

Mehrkernige Komplexverbindungen mit sequentiellen und konzertierten Schalteffekten

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. Morris Wolff

2020

Referent: Prof. Dr. Ing. Franz Renz

Korreferent: Prof. Dr. Thomas Bredow

Tag der Promotion: 28.05.2020

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird das Verhalten magnetisch schaltbarer mehrkerniger Metall-Komplexe theoretisch erforscht. Es wird gezeigt, unter welchen Bedingungen die Komplexe einen Spin Crossover zeigen. Dieser kann durch Mössbauer-Messungen und durch Berechnungen mit geeigneten Hybrid-Funktionalen und sehr großen All-Elektronen-Basis-Sätzen charakterisiert werden. Der Spin Crossover entspricht einem magnetischen Schaltvorgang. Die in dieser Arbeit untersuchten Komplexe sind durch Temperaturerhöhung sequentiell schaltbar. Diese Komplexe liegen bei tiefen Temperaturen (20 K) im Low Spin-Zustand (LS) vor. Beim Erwärmen von 20 K auf 300 K gehen alle Spin Crossover-Zentren nacheinander vom LS-Zustand in den High Spin-Zustand (HS) über. Die in dieser Arbeit untersuchten Komplexe können bei tiefen Temperaturen durch Bestrahlung mit Laser-Licht (25 mW/cm² 514.5 nm, grün, Argon-Ionen-Laser) auch konzertierte Spin Crossover-Prozesse (SCO) durchführen. In diesem Prozess gehen alle Spin Crossover-Zentren gleichzeitig vom LS-Zustand in den HS-Zustand über. Durch theoretische Berechnungen mit den Hybrid-Funktionalen B3LYP und OPBE wird demonstriert, wie der HS-Zustand eines SCO-Zentrums relativ zum LS-Zustand stabilisiert, wenn das Fe(II) im Stark-Feld zu ein Fe(III) oxidiert wird. Außerdem wird beobachtet, dass für Komplexe mit starren Liganden, in denen die Spin-Dichte in allen drei Spin-Zuständen Low Spin (LS), High Spin (HS) und intermediate Spin (ES) am Metallatom lokalisiert bleibt, OPBE die besseren Resultate ergibt als B3LYP. Im Gegensatz dazu liefert B3LYP bei Komplexen bei Komplexen mit nichtstarr, unter Spannung stehenden und deformierbaren Liganden, in denen die Spin-Dichte in der Reihenfolge LS < ES << HS zunehmend auf die Donor-Atome des Liganden übertragen wird, B3LYP die besseren Resultate.

Schlagwörter: Spin-Übergang, Hybridfunktionale, Eisenkomplexe

Abstract

In this thesis the magnetic behavior of polynuclear metal complexes will be investigated theoretically. It will be studied under which conditions the complexes exhibit a spin crossover (SCO). This SCO will be characterized by Mössbauer measurements and theoretical calculations with hybrid functionals and all-electron basis sets. This SCO corresponds to a magnetic switching. At low temperatures (20K) the complexes investigated in this thesis are in the low spin (LS) state. By increasing the temperature, the complexes will switch sequentially, i. e. all SCO centers switch separately from the LS state into the high spin (HS) state. The complexes exhibit at low temperatures after radiation with laser light (25 mW/cm² 514.5 nm, green, argon ion laser) concerted magnetic switching, so that all SCO centers switch simultaneously from the LS state into the HS state. Mössbauer measurements reveal the change of the molecular LS and HS fractions of the SCO centers at low temperatures by heating or radiation and the detection of intramolecular redox processes by radiation of the complexes. Theoretical calculations with the hybrid functionals B3LYP and OPBE demonstrate the stabilization of the HS state relative to the LS state on one SCO center, if the Fe(II) will be oxidized to an Fe(III) in the strong ligand field. For complexes with rigid ligands in which the spin density remains localized at the metal atom, in all three investigated spin states LS, HS, intermediate spin ES, the hybrid functional OPBE provides better results. In contrast for complexes with flexible ligands in which the spin density is transferred from metal atom to the donor atoms of the ligands, in increasing order LS < ES << HS, the hybrid functional B3LYP gives better results.

Keywords: Spin-crossover, hybrid functionals, Ironcomplexes

Danksagung

Hiermit möchte ich allen, die mich in meiner Promotion und in meinem Leben unterstützt und beraten haben, ganz herzlich danken.

Dazu gehören aus meiner unmittelbaren Familie:

Meine Mutter Gabriele Wolff

Mein Stiefvater Thomas Wolff

Meine Halbschwestern Nina Wolff und Anja Wolff

Aus der Familie von meinen beiden Halbbrüdern:

Mein Vater Abdul Careem Jamaldeen

Meine beiden Halbbrüder Phil Jamaldeen und Tim Jamaldeen

Mein Doktorvater, mein Zweitgutachter und der Prüfungsvorsitzende:

Doktorvater: Professor Dr. Ing. Franz Renz

Zweitgutachter: Professor Dr. Thomas Bredow

Prüfungsvorsitz: Professor Dr. Josef-Christian Buhl

Meine Freunde:

Stephan Korden, Cesare Immanuel Alexander Delbrück, Sven Worff, Nima Mir Gods, Dietlinde Preiss, Sebastian Matera, Andreas Zacholowsky, Thorsten Kroll, Matthias Gramzow, Jonas Lukic, Tamaro Lukic, Dorian Lukic, Pascal Gienapp, Björn Kühnle, Klaus Möller

Meine ehemaligen Arbeitskollegen und Arbeitgeber:

Lukas Goehring, Barbara Kutz, Thomas Eggers, Professor Dr. Stephan Herminghaus, Alexey Stepanyuk, Patrick Homenya, Christoph Krüger, Driss Nariaki, Lars Heyer, Clemens Buss, Johannes Blaschke, Prof. Dr. Kai Leonhard

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	I
Abstract	II
Danksagung	III
Inhaltsverzeichnis	IV
Abkürzungsverzeichnis	VI
1 Einführung und Zielsetzung	1
2 Quantenmechanik	2
2.1 Grundlegende Prinzipien	2
2.2 Potential und Hamilton-Operator von Elektronen in gebundenen Zuständen im Atom	4
2.3 Erwartungswerte	5
2.4 Hartree-Fock-Theorie (HF) für die gebundenen Zustände im Atom	5
2.5 Herleitung der HF-Methode für Fermionen und Spin in der HF-Methode	7
2.6 Geschlossenschalige Systeme (Restricted Hartree-Fock)	9
2.7 Offenschalige Systeme (Unrestricted Hartree-Fock)	10
2.8 Dichtefunktional-Theorie (DFT)	11
2.9 Lokale Dichte-Approximation (LDA) und Lokale Spin-Dichte-Approximation (LSDA)	12
2.10 Generalisierte Gradient-Approximation	14
2.11 Das Hybrid-Funktional B3LYP	18
2.12 Das Funktional OPBE	20
2.13 Mössbauer-Spektroskopie	21
3 Vorarbeiten der Arbeitsgruppen Renz und Boca und Arbeiten anderer Arbeitsgruppen im Bereich magnetischer Metall-Komplexe und Spin-Crossover Verbindungen	24
3.1 Experimentelle Arbeiten	24
3.2 Theoretische Berechnungen	32
4 Berechnung von ein- und zweikernigen Eisen(III)-Komplexen als Spin-Crossover-Verbindungen	33
4.1 Berechnung der einkernigen Komplexe	35
4.2 Berechnung der Potentialkurven für den HS- und LS-Zustand der einkernigen Komplexe	41
4.3 Berechnung der zweikernigen Komplexe	42
4.3.1 Berechnung der zweikernigen Komplexe: Substituenten-Effekte und Spin-Dichte-Verteilungen	45
4.3.2 Vergleich der Genauigkeit der Hybrid-Funktionale B3LYP und OPBE	53
4.4 Thermisch sequentiell und photochemisch konzertiert schaltbare Metall-Komplexe in den Arbeiten von Renz und Boca	55
4.4.1 Thermisch sequentiell schaltbare Komplexe in den Arbeiten von Boca und Renz	55

4.4.2	Messung der nonanuklearen Komplexe, um konzertierte Spin-Crossover-Effekte festzustellen	56
4.4.3	Photochemisch konzertiert schaltbare Komplexe und deren Charakterisierung durch Mössbauer Spektroskopie	57
4.4.4.	Theoretische Berechnung der dinuklearen Modell-Komplexe	62
5	Diskussion und Ausblick	71
5.1	Diskussion	71
5.2	Ausblick.....	73
6	Literatur	74
7	Anhang	77
7.1.	Lebenslauf	77

Abkürzungsverzeichnis

LS	... Low Spin-Zustand (low spin state)
ES	... Intermediärer Spin Zustand (intermediate spin state)
HS	... High Spin-Zustand (high spin state)
HF	... Hartree-Fock-Theorie
RHF	... Restricted Hartree-Fock
UHF	... Unrestricted Hartree-Fock
\hat{H}	... Hamilton-Operator
E	... Energie des Systems
Ψ	... Wellenfunktion; Gesamt-Wellenfunktion des elektronischen Gesamt-Zustandes
DFT	... Dichtefunktionaltheorie
QM	... Quantenmechanik
$V(\vec{r})$... potentielle Energie; Potential
V_{el}	... potentielle Energie der Elektronen
V_{Zi}	... potentielle Energie der Kerne
$T(\vec{r})$... kinetische Energie
\vec{r}	... Position des Teilchens
N	... Zahl der Elektronen
A	... Zahl der Atome
ϕ_i	... Spin-Orbitale
ρ	... Elektronendichte
ρ_{\uparrow}	... Elektronendichte „Spin-up“
ρ_{\downarrow}	... Elektronendichte „Spin-down“
ϵ_{xc}	... Austausch- und Korrelationsenergie
ϵ_c	... Korrelationsenergie
ϵ_x	... Austauschenergie
CC	... Coupled Cluster
MP	... Møller-Plesset-Störungstheorie
LDA	... Local Density Approximation
LSDA	... Local Spin Density Approximation
$F_x(s)$... real-space Cut-off-Faktor
GGA	... General Gradient Approximation, Gradienten-Approximation
PBE	... PBE Functional ()
LYP	... Lee Yang Parr Functional
SCF	... Self Consistent Field
A,B,C,D	... anpassbare Parameter im high density limit
g_0, g_1, g_2	... anpassbare Parameter im low density limit
GAUSSIAN09	... Quantenmechanisches Softwarepaket
TZP	... triple- ζ polarisierte Basissätze

DZP ... double- ζ polarisierte Basissätze
 6-311G*, 6-311+G*, 6-311+G(3df), CEP-31G,
 ... All-Elektronen Basissätze
 Lanl2DZ
 ... Pseudopotential Basissätze
 TPSSh, SVWN, BP86, BPW91, B3PW91,
 ... Funktionale
 OPTX, PBE, B3LYP, B2LYP, BLYP,
 ... Funktionale
 OPBE ... Funktional Kombination aus OPTX und PBE
 BP ... Becke-Perdew Funktional
 OPT ... Keyword für Geometrieoptimierungen in GAUSSIAN09
 CN⁻ ... Zyanid Anion; Ligand
 L⁵ ... Pentadentat-Ligand
 Fe(II) ... Eisen(II)
 Fe(III) ... Eisen(III)
 [ML] ... Komplex aus Lewis-Säure M und Lewis-Donor Ligand L
 ϵ_0 ... Dielektrizitätskonstante des Vakuums
 Z ... Kernladung
 e ... Elementarladung
 R_a ... Kernradius, angeregter Zustand
 R_g ... Kernradius, Grundzustand
 A ... Index für Absorber
 Q ... Index für Quelle
 δ ... chemische Verschiebung oder Isomerie-Verschiebung [mm/sec]
⁵⁷Fe ... Eisen-Isotop 57; oder ⁵⁷Fe
⁵⁷Co ... Kobalt-Isotop 57; oder ⁵⁷Co
⁵⁷Co/Rh
 ... radioaktive Quelle aus ⁵⁷Co-Isotopen in metallischer Rhodium-Matrix
 QS ... Quadrupol-Aufspaltung
 eQ ... skalares Quadrupolmoment
 ΔE_Q ... Quadrupol-Aufspaltung [mm/sec]
 V_{zz} ... Haupt-Achsenwert des elektrischen Feldgradienten (hier: z-Achse)
 d_{z2}, d_{x2-y2}, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}
 ... d-Orbitale
 A,B ... einfach entartetes Mulliken Termsymbol in Molekülen
 E ... doppelt entartetes Mulliken Termsymbol in Molekülen
 T ... dreifach entartetes Mulliken Termsymbol in Molekülen
 a,b ... einfach entartetes Mulliken Termsymbol in Orbitalen
 e ... doppelt entartetes Mulliken Termsymbol in Orbitalen
 t ... dreifach entartetes Mulliken Termsymbol in Orbitalen
 e_g ... doppelt entartetes Mulliken Termsymbol für (d_{z2}, d_{x2-y2}) Orbitale im Oktaeder
 t_g ... dreifach entartetes Mulliken Termsymbol für (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) Orbitale im Oktaeder
 py ... Pyridin Ligand

NO ... Nitro Ligand
Bu ... Butyl Ligand

1 Einführung und Zielsetzung

Die Zielsetzung dieser Dissertation ist die Untersuchung von Geometrien und Stabilitäten der Spin-Zustände von mono- und dinuklearen Eisen-Komplexen. Bei den theoretischen Simulationen, in denen die geometrischen, elektronischen und energetischen Parameter neuer Verbindungen berechnet werden, sollen die folgenden Ziele erreicht werden:

- 1.) Berechnung bekannter Verbindungen und Vergleich der berechneten Ergebnisse (Geometrien, elektronische Besetzung, Energien) mit den experimentellen Ergebnissen dieser Verbindung bzw. einer vergleichbaren Verbindung, die mit der berechneten Verbindung in den gewünschten Punkten (Liganden-Feld, Bindungsenergie, Ionisierungsenergie) übereinstimmt – Methodentest, ggf. Auswahl bestimmter Modellparameter.
- 2.) Berechnungen bestimmter Eigenschaften (Energiedifferenzen, elektronische Besetzung, Orientierung, Form) von Modell-Molekülen, um experimentell festgestellte Effekte an den Modell-Molekülen ähnlichen Verbindungen theoretisch zu untermauern.
- 3.) Berechnungen neuer Moleküle, um die Synthesewege, die geometrischen, energetischen und elektronischen Eigenschaften neuer Verbindungen vorherzusagen.

DFT-Methoden (DFT: Dichtefunktionaltheorie) sind im Allgemeinen recht zuverlässig, um geschlossenschalige Systeme, wie organische Verbindungen und anorganische Moleküle und Komplexe ohne ungepaarte Elektronen zu berechnen. Bei offenschaligen Systemen, wie den meisten Eisen-Komplexen, treten allerdings starke Komplikationen auf. Um das nachvollziehen zu können, müssen die beiden Modelle der Quantenmechanik betrachtet werden, die allen späteren quantenmechanischen Berechnungsmethoden und damit auch den in dieser Arbeit verwendeten Hybridverfahren zu Grunde liegen. Das sind die Hartree-Fock-Theorie (HF) und die Dichtefunktionaltheorie (DFT). Zudem werden auch die Grundlagen der Quantenmechanik (QM) kurz erläutert, um verständlich zu machen, warum überhaupt Näherungen gemacht werden müssen.

2 Quantenmechanik

2.1 Grundlegende Prinzipien

Die Quantenmechanik verknüpft die klassischen Gesetze der Mechanik mit Operatoren, wie z. B. dem Hamilton-Operator. Die Wahl der Operatoren kommt dadurch zustande, dass die kontinuierlichen Bewegungen makroskopischer Objekte der klassischen Mechanik mit genau festgelegter Größe, durch die mathematischen Funktionen von Wellen mikroskopischer Teilchen (Elektronen, Protonen, Atomkernen) in der Quantenmechanik ersetzt werden müssen, wobei die Welle nur bestimmte stationäre Zustände annehmen kann – alle anderen Zustände der Welle oder des Wellenpaketes sind zeitlich veränderlich (nicht stationär). Der Operator-Formalismus erlaubt die Ableitung der Wellenfunktion Ψ , um mechanisch relevante Größen wie Impulse, Positionen, Energien und gegebenenfalls auch zeitliche Propagationen von Wellen (und Wellenpaketen – im Folgenden auch Wellen genannt) berechnen zu können. Das Betragsquadrat der Wellenfunktion gibt die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte des Teilchens an. Die Wellenfunktion ist eine Funktion von Ort und Zeit. Für die Atom-Physik heißt das, dass die Elektronen auf bestimmten stationären Zuständen im Atom lokalisiert sind. In der Physik heißen diese stationären Zustände Ein-Elektronen-Wellenfunktionen, in der Chemie „Orbitale“. Nehmen zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin denselben stationären Zustand bezüglich Hauptquantenzahl, Nebenquantenzahl und magnetischer Quantenzahl ein, so resultieren Zwei-Elektronen-Wellenfunktionen –in der Chemie wird auch dafür der Begriff „doppelt besetztes Orbital“ verwendet.

Die Wellenfunktionen werden durch die Schrödinger-Gleichung $\hat{H}\Psi = E\Psi$ ermittelt. Dabei ist Ψ eine Determinante aus Spinorbitalen, die Produkte aus Raumorbitalen und Spinfunktionen sind, \hat{H} ist der Hamilton-Operator und E ist die Energie des Systems bei der gegebenen Wellenfunktion. Der Hamilton-Operator eines Elektrons im Atom oder Molekül wird durch zwei Größen bestimmt. Das eine ist die kinetische Energie, d. h. mathematisch die zweite Ableitung der Wellenfunktion nach dem Ort und Multiplikation mit $-\frac{\hbar^2}{2m}$. Das zweite ist das Potential $V(\vec{r})$, das von der Position (\vec{r}) des Teilchens oder der Teilchen abhängt. Ist dieses Potential zeitlich veränderlich, z. B. durch Einbringen von Materie in elektrisch oder magnetisch zeitlich veränderliche Felder, so ist auch der Hamilton-Operator zeitabhängig. Der

stationäre Zustand ist hierbei nur ein Spezialfall – bei allgemein physikalischen Fragestellungen wird mit der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung (Gl. 1) gerechnet.

Gl. 1

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \hat{H}(\vec{r}, t) \Psi(\vec{r}, t)$$

Erst bei der Berechnung von stationären Zuständen kann die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung mathematisch in eine zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung mit den Eigenschaften von $\Psi(\vec{r})$ transformiert werden. Der Grund ist die Faktorisierbarkeit der zeitabhängigen Wellenfunktion gemäß Gl. 2:

Gl. 2

$$\Psi(\vec{r}, t) = \phi(\vec{r})\chi(t)$$

Dadurch kann der zeitabhängige Teil der Wellenfunktion aus der Gleichung separiert werden und es bleibt die Eigenwert-Gleichung (Gl. 3), die in der Chemie und Physik als zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung bekannt ist. Da bei der Berechnung von Atomen und Molekülen im Grundzustand eine Einwirkung von zeitlich veränderlichen Feldern aller Art ausgeschlossen wird, ist auch der Hamilton-Operator zeitunabhängig.

Gl. 3

$$\hat{H}(\vec{r})\Psi(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\vec{r}) + \hat{V}(\vec{r})\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r})$$

Das Potential $V(\vec{r})$ ist hier der problematische Faktor, da die Bewegung von Elektronen im Vakuum ohne Potential gemäß der Wellengleichung analog von Lichtwellen beschreibbar

wäre. Durch das Potential $V(\vec{r})$ werden aber die Elektronen gebunden (bei attraktivem Potential) oder in eine andere Richtung gedrängt (bei repulsivem Potential). Die Kernpotentiale (attraktiv) und die Potentiale der Elektronenwechselwirkungen untereinander (repulsiv) bestimmen am Ende Geometrie, Bindungsenergien, Anregbarkeit der Moleküle und den daraus resultierenden physikalischen und chemischen Eigenschaften der Molekülverbände (dichte Gase, kondensierte Materie).

2.2 Potential und Hamilton-Operator von Elektronen in gebundenen Zuständen im Atom

Der Hamilton-Operator eines Elektrons in einem gebundenen Zustand mit einem Atomkern und den anderen Elektronen wird durch Gl. 4 wiedergegeben (die Gleichungen für die Energien und Hamilton- bzw. Fock-Operatoren sind in atomaren Einheiten angegeben):

Gl. 4

$$\begin{aligned}\hat{H} &= T + V = T_i + V_{Zi} + V_{ei} \\ &= -\frac{\nabla_i^2}{2} - \frac{Z_A}{|r_i - R|} + \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|r_i - r_j|}\end{aligned}$$

Der erste Term gibt die kinetische Energie der Elektronen an, das Vorzeichen ist negativ. Der zweite Term ist die Wechselwirkung des Elektrons i mit dem Kern des Atoms (Elektron-Kern-Anziehung) und ist negativ (entgegengesetztes Vorzeichen der beiden Ladungen). Der dritte Term gibt die Wechselwirkungen des Elektrons i mit anderen Elektronen $j \neq i$ an, dieser Term ist immer positiv (gleiches Vorzeichen der beiden Ladungen). Die Summen für die Elektronen gehen bis N (für Moleküle auch Summen über die Atome A).

2.3 Erwartungswerte

Die Quantenmechanik liefert nur Wahrscheinlichkeiten als Aussage über eine bestimmte Eigenschaft des Teilchens (Elektron). Die Atomkerne werden in quantenmechanischen Berechnungen in der Regel als klassische Teilchen – ohne Wellennatur – behandelt. Im Allgemeinen ist die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung aufgrund der $\frac{1}{r_{ij}}$ -Terme nicht analytisch lösbar. Aus diesem Grund müssen Erwartungswerte berechnet werden (Gl. 5). Für die Energie eines stationären, zeitunabhängigen Systems gilt (Gl. 6). Der Erwartungswert ist der Mittelwert der gesuchten Größe, gemittelt über die zeitlichen und örtlichen Funktionswerte der Wellenfunktion. Das Integral erstreckt sich somit über den gesamten Aufenthaltsraum des Teilchens.

Gl. 5

$$f(\hat{r}(t), p(\hat{r}), t) = \langle \hat{f} \rangle(t) = \int \Psi^*(\hat{r}, t) f(\hat{r}, \hat{p}, t) \Psi(\hat{r}, t) d^3r$$

Gl. 6

$$\langle E \rangle = \int \Psi^*(\hat{r}) \left(-\frac{\nabla^2}{2} + V(\hat{r}) \right) \Psi(\hat{r}) d^3r$$

Die Berechnung von Erwartungswerten der Energie ist in der Quantenchemie ein wichtiges Mittel, um Gesamtenergien von Atomen und Molekülen zu berechnen.

2.4 Hartree-Fock-Theorie (HF) für die gebundenen Zustände im Atom

In der Hartree-Fock-Theorie (HF) tritt an die Stelle des Hamilton-Operators der Fock-Operator (Gl. 7).

Gl. 7

$\langle E \rangle \rightarrow \text{Variationsverfahren} \rightarrow \hat{F}\phi = \varepsilon\phi$

$$\begin{aligned} \hat{F}\{\phi(r)\} &= \hat{T} + \hat{V}_{Ze} + \hat{J}_j + \hat{K}_j = \hat{h} + \sum_{j \neq i}^N \left(\langle \phi_j | \frac{1}{r_{12}} | \phi_j \rangle - |\phi_j\rangle \langle \phi_j| \frac{1}{r_{12}} \right) \\ &= \left[\sum_i -\frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_A \frac{Z_A}{|r_i - R_A|} + \sum_{j \neq i}^N \int \frac{|\phi_j|^2}{|r_i - r_j|} dr_j - \int \frac{\phi_i \phi_j^*}{|r_i - r_j|} dr_j \right] \phi_j \end{aligned}$$

Die Herleitung der Hartree-Fock-Gleichungen erfolgt durch die Darstellung der Gesamtwellenfunktion Ψ als Slater-Determinante von Spin-Orbitalen ϕ_i (Gl. 8) [1]. Die Slater-Determinante ist der Lösungsansatz der Schrödinger-Gleichung für ein System aus N Elektronen.

Gl. 8

$$\Psi(x) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \cdots & \phi_N(1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(N) & \cdots & \phi_N(N) \end{vmatrix}$$

Die Spin-Orbitale ϕ_i sind zueinander orthogonal. Die Orthogonalität ist durch den mathematischen Formalismus bedingt, der besagt, dass jede Wellenfunktion eine Eigenfunktion des Hamilton-Operators ist. Mathematisch werden aus der Fock-Matrix die Eigenwerte und orthogonalen Eigenfunktionen berechnet. Durch die sogenannten Post-Hartree-Fock-Methoden (Coupled Cluster, Møller-Plesset-Störungstheorie) kann die Energie immer besser optimiert werden. Diese Systematik existiert nur für die Hartree-Fock- und Post-Hartree-Fock-Ansätze, aber nicht für die im folgenden besprochene Dichtefunktionaltheorie.

2.5 Herleitung der HF-Methode für Fermionen und Spin in der HF-Methode

Die Gesamtenergie wird über den Erwartungswert (Gl. 5) berechnet. Unter Ausnutzung der Orthogonalität der Ein-Elektronen-Wellenfunktionen ϕ_i , kann die Gl. 5 in Gl. 9 umgeformt werden.

Gl. 9

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$$

$$\hat{H} = \hat{F}\{\phi(r)\} = \hat{h} + \hat{j} + \hat{K}$$

$$\langle E[\{\phi_i\}] \rangle = \sum_{\alpha}^N \langle \phi_{\alpha} | \hat{h} | \phi_{\alpha} \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\alpha}^N \sum_{\gamma \neq \alpha}^N \left(\langle \phi_{\alpha} \phi_{\alpha} | \frac{1}{r_{12}} | \phi_{\gamma} \phi_{\gamma} \rangle - \langle \phi_{\alpha} \phi_{\gamma} | \frac{1}{r_{12}} | \phi_{\alpha} \phi_{\gamma} \rangle \right)$$

Da die Orthogonalität der Spinorbitale ϕ_i erhalten bleiben soll, wird anstatt der Energie, die Lagrange-Funktion \mathcal{L} (Gl. 10) minimiert [1].

Gl. 10

$$\mathcal{L} = E[\{\phi_i\}] - \sum_{\alpha}^N \sum_{\gamma \neq \alpha}^N \varepsilon_{\alpha\gamma} (\delta_{\alpha\gamma} - \langle \phi_{\alpha} | \phi_{\gamma} \rangle)$$

Die Minimierung von \mathcal{L} ergibt (Gl. 11)

Gl. 11

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \phi_m^*} &= \frac{\partial}{\partial \phi_m^*} \left\{ \sum_{\alpha} \langle \phi_{\alpha} | \hat{h} | \phi_{\alpha} \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\gamma \neq i} (\langle \phi_{\alpha} \phi_{\gamma} | \phi_{\gamma} \phi_{\alpha} \rangle - \langle \phi_{\alpha} \phi_{\gamma} | \phi_{\alpha} \phi_{\gamma} \rangle) \right. \\ &\quad \left. - \sum_{\alpha \gamma} \varepsilon_{\alpha \gamma} (1 - \langle \phi_{\alpha} | \phi_{\gamma} \rangle) \right\} \\ &= \hat{h} | \phi_m \rangle + \sum_{\gamma \neq m} \int \phi_{\gamma}^*(r_1) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\gamma}(r_1) \phi_m(r_2) d^3 r_1 - \int \phi_{\gamma}^*(r_1) \frac{1}{r_{12}} \phi_m(r_1) \phi_{\gamma}(r_2) d^3 r_1 \\ &\quad - \sum_{\gamma} \varepsilon_{m \gamma} \langle \phi_m | \phi_{\gamma} \rangle \end{aligned}$$

Da der Summand mit $\gamma = m$ gleich null ist kann er hinzugenommen werden und aus Gl. 11 resultiert Gl. 12, wobei jetzt alle Gleichungen identisch sind und im Summenzeichen der Index m weggelassen werden kann [1].

Gl. 12

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \phi_m^*} = \hat{h} | \phi_m \rangle + \sum_{\gamma} (\langle \phi_{\gamma} \phi_{\gamma} | \phi_m \rangle - \langle \phi_{\gamma} \phi_m | \phi_{\gamma} \rangle) - \sum_{\gamma} \varepsilon_{m \gamma} | \phi_{\gamma} \rangle = 0$$

Daraus ergibt sich der Fock-Operator (Gl. 13).

Gl. 13

$$\hat{F}|\phi_m\rangle = \hat{h}|\phi_m\rangle + \sum_{\gamma}^N (\langle\phi_{\gamma}\phi_{\gamma}|\phi_m\rangle - \langle\phi_{\gamma}\phi_m|\phi_{\gamma}\rangle) = \sum_{\gamma} \varepsilon_m |\phi_m\rangle$$

$$\hat{F}|\phi_m\rangle = (\hat{h} + \hat{J}_{\gamma} + \hat{K}_{\gamma})\phi_m = \varepsilon_m \phi_m$$

2.6 Geschlossenschalige Systeme (Restricted Hartree-Fock)

Für geschlossenschalige Systeme (engl. *closed shell systems*) gilt, dass alle Elektronen-Spins gepaart sind und daraus resultierend, dass die Anzahl der Elektronen eine gerade Zahl sein muss und das die eine Hälfte der Elektronen im Zustand α und die andere Hälfte der Elektronen im Zustand β sein müssen (Restricted Hartree-Fock, RHF). Für die Wellenfunktion folgt Gl. 14 [1].

Gl. 14

$$|\phi_1\rangle = |\psi_1\rangle|\alpha\rangle; |\phi_2\rangle = |\psi_1\rangle|\beta\rangle; \dots |\phi_N\rangle = |\psi_{N/2}\rangle|\beta\rangle;$$

Für den Fock-Operator für geschlossenschalige Systeme ergibt sich Gl. 15.

Gl. 15

$$\hat{F}_{RHF}|\Psi_m\rangle = \left(\hat{h} + \sum_{\gamma} 2\hat{J}_{\gamma} + \hat{K}_{\gamma} \right) |\Psi_m\rangle = \varepsilon_m |\Psi_m\rangle$$

Die Coloumb-Wechselwirkung (erster Term der Summe) tritt für alle Elektronen auf, die Austausch-Wechselwirkung (zweiter Term der Summe) tritt nur zwischen Elektronen mit gleichem Spin auf. Die Symmetrie zwischen Spin +1/2 (α) und Spin -1/2 (β) sorgt hier dafür, dass die HF-Gleichung für beide Spin-Zustände gleich ist und somit nur eine Eigenwert-

Gleichung für beide Spin-Zustände gelöst werden muss. Dabei müssen nur die niedrigsten $N/2$ Eigenwerte und Eigenvektoren verwendet werden [1].

2.7 Offenschalige Systeme (Unrestricted Hartree-Fock)

Für offenschalige Systeme (engl. *open shell systems*) gilt nicht mehr, dass jeweils die gleiche Anzahl der Elektronen in den beiden Spin-Zuständen α und β sein muss (Unrestricted Hartree-Fock, UHF). Für die Wellenfunktion folgt Gl. 16.

Gl. 16

$$|\phi_1\rangle = |\psi_1^\alpha\rangle|\alpha\rangle; \dots|\phi_{N\alpha}\rangle = |\psi_{N\alpha}^\alpha\rangle|\alpha\rangle;$$

$$|\phi_{N\alpha+1}\rangle = |\psi_1^\beta\rangle|\beta\rangle; |\phi_{N\alpha+2}\rangle = |\psi_2^\beta\rangle|\beta\rangle; |\phi_{N\alpha+3}\rangle = |\psi_3^\beta\rangle|\beta\rangle; |\phi_4\rangle = |\psi_{N\alpha+4}^\beta\rangle|\beta\rangle;$$

Für den Fock-Operator ergibt sich Gl. 17.

Gl. 17

$$\hat{F}_{UHF}^\alpha |\psi_m^\alpha\rangle = \left(\hat{h} + \sum_{\gamma}^{N\alpha} (\hat{J}_{\gamma}^{\alpha} + \hat{K}_{\gamma}^{\alpha}) + \sum_{\gamma}^{N\beta} \hat{J}_{\gamma}^{\beta} \right) |\psi_m^\alpha\rangle = \varepsilon_m^\alpha |\psi_m^\alpha\rangle$$

Analog für β

Bei der Wechselwirkung zwischen Elektronen mit gleichnamigem Spin treten der Coulomb-Term (erster Term der ersten Summe) und der Austausch-Term (zweiter Term der ersten Summe) als Wechselwirkung in Erscheinung. Dagegen tritt bei der Wechselwirkung zwischen Elektronen mit entgegengesetztem Spin (zweite Summe) nur der Coulomb-Term auf [1].

Der Austausch-Term senkt die Energie des Viel-Elektronen-Systems stets ab. Dadurch wird die Gleichung zum einen der zweiten Hundschen Regel gerecht, die besagt, dass sich ungepaarte Elektronen möglichst parallel ausrichten. Zum anderen werden aber bei Berechnungen von HS- und LS-Zuständen mit HF die HS-Zustände gegenüber den LS-Zuständen überstabilisiert (Beispiel für Eisen(II)-Komplex in [9]).

2.8 Dichtefunktional-Theory (DFT)

Die zurzeit in der Quantenchemie überwiegend verwendete Methode ist die Dichtefunktionaltheorie (DFT). An die Stelle der Wellenfunktion tritt in der DFT die Elektronendichte. In der Theorie von Kohn und Sham [2] ergibt sich als effektiver Eielektronenoperator Gl 18.

Gl. 18

$$\begin{aligned}\hat{H}\{n(r)\} &= \hat{T} + \hat{V}_{eZ} + \hat{V}_{ee} + V_{xc} = \hat{T} + \hat{V}_{eff} \\ &= -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_A \frac{Z_A}{|r_i - R_A|} + \sum_j \frac{n(r_j)}{|r_i - r_j|} + V_{xc} \\ &\text{mit: } n(r_j) = |\varphi(r_j)|^2\end{aligned}$$

Die Dichtefunktionaltheorie geht von der Elektronendichte als Funktion der Ortskoordinaten aus, während die Hartree-Fock-Theorie von definierten Ein-Elektronen-Wellenfunktionen ϕ_i

ausgeht, deren Determinante (Gl. 8) die Gesamtwellenfunktion Ψ ergibt. Da aber in der DFT die Elektronendichte unbekannt ist, werden analog zur HF-Theorie Kohn-Sham-Funktionen angesetzt, um die Elektronendichte zu bestimmen. Die Kohn-Sham-Funktionen φ_i sind die Lösungen der Schrödinger-Gleichung eines effektiven Potentials V_{eff} [2].

2.9 Lokale Dichte-Approximation (LDA) und Lokale Spin-Dichte-Approximation (LSDA)

Die Lokale Dichte-Approximation (Austausch-Funktional in Gl. 18) beschreibt die Abhängigkeit des Austausch-Korrelations-Funktional von der Elektronendichte ohne Unterscheidung der Spin-Zustände der Elektronen. Das Austausch-Korrelations-Funktional in Gl. 18 und Gl. 21 (ϵ_{xc}^{LDA}) kann in zwei Beiträge, den Austausch- (ϵ_x^{LDA}) und den Korrelations-Term (ϵ_c^{LDA}) aufgespalten werden. Es gilt die Relation: $E_{xc} = E_x + E_c$ [3, 4].

Gl. 21

$$E_{xc}^{LDA} = \int \epsilon_{xc}(\rho)\rho(r) d^3r$$

Der Austausch-Term ergibt sich aus Gl. 22. Er liefert, wie der Austausch-Term im Hartree-Fock-Model, eine negative Energie, d. h. die Energie des Gesamtsystems wird durch den Austausch-Term abgesenkt.

Gl. 22

$$E_x^{LDA}(\rho) = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho(r)^{4/3} d^3r$$

Der Korrelations-Term ist analytisch nicht fassbar, außer für die beiden Grenzfälle im Bereich sehr hoher Elektronendichte (engl. *high density limit*) (Gl. 23) und im Bereich sehr geringer

Elektronendichte (engl. *low density limit*) (Gl. 24). Für allgemeine Fälle wurde E_c^{LDA} an Quanten-Monte-Carlo-Simulationen des homogenen Elektronengases angepasst. Es ist nur angemerkt, dass sich die Gesamt-Elektronendichte additiv aus den Anteilen der Elektronendichte in den jeweiligen Spin-Zuständen zusammensetzt [3].

Der Korrelations-Term ist analytisch nicht fassbar, außer für die beiden Grenzfälle im Bereich sehr hoher Elektronendichte (engl. *high density limit*) (Gl. 23) und im Bereich sehr geringer Elektronendichte (engl. *low density limit*) (Gl. 24). Aus diesem Grund wird der Korrelations-Term bei der mathematischen Beschreibung der Austausch-Korrelations-Funktionale, die Spin-Interaktionen beinhalten, nicht mehr weiter berücksichtigt. Es ist nur angemerkt, dass sich die Gesamt-Elektronendichte additiv aus den Anteilen der Elektronendichte in den jeweiligen Spin-Zuständen zusammensetzt [3].

Gl. 23 *high density limit*:

$$\epsilon_c = A \ln \left(\sqrt[3]{\frac{3}{4\pi\rho}} \right) + B + \left(\sqrt[3]{\frac{3}{4\pi\rho}} \right) \left(C \ln \left(\sqrt[3]{\frac{3}{4\pi\rho}} \right) + D \right)$$

Gl. 24 *low density limit*:

$$\epsilon_c = \frac{1}{2} \left(\frac{g_0}{\sqrt[3]{\frac{3}{4\pi\rho}}} + \frac{g_1}{\left(\sqrt[3]{\frac{3}{4\pi\rho}} \right)^{3/2}} + \frac{g_2}{\left(\sqrt[3]{\frac{3}{4\pi\rho}} \right)^2} + \dots \right)$$

Mit ρ Elektronendichte

ρ_\uparrow Elektronendichte „Spin-up“

ρ_\downarrow Elektronendichte „Spin-down“

A, B, C, D Anpassbare Parameter im *high density limit*

g_0, g_1, g_2, \dots Anpassbare Parameter im *low density limit*

ϵ_{xc} Austausch- und Korrelationsenergie

ϵ_c Korrelationsenergie

Das Austausch-Funktional für die LSDA ergibt sich wie das Austausch-Funktional für LDA (Gl. 22) aus den Gleichungen 25, 26 [5] und 27.

Gl. 25

$$E_{xc}^{LSDA} = \int \epsilon_{xc}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) \rho(r) d^3r$$

Gl. 26

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \frac{1}{2} (E_{xc}^{LSDA}[2\rho_{\uparrow}] + E_{xc}^{LSDA}[2\rho_{\downarrow}])$$

Gl. 27

$$E_x^{LSDA}(\rho) = -\frac{3}{8} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \left(\int 2\rho_{\uparrow}(r)^{4/3} d^3r + \int 2\rho_{\downarrow}(r)^{4/3} d^3r \right)$$

Die Integration, die bei E_{xc}^{LDA} über die Gesamtelektronendichte läuft, wird bei E_{xc}^{LSDA} in zwei Integrationen aufgegliedert (jeweils eine Integration über die Elektronendichte für jeden Spin-Zustand) [6, 7].

2.10 Generalisierte Gradient-Approximation

In den Näherungen LDA und LSDA wird die Elektronendichte durch ein homogenes Elektronengas modelliert. Für Moleküle sind aber vor allem Funktionale interessant, die eine Änderung der Elektronendichte über molekulare Bindungsabstände, d. h. einen Gradienten der Elektronendichte über den Ort beinhalten. Die generalisierte Gradienten-Approximation (GGA) ist eine Näherung, die neben der Elektronendichte und der Spin-Orientierung noch die Änderung der Elektronendichte in atomaren Größenordnungen beschreibt. Dadurch ist es

möglich Funktionale zur Beschreibung isolierter Atome und Moleküle zu konstruieren und anzuwenden [8].

Gl. 28

$$E_{xc}^{GGA} = \int \epsilon_{xc}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow}) \rho(r) dr$$

Gl. 29

$$E_x^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \frac{1}{2} (E_x^{GGA}[2\rho_{\uparrow}] + E_x^{GGA}[2\rho_{\downarrow}])$$

Gl. 30

$$E_x^{GGA}(\rho) = -\frac{3}{8} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \left(\int 2\rho_{\uparrow}(r)^{4/3} F_x(s) d^3r + \int 2\rho_{\downarrow}(r)^{4/3} F_x(s) d^3r \right)$$

Gl. 30 aus der GGA entspricht weitgehend Gl. 27 aus der LSDA, bis auf den Faktor $F_x(s)$. $F_x(s)$ ist ein real-space Cut-off-Faktor. Dieser Cut-off-Faktor resultiert aus der uniformen Skalierung des Parameters λ zum oberen Limit hoher Elektronendichte (*high density limit*) und der Forderung, dass E_x (Austausch-Energie) mit λ skaliert werden muss [8]. Er ist nur numerisch berechenbar, kann aber durch Anpassen in eine analytische Form gebracht werden (Gl. 31) [8], z. B. im PBE-Funktional.

Gl. 31

$$F_x^{PBE}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{\left(1 + \frac{\mu s^2}{\kappa}\right)}$$

Erläuterungen der Symbole:

$$\mu = \beta \left(\frac{\pi^2}{3} \right) \simeq 0.21951 \text{ [8]}$$

$$\kappa = 0.804 \text{ [8]}$$

$$s = \frac{|\nabla n|}{2k_F n} = \frac{\left(\frac{r_S}{a_0} \right)^{\frac{1}{2}} \phi t}{c} \text{ [8]}$$

$$\beta \simeq 0.06625 \text{ [8]}$$

$$c = (3\pi^2/16)^{1/3} = 1.2277 \text{ [8]}$$

$$r_S \text{ ist der lokale Seitz Radius } \left(n = \frac{3}{4\pi r_S^3} = \frac{3k_F^3}{3\pi^2} \right) \text{ [8]}$$

$$\xi = \frac{(n_\uparrow - n_\downarrow)}{n} \text{ relative Spinpolarisation [8]}$$

$$t = \frac{|\nabla n|}{2\phi k_S n} \text{ dimensionsloser Dichte-Gradient [8]}$$

$$k_S = \sqrt{\frac{4k_F}{\pi a_0}} \text{ Thomas-Fermi Abschirmwellenzahl mit } a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} \text{ [8]}$$

$$\phi(\xi) = \frac{(1+\xi)^{2/3} + (1-\xi)^{2/3}}{2} \text{ Spin-Skalierungsfaktor [8]}$$

$$\chi = (\beta/\gamma)c^2 \exp\left(-\frac{\omega}{\gamma}\right) \simeq 0.72161 \text{ [8]}$$

$$\gamma = \frac{(1-\ln 2)}{\pi^2} \simeq 0.031091 \text{ [8]}$$

$$\omega \simeq 0.046644 \text{ [8]}$$

n Elektronendichte

Die Korrelationsenergie wird durch die Gleichungen 32 bis 37 hergeleitet [8].

Gl. 32

$$E_c^{GGA}[n_\uparrow, n_\downarrow] = \int d^3 r n [\epsilon_c^{unif}(r_s, \xi) + H(r_s, \xi, t)]$$

Im Grenzfall langsam variierender Elektronendichte ($t \rightarrow 0$):

Gl. 33

$$H \rightarrow (e^2/a_0)\beta\phi^3 t^2$$

Im Grenzfall schnell variierender Elektronendichte ($t \rightarrow \infty$):

Gl. 34

$$H \rightarrow -\epsilon_c^{unif}$$

Im Fall der uniformen Skalierung zum Limit hoher Elektronendichte ($\lambda \rightarrow \infty$):

Gl. 35

$$H \rightarrow (e^2/a_0)\gamma\phi^3 \ln t^2$$

Für H folgt daraus Gl. 36, für die Korrelations-Energie im Limit hoher Elektronendichte Gl. 37 [8].

Gl. 36

$$H = (e^2/a_0)\gamma\phi^3 \ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \right\}$$

mit

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left[e \left(\frac{\epsilon_c^{unif}}{\gamma\phi^3 e^2} \right) - 1 \right]^{-1}$$

Gl. 37

$$E_c^{GGA} = -\frac{e^2}{a_0} \int d^3r n\gamma\phi^3 \times \ln \left[1 + \frac{1}{\frac{\chi s^2}{\phi^2} + \left(\frac{\chi s^2}{\phi^2}\right)^2} \right]$$

In der GGA-DFT werden HS-Zustände, gegenüber LS-Zuständen oder Closed-Shell-Zuständen, durch die Austausch- und Korrelations-Energien, deren Berechnungen auf der Basis von angepassten Parametern durchgeführt werden, energetisch destabilisiert. Dadurch werden die Energie-Differenzen zwischen HS- und LS- Zuständen nicht korrekt wiedergegeben (Beispiel für Eisen(II)-Komplex in [9]). Elegante Lösungen, die die Ergebnisse der HF-Rechnung (HS-Zustand überschätzt) und DFT-Rechnungen (HS-Zustand unterschätzt) miteinbeziehen, sind die sogenannten Hybrid-Funktionale, von denen B3LYP genauer beschrieben wird.

2.11 Das Hybrid-Funktional B3LYP

Das Hybrid-Funktional B3LYP wurde in dieser Arbeit für die Berechnung der Geometrien und Energien der Spin-Zustände von den ein- und zweikernigen Eisen-Komplexen angewendet. Mathematisch wird dieses Funktional (Austausch-Korrelations-Funktional) durch Gl. 38 wiedergegeben [10].

Gl. 38

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a)E_x^{LSDA} + aE_{xc}^{\lambda=0} + bE_x^{B88} + cE_c^{LYP} + (1 - c)E_c^{LSDA}$$

$$\text{mit: } a = 0.20; b = 0.72; c = 0.81$$

Die Funktionale E_x^{B88} und E_c^{LYP} (für offenschalige Systeme, 2. Ordnung Gradienten-Entwicklung, die Indizes α und β stehen für „spin up“ und „spin down“) werden durch Gl. 39 beschrieben [11, 12].

Gl. 39

$$\begin{aligned} E_x^{B88} &= E_x^{LDA} - \beta \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}} \frac{\beta x_{\sigma}^2}{1 + 6\beta x_{\sigma} \sinh^{-1} x_{\sigma}} d^3r \\ &= -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho(r)^{4/3} d^3r - \beta \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}^{4/3} \frac{\beta x_{\sigma}^2}{1 + 6\beta x_{\sigma} \sinh^{-1} x_{\sigma}} d^3r \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_c^{LYP}[\rho] &= -a \int \frac{\rho}{1 + d\rho^{-1/3}} \left\{ \rho \right. \\ &\quad + 2b\rho^{-5/3} \left[2^{2/3} C_F \rho_{\alpha}^{8/3} + 2^{2/3} C_F \rho_{\beta}^{8/3} - \rho t_W + \frac{1}{9} (\rho_{\alpha} t_W^{\alpha} + \rho_{\beta} t_W^{\beta}) \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{1}{18} (\rho_{\alpha} \nabla^2 \rho_{\alpha} + \rho_{\beta} \nabla^2 \rho_{\beta}) \right] e^{-c\rho^{-1/3}} \right\} dr \end{aligned}$$

Durch Einsetzen der Gleichungen 22 und 39 in Gleichung 38 ergibt sich Gl. 40.

Gl. 40

$$\begin{aligned} E_{xc}^{B3LYP} &= (1 - 0.20) \left\{ -\frac{3}{8} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \left(\int 2\rho_{\uparrow}(r)^{\frac{4}{3}} dr + \int 2\rho_{\downarrow}(r)^{\frac{4}{3}} dr \right) \right\} \\ &\quad + 0.20 \left\{ -\phi_j \int \frac{\phi_j^*}{|r_i - r_j|} dr_j \right\} \\ &\quad + 0.72 \left\{ -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int \rho(r)^{\frac{4}{3}} d^3r - \beta \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}} \frac{\beta x_{\sigma}^2}{1 + 6\beta x_{\sigma} \sinh^{-1} x_{\sigma}} d^3r \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& +0.81 \left\{ -a \int \frac{\rho}{1 + d\rho^{-\frac{1}{3}}} \left\{ \rho \right. \right. \\
& \quad \left. \left. + 2b\rho^{-\frac{5}{3}} \left[2^{\frac{2}{3}} C_F \rho_\alpha^{\frac{8}{3}} + 2^{\frac{2}{3}} C_F \rho_\beta^{\frac{8}{3}} - \rho t_W + \frac{1}{9} (\rho_\alpha t_W^\alpha + \rho_\beta t_W^\beta) \right. \right. \right. \\
& \quad \left. \left. \left. + \frac{1}{18} (\rho_\alpha \nabla^2 \rho_\alpha + \rho_\beta \nabla^2 \rho_\beta) \right] e^{-c\rho^{-\frac{1}{3}}} \right\} dr \right\} \\
& \quad + (1 - 0.81) E_c^{LSDA}
\end{aligned}$$

In Gl. 40 ist $E_{xc}^{\lambda=0}$ der Austausch-Term der Hartree-Fock-Theorie (Gl. 7) und E_c^{LSDA} das Korrelations-Funktional aus den Gleichungen 23 und 24 (gilt für LDA, für LSDA müssen die Spin-Anteile berücksichtigt werden, eingefügt ist Gl. 23 für das *high density limit*). Gl. 40 zeigt an, wie viele anpassbare Parameter und Konstanten nötig sind, um ein komplettes Hybrid-Funktional wie B3LYP zu entwickeln, das eine Überschätzung der HS-Zustände (wie HF) und eine Unterschätzung der HS-Zustände (wie GGA) vermeidet. Markus Reiher et al. verwendeten für die Berechnung der beiden Spin-Zustände von Eisen(II) (HS, 4 ungepaarte Elektronen, $^5T_{2g}$ und LS, 0 ungepaarte Elektronen $^1A_{1g}$) das abgeänderte Hybrid-Funktional B3LYP*. In diesem Funktional ist der Parameter a von 0.20 (bei B3LYP) auf den Wert 0.15 herabgesetzt worden. Es hat sich gezeigt, dass sich das Funktional B3LYP* besser für die Berechnung der Spin-Zustände von Eisen(II)-Komplexen eignet als das Funktional B3LYP [13]. Es ist zu zeigen, inwieweit das Hybrid-Funktional B3LYP geeignet ist, mit verschiedenen Basissätzen ein- und zweikernige Eisenkomplexe in verschiedenen Spin-Zuständen zu berechnen, wobei der Fokus auf der Stabilität von Eisen(III) im HS- (5 ungepaarte Elektronen, $^6A_{1g}$) und im LS-Zustand (ein ungepaartes Elektron, $^2T_{2g}$) liegt. In dieser Arbeit kann gezeigt werden, dass die Geometrien und Energien von HS- und LS-Zuständen von Eisen(III)-Komplexen mit einem Pentadentat-Ligand L^5 (siehe unten) für beide Spin-Zustände quantitativ oder zumindest semiquantitativ mit dem Hybrid-Funktional B3LYP wiedergegeben werden können.

2.12. Das Funktional OPBE

Das Funktional OPBE ist eine Kombination aus dem PBE-Funktional (Gl. 31 – 37) [8] und dem OPTX-Funktional (Gl. 41) [53-55]:

Gl. 41:

$$E_x[\rho] = \sum_{\sigma} \int -(1.05151 \times C_X + 1.43169 \times u_{\sigma}^2) \times \rho_{\sigma}^{4/3} dr$$

$$E_X^{OPTX} = -a_1 \left(\frac{3}{4}\right) \left(\frac{6}{\pi}\right)^{1/3} \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}^{3/4} dr - a_2 \sum_{\sigma} \int \frac{\rho_{\sigma}^{3/4} (\gamma x_{\sigma}^2)^2}{(1 + \gamma x_{\sigma}^2)^2} dr$$

$$a_1 = 1.05151$$

$$a_2 = 1.43169$$

$$\gamma = 0.006$$

$$x_{\sigma}^2 = (\nabla \rho_{\sigma})^2 \rho_{\sigma}^{-8/3}$$

ρ_{σ} Elektronendichte

$$C_X = \left(\frac{3}{4}\right) \left(\frac{6}{\pi}\right)^{1/3} \text{ Dirac Koeffizient [53]}$$

$$u = \frac{\gamma x^2}{1 + \gamma x^2} \text{ [53]}$$

x reduzierter Dichtegradient

Dieses Funktional hat sich in Anwendungen bereits bewährt [49-52]. Allerdings fehlt in diesem Funktional der HF-Term. Wie wir in Abschnitt 4.3.3 sehen werden, hat das wahrscheinlich Einfluss darauf warum OPBE besser bei Fe(II)-Komplexen mit starren Liganden funktioniert, während B3LYP besser ist bei Fe(III)-Komplexen mit deformierbaren Liganden.

2.13. Mössbauer-Spektroskopie

Die Mössbauer-Spektroskopie wurde in den 1950er Jahren entwickelt und beinhaltet folgenden Effekt: Durch das Bestrahlen von ^{57}Fe mit einer monochromatischen ^{57}Co -Strahlung wird eine Änderung der Hyperfeinstruktur des ^{57}Fe hervorgehoben. Hierbei wird der γ -Quant von dem Eisenatom komplett absorbiert. Interessanterweise wird dann von dem ^{57}Fe eine Strahlung mit gleicher Wellenlänge wieder abgegeben. Da jedoch der Absorptionsquerschnitt des ^{57}Fe an den Spin der Valenz-Elektronen über die Hyperfeinstruktur gekoppelt ist, kann man durch Oszillation der ^{57}Co -Quelle die Wellenlänge der Strahlung an den entsprechenden Spin-Zustand der Valenz-Elektronen des Eisens anpassen [47].

Das ^{57}Co fängt unter K-Einfang ein Elektron ein und wird zu einem angeregten ^{57}Fe -Kern. Dieser kann dann unter Emission eines γ -Quants in den Grundzustand übergehen. Die Halbwertsbreite der Gammastrahlung beträgt $\Gamma_{\text{nat}} = 4.66 \cdot 10^{-9}$ eV, die Strahlung ist monochromatisch. Die vom angeregten ^{57}Fe -Kern emittierte Strahlung wird dann von anderen ^{57}Fe -Kernen im Grundzustand absorbiert. Durch die Relativbewegung von Quelle und Absorber unter Ausnutzung des Doppler-Effekts kann die Gammastrahlung so moduliert werden, dass Absorption stattfindet. Dabei verschiebt sich das Absorptionsmaximum in Abhängigkeit von den Bindungsverhältnissen in der Absorber-Probe und der Liganden-Umgebung, in der das ^{57}Fe -Atom eingebettet ist [47].

Chemische Verschiebung

Mathematisch wird die chemische Verschiebung oder auch Isomerie-Verschiebung durch Gl. 42 wiedergegeben [47].

Gl. 42:

$$\delta = \frac{1}{10\epsilon_0} Z e^2 \{ |\Psi(0)|_A^2 - |\Psi(0)|_Q^2 \} (R_a^2 - R_g^2)$$

ϵ_0 : Dielektrizitätskonstante des Vakuums

Z: Kernladung

e: Elementarladung

R_a : Kernradius, angeregter Zustand

R_g : Kernradius, Grundzustand

Ψ : Gesamt-Wellenfunktion, elektronischer Gesamt-Zustand

Indizes: A: Absorber; Q: Quelle.

δ : chemische Verschiebung oder Isomerie-Verschiebung

Die Isomerie-Verschiebung oder chemische Verschiebung reagiert auf Unterschiede in den Valenzzuständen zwischen Quelle (metallisches, angeregtes ^{57}Fe in ^{57}Co -Matrix) und Absorber (^{57}Fe in unterschiedlichen Bindungsverhältnissen und Liganden-Feldern). Durch die Isomerie-Verschiebung kann somit auf die chemische Beschaffenheit der Probe

geschlossen werden, daher wird die Isomerie-Verschiebung auch chemische Verschiebung genannt.

Quadrupol-Aufspaltung

Die Quadrupol-Aufspaltung ist z. B. für den 57-Fe-Kern gegeben durch Gl. 43 [47]:

Gl 43:

$$QS = \frac{1}{2} eQV_{ZZ} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2}$$

eQ: skalares Quadrupolmoment

V_{ZZ} : Haupt-Achsenwert des elektrischen Feldgradienten (hier: z-Achse; bei entsprechender Indizierung auch x- oder y-Achse)

$$\eta = \frac{V_{XX} - V_{YY}}{V_{ZZ}}$$

Bei kubischer Symmetrie, wie bei ideal kubischer oder oktaedrischer Umgebung, ist $V_{zz} = 0$ und damit $QS = 0$ [47]. Im Allgemeinen sind bei dem elektrischen Feldgradienten zwei Beiträge zu berücksichtigen [47]:

Gl. 44:

$$V_{ZZ} = V_{ZZ}(\text{Gitter}) + V_{ZZ}(\text{Valenz})$$

Gitter- oder Liganden-Beitrag

Jede nicht-kubische Anordnung der Liganden um das Mössbauer-aktive Atom oder chemisch verschiedene Liganden erzeugen ein inhomogenes elektrisches Feld am Kern. Dasselbe gilt für nicht-kubisch angeordnete Punktladungen oder Defekte im Gitter [47].

Valenzbeitrag

Dieser Beitrag wird durch eine nicht-kubische Verteilung der Elektronen in den Valenz-Orbitalen des Mößbauer-aktiven Absorber-Atoms selbst erzeugt [47].

In einem oktaedrischen Ligandenfeld werden die 5-fach entarteten d-Orbitale in eine 2-fach entartete E_g - (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) und eine 3-fach entartete T_{2g} - (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) Orbitalgruppe aufgespalten. Die zugehörige Elektronendichte hat kubische Symmetrie und liefert daher keinen Valenzbeitrag. Der Valenzbeitrag wird in oktaedrischen Fe^{2+} oder Fe^{3+} low- oder high-Spin-Komplexen nur dann nicht verschwinden, wenn die oktaedrische Symmetrie gestört wird [47].

Der Effekt einer tetragonalen Störung (Streckung oder Stauchung des Oktaeders) hebt die Entartung der T_{2g} -Niveaus teilweise, die der E_g -Niveaus vollständig auf, entsprechend dem Jahn-Teller-Theorem [47].

Jahn-Teller-Theorem

Jedes nicht-lineare System, das sich in einem elektronisch entarteten Zustand befindet, ist instabil und wird versuchen, seine Symmetrie durch Verzerrung der Struktur zu erniedrigen. Dabei spaltet der entartete Zustand auf und die Gesamtenergie kann aufgrund von Besetzungsunterschieden gesenkt werden (Boltzmann-Verteilung) [47].

3 Vorarbeiten der Arbeitsgruppen Renz und Boca und Arbeiten anderer Arbeitsgruppen im Bereich magnetischer Metall-Komplexe und Spin-Crossover Verbindungen

3.1 Experimentelle Arbeiten

Das Interesse an magnetisch schaltbaren Komplexen resultiert aus den vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten von magnetischen Molekülen. Diese magnetischen Moleküle zeigen z. B. Spin-Crossover-Verhalten, d. h. Übergänge zwischen zwei oder mehreren Spin-Zuständen mit verschiedenen magnetischen Eigenschaften. Auch können sie als dauerhafte molekulare Magneten zur Verfügung stehen. Somit können magnetische Moleküle durch folgende Verfahren in Materialien eingebracht werden.

- Anbindung an Metalloxid-Oberflächen, z. B. TiO_2 , durch funktionelle Donor-Gruppen, (z. B. $-\text{OH}$) [14].
- Anbindung an Oberflächen schwefelaffiner Metalle (Ag, Au) durch $-\text{SH}$ -Gruppen mit Hilfe von Thiolen RSH [15].
- Anbindung an Cu-Oberflächen (auch Oberflächen von Ag, Au) durch $-\text{SR}$ -Gruppen mit Hilfe von Alkyl-Thiosulfaten RS-SO_3^- (Bunte-Salze).
- Anbindung an Kunststoff-Makromoleküle durch funktionelle Gruppen in den Liganden des magnetischen Komplexes.
- Substitution an den aromatischen Ringen des Liganden mit funktionellen Gruppen zur Optimierung der Schaltbarkeit und zur Anbindung der Komplexe an andere organische Moleküle.

Die Arbeitsgruppen von F. Renz und R. Boca untersuchen seit den 90er Jahren des 20. Jahrhunderts die Eigenschaften von magnetisch schaltbaren Molekülen auf der Basis von Pentadentat-Liganden. Pentadentat-Liganden sind fünfzählige Liganden, die 3 N- und 2 O-Atome als Donor-Atome besitzen. Die Darstellung dieser Liganden erfolgt aus den Molekülen 1,7-Diamino-4-azaheptan und 1,6-Diamino-3-azahexan. Die Triamine mit zwei primären und einer sekundären Amino-Gruppe werden mit jeweils zwei Molekülen Salicylaldehyd (pro Molekül Triamin) in einer Schiff-Base-Kondensation umgesetzt [16, 17] (bei [18] Thiodiamin statt Triamin) (Abb. 1, Abb. 2). Dabei reagieren die beiden äußeren, primären Amino-Gruppen des Triamins mit der Aldehyd-Gruppe des Salicylaldehyds zu einem Liganden, der zwei phenolische OH-Gruppen, zwei Imino-Gruppen und eine sekundäre Amino-Gruppe als Donor-Gruppen aufweist. In neutralem und saurem Medium kommt es noch nicht zur Komplex-Bildung mit dem Eisen(III)-Ion. Erst eine Erhöhung des pH-Wertes in den alkalischen Bereich und die Deprotonierung der beiden phenolischen OH-Gruppen verursachen eine Komplex-Bildung des nun negativ zweiwertig geladenen Liganden und des

Eisen(III)-Ions (Abb. 1 – 2). Zudem ist die Bildung von Chelat-Komplexen immer entropisch begünstigt (Freisetzung Komplex-gebundener H₂O-Moleküle).

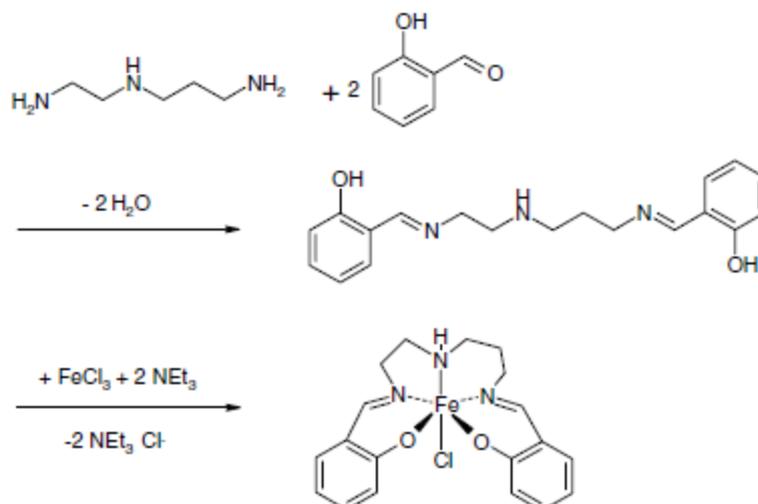


Abb. 1: Schiff-Base-Kondensation von zwei Molekülen Salicylaldehyd und einem Molekül Triamin. Das Salicylaldehyd kann an den freien Stellen des aromatischen Ringes zusätzliche Substituenten tragen, die die Spannung innerhalb des Komplexes und somit das magnetische Schaltverhalten verändern (Quelle für Abb. 1 [16, 17]).

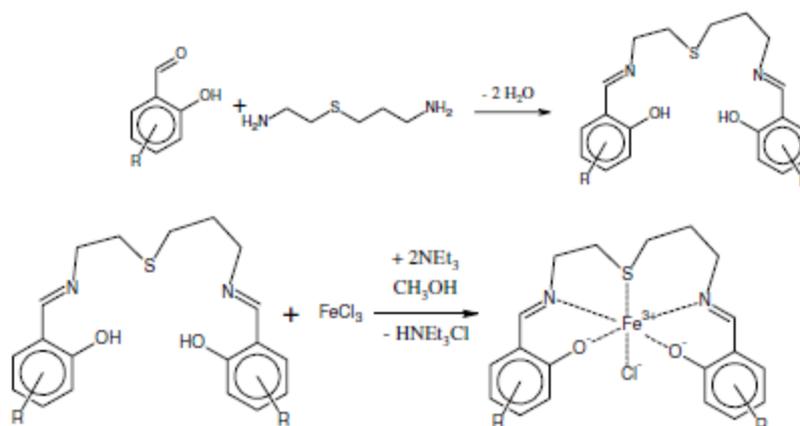


Abb. 2: Kompletter Syntheseschritt: ausgehend vom Thiodiamin 1,6-Diamino-4-thiohexan und substituiertem Salicylaldehyd unter Bildung des Pentadentat-Liganden L⁵H₂ und weiterführende Reaktion mit Fe(III) im basischen Medium zum einkernigen Fe(III)-Komplex (Quelle für Abb. 2 [18]).

In den Arbeitsgruppen Renz und Boca wurden die nachfolgenden Verbindungen synthetisiert (Abb. 3 – 10). Diese wurden mit magnetischen Methoden, Einkristall-Röntgendiffraktometrie, IR-Spektroskopie, Mössbauer-Spektroskopie (⁵⁷Co/Rh-Quelle) hinsichtlich ihrer Struktur, sowie dem Magnetismus und der Stabilität der Spin-Zustände HS (⁶A_{1g}) und LS (²T_{2g}) bei tiefen Temperaturen (20 K) und bei Zimmertemperatur (300 K) charakterisiert:

[FeL⁵Cl] (Abb. 3) [19, 20], [FeL⁵CN] (Abb. 4) [19, 20], [FeL⁵{CN}FeL⁵]⁺ (Abb. 5) [19, 20], [Fe(*o*^tBu)₂(*p*Me)₂L⁵NCS] [21], [Fe(MeO)₂L⁵NCO] [21], [FeL⁵NCSe] [21], [Fe(CN)₃NO{CNFeL⁵}₂] (Abb. 6) [19, 20], [Ni(CN)₂{CNFe^{III}(*o*^tBu)₂(*p*Me)₂L⁵}₂] (Abb. 7) [19, 20], [Pt(CN)₂{CNFe^{III}L^{Me5}}₂] (L^{Me5}: pentadentat-Ligand mit Methyl-Substitution an der Amino-Gruppe) [19, 20], [Fe{CNFeL⁵}₆]²⁺ [23, 24, 25] (mit Substitution des H-Atoms der sekundären Amino-Gruppe in L⁵ in [26]), [Sn{CNFeL⁵}₄]⁴⁺ (Abb. 8) [16], [Sb{CNFeL⁵}₆]⁵⁺ [17], [Sb{SCNFeL⁵}₆]⁵⁺ [17], [{FeL⁵NC}Fe{CN}Co{CNFeL⁵}₅]⁴⁺ (Abb. 9) [27], [Mo{CNFeL⁵}₈]⁴⁺ (Abb. 10) [14, 40], [FeL₃₃⁵py]⁺ (L₃₃⁵ ist hier ein pentadentat-Ligand aus zwei Molekülen Salicylaldehyd und einem Molekül 1,7-diamino-4-azaheptan) [22].

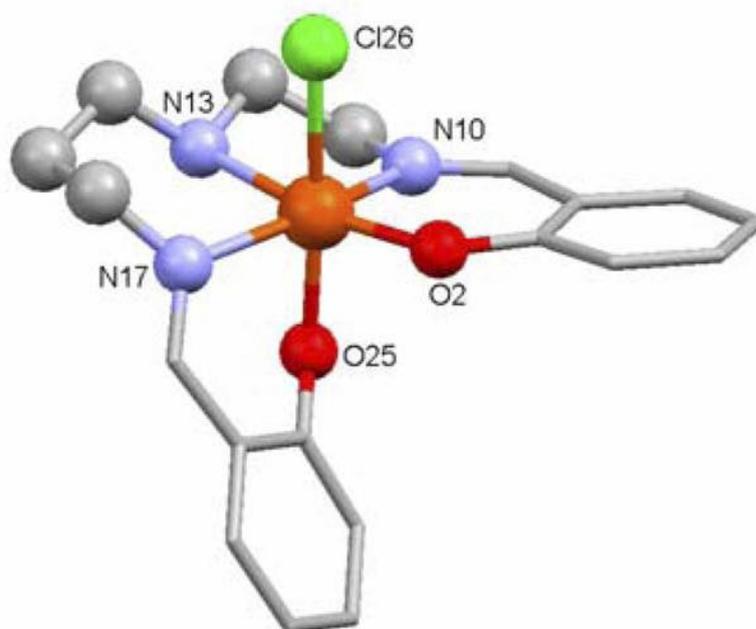


Abb. 3: Der mononukleare Komplex [FeL⁵Cl] mit der FeL⁵-Gruppe im schwachem Liganden-Feld [19, 20].

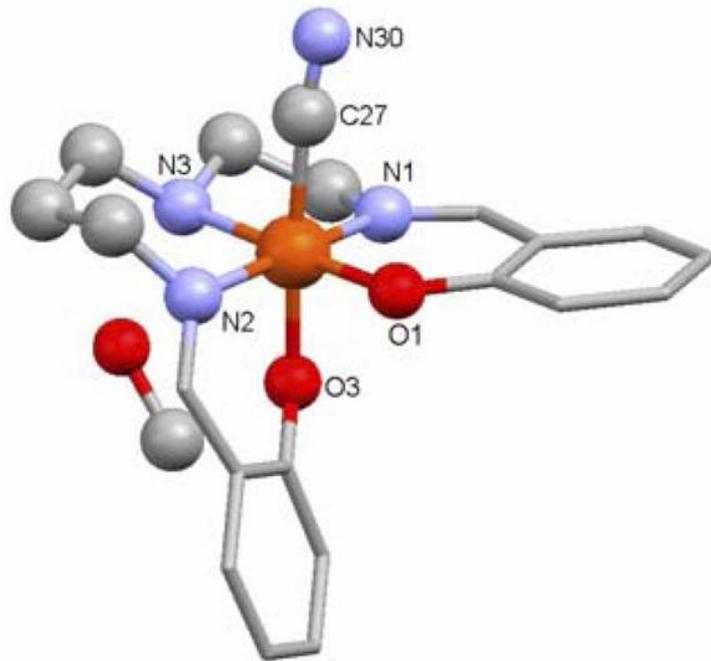


Abb. 4: Der mononukleare Komplex $[\text{FeL}^5\text{CN}]$ mit der FeL^5 -Gruppe im starkem Liganden-Feld [19, 20]

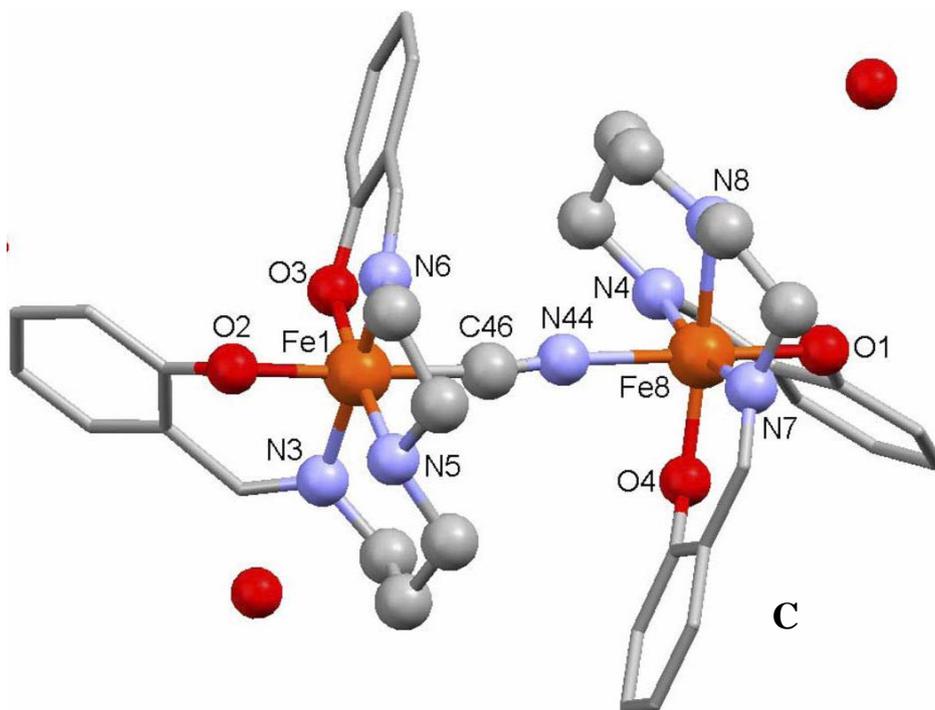


Abb. 5: Der dinukleare Komplex $[\text{FeL}^5\{\text{CN}\}\text{FeL}^5]^+ \times 2\text{H}_2\text{O}$ bei dem eine FeL^5 -Gruppe im starken Liganden-Feld (links) und eine FeL^5 -Gruppe im intermediärem Ligand-Feld (rechts) vorliegt.[19, 20].

grau: Kohlenstoff; blau: Stickstoff; rot: Sauerstoff; grün: Chlor; orange: Eisen; Die H-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

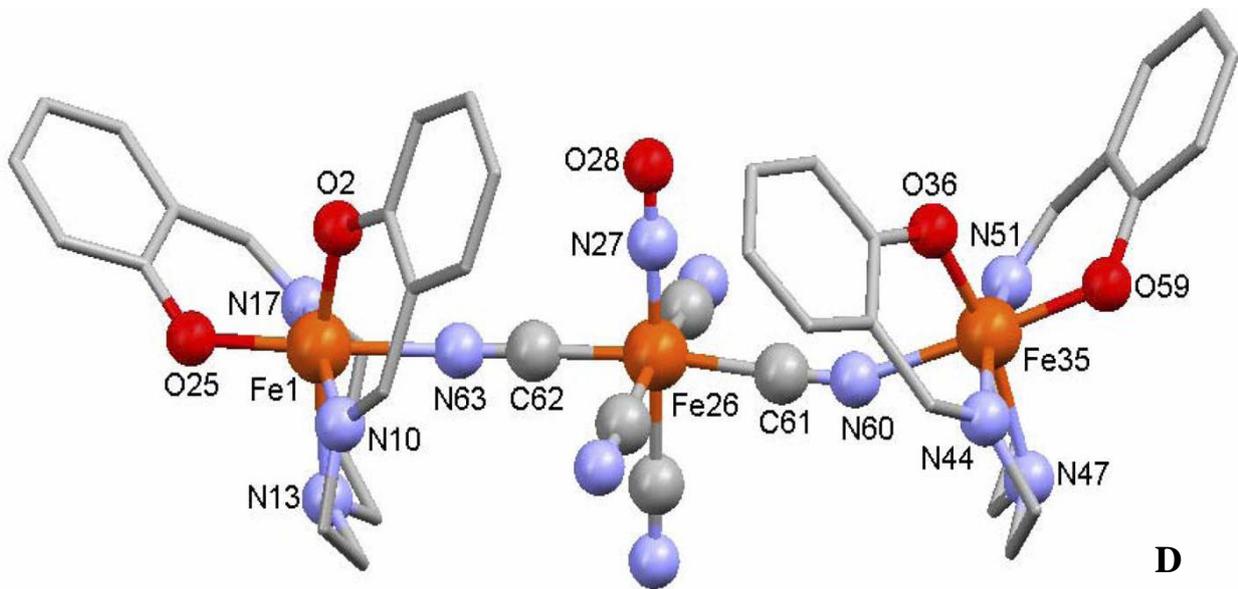


Abb. 6: Beispiel für einen drei-kernigen Komplex $[\{\text{FeL}^5\text{NC}\}\text{Fe}(\text{CN})_3\text{NO}\{\text{CNFeL}^5\}]$ mit dem Zentralmetall Fe(II) (Fe26) im starkem Liganden-Feld. Die beiden äußeren FeL⁵-Gruppen befinden sich in intermediärem Ligandenfeld [19, 20].

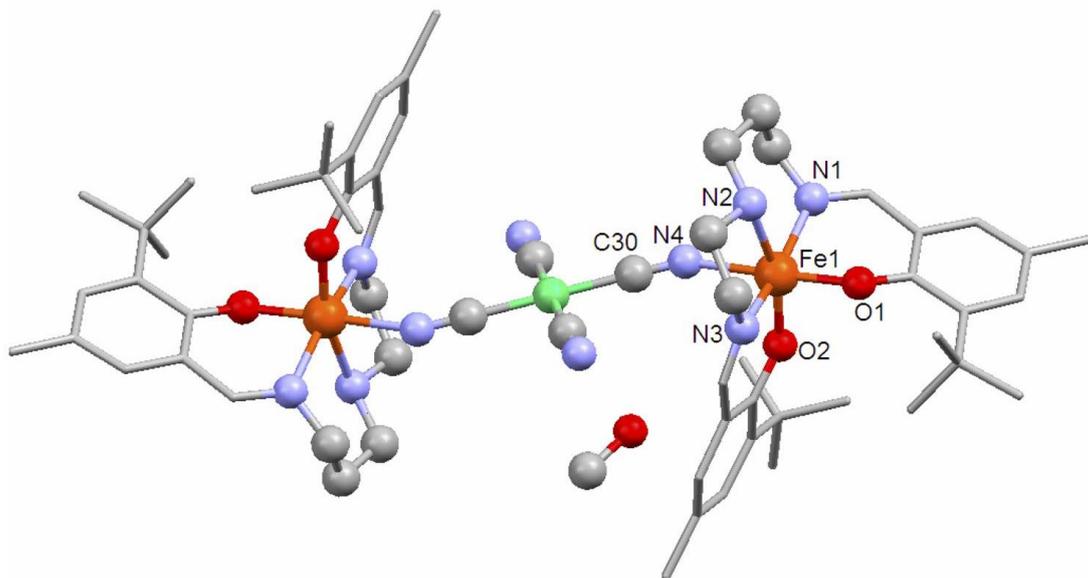


Abb. 7: Beispiel für einen drei-kernigen Komplex $[\{\text{Fe}(o^t\text{Bu})_2(p\text{Me})_2\text{L}^5\text{NC}\}\text{Ni}(\text{CN})_2\{\text{CNFe}(o^t\text{Bu})_2(p\text{Me})_2\text{L}^5\}]$ mit dem Zentralmetall Ni(II) im starkem Liganden-Feld. Die beiden äußeren FeL⁵-Gruppen befinden sich im intermediären Liganden-Feld [19, 20].

grau: Kohlenstoff; blau: Stickstoff; rot: Sauerstoff; hellgrün: Nickel; orange: Eisen; Die H-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Die FeL⁵-Gruppen zeigen Spin-Crossover, was zu interessanten Multistabilitäten verschiedener Spin-Zustände in diesen multinuklearen Komplexen führt.

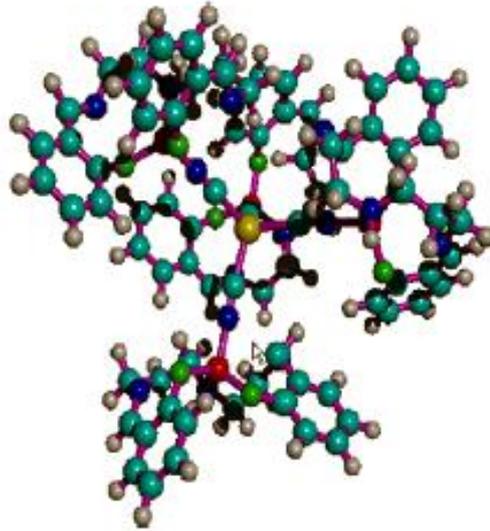


Abb. 8: Beispiel für einen multinuklearen Komplex mit Cyanometallaten und FeL^5 -Gruppen $[\text{Sn}\{\text{CNFeL}^5\}_4]^{4+}$ [16].

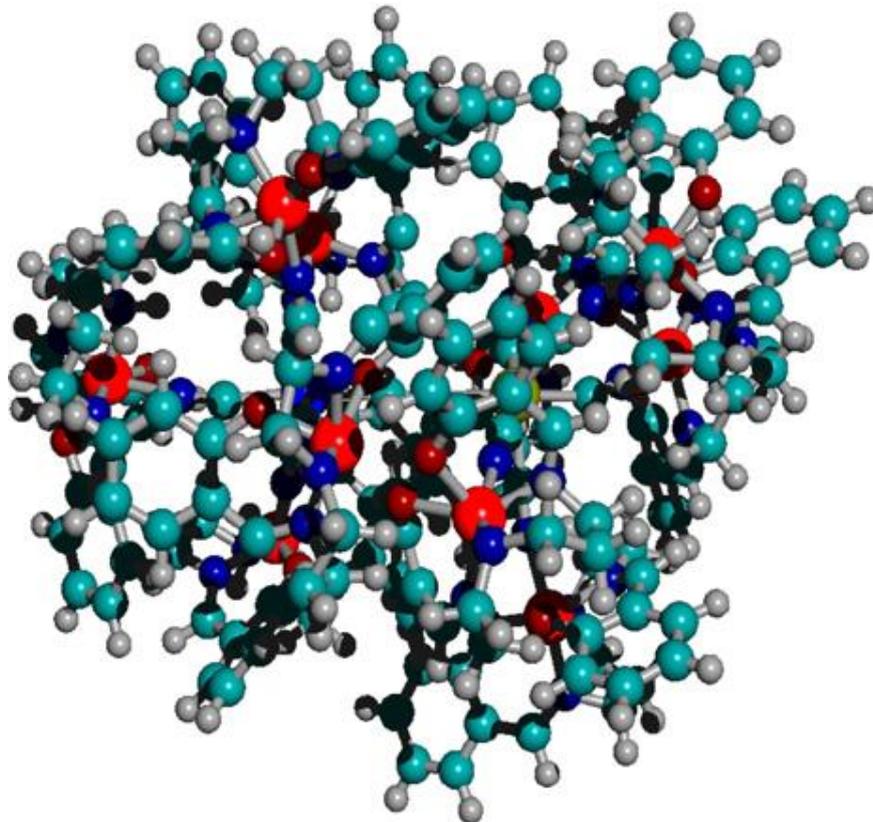


Abb. 9: Beispiel für einen multinuklearen Komplex mit Cyanometallaten und FeL^5 -Gruppen $[\{\text{FeL}^5\text{NC}\}_5\text{Fe}\{\text{CN}\}\text{Co}\{\text{CNFeL}^5\}_5]^{4+}$ [27].

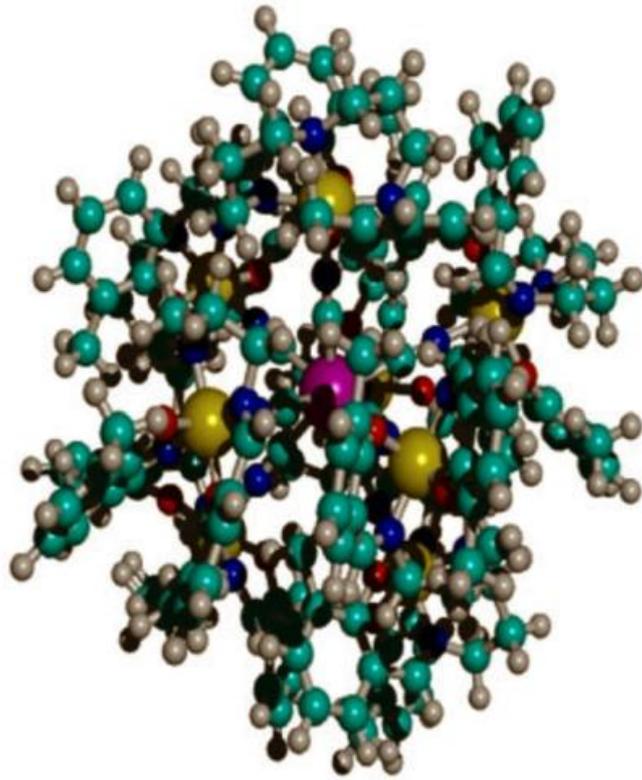


Abb. 10: Beispiel für einen multinuklearen Komplex mit Cyanometallaten und FeL^5 -Gruppen $[\text{Mo}\{\text{CNFeL}^5\}_8]^{4+}$ [14, 40].

türkis: Kohlenstoff; blau: Stickstoff; rot: Sauerstoff; olive: Metallatom (Abb. 8 für Sn; Abb. 9 für Fe); große rote Kugeln: Fe- und Co-Atome bei Abb. 9; violett: bei Abb.8 für Fe-Atome, bei Abb. 10 für Mo-Atome.

Sowohl die Komplexe $[\text{FeL}^5\text{X}]$ im schwachem Liganden-Feld (mit $\text{X} = \text{Cl}^-$, NCO^-) [19, 20, 21], als auch die Komplexe im starkem Liganden-Feld (mit $\text{X} = \text{CN}^-$) zeigten keinen Spin-Crossover. Sie blieben im gesamten Temperatur-Bereich (20 K – 300 K) in ihrem Spin-Zustand (HS bei schwachem, LS bei starkem Liganden-Feld).

In den Arbeiten von R. Boca und F. Renz (Literatur: [19, 20, 21]) sind die pentadentat-Liganden L^5 an den aromatischen Phenylgruppen in *ortho*-Position zu den phenolischen O-Atomen teilweise substituiert. Die von Renz et al. synthetisierten polynuklearen Komplexe sind mit Kraftfeld-Methoden theoretisch untersucht worden (Molekulardynamik- und Monte Carlo-Simulationen auf empirischem Niveau).

Die Arbeitsgruppe von Wang et al. [28] hat den einkernigen, magnetischen Komplex mit Mn(III) als Komponente im Liganden-Feld mit intermediärer Stärke im HS-Zustand auf DFT-Niveau berechnet und experimentell charakterisiert. Experimentell kamen dabei Messungen der magnetischen Eigenschaften über die Temperatur, theoretisch Berechnungen mit triple- ζ polarisierten Basissätzen (TZP) und Becke-Perdew-GGA-Funktional zum Einsatz.

3.2 Theoretische Berechnungen

Die Arbeitsgruppen von Reiher [13], Meded [29], Latevi [30] und Wolny [31] untersuchten ein- und mehrkernige Fe(II)-Komplexe und berechneten die Energie beider Spin-Zustände HS ($^5T_{2g}$) und LS ($^1A_{1g}$). Dabei wurden vor allem folgende Methoden (Funktionale: TPSSh [29], BP86 [13, 29], B3LYP [13, 29, 32], B3LYP* [13, 32], BLYP [31] (BLYP in Car-Parrinello Simulationen [30])); Basissätze: def2-TZVP [29], TZVP [13], Lanl2dz [31], CEP-31G [32]) angewendet. Jensen berechnete die Enthalpien der beiden Spin-Zustände für Fe(II)- und Co(II)-Komplexe (Funktionale: B3LYP, BP86, TPSS, TPSSh, M06, M06L; Basissätze: def2-SVP.69, 6-311+G(2d,2p)) [33]. Pantazis berechnete den zweistufigen Spin-Crossover in einem dreikernigen Co-Komplex mit BP86 und double- ζ und triple- ζ (für Kobalt) Slater-type Basissätzen [34]. Sun et al. berechneten Eisen-Thiolat-Komplexe mit einer FeNO-Gruppierung (Funktional: B3LYP; Basissätze: 6-311G*, 6-311+G*, 6-311+G(3df)) und dehnten die Ergebnisse für {FeNO} auf die Vorhersage für die Resultate von {FeO₂} aus [35]. Zhaoping et al. untersuchten mit DFT-Methoden die Schaltbarkeit von Ni(III)-Komplexen in Abhängigkeit von der Packung der Moleküle (experimentell im Festkörper, theoretisch im Dimer). Dabei kamen folgende Methoden zum Einsatz (Funktionale: SVWN, BP86, BPW91, BLYP, B2LYP, B3LYP, B3PW91; Basissätze: CEP-31G, Lanl2DZ) [36]. Hughes, Ye (Arbeitsgruppe: F. Neese) und Swart haben die Genauigkeit von DFT-Methoden für Spin-Crossover-Verbindungen untersucht. Dabei wurden Komplexe von Cr, Mn, Fe, Co, Ni und Cu berechnet [37, 38, 39].

Dabei kam das Hybridfunktional B3LYP in den Arbeiten von Reiher [13], Meded [29], Wolny [32], Sun [35] und Hughes [37] zum Einsatz. In den Arbeiten von Jensen [33], Zhaoping [36] und Ye [38], die eine Reihe von Dichtefunktionalen und Hybridfunktionale untersuchten, war B3LYP ein Hybridfunktional der Wahl. Zudem habe ich mit dem Hybridfunktional B3LYP während meines Studiums sehr gute Erfahrungen gemacht. So lieferte B3LYP gute Ergebnisse bei der Berechnung von closed-shell-Molekülen und Radikalen in organischen Reaktionen. Das OPBE-Funktional wird im Abschnitt 4.3.3 genauer beschrieben.

4 Berechnung von ein- und zweikernigen Eisen(III)-Komplexen als Spin-Crossover-Verbindungen

In dieser Arbeit wurden ein- und zweikernige Eisen(III)-Komplexe berechnet. Es wurde das Programm GAUSSIAN09 verwendet.

Das Input-File einer GAUSSIAN09-Rechnung gliedert sich in vier Einheiten. In der Route-Section wird zunächst die Rechenmethode bzw. das Dichte- oder Hybrid-Funktional angegeben. Dann wird nach einem Schrägstrich (engl.: slash) der Basissatz angegeben und nach einem Leerzeichen noch das Keyword OPT für Geometrieoptimierungen. Bei Single-Point-Rechnungen, in denen die Geometrie nicht optimiert wird, entfällt das Keyword. In der Title-Section wird der Name der zu berechnenden Verbindung angegeben. In dem Eintrag für Ladung und Spinmultiplizität werden die Gesamtladung und die Spinmultiplizität angegeben, getrennt durch ein Leerzeichen. Zwischen der Route-Section, der Title-Section und der Zeile für Ladung und Spinmultiplizität wird jeweils eine Leerzeile eingefügt. Dann erfolgt die Angabe der Input-Geometrie mit Elementsymbol und den Atomkoordinaten. Das kann in kartesischen Koordinaten oder in Polarkoordinaten erfolgen. Es sei als Beispiel eine Geometrieoptimierung von Formaldehyd angegeben.

```
#B3LYP/6-311++G** OPT
```

```
Formaldehyd
```

```
O 1
C 0 0.000000 -0.023750 0.000000
O 0 0.000000 1.184250 0.000000
H 0 -0.963886 -0.580250 0.000000
H 0 0.963886 -0.580250 0.000000
```

Bei diesen Berechnungen wurden folgende Methoden angewendet (Tabelle 1):

Tabelle 1: Ein- und zweikernige Komplexe und deren Berechnungsmethoden.

Komplex	Funktional	Basissatz
[FeL ⁵ Cl]	B3LYP	6-31G*
[FeL ⁵ CN]	B3LYP	6-31G*
[FeL ⁵ py] ⁺	B3LYP	6-31G*

$[\text{FeL}^5\text{NCO}]$	B3LYP	6-31G*
$[\text{FeL}^5\text{NCS}]$	B3LYP	6-31G*
$[\text{FeL}^5\text{NCSe}]$	B3LYP	6-31G*
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CNH})_3(\text{CN})_2\{\text{CNFeL}^5\}]$	B3LYP	6-31G*
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CNH})_2(\text{CN})_3\{\text{CNFeL}^5\}]$	B3LYP	6-31G*

**Einflüsse von Substituenten am
aromatischen Ringsystem des
Liganden**

$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CNH})_3(\text{CN})_2\{\text{CNFeL}^5\}]$	B3LYP	6-31G*
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CNH})_3(\text{CN})_2\{\text{CNFe}(\text{MeO})_2\text{L}^5\}]$	B3LYP	6-311++G**
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CNH})_3(\text{CN})_2\{\text{CNFe}(\text{Cl})_2\text{L}^5\}]$	OPBE	6-311++G**
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CNH})_2(\text{CN})_3\{\text{CNFeL}^5\}]$	B3LYP	6-31G*
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CNH})_2(\text{CN})_3\{\text{CNFe}(\text{MeO})_2\text{L}^5\}]$	B3LYP	6-311++G**
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CNH})_2(\text{CN})_3\{\text{CNFe}(\text{Cl})_2\text{L}^5\}]$	OPBE	6-311++G**

Die zweikernigen Komplexe mit Cyanid-gebundenem Molybdän bzw, Wolfram und Eisen(III), das am pentadentat-Liganden koordiniert ist, wurden mit dem Hybrid-Funktional B3LYP und den ECP-Basissätzen def2TZVP und def2TZVPP berechnet.

Im Gegensatz zu den Literaturwerten [13, 29 – 39] wurden in dieser Arbeit nur die beiden Hybrid-Funktionale B3LYP und OPBE verwendet. B3LYP wurde verwendet, weil die Arbeit von M. Reiher [13] gute Ergebnisse geliefert hat. Allerdings wurde in dieser Arbeit auf die Anwendung von B3LYP* verzichtet, weil die Ergebnisse aus den Berechnungen mit B3LYP bereits ausreichend waren. OPBE wurde zum Vergleich benutzt, um zu untersuchen, ob dieses Funktional noch bessere Ergebnisse liefert als B3LYP.

Die SCF-Toleranz liegt in der Größenordnung von 10^{-9} Hartree. Damit ist dieser Fehler vernachlässigbar. Die weiteren Fehler liegen in der Wahl der Rechenmethode, dem Basissatz und gegebenenfalls in Solvatationseffekten, die in dieser Arbeit nicht berücksichtigt werden.

Weiter oben wurde bereits beschrieben, dass das Hybridfunktional B3LYP auch für die Berechnung von Übergangsmetallkomplexen Verwendung gefunden hat. Der große All-Elektronen-Basissatz 6-311++G** wurde in Single-Point-Rechnungen angewendet, um die Gesamt-Energie möglichst genau zu berechnen. Die Geometrieoptimierungen wurden mit dem kleineren Basissatz 6-31G* durchgeführt. Hier zeigte sich bei eigenen Berechnungen, dass mit einer weiteren Geometrieoptimierung mit dem großen Basissatz 6-311++G** keine nennenswerten Verbesserungen erzielt wurden. Das heißt die Geometrieoptimierungen mit dem Basissatz 6-31G* waren bereits ausreichend.

4.1 Berechnung der einkernigen Komplexe

Es wurden die Komplexe $[\text{FeL}^5\text{Cl}]$, $[\text{FeL}^5\text{CN}]$ und $[\text{FeL}^5\text{py}]^+$ berechnet, um den Einfluss des Ligandenfeldes des monodentaten Co-Liganden ($\text{X} = \text{Cl}^-$, CN^- , py) aufzuzeigen. Dazu wurden die Komplexe $[\text{FeL}^5\text{NCO}]$, $[\text{FeL}^5\text{NCS}]$ und $[\text{FeL}^5\text{NCSe}]$ berechnet, um den Einfluss des Substituenten Y ($\text{Y} = \text{O}$, S , Se) auf den Co-Liganden NCY^- und der Stärke seines Ligandenfeldes zu untersuchen. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 2, 3 und 4 zusammengefasst. Die Abbildungen 11 – 16 zeigen die molekulare Struktur dieser Komplexe.

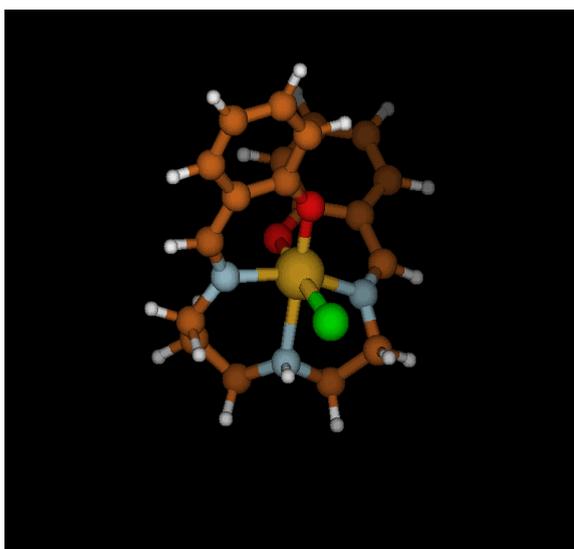


Abb. 11: Molekulare Struktur des Komplexes $[\text{FeL}^5\text{Cl}]$ (HS-Zustand),

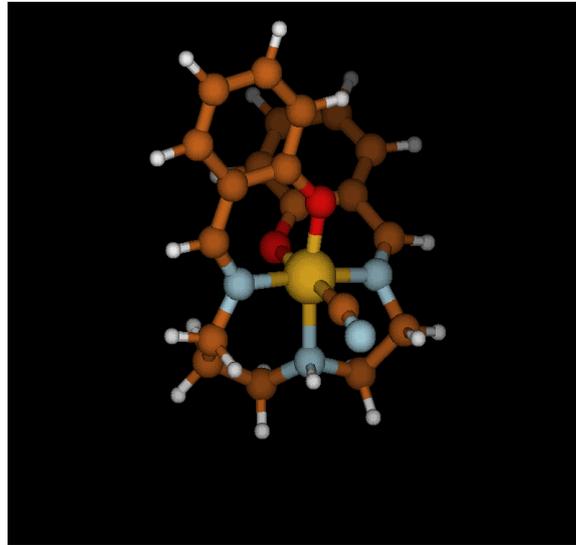


Abb. 12: Molekulare Struktur des Komplexes $[\text{FeL}^5\text{CN}]$ (LS-Zustand),

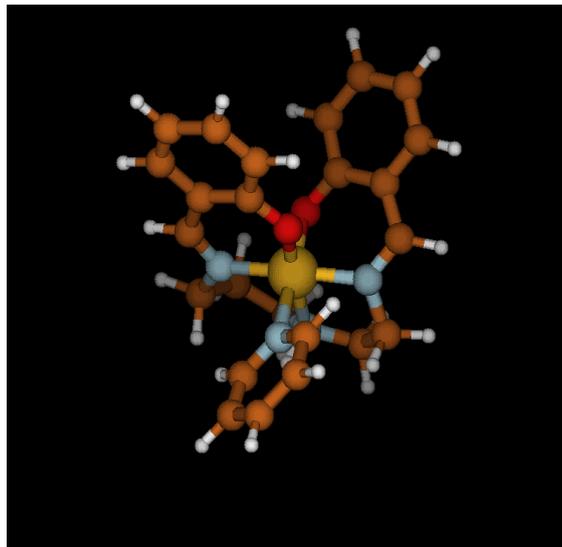


Abb. 13: Molekulare Struktur des Komplexes $[\text{FeL}^5\text{py}]^+$ (LS-Zustand).
blau: N; rot: O; grün: Cl; braun: C; gelb: Fe; weiß: H.

Folgende drei Verbindungen liegen im HS-Zustand vor. Die FeNC-Einheiten liegen in Abbildung 14 gewinkelt vor. In Abb. 15 und 16 dagegen linear.

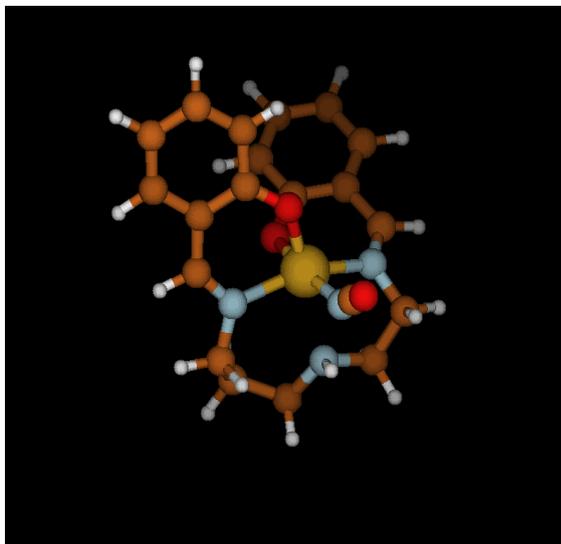


Abb. 14: Molekulare Struktur des Komplexes $[\text{FeL}^5\text{NCO}]$.

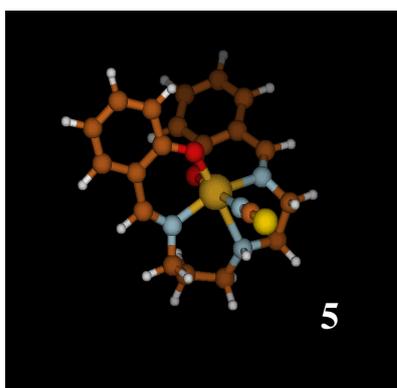


Abb. 15: Molekulare Struktur des Komplexes $[\text{FeL}^5\text{NCS}]$,

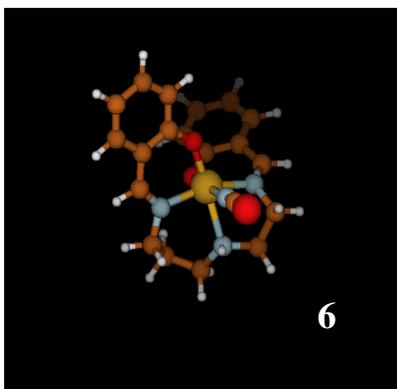


Abb. 16: Molekulare Struktur des Komplexes $[\text{FeL}^5\text{NCSe}]$

blau: N; rot: O; hellgelb: S; braun: C; gelb: Fe; weiß: H.

Tabelle 2: Berechnete und experimentelle Bindungslängen [\AA] der Komplexe $[\text{FeL}^5\text{Cl}]$, $[\text{FeL}^5\text{CN}]$ und $[\text{FeL}^5\text{py}]^+$. Die Referenz-Komplexe für die experimentellen Ergebnisse sind $[\text{FeL}^5\text{Cl}]$, $[\text{FeL}^5\text{CN}]$ aus [19] und $[\text{Fe}(\text{L}^5)\text{py}]^+$. Mit (L^5): Pentadentat-Ligand aus zwei Molekülen Salicylaldehyd und einem Molekül 1,7-Diamino-4-azaheptan aus [22].

Verbindung	Fe-X	$d_{\text{Fe-X}}(\text{exp.})$	$d_{\text{Fe-X}}(\text{exp.})$	$d_{\text{Fe-X}}(\text{ber.})$	$d_{\text{Fe-X}}(\text{ber.})$
		HS-Zustand ^[19]	LS-Zustand ^[19]	HS-Zustand	LS-Zustand
Abb. 11	Fe-O	1.916		1.894	1.882
		1.971		1.967	1.867
	Fe-N	2.100		2.112	1.947
		2.120		2.129	1.955
		2.221		2.347	2.078
Fe-Cl	2.396		2.434	2.371	
Abb. 12	Fe-O		1.873	1.903	1.869
			1.887	1.961	1.919
	Fe-N		1.904	2.132	1.949
			1.940	2.136	1.952
			2.000	2.384	2.085
Fe-C		1.962	2.145	1.957	
Abb. 13	Fe-O			1.886	1.860
				1.898	1.862
	Fe-N			2.097	1.951
				2.111	1.967
				2.304	2.080
Fe-N(py)			2.449	2.095	

Tabelle 3: Berechnete und experimentelle Bindungslängen [\AA] der Komplexe $[\text{FeL}^5\text{NCO}]$, $[\text{FeL}^5\text{NCS}]$ und $[\text{FeL}^5\text{NCSe}]$. Referenz-Komplexe für die experimentellen Ergebnisse sind die Komplexe $[\text{Fe}(o\text{MeO})_2\text{L}^5\text{NCO}]$ und $[\text{Fe}(o^i\text{Bu})_2(m\text{Me})_2\text{L}^5\text{NCS}]$ aus [21].

Verbindung	Fe-X	$d_{\text{Fe-X}}$ exp. HS ^[21]	$d_{\text{Fe-X}}$ ber. HS	$d_{\text{Fe-X}}$ ber. LS
Abb. 14	Fe-O	1.939	1.919	1.875
		1.939	1.970	1.895
	Fe-N	2.080	2.130	1.953
		2.080	2.131	1.955
		2.215	2.423	2.086
Fe-NCO	2.067	2.003	1.958	
Abb. 15	Fe-O	1.916	1.909	1.871
		1.916	1.961	1.883
	Fe-N	2.096	2.125	1.953
		2.096	2.125	1.953
		2.191	2.419	2.084
Fe-NCS	2.100	2.027	1.939	
Abb. 16	Fe-O		1.912	1.875
			1.972	1.902
	Fe-N		2.114	1.955
			2.138	1.957
			2.345	2.097
Fe-NCSe		2.042	1.994	

Tabelle 4: Energiedifferenzen [kJ/mol] der beiden Spinzustände HS (6A_1) und LS (${}^2T_{2g}$) der einkernigen Komplexe $[FeL^5Cl]$, $[FeL^5CN]$, $[FeL^5py]^+$, $[FeL^5NCO]$, $[FeL^5NCS]$, $[FeL^5NCSe]$. *)Gültig für den Komplex $[Fe(L)py]^+$ mit dem Pentadentat-Liganden (L): Schiff-Base-Kondensationsprodukt aus zwei Molekülen Salicylaldehyd und einem Molekül 1,7-Diamino-4-azaheptan [22].

Compound	Exp. Stabilität der beiden Spin- Zustände [19, 20, 21]	ΔE_{HS-LS}
Abb. 11	HS (20 - 300 K)	-11.2
Abb. 12	LS (20 - 300 K)	28.4
Abb. 13	LS (20 - 176 K)*) HS (176 - 300 K)*)	2.1
Abb. 14	HS (20 - 300 K)	-4.3
Abb. 15	HS (20 - 300 K)	-1.4
Abb. 16	HS (20 - 300 K)	-12.0

Die Tabellen 2 und 3 demonstrieren, dass die Berechnungen mit den Basissatz 6-31G* die Bindungslängen zwischen Fe(III) und den Donor-Atomen im Vergleich zu den experimentell ermittelten Bindungslängen [19, 21] gut reproduzieren. So wird durch die Rechnungen gezeigt, dass die drei Komplexe $[FeL^5Cl]$, $[FeL^5NCO]$ und $[FeL^5NCS]$ im HS-Zustand vorliegen müssen, während sich der Komplex $[FeL^5CN]$ im LS-Zustand befindet.

Die Energieberechnungen geben die Stabilitäten des HS-Zustandes gegenüber dem LS-Zustand im Vergleich zu den experimentellen Arbeiten ebenfalls korrekt wieder. Es gibt keine experimentellen Werte für die Energie – die Übereinstimmung kann nur qualitativ sein. Experimentell liegen bei Zimmertemperatur nur die Komplexe mit schwachem oder intermediärem Liganden-Feld im HS-Zustand vor. Beispiele sind $[FeL^5Cl]$, $[FeL^5py]^+$, $[FeL^5NCO]$, $[FeL^5NCS]$, $[FeL^5NCSe]$. Der Starkfeld-Komplex $[FeL^5CN]$ liegt selbst bei höheren Temperaturen als 298.15 K, d. h. selbst bei seiner Zersetzungstemperatur, im LS-Zustand vor.

4.2 Berechnung der Potentialkurven für den HS- und LS-Zustand der einkernigen Komplexe

Die Potentialkurven der einkernigen Komplexe **1**, **2**, **3**, **4**, **5** (Abbildung 17) wurden berechnet. Dabei wurde ein Scan entlang der Bindung zwischen dem Fe(III) und dem Donor-Atom des monodentaten Liganden durchgeführt, d. h. die Energie wurde in Abhängigkeit der FeX-Bindungslänge berechnet. Diese Koordinate wurde gewählt, da der monodentate Ligand X variabel ist und durch sein Ligandenfeld den Elektronenspin am Fe-Ion bestimmt. Der Pentadentat-Ligand bleibt in allen betrachteten fünf Fällen gleich. Dazu wurden zwei Kurven dargestellt. Ausgehend vom Gleichgewichtsabstand des HS-Zustandes wurde die FeX-Bindung im HS-Zustand bis zum Gleichgewichtsabstand des LS-Zustandes verkürzt. Das Resultat ist ein Anstieg der Energie des HS-Zustandes. Zudem wurde ausgehend vom Gleichgewichtsabstand des LS-Zustandes die FeX-Bindung im LS-Zustand bis zum Gleichgewichtsabstand des HS-Zustandes verlängert. Auch daraus resultiert ein Anstieg der Energie des LS-Zustandes. So wurden zwei Potential-Kurven erhalten, eine für den LS-Zustand und eine für den HS-Zustand, die ihre Minima im Gleichgewichtsabstand des jeweiligen Zustandes haben. Die entsprechenden Kurven sind in Abb. 17 für die Komplexe **1** – **5** gezeigt. Der Komplex **5** wurde ohne die ^tBu-Gruppen berechnet.

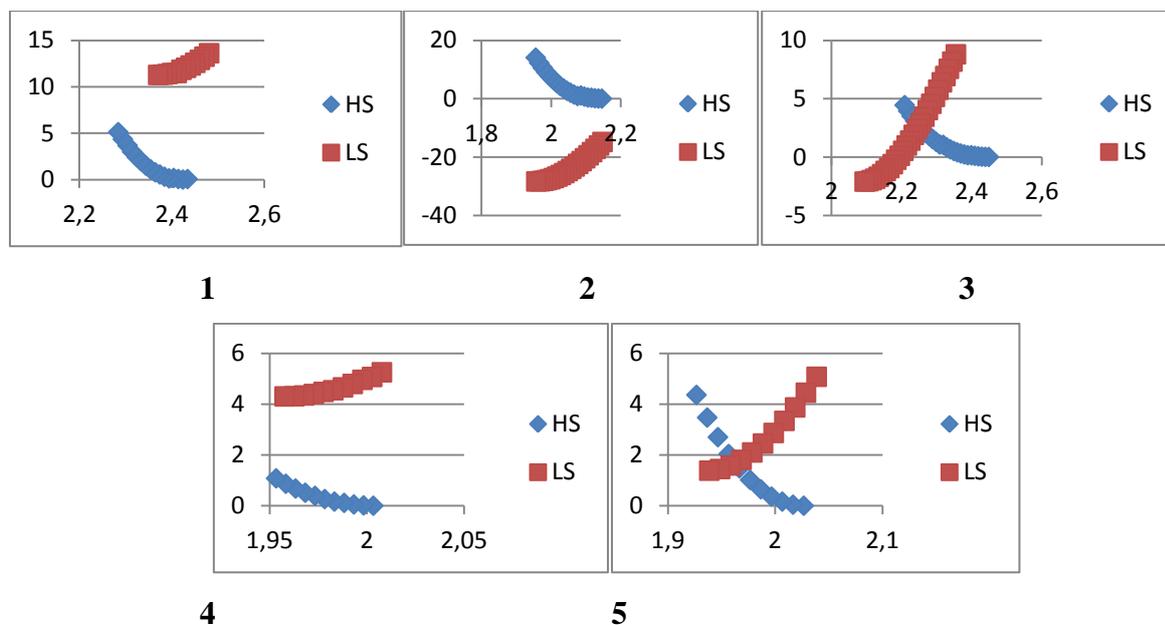
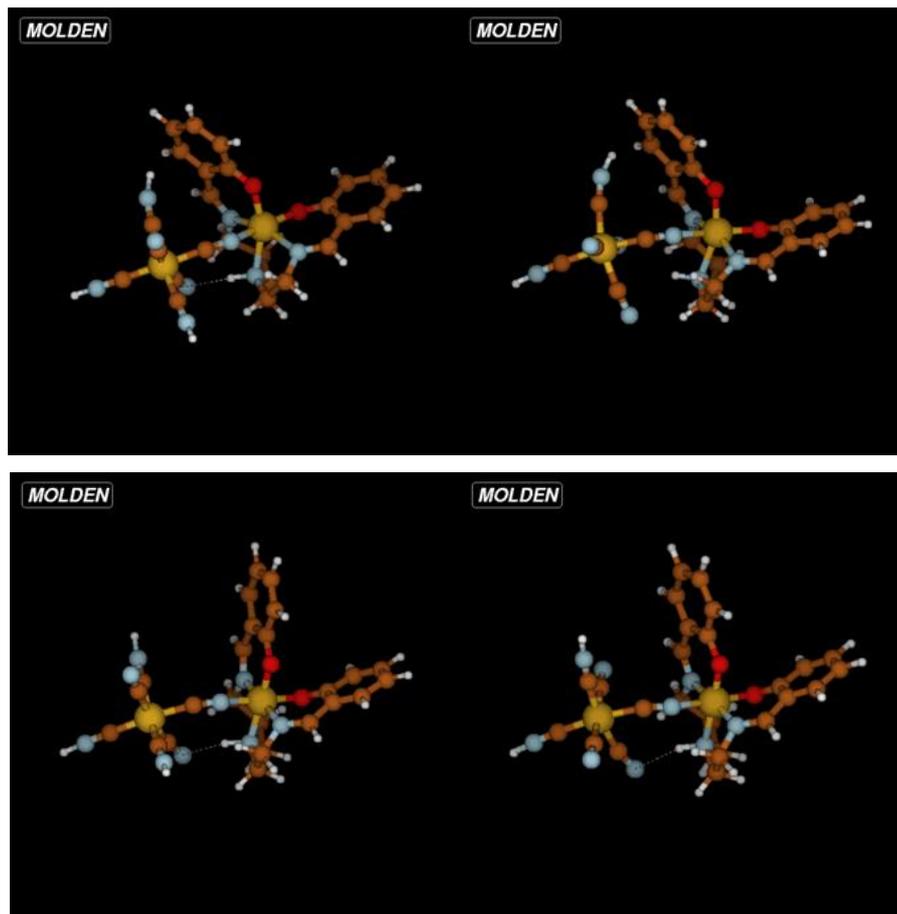


Abb. 17: Auftragung der Energie in kJ/mol gegen den Bindungs-Abstand Fe-co-Ligand X für den HS-Zustand (blaue Kurve) und für den LS-Zustand (rote Kurve). Das Minimum beider Kurven ist der Gleichgewichtsabstand des jeweiligen Spin-Zustandes. Nur im Fall von **3** und **5** sind Spin-Übergänge möglich.

Durch den Verlauf der Potential-Kurven (Auftragung der Energie als Funktion der FeX-Bindungslänge) ist erkennbar, dass Spin-Übergänge nur im Bereich von Ligandenfeldern intermediärer Stärke, wie in den Komplexen **3** und **5** möglich sind, während der LS-Zustand bei schwachem Ligandenfeld zu hoch liegt. Im Fall starker Ligandenfelder liegt der HS-Zustand energetisch zu hoch, um thermisch zugänglich zu sein.

4.3 Berechnung der zweikernigen Komplexe

Es wurden die Komplexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CNH})_3(\text{CN})_2\{\text{CNFeL}^5\}]$ und $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CNH})_2(\text{CN})_3\{\text{CNFeL}^5\}]$ berechnet. Experimentell gibt es zu diesen beiden theoretisch berechneten Komplexen keine Referenzen, da mit den Bausteinen $[\text{FeL}^5]^+$ und $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ nur sternförmige Komplexe wie $[\text{Fe}^{\text{II}}\{\text{CNFeL}^5\}_6]^{2+}$ synthetisiert werden können. Zum Methodentest wird stattdessen ein Vergleich zwischen den theoretisch berechneten, obigen dinuklearen Komplexen und dem experimentell synthetisierten trinuklearen Nitrosyl-Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_3\text{NO}\{\text{CNFeL}^5\}_2]$ durchgeführt. Dadurch kann ein Bezug der Bindungslängen und Stabilitäten der Spin-Zustände zwischen den theoretisch berechneten Werten der dinuklearen Komplexe und den experimentell ermittelten Werte des trinuklearen Nitrosyl-Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_3(\text{NO})\{\text{CNFeL}^5\}_2]$ hergestellt werden. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ und $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ als N-Donatoren am Fe-Atom des $[\text{FeL}^5]^+$ -Komplexes sollten Ligandenfelder gleicher Stärke erzeugen. Tabelle 5 stellt die berechneten Bindungslängen den experimentell im Nitrosyl-Komplex ermittelten gegenüber. Tabelle 6 zeigt die Stabilitäten der Spin-Zustände im Vergleich zur experimentellen Stabilität der Spin-Zustände der Komplexe $[\text{Fe}^{\text{II}}\{\text{CNFeL}^5\}_6]^{2+}$ und $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_3\text{NO}\{\text{CNFeL}^5\}_2]$ auf. Die Komplexe und die Referenz-Komplexe (experimentelle Daten [19, 20]) sind in der Abbildungen 6 und 18 dargestellt.



A

B

Abb. 18: Der dinukleare Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CNH})_3(\text{CN})_2\{\text{CNFeL}^5\}]$ **A** (links) und der dinukleare Komplex $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CNH})_2(\text{CN})_3\{\text{CNFeL}^5\}]$ **B** (rechts). Die Strukturen des HS-Zustandes sind oben, die Strukturen des LS-Zustandes unten gezeigt. Blau: N; rot: O; weiß: H; braun: C; gelb: Fe.

Tabelle 5: Vergleich der experimentellen Strukturdaten des dreikernigen Nitrosyl-Komplexes Abb. 6 [19, 20] und berechnete Bindungslängen [Å] der dinuklearen Komplexe **A** und **B** (Abb. 18).

Verbindung	Fe-X	$d_{\text{Fe-X}}^{\text{exp.}}$	$d_{\text{Fe-X}}^{\text{HS}}$ ber.	$d_{\text{Fe-X}}^{\text{LS}}$ ber.
Abb. 6	Fe-O	1.918 (1.911)		
		1.937 (1.933)		
	Fe-N	2.101 (2.095)		
		2.067 (2.099)		
		2.181 (2.194)		
Fe-NC	2.146 (2.180)			
A	Fe-O		1.92	1.86
			1.94	1.87
	Fe-N		2.12	1.92
			2.10	1.91
			2.18	2.02
Fe-NC		2.10	1.92	
B	Fe-O		1.92	1.86
			1.94	1.87
	Fe-N		2.12	1.92
			2.10	1.91
			2.18	2.02
Fe-NC		2.10	1.92	

Tabelle 6: Relative Stabilität der beiden Spin-Zustände der dinuklearen Komplexe A $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CNH})_3(\text{CN})_2\{\text{CNFeL}^5\}]$ und B $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CNH})_2(\text{CN})_3\{\text{CNFeL}^5\}]$ [kJ/mol]. Zum Vergleich sind die experimentell ermittelten Stabilitäten des Komplexes $[\{\text{L}^5\text{FeNC}\}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_3\text{NO}\{\text{CNFeL}^5\}]$ aus Abb. 6 angegeben. Die Prozentangaben beziehen sich auf die Fläche des entsprechenden Peaks im Mössbauer-Spektrum [19, 24]. Die berechneten Werte sind B3LYP-Resultate.

Verbindung	Exp. Stabilität der Spinzustände ^[19, 24]	$\Delta E = E_{\text{HS}} - E_{\text{LS}}$ 6-311+G*
Abb. 6	300 K: 65% $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{HS}}$ 22% $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{LS}}$ 20 K: 38% $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{HS}}$ 46% $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{LS}}$	
A		4.0
B		-2.7

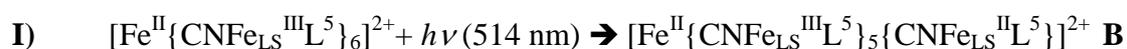
In Tabelle 5 liegen die Bindungslängen der berechneten dinuklearen Komplexe mit den experimentell ermittelten Bindungslängen für den Nitrosyl-Komplex aus Abb. 6 [19, 20], der hier als Referenz gewählt wurde, in derselben Größenordnung. Die energetischen Berechnungen der Spin-Zustände fördern einen interessanten Aspekt zu Tage: Wenn das $\text{Fe}(\text{II})$ im Stark-Feld (C-Atome der CN-Liganden) zu $\text{Fe}(\text{III})$ oxidiert wird, sinkt die Energie des HS-Zustandes relativ zum LS-Zustand um ca. 7 kJ/mol ab.

4.3.1 Berechnung der zweikernigen Komplexe: Substituenten-Effekte und Spin-Dichte-Verteilungen

Die experimentell untersuchten Komplexe $[\text{Fe}^{\text{II}}\{\text{CNFe}^{\text{III}}\text{L}^5\}_6]^{2+}$ mit Substituenten an den beiden aromatischen Ringen des L^5 -Liganden können bezüglich ihres Spin-Crossover-Verhaltens durch die zweikernigen Komplexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CNH})_3(\text{CN})_2\{\text{CNFe}^{\text{III}}\text{L}^5\}]$ mit den entsprechenden Substituenten modelliert werden.

Die quantenchemischen Rechnungen sollen die Frage beantworten, ob nach elektronischer Anregung, das heißt nach der Anregung des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}\{\text{CNFe}^{\text{III}}\text{L}^5\}_6]^{2+}$ über einen Inter-Valenz-Elektronen-Austauschs innerhalb des Komplexes gemäß der folgenden

Reaktionsgleichungen, ein Fe^{III} im Zentrum und eine Fe^{II}L⁵-Gruppe an der Peripherie des Komplexes vorliegt.



Die Frage, ob die restlichen fünf Fe^{III}L⁵-Gruppen im angeregten Komplex **B** (Gl. I) einen konzertierten Übergang, d. h. gleichzeitigen Spin-Crossover, vollziehen, kann durch den Vergleich der beiden Komplexe [Fe^{II}(CNH)₃(CN)₂{CNFe^{III}L⁵}] **X** und [Fe^{III}(CNH)₂(CN)₃{CNFe^{III}L⁵}] **Y** modelliert werden. Hierzu wurden die Komplexe **X** und **Y** mit der Fe^{III}L⁵-Gruppe in drei verschiedenen Spin-Zuständen, High-Spin HS, Low-Spin LS und intermediate Spin ES, berechnet. In den Tabellen 7 - 9 sind jeweils drei Spezies von **X** und **Y** mit unterschiedlichen Substituenten in den Spin-Zuständen HS, LS und ES mit deren Fe-Ligand-Bindungslängen, Spin-Dichten und Energien aufgelistet. Die Energien vom HS und ES sind relativ zum LS- Zustand angegeben.

Tabelle 7: Fe-N- und Fe-O-Bindungslängen für die Spin-Zustände HS, LS und ES für die Modell-Komplexe [Fe^{II}(CNH)₃(CN)₂{CNFe^{III}L⁵}] und [Fe^{III}(CNH)₂(CN)₃{CNFe^{III}L⁵}]. Keine Substituenten an den aromatischen Ringen. Daten aus Geometrieoptimierungen, B3LYP/6-31G*. Bindungslängen in Å.

Komplex	HS	ES	LS
[Fe^{II}(CNH)₃(CN)₂{CNFeL⁵}]			
R(Fe-N _{imino})	2.146	2.001	1.958
R(Fe-O _{phenolat})	1.946	1.913	1.895
[Fe^{III}(CNH)₂(CN)₃{CNFeL⁵}]			
R(Fe-N _{imino})	2.121	1.965	1.957
R(Fe-O _{phenolat})	1.906	1.888	1.878

Tabelle 8: Fe-N- und Fe-O-Bindungslängen für die Spin-Zustände HS, LS und ES für die Modell-Komplexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CNH})_3(\text{CN})_2\{\text{CNFe}^{\text{III}}(\text{MeO})_2\text{L}^5\}]$ und $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CNH})_2(\text{CN})_3\{\text{CNFe}^{\text{III}}(\text{MeO})_2\text{L}^5\}]$. MeO-Substituenten an den aromatischen Ringen. Daten aus Geometrieoptimierungen, B3LYP/6-31G*. Bindungslängen in Å.

Komplex	HS	ES	LS
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CNH})_3(\text{CN})_2\{\text{CNFe}(\text{MeO})_2\text{L}^5\}]$			
R(Fe-N _{imino})	2.144	2.025	1.954
R(Fe-O _{phenolat})	1.927	1.966	1.882
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CNH})_2(\text{CN})_3\{\text{CNFe}^{\text{III}}(\text{MeO})_2\text{L}^5\}]$			
R(Fe-N _{imino})	2.131	2.008	1.960
R(Fe-O _{phenolat})	1.919	1.890	1.871

Tabelle 9: Fe-N- und Fe-O-Bindungslängen für die Spin-Zustände HS, LS und ES für die Modell-Komplexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CNH})_3(\text{CN})_2\{\text{CNFe}^{\text{III}}(\text{Cl})_2\text{L}^5\}]$ und $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CNH})_2(\text{CN})_3\{\text{CNFe}^{\text{III}}(\text{Cl})_2\text{L}^5\}]$. Cl-Substituenten an den aromatischen Ringen. Daten aus Geometrieoptimierungen, B3LYP/6-31G*. Bindungslängen in Å.

Komplex	HS	ES	LS
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CNH})_3(\text{CN})_2\{\text{CNFe}(\text{Cl})_2\text{L}^5\}]$			
R(Fe-N _{imino})	2.143	2.003	1.958
R(Fe-O _{phenolat})	1.930	1.970	1.886
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CNH})_2(\text{CN})_3\{\text{CNFe}(\text{Cl})_2\text{L}^5\}]$			
R(Fe-N _{imino})	2.122	1.968	1.957
R(Fe-O _{phenolat})	1.929	1.992	1.902

Die Trends der Bindungsverlängerung folgen in den Komplexen mit unsubstituierten Liganden L^5 sowohl bei den FeN- als auch bei den FeO-Bindungslängen der Reihenfolge $LS < ES < HS$. Das gilt sowohl für den Komplex mit Cyanid-gebundenen Fe(II) im Starkfeld, als auch für den Komplex mit Cyanid-gebundenen Fe(III) im Starkfeld (Tabelle 7).

Bei den Komplexen mit Methoxy-substituierten Liganden $(MeO)_2L^5$ folgen Änderungen der FeN-Bindungslängen der Reihenfolge $LS < ES < HS$, wie auch in den Komplexen mit unsubstituierten Liganden L^5 . Die Änderung der FeO-Bindungslänge zeigt im Komplex mit Fe(II) im Starkfeld die Reihenfolge $LS < ES > HS$. Der Komplex mit Fe(III) im Starkfeld zeigt die Änderung der FeO-Bindungslänge in der Reihenfolge $LS < ES < HS$ (Tabelle 8).

In den Komplexen mit Chlor-substituierten Liganden $(Cl)_2L^5$ folgt die Änderung der FeN-Bindungslängen der Reihenfolge $LS < ES < HS$. Die Änderung der FeO-Bindungslänge folgt in beiden Komplexen der Reihenfolge $LS < ES > HS$ (Tabelle 9).

Die Ursachen liegen in der Anordnung der Substituenden-Atome an den beiden aromatischen Ringen im $(X)_2L^5$ -Liganden, deren Größe in der Reihenfolge $X = H < MeO < Cl$ ansteigt. Hinzu kommt, dass im LS- und HS-Zustand die FeO-Bindungslängen sich kaum voneinander unterscheiden. Im ES-Zustand ist aber eine FeO-Bindung im Vergleich zum LS-Zustand deutlich verlängert, während die zweite FeO-Bindungslänge noch ebenso lang ist wie im LS-Zustand. Durch die zunehmende Größe der Substituenden-Atome in der Reihe $X = H, MeO, Cl$ wird die Asymmetrie bezüglich der beiden FeO-Bindungslängen noch verstärkt.

Dazu kommen sterische Effekte durch die unterschiedliche Stellung der beiden aromatischen Ringe zueinander innerhalb der $Fe^{III}L^5$ -Gruppe in den drei Spin-Zuständen HS, LS und ES. Das

bedingt die größere Fe-O-Bindungslänge im ES-Zustand des Komplexes $[Fe^{II}(CNH)_3(CN)_2\{CNFe^{III}(MeO)_2L^5\}]$ gegenüber der des HS-Zustandes. In den Komplexen $[Fe^{II}(CNH)_3(CN)_2\{CNFe^{III}(Cl)_2L^5\}]$ und $[Fe^{III}(CNH)_2(CN)_3\{CNFe^{III}(Cl)_2L^5\}]$ sind die Änderungen der Metall-Ligand-Bindungslängen aufgrund elektronischer und sterischer Effekte gegenüber den unsubstituierten Komplexen bereits so stark, dass die FeO-Bindungslängen im ES-Zustand deutlich länger sind als im HS-Zustand.

Allgemein kann gesagt werden, dass die Bindungsverlängerungen durch die zunehmende Anzahl an ungepaarten Elektronen in der Reihe LS < ES < HS in den Komplexen erklärbar sind.

Tabelle 10: Mulliken-Spindichten der drei Spin-Zustände HS, LS und ES in den unsubstituierten Modell-Komplexen $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CNH})_3(\text{CN})_2\{\text{CNFe}^{\text{III}}\text{L}^5\}]$ und $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CNH})_2(\text{CN})_3\{\text{CNFe}^{\text{III}}\text{L}^5\}]$.

Komplex	HS	ES	LS
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CNH})_3(\text{CN})_2\{\text{CNFeL}^5\}]$			
Fe	4.11	2.72	0.96
N ₁	0.10	-0.04	-0.01
N ₂	0.11	0.00	-0.01
N ₃	0.09	0.07	-0.02
N ₄	0.09	0.02	-0.02
O ₁	0.18	0.00	0.04
O ₂	0.20	0.17	0.03
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CNH})_2(\text{CN})_3\{\text{CNFeL}^5\}]$			
Fe	4.13	2.87	0.96
N ₁	0.10	-0.07	0.01
N ₂	0.09	-0.06	-0.01
N ₃	0.10	-0.03	-0.02
N ₄	0.08	0.06	0.00
O ₁	0.22	0.03	0.04
O ₂	0.19	0.17	0.03

Tabelle 11: Spindichten der drei Spin-Zustände HS, LS und ES in den substituierten Modell-Komplexen $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CNH})_3(\text{CN})_2\{\text{CNFe}^{\text{III}}(\text{MeO})_2\text{L}^5\}]$ und $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CNH})_2(\text{CN})_3\{\text{CNFe}^{\text{III}}(\text{MeO})_2\text{L}^5\}]$.

Komplex	HS	ES	LS
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CNH})_3(\text{CN})_2\{\text{CNFe}(\text{MeO})_2\text{L}^5\}]$			
Fe	4.09	2.72	0.96
N ₁	0.11	0.01	-0.01
N ₂	0.10	-0.01	-0.02
N ₃	0.11	0.00	0.00
N ₄	0.09	0.08	-0.03
O ₁	0.20	0.16	0.05
O ₂	0.18	0.00	0.03
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CNH})_2(\text{CN})_3\{\text{CNFe}(\text{MeO})_2\text{L}^5\}]$			
Fe	4.10	2.73	0.96
N ₁	0.11	-0.04	-0.01
N ₂	0.10	0.07	-0.02
N ₃	0.09	0.00	-0.01
N ₄	0.09	0.02	-0.01
O ₁	0.20	0.01	0.06
O ₂	0.20	0.16	0.02

Tabelle 12: Spindichten der drei Spin-Zustände HS, LS und ES in den substituierten Modell-Komplexen $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CNH})_3(\text{CN})_2\{\text{CNFe}^{\text{III}}(\text{Cl})_2\text{L}^5\}]$ und $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CNH})_2(\text{CN})_3\{\text{CNFe}^{\text{III}}(\text{Cl})_2\text{L}^5\}]$.

Komplex	HS	ES	LS
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CNH})_3(\text{CN})_2\{\text{CNFe}(\text{Cl})_2\text{L}^5\}]$			
Fe	4.11	2.74	0.97
N ₁	0.11	-0.01	-0.01
N ₂	0.09	0.01	-0.02
N ₃	0.10	0.08	0.00
N ₄	0.11	-0.04	-0.03
O ₁	0.20	0.16	0.02
O ₂	0.18	0.00	0.04
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CNH})_2(\text{CN})_3\{\text{CNFe}(\text{Cl})_2\text{L}^5\}]$			
Fe	4.12	2.84	0.96
N ₁	0.10	-0.03	-0.02
N ₂	0.08	-0.06	-0.02
N ₃	0.11	-0.06	-0.01
N ₄	0.08	0.07	0.01
O ₁	0.19	0.16	0.03
O ₂	0.21	0.03	0.04

Aus den Tabellen 10 – 12 ist ersichtlich, daß Substituenten-Effekte kaum einen Einfluss auf die Verteilung der Spin-Dichte zwischen dem Fe(III) und den Liganden-Donor-Atomen innerhalb der $\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}^5$ -Gruppe haben. Der Spin-Zustand der $\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}^5$ -Gruppe hat dagegen erwartungsgemäß einen deutlichen Einfluss auf die Verteilung der Spin-Dichte. So sind in den LS-Zuständen der $\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}^5$ -Gruppe die Spin-Dichten weitgehend am Eisen(III) lokalisiert. In

den HS-Zuständen ist eine breitere Verteilung der Spin-Dichte über die Liganden-Donor-Atome vorhanden, die im HS-Zustand zu 90 % die Spin-Dichte eines ungepaarten Elektrons tragen. Der ES-Zustand besitzt eine asymmetrische Verteilung der Spin-Dichte über die Liganden-Donor-Atome, was vor allem bei der Betrachtung der beiden Phenolat-O-Donor-Atome zum Ausdruck kommt. Im LS-Zustand tragen beide O-Atome nur eine Spin-Dichte von 0.02 – 0.04. Im ES-Zustand trägt ein O-Atom eine geringe Spin-Dichte von 0.02, während das andere O-Atom eine Spin-Dichte zwischen 0.15 – 0.17 trägt. Im HS-Zustand tragen beide O-Atome eine Spin-Dichte von 0.19 – 0.21.

Als Konsequenz der an den O-Atomen zunehmenden Spin-Dichte in der Reihe LS < ES < HS tritt auch eine deutliche Bindungsverlängerung in derselben Reihenfolge auf. Die Asymmetrie bezüglich der beiden FeO-Bindungslängen im ES-Zustand kann auf eine Asymmetrie in der Spin-Dichte an beiden O-Atomen im ES-Zustand zurückgeführt werden (Tabellen 10 – 12).

Im Abschnitt 4.3.3 wird gezeigt, daß die Spin-Dichte bei einkernigen Fe(II)-Komplexen mit Liganden-Feldstärken, die einen Spin-Crossover ermöglichen, in allen drei Spin-Zuständen HS, LS, ES weitgehend am Fe(II)-Ion lokalisiert sind. Die Komplexe mit den Fe^{III}L⁵-Gruppen stellen einen Sonderfall dar, da der L⁵-Ligand selbst stark gespannt ist. In 4.3.3 wird gezeigt, warum das Hybrid-Funktional B3LYP, das eher für organische Moleküle entwickelt wurde, bei Berechnungen von Komplexen mit der Fe^{III}L⁵-Gruppe bessere Resultate liefert, als das Hybrid-Funktional OPBE, welches auch breite Anwendung in der Berechnung von Fe(II)-SCO-Komplexen findet. Im Gegensatz dazu wird in 4.3.4. gezeigt, das bei der Berechnung der Fe(II)-SCO-Komplexe mit starren Liganden das Hybrid-Funktional OPBE bessere Resultate ergibt als das Hybrid-Funktional B3LYP. In 4.3.3 werden diese Berechnungen von [Fe(LN₃)₂]²⁺ (LN₃ ist ein Ligand mit drei N-Donor-Atomen) und der dinuklearen Komplexe X und Y mit unterschiedlichen Substituenten und der Fe^{III}L⁵-Gruppe und die Anwendbarkeit der Hybrid-Funktionale OPBE und B3LYP mit der unterschiedlichen Verteilung der Spin-Dichte in Verbindung gebracht.

4.3.2 Vergleich der Genauigkeit der Hybrid-Funktionale B3LYP und OPBE

Die Berechnungen, bei denen OPBE und B3LYP miteinander verglichen wurden, sind Single-Point-Rechnungen. Der Grund liegt darin, dass Geometrieoptimierungen mit B3LYP besser funktioniert haben, als mit OPBE bei gleichem Basissatz. So sind die Geometrieoptimierungen mit dem Funktional OPBE entweder nicht konvergiert oder die Frequenzanalysen waren fehlgeschlagen.

Für die Single-Point-Berechnungen wurde der Komplex $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2]^{2+}$ aus zwei 2,6-bis-(benzimidazol-2'-yl)pyridin-Liganden und einem Fe^{2+} -Ion berechnet.

Das Kation $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2]^{2+}$ zeigt eine Energiedifferenz HS-LS von 10.1 kJ/mol bei der Berechnung mit dem Funktional OPBE und dem Basissatz 6-311++G**. Wird das gleiche Kation mit dem Funktional B3LYP bei gleichem Basissatz berechnet, ergibt sich eine Energiedifferenz HS-LS von 24.4 kJ/mol. Dazu kommt, dass im berechneten Kation $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2]^{2+}$ beide bzimpy-Liganden im 90° Winkel zueinander stehen, wodurch die Übergangstemperatur abgesenkt wird.

Tabelle 13: Spindichten des Komplexes $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2]^{2+}$. Alle Berechnungen wurden mit dem Funktional und Basissatz B3LYP/6-31G durchgeführt.

Komplex	HS	ES	LS
$[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2]^{2+}$			
Fe	3.87	2.08	0.00
N ₁	0.02	0.01	0.00
N ₂	0.02	-0.02	0.00
N ₃	0.02	0.01	0.00
N ₄	0.02	0.01	0.00
N ₅	0.02	-0.02	0.00
N ₆	0.02	0.01	0.00

In Tabelle 14 sind die Summen aus den single-Point-Rechnungen mit den Funktionalen/Basissätzen B3LYP/6-311++G** und OPBE/6-311++G** angegeben. Die optimierten Geometrien stammen aus Berechnungen mit dem Hybridfunktional B3LYP. Das sind die Geometrieoptimierungen und die Frequenzanalysen mit Funktional/Basissatz B3LYP/6-31G.

Tabelle 14: Energien + ZPE (Zero-Point-Energien) mit den Funktional B3LYP relativ zum LS-Zustand. Zero-Point-Energien aus Frequenzanalyse mit B3LYP/6-31G. Single-Point-Berechnungen mit B3LYP/6-311++G** und OPBE/6-311++G**. Energie in kJ/mol.

Komplex + Funktional	HS	ES	LS
[Fe(bzimpy)₂]²⁺			
B3LYP	24.4	-26.6	0.0
OPBE	10.1	39.9	0.0

Experimentell spiegelt sich dieses Resultat für [Fe(bzimpy)₂]²⁺ in den Arbeiten von [44-46, 48] wieder. Darin wird gezeigt, daß der Komplex [Fe(bzimpy)₂]²⁺ mit einer Orientierung der beiden bzimpy-Liganden von 88° zueinander erst bei höheren Temperaturen einen Spin-Crossover zeigt. Während der Komplex [Fe(bzimpy)₂]²⁺ mit einer orthogonalen Orientierung von 90° der beiden bzimpy-Liganden zueinander, einen Spin-Crossover bereits bei tieferen Temperaturen zeigt. In [44-46] ist das experimentell durch die Streckung der Polyvinyl-Alkohol-Matrix gezeigt. In den Berechnungen stellt das Kation [Fe(bzimpy)₂]²⁺ mit orthogonaler 90°-Orientierung der beiden bzimpy-Liganden zueinander, einen Modell-Komplex des Komplexes [Fe(bzimpy)₂]Cl₂ in der gestreckten Polymer-Matrix dar. In [44-46] wird eine Spin-Crossover-Temperatur unterhalb von 200 K angegeben. Mit den ZPEs aus Frequenzanalyse mit B3LYP/6-31G und Single-Point-Berechnungen mit OPBE und dem Basissatz 6-311++G** wird für den Modell-Komplex [Fe(bzimpy)₂]²⁺ eine Energiedifferenz zwischen LS und HS von 10.1 kJ/mol berechnet. Dieses ist im Einklang mit den experimentellen Ergebnissen [44-46]. Dagegen ist die Berechnung mit B3LYP bei gleichen Basissatz unrealistisch, da der ES-Zustand nicht energetisch tiefer liegen kann, als der LS-Zustand. Der Intermediate-Spin-Zustand (ES) ist energetisch am instabilsten. Es gilt für den

Anstieg der Energie LS <<< ES >> HS. Dieses Ergebnis wird durch das Funktional OPBE wesentlich besser wiedergegeben als durch B3LYP.

Der Komplex mit der Orientierung der beiden bzimpy-Liganden im Winkel von 88° wurde in den Arbeiten von Boca [44] synthetisiert. Boca stellte auch $[\text{Fe}(\text{tbzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit substituierten bzimpy-Liganden und den deprotonierten Komplex $[\text{Fe}(\text{bzimpy}_{-1\text{H}})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ dar [48]. Für die Komplexe in [48] wurden auch thermodynamische Daten und Übergangstemperaturen für den Spin-Crossover angegeben. In [48] wurden die Werte für die Übergangstemperatur, die Enthalpie- und Entropie-Änderungen für die Komplexe $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{BPh}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Fe}(\text{tbzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Fe}(\text{bzimpy}_{-1\text{H}})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ angegeben. Für die beiden Komplexe mit dem $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2]^{2+}$ -Kation wurde experimentell ein ΔH von 17.4 kJ/mol bzw. 14.9 kJ/mol und Übergangstemperaturen von 403 K bzw. 330 K angegeben (Tabelle 15, Werte aus [48]).

Tabelle 15: Differenzen der Enthalpie und Entropie zwischen LS- und HS-Zustand der mononuklearen Komplexe $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{BPh}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Fe}(\text{tbzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Fe}(\text{bzimpy}_{-1\text{H}})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, sowie deren T_c -Werte. Es gilt: $\Delta H = H_{\text{HS}} - H_{\text{LS}}$, $\Delta S = S_{\text{HS}} - S_{\text{LS}}$ und $T_c = T_{1/2}$. T_c ist die Temperatur, bei der $x_{\text{HS}} = 0.5$ beträgt. Alle experimentelle Werte aus [48].

Komplex	ΔH [kJ/mol]	ΔS [J/Kmol]	$T_c(x_{\text{HS}}=0.5)$ [K]
$[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$	17.4	43	403
$[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{BPh}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	14.9	45	330
$[\text{Fe}(\text{tbzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	11.9	37	323
$[\text{Fe}(\text{bzimpy}_{-1\text{H}})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	18.1	43	424

4.4 Thermisch sequentiell und photochemisch konzertiert schaltbare Metall-Komplexe in den Arbeiten von Renz und Boca

4.4.1 Thermisch sequentiell schaltbare Komplexe in den Arbeiten von Boca und Renz

Interessant sind Komplexe, in denen der Ligand X ein Stickstoff-Donoratom hat, wie z. B. py (Pyridin) [22] und alle Cyanometallate, in denen die Zentralatome C-koordiniert sind und im

starken Liganden-Feld vorliegen. Die Fe(III)-Zentren in den FeL^5 -Gruppen dagegen jeweils von vier N-Atomen (davon ein N aus den CN-Gruppen) und zwei O-Atomen (Phenolat-Gruppen im L^5) koordiniert sind. Diese Komplexe zeigen Spin-Crossover [16, 17, 19, 20, 23-27].

Die Komplexe $[\text{FeL}^5\{\text{CN}\}\text{FeL}^5]^+$ [19, 20], $[\text{Fe}(\text{CN})_3\text{NO}\{\text{CNFeL}^5\}_2]$ [19, 20], $[\text{Fe}\{\text{CNFeL}^5\}_6]^{2+}$ [23-26], $[\text{Sn}\{\text{CNFeL}^5\}_4]^{4+}$ [16], $[\text{Sb}\{\text{CNFeL}^5\}_6]^{5+}$ [17], der nonanukleare Komplex $[\text{Mo}\{\text{CNFeL}^5\}_8]^{4+}$ [40] und der dodekanukleare Komplex $[\{\text{FeL}^5\text{NC}\}_5\text{Fe}\{\text{CN}\}\text{Co}\{\text{CNFeL}^5\}_5]^{4+}$ [27] lassen sich thermisch sequentiell schalten, d. h. die Fe(III)-Zentren gehen nacheinander bei Temperaturerhöhung vom LS- in den HS-Zustand über. Der multinukleare Thiocyanato-Komplex $[\text{Sb}\{\text{SCNFeL}^5\}_6]^{5+}$ [17] zeigt dagegen keinen Spin-Crossover. Desgleichen zeigen die Komplexe $[\text{Ni}(\text{CN})_4\{\text{CNFeL}^5\}_2]$ und $[\text{Pt}(\text{CN})_4\{\text{CNFeL}^5\}_2]$ keinen Spin-Crossover (HS-Zustand im gesamten Temperatur-Bereich von 20 K bis 300 K), aber ferromagnetischen bzw. antiferromagnetischen Austausch [19, 20].

4.4.2 Messung der nonanuklearen Komplexe, um konzertierte Spin-Crossover-Effekte festzustellen

Es wurden die Spin-Crossover-Komplexe $[\text{Mo}^{\text{IV}}\{\text{CNFe}^{\text{III}}(\text{N-R-3,3})\text{L}^5\}_8]^{4+}$ (R = H, Methyl, Benzyl) mit Mössbauer-Spektroskopie untersucht. Dabei wurden drei Messungen durchgeführt [40, 41].

- 1.) Messungen der Komplexe bei $T = 300 \text{ K}$
- 2.) Messungen der Komplexe bei $T = 20 \text{ K}$
- 3.) Messungen der Komplexe bei $T = 20 \text{ K}$ und Bestrahlung mit Ar-Laserlicht 514 nm.

Die Messungen 1.) und 2.) wurden gemacht, um das Häufigkeits-Verhältnis zwischen Komplexen im HS- und dem LS-Zustand zu ermitteln. Aus diesem Verhältnis wird ersichtlich, dass die $\text{Fe}(\text{N-R-3.3})\text{L}^5$ -Gruppen der obigen Komplexe beim Aufheizen von 20 K auf 300 K einen Spin-Crossover vom LS-Zustand in den HS-Zustand vollziehen, und beim Abkühlen der Probe wieder in den LS-Zustand übergehen. Aus [40, 41] ist ersichtlich, dass in den Komplexen $[\text{Mo}\{\text{CNFe}(\text{N-R-3,3})\text{L}^5\}_8]^{4+}$ beim Aufheizen und Abkühlen die Fe(N-R-

3,3)L⁵-Gruppen einen sequentiellen Spin-Crossover zeigen, d. h. die Fe(N-R-3,3)L⁵-Gruppen wechseln nacheinander ihren Spin-Zustand [14, 23-25]. Die Messungen bei 20 K unter Bestrahlung mit Ar-Laserlicht der Wellenlänge 514 nm wurden durchgeführt, um den obigen Mo-Komplexe elektronisch anzuregen [40, 41]. Dabei wurde während der Bestrahlungsdauer der HS-Anteil auf Kosten des LS-Anteils vergrößert. Nach dem Ende der Bestrahlung wurde das HS/LS-Verhältnis der Fe(N-R-3,3)L⁵-Gruppen vor der Bestrahlung wieder hergestellt [40, 41].]]

4.4.3 Photochemisch konzentriert schaltbare Komplexe und deren Charakterisierung durch Mössbauer Spektroskopie

Die Komplexe, die ein Mo(IV)-Zentrum im starken Liganden-Feld enthalten, können auch photochemisch, d. h. durch Bestrahlung mit Licht bestimmter Wellenlängen, bei tiefer Temperatur vom LS-Zustand in den HS-Zustand überführt werden. Voraussetzung ist dafür ein Metall-Ion im starken Liganden-Feld, das von einem Zustand mit vollbesetzter Valenzschale (18 Elektronen) unter Abgabe eines Elektrons in einen Zustand mit unvollständiger Elektronenschale (17 Elektronen) übergeht – das ist bei Mo(IV) möglich. Dieses 18 Elektronen-Metall-Ion muss über einen Brücken-Liganden, d. h. eine μ -gebundene CN-Gruppe, mindestens an ein Metall-Ion im intermediären Liganden-Feld gebunden sein, das ein Elektron bei elektronischer Anregung aufnehmen kann. Im Fall des Mo(IV)-Komplexes, ist das eines der acht peripheren Fe(N-R-3,3)L⁵-Gruppen [41]. Die Abbildungen 10 und 11 illustrieren diesen Sachverhalt schematisch für den nonanuklearen Molybdän(IV)-Komplex. Die Zentralatome Mo(IV), sowie die durch die Anregung entstandenen oxidierten Zentralatome Mo(V), verbleiben im Low Spin-Zustand.

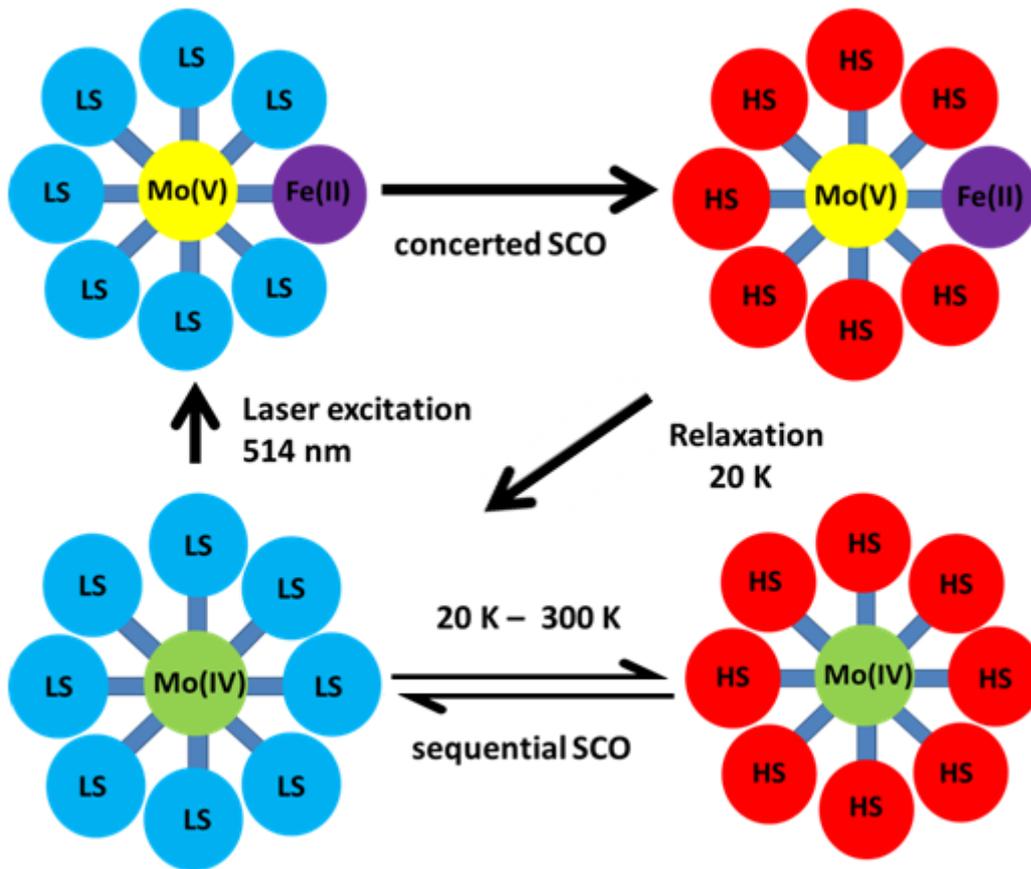
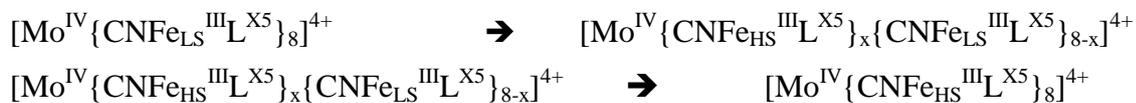


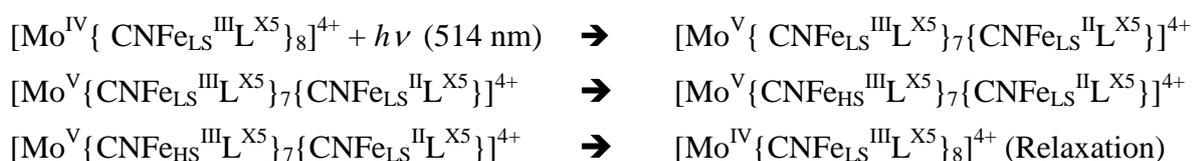
Abb. 19. Illustration der thermischen und photochemischen Schaltbarkeit des nonanuklearen Komplexes $[\text{Mo}\{\text{CNFe}(\text{N-R-3,3})\text{L}^5\}_8]^{4+}$ [41].

Reaktionsgleichungen $(\text{N-R-3,3})\text{L}^5 = \text{L}^{\text{X5}}$

Sequentieller SCO bei Temperaturerhöhung von 20 K bis 300 K:



Konzertierter SCO bei 20 K und Laser-Licht-Anregung mit 514 nm und anschließender Relaxation bei derselben Temperatur von 20 K nach Abklingen der Bestrahlung:



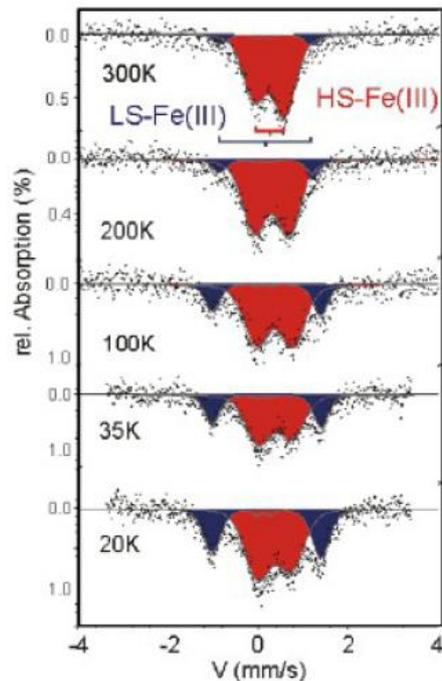


Abb. 20: Mössbauer-Spektrum der nonanuklearen Komplexes $[\text{Mo}\{\text{CNFe}(\text{N-R-3,3})\text{L}^5\}_8]^{4+}$ bei 300 K (oben), 200 K, 100 K, 35 K (mitte), 20 K (unten) [40, 41].

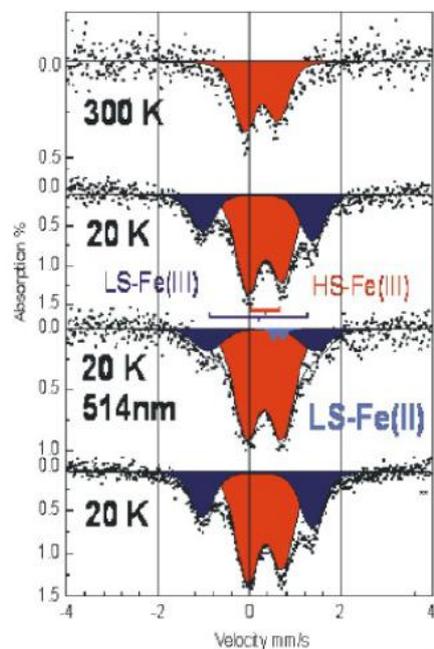


Abb. 21: Mössbauer-Spektrum der nonanuklearen Komplexe $[\text{Mo}\{\text{CNFe}(\text{N-R-3,3})\text{L}^5\}_8]^{4+}$ bei 300 K (oben), bei 20 K (mitte), bei 20 K unter Bestrahlung mit Laserlicht (25 mW/cm² 514.5 nm, grün, Argon-Ionen-Laser), bei 20 K nach Ausschalten der Bestrahlung (unten) [40, 41].

Tabelle 16: Mössbauer-Parameter der Komplexe $[\text{Mo}\{\text{CNFe}(3,3)\text{L}^5\}_8]\text{Cl}_4$, $[\text{Mo}\{\text{CNFe}(\text{N-Methyl-3,3})\text{L}^5\}_8]\text{Cl}_4$ und $[\text{Mo}\{\text{CNFe}(\text{N-Benzyl-3,3})\text{L}^5\}_8]\text{Cl}_4$ bei 300 K und bei 20 K [40, 41].

Komplex	HS-Zustand		
	δ [mm/s]	ΔE_Q [mm/s]	Molfraktion [%]
T = 300 K			
$[\text{Mo}\{\text{CNFe}(3,3)\text{L}^5\}_8]^{4+}$	0.208	0.580	100
$[\text{Mo}\{\text{CNFe}(\text{N-Methyl-3,3})\text{L}^5\}_8]^{4+}$	0.195	0.594	100
$[\text{Mo}\{\text{CNFe}(\text{N-Benzyl-3,3})\text{L}^5\}_8]^{4+}$	0.263	0.768	100
T = 20 K			
$[\text{Mo}\{\text{CNFe}(3,3)\text{L}^5\}_8]^{4+}$	0.337	0.695	68.1
$[\text{Mo}\{\text{CNFe}(\text{N-Methyl-3,3})\text{L}^5\}_8]^{4+}$	0.282	0.633	78.4
$[\text{Mo}\{\text{CNFe}(\text{N-Benzyl-3,3})\text{L}^5\}_8]^{4+}$	0.302	0.636	80.3
LS-Zustand			
	δ [mm/s]	ΔE_Q [mm/s]	Molfraktion [%]
T = 20 K			
$[\text{Mo}\{\text{CNFe}(3,3)\text{L}^5\}_8]^{4+}$	0.161	2.283	31.9
$[\text{Mo}\{\text{CNFe}(\text{N-Methyl-3,3})\text{L}^5\}_8]^{4+}$	0.246	2.100	21.6
$[\text{Mo}\{\text{CNFe}(\text{N-Benzyl-3,3})\text{L}^5\}_8]^{4+}$	0.310	2.000	19.7

Tabelle 17: Mössbauer-Parameter der Komplexe $[\text{Mo}\{\text{CNFe}(3,3)\text{L}^5\}_8]\text{Cl}_4$, $[\text{Mo}\{\text{CNFe}(\text{N-Methyl-3,3})\text{L}^5\}_8]\text{Cl}_4$ und $[\text{Mo}\{\text{CNFe}(\text{N-Benzyl-3,3})\text{L}^5\}_8]\text{Cl}_4$ bei 20 K unter Bestrahlung mit grünem Laserlicht (25 mW/cm^2 , 514 nm, Argon-Ionen-Laser) [40, 41].

Komplex			
HS-Zustand			
	δ [mm/s]	ΔE_Q [mm/s]	Molfraktion [%]
T = 20 K			
$[\text{Mo}\{\text{CNFe}(3,3)\text{L}^5\}_8]^{4+}$	0.324	0.763	69.8
$[\text{Mo}\{\text{CNFe}(\text{N-Methyl-3,3})\text{L}^5\}_8]^{4+}$	0.349	0.773	82.3
$[\text{Mo}\{\text{CNFe}(\text{N-Benzyl-3,3})\text{L}^5\}_8]^{4+}$	0.300	0.643	82.9
LS-Zustand			
	δ [mm/s]	ΔE_Q [mm/s]	Molfraktion [%]
T = 20 K			
$[\text{Mo}\{\text{CNFe}(3,3)\text{L}^5\}_8]^{4+}$	0.189	2.387	30.2
$[\text{Mo}\{\text{CNFe}(\text{N-Methyl-3,3})\text{L}^5\}_8]^{4+}$	0.284	2.200	17.7
$[\text{Mo}\{\text{CNFe}(\text{N-Benzyl-3,3})\text{L}^5\}_8]^{4+}$	0.300	2.000	17.1

Aus den Abbildungen 20 und 21 sowie aus den Tabellen 16 und 17 geht klar hervor, dass sich das HS/LS-Verhältnis der $\text{Fe}(\text{N-R-3,3})\text{L}^5$ -Gruppen in den Spin-Crossover-Komplexen $[\text{Mo}\{\text{CNFe}(\text{N-R-3,3})\text{L}^5\}_8]^{4+}$ sowohl durch Temperaturänderung als auch durch Bestrahlung mit einem Ar-Laser (514 nm , 25 mW/cm^2) bei $T = 20 \text{ K}$ verändert. Diese Veränderung des HS/LS-Verhältnisses ist bei Temperaturänderung ein sequentieller Prozess. Bei jeder Temperatur zwischen 20 K und 300 K wird ein anderes HS/LS-Verhältnis gemessen. Der HS-Anteil ist umso größer, je höher die Temperatur ist, Abbildung 20 illustriert das. Bei Bestrahlung mit dem Licht des oben genannten Ar-Lasers bei $T = 20 \text{ K}$ läuft die Änderung des HS/LS-Verhältnisses als konzertierter Prozess ab. Sobald die Bestrahlung an ist, ändert sich das HS/LS-Verhältnis augenblicklich zu einem größeren HS-Anteil. Beim Ausschalten der Lichtquelle wird wieder augenblicklich das HS/LS-Verhältnis bei $T = 20 \text{ K}$ vor der

Bestrahlung erreicht, das wird auch durch Abbildung 21 dargestellt. Das Licht des oben genannten Ar-Lasers bewirkt praktisch ohne Zeitverzögerung eine sofortige Änderung des HS/LS-Verhältnisses.

4.4.4. Theoretische Berechnung der dinuklearen Modell-Komplexe

Die dinuklearen Modell-Komplexe mit M-CN-FeL⁵-Gruppe (M = Mo, W, Fe) wurden mit dem Funktional B3LYP berechnet. Für M = Fe wurden die Dichtefunktionale B3LYP und OPBE mit dem All-Elektronen-Basissatz 6-311++G** verwendet. Außerdem wurde für M = Fe auch Rechnungen mit dem Funktional B3LYP und den ECP-Basissatz def2TZVPP verwendet. Dadurch können die unterschiedlichen Dichtefunktionale B3LYP und OPBE bei gleichem Basissatz auch für die dinuklearen Komplexe mit Fe-CN-FeL⁵-Gruppe miteinander verglichen werden. Das ist eine Analogie zum mononuklearen Komplex [Fe(bzimpy)₂]²⁺ in Abschnitt 4.3.3. Außerdem erlauben die Berechnungen mit dem Funktional B3LYP mit den beiden Basissätzen einen Vergleich zwischen dem Pople-Basissatz 6-311++G** und dem ECP-Basissatz def2TZVPP. Für M = Mo, W wurden die ECP-Basissätze für schwere Elemente def2TZVP und def2TZVPP mit dem Dichtefunktional B3LYP verwendet. Der Basissatz def2TZVP (bzw. def2TZVPP) ist wie 6-311++G** ein Triple-Zeta-Basissatz. Allerdings besitzen die Basissätze def2TZVP und def2TZVPP neben der Triple-Zeta-Basis nur Polarisationsfunktionen, während der Basissatz 6-311++G** neben der Triple-Zeta-Basis und den Polarisationsfunktionen auch diffuse Funktionen besitzt. Der Basissatz 6-311++G** steht für die Elemente H – Kr zur Verfügung, während mit den Basissätzen def2TZVP und def2TZVPP auch die schwereren Elemente berechnet werden können. Die Tabellen 18 – 31 zeigen die Energiedifferenzen und deren Änderung beim Übergang von Mⁿ zu Mⁿ⁺¹, wobei n die Oxidationsstufe des Metallatoms ist. Diese Berechnungen sind Single Point Rechnungen, die nur dann sinnvolle Ergebnisse liefern, wenn zuvor ein energetisches Minimum berechnet wurde. Die Geometrieoptimierung wurde im Fall der Mo- und W-Komplexe mit dem Basissatz LanL2DZ, im Fall der Fe-Komplexe mit dem Pople-Basissatz 6-31G* durchgeführt. Auf die gleiche Weise wurden die Frequenzen und Nullpunktsenergien (engl. *zero point energies*) berechnet. In den Tabellen 20 und 21 ist die Single-Point-Rechnung für den LS-Zustand des [Mo^V(CNH)₂(CN)₅{CNFe^{III}L⁵}]⁺-Komplexes nicht konvergiert. Da sich die Ergebnisse der beiden Basissätze def2TZVP und def2TZVPP praktisch nicht unterscheiden,

kann das fehlende Ergebnis aus Tab. 20 und 21 auch durch das Ergebnis aus Tab. 18 und 19 angegeben werden.

Tabelle 18: Energiedifferenzen [kJ/mol] zwischen HS- und LS-Zuständen der $\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}^5$ -Gruppe der Komplexe $(\text{CNH})_3(\text{CN})_4\text{Mo}^{\text{IV}}\text{-CN-Fe}^{\text{III}}\text{L}^5$ und $(\text{CNH})_2(\text{CN})_5\text{Mo}^{\text{V}}\text{-CN-Fe}^{\text{III}}\text{L}^5$. Berechnung mit B3LYP/def2TZVP.

Komplex	HS	LS
$[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CNH})_3(\text{CN})_4\{\text{CNFe}^{\text{III}}\text{L}^5\}]$	-12.8	0.0
$[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CNH})_3(\text{CN})_4\{\text{CNFe}^{\text{III}}(\text{EtO})_2\text{L}^5\}]$	-13.9	0.0
$[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CNH})_3(\text{CN})_4\{\text{CNFe}^{\text{III}}(\text{Cl})_2\text{L}^5\}]$	-10.3	0.0
$[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CNH})_2(\text{CN})_5\{\text{CNFe}^{\text{III}}\text{L}^5\}]$	-25.8	0.0
$[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CNH})_2(\text{CN})_5\{\text{CNFe}^{\text{III}}(\text{EtO})_2\text{L}^5\}]$	-12.4	0.0
$[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CNH})_2(\text{CN})_5\{\text{CNFe}^{\text{III}}(\text{Cl})_2\text{L}^5\}]$	-20.0	0.0

Tabelle 19: Änderung der Energiedifferenz [kJ/mol] $\Delta\Delta\text{E}(\text{HS-LS})$ der $\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}^5$ -Gruppe beim Übergang von Mo^{IV} nach Mo^{V} . Berechnung mit B3LYP/def2TZVP.

Komplex	$\Delta\Delta\text{E}(\text{HS-LS})$
X $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CNH})_3(\text{CN})_4\{\text{CNFe}^{\text{III}}\text{L}^5\}]$	
Y $[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CNH})_2(\text{CN})_5\{\text{CNFe}^{\text{III}}\text{L}^5\}]$	-13.1
X $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CNH})_3(\text{CN})_4\{\text{CNFe}^{\text{III}}(\text{EtO})_2\text{L}^5\}]$	
Y $[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CNH})_2(\text{CN})_5\{\text{CNFe}^{\text{III}}(\text{EtO})_2\text{L}^5\}]$	1.5
X $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CNH})_3(\text{CN})_4\{\text{CNFe}^{\text{III}}(\text{Cl})_2\text{L}^5\}]$	
Y $[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CNH})_2(\text{CN})_5\{\text{CNFe}^{\text{III}}(\text{Cl})_2\text{L}^5\}]$	-9.8

Tabelle 20: Energiedifferenzen [kJ/mol] zwischen HS- und LS-Zuständen der Fe^{III}L⁵-Gruppe der Komplexe (CNH)₃(CN)₄Mo^{IV}-CN-Fe^{III}L⁵ und (CNH)₂(CN)₅Mo^V-CN-Fe^{III}L⁵. Berechnung mit B3LYP/def2TZVPP.

Komplex	HS	LS
[Mo ^{IV} (CNH) ₃ (CN) ₄ {CNFe ^{III} L ⁵ }]	-13.0	0.0
[Mo ^{IV} (CNH) ₃ (CN) ₄ {CNFe ^{III} (EtO) ₂ L ⁵ }]	-13.7	0.0
[Mo ^{IV} (CNH) ₃ (CN) ₄ {CNFe ^{III} (Cl) ₂ L ⁵ }]	-10.6	0.0
[Mo ^V (CNH) ₂ (CN) ₅ {CNFe ^{III} L ⁵ }]	-? ^{*)}	-? ^{*)}
[Mo ^V (CNH) ₂ (CN) ₅ {CNFe ^{III} (EtO) ₂ L ⁵ }]	-12.3	0.0
[Mo ^V (CNH) ₂ (CN) ₅ {CNFe ^{III} (Cl) ₂ L ⁵ }]	-20.1	0.0

*) Single-Point-Rechnung sind nicht konvergiert.

Tabelle 21: Änderung der Energiedifferenz [kJ/mol] ΔE(HS–LS) der Fe^{III}L⁵-Gruppe beim Übergang von Mo^{IV} nach Mo^V. Berechnung mit B3LYP/def2TZVPP.

Komplex	ΔΔE(HS-LS)
X [Mo ^{IV} (CNH) ₃ (CN) ₄ {CNFe ^{III} L ⁵ }]	
Y [Mo ^V (CNH) ₂ (CN) ₅ {CNFe ^{III} L ⁵ }]	-? ^{*)}
X [Mo ^{IV} (CNH) ₃ (CN) ₄ {CNFe ^{III} (EtO) ₂ L ⁵ }]	
Y [Mo ^V (CNH) ₂ (CN) ₅ {CNFe ^{III} (EtO) ₂ L ⁵ }]	1.4
X [Mo ^{IV} (CNH) ₃ (CN) ₄ {CNFe ^{III} (Cl) ₂ L ⁵ }]	
Y [Mo ^V (CNH) ₂ (CN) ₅ {CNFe ^{III} (Cl) ₂ L ⁵ }]	-9.5

Tabelle 22: Energiedifferenzen [kJ/mol] zwischen HS- und LS-Zuständen der Fe^{III}L⁵-Gruppe der Komplexe (CNH)₃(CN)₄W^{IV}-CN-Fe^{III}L⁵ und (CNH)₂(CN)₅W^V-CN-Fe^{III}L⁵. Berechnung mit B3LYP/def2TZVP.

Komplex	HS	LS
[W ^{IV} (CNH) ₃ (CN) ₄ {CNFe ^{III} L ⁵ }]	-12.7	0.0
[W ^{IV} (CNH) ₃ (CN) ₄ {CNFe ^{III} (EtO) ₂ L ⁵ }]	-13.9	0.0
[W ^{IV} (CNH) ₃ (CN) ₄ {CNFe ^{III} (Cl) ₂ L ⁵ }]	-10.6	0.0
[W ^V (CNH) ₂ (CN) ₅ {CNFe ^{III} L ⁵ }]	-20.4	0.0
[W ^V (CNH) ₂ (CN) ₅ {CNFe ^{III} (EtO) ₂ L ⁵ }]	-19.8	0.0
[W ^V (CNH) ₂ (CN) ₅ {CNFe ^{III} (Cl) ₂ L ⁵ }]	-6.7	0.0

Tabelle 23: Änderung der Energiedifferenz [kJ/mol] ΔE(HS-LS) der Fe^{III}L⁵-Gruppe beim Übergang von W^{IV} nach W^V. Berechnung mit B3LYP/def2TZVP.

Komplex	ΔΔE(HS-LS)
X [W ^{IV} (CNH) ₃ (CN) ₄ {CNFe ^{III} L ⁵ }]	
Y [W ^V (CNH) ₂ (CN) ₅ {CNFe ^{III} L ⁵ }]	-7.7
X [W ^{IV} (CNH) ₃ (CN) ₄ {CNFe ^{III} (MeO) ₂ L ⁵ }]	
Y [W ^V (CNH) ₂ (CN) ₅ {CNFe ^{III} (MeO) ₂ L ⁵ }]	-5.9
X [W ^{IV} (CNH) ₃ (CN) ₄ {CNFe ^{III} (Cl) ₂ L ⁵ }]	
Y [W ^V (CNH) ₂ (CN) ₅ {CNFe ^{III} (Cl) ₂ L ⁵ }]	3.9

Tabelle 24: Energiedifferenzen [kJ/mol] zwischen HS- und LS-Zuständen der Fe^{III}L⁵-Gruppe der Komplexe (CNH)₃(CN)₄W^{IV}-CN-Fe^{III}L⁵ und (CNH)₂(CN)₅W^V-CN-Fe^{III}L⁵. Berechnung mit B3LYP/def2TZVPP.

Komplex	HS	LS
[W ^{IV} (CNH) ₃ (CN) ₄ {CNFe ^{III} L ⁵ }]	-12.9	0.0
[W ^{IV} (CNH) ₃ (CN) ₄ {CNFe ^{III} (EtO) ₂ L ⁵ }]	-13.6	0.0
[W ^{IV} (CNH) ₃ (CN) ₄ {CNFe ^{III} (Cl) ₂ L ⁵ }]	-10.9	0.0
[W ^V (CNH) ₂ (CN) ₅ {CNFe ^{III} L ⁵ }]	-20.2	0.0
[W ^V (CNH) ₂ (CN) ₅ {CNFe ^{III} (EtO) ₂ L ⁵ }]	-19.6	0.0
[W ^V (CNH) ₂ (CN) ₅ {CNFe ^{III} (Cl) ₂ L ⁵ }]	-6.5	0.0

Tabelle 25: Änderung der Energiedifferenz [kJ/mol] ΔE(HS-LS) der Fe^{III}L⁵-Gruppe beim Übergang von W^{IV} nach W^V. Berechnung mit B3LYP/def2TZVPP.

Komplex	ΔΔE(HS-LS)
X [W ^{IV} (CNH) ₃ (CN) ₄ {CNFe ^{III} L ⁵ }]	
Y [W ^V (CNH) ₂ (CN) ₅ {CNFe ^{III} L ⁵ }]	-7.3
X [W ^{IV} (CNH) ₃ (CN) ₄ {CNFe ^{III} (MeO) ₂ L ⁵ }]	
Y [W ^V (CNH) ₂ (CN) ₅ {CNFe ^{III} (MeO) ₂ L ⁵ }]	-6.0
X [W ^{IV} (CNH) ₃ (CN) ₄ {CNFe ^{III} (Cl) ₂ L ⁵ }]	
Y [W ^V (CNH) ₂ (CN) ₅ {CNFe ^{III} (Cl) ₂ L ⁵ }]	4.4

Tabelle 26: Energiedifferenzen [kJ/mol] zwischen HS-, ES- und LS-Zuständen der Fe^{III}L⁵-Gruppe der Komplexe (CNH)₃(CN)₂Fe^{II}-CN-Fe^{III}L⁵ und (CNH)₂(CN)₃Fe^{III}-CN-Fe^{III}L⁵. Berechnung mit B3LYP/6-311++G**.

Komplex	HS	ES	LS
[Fe ^{II} (CNH) ₃ (CN) ₂ {CNFe ^{III} L ⁵ }]	-2.8	36.0	0.0
[Fe ^{II} (CNH) ₃ (CN) ₂ {CNFe ^{III} (MeO) ₂ L ⁵ }]	-5.4	39.0	0.0
[Fe ^{II} (CNH) ₃ (CN) ₂ {CNFe ^{III} (Cl) ₂ L ⁵ }]	-2.9	37.3	0.0
[Fe ^{III} (CNH) ₂ (CN) ₃ {CNFe ^{III} L ⁵ }]	-6.0	20.3	0.0
[Fe ^{III} (CNH) ₂ (CN) ₃ {CNFe ^{III} (MeO) ₂ L ⁵ }]	-16.7	25.6	0.0
[Fe ^{III} (CNH) ₂ (CN) ₃ {CNFe ^{III} (Cl) ₂ L ⁵ }]	-5.3	21.3	0.0

Tabelle 27: Änderung der Energiedifferenz [kJ/mol] ΔE(HS-LS), sowie ΔE(ES-LS) der Fe^{III}L⁵-Gruppe beim Übergang von Fe^{II} nach Fe^{III}. Berechnung mit B3LYP/6-311++G**.

Komplex	ΔΔE(HS-LS)	ΔΔE(ES-LS)
X [Fe ^{II} (CNH) ₃ (CN) ₂ {CNFe ^{III} L ⁵ }]		
Y [Fe ^{III} (CNH) ₂ (CN) ₃ {CNFe ^{III} L ⁵ }]	-3.2	-15.7
X [Fe ^{II} (CNH) ₃ (CN) ₂ {CNFe ^{III} (MeO) ₂ L ⁵ }]		
Y [Fe ^{III} (CNH) ₂ (CN) ₃ {CNFe ^{III} (MeO) ₂ L ⁵ }]	-11.3	-13.4
X [Fe ^{II} (CNH) ₃ (CN) ₂ {CNFe ^{III} (Cl) ₂ L ⁵ }]		
Y [Fe ^{III} (CNH) ₂ (CN) ₃ {CNFe ^{III} (Cl) ₂ L ⁵ }]	-2.3	-16.0

Tabelle 28: Energiedifferenzen [kJ/mol] zwischen HS-, ES- und LS-Zuständen der $\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}^5$ -Gruppe der Komplexe $(\text{CNH})_3(\text{CN})_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Fe}^{\text{III}}\text{L}^5$ und $(\text{CNH})_2(\text{CN})_3\text{Fe}^{\text{III}}\text{-CN-Fe}^{\text{III}}\text{L}^5$. Berechnung mit B3LYP/def2TZVPP.

Komplex	HS	ES	LS
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CNH})_3(\text{CN})_2\{\text{CNFe}^{\text{III}}\text{L}^5\}]$	-2.4	34.8	0.0
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CNH})_3(\text{CN})_2\{\text{CNFe}^{\text{III}}(\text{MeO})_2\text{L}^5\}]$	-5.1	38.2	0.0
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CNH})_3(\text{CN})_2\{\text{CNFe}^{\text{III}}(\text{Cl})_2\text{L}^5\}]$	-3.1	35.5	0.0
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CNH})_2(\text{CN})_3\{\text{CNFe}^{\text{III}}\text{L}^5\}]$	-6.4	20.4	0.0
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CNH})_2(\text{CN})_3\{\text{CNFe}^{\text{III}}(\text{MeO})_2\text{L}^5\}]$	-17.9	23.9	0.0
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CNH})_2(\text{CN})_3\{\text{CNFe}^{\text{III}}(\text{Cl})_2\text{L}^5\}]$	-5.4	21.0	0.0

Tabelle 29: Änderung der Energiedifferenz [kJ/mol] $\Delta\text{E}(\text{HS-LS})$, sowie $\Delta\text{E}(\text{ES-LS})$ der $\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}^5$ -Gruppe beim Übergang von Fe^{II} nach Fe^{III} . Berechnung mit B3LYP/def2TZVPP.

Komplex	$\Delta\text{E}(\text{HS-LS})$	$\Delta\text{E}(\text{ES-LS})$
X $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CNH})_3(\text{CN})_2\{\text{CNFe}^{\text{III}}\text{L}^5\}]$		
Y $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CNH})_2(\text{CN})_3\{\text{CNFe}^{\text{III}}\text{L}^5\}]$	-4.0	-14.4
X $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CNH})_3(\text{CN})_2\{\text{CNFe}^{\text{III}}(\text{MeO})_2\text{L}^5\}]$		
Y $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CNH})_2(\text{CN})_3\{\text{CNFe}^{\text{III}}(\text{MeO})_2\text{L}^5\}]$	-12.8	-14.3
X $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CNH})_3(\text{CN})_2\{\text{CNFe}^{\text{III}}(\text{Cl})_2\text{L}^5\}]$		
Y $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CNH})_2(\text{CN})_3\{\text{CNFe}^{\text{III}}(\text{Cl})_2\text{L}^5\}]$	-2.3	-14.5

Tabelle 30: Energiedifferenzen [kJ/mol] zwischen HS-, ES- und LS-Zuständen der Fe^{III}L⁵-Gruppe der Komplexe (CNH)₃(CN)₂Fe^{II}-CN-Fe^{III}L⁵ und (CNH)₂(CN)₃Fe^{III}-CN-Fe^{III}L⁵. Berechnung mit OPBE/6-311++G**.

Komplex	HS	ES	LS
[Fe ^{II} (CNH) ₃ (CN) ₂ {CNFe ^{III} L ⁵ }]	9.4	37.9	0.0
[Fe ^{II} (CNH) ₃ (CN) ₂ {CNFe ^{III} (MeO) ₂ L ⁵ }]	7.5	49.6	0.0
[Fe ^{II} (CNH) ₃ (CN) ₂ {CNFe ^{III} (Cl) ₂ L ⁵ }]	5.3	40.0	0.0
[Fe ^{III} (CNH) ₂ (CN) ₃ {CNFe ^{III} L ⁵ }]	26.3	45.5	0.0
[Fe ^{III} (CNH) ₂ (CN) ₃ {CNFe ^{III} (MeO) ₂ L ⁵ }]	9.3	33.4	0.0
[Fe ^{III} (CNH) ₂ (CN) ₃ {CNFe ^{III} (Cl) ₂ L ⁵ }]	35.0	46.3	0.0

Tabelle 31: Änderung der Energiedifferenz [kJ/mol] ΔE(HS-LS), sowie ΔE(ES-LS) der Fe^{III}L⁵-Gruppe beim Übergang von Fe^{II} nach Fe^{III}. Berechnung mit OPBE/6-311++G**.

Komplex	ΔΔE(HS-LS)	ΔΔE(ES-LS)
X [Fe ^{II} (CNH) ₃ (CN) ₂ {CNFe ^{III} L ⁵ }]		
Y [Fe ^{III} (CNH) ₂ (CN) ₃ {CNFe ^{III} L ⁵ }]	16.9	7.6
X [Fe ^{II} (CNH) ₃ (CN) ₂ {CNFe ^{III} (MeO) ₂ L ⁵ }]		
Y [Fe ^{III} (CNH) ₂ (CN) ₃ {CNFe ^{III} (MeO) ₂ L ⁵ }]	1.8	-16.2
X [Fe ^{II} (CNH) ₃ (CN) ₂ {CNFe ^{III} (Cl) ₂ L ⁵ }]		
Y [Fe ^{III} (CNH) ₂ (CN) ₃ {CNFe ^{III} (Cl) ₂ L ⁵ }]	29.7	6.3

Die Berechnung mit B3LYP/6-311++G** zeigen die Energie-Änderungen, die mit dem Austausch des Fe^{II} im Starkfeld durch ein Fe^{III} einhergehen (Tab. 26 – 27). Dabei wird bei dem dinuklearen Modell-Komplex (CN)₂(CNH)₃FeCNFeL⁵ der HS-Zustand der FeL⁵-Gruppe stark abgesenkt. Das gleiche Ergebnis wird bei der Methode B3LYP/def2TZVPP erhalten (Tab. 28 – 29). Dagegen werden mit den Funktional OPBE deutlich abweichende Ergebnisse erhalten (Tab. 30 – 31).

In Abschnitt 4.3.3 hat das Funktional OPBE realistischere Resultate für den mononuklearen Komplex geliefert, als B3LYP bei gleichem Basissatz. Im Falle der Komplexe mit der FeL⁵-Gruppe als Spin-Crossover-Zentrum ist es umgekehrt. Hier liefert B3LYP die realistischeren Ergebnisse. Das wird beim Vergleich der B3LYP-Ergebnisse für den dinuklearen Eisen-Komplex (Tab. 26 – 27) im Vergleich zu den OPBE-Ergebnissen (Tab. 30 – 31) für denselben Komplex deutlich. So sollte der HS-Zustand energetisch abgesenkt werden, wenn das Cyanid-koordinierte Fe(II) durch ein Fe(III) ersetzt wird. Darüber hinaus wird deutlich, dass der ECP-Basissatz def2TZVPP Ergebnisse in derselben Größenordnung liefert, wie der Pople-Basissatz 6-311++G** (Tab. 26 – 29). Somit sind die Berechnungen der Komplexe der schwereren Elemente Mo und W mit dem oben genannten ECP-Basissatz def2TZVPP von gleicher Genauigkeit, wie die Berechnungen der Eisen-Komplexe mit dem Pople-Basissatz 6-311++G**.

Das ist ein Indiz dafür, dass auch die Komplexe, die sich aus den berechneten Modell-Komplexe ableiten, einen konzertierten Spin-Crossover zeigen können. So sollten die Komplexe [W{CNFeL⁵}₈]⁴⁺, [Mo{CNFeL⁵}₈]⁴⁺ und [Fe{CNFeL⁵}₆]²⁺ neben einen thermisch-sequentiellen auch einen photochemisch-konzertierten SCO zeigen. Insbesondere bei dem Komplex [Fe{CNFeL⁵}₆]²⁺ wenn der Komplex an den aromatischen Gruppen Methoxy-Substituenten enthält. So wird der HS-Zustand des Modell-Komplexes (CN)₂(CNH)₃FeCNFeL⁵ am stärksten abgesenkt beim Übergang des zentralen Cyanid-gebundenen Fe(II) zu Fe(III), wenn an den aromatischen Ringen Methoxy-Gruppen gebunden sind.

5 Diskussion und Ausblick

5.1 Diskussion

Die Berechnungen der mononuklearen Komplexe auf Hybrid-Dichtefunktional-Niveau zeigen bezüglich Bindungslängen und Stabilitäten der Spin-Zustände eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen entsprechender Komplexe. Für Geometrieoptimierungen und für energetische Berechnungen von Spin-Zuständen ist das Funktional B3LYP mit dem Basissatz 6-31G* bei einkernigen Komplexen gut anwendbar. Die Berechnungen der zweikernigen Komplexe zeigen, dass bei größeren Komplexen selbst mit dem kleineren Basissatz 3-21G gute Ergebnisse bei der Geometrieoptimierung erhalten werden.

Die Potentialkurven der beiden Spin-Zustände aus Abbildung 17 zeigen, dass nur bei intermediärem Liganden-Feld ein Spin-Übergang zu erwarten ist. Der Komplex **3** kann einen Spin-Übergang in den energetisch höheren HS-Zustand vollziehen. Dieser Spin-Übergang ist thermisch begünstigt, da der HS-Zustand gegenüber dem LS-Zustand entropisch bevorzugt ist (höhere Zustandsdichte der Schwingungsniveaus im HS-Zustand, größere Spin-Multiplizität). Der Komplex **5** kann ebenfalls einen Spin-Übergang vollziehen, allerdings ist der LS-Zustand hier energetisch höherliegend als der HS-Zustand. Da der HS-Zustand aber entropisch (größere Zustandsdichte der Vibrations-Niveaus) begünstigt ist, ist ein thermisch induzierter Spin-Übergang nicht möglich. Durch Druckerhöhung, d. h. durch eine Reduktion des Volumens und der Bindungsabstände lässt sich in diesem Fall ein Spin-Übergang vom HS- in den energetisch höherliegenden LS-Zustand durchführen. Chemisch kann diese „Druckerhöhung“ auch durch einen größeren Raumbedarf der Substituenten im L^5 z. B. durch Einführung sperriger Naphthol- statt von Phenol-Gruppen hervorgerufen werden [21]. So liegt der Naphthol-Komplex $[\text{Fe}(\text{NA})_2L^5\text{NCS}]$ (Naphthol-Gruppen anstelle von Phenol-Gruppen im L^5) bei tiefen Temperaturen im LS-Zustand vor. Im Gegensatz dazu liegen die Komplexe $[\text{Fe}L^5\text{NCS}]$ und $[\text{Fe}^t\text{Bu}_2L^5\text{NCS}]$ (Phenol-Gruppen im L^5) selbst bei tiefen Temperaturen im HS-Zustand vor [21]. Es hat sich gezeigt, dass mit dem Funktional B3LYP mit hinreichend großen Basissätzen, die Trends bei den Spin-Übergängen für die obigen Komplexe sehr gut wiedergegeben werden können.

Es lässt sich anhand der obigen Betrachtungen sagen, dass sich die Besetzung der d-Orbitale wesentlich auf die Stärke der N-Donor-Atome der CN-Gruppen und damit auf das Spin Crossover-Verhalten der Eisen(III)-Ionen der peripheren FeL^5 -Gruppen auswirkt. 18-Elektronen-Konfigurationen am Cyanid-gebundenen Zentralmetall erlauben eine Stabilisierung von LS-Zuständen der FeL^5 -Gruppen, da das Zentralmetall-Ion eine geschlossene Elektronenkonfiguration aufweist und keine Elektronendichte von den CN-Gruppe abziehen kann. Das gilt bei den oktaedrischen d^6 -Komplexen mit Eisen(II) sowie bei dem dodekaedrischen Molybdän(IV)-Komplexen und Wolfram(IV)-Komplexen, da hier die Elektronenschalen durch die Liganden-Elektronenpaare geschlossen werden.

Dagegen sind offenschalige Systeme, wie die 17-Elektronen-Konfiguration am Cyanid-gebundenen Zentralmetall in der Lage, Elektronendichte von den CN-Gruppen abzuziehen. Dadurch werden die N-Atome als Elektronenpaar-Donatoren abgeschwächt, wie bei Cyanometallaten mit den Zentralmetall-Ionen Mo(V), W(V) und Eisen(III). Dadurch wird die Ligandenfeldstärke verringert und der HS-Zustand der peripheren FeL^5 -Gruppen stabilisiert.

Zudem zeigen sich deutlich Einflüsse von Substituenten an den beiden aromatischen Ringen des fünfzähligen L^5 -Liganden. Methoxy-Gruppen stabilisieren den HS-Zustand gegenüber den LS-Zustand der FeL^5 -Gruppe. Das geht aus den Tabellen 26 und 28 für den dinuklearen Fe-Komplex hervor. Hier macht sich der +M-Effekt der MeO-Gruppe auf den aromatischen Kern bemerkbar.

Interessant ist auch, dass der Oktaeder aus Eisen(III) und den Ligand-Donor-Atomen des L^5 und des monodentaten Liganden X (Cl^- , CN^- , py, N-Donor-Atom der CN-Gruppen der Cyanometallate) im HS-Zustand der FeL^5 -Gruppen stark Jahn-Teller-verzerrt ist. Demgegenüber weisen das Eisen(III) und die Liganden-Donor-Atome der FeL^5 -Gruppen im LS-Zustand eine nahezu ideale Oktaederumgebung auf.

5.2 Ausblick

Es empfiehlt sich daher, für Arbeitsgruppen mit großen Rechenclustern, auch die trinuklearen Nitrosylkomplexe [19] und die heptanuklearen Eisen-Komplexe [24] in allen möglichen Spin-Zuständen, und jeden Spin-Zustand mit Fe(II) und mit Fe(III) im Starkfeld zu berechnen. Vor allem der Vergleich zwischen den Resultaten der Starkfeld-Fe(II)-Komplexe und der Starkfeld-Fe(III)-Komplexe wird weitere interessante Beziehungen zwischen den theoretisch ermittelten Energien und den experimentellen Ergebnissen (Mössbauer-Spektren, magnetische Messungen) aufzeigen. Das kann weitere Hinweise liefern, dass die Übergänge aus dem LS- in den HS-Zustand, im Falle des Starkfeld-Fe(II)-Komplexes sequentiell (nacheinander) und im Falle des Starkfeld-Fe(III)-Komplexes konzertiert (gleichzeitig) erfolgen. Es ist zu prüfen, ob bei der Umwandlung der quadratisch planaren Komplexe $[\text{Ni}(\text{CN})_2\{\text{CNFe}^{\text{III}}(\text{o}^t\text{Bu})_2(\text{pMe})_2\text{L}^5\}_2]$ und $[\text{Pt}(\text{CN})_2\{\text{CNFe}^{\text{III}}\text{L}^{\text{Me}5}\}_2]$ mit 16 Elektronen am Zentralmetall, die trigonal bipyramidalen Komplexe $[\text{Ni}(\text{CN})_2\{\text{CNFe}^{\text{III}}(\text{o}^t\text{Bu})_2(\text{pMe})_2\text{L}^5\}_3]$ und $[\text{Pt}(\text{CN})_2\{\text{CNFe}^{\text{III}}\text{L}^{\text{Me}5}\}_3]$ mit 18 Elektronen am Zentralmetall entstehen. In diesen Komplexen liegt die Elektronenkonfiguration d^8 vor und die Besetzung der leeren, hybridisierten dsp^3 -Orbitale erfolgt mit Ligand-Elektronenpaaren. Es ist festzustellen, ob dadurch Komplexe erhalten werden, die durch die 18 Elektronen am Zentralmetall, ähnliche sequentielle Spin-Crossover-Prozesse zeigen, wie die Komplexe $[\text{Fe}\{\text{CNFeL}^5\}_6]^{2+}$, $[\text{Mo}\{\text{CNFeL}^5\}_8]^{4+}$. Ausserdem sollte untersucht werden, ob mit den Rechenmethoden Coupled-Cluster, Möller-Plesset und CASSCF die Stabilitäten der Spin-Zustände ähnlich ausfallen.

6 Literatur

- [1] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*. Mineola, New York: Dover Publishing (1996).
- [2] W. Kohn, L. J. Sham, *Physical Review* **140** (4A) (1965), 1133-1138.
- [3] R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford: Oxford University Press (1994).
- [4] P. A. M. Dirac, *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* **26** (3) (1930), 376-385.
- [5] G. L. Oliver, J. P. Perdew, *Phys. Rev. A* **20** (2) (1979), 397-403.
- [6] S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58** (8) (1980), 1200.
- [7] U. von Barth, L. Hedin, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **5** (13) (1972), 1629-1642.
- [8] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77** (18) (1996), 3865-3868.
- [9] M.-S. Liao, J. D. Watts, M.-J. Huang, *Journal of Computational Chemistry* **27** (13) (2006), 1577-1592.
- [10] O. Salomon, M. Reiher, B. A. Hess, *Journal of Chemical Physics* **117** (10) (2002), 4729-4737.
- [11] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Physical Review B* **37** (2) (1988), 785-789.
- [12] A. D. Becke, *Physical Review A* **38** (6) (1988), 3098-3100.
- [13] M. Reiher, *Inorg. Chem.* **41** (2002), 6928-6935.
- [14] M. N. Tahir, M. Messerschmidt, M. Klein, V. Martinez, P. Theato, N. Metz, S. Hartmann, U. Kolb, V. Ksenofontov, F. Renz, W. Tremel, *Polyhedron* **28** (2009), 1728-1733.
- [15] P. Homenya, M. N. Tahir, V. Martinez, Y. Cheng, J. S. Gutmann, M. Klein, S. Jung, M. Wolff, R. Saadat, D. Nariaki, M. Messerschmidt, W. Tremel, F. Renz, *Hyperfine Interactions* **205** (2012), 63-67.
- [16] F. Renz, S. Jung, M. Klein, M. Menzel, A. F. Thunemann, *Polyhedron* **28** (2009), 1818-1821.
- [17] F. Renz, C. Zaba, L. Rosberg, S. Jung, M. Klein, G. Klingelhofer, A. Wunsche, S. Reinhardt, M. Menzel, *Polyhedron* **28** (2009), 2036-2038.
- [18] F. Renz, J. Hefner, D. Hill, M. Klein, *Polyhedron* **26** (2006), 2330-2334.
- [19] I. Salitros, R. Boca, L. Dlhan, M. Gembicky, J. Kozisek, J. Linares, J. Moncol, I. Nemeč, L. Perasinova, F. Renz, I. Svoboda, H. Fuess, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2009), 3141-3154.
- [20] R. Boca, I. Nemeč, I. Salitros, J. Pavlik, R. Herchel, F. Renz, *Pure Appl. Chem.* **81** (8) (2009), 1357-1383.

- [21] I. Nemeč, R. Herchel, R. Boca, Z. Travnicek, I. Svoboda, H. Fuess, W. Linert, *Dalton Trans.* **40** (2011), 10090.
- [22] G. Vanko, F. Renz, G. Molnar, T. Neisius, S. Karpati, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** (2007), 5306-5309.
- [23] M. Gembicky, R. Boca, F. Renz, *Inorganic Chemistry Communications* **3** (2000), 662-665.
- [24] R. Boca, I. Salitros, J. Kozisek, J. Linares, J. Moncol, F. Renz, *Dalton Trans.* **39** (2009), 2198-2200.
- [25] R. Boca, I. Salitros, *Chemical Papers* **62** (6) (2008), 575-579.
- [26] F. Renz, V. Martinez, M. Klein, M. Schott, T. Hoffmann, M. Blumers, I. Fleischer, G. Klingelhöfer, R. Boca, M. Menzel, *Hyperfine Interact.* **184** (2008), 259-265.
- [27] F. Renz, D. Hill, M. Klein, J. Hefner, *Polyhedron* **26** (2007), 2325-2329.
- [28] S. Wang, M. Ferbinteanu, C. Marinescu, A. Dobrinescu, Q.-D. Ling, W. Huang, *Inorg. Chem.* **49** (2010), 9839-9851.
- [29] V. Meded, A. Bagrets, K. Fink, and R. Chandrasekar, *Physical Review B* **83** (2011), 245415.
- [30] L. M. L. Daku, A. Hauser, *J. Phys. Chem. Lett.* **1** (2010), 1830-1835.
- [31] J. A. Wolny, H. Paulsen, A. X. Trautwein, V. Schünemann, *Coordination Chemistry Reviews* **253** (2009), 2423-2431.
- [32] J. A. Wolny, S. Rackwitz, K. Achterhold, Y. Garcia, K. Muffler, A. D. Naik, V. Schünemann, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** (2010), 14782-14788.
- [33] K. P. Jensen, J. Cirera, *J. Phys. Chem. A* **113** (2009), 10033-10039.
- [34] D. A. Pantazis, C. A. Murillo, J. E. McGrady, *Dalton Trans* (2008), 608-614.
- [35] N. Sun, L. V. Liu, A. Dey, G. Villar-Acevedo, J. A. Kovacs, M. Y. Darensbourg, K. O. Hodgson, B. Hedman, E. I. Solomon, *Inorg. Chem.* **50** (2011), 427-436.
- [36] Z. Ni, X. Ren, J. Ma, J. Xie, C. Ni, Z. Chen, Q. Meng, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (41) (2005), 14330-14338.
- [37] T. F. Hughes, R. A. Friesner, *J. Chem. Theory Comput.* **7** (2011), 19-32.
- [38] S. Ye, F. Neese, *Inorg. Chem.* **49** (2010), 772-774.
- [39] M. Swart, *J. Chem. Theory Comput.* **4** (2008), 2057-2066.
- [40] F. Renz, D. Hill, P. Kerep, M. Klein, R. Müller-Seipel, F. Werner, *Hyperfine Interaction* **168** (2006), 1051-1056.
- [41] R. Saadat, F. Renz, *Mössbauer Effect Polyhedron Reference and Data Journal* **35** (8) (2012), 191-237.

- [42] R. Herchel, R. Boca, M. Gembicky, J. Kozisek, F. Renz, *Inorg. Chem.* **43** (2004), 4103-4105.
- [43] M. Wolff, C. Krüger, P. Homenya, L. Heyer, R. Saadat, B. Dreyer, D. Unruh, T. Meyer, G. Klingelhöfer, L. Rissing, R. Sindelar, Y. Ichiyanagi, F. Renz, *Hyperfine Interact* **226** (2013), 237-241.
- [44] R. Boca, P. Baran, L. Dlhan, H. Fuess, W. Haase, F. Renz, W. Linert, I. Svoboda, R. Werner, *Inorganic Chimica Acta* **260** (1997), 129-136.
- [45] R. Boca, M. Boca, L. Dlhan, K. Falk, H. Fuess, W. Haase, R. Jarosciak, B. Papankova, F. Renz, M. Vrbova, R. Werner, *Inorg. Chem.* **40** (2001), 3025-3033.
- [46] F. Renz, M. Hasegawa, T. Hoshi, U. El-Ayaan, W. Linert, Y. Fukuda, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst., Vol* **335** (1999), 531-540.
- [47] P. Gütlich, *Mößbauer Spectroscopy in Chemistry*, in U. Gonser, *Mößbauer Spectroscopy*, Springer-Verlag, Berlin (1975), 52-96.
- [48] R. Boca, F. Renz, M. Boca, H. Fuess, W. Haase, G. Kickelbick, W. Linert, M. Vrbova-Schikora, *Inorganic Chemistry Communications* **8** (2005), 227-230.
- [49] M. Swart, A. W. Ehlers, K. Lammertsma, *Molecular Physics*, Vol. **102**, No. **23-24** (2004), 2467-2474.
- [50] M. Swart, M. Sola, F. M. Bickelhaupt, *Journal of Computational Methods in Sciences and Engineering* **9** (2009) 69-77.
- [51] Y. Zhang, A. Wu, X. Xu, Y. Yan, *Chemical Physics Letters* **421** (2006) 383-388.
- [52] M. Swart, M. Sola, F. M. Bickelhaupt, *The Journal of Chemical Physics* **131** (2009) 094103.
- [53] N. C. Handy, A. J. Cohen, *Molecular Physics* Vol. **99** No. **5** (2001) 403-412.
- [54] W.-M. Hoe, A. J. Cohen, N. C. Handy, *Chemical Physics Letters* **341** (2001) 319-328.
- [55] X. Xu, W. A. Goddard, *J. Phys. Chem. A* **108** (2004) 8495-8504.

7 Anhang

7.1. Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Morris Wolff

Geboren am: 09.09.1974

Geburtsort: Hannover

Familienstand: ledig

GdB: 80

Akademische Ausbildung, Forschungstätigkeit und Berufserfahrung:

04/2014 – laufend

Fortsetzung des Promotionsstudiums in der Arbeitsgruppe Renz, Institut für Anorganische Chemie der Leibniz Universität Hannover, Thema der Promotionsarbeit: „Mehrkernige Komplexverbindungen mit sequentiellen und konzentrierten Schalteffekten“

10/2013 – 03/2014

Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Hochschule Hannover, Fakultät II, Maschinenbau und Bioverfahrenstechnik

03/2012 - 09/2013

Labormanager am Max Planck Institut für Dynamik und Selbstorganisation, Göttingen

02/2012

Beginn des Promotionsstudiums in der Arbeitsgruppe Renz, Institut für Anorganische Chemie der Leibniz Universität Hannover

08/2011 – 01/2012

Forschungstätigkeit als Gast im AK Renz, Institut für Anorganische Chemie der Leibniz Universität Hannover

05/2008 – 04/2010

Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Technische Thermodynamik der RWTH Aachen

04/07 – 01/08

Diplomarbeit am Max Planck Institut für Kolloid und Grenzflächenforschung, Abteilung Biomaterialien, Potsdam. Thema: „Untersuchung des Quellverhaltens von Druckholz in konzentrierten Salzlösungen“

10/2002 – 01/2008

Hauptstudium der Anorganischen Chemie an der Technischen Universität Berlin

10/1999 – 09/2002

Grundstudium der Anorganischen Chemie an der Universität Hamburg