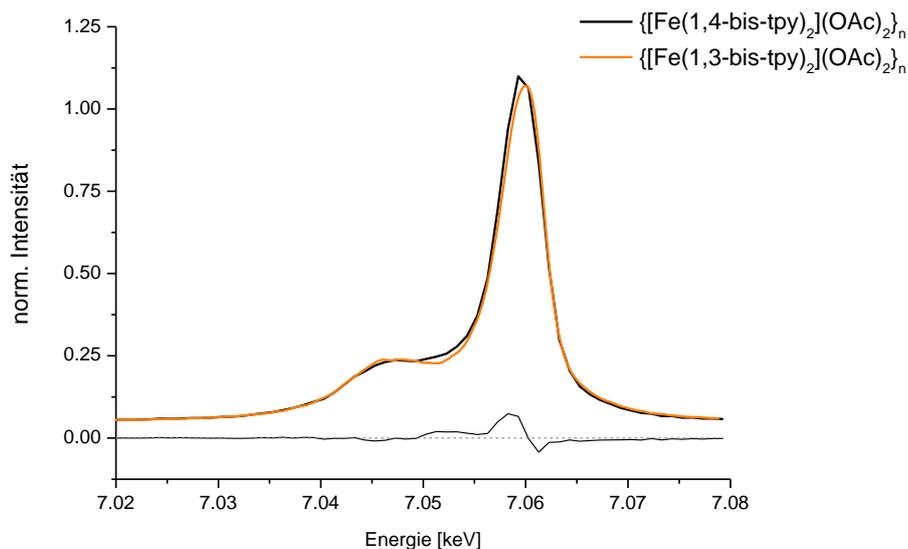


Abbildung 45:  $K\beta$ -Röntgenemissionsspektren der Verbindungen  $\{[\text{Fe}(\text{1,4-bis-tpy})_2](\text{OAc})_2\}_n$  **1** und  $\{[\text{Fe}(\text{1,3-bis-tpy})_2](\text{OAc})_2\}_n$  **2** bei Raumtemperatur. Des Weiteren ist die Differenz zwischen beiden Spektren dargestellt. Die vertikale Translation der Basislinie beider Spektren bezüglich des Ursprungs wurde zur besseren Illustration durchgeführt.

Um Grenzfälle einer langen und einer kurzen Kette des Koordinationspolymers **1** zu erhalten, wurde die Synthese in leichter Abwandlung von der regulären Reaktionsvorschrift durchgeführt. Ein leichter Eisen(II)-Überschuss bzw. dessen Unterschuss führte zu augenscheinlich hellen und dunklen Modifikationen von Verbindung **1** (vgl. Kapitel 6.1 *Synthese der Verbindungen*), die anschließend ebenfalls per  $K\beta$ -Röntgenemissionsspektroskopie untersucht wurden. Abbildung 46 illustriert die Spektren beider Modifikationen bei Raumtemperatur. Es erscheint offenkundig, dass der Spin-polarisierte Anteil der Probe in der dunkleren Modifikation erheblich gesenkt ist, während der  $K\beta'$ -Satellit im Spektrum der helleren Modifikation deutlich ausgeprägter ist. Unter der Annahme, dass die Spin-Polarisation tatsächlich von den terminalen Eisen(II)-Zentren herrührt (vgl. Mößbauer-spektroskopische Untersuchung in Kapitel 5.3.1), beinhalten die helleren Probenanteile vornehmlich Eisen(II)-Zentren in terminaler Koordinationssphäre, während die dunkleren vornehmlich Eisen(II)-Zentren in interner Position des Koordinationspolymers aufweisen. Diese Annahme wird auch durch den Vergleich der Spektren beider Modifikationen mit dem der Referenzverbindung  $[\text{Fe}(\text{tpy})_2](\text{BF}_4)_2$  aus Abbildung 40, das als Grenzfall einer unendlich langen Kette angesehen werden kann, gestützt. Eine derartige Modifizierung der Synthese könnte

auch in zukünftigen Untersuchungen Anwendung finden, um die Zentren der Ketten separat voneinander zu untersuchen. Diese Untersuchung war aufgrund der limitierten Messzeit in Synchrotron-Einrichtungen im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr angedacht, da beide synthetisierten Grenzfälle der Verbindung **1** durch ihr stöchiometrisches Ungleichgewicht nur eingeschränkt als mechanisch-schaltbare Systeme fungieren können.

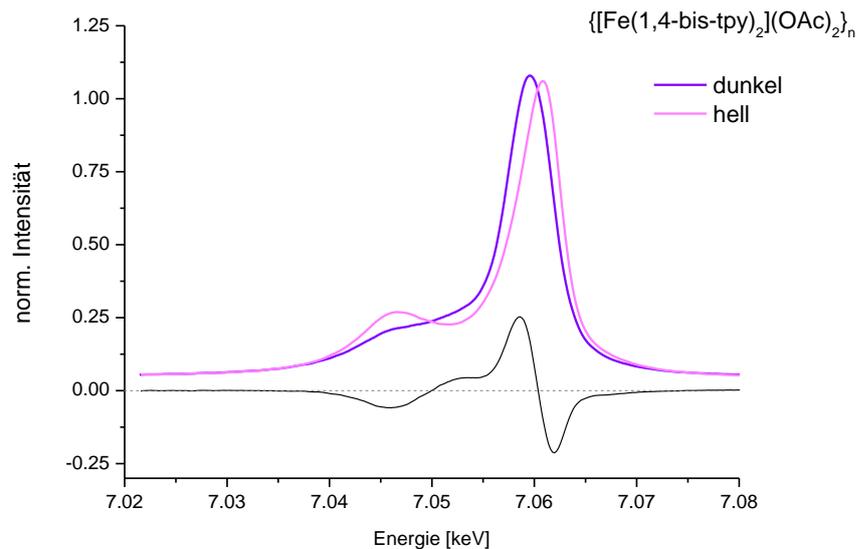


Abbildung 46:  $K\beta$ -Röntgenemissionsspektren der beiden optisch unterschiedlichen Modifikationen der Verbindung  $\{[\text{Fe}(1,4\text{-bis-tpy})_2](\text{OAc})_2\}_n$  **1** (vgl. Unterschiede in Synthese in Kapitel 6.1) bei Raumtemperatur. Des Weiteren ist die Differenz zwischen beiden Spektren dargestellt. Die vertikale Translation der Basislinie beider Spektren bezüglich des Ursprungs wurde zur besseren Illustration durchgeführt.

Abschließend bleibt festzuhalten, dass sich in dem für die Röntgenemissionsanalyse gewählten System **1** relativ gering ausgeprägte Änderungen in Folge des Zerreibens der Probe und des Abkühlens der Probe in der Linienform der  $K\beta$ -Fluoreszenzsignale profilierten. Auch wenn diese geringen Änderungen durchaus die Gefahr einer Fehlinterpretation bergen, so konnten dennoch charakteristische Tendenzen aufgezeigt werden, die sich im Wesentlichen mit den vorangegangenen Mößbauer-spektroskopischen Beobachtungen decken. Trotzdem könnten sich zukünftige Untersuchungen gegebenenfalls auf System **3** stützen, das beispielsweise in den Mößbauer-spektroskopischen Untersuchungen die größeren Änderungen in Folge des Zerstoßens der Probenpartikel in einer Reibschale offenbarte. Die in diesem Abschnitt dargelegten Ergebnisse sollten (vor allem in

Bezug auf die Lichtbestrahlung der Probe) in Zukunft mehrmals reproduziert werden, um abschließende Aussagen treffen zu können. Auch eine Untersuchung des Zerfalls des vermeintlich lichtangeregten Zustandes sollte in weiteren Röntgenemissionsexperimenten stattfinden, um dessen Persistenz zu bestimmen. Eine derartige Untersuchung war im Rahmen dieser Dissertationsschrift (aufgrund der limitierten Zugänglichkeit zu dieser Art Experimente) nicht mehr vorgesehen. Trotzdem liefern die bisherigen Beobachtungen innerhalb der Röntgenemissionsexperimente einen wertvollen Einblick in die Änderungen der Spin-Polarisation der Koordinationspolymere und empfehlen die Methode der  $K\beta$ -Linienformanalyse für weitere Untersuchungen der stimuli-responsiven Koordinationspolymere. Es konnte dargelegt werden, dass die Lichtanregung eine deutliche Formänderung der  $K\beta$ -Linie zur Folge hatte. Diese Beobachtung erweitert die Erkenntnisse der vorangegangenen Mößbauer-spektroskopischen Untersuchung und weist ebenfalls auf eine durch Licht induzierte Population eines Zustands der Verbindung hin, der vermutlich eine geringere Spin-Polarisation zeigt als die Probe vor der Lichtbestrahlung. Die Ergebnisse lassen damit auch ein responsives Verhalten des Verbindungstyps in Folge einer Lichtbestrahlung vermuten. Weiterhin konnten, durch eine leichte Abwandlung der Synthese von Verbindung **1**, Grenzfälle der Kettenlänge aufgezeigt werden. Die augenscheinlich hellen und dunklen Modifikationen der Probe zeigen drastische Unterschiede in ihrer  $K\beta$ -Linienform. Die Modifikationen scheinen durch unterschiedliche Konzentrationsverhältnisse von endständigen und internen Eisen(II)-Zentren geprägt zu sein und legen diese Methode für zukünftige Untersuchungen nahe, um bestimmte Einflüsse (z.B. die Lichtanregung) auf die Zentren separat zu beobachten. Dies könnte sich besonders als hilfreich erweisen, wenn das gewählte System in der jeweiligen Untersuchungsmethode nur geringfügige Änderungen in Folge der Kettenverkürzung zeigt.

### 5.3.3 Röntgenabsorptionsspektroskopische Untersuchung

Alle in diesem Abschnitt vorgestellten Absorptionsspektren sind auf ihre Fläche normiert, um eine Diskussion einer möglichen Formänderung der Eisen- $K$ -Kante zu erleichtern.

Abbildung 47 illustriert das Absorptionsspektrum an der Eisen-*K*-Kante der Verbindung  $\{[\text{Fe}(\text{1,4-bis-tpy})_2](\text{OAc})_2\}_n$  **1** vor und nach dem Zerreiben der Probe in einer Reibschale. Beide Spektren zeigen eine vergleichsweise breite *pre-edge*-Absorption, die eine dieser Region unterliegende Termstruktur vermuten lässt (vgl. auch Abschnitt 4.3.2.1). Die *pre-edge* eines Eisen-*K*-XANES-Spektrums wird vornehmlich durch Dipol-verbotene Übergänge von *1s*-Elektronen in nicht vollständig besetzte Metall-zentrierte *3d*-Orbitale ( $1s^2 3d^6 \rightarrow 1s^1 3d^7$ ) geprägt. Aus diesem Grund wird diese Spektrenregion stark durch Änderungen der elektronischen sowie geometrischen Struktur des Eisens und seiner Umgebung beeinflusst. Allerdings weisen Absorptionssignale in der *pre-edge* aufgrund des Dipol-Verbots vergleichsweise geringe Intensitäten auf.<sup>[39]</sup> Des Weiteren zeigen die Resonanzen (bedingt durch die kurze Lebensdauer der erzeugten Vakanz im Rumpfniveau) natürliche Linienbreiten von ca. 1,3 eV und sind daher oftmals nicht vollständig aufgelöst.<sup>[24, 78]</sup> Da sich der relativ flache Verlauf des Absorptionskoeffizienten  $\mu(E)$  in der *pre-edge* von Verbindung **1** (Abbildung 47) über mehrere Elektronenvolt hinweg erstreckt, lässt er mehrere Übergänge in diesem Energiebereich vermuten. In den vorangegangenen Mößbauer-spektroskopischen Untersuchungen (vgl. Kapitel 5.3.1) wurde den internen Eisen(II)-Zentren der Verbindung **1** ein *LS*-Zustand in pseudo-oktaedrischer Koordinationssphäre zugeordnet. Damit ist für sie (unter Vernachlässigung einer Spin-Bahn-Kopplung) lediglich ein Übergang aus dem *Singulett*-Zustand ( $^1A_{1g}$ ) in einen *Dublett*-Zustand ( $^2E_g$ ) in der *pre-edge*-Region zu erwarten.<sup>[45]</sup> Die Beobachtung einer von mehreren Übergängen geprägten Vorkante deckt sich mit den Ergebnissen der Röntgenemissionsspektroskopie, die auf einen erheblichen Spin-polarisierten Anteil in der Probe, der vermutlich von den endständigen Eisen(II)-Zentren herrührt, hinweisen. In einer *HS*-Konfiguration sind – aufgrund einer größeren Anzahl nicht vollständig besetzter *3d*-Orbitale – Übergänge aus einem *Quintett*-Zustand in mehrere *Quartett*-Zustände zu erwarten, die die *pre-edge* im Absorptionsspektrum entsprechend beeinflussen und verbreitern.

Die Resonanzsignale der *rising-edge* in Abbildung 47 können Anregungen der *1s*-Elektronen in antibindende Zustände, die durch Hybridisierung von Fe(*4s,4p*)- und N(*2p*)-Niveaus entstehen, zugeordnet werden.<sup>[41]</sup> Der Vergleich der Absorptionsspektren vor und nach dem Zerreiben der Probe **1** in der Reibschale lässt eine Ausprägung einer Schulter in der Flanke der Absorptionskante der unbehandelten Verbindung erkennen, die bei der zerriebenen Probe nahezu

verschwunden scheint. Da es sich bei dem beobachteten Spektrum vermutlich um eine Überlagerung der Einzelspektren beider unterschiedlich koordinierter Eisen(II)-Zentren (interne und terminale Position im Koordinationspolymer) handelt, kann die Beobachtung mit einer Abnahme des Absorptionskoeffizienten  $\mu(E)$  des Einzelspektrums der internen Eisen(II)-Zentren erklärt werden. Die im Vergleich zur zerriebenen Probe geringfügig stärker ausgeprägte Oszillation im *near-edge*-Bereich kann ebenfalls durch die Superposition und eine relative Intensitätsänderung der Einzelspektren während der Zerkleinerung erklärt werden.

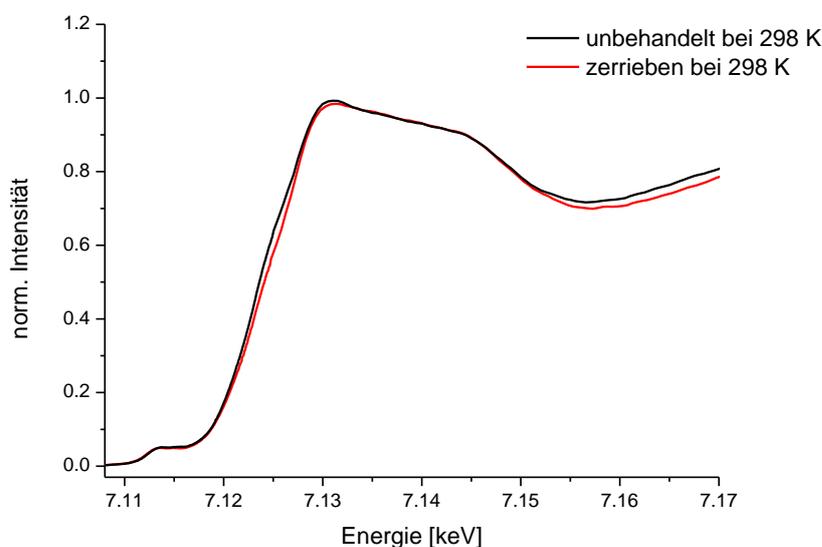


Abbildung 47: Absorptionsspektrum an der Eisen-K-Kante der Verbindung  $\{[\text{Fe}(1,4\text{-bis-tpy})_2](\text{OAc})_2\}_n$  **1** bei 298 K vor und nach dem Zerreiben der Probe in der Reibschale.

Abbildung 48 illustriert neben dem Raumtemperaturspektrum ein Absorptionsspektrum der Verbindung  $\{[\text{Fe}(1,4\text{-bis-tpy})_2](\text{OAc})_2\}_n$  **1** bei kryogenen Temperaturen. Beide Spektren unterscheiden sich in der Ausprägung des Resonanzmaximums in der Flanke der *rising-edge*. Diese Beobachtung ist mit den Erkenntnissen aus der Mößbauer- und der Röntgenemissionsspektroskopie konform, in denen sich ebenfalls strukturelle Unterschiede nach dem Abkühlen im Vergleich zum Raumtemperaturspektrum vermuten ließen. Ob die Zunahme der Resonanz in der *rising-edge* durch eine relative Intensitätszunahme eines Einzelspektrums oder durch eine Neuordnung der Koordinationssphäre der terminalen Eisen(II)-Zentren bedingt ist, kann an dieser Stelle nicht abschließend geklärt werden. Auch mit Hilfe der Mößbauer-Spektroskopie an System **1** konnte auf diese Frage keine abschließende Antwort gefunden werden, da die Signale beider Eisen(II)-

Koordinationsphären bei tiefen Temperaturen allem Anschein nach superponieren und daher keine separate Betrachtung erfolgen konnte (vgl. Abschnitt 5.3.1). Dennoch scheint beim Abkühlen des Polymers (mit der stärkeren Ausprägung der Schulter) in Ansätzen, wie auch bei den vorangegangenen Röntgenemissionsexperimenten, eine gegenteilige Veränderung im Vergleich zum Zerreiben der Probe erkennbar.

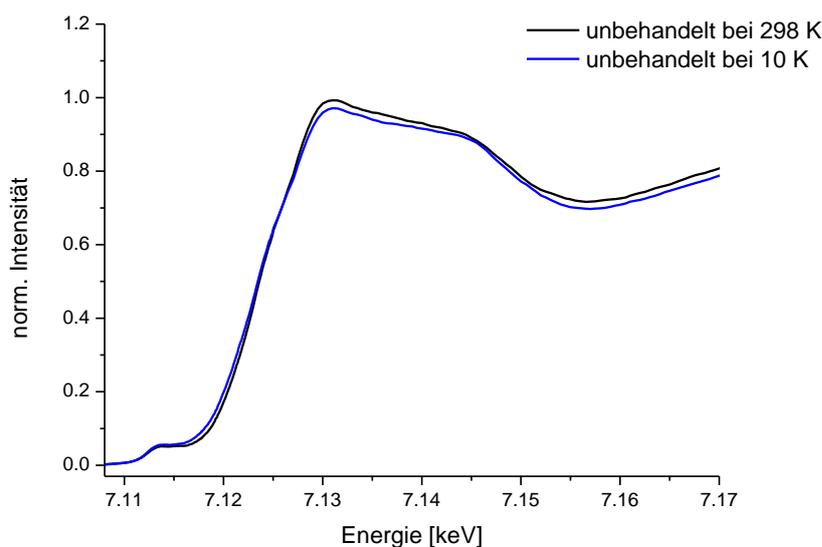


Abbildung 48: Absorptionsspektrum an der Eisen-K-Kante der Verbindung  $\{[\text{Fe}(1,4\text{-bis-tpy})_2](\text{OAc})_2\}_n \mathbf{1}$  bei 298 K und 10 K.

Das Absorptionsspektrum bei 10 K unter zusätzlicher Lichtbestrahlung der Probe zeigt in Abbildung 49 gegenüber dem Tieftemperaturspektrum bei 10 K ohne Bestrahlung eine deutliche Intensitätserhöhung des Resonanzmaximums in der *rising-edge*. Auch eine deutliche Ausprägung der Oszillationen im *near-edge*-Bereich ist auszumachen und kann im Einklang mit den vorangegangenen Beobachtungen vor und nach dem Zerreiben der Probe als eine mögliche Zunahme der relativen Konzentration der internen Eisen(II)-Zentren unter Lichtbestrahlung interpretiert werden. Im Gegensatz zur Beobachtung in der Mößbauer-spektroskopischen Untersuchung erscheint der lichtinduzierte Zustand bei einem im Anschluss an die Lichtanregung aufgenommenen Spektrum allerdings nicht reversibel (vgl. Abbildung 50 und Kapitel 5.3.1). Dieser Unterschied mag in der unterschiedlichen Messzeit der Messmethoden begründet liegen. Allerdings kann auch nicht ausgeschlossen werden, dass sich die Probe innerhalb der durchgeführten Eisen-K-Absorptionsspektroskopie irreversibel verändert oder zersetzt hat. Auch

kann nicht ausgeschlossen werden, dass bedingt durch die Detektion in Fluoreszenz-Geometrie und die sich daraus ergebenden Möglichkeiten der Selbstabsorption der Probe das Spektrum oder andere Fehler entsprechend verfälscht wurde. Vor allem im Falle eines nach der Lichtanregung aufgenommenen Raumtemperaturspektrums (vgl. Anhang - A8) ist die Validität nicht gewährleistet, da sich die Form der Absorptionskante in Folge des Aufwärmens der Probe unverhältnismäßig stark verändert. Obwohl die Ergebnisse der Lichtanregung der Probe **1** damit nicht uneingeschränkt eindeutig erscheinen, bleibt dennoch zu bemerken, dass die in den Spektren bei 10 K gefundene Änderung ähnliche Charakteristika aufweisen wie diejenigen in der vorangegangenen röntgenemissionsspektroskopischen Untersuchung, indem sie ebenfalls auf eine Erhöhung der relativen Konzentration interner Koordinationszentren unter Lichtbestrahlung hinweisen. Auch wenn diese Ergebnisse nicht die Existenz eines lichtinduzierten Zustands in Verbindung **1** zweifelsfrei beweisen und erst durch weitere Untersuchungen bestätigt werden müssen, so sollen sie doch als Hinweise auf eine derartige Existenz (ob irreversibel oder reversibel) angesehen werden und zu einer weiteren Suche nach lichtangeregten Zuständen in diesem und anderen Koordinationspolymeren motivieren. Ein weiteres Lichtexperiment an der Verbindung **2** zeigte keinen Hinweis auf einen lichtinduzierten Zustand (vgl. Anhang - A9).

Abbildung 51 stellt ein Eisen-K-Absorptionsspektrum der dunklen Modifikation von Probe **1**, die durch eine Abwandlung der regulären Synthese erhalten wurde (vgl. Kapitel 6.1 *Synthese der Verbindungen*), dem Spektrum der mononuklearen Verbindung  $[\text{Fe}(\text{tpy})_2](\text{BF}_4)_2$ , die als Grenzfall einer unendlich langen Kette angesehen werden kann, gegenüber. Der augenscheinlich dunklen Modifikationen von Probe **1** konnte in den vorangegangenen röntgenemissionsspektroskopischen Untersuchungen bereits einer erhöhten relativen Konzentration von internen Eisen(II)-Zentren gegenüber der helleren Probenmodifikation zugeordnet werden (vgl. Abschnitt 5.3.2). Der Vergleich beider Spektren in Abbildung 51 legt damit nahe, dass die Eisen-K-Kante des Koordinationspolymers **1** stark von den Charakteristika der Eisen-K-Kante der internen Eisen(II)-Zentren geprägt wird. Diese Beobachtung geht mit denen zu Beginn dieses Abschnitts angeführten einher, deren Interpretation auf einer Superposition zweier Einzelspektren basierte und die ebenfalls auf eine mit der Kettenlänge zunehmende Intensität des Resonanzmaximums in der *rising-edge* sowie

eine stärkere Ausprägung der Oszillationen im *near-edge*-Bereich hinweisen. Abbildung 52 kombiniert beide Spektren aus Abbildung 51 mit dem Spektrum der unbehandelten Verbindung **1**.

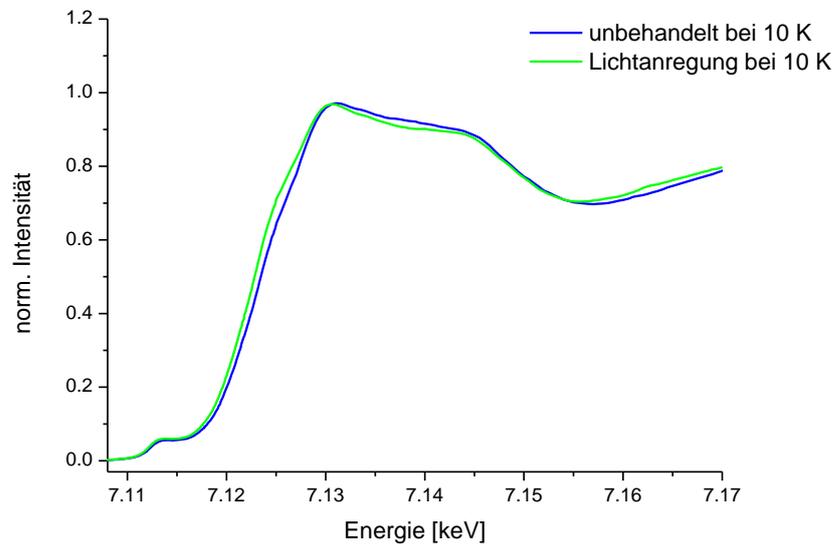


Abbildung 49: Absorptionsspektrum an der Eisen-K-Kante der Verbindung  $\{[\text{Fe}(\text{1,4-bis-tpy})_2](\text{OAc})_2\}_n$  **1** bei 10 K vor und während der Lichtbestrahlung mit grünem Licht.

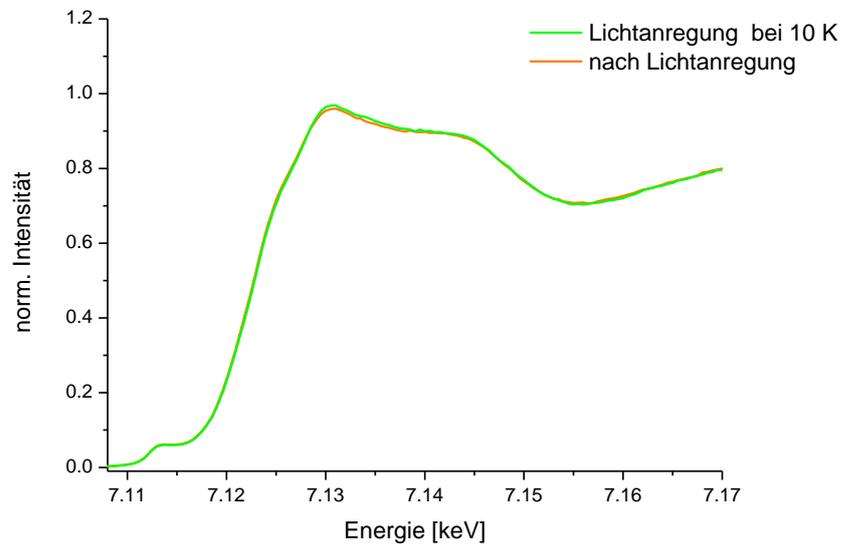


Abbildung 50: Absorptionsspektrum an der Eisen-K-Kante der Verbindung  $\{[\text{Fe}(\text{1,4-bis-tpy})_2](\text{OAc})_2\}_n$  **1** bei 10 K während und nach der Lichtbestrahlung mit grünem Licht.

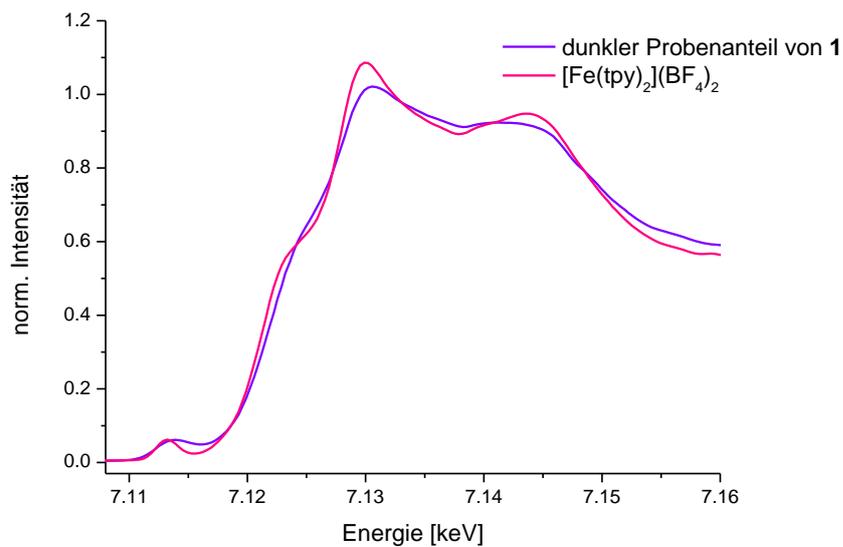


Abbildung 51: Absorptionsspektrum an der Eisen-K-Kante der Verbindung  $\{[\text{Fe}(1,4\text{-bis-tpy})_2](\text{OAc})_2\}_n$  **1** und der mononuklearen Verbindung  $[\text{Fe}(\text{tpy})_2](\text{BF}_4)_2$  bei 298 K.

Neben der Abnahme der beiden genannten Charakteristika der Eisen-K-Kante mit der Kettenlänge des Koordinationspolymers veranschaulicht Abbildung 52 ebenfalls die Änderung in der *pre-edge*. Die Tendenz einer Abflachung der *pre-edge* mit abnehmender Kettenlänge stimmt ebenfalls mit der zu Beginn des Abschnitts angeführten Interpretation bezüglich der Form der *pre-edge* überein. Der beobachtete flache Verlauf der *pre-edge* scheint durch mehrere Übergänge, die dieser Region unterliegen, bedingt. Eine abnehmende Kettenlänge und die dadurch steigende relative Konzentration von endständigen Eisen(II)-Zentren scheint offenbar auch in diesen Spektren auf eine Zunahme der Anzahl entsprechender Übergänge aus *Quintett*- in *Quartett*-Niveaus hinzuweisen. Den terminalen Eisen(II)-Zentren ist damit wie in den vorangegangenen Mößbauer- und röntgenspektroskopischen Untersuchungen ein Spin-polarisierter Zustand zuzuordnen. Für die internen Eisen(II)-Zentren im *LS*-Zustand ist (unter Vernachlässigung der bei *3d*-Elektronen schwachen Spin-Bahn-Kopplung) lediglich ein Übergang (wie im Falle der mononuklearen Verbindung in Abbildung 51 und Abbildung 52) aus dem *Singulett*-Grundzustand ( $^1A_1$ ) in einen *Triplet*-Zustand ( $^3T_2$ ) zu erwarten. Aufgrund der geringen Intensität (bedingt durch das Dipol-Verbot) sowie der geringen Auflösung (bedingt durch die geringe Lebensdauer des intermediären Zustands) der Signale in der *pre-edge* ist abschließend eine Untersuchung der Verbindung **1** mit

Hilfe einer resonanten Röntgenemissionsspektroskopie angeführt, die ein erhöhtes Auflösungsvermögen der *pre-edge*-Resonanzlinien verspricht. [27, 46]

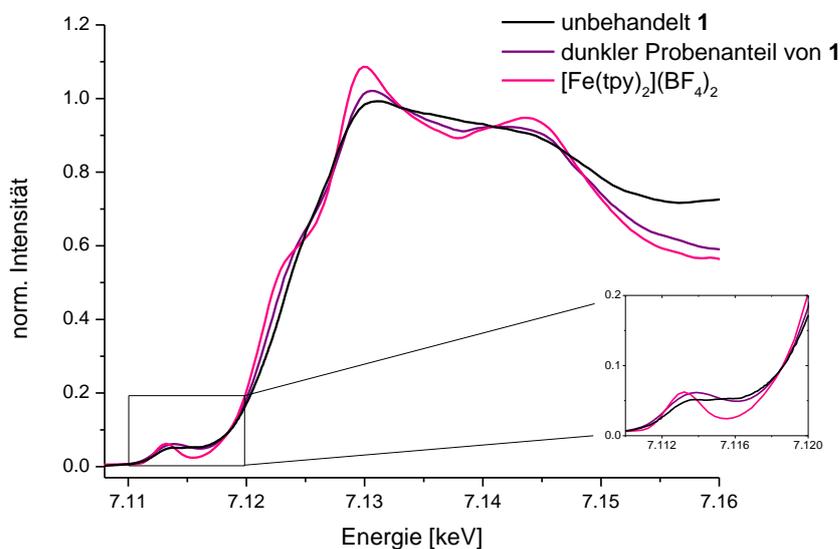


Abbildung 52: Absorptionsspektrum an der Eisen-K-Kante der Verbindung  $\{[\text{Fe}(1,4\text{-bis-tpy})_2](\text{OAc})_2\}_n \mathbf{1}$ , des dunklen Probenanteils dieser Verbindung und der mononuklearen Verbindung  $[\text{Fe}(\text{tpy})_2](\text{BF}_4)_2$  bei jeweils 298 K.

### 5.3.4 Resonante röntgenemissionsspektroskopische Untersuchung

Um weitere Informationen über die elektronische Struktur in der *pre-edge*-Region der Eisen-K-Kante des Koordinationspolymers **1** zu gewinnen, wurde zusätzlich eine resonante unelastische Röntgenstreuung (engl.: *resonant inelastic X-ray scattering* oder RIXS) durchgeführt. Die RIXS zeichnet sich durch einen experimentellen Aufbau aus, der während des unelastischen Streu-Prozesses sowohl die Energie als auch die Energieänderung des einfallenden Photons registriert. Der eingestrahelte Energiebereich wurde vor dem RIXS-Experiment dementsprechend auf den *pre-edge*-Bereich der K-Absorptionskante des Eisens abgestimmt. Die für die Detektion gewählte  $K\beta$ -Fluoreszenzlinie zeigt damit eine Abhängigkeit von der eingestrahelten Energie und die Beziehung zwischen Energie und Impuls-Änderung liefert Informationen über die intrinsischen Elektronen-Übergänge und somit die elektronische Struktur des untersuchten Atoms. Die Kombination von Absorptions- und Emissionsexperiment resultiert in einer Teilabhängigkeit des beobachteten Fluoreszenzsignals sowohl von der Lebensdauer

des intermediären Zustands als auch der vom finalen Zustand und somit einer schärferen Linienauflösung gegenüber dem konventionellen Absorptionsexperiment.<sup>[38]</sup> Alle in diesem Abschnitt vorgestellten Spektren sind in Form einer zweidimensionalen Darstellung wiedergegeben, deren Niveaulinien den beobachteten Intensitäten zuzuordnen sind. Als Abszisse ist die eingestrahlte  $E_1$  und als Ordinate die Transferenergie zwischen Absorptions- und Emissionsprozess  $E_1-E_2$  aufgetragen. Letztere entspricht der Energie des finalen Zustands des Gesamtprozesses und damit auch dem einer  $M$ -Absorptionskantenspektroskopie (vgl. Kapitel 2 *Theorie der angewandten Methoden*).<sup>[38]</sup>

Abbildung 53 illustriert die RIXS-Spektren der Verbindung **1** vor und nach dem Zerreiben der Probe in der Reibschale bei verschiedenen Temperaturen. Ein diagonaler Querschnitt durch die Ebene der vorgestellten RIXS-Spektren ist einem hochaufgelösten Absorptionsspektrum der *pre-edge*-Region in der vorangegangenen Sektion gleichzusetzen und entspricht einer *high-energy resolution fluorescence detected X-ray absorption spectroscopy*, bei der die detektierte Energie auf eine Fluoreszenzlinie eingestellt wird, während die einfallende Energie durch den Energiebereich der Eisen- $K$ -*pre-edge* variiert wird.<sup>[38]</sup> Alle Spektren in Abbildung 53 offenbaren einen relativ breiten Absorptionsbereich in der Eisen- $K$ -*pre-edge*. Obwohl dieser nicht vollständig aufgelöst erscheint, lässt sich dennoch ein lokales Maximum bei ca. 7113,5 eV ( $E_1$ ) und einer Transferenergie  $E_1-E_2$  von ca. 53 eV erkennen. Der relativ breite Verlauf der Niveaulinien im diagonalen Querschnitt im Vergleich zu ihrer horizontalen und vertikalen Ausprägung lässt eine Multiplett-Struktur, die dem Resonanzsignal in der Region unterliegt, vermuten. Vor und nach dem Zerreiben der Probe unterscheiden sich die Spektren vornehmlich in einer leichten Ausprägung einer Schulter in Richtung höherer Energien des finalen Zustands, die in den Spektren der zerriebenen Probe kaum noch zu erkennen ist. Eine derartige Ausprägung kann beispielweise in vertikaler Richtung aus Multiplett-Wechselwirkungen im finalen  $3p^5$ -Zustand resultieren.<sup>[38]</sup>

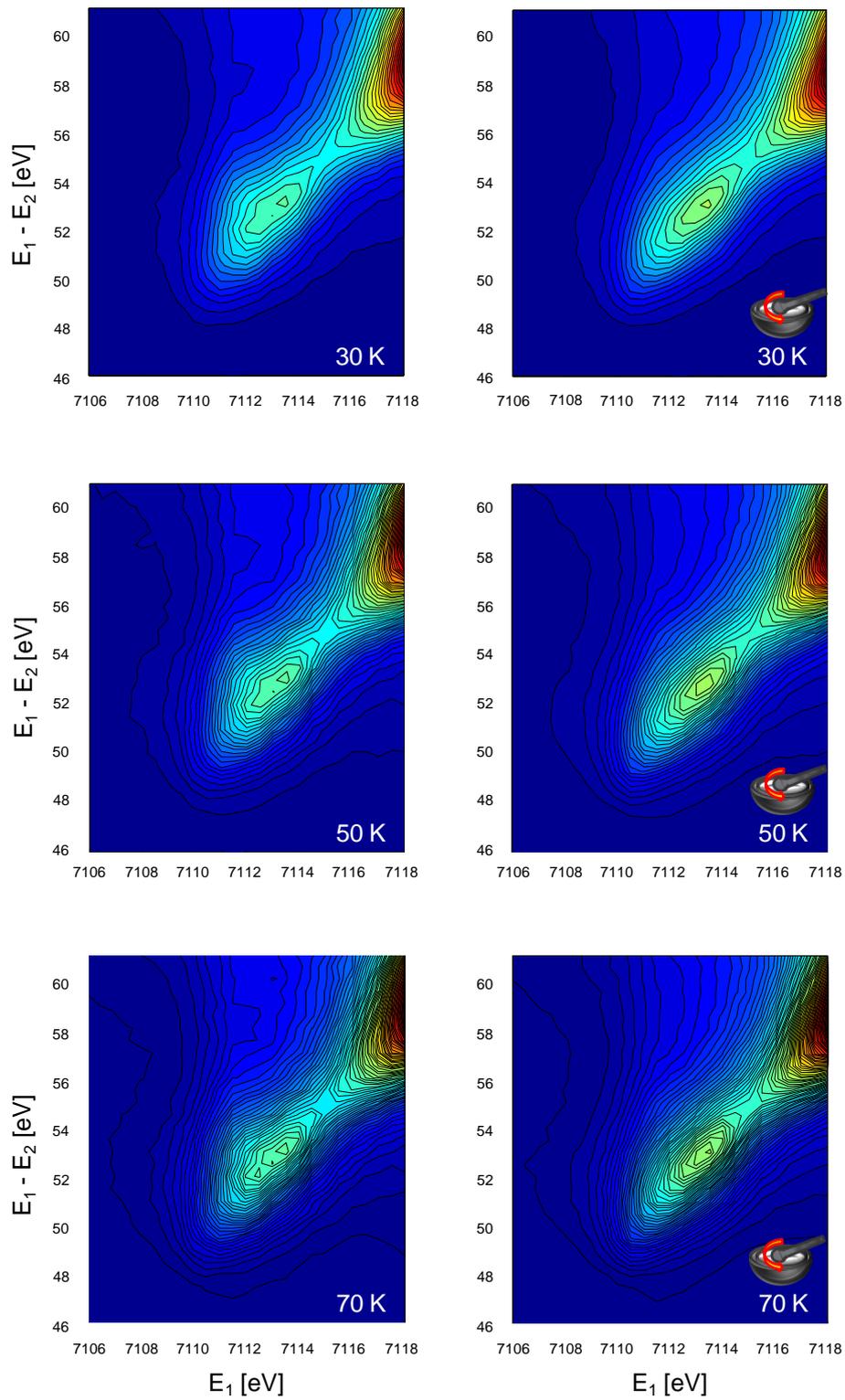


Abbildung 53: Temperaturabhängige  $1s3p$ -RIXS-Spektren der *pre-edge* an der Eisen- $K$ -Kante der Verbindung  $\{[\text{Fe}(\text{1,4-bis-tpy})_2](\text{OAc})_2\}_n$  **1** vor (links) und nach dem Zerreiben (rechts) der Probe in der Reibschale.

Die Tatsache, dass die Schulter in Abbildung 53 nach der Zerkleinerung in der Reibschale – trotz höherer Intensität des Resonanzsignals – nahezu nicht mehr existent ist, legt eine Unabhängigkeit der Schulter von der bisher betrachteten Resonanzregion nahe und weist auf einen weiteren Übergang hin, dessen Intensität in Folge des Zerkleinerungsprozesses signifikant abnimmt. Dieser Übergang könnte auch die im Ansatz zu erkennende Tendenz der Spektren vor der Zerkleinerung, ein zweites lokales Maximum auszubilden, bedingen, indem die Fluoreszenzlinie mit dem breiteren Resonanzsignal teilweise überlagert. In diesem Fall wäre die während des Zerkleinerungsprozesses evaneszierende Schulter dem Übergang aus dem *Singulett*-Zustand ( $^1A_{1g}$ ) in den *Dublett*-Zustand ( $^2E_g$ ) zuzuordnen, da die relative Konzentration der internen Eisen(II)-Zentren im *LS*-Zustand im Laufe des Zerkleinerungsprozesses abnimmt. Diese Konzentrationsabnahme wiederum geht mit einer Zunahme der relativen Konzentration der endständigen Eisen(II)-Zentren einher. Letztere resultiert offenbar in einer erhöhten Anzahl der entsprechenden Übergänge aus *Quintett*- in *Quartett*-Zustände. Um wie viele und welche *Quartett*-Zustände es sich handelt hängt vornehmlich von der Koordinationsgeometrie der entsprechenden Zentren ab und kann aufgrund der Tatsache, dass die betreffenden Fluoreszenzlinien nicht vollständig aufgelöst erscheinen an dieser Stelle nicht abschließend geklärt werden.

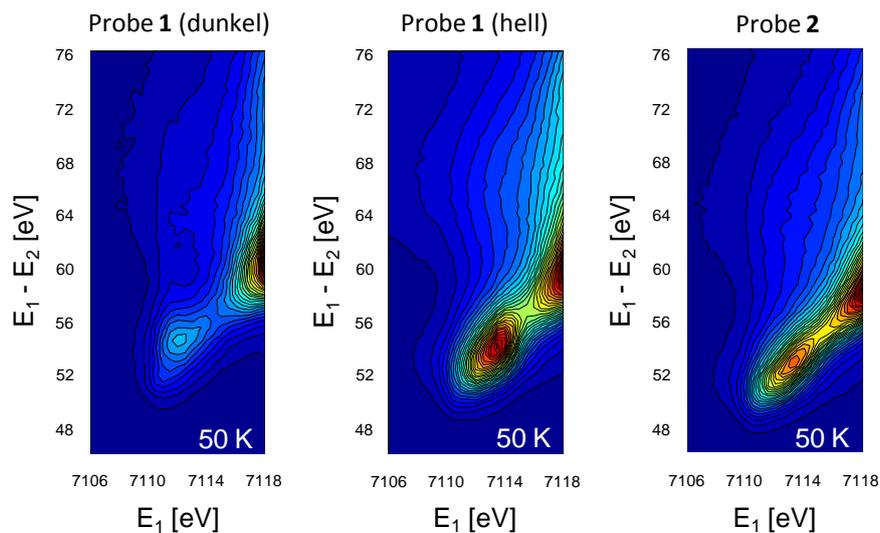


Abbildung 54:  $1s3p$ -RIXS-Spektren der *pre-edge* an der Eisen-K-Kante der hellen und dunklen Modifikationen der Verbindung  $\{[\text{Fe}(1,4\text{-bis-tpy})_2](\text{OAc})_2\}_n$  **1** und der Verbindung  $\{[\text{Fe}(1,3\text{-bis-tpy})_2](\text{OAc})_2\}_n$  **2**.

Die bisherige Zuordnung bzw. Interpretation der Resonanzsignale wird auch durch die Beobachtung einer höheren Intensität der *pre-edge*-Resonanz nach der Zerkleinerung gestützt, die (zumindest teilweise) durch die größere Abweichung der Koordinationssphäre bezüglich einer Zentrosymmetrie, die das Dipol-Verbot des  $1s^2 3d^6 \rightarrow 1s^1 3d^7$  abzuschwächen vermag, bedingt scheint.

Abbildung 54 zeigt das RIXS-Spektrum der dunklen und hellen Probenanteile der Verbindung **1** sowie das der Verbindung **2**. In den vorangegangenen Sektionen konnte gezeigt werden, dass es sich bei den dunklen Probenanteilen der Verbindung **1** um vornehmlich interne Eisen(II)-Zentren handelt, während die hellen vornehmlich endständige Eisen(II)-Zentren beinhalten (vgl. Kapitel 5.3.2). Beide Verbindungsarten können daher als Grenzfälle für die jeweilige Konzentration angesehen werden. Der Vergleich beider RIXS-Spektren untermauert die vorangegangenen Interpretationen des *pre-edge*-Bereichs vor und nach dem Zerreiben der Verbindung **1**. Die dunkle Modifikation der Verbindung **1** offenbart die während des Zerkleinerungsprozesses beobachtete, evaneszierende Schulter aus Abbildung 53 als einzelnes Fluoreszenzmaximum, das relativ leicht mit dem Übergang aus dem *Singulett*-Grundzustand ( $^1A_{1g}$ ) in den *Dublett*-Zustand ( $^2E_g$ ) der mononuklearen Verbindung  $[\text{Fe}(\text{tpy})_2](\text{BF}_4)_2$  in Abbildung 55 assoziiert werden kann. Das breite Resonanzsignal, das den Übergängen der endständigen Zentren aus dem  $^5T_{2g}$ -*Quintett*-Zustand in mehrere *Quartett*-Zustände zugeordnet wurde, ist nur im Ansatz zur erkennen. Dagegen ist letzteres im Spektrum der hellen Modifikation der Verbindung **1** nahezu ausschließlich in der *pre-edge* existent. Die beobachteten Intensitätsunterschiede zwischen dem breiten Resonanzsignal der hellen Probe **1** und dem isolierten Signal der dunklen Modifikation der Probe **1** (bzw. der monokularen Verbindung  $[\text{Fe}(\text{tpy})_2](\text{BF}_4)_2$  erscheinen auch in diesem Fall mit einer größeren Abweichung der Koordinationssphäre der terminalen Zentren bezüglich einer Zentrosymmetrie erklärbar. Probe **2**, die in der Mößbauer-Spektroskopie ungefähr ein 1:1-Verhältnis zwischen internen und endständigen Zentren zeigte, offenbart in Abbildung 54 nahezu keine Schulter, die internen Zentren zugeordnet werden könnte. Diese Beobachtung könnte ebenfalls mit einem vergleichsweise kleineren Absorptionskoeffizienten des Übergangs  $^1A_{1g} \rightarrow ^2E_g$  der internen Zentren erklärt werden.

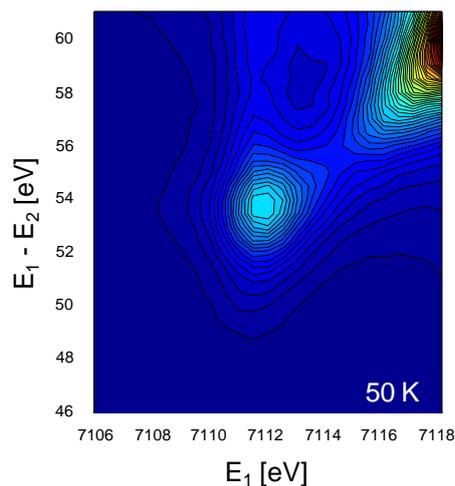


Abbildung 55:  $1s3p$ -RIXS-Spektren der *pre-edge* an der Eisen-K-Kante der mononuklearen Verbindung  $[\text{Fe}(\text{tpy})_2](\text{BF}_4)_2$ .

Abbildung 56 illustriert die RIXS-Ebene der unbehandelten Verbindung **1** unter Lichtbestrahlung. Die Form der *pre-edge* des Spektrums ähnelt sehr der des Spektrums der dunklen Probe **1** in Abbildung 54 und weist damit wie das XES- und das XANES-Experiment unter Lichtbestrahlung auf eine relative Zunahme der internen Eisen(II)-Zentren gegenüber den endständigen hin. Eine Beobachtung, die als eine Kettenverlängerung innerhalb des Systems oder eine Konversion der endständigen Zentren infolge der Lichtbestrahlung interpretiert werden kann. Dennoch muss diese Beobachtung in weiteren RIXS-Experimenten bestätigt werden und soll lediglich als weiterer Hinweis auf die Existenz eines lichtinduzierten Zustands in dem metallo-supramolekularen Polyelektrolyt **1** dienen.

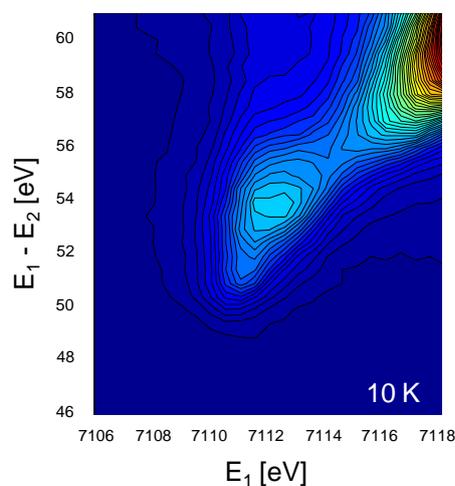


Abbildung 56:  $1s3p$ -RIXS-Spektrum der *pre-edge* an der Eisen-K-Kante der Verbindung  $\{[\text{Fe}(1,4\text{-bis-tpy})_2](\text{OAc})_2\}_n$  **1** unter Lichtbestrahlung.

## 5.4 Interpretation der Ergebnisse

Die vorgestellten röntgenspektroskopischen Untersuchungen stützen sich vornehmlich auf die Verbindung  $\{[\text{Fe}(\text{1,4-bis-tpy})_2](\text{OAc})_2\}_n$  **1**, da bei dieser mit Hilfe der Mößbauer-Spektroskopie sowohl infolge des Zerstoßens der Probenpartikel in einer Reibschale eine signifikante Änderung im Spektrum beobachtet als auch eine Beimischung von Eisen(III) nahezu ausgeschlossen werden konnte. Die Änderung infolge des Mahlprozesses wurde im Einklang mit den Beobachtungen von MENZEL *et al.* als eine Verkürzung der durchschnittlichen Kettenlänge des Koordinationspolymers interpretiert<sup>[25]</sup>, wobei über die Flächenverhältnisse der Resonanzsignale beider Kettenpositionen des Eisens (intern und endständige Koordinationssphäre) eine durchschnittliche Verkürzung von 15 auf 6 Koordinationseinheiten ermittelt wurde. Den endständigen Eisen(II)-Zentren wurde (in Anlehnung an Literatur<sup>[25]</sup>) eine fünffache Koordinationssphäre zugeordnet, wohingegen die internen Zentren typische Parameter für pseudo-oktaedrisch koordiniertes Eisen(II) im *LS*-Zustand aufweisen. Das Abkühlen der Probe auf 10 K scheint eine strukturelle Konversion der Verbindung zur Folge zu haben, da sich die Isomerieverschiebung der Resonanz der inneren Koordinationssphäre entgegen der Erwartung eines *second-order doppler shifts* zu kleineren Werten verschiebt.<sup>[48]</sup> Eine zusätzliche Lichtbestrahlung (514,5 nm; 25 mW) der Probe bei 10 K führte zu einem neuen Signal im Mössbauer-Spektrum und legt eine Responsivität der Probe bezüglich der Lichtbestrahlung nahe. Der induzierte Zustand zeigte sich in einem Raumtemperatur-Spektrum nach der Bestrahlung als reversibel, indem sich letzteres als nahezu deckungsgleich mit dem Spektrum vor der Bestrahlung offenbarte.

Innerhalb der röntgenemissionsspektroskopischen Experimente manifestierte sich die Verkürzung der durchschnittlichen Kettenlänge des Koordinationspolymers vornehmlich in einer Ausprägung des  $K\beta'$ -Satelliten. Da dessen Intensität stark mit der Austauschwechselwirkung zwischen der infolge des Emissionsprozesses entstandenen Vakanz in der *3p*-Schale und den *3d*-Elektronen verknüpft ist, zeigen die Ergebnisse einen erheblichen Spin-polarisierten Anteil der Probe. Dieser rührt offenbar von den endständigen Zentren her und kann durch mechanische Beanspruchung der Probe in einer laborüblichen Reibschale verändert werden. Eine Reversibilität des Prozesses ist durch die Einwirkung eines Lösungsmittels auf die

Verbindung gegeben, das ein *self-assembly* des Koordinationspolymers ermöglicht. Damit legen die Ergebnisse die Nutzbarkeit des Koordinationspolymers als mechanisch schaltbare Verbindung, deren magnetischen und optischen Eigenschaften über den Mahlprozess in einem gewissen Rahmen einstellbar sind, nahe. Es handelt sich vermutlich um eine Art mechanisch induziertem Spinzustandswechsel, der mit der Veränderung der Koordinationssphäre beim Wechsel von interner Metall-Position zu terminaler Position im Koordinationspolymer einhergeht. Trotzdem sollten die Untersuchungen in Zukunft wiederholt bzw. mit einem anderen Koordinationspolymer ausgeweitet werden, um abschließende Aussagen treffen zu können. Die relativ kleinen Änderungen infolge des Reibprozesses in den beobachteten Fluoreszenzlinien bergen die Gefahr einer Fehlinterpretation, dennoch konnte – nicht zuletzt durch die Grenzfälle einer kurzen und langen Kette in Abbildung 46 – ein Einblick in die infolge eines Kettenbruchs in der  $K\beta$ -Fluoreszenzlinie zu erwartenden Änderungen gewonnen werden. Letztere waren tendenziell im Experiment auch zu beobachten (vgl. Abbildung 41 und Anhang - A8) und decken sich im Wesentlichen mit den anderen angewandten experimentellen Methoden.

In den röntgenabsorptionsspektroskopischen Untersuchungen konnte ein Einblick in die strukturellen Änderungen der Eisen-K-Kante während des Zerkleinerungsprozesses gewonnen werden. Da in einer Eisen-K-Kanten-Absorptionsspektroskopie Informationen über die Elektronenkonfiguration der Valenzschale vornehmlich in der *pre-edge* wiedergegeben sind und sich entsprechende Elektronenübergänge ( $1s \rightarrow 3d$ ) bedingt durch das Dipol-Verbot relativ intensitätsschwach in dieser Region manifestieren, wurde sie mit Hilfe einer resonanten Röntgenemissionsspektroskopie höher aufgelöst. Letztere separierte schließlich die elektronischen Anregungen in die Valenzschale beider unterschiedlich koordinierter Eisen(II)-Zentren und illustrierte die Intensitätszunahmen von Übergängen aus dem  $1s$ -Niveau in mehrere  $3d$ -Niveaus, die den terminalen Spin-tragenden Koordinationszentren zugeordnet werden konnte, infolge des Mahlprozesses.

Die Inkonsistenz der Ergebnisse bezüglich der Reversibilität bei Lichtbestrahlung der Probe in Mößbauer-Spektroskopie und Röntgenabsorptionsspektroskopie bedarf weiterer Untersuchungen. Eine mögliche Erklärung dafür, dass in der Mößbauer-Spektroskopie eine Reversibilität des

lichtangeregten Zustands beobachtet wurde, wohingegen die Lichtanregung in der Röntgenabsorptionsspektroskopie irreversibel erschien, könnte in den unterschiedlichen Messzeiten beider Methoden begründet sein. Zwar wurden in beiden Fällen die Spektren direkt im Anschluss an die Lichtbestrahlung aufgenommen, doch während die in Kapitel 5.3.1 vorgestellten Mößbauer-Spektren Messzeiten von 24 bis zu 120 Stunden in Anspruch nahmen, wurden die Absorptionsspektren an der Eisen-K-Kante in der Regel innerhalb von 15 Minuten aufgenommen. Sollte die Lebensdauer des angeregten Zustands die Messzeit erheblich unterschreiten, so wäre er entsprechend im Mößbauer-Spektrum nach der Anregung nicht zu beobachten. Auch wenn die Untersuchung, ob photonische Stimuli in den Koordinationspolymeren ein Antwortsignal hervorrufen können, lediglich als Pilot-Experiment geplant wurde und dementsprechend keinen Schwerpunkt in den Untersuchungen der mechanischen Schaltbarkeit bildeten, weisen die Ergebnisse dennoch auf eine Existenz eines lichtangeregten Zustands hin. Auch wenn die Ergebnisse dieser ersten Experimente nicht als zweifelsfreie Beweise für diese Existenz erachtet werden sollen, sind sie dennoch als Hinweise darauf zu verstehen und als Motivation für weitere Experimente in dieser Richtung angeführt.

Weitere Untersuchungen der Lichtanregung wären nicht zuletzt durch die mögliche Kombination dieser Anregung mit dem mechanischen Schalteffekt vielversprechend, da die Konzentration der anregbaren Zentren bis zu einem gewissen Grad über den Zerreibungsprozess eingestellt werden könnte.

In diesem Sinne wäre auch ein Versuch, die im Rahmen dieser Dissertationsschrift vorgestellten Ergebnisse anhand eines Koordinationspolymers auf Basis des Liganden 4',4''-(1,4-Phenylen)bis(1,2':6',1''-bispyrazolylpyridin) zu reproduzieren, aussichtsreich. Letzteres wurde von RUBEN *et al.* vorgestellt und offeriert die Möglichkeit eines thermischen Spinübergangs oberhalb von Raumtemperatur.<sup>[119]</sup> Mit Hilfe einer SQUID-Magnetometrie könnte beispielsweise untersucht werden, inwieweit sich das schaltbare magnetische Gesamtmoment pro Probemasse bzw. ob sich der Anteil schaltbarer Koordinationszentren einstellen lässt.

## 6 Ergänzende Informationen

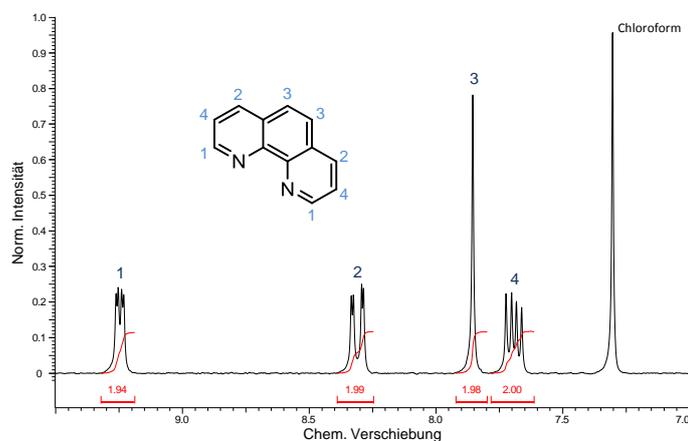
### 6.1 Synthese der Verbindungen

#### 6.1.1 Kapitel: *Induktion einer thermischen Hysterese mit Hilfe harter Röntgenstrahlen*

##### 1,10-Phenanthrolin

(kurz: phen)

Abbildung 57: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum 1,10-Phenanthrolin.



<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 9.26 ppm (dd, 2 H, H1), 8.83 ppm (dd, 2 H, H2), 7.85 ppm (d, 2 H, H3), 7.70 ppm (dd, 2 H, H4)

Der Ligand [1,10-Phenanthrolin](#) wurde ebenso wie die Salze Eisen(II)-chlorid-Tetrahydrat und Kaliumthiocyanat käuflich von *Acros Organics* erworben und vor dem Einsatz in der Synthese der Verbindung [\[Fe\(phen\)<sub>2</sub>\(NCS\)<sub>2</sub>\]](#) lediglich bei 60 °C unter vermindertem Druck getrocknet. Letztere wurde mittels Extraktionsverfahren in Anlehnung an die Vorschriften von MADEJA *et al.* <sup>[76]</sup> und GÜTLICH *et al.* <sup>[120]</sup> synthetisiert.

Zu Beginn der Synthese der Verbindung [\[Fe\(phen\)<sub>2</sub>\(NCS\)<sub>2</sub>\]](#) wurden 0.75 g FeCl<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O (3,77 mmol, 1 Äq) und 2.03 g 1,10-Phenanthrolin (11,20 mmol, 3 Äq) in 12 mL entgastem Wasser unter Stickstoff-Atmosphäre gelöst und mit einer Spatelspitze Ascorbinsäure versetzt. Anschließend wurden ca. 60 mL (über CaCl<sub>2</sub>) getrocknetes Aceton zugetropft bis kein weiterer Niederschlag ausfiel. Das Präzipitat wurde abfiltriert und unter Stickstoff in 190 mL entgastem Wasser gelöst. Zu dieser Lösung wurden in der Folge bei 0 °C 50 mL einer (entgasten, wässrigen) 0,6 molaren KSCN-Lösung (2,92 g, 30 mmol, 8 Äq) getropft. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Abschließend wurde das Produkt aus dem Präzipitat mit Hilfe einer Soxhlet-Apparatur und 125 mL

getrocknetem Aceton als Extraktionsmittel über 7 Tage unter Stickstoff gewonnen. Das Extraktionsgut wurde mit getrocknetem Diethylether gewaschen und unter vermindertem Druck bei 60 °C getrocknet.

Der thermische Spinübergang des Systems wurde – zum Nachweis der gelungenen Synthese – mittels temperaturabhängiger Infrarot-Spektroskopie beobachtet. Als Matrix wurde ein KBr-Pressling verwendet. Abbildung 58 zeigt den Energiebereich des Spektrums zwischen 2200 und 1950  $\text{cm}^{-1}$ , in dem die Absorptionsbanden Streckmoden der Thiocyanat-Liganden (sowohl antisymmetrisch als auch symmetrisch) zugeordnet werden.<sup>[121]</sup> Aufgrund der unterschiedlichen Eisen-Stickstoff-Bindungslängen in der *HS*- und der *LS*-Konfiguration werden diese entsprechend in ihrer Energie beeinflusst. Das Spektrum zeigt deutlich bei Temperaturerniedrigung eine Intensitätszunahme der zum *LS*-Zustand korrespondierenden Bande auf Kosten der Intensität der dem *HS*-Zustand zuzuordnenden Bande, so dass die Synthese der Spinübergangsverbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  (Literaturwert  $T_{1/2} \approx 176 \text{ K}$ <sup>[74]</sup>) als erfolgreich angesehen werden kann. Die Asymmetrie beider Banden kann mit Hilfe des Christiansen-Effekts erklärt werden, der eine anormale Dispersion bei relativ grobkörnigen, in Presslinge eingebettete, Proben erwarten lässt.<sup>[122, 123]</sup>

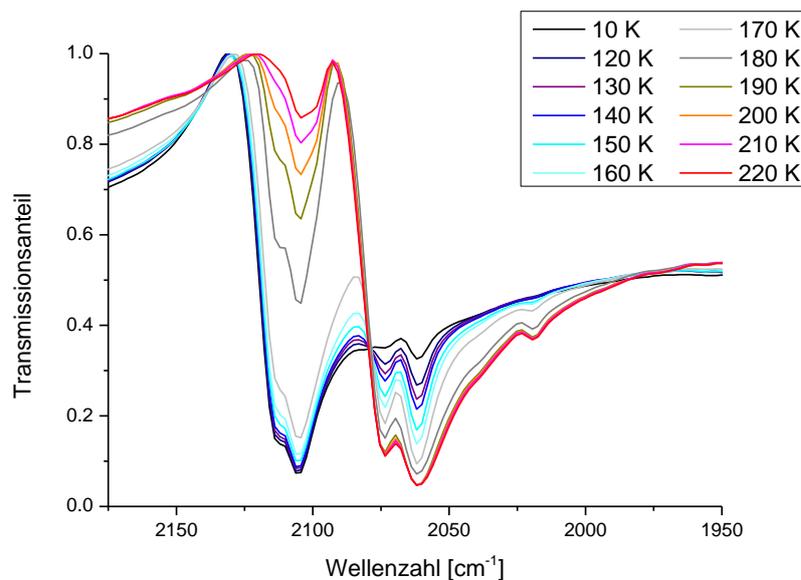


Abbildung 58: Temperatur-abhängiges Infrarot-Spektrum der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ .

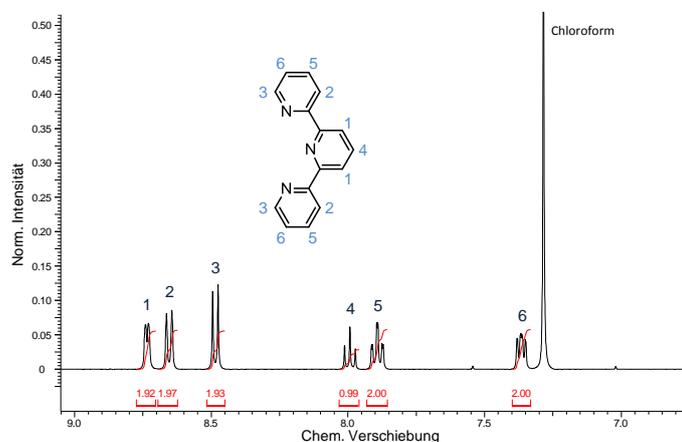
## 6.1.2 Kapitel: Spin-Konversion einer Starkfeld-Verbindung mit Hilfe harter Röntgenstrahlen

Der Ligand **2,2':6',2''-Terpyridin** (tpy) (*Sigma Aldrich*) wurde ebenso wie die Salze Eisen(II)-perchlorat-Hexahydrat (*ABCR*), Mangan(II)-perchlorat-Hexahydrat (*Sigma Aldrich*), Zink(II)-chlorid (*Sigma Aldrich*), Eisen(II)-chlorid-Hexahydrat (*Sigma Aldrich*) und Ammoniumhexafluorophosphat (*Fluka*) käuflich erworben und ohne weitere Behandlung direkt in der Synthese für die Verbindungen  $[\text{Mn}_{0,96}\text{Fe}_{0,04}(\text{tpy})_2](\text{ClO}_4)_2$  und  $[\text{Zn}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}(\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_2$  eingesetzt. Letztere wurden in Anlehnung an die Vorschriften von HAUSER *et al.* [81] und HOCHSCHWIMMER [124] durchgeführt.

### 2,2':6',2''-Terpyridin

(kurz: tpy)

Abbildung 59:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum 2,2':6',2''-Terpyridin.



$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 8.74 ppm (d, 2 H, H1), 8.66 ppm (d, 2 H, H2), 8.49 ppm (d, 2 H, H3), 8.01 ppm (t, 1 H, H4), 7.91 ppm (t, 2 H, H5), 7.38 ppm (t, 2 H, H6)

Zu Beginn der Synthese von  $[\text{Mn}_{0,96}\text{Fe}_{0,04}(\text{tpy})_2](\text{ClO}_4)_2$  wurden 1,5 g  $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (4,14 mmol, 25 Äq) und 0,06 g  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,16 mmol, 1 Äq) unter Stickstoffatmosphäre in ca. 7,5 mL einer MeOH/MeCN(1:1)-Mischung gelöst. Nachdem 2,01 g (8,61 mmol, 52 Äq) des Liganden 2,2':6',2''-Terpyridin in 15 mL in der MeOH/MeCN zugetropft wurden, wurde über Nacht Diethylether in die Lösung gedampft, der Niederschlag abfiltriert und unter vermindertem Druck getrocknet.

Zu Beginn der Synthese von  $[\text{Zn}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}(\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_2$  wurden 1 g  $\text{ZnCl}_2$  (7,34 mmol, 49 Äq) und 0,03 g  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0,15 mmol, 1 Äq) zusammen mit 3,47 g des Liganden 2,2':6',2''-Terpyridin (14,87 mmol, 98 Äq) in 25 mL MeOH unter Rückfluss und unter Stickstoffatmosphäre erhitzt. Nach 30 min wurden 5 mL einer gesättigten methanolischen  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ -Lösung zugegeben. Nach dem Erkalten der Lösung wurde der Niederschlag abfiltriert und unter vermindertem Druck getrocknet.

Um Einblick in das tatsächliche Stoffmengenverhältnis zwischen Eisen und dem Metall der Überstruktur zu erhalten, wurden Einwaagen beider Proben in verdünnter Salzsäure (0.01 mol/L) gelöst und mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) analysiert. Die Anregung der optischen Emission der Elemente erfolgte in einem Argon-Plasma. Die Verhältnisse wurden über Kalibrationsgeraden, die mit Hilfe von Standardlösungen der entsprechenden Metalle erstellt wurden, ermittelt. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen für die Verbindung  $[\text{Mn}_{0,96}\text{Fe}_{0,04}(\text{tpy})_2](\text{ClO}_4)_2$  ein Verhältnis von Mangan zu Eisen, das in der Summenformel einem Mischungsverhältnis von ca. 0,9643 zu 0,0357 (wobei auf 0,96 zu 0,04 gerundet wurde) entsprechen würde. Für Verbindung  $[\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_{0,02}(\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_2$  wurde ein Verhältnis von Zink zu Eisen, das sich in der Summenformel mit einem Mischungsverhältnis von ca. 0,9786 zu 0,0214 (wobei auf 0,98 zu 0,02 gerundet wurde) ausdrücken würde.

Tabelle 1: Ergebnisse der Analyse der Verbindung  $[\text{Mn}_{0,96}\text{Fe}_{0,04}(\text{tpy})_2](\text{ClO}_4)_2$  via ICP-OES.

Massenkonzentration [mg/L]	Gefundenes Stoffmengenverhältnis Mn:Fe
10	28,08
10	27,98
10	27,68
100	28,16
Mittel	27,975

Tabelle 2: Ergebnisse der Analyse der Verbindung  $[\text{Zn}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}(\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_2$  via ICP-OES.

Massenkonzentration [mg/L]	Gefundenes Stoffmengenverhältnis Zn:Fe
10	43,72
10	54,63
10	33,19
100	52,09
100	50,34
Mittel	46,796

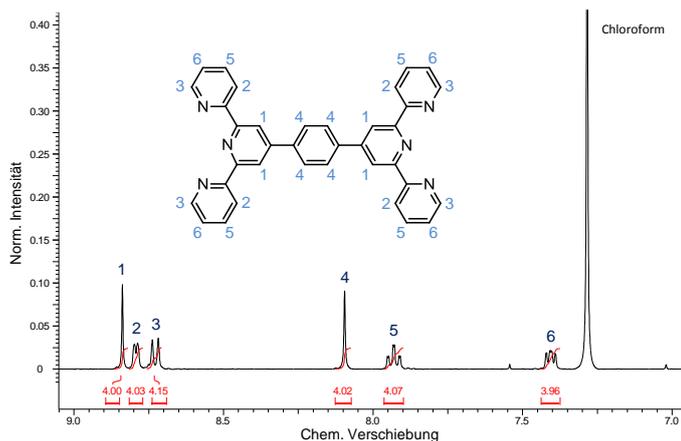
### 6.1.3 Kapitel: *Stimuli-responsive Koordinationspolymere*

Die Chemikalien 2-Acetylpyridin (*Sigma Aldrich*), Terephthalaldehyd (*Acros Organics*), Polyethylenglycol-300 (*ABCR*) für die Herstellung von [4',4''-\(1,4-Phenylen\)bis\(2,2':6',2''-terpyridin\)](#) wurden käuflich erworben und ohne weitere Aufreinigung in der Synthese eingesetzt. Letztere erfolgte in Anlehnung an die Vorschrift von WINTER *et al.* <sup>[125]</sup>.

4',4''''-(1,4-Phenylen)bis(2,2':6',2''-terpyridin)

(kurz: 1,4-bis-tpy)

Abbildung 60: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum 4',4''''-(1,4-Phenylen)bis(2,2':6',2''-terpyridin).



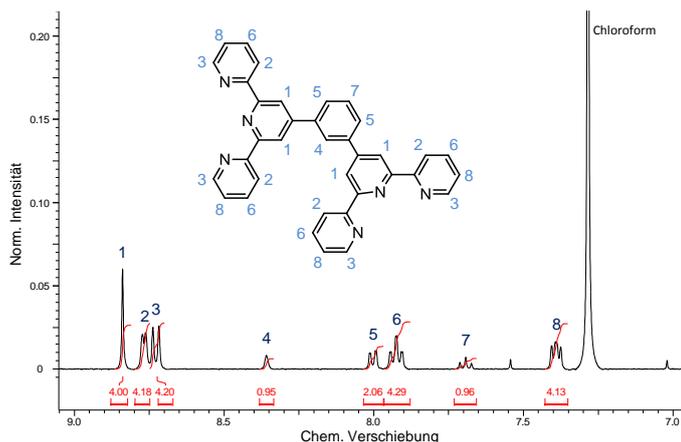
<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8.84 ppm (s, 4 H, H1), 8.80 ppm (d, 4 H, H2), 8.74 ppm (d, 4 H, H3), 8.10 ppm (s, 4 H, H4), 7.93 ppm (t, 4 H, H5), 7.42 ppm (t, 4 H, H6).

Für die Synthese des Liganden 4',4''''-(1,4-Phenylen)bis(2,2':6',2''-terpyridin) (kurz: 1,4-bis-tpy) wurden 5 g 2-Acetylpyridin (41,32 mmol, 2 Äq) zu 1.65 g zerstoßenen NaOH-Plätzchen (41,33 mmol, 2 Äq) in 30 mL gekühltem PEG-300 (0 °C) gegeben. Die Suspension wurde 10 min gerührt und im Anschluss 2,71 g Terephthalaldehyd (20,6 mmol, 1 Äq) dazugegeben. Die viskose Flüssigkeit wurde bei 0 °C gerührt. Nach 3 h wurden 25 mL konzentrierte NH<sub>3</sub>-Lösung langsam zutropft und die Suspension für 2 h auf 100 °C erhitzt. Der Niederschlag wurde mit Hilfe einer Vakuumfiltration gewonnen und mit ca. 50 mL kaltem Wasser sowie ca. 10 mL kaltem MeOH gewaschen. Das gewonnene Produkt wurde in EtOH umkristallisiert.

4',4''''-(1,3-Phenylen)bis(2,2':6',2''-terpyridin)

(kurz: 1,3-bis-tpy)

Abbildung 61: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum 4',4''''-(1,3-Phenylen)bis(2,2':6',2''-terpyridin).



<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8.84 ppm (s, 4 H, H1), 8.77 ppm (d, 4 H, H2), 8.74 ppm (d, 4 H, H3), 8.36 ppm (s, 1 H, H4), 8.01 ppm (d, 2 H, H5), 7.94 ppm (t, 4 H, H6), 7.71 ppm (t, 1 H, H7), 7.41 ppm (t, 4 H, H8)

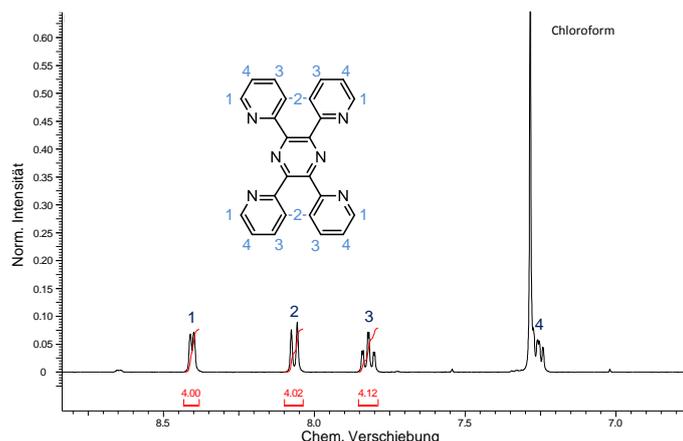
Die Chemikalien 2-Acetylpyridin (*Sigma Aldrich*), Isophthalaldehyd (*Acros Organics*), Ammoniumhydroxid (*Sigma Aldrich*) für die Herstellung von 4',4''''-(1,3-Phenylen)bis(2,2':6',2''-terpyridin) wurden käuflich erworben und ohne weitere Behandlung in der Synthese eingesetzt. Letztere erfolgte in Anlehnung an die Vorschrift von POTVIN *et al.* <sup>[Vad03]</sup>.

Zu Beginn der Synthese von 4',4''''-(1,3-Phenylen)bis(2,2':6',2''-terpyridin) (kurz: 1,3-bis-tpy) wurden 4 g 2-Acetylpyridin (33,02 mmol, 4 Äq) zu einer Lösung von 1,1 g Isophthalaldehyd (8,30 mmol, 1 Äq) in 400 mL MeOH gegeben und das Gemenge für 30 min gerührt. Im Anschluss wurden 9,2 mL wässrige KOH-Lösung (15%) sowie 92 mL gesättigte NH<sub>4</sub>OH-Lösung hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde in der Folge für 4 Tage unter Rückfluss erhitzt. Das Präzipitat wurde abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und schließlich in 120 mL CHCl<sub>3</sub> aufgenommen. Die organische Phase wurde ebenfalls mit Wasser gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde, wurde das Produkt in einer CHCl<sub>3</sub>/Et<sub>2</sub>O(1:1)-Mischung umkristallisiert.

### 2,3,5,6-Tetra-2-pyridylpyrazin

(kurz: tppz)

Abbildung 62: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum 2,3,5,6-Tetra-2-pyridylpyrazin.



<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8.41 ppm (d, 4 H, H1), 8.08 ppm (d, 4 H, H2), 7.84ppm (t, 4 H, H3), 7.27 ppm (t, 4 H, H4)

Die Chemikalien  $\alpha$ -Pyridoin und Ammoniumacetat (beide von *Acros Organics* bezogen) für die Herstellung des Liganden 2,3,5,6-Tetra-2-pyridylpyrazin wurden käuflich erworben und ohne weitere Behandlung in der Synthese eingesetzt. Letztere erfolgte in Anlehnung an die Vorschriften von GOODWIN *et al.* <sup>[127]</sup> und PFEIFFER *et al.* <sup>[128]</sup>.

Für die Synthese von 2,3,5,6-Tetra-2-pyridylpyrazin (kurz: tppz) wurden 5 g  $\alpha$ -Pyridoin (23,34 mmol, 1 Äq) und 22,5 g Ammoniumacetat (291,90 mmol, 12,5 Äq) vereinigt und bei 180 °C für 12 h unter Rückfluss erhitzt. Das Produkt wurde abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und in Pyridin umkristallisiert.

Die Salze Eisen(II)-acetat (*ABCR*), Eisen(II)-perchlorat-Hexahydrat (*ABCR*) und Eisen(II)-tetrafluoroborat-Hexahydrat (*Sigma Aldrich*) wurden käuflich erworben

und ohne weitere Behandlung direkt in der Synthese von  $[\text{Fe}(1,4\text{-bis-tpy})_2](\text{OAc})_2)_n$  eingesetzt. Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Vorschriften von Mentzel *et al.* [25], SCHWARZ *et al.* [129] und HOCHSCHWIMMER [124]. In allen Synthesen der Koordinationspolymere wurde ein Stoffmengen-Verhältnis zwischen Metall und Ligand von 1:1 gewählt, da dieses eine maximale Kettenlänge verspricht. [129]

Für die Synthese der Koordinationspolymere mit Acetat-Gegenanionen  $\{[\text{Fe}(1,4\text{-bis-tpy})_2](\text{OAc})_2\}_n$ ,  $\{[\text{Fe}(1,3\text{-bis-tpy})_2](\text{OAc})_2\}_n$  und  $\{[\text{Fe}(\text{tppz})_2](\text{OAc})_2\}_n$  (**1**, **2** und **3**) wurden 0,346 g  $\text{Fe}(\text{OAc})_2$  (2 mmol, 1 Äq) zu dem jeweiligen Liganden (2 mmol, 1 Äq) in 10 mL Eisessig unter Stickstoffatmosphäre gegeben. Die Lösung wurde für 30 min gerührt und anschließend unter vermindertem Druck bei 70 °C bis zur Trockene eingeengt.

Die Synthese der beiden Modifikationen „hell“ und „dunkel“ erfolgte in Anlehnung an die Vorschrift von SCHWARZ *et al.*, die unterschiedliche Kettenlängen bei unterschiedlichen Stoffmengenverhältnissen von Metall und Ligand erwarten lässt. [129]

Die **helle Modifikation von Probe 1** wurde analog zu Verbindung **1** synthetisiert, allerdings wurde ein Überschuss von  $\text{Fe}(\text{OAc})_2$  (0,346 g, 2 mmol, 2 Äq) eingesetzt und mit 0,54 g des Liganden (1 mmol, 1 Äq) unter Rühren vereinigt. Bei diesem Ansatz wurde das Eisensalz in 10 mL Eisessig gelöst und anschließend der Ligand zugegeben. Nach 12 h bei 10 °C wurde das Produkt abfiltriert und unter vermindertem Druck getrocknet.

Die **dunkle Modifikation von Probe 1** wurde analog zu Verbindung **1** synthetisiert, allerdings wurde ein Überschuss vom Liganden (0,54 g, 1 mmol, 1 Äq) eingesetzt und mit  $\text{Fe}(\text{OAc})_2$  (0,138 g, 0,8 mmol, 0,8 Äq) vereinigt. Bei diesem Ansatz wurde Ligand in 7,5 mL Eisessig gelöst und anschließend das Eisensalz in 7,5 mL Eisessig zugegeben. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur gerührt, nach 12 h das Produkt abfiltriert und unter vermindertem Druck getrocknet.

Für die Synthese der Koordinationspolymere mit Tetrafluorborat- bzw. Perchlorat-Gegenanionen  $[\text{Fe}(1,4\text{-bis-tpy})_2](\text{BF}_4)_2)_n$ ,  $\{[\text{Fe}(1,4\text{-bis-tpy})_2](\text{ClO}_4)_2\}_n$ ,  $\{[\text{Fe}(\text{tppz})_2](\text{BF}_4)_2\}_n$ ,  $\{[\text{Fe}(\text{tppz})_2](\text{ClO}_4)_2\}_n$  wurde unter Stickstoffatmosphäre das jeweilige Eisensalz (2 mmol, 1 Äq) in 5 mL Wasser zu dem jeweiligen Liganden (2 mmol, 1 Äq) in 5 mL MeOH gegeben. Die Lösung wurde 3 h bei 40 °C gerührt. Anschließend wurde die Lösung bei 10 °C für 4 h offen stehen gelassen. Der Niederschlag wurde schließlich abfiltriert und unter vermindertem Druck getrocknet.

## 6.2 Angewandte experimentelle Methoden

Sowohl die konventionellen **Röntgenemissionsexperimente** (XES) als auch die **resonante Röntgenemissionsspektroskopie** (RIXS) wurden an dem Rowland-Kreisspektrometer *IXS* der Strahllinie *ID26* der *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF) in Grenoble in Frankreich durchgeführt. Der Röntgenfluss des einfallenden Strahls betrug mit einem tiefgekühlten Si(111)-Monochromator ca.  $10^{13}$  Photonen pro Sekunde und wurde auf eine Kreisfläche von  $0,3 \text{ mm}^2$  fokussiert. Für die RIXS-Spektroskopie wurde ein Si(220)-Monochromator in dem entsprechendem Aufbau verwendet. Die Analyse der gestreuten Photonen erfolgte in einem Winkel von  $90^\circ$  und mit Hilfe von gekrümmten Si(620)-Kristallen sowie eines Peltier-gekühlten Detektors auf Basis von Si-Dioden. Einige der XES-Experimente fanden an der Strahllinie *ID16* des ESRFs statt. Der Flux betrug hier nach dem Si(111)-Monochromator ca.  $2 \times 10^{13}$  Photonen pro Sekunde. Das Rowland-Kreisspektrometer war mit gekrümmten Si(531)-Kristallen ausgestattet. Bei allen (konventionellen) Röntgenemissionsexperimenten wurde die eingestrahlte Energie auf  $7,5 \text{ keV}$  moduliert und die Proben mittels *closed-cycle*-He-Kryostat gekühlt.

Die **Röntgenabsorptionsspektroskopie** (XAS) wurde an der *SuperXAS Beamline* der *Swiss Light Source* (SLS) des Paul-Scherrer-Instituts in Villigen in der Schweiz durchgeführt. Die einfallende Strahlung wurde mittels Si(111)-Monochromator moduliert und ein *13-Element*-Germanium-Fluoreszenzdetektor zu Energie-dispersen Analyse der elastisch gestreuten Photonen eingesetzt. Die Messungen fanden jeweils an der Eisen-*K*-Kante statt, wobei die Energie mit Hilfe von Eisen-Folie (vgl. Anhang - *A10*) kalibriert wurde. Der Röntgenflux betrug ca.  $10^{12}$  Photonen pro Sekunde. Die Proben wurden mittels *closed-cycle*-He-Kryostat gekühlt.

Die **Mößbauer-Spektroskopie** wurde an zwei verschiedenen Spektrometern durchgeführt. Ihnen war ein konventioneller Aufbau gemein, in dem eine in einer Rhodiummatrix eingebettete  $^{57}\text{Co}$ -Quelle relativ zur Probe bewegt wurde. Die Detektion erfolgte mit Si-PIN-Detektoren in Transmissionsgeometrie. Die Spektren wurden vornehmlich mit dem minituriarisierten Mößbauer-Spektrometer MIMOS II am Institut für Anorganische Chemie der Leibniz Universität Hannover aufgenommen, das an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz am Institut für Anorganische Chemie entwickelt wurde.<sup>[130]</sup> Die Tieftemperaturspektren mit den dazugehörigen Raumtemperaturspektren wurden an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz am Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie aufgenommen. Die Proben wurden mittels *closed-cycle*-He-Kryostat gekühlt.

Die  **$^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie** wurde am Institut für Organische Chemie der Leibniz Universität Hannover an dem Gerät *DPX-200* der Firma *Bruker* durchgeführt. Tetramethylsilan wurde als interne Standardsubstanz für die Kalibrierung der chemischen Verschiebung verwendet.

Die **Infrarot-Spektroskopie** wurde am Institut für Anorganische Chemie an dem Gerät *Tensor 27* der Firma *Bruker* durchgeführt. Die Probe wurde mittels *closed-cycle*-He-Kryostat gekühlt.

Die **ICP-OES** wurde am Institut für Anorganische Chemie an dem Gerät *ICP-OES 715 (Radial)* der Firma *Varian* durchgeführt.

## 7 Zusammenfassung

Im Rahmen der Dissertationsschrift wurden unterschiedliche Schalteffekte in Koordinationsverbindungen vorgestellt. Die Arbeit bediente sich zu diesem Zweck vornehmlich röntgenspektroskopischen Methoden, um einesteils Spinzustandswechsel im Flux harter Röntgenstrahlen zu induzieren und anderenteils mit Hilfe dieser Methoden den elektronischen Zustandswechsel nachzuvollziehen.

Bestimmte Spinübergangsverbindungen lassen sich bei tiefen Temperaturen durch elektromagnetische Strahlung in einen langlebigen *high spin (HS)*-Zustand überführen, da die Relaxation in ihren elektronischen Grundzustand in diesem Temperaturbereich kinetisch stark gehemmt ist.<sup>[21, 62]</sup> Zu Beginn dieser Abhandlung wurde erstmals eine *durch Röntgenstrahlen induzierte Hysterese* vorgestellt. Der beobachtete Effekt (*HAXITH*<sup>[72]</sup>) hat ein literaturbekanntes Analogon (*LITH*<sup>[68, 69]</sup>), bei dem ein Hysterese-Verhalten einer Spinübergangsverbindung durch Temperaturwechsel unter kontinuierlicher Lichtanregung in jenem Tieftemperaturbereich hervorgerufen wird. Im vorgestellten Experiment wurde die Population des metastabilen *HS*-Zustands durch die Bestrahlung der Probe mit harten Röntgenstrahlen im Sinne des 2007 vorgestellten *HAXIESST*-Effekts realisiert.<sup>[23]</sup> Um ein wegabhängiges Verhalten des in den *HS*-Zustand überführten Anteils der Moleküle nachzuweisen, wurde die Probe unterhalb von 45 K angeregt und anschließend auf diese Temperatur aufgewärmt. Der beobachtete *HS*-Anteil unterschied sich signifikant von dem, der bei direkter Anregung der Probe bei 45 K gefunden wurde. In einem weiteren Versuchsteil konnte letzterer sukzessive erhöht werden, indem die Probe einem alternierendem Temperaturprofil unterworfen wurde. Zur Bestimmung des Spinzustands wurde jeweils die Form der  $K\beta$ -Fluoreszenzlinie analysiert. Als Erklärung des Hysterese-Phänomens dient das Zusammenspiel der konkurrierenden Prozesse von elektromagnetischer Anregung und dem thermischen Zerfall der hervorgerufenen *HS*-Zustände. Im Falle kooperativer Wechselwirkungen zwischen den Spin-tragenden Zentren beeinflusst der *HS*-Anteil der Probe die relative Stabilität dieses Zustands, so dass die thermische Relaxation bei hohen *HS*-Anteilen erheblich verlangsamt auftreten und das System eine Bistabilität zeigen kann.<sup>[65, 131]</sup> Der vorgestellte *HAXITH*-Effekt bietet damit ein neues Hilfsmittel, um

Kooperativitätseffekte in Spinübergangsverbindungen zu untersuchen und kann zum Beispiel im Falle optisch nicht transparenter Proben angewendet werden.

Im Jahre 2000 konnte gezeigt werden, dass bestimmte Starkfeld-Koordinationsverbindungen, die bis zu ihrer Zersetzungstemperatur in ihrem elektronischen *low spin* (*LS*)-Zustand verbleiben und damit keinen thermisch-induzierbaren Spinübergang offenbaren, dennoch bei tiefen Temperaturen in einen langlebigen *HS*-Zustand überführt werden können. Die Kenntnis dieses Phänomens (*SF-LIESST*<sup>[88]</sup>) eröffnete damit eine neue Klasse schaltbarer Moleküle. Im Kapitel *Spin-Konversion einer Starkfeld-Verbindung durch harte Röntgenstrahlen* konnte in der Dissertationsschrift dargelegt werden, dass diese Gruppe vermeintlicher *LS*-Verbindungen auch mit Hilfe von Röntgenstrahlen bei tiefen Temperaturen schaltbar ist. Im Experiment wurden eine nahezu vollständige Konversion bei 10 K und ein typisches Relaxationsverhalten bei Temperaturerhöhung beobachtet. Der Spinübergang wurde in diesem Fall vornehmlich per Eisen-K-Absorptionsspektroskopie charakterisiert. Bis dato erscheint der Grund für die unerwartete Stabilität des *HS*-Zustands der Verbindungsgruppe nicht in vollem Umfang geklärt. Ein vielversprechender Erklärungsansatz geht von einer anisotropen Ausdehnung der Eisen(II)-Koordinationsphäre des Verbindungstyps beim Übergang *LS*→*HS* aus.<sup>[81]</sup> Diese Anisotropie hätte zur Folge, dass die Reaktionskoordinate des Übergangs nicht (wie in klassischen Modellen) hinreichend durch eine Atmungsmode beschrieben werden kann, sondern dass auch einer Biegemode Rechnung getragen werden muss, die zu einer stark vergrößerten Energiebarriere zwischen den Nullpunktenergieniveaus beider Spinzustände führt und somit den *HS*-Zustand stabilisiert. Die Existenz des vorgestellten Effekts (*SF-HAXIESST*) weist darauf hin, dass der Grund für die photonische Schaltbarkeit dieser Verbindungen tatsächlich in den Eigenschaften des Metall-verdünnten Verbindungstyps zu suchen ist. Die Kenntnis von *SF-HAXIESST* unterstreicht und erweitert die Nutzbarkeit von bestimmten Starkfeld-Verbindungen als schaltbare Materialien.

Abbildung 63 ordnet die in den Kapiteln 3 und 4 vorgestellten Phänomene *HAXITH* und *SF-HAXIESST* in ein Schema literaturbekannter Spinübergangseffekte ein. Der Unterschied zu ihren lichtinduzierten Analoga ist evident, da im Falle beider vorgestellter Effekte die Spin-Konversion auf eine durch harte Röntgenstrahlen hervorgerufene Photoemission kernnaher Elektronen folgt, während bei den Analoga

die Konversion durch lichtinduzierte Übergänge von Valenzelektronen in *d*- bzw. *MLCT*-Niveaus bedingt ist. Beide Effekte erweitern dementsprechend das Spektrum der Möglichkeiten auf dem Gebiet des *spin crossovers*, indem sie die lichtinduzierten Effekte mit Analoga auf Basis harter Röntgenstrahlen komplementieren.

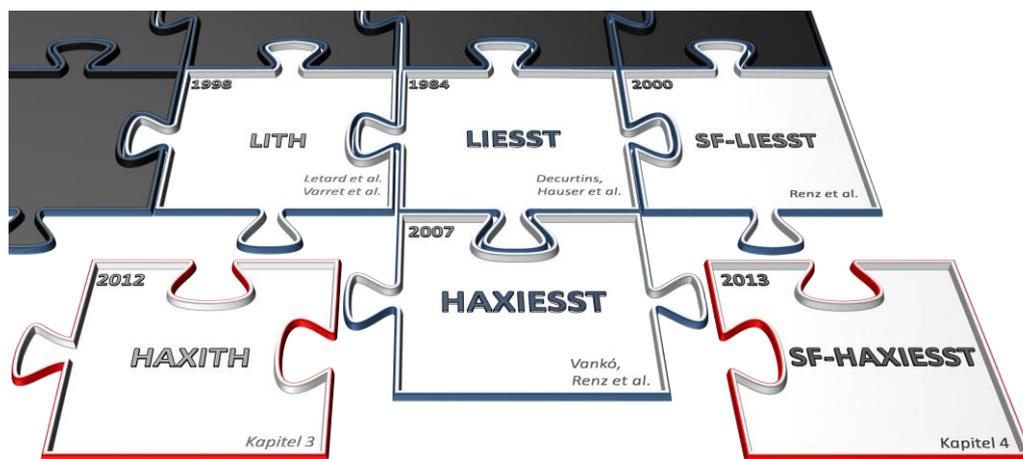


Abbildung 63: Einordnung der in Kapitel 3 und 4 vorgestellten Effekte in ein Schema literaturbekannter Spinübergangseffekte. Während die obere Reihe der aufgelisteten Phänomene auf einer lichtinduzierten Spin-Konversion basiert, wird der Spinzustandswechsel bei den darunter aufgeführten Effekten durch harte Röntgenstrahlen hervorgerufen.

Der letzte Teil der Dissertationsschrift ist dem mechanischen Bruch<sup>[25]</sup> von Koordinationspolymeren gewidmet. Zu Beginn dieser Sektion wurde per Mößbauer-spektroskopischer Untersuchung unter verschiedenen synthetisierten Koordinationspolymeren ein für die röntgenspektroskopische Untersuchung geeignetes System offengelegt. Zur Analyse des mechanischen Schalteffekts wurden schließlich Unterschiede in dessen Eisen-*K*-Röntgenabsorptionsspektren sowie konventionellen (*Kβ*) als auch resonanten (*3p*-RIXS) Röntgenemissionsspektren vor und nach der Grobzerkleinerung der Probe in einer laborüblichen Reibschale aufgezeigt. Auf diesem Wege konnten Einblicke in den Spinzustandswechsel bestimmter Metallzentren infolge der durch den mechanischen Bruch veränderten Koordinationssphäre gewonnen werden. Die Beobachtungen dieser Sektion unterstreichen damit die Möglichkeit, diese Art von Verbindung als mechanisch schaltbare Moleküle<sup>[25]</sup> zu nutzen. Die mechanisch induzierte Änderung der elektronischen Konfiguration, die vermutlich mit der Veränderung der Koordinationssphäre beim Wechsel von interner Metall-Position zu terminaler

Position im Koordinationspolymer einhergeht, kann zukünftig beispielsweise genutzt werden, um die Konzentration Spin-tragender Zentren der Probe über den Mahlprozess bis zu einem gewissen Grad einzustellen und damit den Magnetismus oder andere Eigenschaften der Probe in einem gewissen Rahmen zu modulieren. In allen genannten experimentellen Methoden konnten zudem Hinweise auf einen durch Licht induzierbaren Zustand gefunden werden. Zwar müssen diese Beobachtungen erst durch weitere Experimente bestätigt werden und stellen keinen Fokus in der vorgestellten Untersuchung der Koordinationspolymere dar, doch stellen sie dennoch die Existenz eines Antwortsignals infolge eines elektromagnetischen Stimulus in Aussicht und sollen zu einer weiteren Suche nach photonisch-induzierten Zuständen in diesem und anderen Koordinationspolymeren motivieren.

## Literaturverzeichnis

- [1] B. L. Feringa, W. R. Browne, *Molecular Switches* **2011** (2. Auflage), John Wiley & Sons, Hoboken (New Jersey).
- [2] P. Gütllich, Y. Garcia, T. Woike, *Coordination Chemistry Reviews* **2001**, 219-221, 839.
- [3] P. Gütllich, H. A. Goodwin, *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I–III* **2004**, Springer, Berlin/Heidelberg.
- [4] A. Tiwari, H. Kobayashi, *Responsive Materials and Methods: State-of-the-Art Stimuli-Responsive Materials and Their Applications* **2013**, Wiley-VCH, Weinheim.
- [5] J.-P. Sauvage, *Molecular Machines & Motors* (Serie: *Structure and Bonding*) **2001**, Springer, Berlin/Heidelberg.
- [6] E. Riedel, C. Janiak, H.-J. Meyer, D. Gudat, R. Alsfasser, *Moderne Anorganische Chemie* **2007** (3. Auflage), Walter de Gruyter, Berlin.
- [7] L. Stryer, *Biochemie* **2013** (7. Auflage), Springer, Berlin/Heidelberg.
- [8] V. Balzani, M. Venturi, A. Credi, *Molecular Devices and Machines: A Journey into the Nanoworld* **2006**, John Wiley & Sons, Hoboken (New Jersey).
- [9] H. Sixl, *Phys. Bl.* **1984**, 2, 35.
- [10] C. Dri, M. V. Peters, J. Schwarz, S. Hecht, L. Grill, *Nature Nanotechnology* **2008**, 6, 649.
- [11] D. Trauner, *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, 8, 870.
- [12] B. Champagne, A. Plaquet, J.-L. Pozzo, V. Rodriguez, F. Castet, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 8101.
- [13] Y. Gabe, Y. Urano, K. Kikuchi, H. Kojima, T. Nagano, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 3357.
- [14] A. Michaelis, H. Berneth, D. Haarer, S. Kostromine, R. Neigl, R. Schmidt, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 1825.
- [15] H. J. Shepherd, I. A. Gural'skiy, Carlos M. Quintero, Simon Tricard, Lionel Salmon, G. Molnár, A. Bousseksou, *Nature Communications* **2013**, 4, 2607.
- [16] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, *Organische Chemie* **2013** (2.Auflage), Springer, Berlin/Heidelberg.
- [17] B. L. Feringa, R. A. van Delden, N. Koumura, E. M. Geertsem, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1789.
- [18] S. Shinkai, *Bioorganic Chemistry Frontiers* **1990**, 1, 161.
- [19] W. R. Browne, Ben L. Feringa, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2009**, 60, 407.
- [20] B. Brough, B. H. Northrop, J. J. Schmidt, H.-R. Tseng, K. N. Houk, J. F. Stoddart, C.-M. Ho, *PNAS* **2006**, 23, 8583.
- [21] Malcolm A. Halcrow, *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications* **2013**, Wiley-VCH, Weinheim.

- [22] F. Renz, *J. Phys.: Conf. Ser.* **2010**, 217, 012022.
- [23] G. Vankó, F. Renz, G. Molnár, T. Neisius, S. Kárpáti, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 5400; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 5306.
- [24] G. Vankó, T. Neisius, G. Molnár, F. Renz, S. Kárpáti, A. Shukla, F. M. F. de Groot, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 11647.
- [25] A. Lindner, M. Menzel, F. Renz, D. G. Kurth, A. F. Thünemann, *Hyperfine Interact.* **2005**, 166, 465.
- [26] S. Calvin, *Xafs for Everyone* **2013**, CRC Press, Boca Raton (Florida).
- [27] F. de Groot, A. Kotani, *Core Level Spectroscopy of Solids* **2012**, CRC Press, Boca Raton (Florida).
- [28] P. Goudeau, R. Guinebretiere, *X-rays and Materials* **2012**, Wiley-VCH, Weinheim.
- [29] U. Bergmann, P. Glatzel, *Photosynth. Res.* **2009**, 102, 255.
- [30] A. Bianconi, *Appl. Surf. Sci.* **1980**, 6, 392.
- [31] J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy* **1992**, Springer, Berlin/Heidelberg.
- [32] H. Bertagnolli, T. S. Ertel, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 15.
- [33] L. Bergmann, C. Schäfer, *Lehrbuch der Experimentalphysik Bd. 3: Optik* **2004**, de Gruyter, Berlin.
- [34] A. Messiah, *Quantum mechanics* **1976**, North-Holland Pub. Co, Amsterdam.
- [35] C. Bressler, M. Chergui, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 1781.
- [36] J. J. Rehr, R. C. Albers, *Rev. Mod. Phys.* **2000**, 72, 621.
- [37] P. Glatzel, A. Mirone, S. G. Eeckhout, M. Sikora, G. Giuli, *Physical Review B* **2008**, 77, 115133.
- [38] P. Glatzel, U. Bergmann, *Coordination Chemistry Reviews* **2005**, 249, 65.
- [39] T. E. Westre, P. Kennepohl, J. G. DeWitt, B. Hedman, K. O. Hodgson, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 6297.
- [40] R. Natoli, B.H. Hodgson, J. Penner-Hahn, *EXAFS and Near-Edge Structure III, Springer proceedings in physics 2* **1984**, Springer, Berlin/Heidelberg.
- [41] V. Briois, C. Cartier dit Moulin, P. Sainctavit, C. Brouder, A.-M. Flank, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 1019.
- [42] J. J. Lee, H. Sheu, C. R. Lee, J. M. Chen, J. F. Lee, C. C. Wang, C. H. Huang, Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 5742.
- [43] R. Jenkins, *X-Ray Fluorescence Spectrometry (2.Auflage)* **2012**, John Wiley & Sons, Hoboken (New Jersey).
- [44] A. Meisel, G. Leonhardt, R Szargan, *X-ray spectra and chemical binding* **1989**, Springer, Berlin/Heidelberg.
- [45] G. Vankó, *ISSRNS 2008 - Synchrotron Radiation in Natural Science Vol. 7* **2007**, 1-2, 102.
- [46] P. Glatzel, M. Sikora, G. Smolentsev, M. Fernández-García, *Catalysis Today* **2009**, 145, 294.

- [47] V. K. Sharma, G. Klingelhöfer, T. Nishida, *Mössbauer Spectroscopy: Applications in Chemistry, Biology, Industry, and Nanotechnology* **2013**, John Wiley & Sons, Hoboken (New Jersey).
- [48] P. Gütlich, E. Bill, A. X. Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry* **2011**, Springer, Berlin/Heidelberg.
- [49] R. L. Mössbauer, *Z. Physik* **1958**, 151, 124.
- [50] P. Gütlich, *Chemie in unserer Zeit* **1970**, 4, 133.
- [51] F. Parak, *Nature* **2011**, 478, 325.
- [52] G. Schatz, A. Weidinger, M. Deicher, *Nukleare Festkörperphysik: Kernphysikalische Messmethoden und ihre Anwendungen* **2010**, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden.
- [53] D. F. Shriver, P. W. Atkins, *Inorganic Chemistry* **2010** (5. Auflage), Oxford University Press, Oxford.
- [54] P. Gütlich, A. B. Gaspar, Y. Garcia, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, 9, 342.
- [55] C. de Graaf, C. Sousa, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 4550.
- [56] J. M. Hollas, *Modern Spectroscopy* **2004** (4. Auflage), John Wiley & Sons, Hoboken (New Jersey).
- [57] W. Demtröder, *Atoms, Molecules and Photons - An Introduction to Atomic-, Molecular- and Quantum Physics* **2010** (2. Auflage), Springer, Berlin/Heidelberg.
- [58] I. Krivokapic, P. Chakraborty, R. Bronisz, C. Enachescu, A. Hauser, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 8688.
- [59] J.J. McGarvey, I. Lawthers, K. Heremans, H. Toftlund, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1575.
- [60] I. Lawthers, J. J. McGarvey, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 4280.
- [61] A. Hauser, *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 2741.
- [62] S. Decurtins, P. Gütlich, K. M. Hasselbach, A. Hauser, H. Spiering, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 2174.
- [63] P. Gütlich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, 33, 2024; *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2109.
- [64] A. Hauser, *Top. Curr. Chem.* **2004**, 234, 155.
- [65] A. Hauser, *Comments Inorg. Chem.* **1995**, 17:1, 17.
- [66] C. Enachescu, J. Linares, F. Varret, *J. Phys.: Condens. Matter* **2001**, 13, 2481.
- [67] F. Varret, M. Paez-Espejo, K. Boukheddaden, *EPL* **2013**, 104, 27003.
- [68] A. Desaix, O. Roubeau, J. Jeftic, J.G. Haasnoot, K. Boukheddaden, E. Codjovi, J. Linares, M. Noguès, F. Varret, *Eur. Phys. J. B6* **1998**, 183.
- [69] J.-F. Létard, P. Guionneau, L. Rabardel, J. A. K. Howard, A. E. Goeta, D. Chasseau, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4432.
- [70] A. Hauser, P. Gütlich, H. Spiering, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 4345.
- [71] A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 192, 65.

- [72] F. Renz, G. Vankó, P. Homenya, R. Saadat, Z. Németh, S. Huotari, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 16, 2653.
- [73] J.-P. Rueff, C.-C. Kao, V. V. Struzhkin, J. Badro, J. Shu, R. J. Hemley, H. K. Mao, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 82, 3284.
- [74] M. Reiher, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 6928.
- [75] E. W. Müller, H. Spiering, P. Gülich, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, 93, 567.
- [76] E. König, K. Madeja, *Inorg. Chem.* **1967**, 6, 48.
- [77] J.-F. Létard, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 2550.
- [78] M. O. Krause, J. H. Oliver, *J. Phys. Chem. Ref.* **1979**, 8, 307-327; M. O. Krause, J. H. Oliver, *J. Phys. Chem. Ref.* **1979**, 8, 329.
- [79] O. Kling, H. L. Schläfer, *Ber. Bun. Gesell. Phys. Chem.* **1961**, 2.
- [80] T. Schönherr, *Optical Spectra and Chemical Bonding in Transition Metal Complexes - Special Volume II* **2004**, Springer, Berlin/Heidelberg.
- [81] A. Hauser, C. Enachescu, M. L. Daku, M. Vargas, A. Amstutz, *Coordination Chemistry Reviews* **2006**, 250, 1642.
- [82] A.D. Kirk, P.E. Hoggard, G.B. Porter, M.G. Rockley, M.W. Windsor, *Chem. Phys. Lett.* **1976**, 37, 199.
- [83] S. Deisenroth, A. Hauser, H. Spiering, P. Gülich, *Hyperf. Interact.* **1994**, 93, 1573.
- [84] E. Buhks, G. Navon, M. Bixon, J. Jortner, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 2918.
- [85] C.-L. Xie, D.N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 6981.
- [86] P. K. Gallagher, C. R. Kurkjian, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 214.
- [87] B. S. Randhawa, K. Sweety, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2000**, 62, 295.
- [88] F. Renz, H. Oshio, V. Ksenofontov, M. Waldeck, H. Spiering, P. Gülich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 20, 3699.
- [89] D. M. P. Mingos, T. Schönherr, *Optical Spectra and Chemical Bonding in Transition Metal Complexes – Special Volume II* **2004**, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg.
- [90] D. A. Skoog, J. J. Leary, D. Brendel, S. Hoffstetter-Kuhn, *Instrumentelle Analytik: Grundlagen, Geräte, Anwendungen* **1996**, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg.
- [91] X. Wang, F. M. F. de Groot, S. P. Cramer, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1997**, 56, 4553.
- [92] C. Hannay, M.-J. Hubin-Franskin, F. Grandjean, V. Briois, J.-P. Itié, A. Polian, S. Trofimenko, G.J. Long, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5580.
- [93] Y. Iwasawa, *X-ray Absorption Fine Structure For Catalysts And Surfaces* **1996**, World Scientific, Singapore.
- [94] W. Gawelda, V.-T. Pham, R.M. van der Veen, D. Grolimund, R. Abela, M. Chergui, Ch. Bressler, *J. Chem. Phys.* **2009**, 130, 124520.
- [95] C. Brouder, *J. Phys.: Condens. Matter* **1990**, 2, 701.
- [96] P. Liebisch, H. Dau, *Chem. Phys. Chem.* **2010**, 11, 1236.

- [97] D. Collison, C. D. Garner, C. M. McGrath, J. F. W. Mosselmans, M. D. Roper, J. M. W. Seddon, E. Sinn, N. A. Young, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 6, 4371.
- [98] S. Schmatloch, U. Schubert, *Chem. Unserer Zeit* **2003**, 37, 180.
- [99] M.-C. Hong, L. Chen, *Design and Construction of Coordination Polymers* **2009**, John Wiley & Sons, Hoboken (New Jersey).
- [100] D. G. Kurth, *Annals of the New York Academy of Sciences* **2002**, 960, 29.
- [101] D. G. Kurth, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2008**, 9, 014103.
- [102] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry* **1995**, Wiley VCH, Weinheim.
- [103] A. Werner, *Z. Anorg. Chemie* **1893**, 3, 267.
- [104] K.-H. Ernst, F. R. Wild, O. Blacque, H. Berke, *Angewandte Chemie* **2011**, 46, 10970.
- [105] G.B. Kauffmann, *The Selected Papers of Alfred Werner - Part 1* **1968**, Dover, New York.
- [106] G.B. Kauffmann, *The Selected Papers of Alfred Werner - Part 2* **1976**, Dover, New York.
- [107] L. H. Gade, *Koordinationschemie* **1998**, Wiley-VHC, Weinheim.
- [108] C. Elschenbroich, *Organometallchemie* **2005**, Teubner Verlag, Wiesbaden.
- [109] M. Wintenberger, B. Srouf, C. Meyer, F. Hartmann-Boutron Y. Gros, *J. Phys. France* **1978**, 39, 965.
- [110] N. N. Greenwood, T. C. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy* **1971**, Chapman and Hall Ltd, London.
- [111] E. C. Constable, D. R. Smith, *Supramol. Chem.* **1994**, 4, 5.
- [112] E. C. Constable, M. D. Ward, *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, 141, 201.
- [113] E. C. Constable, G. Baum, E. Bill, R. Dyson, R. van Eldik, D. Fenske, S. Kaderli, D. Morris, A. Neubrand, M. Neuburger, D. R. Smith, K. Wieghardt, M. Zehnder, A. D. Zuberbühler, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 498.
- [114] G. Vankó, A. Bordage, P. Glatzel, E. Gallo, M. Rovezzi, W. Gawelda, A. Galler, C. Bressler, G. Doumyd, A. M. March, E. P. Kanter, L. Young, S. H. Southworth, S. E. Canton, J. Uhlig, G. Smolentsev, V. Sundström, K. Haldrup, T. Brandt van Driel, M. M. Nielsen, K. S. Kjaer, H. T. Lemke, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2013**, 188, 166.
- [115] J. P. Rueff, A. Shukla, A. Kaprolat, M. Krisch, M. Lorenzen, F. Sette, R. Verbeni, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2001**, 63, 132409.
- [116] J. F. Lin, V.V. Struzhkin, S. D. Jacobsen, M. Y. Hu, P. Chow, J. Kung, H. Liu, H.-K. Mao, R. J. Hemley, *Nature* **2005**, 436, 377.
- [117] K. Tsutsumi, H. Nakamori, K. Ichikawa, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1976**, 13, 929.
- [118] J. Kawai, C. Suzuki, H. Adachi, T. Konishi, Y. Gohshi, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1994**, 50, 11347.
- [119] C. Rajadurai, O. Fuhr, R. Kruk, M. Ghafari, H. Hahn, M. Ruben, *Chem. Commun.* **2007**, 25, 2636.

- [120] E. W. Müller, H. Spiering, P. Gütllich, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, 6, 567.
- [121] K. L. Ronayne, H. Paulsen, A. Höfer, A. C. Dennis, J. A. Wolny, A. I. Chumakov, V. Schünemann, H. Winkler, H. Spiering, A. Bousseksou, P. Gütllich, A. X. Trautwein, J. J. McGarvey, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 4685–4693.
- [122] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie* (5. Auflage) **1995**, Thieme Georg Verlag, Zürich.
- [123] C. V. Raman, *Ind. Acad. Sci.* **1949**, 29, 381.
- [124] G. Hochschwimmer, *(Metallo)-Supramolekulare Liganden und Komplexe als Initiatoren für kontrollierte Polymerisationen* **1999**, Herbert Utz Verlag, München.
- [125] A. Winter, A. M. van den Berg, R. Hoogenboom, G. Kickelbick, U. S. Schubert, *Synthesis* **2006**, 17, 2873.
- [126] S. Vaduvescu, P. G. Potvin, *Acta Cryst.* **2003**, E59, o483-o484.
- [127] H.A. Goodwin, F. Lions, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 6415.
- [128] P. R. Pfeiffer, F. H. Case, *J. Org. Chem.* **1966**, 31, 3384.
- [129] G. Scharz, Y. Bodenthin, T. Geue, J. Koetz, D. G. Kurth, *Macromolecules* **2010**, 43, 494.
- [130] G. Klingelhöfer, B. Bernhardt, J. Foh, U. Bonnes, D. Rodinov, P. A. De Souza, C. Schröder, R. Gellert, S. Kane, P. Gütllich, E. Kankeleit, *Hyperfine Interactions* **2002**, 144/145, 371.
- [131] A. Hauser, J. Jeftic, H. Romstedt, R. Hinek, H. Spiering, *Coordination Chemistry Reviews* **1999**, 190–192, 471.

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung eines Röntgenabsorptionsspektrums.....	6
Abbildung 2: Schematische Darstellung der <i>K</i> -Fluoreszenz.....	9
Abbildung 3: <i>K</i> -Fluoreszenzlinien im Röntgenemissionsspektrum von MnO.....	10
Abbildung 4: Energieschema des Prozesses der resonanten Röntgenemissionsspektroskopie.....	11
Abbildung 5: Beispiel eines RIXS-Spektrums.....	12
Abbildung 6: Schematische Darstellung des Mößbauer-Effekts .....	14
Abbildung 7: Relative Energien elektronischer $d^6$ -Zustände $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ .....	19
Abbildung 8: Schematische Darstellung des Mechanismus des <i>LIESST</i> -Effekts .....	21
Abbildung 9: Zustände eines Spinübergangssystems während kontinuierlicher Lichtbestrahlung .....	24
Abbildung 10: <i>K<math>\beta</math></i> -XES-Spektren $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ .....	27
Abbildung 11: <i>K<math>\beta</math></i> -XES-Spektren $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ bei alternierendem Temperaturprofil.....	28
Abbildung 12: Differenzspektren aus Abbildung 11 .....	29
Abbildung 13: Integriertes Differenzsignal aus Abbildung 12 .....	30
Abbildung 14: Serpentine des <i>HAXITH</i> im Spinübergangsschema $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ . .....	31
Abbildung 15: Schematische Darstellung des postulierten Mechanismus des <i>LIESST</i> -Effekts.....	38
Abbildung 16: $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer-spektroskopische Untersuchung $[\text{Mn}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}(\text{tpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ .....	39
Abbildung 17: <i>K<math>\beta</math></i> -XES-Spektrum des Mischkristalls $[\text{Mn}_{0,96}\text{Fe}_{0,04}(\text{tpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ .....	42
Abbildung 18: Absorptionsspektrum an der Eisen- <i>K</i> -Kante $[\text{Fe}(\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_2$ .....	44
Abbildung 19: Absorptionsspektrum an der Eisen- <i>K</i> -Kante $[\text{Zn}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}(\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_2$ .....	45
Abbildung 20: Eisen- <i>K</i> -Kante <i>pre-edge</i> $[\text{Zn}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}(\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_2$ .....	46
Abbildung 21: Absorptionsspektrum an der Eisen- <i>K</i> -Kante $[\text{Zn}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}(\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_2$ + Licht .....	49
Abbildung 22: Absorptionsspektrum an der Eisen- <i>K</i> -Kante $[\text{Zn}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}(\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_2$ .....	50
Abbildung 23: Absorptionsspektren $[\text{Fe}(\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_2$ und $[\text{Zn}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}(\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_2$ .....	51
Abbildung 24: Temperaturabhängige Absorptionsspektren $[\text{Zn}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}(\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_2$ .....	52
Abbildung 25: Temperaturabhängige Absorptionsspektren $[\text{Zn}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}(\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_2$ .....	54
Abbildung 26: Intensitätsänderung der <i>rising-edge</i> $[\text{Zn}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}(\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_2$ .....	55
Abbildung 27: Intensitätsänderung der <i>near-edge</i> $[\text{Zn}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}(\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_2$ .....	56
Abbildung 28: Klassisches Potentialtopf-Energiediagramm .....	57
Abbildung 29: Zwei-Moden-Potentialtopf-Energiediagramm.....	58
Abbildung 30: Schema eines linearen metallo-supramolekularen Polyelektrolyten.....	61
Abbildung 31: Mößbauer-Spektren $\{[\text{Fe}(1,4\text{-bis-tpy})_2](\text{OAc})_2\}_n$ .....	64
Abbildung 32: Mößbauer-Spektren $\{[\text{Fe}(1,4\text{-bis-tpy})_2](\text{BF}_4)_2\}_n$ .....	65
Abbildung 33: Mößbauer-Spektren $\{[\text{Fe}(1,4\text{-bis-tpy})_2](\text{ClO}_4)_2\}_n$ .....	66
Abbildung 34: Mößbauer-Spektren $\{[\text{Fe}(1,3\text{-bis-tpy})_2](\text{OAc})_2\}_n$ .....	66
Abbildung 35: Mößbauer-Spektren $\{[\text{Fe}(\text{tppz})_2](\text{OAc})_2\}_n$ .....	68
Abbildung 36: Mößbauer-Spektren $\{[\text{Fe}(\text{tppz})_2](\text{BF}_4)_2\}_n$ .....	68
Abbildung 37: Mößbauer-Spektren $\{[\text{Fe}(\text{tppz})_2](\text{ClO}_4)_2\}_n$ .....	69
Abbildung 38: Mößbauer-Spektren $\{[\text{Fe}(1,4\text{-bis-tpy})_2](\text{OAc})_2\}_n$ bei Lichtbestrahlung .....	70
Abbildung 39: Mößbauer-Spektren $\{[\text{Fe}(1,4\text{-bis-tpy})_2](\text{OAc})_2\}_n$ nach Lichtbestrahlung.....	71

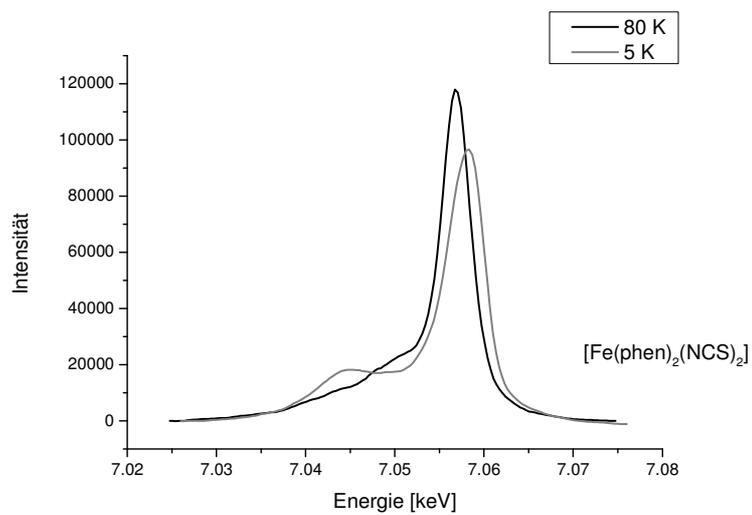
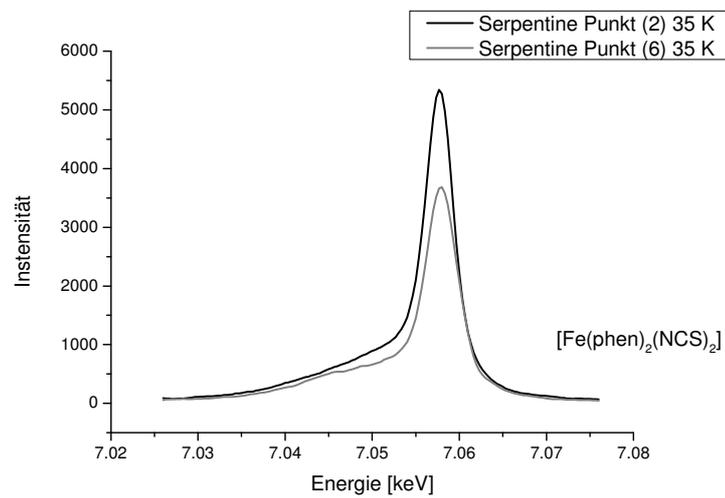
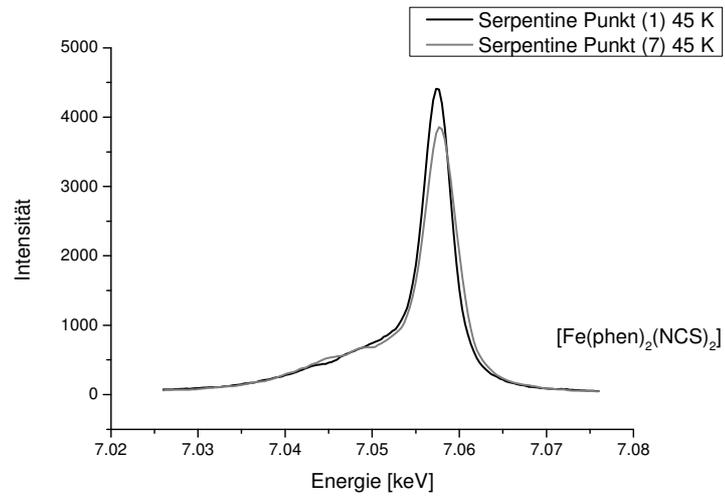
Abbildung 40: $K\beta$ -Emissionsspektrum $\{[\text{Fe}(\text{1,4-bis-tpy})_2](\text{OAc})_2\}_n$ - Referenz. ....	72
Abbildung 41: $K\beta$ -Emissionsspektrum $\{[\text{Fe}(\text{1,4-bis-tpy})_2](\text{OAc})_2\}_n$ - zerkleinert .....	74
Abbildung 42: $K\beta$ -Emissionsspektren $\{[\text{Fe}(\text{1,4-bis-tpy})_2](\text{OAc})_2\}_n$ - Rekristallisation. ....	75
Abbildung 43: $K\beta$ -Emissionsspektrum $\{[\text{Fe}(\text{1,4-bis-tpy})_2](\text{OAc})_2\}_n$ bei 10 K.....	76
Abbildung 44: $K\beta$ -Emissionsspektrum $\{[\text{Fe}(\text{1,4-bis-tpy})_2](\text{OAc})_2\}_n$ bei Lichtbestrahlung.....	77
Abbildung 45: $K\beta$ -Emissionsspektren $\{[\text{Fe}(\text{1,4-bis-tpy})_2](\text{OAc})_2\}_n$ u. $\{[\text{Fe}(\text{1,3-bis-tpy})_2](\text{OAc})_2\}_n$ ...	78
Abbildung 46: $K\beta$ -Emissionsspektren helle und dunkle Modifikation $\{[\text{Fe}(\text{1,4-bis-tpy})_2](\text{OAc})_2\}_n$ ...	79
Abbildung 47: Eisen- $K$ -Absorptionsspektrum $\{[\text{Fe}(\text{1,4-bis-tpy})_2](\text{OAc})_2\}_n$ .....	82
Abbildung 48: Eisen- $K$ -Absorptionsspektrum $\{[\text{Fe}(\text{1,4-bis-tpy})_2](\text{OAc})_2\}_n$ bei 10 K.....	83
Abbildung 49: Eisen- $K$ -Absorptionsspektrum $\{[\text{Fe}(\text{1,4-bis-tpy})_2](\text{OAc})_2\}_n$ Lichtbestrahlung.....	85
Abbildung 50: Eisen- $K$ -Absorptionsspektrum $\{[\text{Fe}(\text{1,4-bis-tpy})_2](\text{OAc})_2\}_n$ nach Bestrahlung.....	85
Abbildung 51: Eisen- $K$ -Absorptionsspektrum $\{[\text{Fe}(\text{1,4-bis-tpy})_2](\text{OAc})_2\}_n$ und $[\text{Fe}(\text{tpy})_2](\text{BF}_4)_2$ .....	86
Abbildung 52: Absorptionsspektrum helle und dunkle Modifikation $\{[\text{Fe}(\text{1,4-bis-tpy})_2](\text{OAc})_2\}_n$ .....	87
Abbildung 53: Temperaturabhängige $Is3p$ -RIXS-Spektren $\{[\text{Fe}(\text{1,4-bis-tpy})_2](\text{OAc})_2\}_n$ .....	89
Abbildung 54: $Is3p$ -RIXS-Spektren helle und dunkle Modifikation $\{[\text{Fe}(\text{1,4-bis-tpy})_2](\text{OAc})_2\}_n$ .....	90
Abbildung 55: $Is3p$ -RIXS-Spektrum $[\text{Fe}(\text{tpy})_2](\text{BF}_4)_2$ .....	92
Abbildung 56: $Is3p$ -RIXS-Spektrum $\{[\text{Fe}(\text{1,4-bis-tpy})_2](\text{OAc})_2\}_n$ bei Lichtbestrahlung .....	92
Abbildung 57: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum 1,10-Phenanthrolin. ....	96
Abbildung 58: Temperatur-abhängiges Infrarot-Spektrum $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ .....	97
Abbildung 59: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum 2,2':6',2''-Terpyridin.....	98
Abbildung 60: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum 4',4'''-(1,4-phenylen)bis(2,2':6',2''-Terpyridin). ....	100
Abbildung 61: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum 4',4'''-(1,3-phenylen)bis(2,2':6',2''-Terpyridin). ....	100
Abbildung 62: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum 2,3,5,6-Tetra-2-pyridylpyrazin. ....	101
Abbildung 63: Schema literaturbekannter und vorgestellter Spinübergangseffekte. ....	107

## Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
1,3-bis-tpy	4',4''''-(1,3-Phenylen)bis(2,2':6',2''-terpyridin)
1,4-bis-tpy	4',4''''-(1,4-Phenylen)bis(2,2':6',2''-terpyridin)
Äq	Aquivalent(e)
bpy	2,2'-Bipyridin
CASPT2	<i>complete active space perturbation theory 2</i>
$\Gamma_f$	Linienbreite des Emissionsprozesses
$\Gamma_n$	Linienbreite des Absorptionsprozesses
d	Schichtdicke
E	Energie
$E_a$	Aktivierungsenergie
$E_B$	Energiebarriere
eV	Elektronenvolt
EXAFS	<i>extended X-ray absorption fine structure</i>
h	Plancksche Wirkungsquantum
HAXIESST	<i>hard-X-ray-induced excited spin state trapping</i>
HAXITH	<i>hard-X-ray-induced thermal hysteresis</i>
HS	<i>high spin</i>
I	Kernspin
I(E)	Intensität
ICP-OES	<i>inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i>
k	Boltzmann-Konstante
K	Kelvin
keV	Kiloelektronenvolt
$k_{HL}$	thermische Zerfallsrate des HS-Zustands
$\lambda$	Wellenlänge
LIESST	<i>light-induced excited spin state trapping</i>
LIOH	<i>light-induced optical hysteresis</i>
LITH	<i>light-induced thermal hysteresis</i>
LS	<i>low spin</i>
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
$\mu(E)$	Röntgenabsorptionskoeffizient
$m_l$	magnetische Quantenzahl
MLCT	<i>metal-to-ligand charge-transfer</i>
mm	Millimeter

$\mu\text{m}$	Mikrometer
mW	Milliwatt
$\nu$	Frequenz
$n$	reduzierte Energielücke
<i>NEXAFS</i>	<i>near edge X-ray absorption fine structure</i>
$n_{\text{HS}}$	Anteil der Moleküle im <i>HS</i> -Zustand
$n_{\text{HSS}}$	Stabiler Systemzustand mit maximalem <i>HS</i> -Anteil
$n_{\text{ISS}}$	<i>HS</i> -Anteil in instabilen Zustand
$n_{\text{LSS}}$	Stabiler Systemzustand mit minimalem <i>HS</i> -Anteil
nm	Nanometer
<i>NMR</i>	<i>nuclear magnetic resonance</i>
Q	Reaktionskoordinate
RIXS	<i>resonant inelastic X-ray scattering</i>
RPBE	überarbeitete Variante des Perdew-Burke-Ernzerhof-Funktional
s	Sekunde
S	Huang-Rhys-Faktor
<i>SF-HAXIESST</i>	<i>strong-field-hard-X-ray-induced excited spin state trapping</i>
<i>SF-LIESST</i>	<i>strong-field-light-induced excited spin state trapping</i>
T	Temperatur
$\tau$	Lebensdauer
$t_{\text{HL}}^0$	Lebensdauer <i>HS</i> -Zustand
$T_{1/2}$	Spinübergangstemperatur (bei $n_{\text{HS}} = 0,5$ )
tppz	2,3,5,6-Tetra(2-pyridyl)pyrazin
tpy	2,2':6',2''-Terpyridin
$T_{\text{relax}}$	Relaxationstemperatur (bei $n_{\text{HS}} = 0,5$ )
TZP	<i>triple zeta valence quality plus polarization function</i>
u. a.	unter anderem
<i>XANES</i>	<i>X-ray absorption near edge structure</i>
<i>XAS</i>	<i>X-ray absorption spectroscopy</i>
<i>XES</i>	<i>X-ray emission spectroscopy</i>
$\Phi_{\text{photo}}$	Funktion der photonischen Anregung der <i>HS</i> -Zustände
$\Phi_{\text{therm}}$	Funktion des thermischen Zerfalls der <i>HS</i> -Zustände
z.B.	zum Beispiel

## Anhang



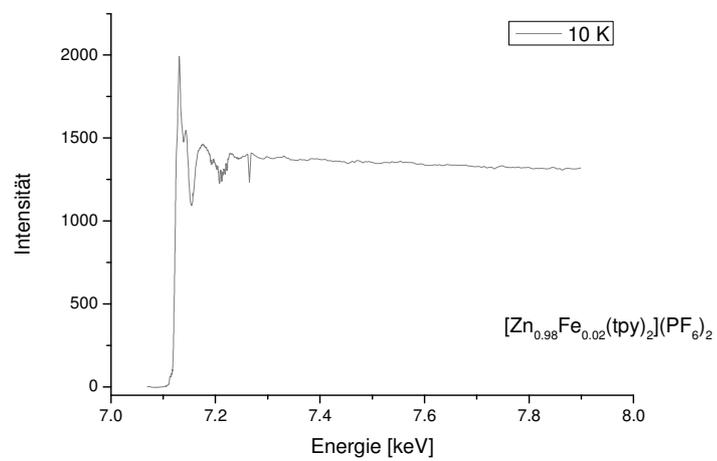
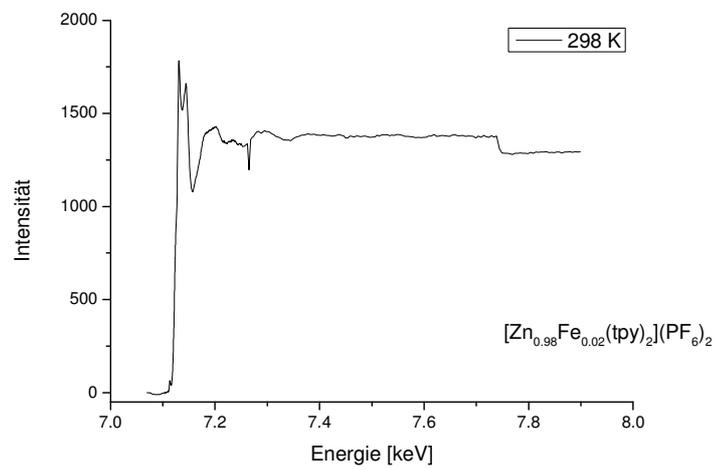
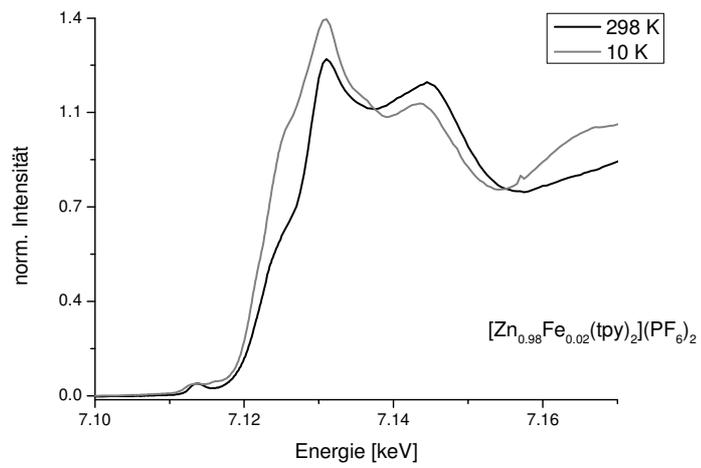


Tabelle 1: Parameter des Fits des Mößbauer-Spektrums der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{1,4-bis-tpy})_2](\text{OAc})_2$  **1** vor und nach dem Zerreiben der Probe in einer Reibschale.

<i>unbehandelt</i>	Isomerieversch. $\delta$ [mm/s]	Quadrupolaufsp. $\Delta E_Q$ [mm/s]	Linienbreite /2 $\omega$ [mm/s]	Flächenanteil [%]
Dublett A	0,2189(49)	0,6906(63)	0,213(12)	87,0(22)
Dublett B	-0,094(17)	0,603(24)	0,20*	13,0(24)

<i>zerrieben</i>	Isomerieversch. $\delta$ [mm/s]	Quadrupolaufsp. $\Delta E_Q$ [mm/s]	Linienbreite /2 $\omega$ [mm/s]	Flächenanteil [%]
Dublett A	0,280(45)	0,757(64)	0,228(34)	66(13)
Dublett B	-0,043(89)	0,64(13)	0,20*	34(11)

Tabelle 2: Parameter des Fits des Mößbauer-Spektrums der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{1,4-bis-tpy})_2](\text{BF}_4)_2$  **n** vor und nach dem Zerreiben der Probe in einer Reibschale.

<i>unbehandelt</i>	Isomerieversch. $\delta$ [mm/s]	Quadrupolaufsp. $\Delta E_Q$ [mm/s]	Linienbreite /2 $\omega$ [mm/s]	Flächenanteil [%]
Dublett A	0,321(11)	0,697(11)	0,228(14)	79,9(81)
Dublett B	0,082(29)	0,831(37)	0,189(39)	20,1(77)

<i>zerrieben</i>	Isomerieversch. $\delta$ [mm/s]	Quadrupolaufsp. $\Delta E_Q$ [mm/s]	Linienbreite /2 $\omega$ [mm/s]	Flächenanteil [%]
Dublett A	0,3256(86)	0,6893(82)	0,2379(94)	77,6(59)
Dublett B	0,096(20)	0,822(24)	0,203(25)	22,4(57)

Tabelle 3: Parameter des Fits des Mößbauer-Spektrums der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{1,4-bis-tpy})_2](\text{ClO}_4)_2$  **n** vor und nach dem Zerreiben der Probe in der Reibschale.

<i>unbehandelt</i>	Isomerieversch. $\delta$ [mm/s]	Quadrupolaufsp. $\Delta E_Q$ [mm/s]	Linienbreite /2 $\omega$ [mm/s]	Flächenanteil [%]
Dublett A	0,299(35)	0,782(34)	0,209(41)	60(14)
Dublett B	0,062(27)	0,899(45)	0,17*	40(11)

<i>zerrieben</i>	Isomerieversch. $\delta$ [mm/s]	Quadrupolaufsp. $\Delta E_Q$ [mm/s]	Linienbreite /2 $\omega$ [mm/s]	Flächenanteil [%]
Dublett A	0,293(30)	0,792(25)	0,222(33)	62(16)
Dublett B	0,060(25)	0,897(31)	0,171(37)	38(15)

Tabelle 4: Parameter des Fits des Mößbauer-Spektrums der Verbindung  $\{[\text{Fe}(\text{1,3-bis-tpy})_2](\text{OAc})_2\}_n$  **2** vor und nach dem Zerreiben der Probe in der Reibschale.

<i>unbehandelt</i>	Isomerieversch. $\delta$ [mm/s]	Quadrupolaufsp. $\Delta E_Q$ [mm/s]	Linienbreite /2 $\omega$ [mm/s]	Flächenanteil [%]
Dublett A	0,350(13)	0,891(12)	0,23*	51,0(44)
Dublett B	0,112(15)	0,950(13)	0,237(16)	49,0(44)

<i>zerrieben</i>	Isomerieversch. $\delta$ [mm/s]	Quadrupolaufsp. $\Delta E_Q$ [mm/s]	Linienbreite /2 $\omega$ [mm/s]	Flächenanteil [%]
Dublett A	0,382(20)	0,903(20)	0,23(27)	47,0(52)
Dublett B	0,114(18)	0,945(18)	0,23*	53,0(52)

Tabelle 5: Parameter des Fits des Mößbauer-Spektrums der Verbindung  $\{[\text{Fe}(\text{tpz})_2](\text{OAc})_2\}_n$  **3** vor und nach dem Zerreiben der Probe in der Reibschale.

<i>unbehandelt</i>	Isomerieversch. $\delta$ [mm/s]	Quadrupolaufsp. $\Delta E_Q$ [mm/s]	Linienbreite /2 $\omega$ [mm/s]	Flächenanteil [%]
Dublett A	0,0440(83)	0,682(14)	0,188(11)	87,0(44)
Dublett B	0,291(62)	1,02(14)	0,21*	13,0(36)

<i>zerrieben</i>	Isomerieversch. $\delta$ [mm/s]	Quadrupolaufsp. $\Delta E_Q$ [mm/s]	Linienbreite /2 $\omega$ [mm/s]	Flächenanteil [%]
Dublett A	0,005(37)	0,707(51)	0,195(55)	45(18)
Dublett B	0,283(37)	0,866(47)	0,210(51)	55(19)

Tabelle 6: Parameter des Fits des Mößbauer-Spektrums der Verbindung  $\{[\text{Fe}(\text{tpz})_2](\text{BF}_4)_2\}_n$  vor und nach dem Zerreiben der Probe in der Reibschale.

<i>unbehandelt</i>	Isomerieversch. $\delta$ [mm/s]	Quadrupolaufsp. $\Delta E_Q$ [mm/s]	Linienbreite /2 $\omega$ [mm/s]	Flächenanteil [%]
Dublett A	0,020(12)	0,522(12)	0,184(14)	48,5(70)
Dublett B	0,304(17)	0,585(13)	0,207(20)	51,5(66)

<i>zerrieben</i>	Isomerieversch. $\delta$ [mm/s]	Quadrupolaufsp. $\Delta E_Q$ [mm/s]	Linienbreite /2 $\omega$ [mm/s]	Flächenanteil [%]
Dublett A	0,017(19)	0,516(28)	0,181(26)	29,1(71)
Dublett B	0,274(15)	0,649(13)	0,234(17)	70,9(79)

Tabelle 7: Parameter des Fits des Mößbauer-Spektrums der Verbindung  $\{[\text{Fe}(\text{tppz})_2](\text{ClO}_4)_2\}_n$  vor und nach dem Zerreiben der Probe in der Reibschale.

<i>unbehandelt</i>	Isomerieversch. $\delta$ [mm/s]	Quadrupolaufsp. $\Delta E_Q$ [mm/s]	Linienbreite /2 $\omega$ [mm/s]	Flächenanteil [%]
Dublett A	0,0485(74)	0,547(11)	0,204(10)	72,7(54)
Dublett B	0,259(16)	0,739(25)	0,186(22)	27,3(53)

<i>zerrieben</i>	Isomerieversch. $\delta$ [mm/s]	Quadrupolaufsp. $\Delta E_Q$ [mm/s]	Linienbreite /2 $\omega$ [mm/s]	Flächenanteil [%]
Dublett A	0,060(25)	0,55*	0,221(27)	62(14)
Dublett B	0,265(26)	0,669(37)	0,207(31)	38(14)

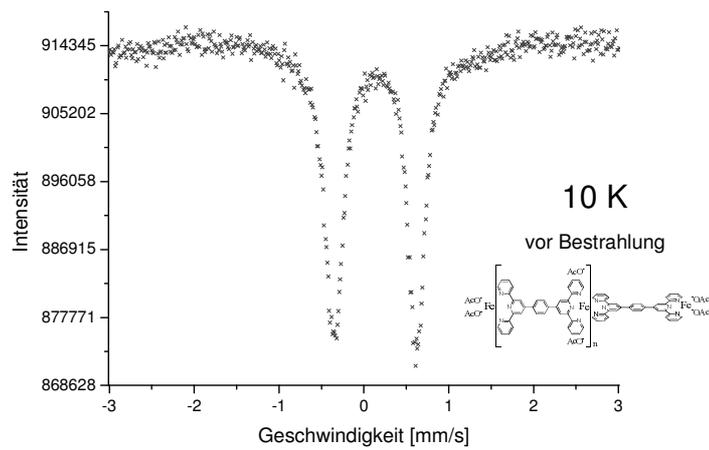
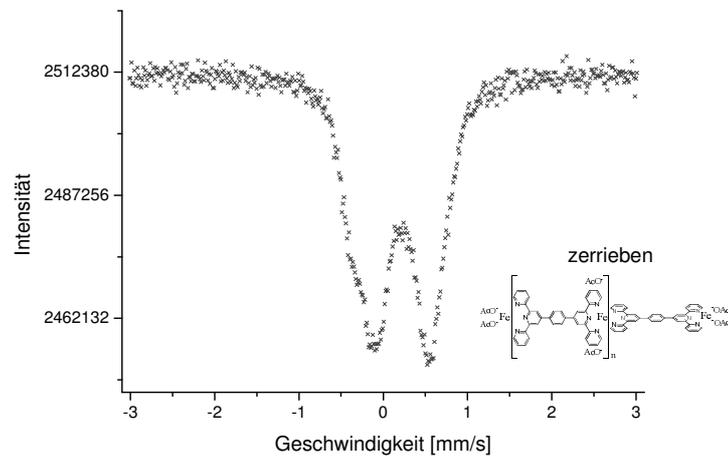
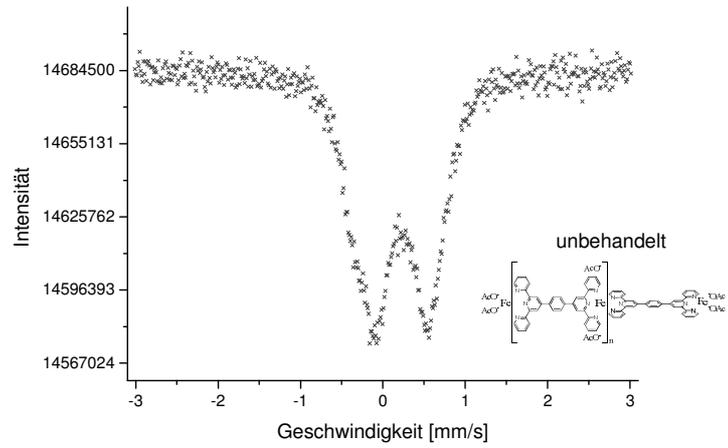
Tabelle 8: Parameter des Fits des Mößbauer-Spektrums der Verbindung  $\{[\text{Fe}(1,4\text{-bis-tpy})_2](\text{OAc})_2\}_n$  1 vor und während der Lichtbestrahlung der Probe bei 10 K.

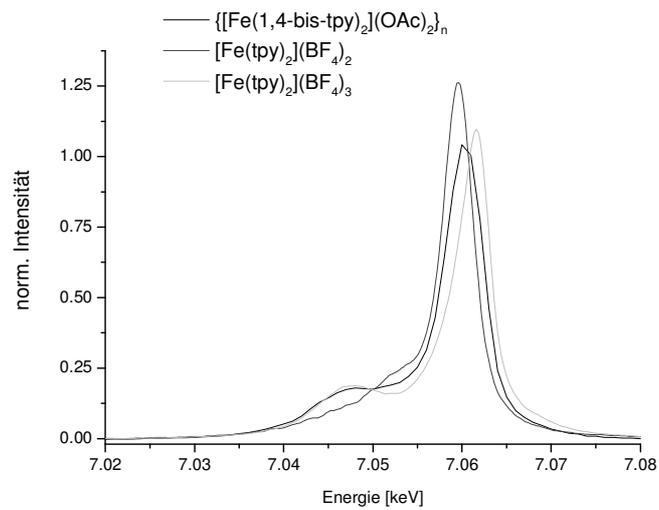
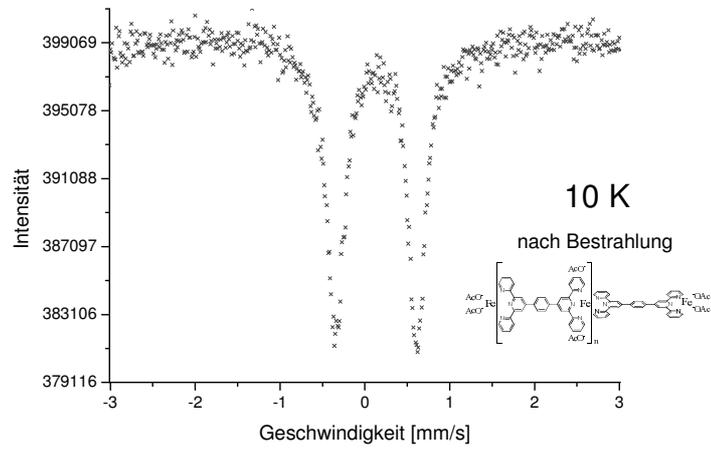
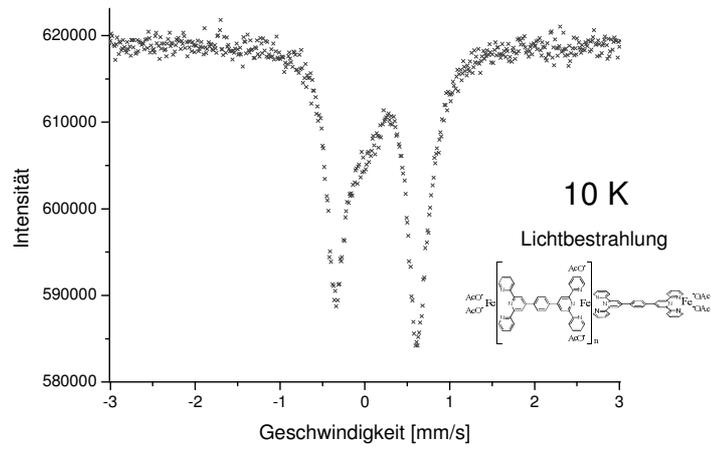
<i>10 K</i>	Isomerieversch. $\delta$ [mm/s]	Quadrupolaufsp. $\Delta E_Q$ [mm/s]	Linienbreite /2 $\omega$ [mm/s]	Flächenanteil [%]
Dublett A	0,131*	0,95*	0,1146(79)	61,3(13)
Dublett B	0,1369(41)	1,016(14)	0,131(15)	38,6*

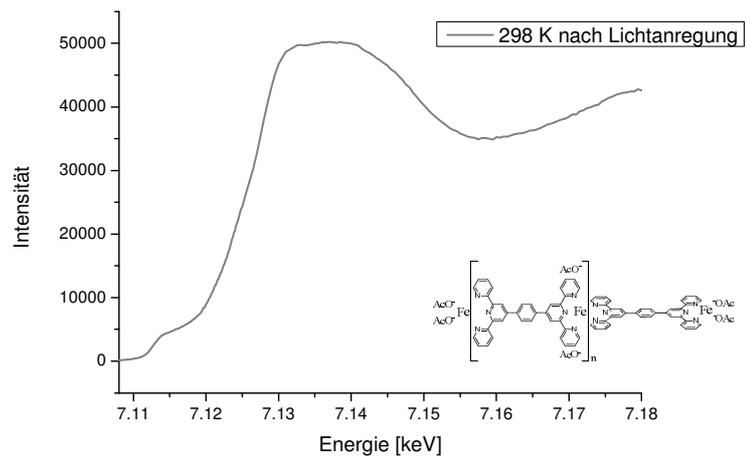
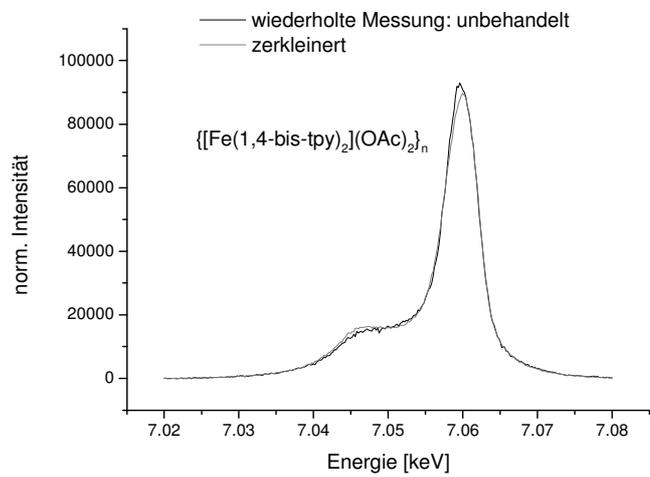
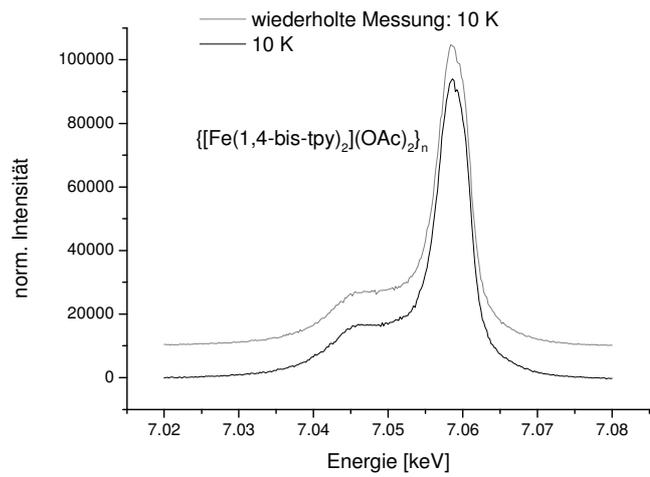
<i>10 K + Licht</i>	Isomerieversch. $\delta$ [mm/s]	Quadrupolaufsp. $\Delta E_Q$ [mm/s]	Linienbreite /2 $\omega$ [mm/s]	Flächenanteil [%]
Dublett A	0,1313(23)	0,9505(48)	0,1177(43)	58,7(29)
Dublett C	0,337(12)	0,755(14)	0,216(15)	41,3(35)

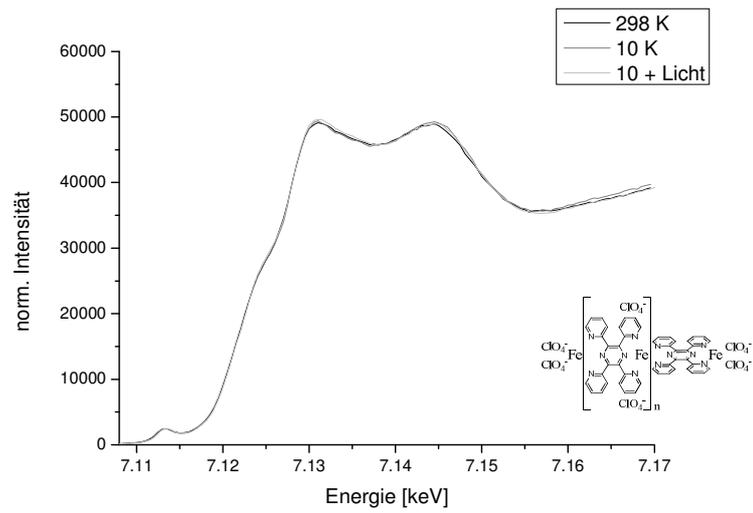
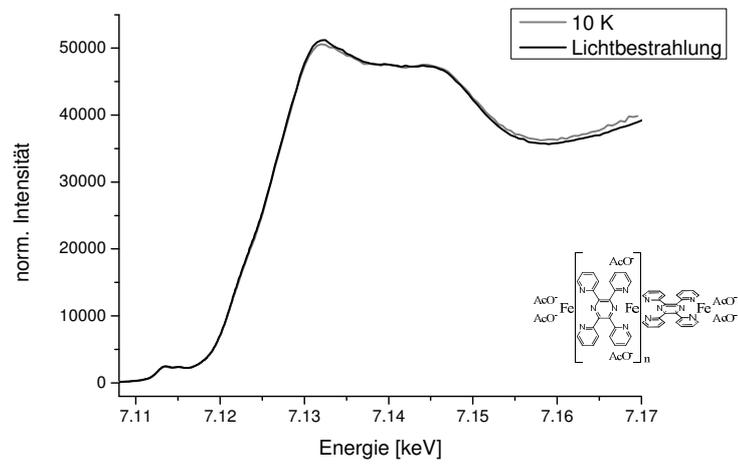
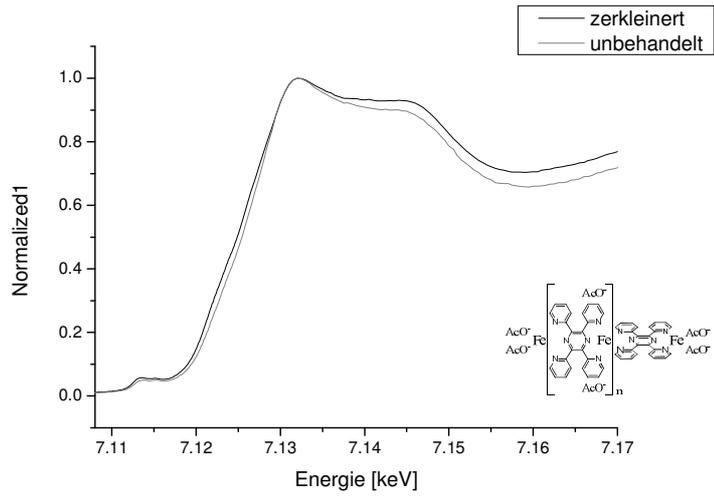
Tabelle 9: Parameter des Fits des Mößbauer-Spektrums der Verbindung  $\{[\text{Fe}(1,4\text{-bis-tpy})_2](\text{OAc})_2\}_n$  1 bei 10 K nach der Lichtbestrahlung der Probe.

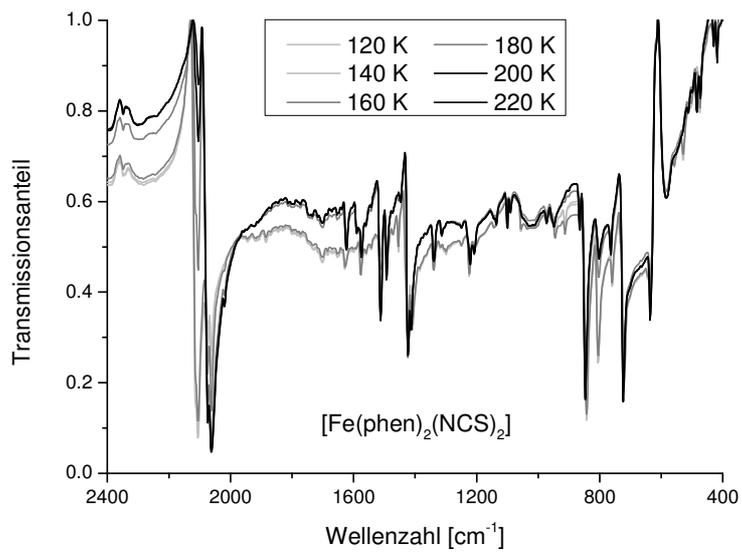
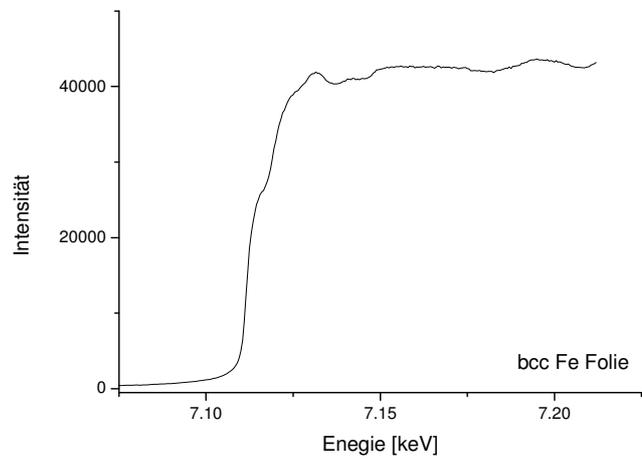
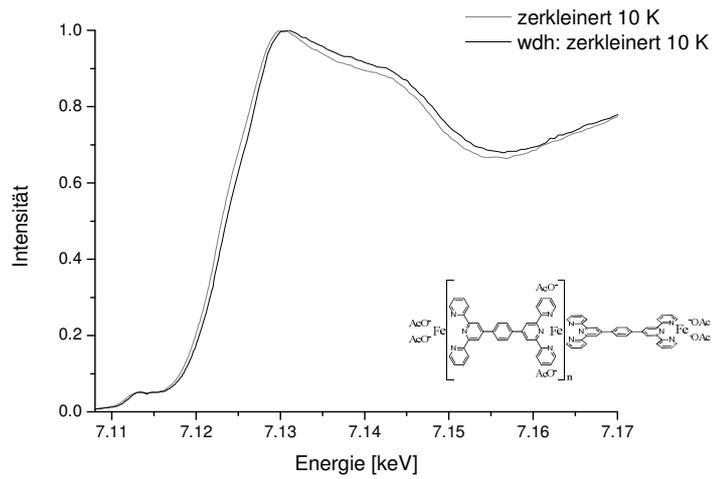
<i>10 K nach Licht</i>	Isomerieversch. $\delta$ [mm/s]	Quadrupolaufsp. $\Delta E_Q$ [mm/s]	Linienbreite /2 $\omega$ [mm/s]	Flächenanteil [%]
Dublett A	0,131*	0,95*	0,114*	61,2*
Dublett B	0,1395(51)	0,972(10)	0,114*	38,8(13)











## Kurzlebenslauf

Name: Patrick Kofi Homenya  
Geburtsdatum: 23.09.1983  
Geburtsort: Northeim  
Staatsangehörigkeit: deutsch

### Beruflicher Werdegang

10/2004 Beginn Studium im Studiengang *Chemie Diplom*  
an der Leibniz Universität Hannover  
11/2009 Abschluss des Studiengangs *Chemie Diplom*  
03/2010 Beginn Promotionsstudium sowie wissenschaftliche Mitarbeit  
an der Leibniz Universität Hannover  
02/2014 Antrag auf Promotion  
09/2014 Promotion *Doktor der Naturwissenschaften*