

# Thermisch und optisch schaltbare Eisen(II)-Komplexe

Philipp Gütlich\*, Andreas Hauser, Hartmut Spiering

*Professor Heinrich Nöth zum 65. Geburtstag gewidmet*

In der Übergangsmetallchemie gibt es eine Klasse von Komplexverbindungen, bei denen eine Temperaturerniedrigung einen Wechsel im Spinzustand des Zentralatoms vom High-Spin- in den Low-Spin-Zustand bewirkt. Dabei ändern sich die magnetischen und optischen Eigenschaften, über die der thermische Spinübergang (auch Spincrossover genannt) sehr gut verfolgt werden kann. Dieses Phänomen tritt sowohl in flüssiger Phase als auch im Festkörper auf. Eine herausragende Stellung nehmen Eisen(II)-Spincrossover-Verbindungen ein, in denen der Spinübergang im Festkörper auf sehr unterschiedliche Weise –

graduell, abrupt, mit Hysterese oder stufenweise – verlaufen kann und mit Mößbauer- und optischer Spektroskopie, mit magnetischen Suszeptibilitäts- und Wärmekapazitätsmessungen sowie durch Kristallstrukturanalyse intensiv untersucht worden ist. Die kooperative Wechselwirkung zwischen den einzelnen Komplexmolekülen kann befriedigend durch elastische Eigenschaften und durch die Änderung von Gestalt und Volumen der Komplexmoleküle beim Spinübergang erklärt werden. Bei Untersuchungen an Eisen(II)-Spincrossover-Verbindungen konnte man beobachten, daß sich der Low-Spin-Zustand

mit grünem Licht in den High-Spin-Zustand umschalten läßt, der bei tiefen Temperaturen eine nahezu unendlich lange Lebensdauer haben kann (LIESST = Light-Induced Excited Spin State Trapping). Mit rotem Licht läßt sich der metastabile High-Spin- wieder in den Low-Spin-Zustand zurückschalten. Der Mechanismus des LIESST-Effekts ist aufgeklärt, die Zerfallskinetik im Detail untersucht und im Rahmen der Theorie strahlungsloser Übergänge verstanden. Anwendungen des LIESST-Effekts in der optischen Informationstechnik sind denkbar.

## 1. Einleitung

Der thermisch induzierte Spinübergang, d. h. die durch Temperaturänderung hervorgerufene Spinzustandsänderung in einem und demselben Übergangsmetallkomplex, gehört zu den faszinierendsten „Elektronenspielen“, die in der Komplexchemie der 3d-Elemente mit der Elektronenkonfiguration  $d^4$  bis  $d^7$  (oder bis  $d^8$  bei niedrigerer Molekülsymmetrie als  $O_h$ -Symmetrie) auftreten. Dieses Phänomen, das auch Spincrossover (weniger häufig magnetic crossover, Spingleichgewicht oder Spinisomerie) genannt wird, wurde vor mehr als sechzig Jahren von Cambi et al. an Eisen(III)-tris(dithiocarbamat) entdeckt<sup>[1–4]</sup>, in denen eine stark temperaturabhängige Besetzung der elektronischen Zustände<sup>[5]</sup> beobachtet wird<sup>[6]</sup>. Danach vergingen mehr als dreißig Jahre, bis der erste Eisen(II)-Komplex,  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  ( $\text{phen} = 1,10\text{-Phenanthrolin}$ ), mit temperaturabhängigem Spinübergang  ${}^5T_{2g}(O_h) \rightleftharpoons {}^1A_{1g}(O_h)$ <sup>[5]</sup> synthetisiert und untersucht wurde<sup>[7]</sup>. Von da an setzte eine lebhafte Erforschung des Spincrossover-Phänomens ein, das sowohl im Festkörper

als auch in Lösung auftritt. Bereits in dieser frühen Phase der Spincrossover-Forschung zeichnete sich ab, daß das Phänomen besonders häufig in Komplexverbindungen mit Eisen(II), Eisen(III) und Cobalt(II) als Zentralatom anzutreffen ist, vereinzelt aber auch bei Nickel(II)-, Cobalt(III)- und Mangan(III)-Verbindungen; 1989 wurde erstmals über Chrom(II)-Komplexe mit thermischem Spinübergang berichtet<sup>[8]</sup>. Auch das in Clusterverbindungen wie  $\text{Nb}_6\text{I}_{11}$  und  $\text{HNb}_6\text{I}_{11}$  beobachtete ungewöhnliche temperaturabhängige, magnetische Verhalten<sup>[9]</sup> ist – so nimmt man an – auf dieses Phänomen zurückzuführen.

Das Gebiet ist in einer Reihe von Übersichtsartikeln mit unterschiedlichen Schwerpunkten behandelt worden. Die ersten zusammenfassenden Darstellungen<sup>[10–12]</sup> behandeln alle bis dahin bekannten Spincrossover-Verbindungen und machen bereits den chemischen Einfluß (Änderungen in der Ligandsphäre) auf das Spinübergangsverhalten deutlich. Bereits Ende der sechziger Jahre entwickelte sich in der Spincrossover-Forschung eine Vorliebe für Untersuchungen des thermischen High-Spin(HS)  $\rightleftharpoons$  Low-Spin(LS)-Übergangs in oktaedrischen Eisen(II)-Komplexen<sup>[13–23]</sup>, nicht zuletzt wegen der hervorragenden Eignung der  ${}^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer-Spektroskopie zur Verfügung des Spinübergangs im Festkörper als Funktion von Temperatur, Druck, Zeit, Konzentration und anderer Parameter. Aufgrund ihrer im Vergleich zum Zeitfenster dieser Methode ( $10^{-7}$  s) längeren Relaxationszeiten (zumindest unterhalb

[\*] Prof. Dr. P. Gütlich, Dr. habil. H. Spiering

Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Universität  
Staudinger Weg 9, D-55099 Mainz  
Telefax: Int. +6131/39-2990

Dr. habil. A. Hauser  
Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Universität Bern

300 K) werden die Spinzustände  $\text{Fe}^{2+}(\text{HS})$  und  $\text{Fe}^{2+}(\text{LS})$  in der Regel als gut aufgelöste scharfe Resonanzlinien mit charakteristischen Parameterwerten erkennbar<sup>[24]</sup>. Dagegen sind die Fluktuationsgeschwindigkeiten beim Spinübergang  $\text{HS}(^6A_{1g}) \rightleftharpoons \text{LS}(^2T_{2g})$  in Eisen(III)-Komplexen bis zu mehreren Größenordnungen höher; die Relaxationszeiten der HS- und LS-Zustände werden damit häufig vergleichbar mit dem Mößbauer-Zeitfenster, so daß starke Resonanzlinienverbreiterungen oder gar zeitlich gemittelte Spektren resultieren, die die Auswertung erschweren oder die reinen HS- und LS-Zustände nicht mehr erkennen lassen.

Neben der Mößbauer-Spektroskopie sind mindestens ein halbes Dutzend weiterer Methoden bei Spincrossover-Untersuchungen im Einsatz. So ist die mit einer Faraday-Waage, eines Foner- oder SQUID-Magnetometers gemessene magnetische Suszeptibilität  $\chi(T)$  einer festen Spincrossover-Verbindung und die mit der NMR-Evans-Methode gemessene Suszeptibilität an Lösungen bestimmt durch die temperaturabhängigen Anteile an HS-Molekülen ( $\gamma_{\text{HS}}$ ) und LS-Molekülen ( $\gamma_{\text{LS}} = 1 - \gamma_{\text{HS}}$ ):  $\chi(T) = \gamma_{\text{HS}}\chi_{\text{HS}} + (1 - \gamma_{\text{HS}})\chi_{\text{LS}}$ . Daraus läßt sich, wenn die Werte für  $\chi_{\text{HS}}$  und  $\chi_{\text{LS}}$  bekannt sind,  $\gamma_{\text{HS}}(T)$  ermitteln und als Ordnungsparameter für den Spinübergang als Funktion der Temperatur aufzeichnen. Die so erhaltene Spinübergangskurve  $\gamma_{\text{HS}}(T)$ , die auch über die Flächenanteile der HS- und LS-Absorptionsbänder von optischen Spektren sowie im Falle von festen Spincrossover-Verbindungen über diejenigen der HS- und LS-Resonanz-

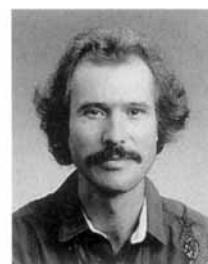
linien von Mößbauer-Spektren zugänglich ist, kann ganz unterschiedliche Formen annehmen. Während in flüssiger Phase  $\gamma_{\text{HS}}(T)$  immer einem einfachen Boltzmann-Gesetz folgt, wobei beispielsweise für  $d^6$ -Spincrossover-Verbindungen in der Verteilung über die Spinzustände die einfache Entartung des  $^1A_{1g}$ -Zustands und die 15fache Entartung des  $^5T_{2g}$ -Zustands eingehen, ist ein derartiger Verlauf von  $\gamma_{\text{HS}}(T)$  im Festkörper eher die Ausnahme. Die Ursache dafür sind die in flüssiger Phase nahezu bedeutungslosen Wechselwirkungen zwischen den spinänderten Komplexmolekülen, während im Festkörper kooperative Wechselwirkungen zwischen den Komplexmolekülen von ausschlaggebender Bedeutung sind und zu den unterschiedlichen Spinübergangsfunktionen  $\gamma_{\text{HS}}(T)$  führen.

Die temperaturabhängige Schwingungsspektroskopie hat sich ebenfalls als sehr informativ erwiesen. Im FIR-Bereich beobachtet man eine deutliche Verschiebung der Zentralatom-Ligand-Streckschwingung von ca.  $250 \text{ cm}^{-1}$  im Eisen(II)-HS-Zustand zu ca.  $400 \text{ cm}^{-1}$  im Eisen(II)-LS-Zustand<sup>[25, 26]</sup>. In zahlreichen Eisen(II)-Spincrossover-Komplexen mit N gebundenen NCS- oder NCSe-Liganden erweist sich die N-C-Streckschwingung im Bereich um  $2000 \text{ cm}^{-1}$  als empfindliche Sonde; beim Wechsel vom HS- zum LS-Zustand verschiebt sich die Schwingungsbande um ca.  $40 \text{ cm}^{-1}$  zu höheren Frequenzen (siehe Lit.<sup>[18]</sup>). Diese schwingungsspektroskopische Befunde – die deutliche Zunahme der Metall-Ligand-Bindungsstärke einerseits und die der N-C-Bindungsstärke in NCS-, NCSe-

*Philip Gütlich studierte an der Technischen Hochschule Darmstadt Chemie. Nach der Promotion im Bereich Physikalische Chemie/Kernchemie bei K. H. Lieser) im Jahr 1963 arbeitete er am Kernforschungszentrum Saclay/Paris und anschließend am Brookhaven National Laboratory/USA, wo seine ersten Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Mößbauer-Spektroskopie entstanden. Nach seiner Rückkehr im Jahr 1966 nahm er zur Weiterbildung auf dem Gebiet der theoretischen Chemie Studienaufenthalte in Uppsala und Oxford wahr. 1969 habilitierte er sich an der TH Darmstadt mit Beiträgen zur Anwendung des Mößbauer-Effekts in der Chemie. 1975 folgte P. Gütlich dem Ruf auf den Lehrstuhl für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Mainz. Seine Hauptarbeitsgebiete sind: Spektroskopie an Übergangsmetallverbindungen (Elektronenstrukturprobleme, Magnetismus, Phasenänderung, Photochemie), Anwendung der Mößbauer- und Elektronenspektroskopie (Auger, ESCA) auf Probleme aus der Technik. P. Gütlich erhielt im Jahr 1989 den Research Award der Japanese Society for the Promotion of Science (JSPS) und im Jahr 1993, zusammen mit O. Kahn (Paris), den Forschungspreis der Max-Planck-Gesellschaft.*



P. Gütlich



A. Hauser



H. Spiering

*Andreas Hauser, geboren 1955 in Bern, studierte Chemie an der Universität Bern und promovierte 1983 bei H. U. Güdel. Von 1984 bis 1987 arbeitete er an der Research School of Chemistry der Australian National University in Canberra bei J. Ferguson als Postdoktorand und anschließend als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Mainz bei P. Gütlich. Dort habilitierte er sich 1992 mit einer Arbeit über photophysikalische Eigenschaften von  $\text{Fe}^{II}$ -Koordinationsverbindungen. Seit 1992 ist er Oberassistent am Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Universität Bern. Seine Forschungsinteressen sind photochemische und photophysikalische Eigenschaften von Übergangsmetall-Koordinationsverbindungen.*

*Hartmut Spiering, geboren 1943 in Bad Wildungen, studierte Physik an der Universität Münster, der Technischen Hochschule Braunschweig und der Universität Erlangen-Nürnberg. Er promovierte 1972 bei H. Wegener und habilitierte sich 1978 an der Universität Erlangen-Nürnberg mit Beiträgen zur Methodik und Anwendung der Mößbauer-Spektroskopie. Seit 1978 ist er wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Mainz im Arbeitskreis von P. Gütlich.*

Liganden beim Übergang vom HS- in den LS-Zustand andererseits – wird aus der mit dem Spinübergang einhergehenden Umbesetzung der Elektronen im oktaedrischen Ligandenfeld verständlich:  $t_{2g}^4 e_g^2 (^5T_{2g}) \rightleftharpoons t_{2g}^6 (^1A_1)$ . Die im HS-Zustand besetzten  $e_g$ -Orbitale haben antibindenden Charakter, wie uns ein Blick auf das Molekülorbital(MO)-Schema für oktaedrische Komplexe zeigt<sup>[6, 27]</sup>; ihre Entvölkerung beim Übergang in den LS-Zustand sowie die gleichzeitig erfolgende Auffüllung der  $t_{2g}$ -Orbitale, die ihrerseits die  $d_n$ -p<sub>n</sub>-Rückbindung zum Liganden hin verstärkt, bewirken gemeinsam die Zunahme der Metall-Ligand-Bindungsstärke. In Komplexverbindungen mit NCS-, NCS-ähnlichen und Arenliganden überwiegt die Rückbindung zum Arenliganden; damit wird teilweise das antibindende  $\pi^*(N-C)$ -Orbital entleert, um das durch Rückbindung am Zentral-Ion entstehende Ladungsdefizit auszugleichen. Die Konsequenz ist dann die beobachtete Erhöhung der N-C-Streckschwingungsfrequenz.

Natürlich ist zu erwarten, daß eine so markante Änderung der Metall-Ligand-Bindungsstärke eine Veränderung der Bindungslänge zur Folge hat. In der Tat hat man durch temperaturabhängige Röntgenbeugungsanalysen an Einkristallen von zahlreichen Eisen(II)-Spincrossover-Verbindungen festgestellt, daß die Fe-N-Bindungslänge beim Übergang vom HS- in den LS-Zustand um ca. 20 pm abnimmt<sup>[28]</sup>. Dieser Wert entspricht etwa 10% der Bindungslänge oder bis zu 5% des Elementarzellenvolumens und muß Änderungen im Phononensystem und in den elastischen Eigenschaften des Gitters zur Folge haben. Wir sehen darin die Ursache für kooperative Wechselwirkungen, die den Spinübergangsmechanismus im Festkörper entscheidend beeinflussen (siehe Abschnitt 3.4.1). Kristallstrukturuntersuchungen oberhalb und unterhalb der kritischen Spinübergangstemperatur  $T_{1/2}(\gamma_{HS} = 0.5)$  geben auch Auskunft darüber, ob der Spinübergang mit einer Änderung der Kristallstruktur (d. h. der Raumgruppe) über die immer eintretenden Bindungslängenänderungen hinaus verbunden ist. Die Erfahrung zeigt, daß graduelle (kontinuierliche) Spinübergänge in der Regel ohne, abrupte (diskontinuierliche) Übergänge aber häufig mit einer Strukturänderung einhergehen und dann häufig auch eine Hysterese im  $\gamma_{HS}(T)$ -Verlauf zwischen abnehmender und ansteigender Temperatur zeigen. Der in der Festkörperforschung häufig gemachte Umkehrschluß, nämlich das Auftreten einer Hysterese bei einem Phasenübergang als Hinweis auf eine damit verbundene Strukturänderung anzusehen, ist jedoch – zumindest für Spinübergänge im Festkörper – nicht zulässig, wie jüngste Beobachtungen belegen<sup>[29–31]</sup>. In den Fällen, in denen der Spinübergang mit einer Strukturänderung verbunden ist, erhebt sich die Frage, was der Primär- und was der Sekundärsvorgang ist. Nach heutigem Kenntnisstand kann dies noch nicht beantwortet werden. Ein thermisch induzierter Spinübergang kann das Gitter deformieren, und eine thermisch eingeleitete Gitterverzerrung kann einen Spinwechsel im elektronischen Grundzustand nach sich ziehen. Die Möglichkeit, die Kristall- und Molekülstrukturänderungen beim Spinübergang direkt zu beobachten, macht die Beugungsmethoden, sei es mit Röntgen-, Neutronen- oder neuerdings auch Synchrotronstrahlung (einschließlich EXAFS)<sup>[32, 33]</sup>, sei es an Einkristallen oder Pulvern, für die Spincrossover-Forschung an Festkörpern so eminent wertvoll (siehe Lit.<sup>[28, 34–36]</sup>).

In der Palette der physikalischen Untersuchungsmethoden für Spincrossover-Phänomene haben auch kalorimetrische

Messungen ihren festen Platz. Sie zeigen den Spinübergang an und ermöglichen die Ermittlung der Umwandlenthalpie und -entropie, die beispielsweise im Falle von Eisen(II)-Spincrossover-Verbindungen bei  $\Delta H = H_{HS} - H_{LS} \approx 6–15 \text{ kJ mol}^{-1}$  bzw.  $\Delta S = S_{HS} - S_{LS} \approx 40–65 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  bei Spinübergangstemperaturen um 130 K liegen<sup>[28]</sup>. Sorai und Seki<sup>[37]</sup> folgerten bereits vor zwanzig Jahren aus  $C_p$ -Messungen ( $C_p$  = Wärmekapazität bei konstantem Druck) an  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  und  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2]$ , daß die Triebkraft für den Spinübergang die beträchtliche Entropiezunahme beim Übergang von LS- in den HS-Zustand ist. Dies gilt für alle Spincrossover-Komplexe, unabhängig vom Zentral-Ion. Nach Sorai und Seki entfallen etwa 30% des gesamten gemessenen Entropiegewinns von  $\Delta S \approx 50 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  auf den elektronischen (magnetischen) Beitrag:  $\Delta S_{\text{mag}} = R[\ln(2S+1)_{HS} - \ln(2S+1)_{LS}] = 13.4 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Der Orbitalbeitrag spielt bei Komplexen mit niedrigerer Symmetrie als  $O_h$ -Symmetrie (wie bei diesen  $[\text{Fe}(\text{phen})X_2]$ -Komplexen mit  $C_{2v}$ -Symmetrie) keine Rolle. Der größte Teil der verbleibenden 70% der Entropieänderung verteilt sich etwa hälftig auf Beiträge von intramolekularen Streck- und Deformationsschwingungen; nur ein vergleichsweise kleiner Beitrag soll seinen Ursprung in Änderungen der intermolekularen Schwingungen haben. Aus dem dominierenden Schwingungsanteil im Gesamtentropiegewinn schließen die Autoren, daß weitreichende Wechselwirkungen (long-range interactions) durch Kopplung zwischen Elektronenzustand und Phononensystem eine wichtige Rolle beim kooperativen Spinübergang im Festkörper spielen müssen.

Mit der Frage, wie der Spinübergang im Festkörper im einzelnen vonstatten geht, d. h. wie man sich den Mechanismus der kooperativen Wechselwirkungen vorzustellen hat und wie letztendlich ein theoretisches Modell formuliert werden kann, das mit den vielen Meßergebnissen in Einklang steht und noch dazu möglichst allgemein gültig ist, haben sich eine Reihe von Arbeitsgruppen über viele Jahre beschäftigt<sup>[38–54]</sup>. Auf das in unserem Arbeitskreis entwickelte Modell der elastischen Wechselwirkungen<sup>[40–44]</sup> wird in Abschnitt 3.4.1 näher eingegangen.

Außerordentlich aufschlußreich in bezug auf den Spinübergang sind kinetische Untersuchungen an Lösungen und Festkörpern. Relaxationsgeschwindigkeiten sind nach Störung eines im Gleichgewichtszustand befindlichen Spincrossover-Systems durch Temperatursprung, Ultraschall oder Lichtanregung sowie beim Zerfall von langlebigen metastabilen Zuständen nach thermischer oder optischer Anregung gemessen worden (siehe Übersichten<sup>[28, 55]</sup>). Die  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer-Spektroskopie bereichert diese Methodenvielfalt. Relaxationsgeschwindigkeitskonstanten um  $k \approx 10^7 \text{ s}^{-1}$  und daraus ableitbare Aktivierungsparameter sind über eine Linienformanalyse von relaxationsverbreiterten Mößbauer-Absorptionsbanden zugänglich<sup>[56–59]</sup>. Eine besondere Variante der Mößbauer-Spektroskopie ist die zeitdifferentielle Koinzidenzspektroskopie<sup>[60]</sup>. Hierbei nutzt man den  $^{57}\text{Co}(\text{EC})^{57}\text{Fe}$ -Kernzerfall (EC = electron capture) in  $^{57}\text{Co}$ -dotierten Komplexen einerseits als intrinsische Uhr für eine Zeitskala von ca. 5 bis 500 ns und andererseits als intrinsische Lichtquelle zur Erzeugung von elektronenangeregten Zuständen, die in dieser Zeitskala über Intersystemcrossing(ISC)-Prozesse in den Grundzustand relaxieren<sup>[61–63]</sup>. Detaillierte Kenntnisse über Lebensdauern und Aktivierungsparameter aus kinetischen Messungen, thermodynamische Größen aus Gleich-

# AUFSÄTZE

gewichtsmessungen sowie Molekülorbital- und Ligandenfelddiagrammen aus spektroskopischen Untersuchungen und quantenchemischen Rechnungen haben allesamt dazu beigetragen, Spincrossover-Prozesse besser zu verstehen. Unser eigenes Bemühen dabei führte uns im Jahr 1984 zufällig zur Entdeckung des LIESST-Effekts an Eisen(II)-Spincrossover-Verbindungen<sup>[64–66]</sup>. Eine wegweisende theoretische Arbeit zum Verständnis der Spincrossover-Dynamik stammt von Buhks et al.<sup>[67]</sup>, die später von Hauser<sup>[68]</sup> zur Interpretation der HS → LS-Relaxation nach Lichtanregung (LIESST) im Festkörper angewendet wurde (siehe Abschnitt 5.2).

Nach diesem skizzenhaften Rückblick über wesentliche Aspekte der Spincrossover-Forschung sollen nun die wichtigsten Ergebnisse und Erkenntnisse aus unserer Spincrossover- und LIESST-Forschung an festen Eisen(II)-Komplexen präsentiert werden, wobei die Picolyamin- und Tetrazolkomplexe im Vordergrund stehen – getreu unserem langjährigen Anliegen, unter Einsatz einer Vielfalt von physikalischen Methoden an wenigen geeigneten Beispielen in die Tiefe zu gehen und möglichst viel über das „Wie und Warum“ bei Spincrossover und LIESST im Festkörper zu lernen. Wir beginnen mit ligandenfeldtheoretischen Betrachtungen, die dem Leser die Bedingungen für das Auftreten von thermischem Spincrossover klarmachen sollen. Es folgt eine Besprechung der chemischen und physikalischen Einflüsse auf das Spinübergangsverhalten im Festkörper und den Strukturänderungen beim Spinübergang. Die daraus abgeleiteten Modellvorstellungen auf der Grundlage elastischer Wechselwirkungen werden zusammen mit der Thermodynamik des Spinübergangs in Abschnitt 3 besprochen. Dem LIESST-Effekt und der kinetischen Untersuchung der damit verbundenen Prozesse sind die Abschnitte 4 und 5 gewidmet. Mit Schlußbemerkungen über mögliche Anwendungen von Spincrossover und LIESST schließt dieser Beitrag.

## 2. Thermischer Spinübergang in Eisen(II)-Komplexen

### 2.1. Ligandenfeldtheoretische Betrachtungen

Eisen(II) ist ein Übergangsmetall-Ion mit sechs d-Elektronen. Die  $2S+1L$ -Terme des freien Ions spalten in einem Komplex, in dem das Eisen(II)-Zentrum durch sechs Liganden oktaedrisch koordiniert ist, d. h. sich in einem oktaedrischen Ligandenfeld (LF) befindet, gemäß dem Tanabe-Sugano-Diagramm<sup>[69]</sup> in Abbildung 1 auf. Auf der Abszisse ist dabei die Ligandenfeldstärke, ausgedrückt durch den Parameter  $10Dq$ , als Maß für den Einfluß der Liganden auf die d-Elektronen des Zentral-Ions aufgetragen. Eisen(II)-Komplexe mit Liganden, die nur einen schwachen Einfluß auf die d-Elektronen des Zentral-Ions ausüben, haben einen aus dem  $^5D$ -Grundzustand des freien Ions hervorgehenden HS- $^5T_{2g}$ -Zustand als Grundzustand, so zum Beispiel der paramagnetische  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Komplex. Für zunehmende Ligandenfeldstärken jedoch wird der aus dem  $^1I$ -Term des freien Ions hervorgehende LS- $^1A_1$ -Zustand in seiner Energie gegenüber dem  $^5T_2$ -Zustand rasch abgesenkt, so daß er ab einer kritischen Ligandenfeldstärke  $A_{\text{crit}}$  seinerseits zum Grundzustand des Komplexes wird, wie dies beispielsweise für den diamagnetischen  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Komplex der Fall ist.

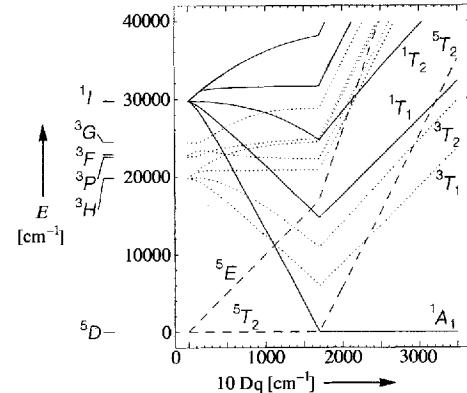


Abb. 1. Tanabe-Sugano-Diagramm für einen oktaedrischen Komplex, berechnet mit den Racah-Parametern [6] des freien Eisen(II)-Ions nach Tanabe und Sugano [69].

Um die Bedeutung des Kreuzungspunkts bei  $A_{\text{crit}}$  und das Phänomen des thermischen Spinübergangs zu verstehen, genügt es nicht, nur das Tanabe-Sugano-Diagramm zu betrachten, denn in diesem sind nur die elektronischen Energien der angeregten Zustände, bezogen auf die elektronische Energie des jeweiligen Grundzustands, dargestellt. Die Ligandenfeldstärke  $10Dq$  ist nicht nur durch die Eigenschaften des Liganden gegeben, sondern auch eine Funktion des Metall-Ligand-Abstands. Für ungeladene Liganden gilt Gleichung (1)<sup>[6]</sup>, wobei  $\mu$  das Di-

$$10Dq \sim \mu/r^6 \quad (1)$$

polmoment des Liganden und  $r$  der Metall-Ligand-Abstand ist. Für einen bestimmten Liganden kann  $10Dq$  beim Gleichgewichtsabstand des entsprechenden Grundzustands  $r_0$ , d. h. bei der Metall-Ligand-Bindungslänge, experimentell bestimmt werden.  $10Dq(r)$  kann dann für einen beliebigen Metall-Ligand-Abstand  $r$  für diesen Liganden über die einfache Gleichung (2)

$$10Dq(r) = 10Dq(r_0) \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \quad (2)$$

abgeschätzt werden. Für den jeweiligen Grundzustand, zum Beispiel den LS-Zustand, kann ein Potential mit dem Metall-Ligand-Abstand  $r$  oder der totalsymmetrischen Normalkoordinate  $Q = Q_a$ , als Konfigurationskoordinate angesetzt werden. Mit  $10Dq(r)$  gemäß Gleichung (2) und dem Tanabe-Sugano-Diagramm können nun die elektronischen Energien der angeregten Zustände als Funktion von  $r$  berechnet werden. Dabei ist zu beachten, daß die Elektron-Elektron-Wechselwirkung und damit die Racah-Parameter  $B$  und  $C$  im Vergleich zu  $10Dq$  nur in geringem Maße von  $r$  abhängig sind. Als natürliche Folge dieser Rechnung entstehen für die anderen LF-Zustände Potentialtopfe, die bezüglich des Referenzzustands sowohl vertikal als auch horizontal verschoben sind.

Der in diesem Zusammenhang in erster Linie interessierende  $^5T_2$ -Potentialtopf ist bezüglich desjenigen des  $^1A_1$ -Zustands unabhängig vom Liganden immer zu einem größeren Metall-Ligand-Abstand verschoben (Abb. 2). Dies ist verständlich, denn der  $^5T_2$ -Zustand entspricht der ( $t_2^4 e^2$ )-Konfiguration mit zwei der sechs d-Elektronen in antibindenden  $e$ -Orbitalen, während sich im  $^1A_1$ -Zustand, der ( $t_2^6$ )-Konfiguration, alle sechs d-Elek-

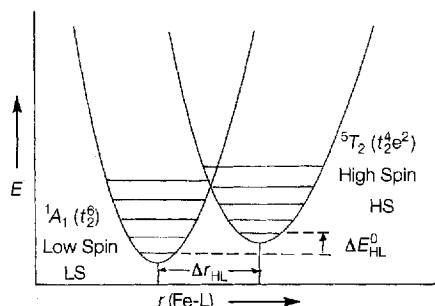


Abb. 2. Schematische Darstellung der Potentialöpfe des  $^1A_1$ - und des  $^5T_2$ -Zustands für einen Eisen(II)-Spincrossover-Komplex. Die Bedingung für einen thermischen Spinübergang ist  $\Delta E_{HL}^0 \approx k_B T$ . Die Kernkoordinate ist als  $r(\text{Fe}-\text{L})$  bezeichnet.

tronen in den im wesentlichen nichtbindenden  $t_2$ -Orbitalen befinden.

Die vertikale Verschiebung der beiden Potentialöpfe relativ zueinander ist hingegen stark von den spezifischen Eigenschaften der Liganden abhängig. Für bestimmte Komplexe kann die Differenz der Nullpunktsenergien der beiden Zustände  $\Delta E_{HL}^0 = E_{HS}^0 - E_{LS}^0$  in der Größenordnung thermischer Energien liegen. Bei tiefen Temperaturen ist in diesem Fall nur der  $^1A_1$ -Zustand als Grundzustand besetzt, bei höheren Temperaturen jedoch erfolgt die thermische Besetzung des  $^5T_2$ -Zustands. Infolge der 15fachen elektronischen Entartung und der höheren Schwingungszustandsdichte im  $^5T_2$ -Zustand kann dieser thermische Spinübergang entropiegetrieben fast quantitativ erfolgen.

Welche Bedeutung hat nun der Termüberschneidungspunkt  $A_{crit}$  im Tanabe-Sugano-Diagramm? Er kann jetzt ohne weiteres mit dem Kreuzungspunkt der beiden Potentiale im Konfigurationskoordinaten-Diagramm identifiziert werden, kann jedoch nie der Gleichgewichtskonfiguration im Grundzustand entsprechen. Das bedeutet, Eisen(II)-Komplexe mit einer Ligandenfeldstärke im Bereich von  $A_{crit}$  beim Gleichgewichtsabstand im Grundzustand gibt es nicht, denn die  $r$ -Abhängigkeit von  $10Dq$  und der große Unterschied im Gleichgewichtsabstand  $\Delta r_{HL} = r_{HS} - r_{LS}$  haben zur Folge, daß für eine Spincrossover-Verbindung immer  $10Dq^{HS} < A_{crit} < 10Dq^{LS}$  gilt.

Eisen(II)-Spincrossover-Verbindungen sind vor allem Komplexe mit sechs Stickstoffliganden. Typische Werte für  $r_{LS}$  betragen ca. 1.96–2.00 Å, diejenigen für  $r_{HS}$  sind mit ca. 2.16–2.20 Å typischerweise um  $\Delta r_{HL} \approx 0.16$ –0.24 Å größer<sup>[29, 70–72]</sup>. Aus Gleichung (2) folgt Gleichung (3).

$$\frac{10Dq^{LS}}{10Dq^{HS}} = \left( \frac{r_{HS}}{r_{LS}} \right)^6 \approx 1.74 \quad (3)$$

Aus der Bedingung, daß  $\Delta E_{HL}^0$  für einen Spincrossover-Komplex in der Größenordnung thermischer Energien liegen muß, können Bereiche für  $10Dq^{LS}$  und  $10Dq^{HS}$  angegeben werden, für die HS-, LS- und Spincrossover-Komplexe zu erwarten sind (Schema 1). Der Bereich, für den Spincrossover-Komplexe zu

$10Dq^{HS} < 11\,000 \text{ cm}^{-1}$	HS-Komplex
$10Dq^{HS} \approx 11\,500$ – $12\,500 \text{ cm}^{-1}$	Spincrossover-Komplex
$10Dq^{LS} \approx 19\,000$ – $21\,000 \text{ cm}^{-1}$	
$10Dq^{LS} > 21\,500 \text{ cm}^{-1}$	LS-Komplex

Schema 1.

erwarten sind, ist sehr klein. Kleinste Änderungen an den Liganden und auch der zweiten Koordinationssphäre können den thermischen Spinübergang zu ganz anderen Temperaturen verschieben oder sogar unterdrücken.

Bei den vorangehenden Betrachtungen wurde der in der Literatur in diesem Zusammenhang oft verwendete Begriff der Spinpaarungsenergie  $P$  und deren Vergleich mit  $10Dq$  bis jetzt bewußt vermieden, denn das häufig verwendete Argument, daß bei Spincrossover-Komplexen die Differenz zwischen der mittleren Spinpaarungsenergie  $\bar{P}$  und  $10Dq$  in der Größenordnung thermischer Energien liegen müsse, ist in dieser vereinfachten Formulierung falsch, weil es die Änderung der Bindungslängen beim Spinübergang nicht berücksichtigt. Einerseits sind beide Größen von  $r$  abhängig, aber während beim thermischen Spinübergang die Ligandenfeldstärke von  $10Dq^{LS}$  auf  $10Dq^{HS}$  um einen Faktor von ca. 1.74 abnimmt, ändert sich  $\bar{P}$  nur etwa im selben Maße wie der nephelauxetische Effekt<sup>[6]</sup>.

## 2.2. Spinübergangsverhalten im Festkörper

Der thermische Spinübergang in Lösung verläuft immer graduell, und die Funktion  $\gamma_{HS}(T)$  kann mit einem einfachen Boltzmann-Gesetz beschrieben werden. Im Festkörper sind solche Spinübergangskurven zwar auch anzutreffen, aber aufgrund weitreichender kooperativer Wechselwirkungen kann der Verlauf von  $\gamma_{HS}(T)$  ganz unterschiedlich aussehen (Abb. 3). Nach dem Verlauf von  $\gamma_{HS}(T)$  können die Spinübergänge im Festkörper wie folgt eingeteilt werden: a) Spinübergänge, die über einen weiten Temperaturbereich (bis zu mehreren hundert Kelvin) verlaufen, nennen wir graduell (Abb. 3a). b) Spinübergänge,

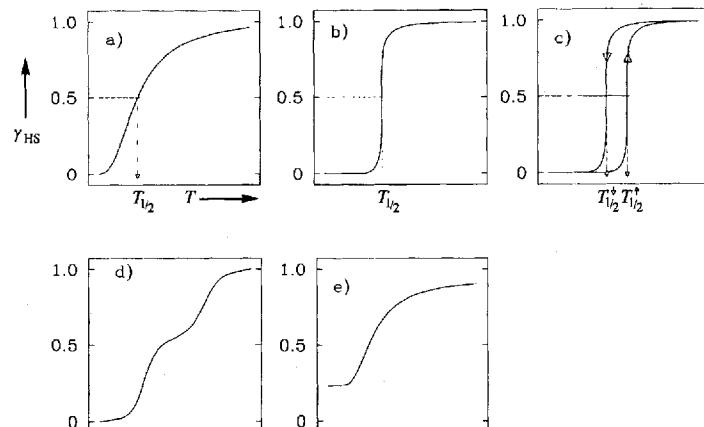


Abb. 3. Schematische Darstellung der Spinübergangstypen a–e (siehe Text).  $\gamma_{HS}(T)$  bezeichnet den Anteil der Komplexmoleküle im HS-Zustand ( $\gamma_{HS}(T_{1/2}) = 0.5$ ). Auf der Abszisse ist jeweils die Temperatur, auf der Ordinate jeweils  $\gamma_{HS}$  aufgetragen.

die innerhalb weniger Kelvin ( $\leq 10 \text{ K}$ ) von einer zur anderen Phase wechseln, nennen wir steil oder auch abrupt verlaufend (Abb. 3b). c) Spinübergänge mit Hysterese (Abb. 3c). d) Spinübergänge, die in zwei Schritten (graduell oder steil) verlaufen, also im  $\gamma_{HS}(T)$ -Verlauf eine Stufe oder ein Plateau erkennen lassen (Abb. 3d).

In der Literatur wird häufig zwischen kontinuierlich und diskontinuierlich verlaufenden Spinübergängen unterschieden.

Nach unserem Verständnis wären die Typen a, b und d als kontinuierlich und nur Typ c als diskontinuierlich zu bezeichnen. In vielen Fällen, bei kontinuierlichen Spinübergängen häufiger als bei diskontinuierlichen, wird bei tiefen Temperaturen ( $\geq 4$  K) ein HS-Restanteil beobachtet; die  $\gamma_{\text{HS}}(T)$ -Kurve geht nicht gegen Null, sondern mündet in ein Plateau (Abb. 3e). Als Ursache dafür werden Defekte und Fehlstellen im Gitter verantwortlich gemacht (siehe Abschnitt 2.4.3).

Kontinuierliche Spinübergänge im Festkörper verlaufen in der Regel ohne kristallographische Änderung, d. h. das HS-Gitter [oberhalb  $T_{1/2}$  ( $\gamma_{\text{HS}} = 0.5$ )] und das LS-Gitter (unterhalb  $T_{1/2}$ ) haben dieselbe Raumgruppe<sup>[34]</sup>. Diskontinuierliche Spinübergänge sind meist mit kristallographischen Änderungen verbunden; viele Beispiele dafür sind in Lit.<sup>[21, 34]</sup> zusammengefaßt. Aber es gibt auch Ausnahmen: So haben Wiehl et al.<sup>[29]</sup> durch temperaturabhängige Einkristallstrukturuntersuchungen an  $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3\text{Br}_2 \cdot \text{EtOH}]$  (2-pic = 2-(Aminomethyl)pyridin) erstmals festgestellt, daß bei diesem Komplex der Spinübergang mit Hysterese, aber ohne Änderung der Raumgruppe verläuft. Ein weiteres Beispiel haben Gallois et al.<sup>[31]</sup> beschrieben; sie haben für  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  (phen = Phenanthrolin) oberhalb und unterhalb von  $T_{1/2} \approx 175$  K dieselbe Raumgruppe ermittelt, obwohl auch dieser Spinübergang mit einer Hysterese einhergeht<sup>[73]</sup>.

Viele Jahre lang war in der Spincrossover-Forschung die Vorstellung weit verbreitet, daß der Spinübergang im Festkörper vom temperaturabhängigen Gittergeschehen bestimmt sei, weil mit abnehmender Temperatur sich das Gitter zusammenzieht und demzufolge die Metall-Ligand-Abstände kürzer werden. Damit verband man eine Erhöhung des Ligandenfeldpotentials<sup>[6]</sup>. In den Fällen, wo man Hysterese im  $\gamma_{\text{HS}}(T)$ -Verlauf beobachtete, erwartete man deshalb eine entsprechende Strukturänderung des Gitters. Vor diesem Hintergrund war die Beobachtung von Spinübergängen mit Hysterese im  $\gamma_{\text{HS}}(T)$ -Verlauf, aber ohne Kristallstrukturänderung eine große Überraschung. Dies zeigte, daß der Spinübergang sein Eigenleben haben kann. Heute wissen wir, daß die normale thermische Gitterkontraktion mit fallender Temperatur für den Spinübergang keine entscheidende Rolle spielt.

Hystereserscheinungen beim diskontinuierlichen Spinübergang im Festkörper sind an einigen Spincrossover-Komplexen im Zusammenhang mit den Theoremen von Everett et al.<sup>[74–76]</sup> eingehend untersucht worden<sup>[21, 34, 77, 78]</sup>. Everett geht davon aus, daß im Mechanismus von diskontinuierlichen Phasenübergängen die Bildung von Domänen mit Komplexmolekülen des vorwiegend gleichen Spinzustands eine wichtige Rolle spielt. Everetts Vorschlag folgend soll man bei der experimentellen Untersuchung des Phasenübergangs durch Abfahren von Innenschleifen (inner loops) innerhalb der Hystereseschleife prüfen können, ob Domänen unabhängig voneinander umklappen können. Bedingung dafür ist gemäß seinem vierten Theorem, daß Form und Fläche solcher Innenschleifen gleich sind, unabhängig von der Anfangstemperatur auf der Hystereseschleife. Am Beispiel  $[\text{Fe}(\text{bt})_2(\text{NCS})_2]$  (bt = 2,2'-Bi-2-dihydrothiazol) konnte dieser Umklapp-Prozeß bestätigt werden<sup>[78]</sup>. Dabei hat man auch festgestellt, daß im mechanisch zerkleinerten, gemörserten Material solche Innenschleifen in Form und Fläche nicht mehr gleich sind, woraus man gefolgert hat, daß die weitreichenden Ordnung im ungestörten Kristall durch Mörsern erheblich

geschädigt, d. h. die Domänengröße deutlich reduziert wird. Über die Domänengrößen selbst macht das Everett-Modell keine Aussagen.

Spinübergänge in zwei Schritten, d. h. mit einem Plateau oder einer Stufe in der Nähe von  $T_{1/2}$  ( $\gamma_{\text{HS}} = 0.5$ ), wurden erstmals 1982 bei Untersuchungen an  $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}]$  festgestellt<sup>[79]</sup>. In Abbildung 4 ist die  $\gamma_{\text{HS}}(T)$ -Funktion für diesen

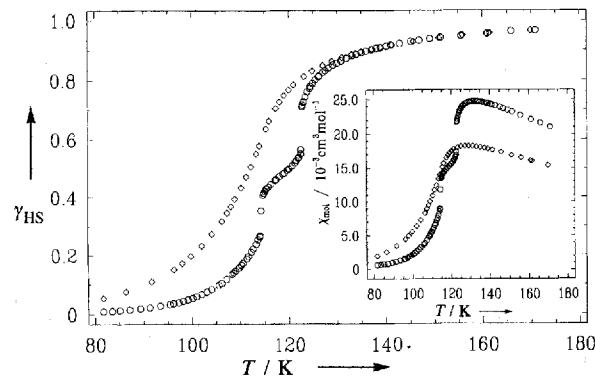


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit des HS-Anteils  $\gamma_{\text{HS}}(T)$  in  $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}]$  (o) und  $[\text{Fe}_{0.73}\text{Zn}_{0.27}(2\text{-pic})_3\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}]$  (□) (aus Lit. [80, 81]).

Komplex dargestellt. Vom Typ her gehört dieser Spinübergang zur Klasse der kontinuierlich verlaufenden; die Kristallstruktur ändert sich beim Spinübergang nicht<sup>[71, 72]</sup>. Dagegen zeigen sich in den Mößbauer-Spektren sprunghafte Änderungen im Temperaturverlauf der Quadrupolaufspaltungen, sowohl für den HS- als auch für den LS-Zustand, im Bereich der Stufe<sup>[79]</sup>, ein Indiz dafür, daß diese Stufe in der  $\gamma_{\text{HS}}(T)$ -Kurve im Zusammenhang mit Gitterveränderungen, auch im Nahbereich des komplexierten Eisen(II)-Ions, zu sehen ist. Im übrigen wird die Stufe von chemischen und physikalischen Veränderungen empfindlich beeinflußt (siehe auch Abschnitte 2.3 und 2.4). Auf der Suche nach einer stichhaltigen Erklärung für die Ursache des stufenartigen Spinübergangs konnten wir erst in jüngster Zeit bei mikrokalorimetrischen Untersuchungen an einem Einkristall (ca. 20 mg) von  $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}]$  weiterführende Erkenntnisse gewinnen<sup>[80, 81]</sup>. Kaji und Sorai<sup>[83]</sup> hatten schon früher die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität dieser Substanz in einem adiabatischen Kalorimeter (mit einer Einwaage von ca. 15 g) aufgenommen; der stufenartige Spinübergang spiegelte sich dabei im Auftreten zweier scharfer Peaks bei 114 und 122 K wider (Abb. 5). Mit Hilfe eines neu konstruierten Mikrokalorimeters<sup>[84]</sup> ist es uns gelungen, den  $C_p(T)$ -Verlauf an einem Einkristall dieser Substanz mit nahezu 1000fach kleinerem Gewicht (20 mg) in ähnlich guter Qualität zu reproduzieren (Abb. 5). Mitaufgenommen in Abbildung 5 sind Messungen am entsprechenden Zinkkomplex, in dem ein Spinübergang am  $\text{Zn}^{2+}$ (d<sup>10</sup>)-Ion nicht möglich ist. Daher kann kein Peak im  $C_p(T)$ -Verlauf beobachtet werden, aber – wie die Meßergebnisse belegen – sind die Gittereigenschaften denen des Eisen(II)-HS-Komplexes sehr ähnlich. Die aus den  $C_p(T)$ -Werten im Bereich der Stufe ermittelte Mischungsentropie erwies sich als deutlich reduziert gegenüber den Mischungsentropiewerten, die unter der Annahme statistischer Verteilung von HS- und LS-Molekülen berechnet wurden<sup>[80, 81]</sup>. Eine naheliegende Erklärung dafür ist, daß sich

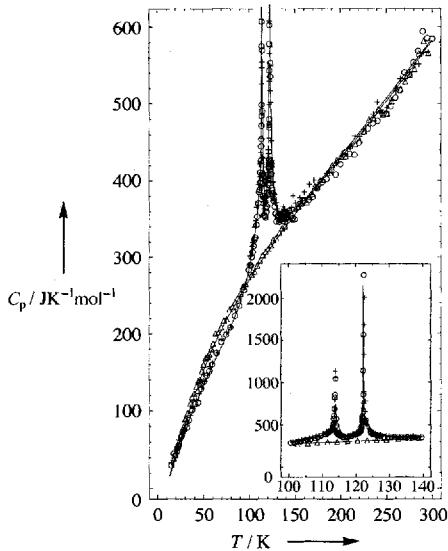


Abb. 5. Die molare Wärmekapazität  $C_p$  von  $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  (o, +) und  $[\text{Zn}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  ( $\Delta$ ), aufgenommen an Einkristallen von ca. 20 mg Gewicht mit Hilfe eines neu konstruierten Mikrokalorimeters [80]. Der ausgezogene Kurvenverlauf entspricht Messungen von Kaji und Sorai [83] an 15 g polykristallinem Material in einem Nernst-Kalorimeter.

unter HS- und LS-Molekülen eine gewisse Ordnung ausbilden kann. Daß hierbei wiederum kooperative Wechselwirkungen eine besondere Rolle spielen, zeigt sich allein schon daran, daß die Stufe im  $\gamma_{\text{HS}}(T)$ -Kurvenverlauf von reinem  $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  bei Metallverdünnung, also im  $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}$ -Mischkristall (siehe Abb. 4), nicht mehr vorhanden ist<sup>[85]</sup>. Der gemessene  $C_p(T)$ -Verlauf zeigt in diesem Fall nur noch einen Peak<sup>[81]</sup>.

Eine Simulation eines Stufenübergangs ist zuerst Kambara et al.<sup>[52]</sup> gelungen. Die Annahme einer Untergitterstruktur für die HS- und LS-Komplexe führt zu einer Stufe. Dabei werden die Untergitter durch eine Art antiferromagnetische Wechselwirkung der Komplexe, die HS-LS-Paare bevorzugt, auf den Gitterplätzen einer Schichtstruktur erzeugt. Der stufenartige Spinübergang, der von Real et al.<sup>[53]</sup> am zweikernigen Komplex  $[\{\text{Fe}(\text{bt})(\text{NCS})_2\}_2\text{bpym}]$  (bpym = 2,2'-Bipyrimidin) beobachtet worden ist, wird von den Autoren ebenfalls mit einer energetischen Bevorzugung des Komplexes im gemischten HS-LS- oder LS-HS-Zustand („antiferromagnetische Wechselwirkung“) erklärt. Diese Befunde sprechen dafür, daß „antiferromagnetische“ Wechselwirkungen im Nahbereich die Ursache für stufenartige Spinübergänge ist.

### 2.3. Chemische Einflüsse auf den Spinübergang im Festkörper

#### 2.3.1. Einfluß des Ligandaustauschs und der Substitution am Liganden in Phenanthrolineisen(II)-Komplexen

Die Spinübergangskurve  $\gamma_{\text{HS}}(T)$  kann durch vielfältige chemische Veränderungen beeinflußt werden<sup>[18, 28]</sup>. Stellvertretend für Eisen(II)-Komplexe wollen wir nur die Phenanthrolin-Komplexe herausgreifen und aufzeigen, wie beispielsweise der Austausch eines phen-Liganden gegen zwei NCS- oder NCSe-Gruppen einerseits und Substitutionen am koordinierten phen-Liganden andererseits die magnetischen Eigenschaften des  $\text{Fe}^{II}$ -

Ions beeinflussen (siehe Lit.<sup>[18]</sup>). Bekanntlich weist der Komplex  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]\text{X}_2$ , unabhängig von der Natur des Anions  $\text{X}^-$ , LS-Charakter mit einem  $^1A_1$ -Grundzustand bis zu sehr tiefen Temperaturen ( $\geq 4$  K) auf. Ersetzt man nun einen der drei zweizähnigen phen-Liganden durch zwei *cis*-ständige, N-koordinierte NCS-Gruppen, so wird die Ligandenfeldstärke merklich geschwächt. Der Komplex  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  zeigt bei Raumtemperatur reines HS-Verhalten. Die Bedingung für das Auftreten von thermischem Spincrossover,  $\Delta E_{\text{HL}}^0 \approx k_{\text{B}}T$  (siehe Abb. 2), ist in diesem Komplex erfüllt; beim Abkühlen tritt bei ca. 185 K ein diskontinuierlicher Spinübergang zum LS( $^1A_1$ )-Zustand ein. Die  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer-Spektren in Abbildung 6 belegen augenfällig den steilen Übergang vom HS- zum LS-Zustand in einem engen Temperaturbereich von wenigen K nahe 180 K. Der Übergang verläuft mit Hysterese ( $\Delta T = 0.2$  K)<sup>[73]</sup>, aber ohne Änderung der Kristallstruktur<sup>[31]</sup>. Ganz ähnlich ist der Ligandaustauscheffekt bei den verwandten Bipyridyleisen(II)-Komplexen<sup>[86]</sup>.

Die Ligandenfeldstärke läßt sich auch, sogar in subtilerer Weise als durch Ligandaustausch, durch Substitution am koordinierten Liganden beeinflussen. Die Gruppe der  $[\text{Fe}(2\text{-Y-phen})_3]\text{X}_2$ -Komplexe verdeutlicht das<sup>[18]</sup>. Beim Austausch des H-Atoms in 2- (oder 9-)Stellung von 1,10-Phenanthrolin gegen eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe wird der vorher nahezu diamagnetische Eisen(II)-Komplex stark paramagnetisch ( $^5T_2$ -Grundzustand)<sup>[87]</sup>. Bei dieser Substitution wird die stärkere  $\sigma(L \rightarrow M)$ -Donorwirkung der  $\text{CH}_3$ -Gruppe (infolge des stärkeren induktiven Effekts der  $\text{CH}_3$ -Gruppe im Vergleich zum H-Atom) durch größere sterische Hinderung, die zu einer Verlängerung der benachbarten Fe-N-Bindung und damit zu einer Schwächung der Ligandenfeldstärke<sup>[6]</sup> führt, überkompensiert. Beim Abkühlen erfolgt der Spinübergang zum  $^1A_1$ -Grundzustand<sup>[88–90]</sup>, wobei die Art des nichtkoordinierten Anions X die Lage der Spinübergangskurve nach höheren oder tieferen Temperaturen verschiebt. Auch im Komplex mit Y =  $\text{CH}_3\text{O}$  beobachtet man noch einen thermischen Spinübergang<sup>[91]</sup>, allerdings liegt die Übergangstemperatur merklich höher als im (2- $\text{CH}_3$ -phen)-Komplex, d. h. die Ligandenfeldstärke ist im ( $\text{CH}_3\text{O}$ -phen)-Komplex offenbar etwas größer, aber kleiner als im unsubstituierten Komplex. Im (2-Cl-phen)-Komplex schließlich beobachtet man über den gesamten Temperaturbereich HS-Verhalten, die Verbindung zeigt keinen thermischen

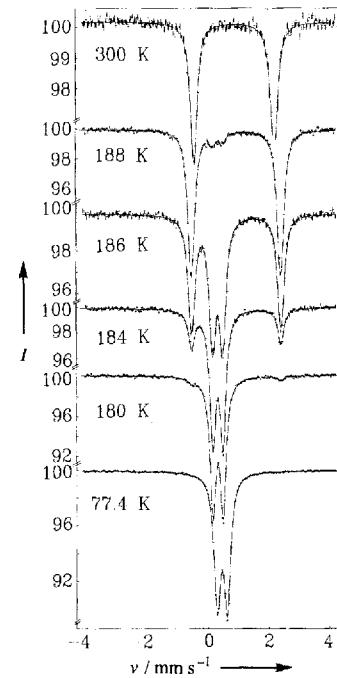


Abb. 6.  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer-Spektren von  $[\text{Fe}(\text{phen})_3(\text{NCS})_2]$  in Abhängigkeit von der Temperatur (aus Lit. [18]). Auf den Ordinaten ist jeweils die relative Transmission  $I$ , auf der Abszisse die relative Geschwindigkeit  $v$  zwischen Quelle und Absorber aufgetragen.

Spinübergang mehr, sondern verbleibt im  ${}^5T_2$ -Grundzustand bis zu 4 K<sup>[92, 93]</sup>. Gleiches gilt für den Eisen(II)-Komplex mit 2,9-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-phen als Liganden, offenbar aufgrund der erhöhten sterischen Hinderung durch die beiden Methylgruppen in 2- und 9-Stellung. Im Komplex [Fe(2-Y-phen)<sub>3</sub>]X<sub>2</sub> nimmt das paramagnetische Verhalten – ein Maß dafür ist  $\gamma_{HS}$  für eine bestimmte Temperatur – in der Reihe Y = H < CH<sub>3</sub>O < CH<sub>3</sub> < Cl zu. Die Ligandenfeldstärke nimmt von H zu Cl hin kontinuierlich ab. Diese Reihe lässt sich nicht mit der Größe des Substituenten allein korrelieren, wie man leicht erkennt. Der Grund dafür ist der gleichzeitig wirksame elektronische Effekt, d. h. die unterschiedliche Beeinflussung der Basizität am koordinierenden N-Atom, die dem sterischen Effekt überlagert ist. Dieses Ergebnis konnte durch CNDO/2-MO-Rechnungen bestätigt werden<sup>[94]</sup>.

Der Austausch von Substituenten an anderen, dem N-Atom nicht benachbarten Ringpositionen im phen-Molekül hat ergeben, daß in den entsprechenden [FeL<sub>3</sub>]X<sub>2</sub>-Komplexen der Spinzustand im Vergleich zur unsubstituierten Komplexverbindung [Fe(phen)<sub>3</sub>]X<sub>2</sub> nicht beeinflußt wird, d. h. der LS( ${}^1A_1$ )-Zustand bleibt der stabile Grundzustand bei allen Temperaturen<sup>[18, 95]</sup>. Viele weitere Beispiele für die Beeinflussung des magnetischen Verhaltens von Eisen(II)-Komplexen mit sechs N-gebundenen Liganden durch Substituentenaustausch sind beschrieben worden<sup>[16, 96–100]</sup>. Die Wirkung einer chemischen Veränderung der Ligandensphäre reicht von mehr oder weniger starker Verschiebung der  $\gamma_{HS}(T)$ -Kurve nach höheren oder tieferen Temperaturen, wobei sich auch die Steilheit des Übergangs ändern kann, bis zur völligen Unterdrückung des Spinübergangs, so daß nur noch der HS-Zustand oder nur noch der LS-Zustand bei allen Temperaturen beobachtet wird. Die weit verbreitete Meinung, daß man durch geschickte Wahl von Liganden und Nutzung von sterischem und elektronischem Effekt die Ligandenfeldstärke für den thermischen Spincrossover gezielt feinabstimmen kann, trifft für Spincrossover in Lösung eher zu als für den im Festkörper, wo als weiterer Einfluß kooperative Wechselwirkungen hinzukommen, die eine Feinabstimmung erschweren oder nicht kontrollierbar machen.

### 2.3.2. Einfluß der Metallverdünnung (Mischkristallbildung)

Die Vermutung, daß kooperative Wechselwirkungen beim thermischen Spinübergang im Festkörper eine tragende Rolle spielen, konnten wir durch detaillierte Untersuchungen an [Fe<sub>x</sub>M<sub>1-x</sub>(2-pic)<sub>3</sub>]X<sub>2</sub> · Sol erhärten. Wir haben der Reihe nach den Einfluß der Metallverdünnung (M = Zn, Co, Mn), des Anionenaustauschs (X = Cl, Br), des Austauschs des Solvensmoleküls Sol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, CH<sub>3</sub>OH, H<sub>2</sub>O, 2H<sub>2</sub>O) und schließlich den Einfluß des Isotopie-Effekts (H/D-Austausch) auf das Spincrossover-Verhalten studiert.

Mit <sup>57</sup>Fe-Mößbauer-Messungen an Mischkristallen von [Fe<sub>x</sub>M<sub>1-x</sub>(2-pic)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> · EtOH, die über den gesamten Konzentrationsbereich 0 ≤ x ≤ 1 die gleiche Kristallstruktur haben, konnten wir feststellen, daß mit abnehmender Eisenkonzentration die  $\gamma_{HS}(T)$ -Kurve gradueller und die Spinübergangstemperatur  $T_{1/2}$  zu tieferen Temperaturen hin verschoben wird<sup>[107–109]</sup>. Mit abnehmendem Eisengehalt wird also der HS( ${}^5T_2$ )-Zustand zunehmend stabilisiert; die Mößbauer-Spektren in Abbildung 7 sowie der Verlauf von  $\gamma_{HS}(T)$  als Funktion von x in Abbildung 8 machen diesen Einfluß der Metallverdünnung sehr deutlich. Deutlich wurde dabei auch, daß selbst im hochverdünnnten Mischkristall (x = 0.0009), in dem die Eisenkomplexmoleküle sehr weit ( $\geq 50 \text{ \AA}$ ) voneinander entfernt sind, noch Spincrossover auftritt, was beweist, daß es sich primär um ein entropiegetriebenes, intramolekulares Phänomen handelt, das keine Wechselwirkungen mit benachbarten Eisenkomplexmolekülen voraussetzt. In Abbildung 9 werden Spinübergangskurven des [Fe(2-pic)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>-Komplexes mit hohem Verdünnungsgrad in unterschiedlichen Matrices und in Lösung gezeigt. Auffällig ist die Ähnlichkeit der Übergangs-

nung sehr deutlich. Deutlich wurde dabei auch, daß selbst im hochverdünnnten Mischkristall (x = 0.0009), in dem die Eisenkomplexmoleküle sehr weit ( $\geq 50 \text{ \AA}$ ) voneinander entfernt sind, noch Spincrossover auftritt, was beweist, daß es sich primär um ein entropiegetriebenes, intramolekulares Phänomen handelt, das keine Wechselwirkungen mit benachbarten Eisenkomplexmolekülen voraussetzt. In Abbildung 9 werden Spinübergangskurven des [Fe(2-pic)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>-Komplexes mit hohem Verdünnungsgrad in unterschiedlichen Matrices und in Lösung gezeigt. Auffällig ist die Ähnlichkeit der Übergangs-

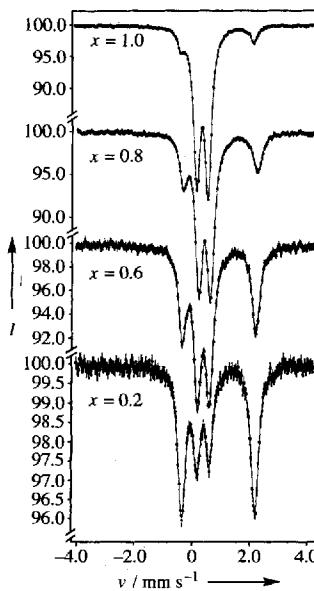


Abb. 7. <sup>57</sup>Fe-Mößbauer-Spektren von [Fe<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>(2-pic)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> · EtOH bei T = 101 K als Funktion der Eisenkonzentration x (aus Lit. [107]).

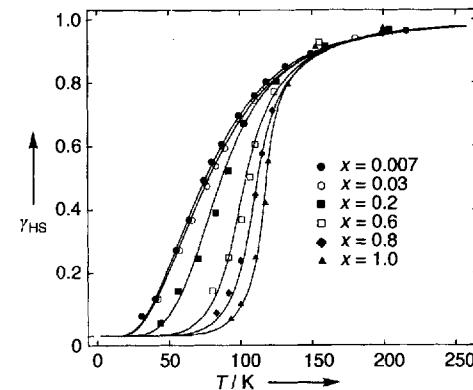


Abb. 8. Temperaturabhängigkeit des HS-Anteils  $\gamma_{HS}(T)$ , bestimmt aus <sup>57</sup>Fe-Mößbauer-Spektren von [Fe<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>(2-pic)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> · EtOH mit variabler Konzentration x (aus Lit. [40]).

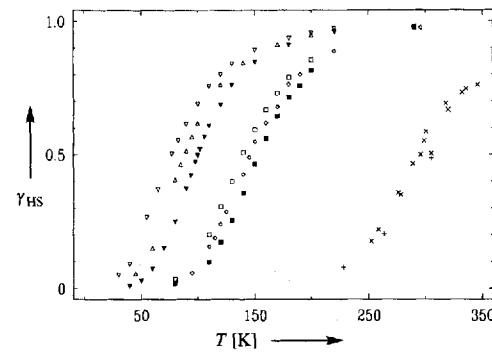


Abb. 9. Temperaturabhängigkeit des HS-Anteils  $\gamma_{HS}(T)$  von [Fe(2-pic)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> mit hohem Verdünnungsgrad, eingebaut in unterschiedliche Gitter sowie in flüssiger Phase. ▽ [Fe<sub>0.007</sub>Zn<sub>0.993</sub>(2-pic)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> · EtOH; △ [Fe<sub>0.02</sub>Co<sub>0.98</sub>(2-pic)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> · EtOH; ▼ [Fe<sub>0.03</sub>Zn<sub>0.97</sub>(2-pic-ND<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> · EtOD; □ [Fe<sub>0.02</sub>Zn<sub>0.98</sub>(2-pic)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> · MeOH; ○ [Fe<sub>0.01</sub>Co<sub>0.99</sub>(2-pic)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> · MeOH; ■ [Fe<sub>0.01</sub>Zn<sub>0.99</sub>(2-pic-ND<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> · MeOD; [Fe(2-pic)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>-Komplex in Acetonitril/H<sub>2</sub>O (x) und in Methanol/H<sub>2</sub>O (+). (Daten der Messung in Lösung aus Lit. [110].)

kurven, die im wesentlichen nur in der Übergangstemperatur verschoben erscheinen, wobei der Übergang in Lösung bei der höchsten Temperatur stattfindet. Dem naheliegenden Verdacht, daß durch die Matrices nur der Energieabstand  $\Delta E_{\text{HL}}^0$  (siehe Abb. 2) zwischen dem HS- und LS-Zustand des Komplexmoleküls modifiziert wird, wird in Abschnitt 3.1 zu quantitativen Aussagen führen.

Dieser deutliche Effekt der Metallverdünnung demonstriert, daß kooperative Wechselwirkungen am Spinübergang im Festkörper beteiligt sein müssen. Diese sind rein mechanischer Natur. Das Schlüsselereignis ist dabei die Änderung des Komplexvolumens (Verkleinerung des Kristallvolumens um 3–5% beim HS → LS-Übergang). Ein erster Versuch, auf dieser Basis den thermischen Spinübergang im Festkörper besser verstehen zu lernen, führte zu einem Modell, in dem „Bilddruck“, Gitterausdehnung und elastische Wechselwirkungen wesentliche Merkmale sind<sup>[40, 41, 43, 44]</sup>. Tatsächlich konnten die experimentellen Ergebnisse aus Metallverdünnungsversuchen an  $[\text{Fe}_x \text{M}_{1-x} \cdot (\text{2-pic})_3] \text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Co}$ ) mit diesem Modell befriedigend nachvollzogen werden. Mehr zu diesem Modell berichten wir in Abschnitt 3.

Metallverdünnungsexperimente an anderen Spincrossover-Komplexen, z.B.  $[\text{Fe}_x \text{M}_{1-x}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Zn}$ )<sup>[111]</sup>, führten zu ganz ähnlichen Erkenntnissen wie im Falle der pic-Verbindungen, nämlich zunehmend gradueller  $\gamma_{\text{HS}}(T)$ -Verlauf und Verschiebung von  $T_{1/2}$  zu tieferen Temperaturen, d.h. also zunehmende Stabilisierung des HS-Zustands mit abnehmender Eisenkonzentration.

### 2.3.3. Einfluß der nichtkoordinierten Anionen

Kristalline Spincrossover-Verbindungen, die Neutralkomplexe sind, haben die zur Elektroneutralität erforderlichen Anionen direkt am Metallzentrum koordiniert; ein Beispiel dafür ist  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ . Es liegt auf der Hand, daß in diesem Fall das NCS<sup>−</sup>-Ion die Ligandenfeldstärke am Fe<sup>2+</sup>-Zentrum entscheidend mitbestimmt. Ein Austausch von NCS<sup>−</sup> gegen Anionen, die das Ligandenfeld wesentlich geringer (z.B. Halogenid-Ionen) oder wesentlich stärker (z.B. CN<sup>−</sup>) aufspalten, würde den Spinübergang verhindern, und die entsprechende Komplexverbindung besäße temperaturunabhängig HS- bzw. LS-Charakter.

Auch in ionisch aufgebauten Gittern mit kationischen Spincrossover-Komplexeinheiten und nichtkoordinierten Gegenionen in weiter vom Metallzentrum entfernten Gitterlagen, wofür es viele Beispiele gibt, kann das Anion dennoch beträchtlichen Einfluß auf das Spincrossover-Verhalten ausüben. Grund dafür sind kooperative Wechselwirkungen. Bereits Renovitch und Baker, Jr.<sup>[112]</sup> stellten bei ihrer Beobachtung des thermischen Spinübergangs in  $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3] \text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  fest, daß die Übergangscharakteristik sehr stark von der Art des Anions X = Cl<sup>−</sup>, Br<sup>−</sup>, I<sup>−</sup> abhängt. Spätere detaillierte Untersuchungen mit Chlorid und Bromid als Gegenion<sup>[29, 79]</sup> haben die in Abbildung 10 wiedergegebenen Spinübergangskurven  $\gamma_{\text{HS}}(T)$  ergeben, mit einer Stufe beim Chlorid-Ion und einer Hysterese zusätzlich zu einer schwach ausgeprägten Stufe beim Bromid-Ion. Die Raumgruppe des Chlorid-Komplexes ist  $P2_1/c$ <sup>[29]</sup>, die des Bromid-Komplexes  $P2_1/n$ <sup>[29]</sup>; in beiden Fällen ändert sie sich nicht beim Spinübergang.

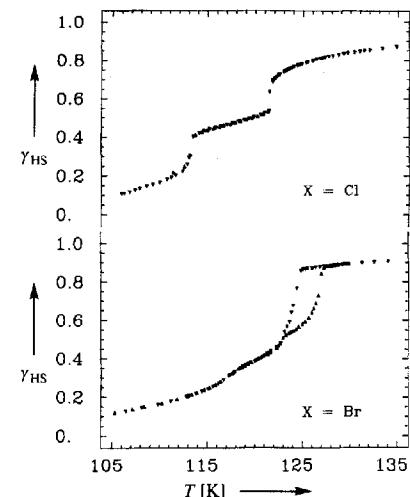


Abb. 10. Temperaturabhängigkeit des HS-Anteils  $\gamma_{\text{HS}}$  im Spinübergangs-Komplex  $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3] \text{X}_2 \cdot \text{EtOH}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) (aus Lit. [29, 79]).

### 2.3.4. Einfluß der nichtkoordinierten Solvensmoleküle

Beim Auskristallisieren einer Spincrossover-Verbindung aus einem bestimmten Lösungsmittel werden häufig Lösungsmittelmoleküle ins Kristallgitter außerhalb der Ligandensphäre, also nicht direkt am Metallzentrum koordiniert, miteingebaut. Nach dem in Abschnitt 2.3.3. beschriebenen Einfluß von nichtkoordinierten Anionen auf das Spincrossover-Verhalten ist nun auch hier zu erwarten, daß das nichtkoordinierte Lösungsmittelmolekül das Spinübergangs-Verhalten drastisch beeinflussen kann<sup>[16–18, 21, 22]</sup>. Wir haben die Komplexe  $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3] \text{Cl}_2 \cdot \text{Sol}$  näher untersucht und mit der <sup>57</sup>Fe-Mößbauer-Spektroskopie den  $\gamma_{\text{HS}}(T)$ -Verlauf für die Solvate mit Sol = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, CH<sub>3</sub>OH, H<sub>2</sub>O, 2H<sub>2</sub>O ermittelt<sup>[113, 114]</sup>. Der Spinübergang verläuft im Ethanol- ( $T_{1/2} = 121$  K) und Methanoladdukt ( $T_{1/2} = 150$  K) kontinuierlich, im Monohydrat jedoch mit ungewöhnlich breiter Hysterese ( $\Delta T = T_{1/2}^\uparrow - T_{1/2}^\downarrow \approx 90$  K) diskontinuierlich. Im Dihydrat schließlich ist der Spinübergang unterdrückt, so daß der Komplex sich im gesamten Temperaturbereich im LS(<sup>1</sup>A<sub>1</sub>)-Zustand befindet. Die Übergangstemperatur  $T_{1/2}$  und damit gleichbedeutend der Energieabstand  $\Delta E_{\text{HL}}^0$  steigt also in der Solvatreihe C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH < CH<sub>3</sub>OH < H<sub>2</sub>O < 2H<sub>2</sub>O an. Die Kristallstrukturen der Solvate unterscheiden sich: die Raumgruppen sind  $P2_1/c$  (monoklin mit  $Z = 4$ ) beim Ethanoladdukt<sup>[29, 82, 115]</sup>,  $Pbca$  (orthorhombisch mit  $Z = 8$ ) beim Methanoladdukt<sup>[71, 116]</sup> und  $P1$  (triklin mit  $Z = 2$ ) beim Dihydrat<sup>[116]</sup>; für das Monohydrat ist die Struktur nicht bekannt. Die Ligandenanordnung (Symmetrie) des kationischen  $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]^{2+}$ -Komplexes ist im Ethanol- und im Methanoladdukt identisch, nämlich meridional (C<sub>2v</sub>), während das faciale Stellungsisomer mit dreizähliger Symmetrie im Dihydrat vorliegt. Dieser Unterschied ist wahrscheinlich die Ursache dafür, daß das Ethanol- und das Methanoladdukt thermische Spinübergänge mit nur wenig unterschiedlichen  $\gamma_{\text{HS}}(T)$ -Verläufen zeigen, während sich das Dihydrat in seinem magnetischen Verhalten deutlich davon absetzt, indem eine offenbar höhere Ligandenfeldstärke LS-Verhalten unabhängig von der Temperatur bewirkt. Deutliche Unterschiede wurden auch in den vorhandenen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Ethanol- und Methanoladdukt einerseits und dem Dihydrat andererseits festgestellt. In den

Alkoholaddukten sind die  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]^{2+}$ -Komplex-Ionen über  $\text{NH} \cdots \text{Cl} \cdots \text{HN}$ -Brücken miteinander verbunden; über eine  $\text{Cl} \cdots \text{HO}$ -Brücke ist das Alkoholmolekül an das Gegenion  $\text{Cl}^-$  angehängt<sup>[129, 71]</sup>. Im Dihydrat hingegen sind die Wassermoleküle direkt am  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]^{2+}$ -Komplex gebunden, was offensichtlich zum facialem Stellungsisomer führt<sup>[116]</sup>. Es ist anzunehmen, daß die Wasserstoffbrückenbindungen am Spinübergang aktiv beteiligt sind. Um dies zumindest qualitativ zu testen, haben wir Untersuchungen an deuterierten und  $^{15}\text{N}$ -markierten  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{Sol}$ -Komplexen durchgeführt (siehe Abschnitt 2.3.5).

### 2.3.5. Isotopie-Effekt

Mößbauer-Experimente an den teilweise deuterierten Komplexen  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{Sol}$  mit Sol =  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$ ,  $\text{CH}_3\text{OD}$  ergaben, daß die Spinübergangskurven  $\gamma_{\text{HS}}(T)$ , verglichen mit denen der entsprechenden nichtdeuterierten Solvate, von der Form her gleich blieben,  $T_{1/2}$  jedoch jeweils um ca. 15 K zu höheren Temperaturen verschoben waren, also der LS-Zustand durch die Deuterierung stabiler erschien<sup>[114]</sup>. Dieser recht deutliche Effekt wurde zunächst als Folge der Vergrößerung der Energiedifferenz  $\Delta E_{\text{HL}}^0$  zwischen den tiefsten Schwingungsniveaus von LS- und HS-Zustand durch Vergroßerung der reduzierten Masse bei Deuterierung interpretiert. Da in diesem Deuterierungsexperiment, ausgehend von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$  oder  $\text{CH}_3\text{OD}$  als Lösungsmittel bei der Herstellung der Komplexe, auch die aciden Protonen der Aminogruppe im Picolylamin-Liganden ausgetauscht werden, kann der Einfluß der Deuterierung sowohl vom  $\text{NH} \cdots \text{Cl}$ -Bereich als auch vom  $\text{Cl} \cdots \text{HOR}$ -Bereich der Wasserstoffbrückenbindungen ausgehen. Vermutlich überwiegt der Einfluß seitens der NH-Positionen, da diese im Gitter dreimal häufiger auftreten als die OH-Positionen und darüber hinaus direkt in den „Kommunikationsweg“ von einem Metallkomplex zum nächsten eingebaut sind, d. h. die elastischen Wechselwirkungen merklich verändern. Die Solvensmoleküle sind dagegen über die OH-Gruppe nur wie ein Pendel angehängt und können somit die elastischen Eigenschaften weniger beeinflussen. Ergebnisse aus sehr detaillierten H/D- und  $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ -Isotopieeffekt-Untersuchungen am Ethanoladdukt von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2$  stützen diese Vermutung<sup>[119, 117]</sup>. Dabei konnte Köppen<sup>[117]</sup> mit sehr präzisen Mößbauer-Messungen an nichtdeuteriertem  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  den ersten stufenförmigen Spinübergang beobachten. Seine Messungen am deuterierten Komplex  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_2\text{D}_5\text{OH}$ , bei dem ausschließlich die H-Atome des Alkylrests ausgetauscht wurden, ergaben den gleichen stufenförmigen  $\gamma_{\text{HS}}(T)$ -Verlauf, jedoch geringfügig zu höheren Temperaturen verschoben (Abb. 11). Dieser H/D-Isotopieeffekt ist deutlich schwächer als im  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}/\text{ND}_2$ -System, in dem der Spinübergang bei ca. 15 K höherer Temperatur und zudem ohne Stufe erfolgt (Abb. 11). Dieser interessante Befund hat seine Ursache wohl darin, daß der H/D-Austausch im  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}/\text{ND}_2$ -Komplex an Positionen erfolgt, die Teil der Wasserstoffbrückenbindungskette sind, während sie im  $\text{C}_2\text{D}_5\text{OH}/\text{NH}_2$ -Komplex seitlich angehängt sind. Dieses Ergebnis spricht auch für die Bedeutung der Wasserstoffbrückenbindungen, die an den kooperativen Wechselwirkungen zwischen den spinändernden Metallzentren beteiligt sind. Untersuchungen des  $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ -Austauschs an der  $\text{NH}_2$ -Gruppe des Picolyl-

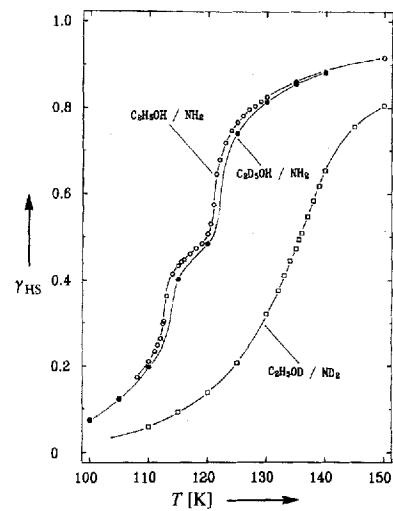


Abb. 11. Temperaturabhängigkeit des HS-Anteils  $\gamma_{\text{HS}}(T)$ , bestimmt aus  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer-Spektren, von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ : nicht deuterierter Komplex ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{NH}_2$ ), deuteriert am Alkylrest des Ethanolmoleküls ( $\text{C}_2\text{D}_5\text{OH}/\text{NH}_2$ ) und deuteriert an Hydroxy- und Aminogruppen ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}/\text{ND}_2$ ) (aus Lit. [19, 117]).

amin-Liganden in  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  führten zu ähnlichen Ergebnissen. Auch hier bleibt der stufenförmige Spinübergangsverlauf erhalten, und die Kurve wird nur geringfügig zu höherer Temperatur verschoben (Abb. 12). Die  $^{15}\text{NH}_2$ -Position ist

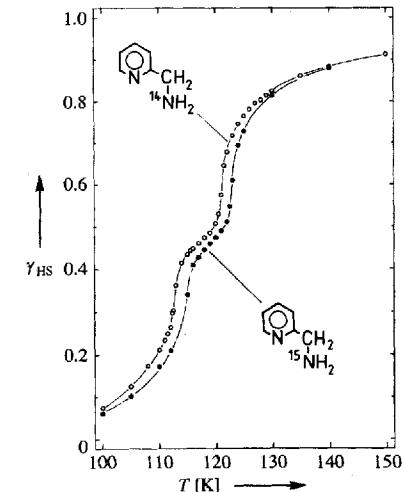


Abb. 12. Einfluß des  $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ -Austauschs an der  $\text{NH}_2$ -Gruppe des Picolylamin-Liganden in  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  auf den HS-Anteil  $\gamma_{\text{HS}}(T)$  als Funktion der Temperatur, ermittelt aus den  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer-Spektren (aus Lit. [19, 117]).

ebenfalls direkter Baustein der Wasserstoffbrückenbindung und beeinflußt das Spincrossover-Verhalten. Die Tatsache, daß der Effekt im Vergleich zur  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}/\text{ND}_2$ -Verbindung viel kleiner ist, liegt an der wesentlich kleineren Änderung der reduzierten Masse.

Der H/D-Austausch in 3,4,5-Stellung des Pyridinrings im Komplex  $[\text{Fe}(\text{2-pic-pyD}_3)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ <sup>[117]</sup> hat eine geringfügige Verschiebung zu höheren Temperaturen ergeben, wie bei der Massenerhöhung nach dem oben beschriebenen Argument<sup>[114]</sup> zu erwarten war. Der Effekt ist auch hier wiederum deshalb so klein, weil die Deuterierung nicht in der Wasserstoffbrückenbindung erfolgt. Eine ähnliche, sehr kleine Verschiebung von  $\gamma_{\text{HS}}(T)$ , jedoch in Richtung tieferer Temperaturen, was einer Stabilisierung des HS-Zustands entspricht, hat Köppen<sup>[117]</sup> bei Deuterierung der  $\text{CH}_2$ -Gruppe des 2-pic-Liganden im Komplex  $[\text{Fe}(\text{2-pic-CD}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  beobachtet (Abb. 13). Auch hier erfolgte die Deuterierung nicht im „Kommunikationsweg“, al-

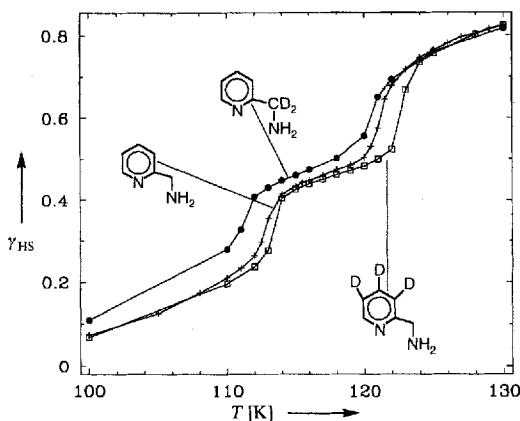


Abb. 13. Vergleich der HS-Anteile  $\gamma_{HS}(T)$  von  $[Fe(2-pic)_3]Cl_2 \cdot EtOH$  (+),  $[Fe(2-pic-pyD_3)_3]Cl_2 \cdot EtOH$  (□) und  $[Fe(2-pic-CD_2)_3]Cl_2 \cdot EtOH$  (●) als Funktion der Temperatur (aus Lit. [117]).

lerdings ist die kleine Verschiebung von  $\gamma_{HS}(T)$  zu tieferen Temperaturen im Widerspruch zum erwarteten Effekt durch Massenerhöhung<sup>[114]</sup>.

## 2.4. Physikalische Einflüsse auf den Spinübergang im Festkörper

Das Bemühen, tieferen Einblick in das Spincrossover-Phänomen im Festkörper zu gewinnen und letztendlich den Mechanismus zu verstehen, hat schon früh Forschergruppen gereizt, auch physikalische Einflüsse auf den thermischen Spinübergang im Festkörper zu untersuchen. Naheliegend sind Druckexperimente, aber auch die Einflüsse von einem äußeren Magnetfeld und die Änderung der Kristallbeschaffenheit sind untersucht worden. Bei der Beschreibung der chemischen Einflüsse auf das Spincrossover-Verhalten in Abschnitt 2.3 wird dem aufmerksamen Leser nicht entgangen sein, daß im einen oder anderen Fall der eigentlich wirksame Einfluß physikalischer Natur ist, der sich als Folge der chemischen Veränderung des Systems zwangsläufig einstellt. So führt beispielsweise die Metallverdünnung zum sogenannten Bilddruck, der je nach Größe des entsprechenden Komplexmoleküls des Wirtsgitters im Vergleich zum HS- oder LS-Komplexmolekül von Eisen(II) positiv oder negativ sein kann. In Abschnitt 3.4 werden wir zeigen, daß dieser Bilddruck von seiner Wirkung auf benachbarte HS- und LS-Moleküle her einem angelegten Druck äquivalent ist. Auch der in Abschnitt 2.3.5 behandelte Isotopie-Effekt ist eher der Kategorie physikalische Einflüsse zuzuordnen, denn bei dieser subtilen Veränderung der Verbindung ändern sich im wesentlichen das Phononensystem und die elastischen Eigenschaften über die reduzierte Masse.

### 2.4.1. Einfluß von Druck

In Anbetracht der durch Kristallstrukturanalysen festgestellten Tatsache, daß Komplexmoleküle im HS-Zustand größer sind als im LS-Zustand, ist zu erwarten, daß bei Druckerhöhung der LS( $^1A_1$ )-Zustand begünstigt wird, d.h. der Spinübergang schon bei höheren Temperaturen im Vergleich zum Normaldruck erfolgt. Dies wurde generell bei Druckexperimenten mit

Eisen(II)-Spincrossover-Komplexen im festen Zustand auch beobachtet<sup>[118–126]</sup>.

An  $[Fe(2-pic)_3]Cl_2 \cdot EtOH$  konnten wir durch Mößbauer-Spektroskopie bei variablem Druck und variabler Temperatur zeigen, daß die  $\gamma_{HS}(T)$ -Kurve mit zunehmendem Druck zu höheren Temperaturen verschoben und dabei die Stufe mehr und mehr unterdrückt wird<sup>[85]</sup> (Abb. 14). In diesem Experiment

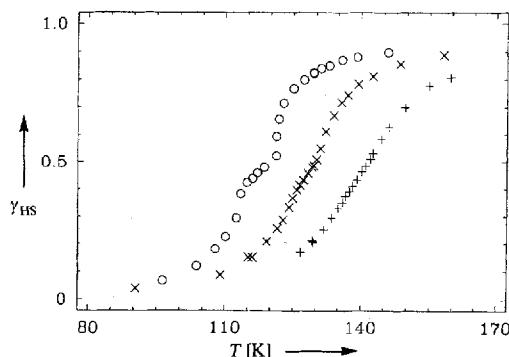


Abb. 14. Spinübergangsverlauf  $\gamma_{HS}(T)$  von  $[Fe(2-pic)_3]Cl_2 \cdot EtOH$  bei Normaldruck (○), 600 bar (×) und 1350 bar (+), ermittelt aus den Flächenanteilen des HS-Dubletts in den  $^{57}Fe$ -Mößbauer-Spektren (aus Lit. [85]).

konnten wir auch die mit dem Spinübergang verbundene Änderung des Elementarzellenvolumens  $\Delta V = V_{HS} - V_{LS} = 55.2 \text{ Å}^3$  bestimmen, was sehr gut mit dem entsprechenden Wert von  $62 \text{ Å}^3$  aus Röntgenuntersuchungen übereinstimmt<sup>[127]</sup>. Die gleiche Wirkung wie durch von außen angelegtem Druck wird auch durch die in Abschnitt 2.3.2 beschriebene Metallverdünnung erzielt. Durch Einbettung von  $[Fe(2-pic)_3]^{2+}$ -Komplexmolekülen in ein entsprechendes Wirtsgitter mit größeren  $[Zn(2-pic)_3]^{2+}$ -Molekülen wird im Gitter ein negativer Bilddruck erzeugt, der den HS-Zustand stabilisiert und die  $\gamma_{HS}(T)$ -Kurve mit zunehmender Zn-Verdünnung zu tiefen Temperaturen verschiebt (siehe Abb. 8). Dabei verschwindet auch die Stufe<sup>[85]</sup> (siehe Abb. 4). Auf derartige Bilddruck-Wirkung ist auch der Einfluß der Metallverdünnung auf das Spinübergangsverhalten in  $[Fe_xMn_{1-x}(phen)_2(NCS)_2]$  zurückgeführt worden<sup>[111]</sup>. In Mischkristallen mit Ionenradius  $r(Mn^{2+}) > r(Fe_{HS}^{2+})$  wurden aus den  $^{57}Fe$ -Mößbauer-Spektren fallende Übergangstemperaturen mit zunehmender Verdünnung ermittelt.

Druckanwendung von bis zu 1500 bar bei Temperaturen um  $T_{1/2}$  haben eine signifikante Veränderung des Lamb-Mößbauer- $f$ -Faktors erkennen lassen<sup>[123]</sup>. Das Verhalten von  $f(p, T)$  konnte im Debye-Modell erklärt werden.

Die Druckabhängigkeit der Spinübergangsdynamik ist in Lösung sowie im Festkörper untersucht worden<sup>[128]</sup>. Adler et al.<sup>[57]</sup> haben aus der Linienformanalyse von Mößbauer-Spektren unter Heranziehung eines Relaxationsmodells von Blume die erhöhte HS  $\rightarrow$  LS-Relaxationsgeschwindigkeit unter Druck feststellen können.

### 2.4.2. Einfluß eines Magnetfelds

Aufgrund des unterschiedlichen Magnetismus der Spinzustände ist ein Magnetfeldeffekt auf die Spinübergangskurve zu

erwarten. Die Größe des Effekts läßt sich leicht abschätzen<sup>[129]</sup>.  $T_{1/2}$  ändert sich in erster Näherung nach Gleichung (4),

$$\Delta T_{1/2} = \left[ \frac{E_{\text{HS}}^m - E_{\text{LS}}^m}{S_{\text{HS}} - S_{\text{LS}}} \right]_{T_{1/2}} \quad \text{mit} \quad E_j^m = -\chi_j B^2 \quad (4)$$

wobei  $S$  die Entropie an der Stelle  $T_{1/2}$  bedeutet. Im LS( $^1A_1$ )-Zustand ist die temperaturunabhängige Suszeptibilität  $\chi_{\text{LS}} \approx 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  um etwa zwei Größenordnungen kleiner als  $\chi_{\text{HS}}(T) = \mu_{\text{eff}}^2 / 3k_B T$  mit  $\mu_{\text{eff}}(\text{HS}) = 5.2 \mu_B$ , so daß die Verschiebung der Übergangstemperatur gerade dem Quotienten der magnetischen Energie des HS- und des Entropieunterschied  $\Delta S_{\text{HL}}$  zwischen HS- und LS-Zustand entspricht. Im Falle steiler Übergänge erhält man  $\Delta S(T_{1/2})$  in guter Näherung aus der spezifischen Wärme  $C_p(T)$ . Mit dem typischen Wert für  $\Delta S_{\text{HL}}$  von  $50 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  erhält man in einem Feld von 5 Tesla eine Verschiebung von  $\Delta T_{1/2} = -0.1 \text{ K}$ , also einen sehr kleinen Wert, der nur schwer meßbar ist. Als einziges Beispiel ist der sehr steile Übergang in  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  im Magnetfeld von 1 T und 5 T gemessen worden<sup>[129]</sup>. Die Auswertung ergab eine Verschiebung der Spinübergangskurve von  $-0.11 \pm 0.04 \text{ K}$  im stärkeren Feld in guter Übereinstimmung mit dem Schätzwert von oben.

Eine theoretische Arbeit von Sasaki und Kambara<sup>[46]</sup> über Spinübergänge in Magnetfeldern basiert auf einem Modell, das von einer kooperativen Jahn-Teller-Wechselwirkung ausgeht. Da für kleine Felder, wie oben schon gezeigt, nur sehr kleine Effekte zu erwarten sind, rechnen die Autoren für große Magnetfelder bis 100 T und finden erhebliche Abhängigkeiten des Spinübergangs vom Magnetfeld aufgrund der Stabilisierung des HS-Zustands, der in der Ligandenfeldnäherung im  $^5T_2$ -Raum vollständig berechnet wird. Diese Rechnungen entziehen sich jedoch bisher einer experimentellen Überprüfung.

#### 2.4.3. Einfluß der Probenbehandlung

Die Beobachtung, daß unterschiedliche Herstellungsmethoden, die zum mehr oder weniger gut kristallisierten Verbindungen führen, das Spinübergangsverhalten beträchtlich beeinflussen können<sup>[130, 131]</sup>, legte die Vermutung nahe, daß eine spezielle Nachbehandlung der Festkörperprobe, z.B. das Zerkleinern in einer Kugelmühle oder Mörsern, ähnliche Wirkung haben kann. Tatsächlich haben Haddad et al.<sup>[132]</sup> erstmals an einem Eisen(III)-Spincrossover-Komplex festgestellt, daß mit zunehmender Mahlintensität der HS-Restanteil (Plateau bei tiefen Temperaturen) signifikant ansteigt und die Spinübergangskurve  $\gamma_{\text{HS}}(T)$  weniger steil verläuft. Ähnliche Beobachtungen haben wir an den Eisen(II)-Komplexen  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  und  $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{NCS})_2]$  ( $\text{bpy} = 2,2'\text{-Bipyridyl}$ )<sup>[73]</sup> gemacht, wobei die sehr schmale Hysterese mit zunehmender Mahldauer in der Kugelmühle breiter und flacher wird und bei höheren  $\gamma_{\text{HS}}(T)$ -Werten in das Tieftemperaturplateau einmündet. Auch an Cobalt(II)-Spincrossover-Komplexen hat man derartige Mahleffekte beobachtet<sup>[133]</sup>. Mit Hilfe von Röntgen-Pulverdiffraktometrie und Elektronenmikroskopie konnte gezeigt werden, daß diese Effekte in erster Linie auf die durch das Mahlen in den Kriställchen oder durch schnelles Ausfällen bei der Herstellung der Komplexe erzeugten Defekte zurückzuführen sind und weniger mit der Teilchengröße zu tun haben.

Auf einen Teilchengrößeneffekt hingegen führen Wei et al. ihre Mößbauer-spektroskopischen Beobachtungen an Spincrossover-Substanzen auf Trägermaterialien ( $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ , Aktivkohle) zurück. Sie beobachteten eine deutliche und teilweise auch steile Zunahme des HS-Anteils (bei gleichbleibender Temperatur) mit zunehmender Menge (Schichtdicke) an aufgetragener Spincrossover-Verbundung. Die Art des Trägermaterials war dabei von geringerem Einfluß<sup>[134]</sup>.

Als eine spezielle Art der Probenbehandlung kann auch das Aufziehen einer Spincrossover-Verbundung in dünnen Langmuir-Blodgett(LB)-Schichten angesehen werden. Eine französische Arbeitsgruppe hat langketige Substituenten ( $\text{C}_{17}$  und  $\text{C}_{18}$ ) am *o*-Phenanthrolin-Liganden eingeführt und nach Komplexbildung von Eisen(II) zum Komplextyp  $[\text{FeL}_2(\text{NCS})_2]$  ein LB-taugliches Spincrossover-System auf  $\text{CaF}_2$ - oder Quarz-Unterlage erhalten<sup>[135, 136]</sup>. Der thermische Spinübergang wurde mit IR-Spektroskopie am NCS<sup>-</sup>-Liganden verfolgt. Der  $\gamma_{\text{HS}}(T)$ -Verlauf ist weitaus gradueller als im Ausgangskomplex  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ , mit  $T_{1/2} \approx 260 \text{ K}$  und einer Hysterese von ca. 4 K Breite.

#### 2.5. Strukturänderung als Folge der Molekülreorganisation beim Spinübergang

Die unterschiedliche Metall-Ligand-Bindungslänge im HS- und im LS-Zustand führt nicht nur zu einer Änderung der Molekülstruktur des Spincrossover-Komplexes, sondern als Folge davon auch zu einer Deformation des Gitters, die zusätzlich noch eine kristallographische Strukturänderung bewirken kann. Die von der Entropiezunahme getriebene Besetzung der HS-Zustände der Komplexe mit wachsender Temperatur ist dabei eher Ursache als Folge der Gitterdeformation. Dies wurde lange von der experimentellen Beobachtung, daß Spinübergänge mit einer Hysterese mit strukturellen Phasenübergängen eingerichtet, verschleiert. Der Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter schien sich das Gleichgewicht von kleineren LS- und größeren HS-Komplexen anzupassen. Diese Betrachtungsweise wurde erst in Zweifel gezogen, als ein Spinübergang mit einer Temperaturhysterese ohne kristallographische Strukturänderung gefunden wurde<sup>[29]</sup>.

Die Ausdehnung des Gitters mit wachsendem HS-Anteil wurde an einer Reihe von Beispielen mit temperaturabhängigen röntgenographischen Messungen von Gitterkonstanten beobachtet<sup>[34]</sup>. Schließlich stellte sich heraus, daß das Gittervolumen exakt proportional zum HS-Anteil ist<sup>[127]</sup>. Die Volumenzunahme  $V(T) - V_{\text{LS}}(T_0)$ , bezogen auf das Volumen der Elementarzelle im LS-Zustand bei der Ausgangstemperatur  $T_0$ , ist die Summe der linearen Volumenzunahme  $V_{\text{LS}}\alpha_v(T - T_0)$  ( $\alpha_v$  = Ausdehnungskoeffizient) und der Volumenzunahme aufgrund des Spinübergangs  $\Delta V_{\text{HL}} \gamma_{\text{HS}}(T)$  [Gl. (5)].

$$V(T) = V_{\text{LS}}(T_0) + V_{\text{LS}}\alpha_v(T - T_0) + \Delta V_{\text{HL}} \gamma_{\text{HS}}(T) \quad (5)$$

Der geringe Unterschied zwischen den Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_v$  des reinen HS- und des LS-Gitters kann dabei vernachlässigt werden, in Übereinstimmung damit, daß der Volumenunterschied  $\Delta V_{\text{HL}} = V_{\text{HS}} - V_{\text{LS}}$  der Elementarzellen im HS- und im LS-Zustand sich als unabhängig von der Temperatur

erweist. Das Beispiel in Lit.<sup>[29]</sup> ist deshalb besonders überzeugend, da der anomale Spinübergang in  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}]$  mit einer Stufe im  $\gamma_{\text{HS}}(T)$ -Kurvenverlauf sich genauso – also mit Stufe – in den Auftragungen des Elementarzellenvolumens  $V$  und der Gitterparameter  $a$ ,  $b$  und  $c$  gegen die Temperatur wiederfindet (Abb. 15). Auch Kristallstrukturuntersuchungen am

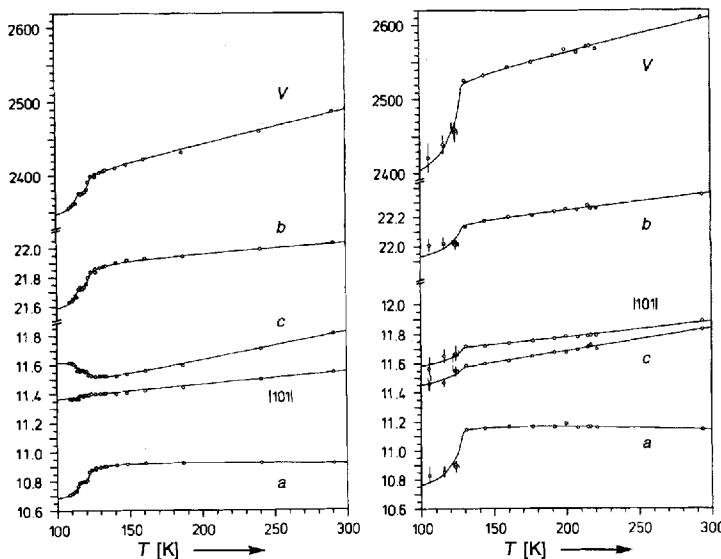


Abb. 15. Temperaturabhängigkeit des Elementarzellenvolumens  $V$  [ $\text{\AA}^3$ ] und der Länge der vier Vektoren  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $|a + c|$  [ $\text{\AA}$ ] im monoklinen Kristallsystem (Raumgruppe  $P2_1/c$  mit  $Z = 4$ ) von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}]$  (links) und  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3\text{Br}_2 \cdot \text{EtOH}]$  (rechts). Die durchgezogenen Kurven sind unter Verwendung der experimentell ermittelten Werte für den HS-Anteil  $\gamma_{\text{HS}}(T)$  berechnet worden (für die Hysterese im Br<sup>-</sup>-Komplex wurde  $\gamma_{\text{HS}}(T)$  mit fallender Temperatur aufgetragen) (aus Lit. [29]).

Spincrossover-Komplexe  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  ( $\text{ptz} = 1\text{-Propyltetrazol}$ ) machen die Wirkung des Spinübergangs auf das Gitter deutlich<sup>[137]</sup>. Während das Volumen abnimmt, können Abstände im Gitter durchaus zunehmen und damit das Gitter deformieren. Dieser Sachverhalt wird mit einem Ausdehnungstensor  $\alpha$  und einem temperaturunabhängigen Tensor  $\epsilon$  adäquat beschrieben. Ein beliebiger Gitterpunkt wird mit dem Vektor  $X(T)$  bei der Temperatur  $T$  analog Gleichung (5) zu dem Vektor  $X(T_0)$  bei der Temperatur  $T_0$  in Beziehung gesetzt [Gl. (6)].

$$X(T) = [1 + \alpha(T - T_0) + \epsilon \gamma_{\text{HS}}(T)] X(T_0) \quad (6)$$

Gleichung (5) folgt aus Gleichung (6) mit  $\alpha_v = \text{Spur } \alpha$  und  $\Delta V_{\text{HL}}/V_{\text{LS}} = \text{Spur } \epsilon$ . Die Kurven in Abbildung 15 sind mit den experimentell bestimmten Werten für den HS-Anteil  $\gamma_{\text{HS}}(T)$  aus Abbildung 11 berechnet worden. In Tabelle 1 sind die Tensorkomponenten im Hauptachsensystem und die Lage der Hauptachsen im Kristallsystem für drei ähnliche Verbindungen mit unterschiedlichen Solvensmolekülen (EtOH, MeOH) und Anionen ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ) angegeben. Die Deformationstensoren  $\epsilon$  und  $\alpha$  sind sehr verschieden, selbst die Spuren der Tensoren können sich um einen Faktor zwei unterscheiden. Die Vorstellung liegt natürlich nahe, daß die Komplexmoleküle im Gitter anisotrope Dilatationszentren (LS → HS-Übergang) sind, die dem Gitter eine Deformation aufzwingen. Unterschiedliche relative Orientierungen der anisotropen Zentren in der Elementarzelle führen

Tabelle 1. Tensorelemente der thermischen Ausdehnung  $\alpha$  und der Gitterdeformation  $\epsilon$  als Folge des HS → LS-Übergangs bezogen auf ihr Hauptachsensystem [a].

$X_2 \cdot \text{Sol} =$	$\text{Cl}_2 \cdot \text{MeOH}$	$[\text{Fe}(\text{2-pic})_3\text{X}_2 \cdot \text{Sol}]$	$\text{Br}_2 \cdot \text{EtOH}$
	$\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$		
$\alpha_1$	0.85	1.86	1.54
$\alpha_2$	0.33	0.31	0.53
$\alpha_3$	0.64	-0.31	-0.30
$\text{Tr}(\alpha)$	1.82	1.86	1.77
$\delta(\alpha)$	-	107	97
$\epsilon_1$	0.18	2.93	4.45
$\epsilon_2$	1.43	1.57	1.03
$\epsilon_3$	0.83	-2.07	-0.19
$\text{Tr}(\epsilon)$	2.44	2.43	5.29
$\delta(\epsilon)$	-	14	-1

[a] Die Kristallsysteme von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}]$  und  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3\text{Br}_2 \cdot \text{EtOH}]$  sind monoklin, und die kristallographische  $a$ -Achse schließt mit der  $x$ -Achse des Hauptachsensystems den Winkel  $\delta$  ein ( $a$  auf  $x$  im Uhrzeigersinn). Im orthorhombischen System von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3\text{Cl}_2 \cdot \text{MeOH}]$  sind die Hauptachsen ( $x, y, z$ ) parallel zu den Kristallachsen ( $a, b, c$ ). Die Einheiten sind:  $\delta$  [ $^\circ$ ],  $\epsilon_i$  [ $10^{-2}$ ],  $\alpha_i$  [ $10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ].

anschaulich aufgrund der Mittelung zu verschiedenen Deformationstensoren des Gitters. Da der isotrope Anteil der Dilatationszentren, eine Volumenzunahme  $\delta V_{\text{HL}}$  pro Komplexmolekül, unabhängig von der Orientierung ist, erwartet man zunächst, daß die Spur der Tensoren in allen drei Beispielen gleich sein sollte. Für die orthorhombische Struktur von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3\text{Cl}_2 \cdot \text{MeOH}]$  (Raumgruppe  $Pbca$ <sup>[71]</sup>) und die monokline Struktur von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}]$  (Raumgruppe  $P2_1/c$ <sup>[115]</sup>) ist diese Erwartung erfüllt. Im Falle des Bromids mit derselben Raumgruppe  $P2_1/c$  ist jedoch die Spur von  $\epsilon$  mehr als doppelt so groß. Dieser scheinbare Widerspruch löst sich erst auf, wenn auch die elastischen Eigenschaften der Verbindungen, von denen die makroskopische Volumenänderung entscheidend abhängt<sup>[138]</sup>, mit in Betracht gezogen werden. Dieser Zusammenhang wird in Abschnitt 3.4 genauer betrachtet.

### 3. Thermodynamik der Spinübergangs-Komplexe

#### 3.1. Verdünnte Mischkristallverbindungen

Stark verdünnte Spincrossover-Komplexe mit Eisenkonzentrationen von  $\leq 2\%$ , bei denen sich die Fe-Ionen auf den Plätzen von Zn-, Co- oder Mn-Ionen befinden, zeigen alle ein sehr einfaches Übergangsverhalten. Die Spinübergänge sind graduell und finden, im Vergleich zu graduellen Übergängen von unverdünnten Eisenverbindungen, über einen größeren Temperaturbereich statt. Es liegt nahe, diesen Unterschied einer kooperativen Wechselwirkung zwischen HS- und LS-Komplexen zuzuschreiben, die in hochverdünnten Systemen weitgehend unterdrückt ist. Das thermodynamische Spingleichgewicht ist dann durch die Boltzmann-Besetzung der Energieniveaus der isolierten Komplexmoleküle im Kristallgitter bestimmt. Mit den Zustandssummen  $Z_{\text{HS}}(T)$  und  $Z_{\text{LS}}(T)$  ist der HS-Anteil gegeben durch [Gl. (7)].

$$\gamma_{\text{HS}}(T) = Z_{\text{HS}}(T)/[Z_{\text{HS}}(T) + Z_{\text{LS}}(T)] \quad (7)$$

Ein Teil der Energiedifferenz zwischen den energieärmsten HS- und dem energieärmsten LS-Zustand des Komplexes ist die elastische Energie aufgrund der Volumenzunahme und der Än-

derung der Molekülstruktur des Komplexes. Dieser Anteil kann experimentell durch Einbau desselben Komplexes in Wirtsgitter mit unterschiedlichen elastischen Konstanten verändert werden, so daß die Differenz der Gibbs-Energien pro Komplexmolekül  $\Delta f_{\text{HL}} = f_{\text{HS}} - f_{\text{LS}}$  in den Gittern sich nur um einen konstanten Energiebetrag unterscheiden sollte. Mit  $f_i = -k_B T \ln Z_i$  erhält man  $\Delta f_{\text{HL}}(T)$  aus dem HS-Anteil [Gl. (8)].

$$\Delta f_{\text{HL}}(T) = -k_B T \cdot \ln[\gamma_{\text{HS}}(T)/(1 - \gamma_{\text{HS}}(T))] \quad (8)$$

Die einfache Verschiebung der  $\Delta f_{\text{HL}}(T)$ -Kurven ist unter anderem am Picolylamin-Komplex  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]^{2+}$  überprüft worden (Abb. 16). Der Komplex wurde in festen Zn- und Co-Ver-

das gesamte Energieniveauschema des HS-Zustands relativ zu dem des LS-Zustands um  $\Delta = \Delta'(\text{Lösung}) - \Delta'(\text{Gitter})$  abgesenkt. Aus der Lösung, die im vorliegenden Fall bei Raumtemperatur etwa gleich viele HS- wie LS-Komplexmoleküle enthält<sup>[110]</sup>, kristallisiert ein HS-Kristall aus, weil mit den vorhandenen Solvensmolekülen der HS-Komplex am besten in die möglichen Strukturen paßt. Das Gitter stabilisiert damit den HS-Zustand um  $\Delta$  (Absenkung um  $\Delta$ ), oder vom LS-Zustand aus gesehen wird bei der Molekülstrukturänderung zum LS-Grundzustand elastische Energie  $\Delta$  aufgewendet (Anhebung um  $\Delta$ ), so daß der HS-Zustand schon bei tieferen Temperaturen thermisch besetzt wird. Es soll noch erwähnt werden, daß auch der umgekehrte Fall, nämlich eine Destabilisierung des HS-Zustands im Gitter im Vergleich zur Lösung, beobachtet worden ist<sup>[106]</sup>.

Aufgrund der Volumenausdehnung beim Übergang vom LS in den HS-Zustand wird der LS-Zustand mit wachsendem äußeren Druck  $p$  um  $\Delta = p\delta v_{\text{HL}}$  stabilisiert, wobei  $\delta v_{\text{HL}}$  die Volumenänderung des Wirkstoffs pro Komplexmolekül ist. In Abbildung 17 ist  $\Delta f_{\text{HL}}(T)$  der Verbindung  $[\text{Fe}_{0.03}\text{Zn}_{0.97}(\text{2-pic-ND}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOD}$  bei Umgebungsdruck und bei  $p = 1350$  bar aufgetragen.

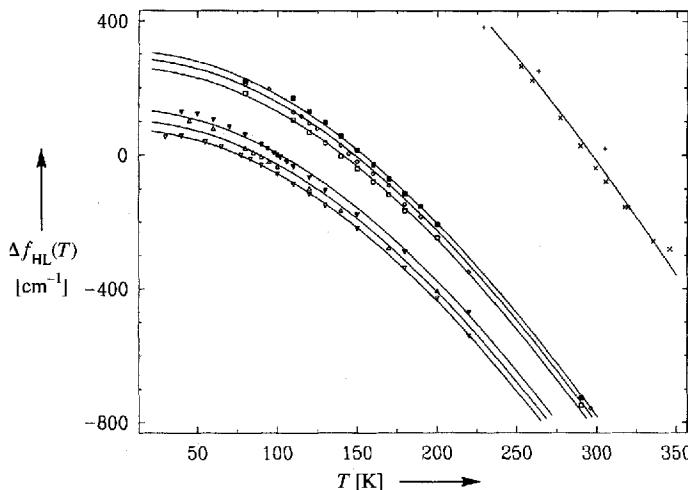


Abb. 16. Die Differenz der Gibbs-Energien  $\Delta f_{\text{HL}}(T) = f_{\text{HS}}(T) - f_{\text{LS}}(T)$  der  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]^{2+}$ -Komplexe im HS- und LS-Zustand in hoher Verdünnung in unterschiedlichen Gittern und in flüssiger Phase, abgeleitet aus dem Spingleichgewicht.  $\vee$   $[\text{Fe}_{0.007}\text{Zn}_{0.993}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ ;  $\Delta$   $[\text{Fe}_{0.02}\text{Co}_{0.98}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  ( $\Delta' = 20 \text{ cm}^{-1}$ );  $\blacktriangledown$   $[\text{Fe}_{0.01}\text{Zn}_{0.99}(\text{2-pic-ND}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOD}$  ( $\Delta' = 86 \text{ cm}^{-1}$ );  $\blacksquare$   $[\text{Fe}_{0.01}\text{Zn}_{0.99}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{MeOH}$  ( $\Delta' = 225 \text{ cm}^{-1}$ );  $\diamond$   $[\text{Fe}_{0.01}\text{Co}_{0.99}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{MeOH}$  ( $\Delta' = 243 \text{ cm}^{-1}$ );  $\blacksquare$   $[\text{Fe}_{0.01}\text{Zn}_{0.99}(\text{2-pic-ND}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{MeOD}$  ( $\Delta' = 282 \text{ cm}^{-1}$ );  $\times$   $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]^{2+}$ -Komplex in Acetonitril/H<sub>2</sub>O (x) und in Methanol/H<sub>2</sub>O (+) ( $\Delta' \approx 800 \text{ cm}^{-1}$ ) (Daten der Messung in Lösung aus Lit. [110]). Die Kurven (Sichtlinien) haben den gleichen Verlauf mit einer Verschiebung  $\Delta'$  in Richtung der Ordinate.

bindungen mit den Solvensmolekülen EtOH und MeOH, in unterschiedlichen Lösungsmitteln oberhalb 230 K und in zwei Verbindungen mit deuterierten Solvensmolekülen gelöst. Es fällt sofort auf, daß die Kurven sich nicht überschneiden, sondern nur zu höheren oder tieferen Temperaturen verschoben sind. In Abbildung 16 ist  $\Delta f_{\text{HL}}$  für alle Übergänge aufgetragen. Die durchgezogenen Kurven sind Sichtlinien gleicher Form und in Richtung der Ordinate gegeneinander verschoben. Die Werte der Verschiebungen  $\Delta'$  in Abbildung 16 sind auf den Übergang bei der tiefsten Temperatur im  $[\text{Zn}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ -Gitter bezogen.

Die Bedeutung der Verschiebung  $\Delta'$  ist offensichtlich. Sieht man von dem Einfluß des polaren Lösungsmittels auf die Ligandenfeldstärke ab, so liegen in Lösung freie Komplexmoleküle, die nicht miteinander wechselwirken, vor; beim Übergang zwischen HS- und LS-Zustand muß keine elastische Energie aufgebracht werden (die Arbeit gegen den Normaldruck ist sehr klein und wird vernachlässigt). Beim Einbau in das Kristallgitter wird

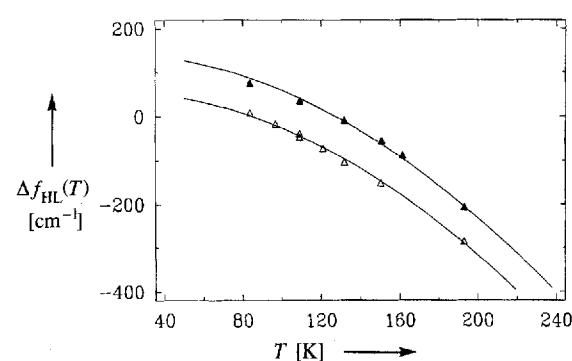


Abb. 17. Die Differenz der Gibbs-Energie  $\Delta f_{\text{HL}}(T)$  der  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]^{2+}$ -Komplexe in hoher Verdünnung ( $x = 0.03$ ) im Gitter von  $[\text{Zn}(\text{2-pic-ND}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOD}$  bei Umgebungsdruck ( $\Delta$ ) und  $p = 1350$  bar ( $\blacktriangle$ ). Unter äußerem Druck ist die Gibbs-Energie um  $\Delta = 80 \text{ cm}^{-1}$  höher (aus Lit. [85]).

Die Stabilisierung des LS-Zustands von  $\Delta = 80 \text{ cm}^{-1}$  entspricht einer Volumenzunahme von  $\delta v_{\text{HL}} = 11.9 \text{ \AA}^3$ . Dieser Wert stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem Wert ( $12.3 \text{ \AA}^3$ ) aus temperaturabhängigen, röntgenographischen Messungen an der reinen Eisenverbindung überein<sup>[123]</sup>.

Die Messung des Spingleichgewichts unter Druck gibt eine Vorstellung von dem internen Druck auf das Spincrossover-Komplexmolekül beim Wechsel des Spinzustands im Kristall. Um eine Stabilisierung des HS-Zustands um  $\Delta = 800 \text{ cm}^{-1}$  zu erhalten, muß, wie eine einfache Überlegung zeigt ( $\Delta = -\frac{1}{2}p_{\text{HL}}\delta v_{\text{HL}}$ ), ein negativer Druck von mehr als  $-25 \text{ kbar}$  auf das Komplexmolekül wirken. Dabei ist hier angenommen, daß die wesentliche Deformationsarbeit durch die Volumenänderung und nicht durch die Änderung der Molekülstruktur geleistet wird, die anstatt des Drucks (Spur) die vollständige Angabe eines Spannungstensors erfordern würde. In Abschnitt 3.4.1 wird gezeigt, daß der isotrope Anteil zwischen 10 und 20 % beträgt, so daß lediglich Drücke zwischen  $-2.5$  und  $-5 \text{ kbar}$  auf die  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]^{2+}$ -Komplexe wirken.

### 3.2. Konzentrierte Mischkristallverbindungen

In konzentrierten Systemen, also Mischkristallen mit Fe-Konzentrationen  $x$  der Spincrossover-Komplexmoleküle im Bereich  $0 \leq x \leq 1$ , gibt es auf jeden Fall aufgrund von Struktur- und Volumenänderung eine elastische Wechselwirkung, die von dem Bruchteil  $\gamma_{\text{HS}}(T)$  der Komplexe im HS-Zustand abhängt und deshalb zu Abweichungen von der Boltzmann-Besetzung führen muß. Der einfachste Ansatz für die Berechnung der Gibbs-Energie pro Komplexmolekül  $f_x$  ist der einer Mischkristallverbindung aus HS-, LS- und M-Komplexen [ $M = \text{Zn}, \text{Co}$  etc.; Gl. (9)]. Darin bedeuten  $w(\gamma_{\text{HS}}, x, T)$  die Wechselwirkungs-

$$f_x = x[\gamma_{\text{HS}} f_{\text{HS}} + (1 - \gamma_{\text{HS}})f_{\text{LS}} - T s_{\text{mix}}(\gamma_{\text{HS}})] + (1 - x)f_{\text{Zn}} + x w(\gamma_{\text{HS}}, x, T) + f_G \quad (9)$$

Energie pro Fe-Komplexmolekül,  $s_{\text{mix}} = -k_B [\gamma_{\text{HS}} \ln \gamma_{\text{HS}} + (1 - \gamma_{\text{HS}}) \ln (1 - \gamma_{\text{HS}})]$  die Mischungsentropie von HS- und LS-Molekülen (Beiträge zur Mischungsentropie, die nicht von  $\gamma_{\text{HS}}$  abhängen, sind weggelassen) und  $f_G$  die Gibbs-Energie des Restgitters, die als unabhängig von  $\gamma_{\text{HS}}$  angesetzt wird. Für  $x \rightarrow 0$  erhält man aus der Gleichgewichtsbedingung  $\delta f_x / \delta \gamma_{\text{HS}} = 0$  die Boltzmann-Besetzung von Gleichung (7) zurück, da die Wechselwirkungsenergie pro Fe-Komplexmolekül  $w(\gamma_{\text{HS}}, x \rightarrow 0, T) \rightarrow 0$  bei hoher Verdünnung verschwinden muß.

Die Gestalt von  $w$  erhält man aus der Temperaturabhängigkeit des Spingleichgewichts einer Mischkristallreihe, z.B. der deuterierten Verbindungen  $[\text{Fe}_x \text{Zn}_{1-x}(\text{2-pic-ND}_2)_3] \text{Cl}_2 \cdot \text{EtOD}$ . Aus der Gleichgewichtsbedingung  $\delta f_x / \delta \gamma_{\text{HS}} = 0$  folgt Gleichung (10).

$$(\delta w / \delta \gamma_{\text{HS}})_T = -k_B T \cdot \ln [\gamma_{\text{HS}}(T) / (1 - \gamma_{\text{HS}}(T))] - \Delta f_{\text{HL}} \quad (10)$$

Mit den bekannten Werten für  $\Delta f_{\text{HL}}(T)$  aus der Übergangskurve des hochverdünnnten Gitters (siehe Abb. 16) und den experimentellen Daten für  $\gamma_{\text{HS}}(T)$ <sup>[139, 140]</sup> bei der Konzentration  $x$  ist die partielle Ableitung  $(\delta w / \delta \gamma_{\text{HS}})_T$  in Abhängigkeit von  $T$  und  $x$

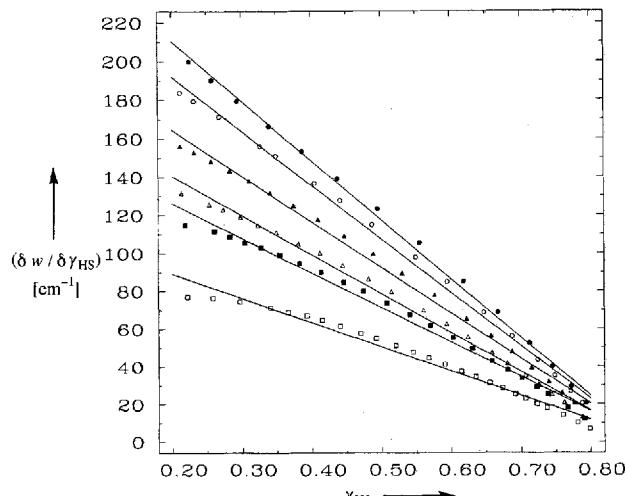


Abb. 18. Die partielle Ableitung  $\delta w / \delta \gamma_{\text{HS}}$  als Funktion von  $\gamma_{\text{HS}}$  für mehrere Fe-Konzentrationen im  $[\text{Fe}_x \text{Zn}_{1-x}(\text{2-pic-ND}_2)_3] \text{Cl}_2 \cdot \text{EtOD}$  mit Ausgleichsgeraden ( $\bullet$ ,  $x = 1.0$ ;  $\circ$ ,  $x = 0.91$ ;  $\blacktriangle$ ,  $x = 0.78$ ;  $\Delta$ ,  $x = 0.68$ ;  $\blacksquare$ ,  $x = 0.60$ ;  $\square$ ,  $x = 0.46$ ) (aus Lit. [139, 140]).

experimentell bestimmbar. Den temperaturunabhängigen Energieunterschied von  $\Delta f_{\text{HL}}(T)$  in den unterschiedlichen Gittern haben wir als elastische Energiedifferenz interpretiert. Nimmt man nun an, daß auch die Wechselwirkung zwischen den Komplexen ( $x > 0$ ) im wesentlichen elastischer Natur ist, deren Abhängigkeit von der Temperatur wieder vernachlässigt werden kann, und nimmt man weiter an, daß Korrelationen der HS-Anregungen im Kristall keine Rolle spielen, dann sollte  $w$  ausschließlich eine Funktion von  $\gamma_{\text{HS}}$  sein und nicht explizit von  $T$  abhängen. In Abbildung 18 sind deshalb die Ableitungen von  $w$  für mehrere Konzentrationen  $x$  über  $\gamma_{\text{HS}}$  aufgetragen. In guter Näherung ist  $\delta w / \delta \gamma_{\text{HS}}$  eine lineare Funktion:  $\delta w / \delta \gamma_{\text{HS}} = A - \Gamma \gamma_{\text{HS}}$ , und, wie in Abbildung 19 deutlich wird, sind beide Konstanten  $A$  und

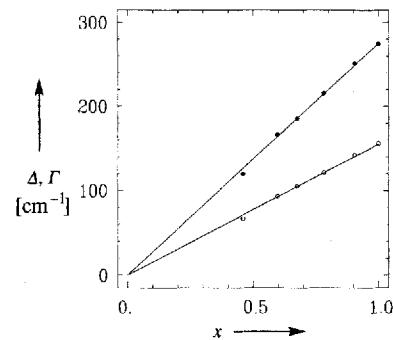


Abb. 19.  $A(x) = 152 \text{ cm}^{-1} \cdot x$  ( $\bullet$ ) und  $\Delta(x) = 273 \text{ cm}^{-1} \cdot x$  ( $\circ$ ) als lineare Funktionen der Fe-Konzentration  $x$ . Die Ausgleichsgeraden wurden durch den Nullpunkt gelegt, so daß die Bedingung  $w(x = 0) = 0$  erfüllt ist (aus Lit. [140]).

$\Gamma$  proportional zur Konzentration:  $A(x)/x = 273 \text{ cm}^{-1}$  und  $\Gamma(x)/x = 152 \text{ cm}^{-1}$ . Das bedeutet, daß  $w$  dem einfachsten phänomenologischen Ansatz genügt, nämlich der Bragg-Williams-Näherung für eine binäre Mischung mit Wechselwirkung zwischen den Komponenten [Gl. (11)]. Die formale Integrationskon-

$$w(\gamma_{\text{HS}}, x) = A(x)\gamma_{\text{HS}} - \Gamma(x)\gamma_{\text{HS}}^2 \quad (11)$$

stante, die höchstens noch von  $T$  und  $x$  abhängt, wird dem Gitterbeitrag  $f_G(x, T)$  zugeschlagen oder ist in diesem Beitrag als von Anfang an enthalten gedacht.

Die lineare Abhängigkeit von  $\delta w / \delta \gamma_{\text{HS}}$  sowohl von  $x$  als auch von  $\gamma_{\text{HS}}$  wurde zuerst an der undeuterierten Mischungsreihe gefunden<sup>[40]</sup> und danach auch an anderen Mischkristallen überprüft<sup>[41, 42, 81]</sup>. Diese Abhängigkeit ist keineswegs streng erfüllt. Bei genauerer Betrachtung ist die Kurve durch die Meßpunkte besonders zu kleinen und großen  $\gamma_{\text{HS}}$ -Werten hin schwach gekrümmt. Am Ende dieses Abschnitts werden Gründe aufgezählt werden, die Abweichungen vom linearen Verhalten erwarten lassen. Zuerst soll jedoch demonstriert werden, daß die nach Gleichung (9) berechnete Gibbs-Energie mit den kalorimetrischen Meßergebnissen sehr gut übereinstimmt.

### 3.3. Spezifische Wärme

Die Auftragung der Gibbs-Energie nach Gleichung (9) wurde allein aus der Beobachtung des Spingleichgewichts  $\gamma_{\text{HS}}(T)$  geschlossen. Sie hat den denkbar einfachsten Kurvenverlauf für ein wechselwirkendes System und wurde in dieser oder äquivalenter Form von mehreren Autoren angesetzt und zur Parametrisierung der  $\gamma_{\text{HS}}(T)$ -Kurven verwendet<sup>[28, 49]</sup>. In Gleichung (9)

werden die Beiträge, nämlich das HS-LS-System und das zu grunde liegende Gitter, in das die Fe-Komplexmoleküle eingebettet sind, addiert. Eine Wechselwirkung, ebenfalls in einfacher Näherung, wird nur im HS-LS-System eingeführt.

Dieser Ansatz konnte direkt mit Hilfe kalorimetrischer Daten geprüft werden. Wir haben dazu das Mischkristallsystem  $[Fe_xZn_{1-x}(2\text{-pic-ND}_2)_3]Cl_2 \cdot EtOD$  ausgewählt, das neben dem Spinübergang keinen strukturellen oder weiteren Ordnungs-Unordnungs-Übergang des Gitters zeigt. In Abbildung 20 sind

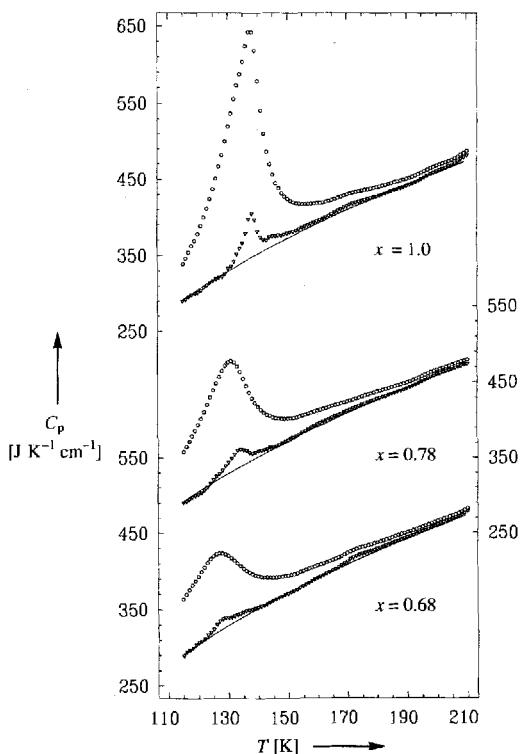


Abb. 20. Zu den experimentell bestimmten molaren spezifischen Wärmern  $C_p$  der Mischkristalle  $[Fe_xZn_{1-x}(2\text{-pic-ND}_2)_3]Cl_2 \cdot EtOD$  sind die Werte nach Abzug der spezifischen Wärme, die zum Spinübergang gehört und aus dem phänomenologischen Ansatz für die Gibbs-Energie [Gl. (9)] berechnet wurde, dargestellt. Die durchgezogene glatte Kurve ist der Mittelwert im glatten Teil und extrapoliert im Bereich des Peaks. Sie wird der spezifischen Wärme des hypothetischen reinen LS-Gitters zugeordnet (aus Lit. [140]). Die rechte Ordinate bezieht sich auf  $x = 0.78$ .

die molaren spezifischen Wärmen  $C_p$  für die Fe-Konzentrationen  $x = 1.0, 0.78, 0.68$  im Temperaturbereich  $110 \text{ K} \leq T \leq 210 \text{ K}$  aufgetragen<sup>[139, 140]</sup>. Wie erwartet, nehmen die Flächen unter den Peaks mit abnehmender Fe-Konzentration ab, und die Peaks verschieben sich zu tieferen Temperaturen entsprechend den Übergangskurven  $\gamma_{HS}(T)$  (siehe Abb. 8). Als Folge des Ansatzes für die Gibbs-Energie ist die spezifische Wärme  $C_p$  ( $= -T\delta^2f_x/\delta T^2$ ) eine Summe von drei Summanden [Gl. (12)].

$$C_p = xC_p^{HL} + xC_p^{LS} + (1-x)C_p^{Zn} \quad (12)$$

$C_p^{LS}(T)$  und  $C_p^{Zn}(T)$  sind die spezifischen Wärmen der reinen LS- und Zn-Gitter. Unbekannt und nicht direkt einer Messung zugänglich ist  $C_p^{HL}(T)$  im Übergangsgebiet und bei höheren Temperaturen. Obwohl für Messungen bei tiefen Temperaturen (im LS-Zustand der Fe-Komplexe) kein entsprechendes Kalorimeter zur Verfügung stand, konnte der Ansatz für die Gibbs-Energie

in Gleichung (9) dennoch durch vergleichende Betrachtung der Mischkristalle geprüft werden. Subtrahiert man die gemessene  $C_p^{Zn}(T)$ -Werte mit dem Gewicht  $(1-x)/x$  und den Anteil  $C_p^{HL}(T)$ , der aus den  $\gamma_{HS}(T)$ -abhängigen Termen der Gibbs-Energie berechnet wird, von den Meßwerten  $C_p(T)/x$ , so erhält man die in Abbildung 20 als Dreiecke dargestellten Punkte ( $\triangledown$ ), die, abgesehen von dem kleinen Bereich um  $T_{1/2}$ , für alle Fe-Konzentrationen gleich sind und monoton ansteigen, so wie es für  $C_p^{LS}(T)$  erwartet wird. Die durchgezogene Kurve entspricht den Mittelwerten der Punkte ( $\triangledown$ ) außerhalb und einer Extrapolation innerhalb des Temperaturintervalls von 125 bis 160 K. Der kleine Peak macht nur etwa 5% der Fläche des gemessenen Peaks über derselben angenommenen glatten  $C_p^{LS}(T)$ -Funktion aus. Die Gibbs-Energie nach Gleichung (9), die allein aus  $\gamma_{HS}$ -Kurven gewonnen wurde, beschreibt also die Thermodynamik des vorliegenden graduellen Spinübergangs in sehr guter Näherung.

### 3.4. Deutung des Wechselwirkungsterms

#### 3.4.1. Elastische Wechselwirkung

Die elastische Wechselwirkung zwischen den spinändernden Komplexmolekülen im Gitter spielt sicher eine wichtige, vielleicht sogar die entscheidende Rolle bei HS-LS-Übergang, worauf bereits mehrfach hingewiesen wurde. In diesem Abschnitt soll gezeigt werden, daß die elastische Wechselwirkung zu einem guten Verständnis der Parameter  $A(x)$  und  $I(x)$  im Wechselwirkungsterm für eine Mischkristallreihe führt.

Um zu quantitativen Beziehungen zu kommen, d.h. auf die Elastizitätstheorie zurückgreifen zu können, werden einfache Modellvorstellungen eingeführt. Die HS-, LS- und M-Komplexmoleküle werden als Defekte in ihrem eigenen Kristallgitter behandelt, in das sie mehr oder weniger gut hineinpassen. Das Kristallgitter selbst wird als homogenes Medium mit gewissen elastischen Eigenschaften betrachtet. Auch dieser Ansatz ist in der Literatur nicht gelöst; deshalb wird als weitere Vereinfachung das elastische Medium als isotrop angenommen, so daß es durch zwei elastische Konstanten, z.B. das Kompressionsmodul  $K$  und das Poisson-Verhältnis  $\sigma$ , charakterisiert werden kann.

Wir betrachten zunächst nur den isotropen Anteil der Defekte. Im homogenen Medium sei für einen Gitterplatz ein spannungsfreies Volumen  $v_0$  vorgesehen; die auf einem solchen Gitterplatz eines metallverdünnten Mischkristalls vom Typ  $[Fe_xM_{1-x}(2\text{-pic})_3]X_2 \cdot Sol$  in Frage kommenden Volumina sind  $v_{HS}$ ,  $v_{LS}$  und  $v_M$ , die vorläufig für die folgende einfache Betrachtung als inkompressibel angenommen werden und größer oder kleiner als  $v_0$  sein können. Beim Einbau von  $v_\alpha$  ( $\alpha = HS, LS, M$ ) in das Medium mit Volumen  $V$  wird als Folge des Größenunterschieds von  $v_{HS}$ ,  $v_{LS}$  und  $v_M$  im Vergleich zu  $v_0$  ein Spannungsfeld mit einer elastischen Energie  $E$ <sup>[138]</sup> aufgebaut [Gl. (13)].

$$E = \frac{1}{2}K(\gamma_0 - 1)(v_\alpha - v_0)^2/v_0 - \frac{1}{2}K\gamma_0(v_0 - 1)(v_\alpha - v_0)^2/V \quad (13)$$

Die sogenannte Eshelby-Konstante  $\gamma_0$  ist mit dem Poisson-Verhältnis  $\sigma$  über  $0 \leq \gamma_0 = 3(1-\sigma)/(1+\sigma) \leq 3$  verknüpft. Der zweite Term in Gleichung (13) ist sehr klein, da  $V/v_0$  in der Größenordnung der Avogadro-Zahl ist, und verschwindet im unendlichen Medium, so daß die elastische Energie im Gitter für

einen isolierten Komplex durch den ersten Term gegeben ist. Beim Spinübergang kommt zu den inneren Freiheitsgraden des Komplexes, die in Lösung allein wirksam sind, im hochverdünnnten Mischkristall der Unterschied der elastischen Energien im HS- und LS-Zustand hinzu. In diesem einfachen Bild wird der Energieunterschied der Übergänge in Mischkristallen (siehe Abb. 16) auf Unterschiede in  $K$ ,  $\gamma_0$  und  $v_0$  zurückgeführt. Um diesen Energieunterschied werden wir uns nicht weiter kümmern.

Im endlichen Kristall gibt der zweite Term Anlaß zu einer Wechselwirkung zwischen den Defekten. Sein Ursprung ist der Bilddruck des Defekts in einem endlichen Kristall. Das Volumen  $V$  des Kristalls ändert sich beim Einbau von  $v_a$  in  $v_0$  um mehr als  $v_a - v_0$ , nämlich um  $\delta v_a$  [Gl. (14)]<sup>[138]</sup>. Diese zusätzlichen

$$\delta v_a = \gamma_0(v_a - v_0) \quad (14)$$

che Volumenänderung  $\delta v_a - (v_a - v_0) = (\gamma_0 - 1)(v_a - v_0)$  wird formal einem Druck  $p_1 = -K(\gamma_0 - 1)(v_a - v_0)/V$  zugeschrieben, und der zweite Term  $\frac{1}{2}p_1\delta v_a$  in Gleichung (13) kann als Volumenarbeit gegen diesen Druck aufgefaßt werden<sup>[138]</sup>. Von einem Druck kann man natürlich nur sprechen, wenn der Defekt im Zentrum einer Kugel ist, andernfalls wird das Spannungsfeld inhomogen. Eshelby konnte jedoch zeigen, daß  $\delta v_a$  unabhängig vom Ort des Defekts und der Gestalt von  $V$  die richtigen Werte annimmt. Für eine homogene Verteilung von Defekten ist das resultierende Spannungsfeld homogen, so daß man wieder von einem Druck sprechen kann. Der Druck ist positiv beim Einbau von Ionen mit  $v_a < v_0$  und negativ beim Einbau größerer Volumina. Diesen Effekt kann man nutzen, um sowohl positive als auch negative Drücke zu erzeugen, indem man Atome im Kristall durch kleinere oder größere Fremdatome ersetzt. Man spricht deshalb auch vom chemischen Druck. Er ist klein für einen einzelnen Defekt, für ein Mol Defekte summieren er sich zu einer endlichen Größe und ist für alle Defekte wirksam. Man erhält für  $N$  Defekte im Kristall  $E_{\text{ges}}$  nach Gleichung (15).

$$E_{\text{ges}} = \frac{1}{2}K(\gamma_0 - 1) \sum_{i=1}^N (v_i - v_0)^2/v_0 - \frac{1}{2}K\gamma_0(\gamma_0 - 1) \left[ \sum_{i=1}^N (v_i - v_0) \right]^2/V \quad (15)$$

Drückt man die Summe durch die Bruchteile  $x$  und  $\gamma_{\text{HS}}$  aus gemäß Gleichung (16) und betrachtet die von  $\gamma_{\text{HS}}$  abhängigen

$$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (v_i - v_0) = x[\gamma_{\text{HS}}(v_{\text{HS}} - v_0) + (1 - \gamma_{\text{HS}})(v_{\text{LS}} - v_0)] + (1 - x)(v_M - v_0) \quad (16)$$

Terme, die in die elastische Energie eingehen, so erhält man eine Deutung von  $\Delta(x)$  und  $\Gamma(x)$  in dem phänomenologischen Ansatz für die Gibbs-Energie [Gl. (17)]<sup>[40]</sup>.

$$\Gamma(x) = x \frac{1}{2}K\gamma_0(\gamma_0 - 1)(v_{\text{HS}} - v_{\text{LS}})^2/v_c \quad (17a)$$

$$\Delta(x) = xK\gamma_0(\gamma_0 - 1)(v_{\text{HS}} - v_{\text{LS}})(v_M - v_{\text{LS}})/v_c \quad (17b)$$

$v_c = V/N$  ist das Volumen pro Komplexmolekül. Wir stellen fest, daß  $\Delta$  und  $\Gamma$ , wie beobachtet, von  $x$  linear abhängen. Alle

Größen sind experimentell zugänglich, insbesondere tritt das Volumen  $v_0$  nicht auf. So ist  $\gamma_0(v_{\text{HS}} - v_{\text{LS}})/v_c$  die relative Volumenzunahme vom LS- zum HS-Zustand, also die Spur des  $\epsilon$ -Tensors  $\epsilon_s^{\text{HL}}$  aus einer temperaturabhängigen Strukturbestimmung.  $\epsilon_s^{\text{ML}} = \gamma_0(v_M - v_{\text{LS}})/v_c$  erhält man aus dem Vergleich der Elementarzellenvolumina der Metallverbindung und Fe-Verbindung im LS-Zustand.  $K$  und  $\gamma_0$  sind als elastische Konstanten zugänglich.

Für diesen Typ Wechselwirkung ist, das soll betont werden, der Bragg-Williams-Ansatz eine sehr gute Näherung, weil es für den Kugelanteil der elastischen Wechselwirkung im isotropen Medium keine direkte, also keine Wechselwirkung im Nahbereich gibt, die zu Korrelationen der HS- und LS-Zustände Anlaß geben könnte. Der Bilddruck ist überall wirksam und hat effektiv eine unendliche Reichweite. Die langsam veränderlichen anisotropen Spannungsfelder, die von der Position der Defekte in  $V$  und der Gestalt der Oberfläche abhängen, führen nicht zu Korrelationen im Nahbereich.

Setzt man typische Werte aus Röntgenstrukturanalysen für  $K$  ( $= 10^{10}$  Pascal) und  $\gamma_0$  ( $= 1.5$ ;  $\sigma = 1/3$ ) zusammen mit  $\delta v_{\text{HL}} = 12 \text{ \AA}^3$  und  $v_c \approx 600 \text{ \AA}^3$  ein, erhält man für die Wechselwirkungs- konstante  $\Gamma = 20 \text{ cm}^{-1}$ ; dieser Wert beträgt nur ca. 13 % des Werts von  $\Gamma$  in der Gibbs-Energie von  $[\text{Fe}(2\text{-pic}-\text{ND}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOD}$ <sup>[140]</sup>. Bemerkenswert ist, daß das Verhältnis  $\Delta/\Gamma = 2 \epsilon_s^{\text{ML}}/\epsilon_s^{\text{HL}}$  sehr gut dem experimentellen Wert entspricht. Das Elementarzellenvolumen der Zn-Verbindung ( $M = \text{Zn}$ ) ist fast gleich dem Volumen der HS-Verbindung. In der nicht-deuterierten Verbindung  $[\text{M}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  fanden Mikami-Kido et al. bei Raumtemperatur  $2485 \text{ \AA}^3$  für  $M = \text{Fe(HS)}$  und  $2482 \text{ \AA}^3$  für die Zn-Verbindung<sup>[72]</sup>, während der Unterschied im HS- und LS-Zustand  $57 \text{ \AA}^3$  beträgt. Damit wird das Verhältnis  $\Delta/\Gamma \approx 2$  in guter Übereinstimmung mit dem Verhältnis der Werte aus der Gibbs-Energie  $273 \text{ cm}^{-1}/152 \text{ cm}^{-1} = 1.8$ . Diese Übereinstimmung ist offensichtlich Folge des ähnlichen Ionenradius von  $\text{Zn}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{2+}(\text{HS})$ . Für die Mischkristalle  $[\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{Sol}$  liegen die Ergebnisse für die Verbindungen mit den Solvensmolekülen EtOH und MeOH vor<sup>[42]</sup>. In beiden Fällen ist das Verhältnis für die Co-Reihe ( $\Delta/\Gamma(\text{EtOH}) = 1.46$ )<sup>[41]</sup> und  $\Delta/\Gamma(\text{MeOH}) = 1.30$ ) kleiner als für die Zn-Reihe ( $\Delta/\Gamma(\text{EtOH}) = 1.58$ )<sup>[44]</sup> und  $\Delta/\Gamma(\text{MeOH}) = 1.60$ ) entsprechend dem kleineren  $\text{Co}^{2+}$ -Radius und dem kleineren Elementarzellenvolumen, das in  $[\text{Co}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  zu  $2467 \text{ \AA}^3$  bei Raumtemperatur bestimmt worden ist<sup>[41]</sup>. Die Energieverschiebung  $\Delta(x)$  hängt, wie erwartet, vom chemischen Druck der substituierten Ionen ab, während die Wechselwirkungskonstante  $\Gamma$  nur von der Dichte der spinändernden Fe-Ionen bestimmt wird. Obwohl das Verhältnis der Konstanten und die Tendenz der Änderung der Werte mit der Größe und Konzentration der substituierten Ionen gut vorhergesagt wird, kann die Volumendilatation die absolute Größe der Werte nicht erklären. Es liegt nahe, den Ansatz aus der Elastizitätstheorie auf anisotrope Defekte zu verallgemeinern und damit vermutlich die richtigen Tendenzen beizubehalten. Diese Aufgabe wurde in zwei Arbeiten<sup>[43, 44]</sup> durchgeführt, deren Ergebnisse nun kurz dargestellt werden.

Die Berücksichtigung der anisotropen Gitterdeformation ist noch einfacher lösbar, wenn der Kristall (homogenes Medium) die Gestalt einer Kugel hat.  $\Delta$  und  $\Gamma$  erhalten einen Zusatzterm, der aus den Komponenten des spurfreien Tensors  $\epsilon_d^i = \epsilon^i - \epsilon_s^i/3 \cdot \mathbf{1}_3$

( $i = \text{HL, ML}$ ;  $1_3$  ist die  $3 \times 3$ -Einheitsmatrix) gebildet wird. Bezeichnet man mit  $\epsilon_{d,m}$  die sphärischen Komponenten ( $m = -2, -1, \dots, 2$ ), dann sind  $A$  und  $\Gamma$  nach den Gleichungen (18) definiert<sup>[43]</sup>. Die Proportionalität zur Konzentration bleibt

$$A(x) = x K v_c (\gamma_0 - 1) / \gamma_0 \left[ \epsilon_s^{\text{HL}} \epsilon_s^{\text{ML}} + \frac{3}{10} (2\gamma_0 + 1) \sum_m \epsilon_{d,m}^{\text{HL}} * \epsilon_{d,m}^{\text{ML}} \right] \quad (18 \text{a})$$

$$\Gamma(x) = x \frac{1}{2} K v_c (\gamma_0 - 1) / \gamma_0 \left[ \left( \epsilon_s^{\text{HL}} \right)^2 + \frac{3}{10} (2\gamma_0 + 1) \sum_m \epsilon_{d,m}^{\text{HL}} * \epsilon_{d,m}^{\text{HL}} \right] \quad (18 \text{b})$$

selbstverständlich erhalten. Die Korrektur zu den Gleichungen (17a, b) besteht aus dem zweiten Summanden in der eckigen Klammer. Der ähnliche Aufbau der Gleichungen (18a) und (18b) gewährleistet, daß das Verhältnis  $A/\Gamma$  weiterhin in der Nähe von zwei liegt. In Abbildung 21 sind der isotrope Anteil

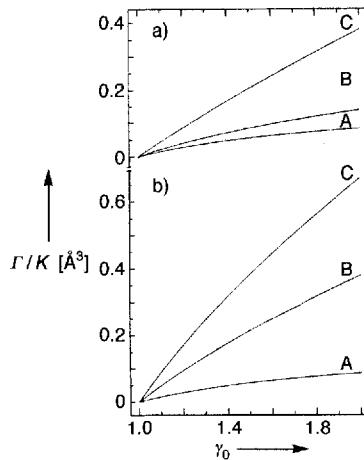


Abb. 21. Die Wechselwirkungskonstante  $\Gamma$  dividiert durch das Kompressionsmodul  $K$  ist für zwei Verbindungen  $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{Sol}$  über der Eschelby-Konstanten  $\gamma_0$  aufgetragen: a) Sol = MeOH, b) Sol = EtOH.  $\Gamma/K$  wurde aus den Deformations-tensoren  $\epsilon^{\text{HL}}$  der beiden Verbindungen berechnet. Die drei Kurven berücksichtigen unterschiedliche Beiträge, die in die Rechnung einbezogen worden sind. A beinhaltet nur den isotropen Anteil des Deformationstensors. B schließt die Wechselwirkung durch den anisotropen Bilddruck mit ein. C repräsentiert die totale elastische Wechselwirkung einschließlich der direkten Wechselwirkung der HS-Komplexe in einem Medium (Kristall) mit Kugelgestalt (aus Lit. [44]).

(Kurve A) und die Summe aus isotropem und anisotropem Anteil (Kurve B) als  $\Gamma/K$  über  $\gamma_0$  für die  $\epsilon^{\text{HL}}$ -Tensoren zweier Verbindungen aufgetragen.

Neu hinzu kommt ein dritter Anteil, nämlich die direkte elastische Wechselwirkung der Defekte, die für isotrope Defekte verschwindet. Diese Wechselwirkungsenergie kann nur numerisch aufsummiert werden, da sie von den relativen Positionen und der Orientierung der Defekte im Einkristall abhängt. Aus der Röntgenstrukturanalyse erhält man den temperaturabhängigen Mittelwert der  $\epsilon$ -Tensoren, die zu den Defekten an den Gitterplätzen der Elementarzelle gehören. Für äquivalente Gitterplätze unterscheiden sich die zugeordneten  $\epsilon$ -Tensoren  $\epsilon_i^{\text{HL}}$  (lokal) (Index  $i$  läuft über alle  $n$  Positionen der Elementarzelle) nur durch ihre Orientierung. Unter günstigen Voraussetzungen kann man den lokalen Tensor  $\epsilon_i^{\text{HL}}$  am Gitterplatz  $i$  erhalten, nämlich wenn der Mittelwert in Kristallen unterschiedlicher Struktur auf verschiedene Weise gebildet wird. Dazu muß ange-

nommen werden, daß der Komplex beim Übergang vom HS- in den LS-Zustand das gleiche Verzerrungsfeld erzeugt. Das ist der Fall, wenn die elastischen Eigenschaften der beiden Medien gleich sind. Der isotrope Anteil  $\delta v_{\text{HL}} = \gamma_0(v_{\text{HS}} - v_{\text{LS}})$  ist unter Annahme inkompressibler Komplexe –  $(v_{\text{HS}} - v_{\text{LS}})$  ist unabhängig von der Umgebung – in unterschiedlichen Gittern gleich, wenn  $\gamma_0$  für beide Medien denselben Wert hat. Die beiden Spin-crossover-Verbindungen in Abbildung 21 widersprechen diesen Bedingungen mit den bisher bekannten Daten nicht. Sie haben genau gleiche Volumenausdehnung  $\delta v_{\text{HL}}$ , so daß zumindest der effektive  $\gamma_0$ -Wert für beide Verbindungen dasselbe sein muß. Sie haben voneinander abweichende Strukturen, monokline (EtOH) ( $n = 4$ ) und orthorhomatische (MeOH) Symmetrie ( $n = 8$ ), die gerade geeignet sind, um alle fünf Komponenten des  $\epsilon$ -Tensors zugehörig zu dem  $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]^{2+}$ -Komplex zu bestimmen<sup>[44]</sup>. Während der isotrope Anteil zur Bilddruckwechselwirkung identisch ist ( $\epsilon_s$  ist gleich), ist der Bilddruckbeitrag des anisotropen Anteils (Kurve B) für das MeOH-System viel kleiner als für das EtOH-System als Folge der Mittelung über die äquivalenten Orientierungen des  $\epsilon$ -Tensors des Komplexes in beiden Kristallen.

Die direkte Wechselwirkung ist mit dem lokalen Tensor über einen Kugelradius von ca. 600 Å numerisch aufsummiert worden. Man kann analytisch zeigen, daß der Rest bis zum Rand des makroskopischen Kristallradius nahezu keinen Beitrag liefert, solange die mikroskopische Kugel in der makroskopischen enthalten ist. Die direkte Wechselwirkung der Randatome des Kristalls wurde nicht gesondert behandelt. In Abbildung 21 bezeichnen die Kurven C die Summe aller elastischen Wechselwirkungen. Insbesondere bei der MeOH-Verbindung (Abb. 21a) macht der Anteil der direkten Wechselwirkung den wesentlichen Beitrag aus.

Behält man die rigorose Annahme gleicher elastischer Konstanten  $K$  und  $\gamma_0$  bei, womit keine Voraussetzungen bezüglich der Absolutwerte der Kompressibilität  $K$  gemacht werden, und verwendet die experimentellen Werte  $\Gamma^{\text{EtOH}} = 175 \text{ cm}^{-1}$  und  $\Gamma^{\text{MeOH}} = 98 \text{ cm}^{-1}$ , so legt das experimentelle Verhältnis  $\Gamma^{\text{MeOH}} / \Gamma^{\text{EtOH}} = 0.56$  den Punkt  $\gamma_0 = 1.53$  fest, an dem der Quotient der theoretischen Kurven in Abbildung 21 das gleiche Verhältnis erreicht. An diesem Punkt ist  $\Gamma^{\text{EtOH}} / K = 0.4 \text{ Å}^3$ , und daraus erhält man den Wert für  $K = 0.86 \times 10^{10} \text{ N m}^{-2}$ , der durchaus als typisch für solche metallorganischen Verbindungen gelten kann.

Wir stellen fest, daß der Wechselwirkungsterm in dem phänomenologischen Ansatz der Gibbs-Energie für eine Spincrossover-Verbindung mikroskopisch mit der elastischen Wechselwirkung der HS-LS-Komplexe vollständig begründet werden kann. Die vereinfachte Beschreibung durch ein isotropes elastisches Medium mit Kugelgestalt ermöglicht zwar keine genauen quantitativen Vergleiche mit experimentellen Daten, doch daß die Größe des elastischen Beitrags den beobachteten Werten gleichkommt, steht außer Frage. Jeder zusätzliche Beitrag ist entweder klein oder einer unter weiteren Beiträgen, deren Summe klein ist.

### 3.4.2. Weitere Modelle

Zwei Beiträge zur Wechselwirkung, die in der Literatur behandelt wurden, sollen kurz besprochen werden. Zimmermann

und König<sup>[141]</sup> berücksichtigen den Phononenanteil in der Wechselwirkung und kommen zu dem Beitrag  $bNk_B\theta(\Delta\theta/\theta)^2$ , der aus der Änderung der Debye-Temperatur  $\theta$  des Gitters beim Übergang vom LS- in den HS-Zustand resultiert und wie folgt verstanden werden kann. Mit wachsendem HS-Anteil nimmt das Volumen des Kristalls zu und die Debye-Temperatur aufgrund der anharmonischen Oszillatorenpotentiale ab. Dies hat eine höhere Zustandsdichte der Phononen und damit eine Absenkung der Gibbs-Energie – nicht nur durch die kleineren Frequenzen, sondern entscheidend durch eine Erhöhung der Schwingungsentropie – zur Folge. Der nichtlineare Zusammenhang zwischen  $\theta$  und  $\gamma_{HS}$  einerseits und der Gibbs-Energie des Debye-Kristalls andererseits ergibt in einer Potenzreihenentwicklung nach  $\gamma_{HS}$  den Term  $-bNk_B\theta(\Delta\theta/\theta)^2$  als Koeffizienten zu  $\gamma_{HS}^2$ . Die Autoren schätzen diesen Term zu  $-40 \text{ cm}^{-1}$  aus zwei Gründen viel zu groß ab: Erstens sind von der Abnahme der Schwingungsfrequenzen mit der Volumenzunahme des Kristalls die intramolekularen Schwingungen nicht betroffen, so daß die Debye-Temperatur nur für den langwelligen, akustischen Zweig, der mit der Schallgeschwindigkeit und dem Kompressionsmodul verknüpft ist, miteinzubeziehen ist und Werte um  $\theta = 50 \text{ K}$  annimmt. Die Änderung der intramolekularen Schwingungen wurde schon in der Differenz der Gibbs-Energien der hochverdünnten Mischkristalle berücksichtigt und trägt nicht zur Wechselwirkung bei. Mit dem gleichen Argument wird  $N=1$  (anstatt der Anzahl der Atome im Komplex), weil der Komplex im Debye-Ansatz als Einheit behandelt werden muß. Im Übergangsbereich  $T > 100 \text{ K}$  gilt die Hochtemperaturnäherung für die Konstante  $b \approx 3 T/\theta$ . Der Betrag  $\Delta\theta/\theta$  kann über die Grüneisen-Beziehung  $\theta_{HS} = \theta_{LS} (V_{HS}/V_{LS})^{-1/3}$  zu 0.1 ( $\gamma_G = 3$ ) abgeschätzt werden. Damit wird der Phononenbeitrag kleiner als  $3 \text{ cm}^{-1}$  und kann in der gegenwärtigen Diskussion als noch vernachlässigbar gelten.

Der zweite Beitrag wurde von Kambara entwickelt<sup>[38, 142, 143]</sup>. Er betrachtet die kooperative Jahn-Teller-Kopplung der 3d-Elektronen, die die Deformation des Moleküls im Rahmen der Kristalfeldtheorie bewirkt, als Ursache für den HS-LS-Übergang. In den ersten Arbeiten<sup>[142, 143]</sup> wurde nur der isotrope Anteil ( $A_1$ -Mode) behandelt und später das Modell für die  $E_g$ -Mode erweitert. Die Änderung von Schwingungsfrequenzen beim Spinübergang, die sich als wesentlich herausgestellt hat, wird nicht berücksichtigt. Abgesehen von der Unzulänglichkeit der Kristalfeldtheorie werden nur direkte elastische Wechselwirkungen vom Ansatz her in Betracht gezogen und der wesentliche Bilddruckanteil völlig vernachlässigt. Für die isotrope  $A_1$ -Deformation, die im isotropen Medium zu keiner direkten Wechselwirkung führt, bedeutet das, daß nur kleine Korrekturen aufgrund der Anisotropie des Mediums eine Rolle spielen können. Die anisotrope, kooperative Jahn-Teller-Wechselwirkung des  $^5T_{2g}$ -HS-Zustands ist sicher klein, wenn sie überhaupt zur Wechselwirkung beiträgt, denn schon im hochverdünnten Mischkristall mit wenigen Fe-Komplexen ist das  $T_{2g}$ -Triplet vollständig aufgespalten, wie experimentell durch die Quadrupolaufspaltung und ihre Temperaturabhängigkeit belegt wird<sup>[144]</sup>, und das ändert sich nur wenig in der reinen Fe-Verbindung in Abhängigkeit vom HS-Anteil  $\gamma_{HS}$ . Das bedeutet, daß die Deformation des Komplexes bei der Spinänderung im wesentlichen unabhängig von  $x$  und  $\gamma_{HS}$  ist und somit Beiträge von zusätzlichen Deformationen durch den kooperativen

Jahn-Teller-Effekt klein sein müssen. Auch wenn der Ansatz von Kambara auf den ersten Blick geschickt erscheint, weil die innere Elastizität der Komplexe in ihm enthalten ist, werden offensichtlich nur sehr kleine Beiträge erfaßt. Die Parameter in dem Modellansatz lassen sich nicht im Rahmen sinnvoller Größen in Bezug zu dem gemessenen Deformationstensor und den Änderungen der Fe-N-Bindungslängen beim HS-LS-Übergang setzen, was Kambara auch nicht versucht hat.

## 4. Lichtinduzierter Spinübergang

In bezug auf die Untersuchung ihrer photophysikalischen und photochemischen Eigenschaften fristeten die Eisen(II)-Koordinationsverbindungen, verglichen mit anderen Übergangsmetallkomplexen, ein kümmerliches Dasein. Dies ist vor allem darauf zurückzuführen, daß sie im Gegensatz zu letzteren keine langlebigen optisch angeregten Zustände aufweisen, denn energiearme LF-Zustände sorgen im allgemeinen für eine strahlungslose Relaxation im Subnanosekundenbereich über mehrere Intersystemcrossing(ISC)- und Internal-conversion(IC)-Schritte zurück in den Grundzustand.

Mit der Entdeckung des Phänomens der lichtinduzierten  $^1A_1(\text{LS}) \rightarrow ^5T_2(\text{HS})$ -Umwandlung in Eisen(II)-Spincrossover-Verbindungen bei Temperaturen weit unterhalb der thermischen Spinübergangstemperatur durch Decurtins et al.<sup>[64, 65]</sup> bei einer optisch spektroskopischen Untersuchung des Spinübergangs in  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  zeigte sich, daß Eisen(II)-Koordinationsverbindungen durchaus interessante photophysikalische Eigenschaften aufweisen können. Für die lichtinduzierte Spinumwandlung wurde ein Mechanismus mit zwei ISC-Schritten mit je  $\Delta S = 1$  vom ursprünglich angeregten  $^1T_1$ -LF-Zustand über den energetisch tieferliegenden  $^3T_1$ -Zustand in den  $^5T_2$ -Zustand postuliert. Infolge der beträchtlichen Änderung der Bindungslängen beim Übergang vom LS- in den HS-Zustand<sup>[36, 72, 82]</sup> ist die Energiebarriere zwischen den beiden Zuständen groß genug, um bei tiefen Temperaturen das System im HS-Zustand einzufrieren. Das Phänomen des lichtinduzierten Spinübergangs wurde deshalb Light Induced Excited Spin State Trapping, kurz LIESST, genannt.

In weiteren Arbeiten konnte zuerst eine lichtinduzierte Rückumwandlung (reverse-LIESST) erzielt und schließlich der vorgeschlagene Mechanismus mit dem  $^3T_1$ -Zustand als Zwischenzustand bewiesen werden<sup>[145, 146]</sup>.

### 4.1. Die Spincrossover-Verbindung $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$

#### 4.1.1. Thermischer Spinübergang

Der thermische Spinübergang in  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  wurde als erstes von Franke et al.<sup>[100]</sup> und Müller et al.<sup>[78]</sup> mit magnetischen Suszeptibilitätsmessungen untersucht. Der Übergang vom diamagnetischen LS-Zustand zum stark paramagnetischen HS-Zustand findet im konzentrierten Festkörper mit einer Änderung der Fe-N-Bindungslänge  $\Delta r_{\text{HL}}$  von ca.  $0.18 \text{ \AA}$  mit einer kristallographischen Phasenumwandlung erster Ordnung mit einer Hysterese von ca.  $7 \text{ K}$  statt ( $T_c^+ = 135 \text{ K}$ ,  $T_c^- = 128 \text{ K}$ ).

Beim thermischen Spinübergang ändern sich nicht nur die magnetischen Eigenschaften, sondern auch die Farbe des Kom-

plexes: Im LS-Zustand bei 20 K ist  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  dunkelrot, im HS-Zustand bei 293 K farblos. Die entsprechenden Einkristall-Absorptionsspektren mit der Lichtausbreitungsrichtung entlang der kristallographischen *c*-Achse sind in den Abbildungen 22 a und 22 b dargestellt. Die Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$  der

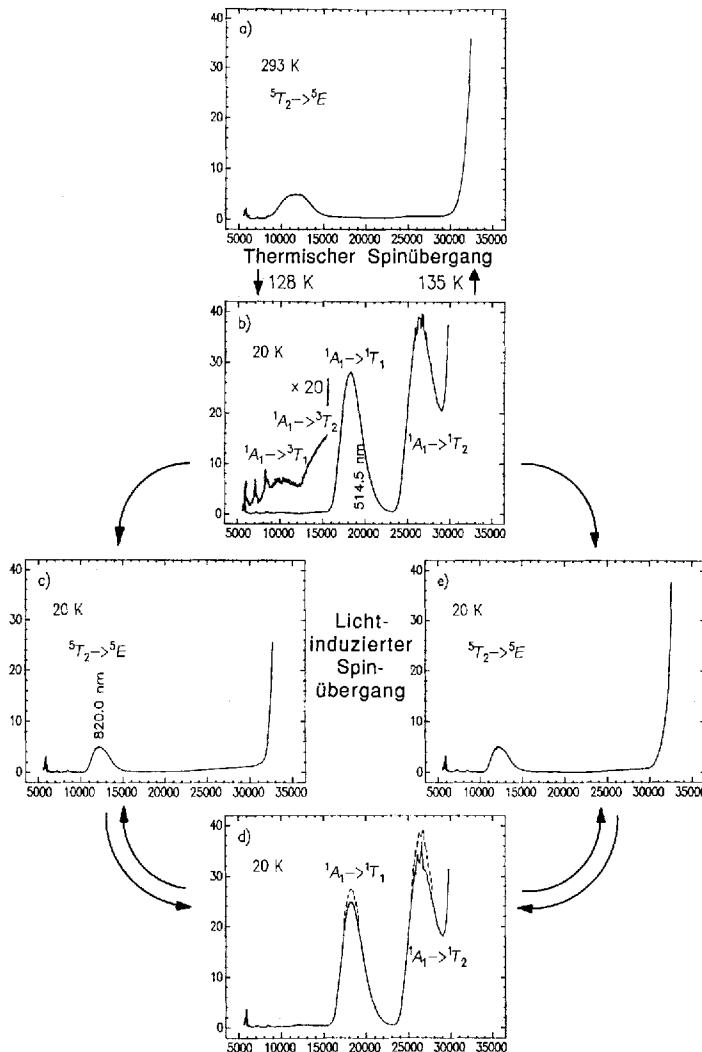


Abb. 22. Einkristallabsorptionsspektren mit der Lichtausbreitungsrichtung entlang der kristallographischen *c*-Achse von  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  im Bereich der d-d-Übergänge bei 293 K (a) und 20 K (b, c) nach Bestrahlung bei 514.5 nm (20 K), d) nach anschließendem Bestrahlung bei 820 nm (20 K), e) nach Bestrahlung bei 980 nm (20 K) (aus Lit. [146]). Auf den Ordinaten ist jeweils  $\varepsilon$  [ $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ], auf den Abszissen  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] aufgetragen.

Banden im NR- und im sichtbaren Bereich liegen im für spineraubte LF-Übergänge typischen Bereich. Gemäß dem Tanabe-Sugano-Diagramm in Abbildung 1 können die Bande bei  $\nu = 11\,760 \text{ cm}^{-1}$  in dem bei Raumtemperatur aufgenommenen Spektrum dem  $^5T_2 \rightarrow ^5E$ -Übergang und die beiden Banden bei  $\nu = 18\,210$  und  $26\,400 \text{ cm}^{-1}$  im bei 20 K aufgenommenen Spektrum den Übergängen  $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$  bzw.  $^1A_1 \rightarrow ^1T_2$  zugeordnet werden. Die Ligandenfeldstärken im HS- und im LS-Zustand sind gegeben durch die Gleichungen (19)<sup>[147]</sup>. Damit kommt  $10Dq^{\text{LS}}/10Dq^{\text{HS}} = 1.75$  dem Schätzwert aus Gleichung (3) sehr nahe.

$$10Dq^{\text{HS}} = E(^5E) - E(^5T_2) = 11\,760 \text{ cm}^{-1} \quad (19 \text{ a})$$

$$\begin{aligned} 10Dq^{\text{LS}} &= E(^1T_1) - E(^1A_1) + (E(^1T_2) - E(^1T_1))/4 \\ &= 20\,550 \text{ cm}^{-1} \end{aligned} \quad (19 \text{ b})$$

Aus der expliziten Temperaturabhängigkeit der Intensität, beispielsweise der  $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$ -Bande, kann der LS- oder der HS-Anteil als Funktion der Temperatur bestimmt werden. Die resultierende Übergangskurve für den thermischen Spinübergang in  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  mit der bekannten Hysterese ist in Abbildung 23 dargestellt. Sie stimmt gut mit der aus Suszeptibilitätsmessungen gewonnenen überein<sup>[81, 100, 148]</sup>.

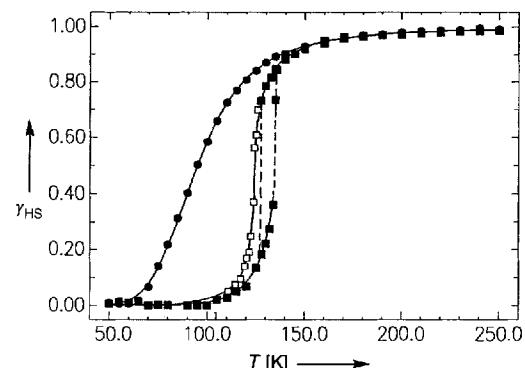


Abb. 23. Der thermische Spinübergang in  $[\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  ( $x \approx 0.1$ ) (●) und  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  (■) mit der kristallographischen Phasenumwandlung und in der unterkühlten Hochtemperaturphase (○), bestimmt aus der Temperaturabhängigkeit der  $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$ -Bande. Die ausgezogene Linie für das verdünnte System wurde mit dem Ansatz eines unimolekularen, temperaturabhängigen  $\text{LS} \rightleftharpoons \text{HS}$ -Gleichgewichts gemäß  $\Delta G_{\text{HL}} = \Delta H_{\text{HL}} - T\Delta S_{\text{HL}} = -k_B T \ln K$  mit  $\Delta H_{\text{HL}} = 462 \text{ cm}^{-1}$  und  $\Delta S_{\text{HL}} = 4.9 \text{ cm}^{-1} \text{K}^{-1}$  berechnet. Die kritischen Temperaturen für das konzentrierte System betragen  $T_c^1 = 135 \text{ K}$  und  $T_c^1 = 128 \text{ K}$  (aus Lit. [146]). Die ausgezogene Linie für die unterkühlte Hochtemperaturphase wurde mit der Wechselwirkungskonstante  $\Gamma = 170 \text{ cm}^{-1}$  berechnet.

Die Absorptionsspektren eines Mischkristalls  $[\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  mit  $x \approx 0.1$  bei 20 und 293 K sind identisch mit denjenigen der konzentrierten Verbindung<sup>[145]</sup>, d.h. auch im Mischkristall findet ein vollständiger thermischer Spinübergang statt. Die Übergangskurve, ebenfalls in Abbildung 23 dargestellt, verläuft jedoch durch die bei dieser Fe-Konzentration nur noch kleinen elastischen Wechselwirkung graduell mit einer Übergangstemperatur  $T_{1/2}$  von ca. 95 K und ohne Hysterese.

Die kristallographische Phasenumwandlung erster Ordnung in  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  lässt sich jedoch durch genügend schnelles Abkühlen unterdrücken<sup>[149]</sup>. Auch in der kristallographischen Hochtemperaturphase (Raumgruppe  $R\bar{3}$ <sup>[100]</sup>) findet der thermische Spinübergang vollständig statt, deren Übergangskurve mit  $T_{1/2} \approx 125 \text{ K}$  in Abbildung 23 gezeigt ist. Der Übergang ist immer noch wesentlich steiler als im verdünnten isostrukturellen Mischkristall  $[\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  und kann, den thermodynamischen Betrachtungen in Abschnitt 3 folgend, mit einer Wechselwirkungskonstante  $\Gamma$  von ca.  $170 \text{ cm}^{-1}$  reproduziert werden<sup>[68, 80]</sup>. Bezeichnend ist, daß bei hohen Temperaturen die Spinübergangskurven des konzentrierten und des verdünnten Systems gleich verlaufen, was darauf zurückzuführen ist, daß das Volumen des Zn-Komplexes  $v_{\text{Zn}}$  ungefähr gleich groß ist wie dasjenige des Fe-Komplexes im HS-Zustand  $v_{\text{HS}}$ <sup>[137]</sup>.

Gemäß Abbildung 24 gibt es zusätzlich zu den höher angeregten Quintett- und Singulettzuständen mehrere Triplettzustände. Da diese Triplettzustände nicht wie der  $^1A_1$ -Grundzustand der

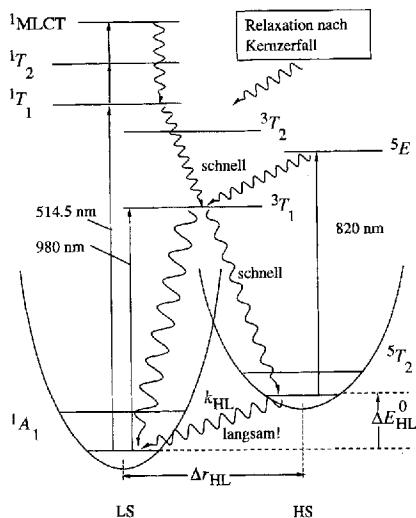


Abb. 24. Schematische Darstellung der höher angeregten LF-Zustände eines d<sub>6</sub>-Komplexes für Ligandenfeldstärken im Spincrossover-Bereich. Spinerlaubte d-d-Übergänge sind mit geraden Pfeilen eingezzeichnet. Das Schema verdeutlicht den vollständigen Mechanismus von LIESST und reverse-LIESST.

t<sub>6</sub><sup>6</sup>-Konfiguration zuzuordnen sind, werden spinverbotene Singulett → Triplett-Übergänge nicht nur sehr schwach, sondern auch genauso breit wie die spinerlaubten sein.

In der Tat können in dem Absorptionsspektrum von [Fe(ptz)<sub>6</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> bei 20 K (siehe Abb. 22 b) auf der linken Seite der  $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$ -Bande zwei schwache und breite Banden ausgemacht werden: die eine bei  $\tilde{\nu} = 10\,280\text{ cm}^{-1}$  und die andere als Schulter im Anstieg zur  $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$ -Bande bei  $\tilde{\nu} \approx 14\,300\text{ cm}^{-1}$ , die den spinverbotenen Übergängen  $^1A_1 \rightarrow ^3T_1$  und  $^1A_1 \rightarrow ^3T_2$  zugeordnet werden können.

#### 4.1.2. Light-Induced Excited Spin State Trapping (LIESST)

Bestrahlt man einen [Fe(ptz)<sub>6</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Kristall in die  $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$ -Bande mit der 514.5 nm-Linie eines Ar<sup>+</sup>-Lasers bei Temperaturen unterhalb ca. 50 K, so bleicht dieser in kürzester Zeit vollständig aus. Das Absorptionsspektrum nach der Bestrahlung zeigt wieder die für den HS-Zustand typische  $^5T_2 \rightarrow ^5E$ -Bande im NIR-Bereich, während die LS-Banden im Sichtbaren verschwinden (siehe Abb. 22 b, c). Dies zeigt, daß eine vollständige lichtinduzierte LS → HS-Umwandlung stattgefunden hat. Das Absorptionsmaximum der  $^5T_2 \rightarrow ^5E$ -Bande ist, verglichen mit dem Spektrum bei 293 K, mit  $\tilde{\nu} = 12\,200\text{ cm}^{-1}$  leicht blau-verschoben, wie es für einen LF-Übergang beim Abkühlen nicht anders erwartet wird. Entsprechend ist bei 20 K  $10D_q^{HS} = 12\,200\text{ cm}^{-1}$ . Bei dieser Temperatur ist der HS-Zustand ein metastabiler Zustand, der eine nahezu unbegrenzte Lebensdauer hat. Erst bei Temperaturen oberhalb ca. 50 K setzt eine merkliche thermische Relaxation zurück in den LS-Zustand ein.

Der von Decurtins et al.<sup>[65]</sup> postulierte Mechanismus mit zwei ISC-Schritten mit je  $\Delta S = 1$  vom ursprünglich angeregten  $^1T_1$ -

Zustand über den  $^3T_1$ -Zustand zum  $^5T_2$ -Zustand ist in Abbildung 24 schematisch dargestellt. Die Tatsache, daß der  $^3T_1$ -Zustand nicht nur energetisch tiefer als der  $^1T_1$ -Zustand, sondern für die Spincrossover-Systeme auch tiefer als der  $^5E$ -Zustand liegt, läßt auch eine lichtinduzierte Rückumwandlung als möglich erscheinen. Und in der Tat, bestrahlt man in einem zweiten Schritt den nun farblosen Kristall im Maximum der  $^5T_2 \rightarrow ^5E$ -Bande bei 820 nm mit dem Licht eines Ti-Saphir-Lasers, wobei die Temperatur auf 20 K gehalten wird, so erhält er nach kurzer Zeit seine ursprüngliche rote Farbe zurück. Abbildung 22 d zeigt, daß effektiv eine lichtinduzierte Rückumwandlung (reverse-LIESST) stattgefunden hat. Allerdings ist die Rückumwandlung nicht ganz vollständig. Auch nach wiederholtem Bestrahlen wird lediglich ein Sättigungswert für den LS-Anteil  $\gamma_{LS}$  von ca. 0.9 erreicht. Die einfachste Erklärung dafür ist, daß die LS-Spezies eine schwache mit der Quintettbande überlappende Absorptionsbande aufweist, und daß diese Absorption ihrerseits wieder eine lichtinduzierte LS → HS-Umwandlung zur Folge hat. Tatsächlich überlappen die beiden spinverbotenen Übergänge der LS-Spezies, der  $^1A_1 \rightarrow ^3T_1$ - und der  $^1A_1 \rightarrow ^3T_2$ -Übergang, mit dem  $^5T_2 \rightarrow ^5E$ -Übergang (siehe Abb. 22 a, b). Obschon sich das Minimum zwischen den beiden spinverbotenen Übergängen gerade bei 820 nm befindet, geht die Absorption nicht ganz auf Null zurück.

Das Maximum der  $^1A_1 \rightarrow ^3T_1$ -Bande bei  $10\,280\text{ cm}^{-1}$  (980 nm) ist ganz knapp auf der tieferenergetischen linken Seite der  $^5T_2 \rightarrow ^5E$ -Bande. Ausgehend vom normalen LS-Spektrum bei 20 K kann der Kristall nun mit einem Ti-Saphir-Laser schmalbandig bei 980 nm bestrahlt werden, und wieder resultiert eine vollständige lichtinduzierte LS → HS-Umwandlung (siehe Abb. 22 e). Das bedeutet, daß die direkte Einstrahlung in die dem  $^1A_1 \rightarrow ^3T_1$ -Übergang zugeordnete Bande ebenfalls LIESST zur Folge hat. Dieses Ergebnis beweist erstens, daß die beiden schwachen Banden nicht auf Verunreinigungen zurückzuführen sind, was ihre Zuordnung zu den spinverbotenen Übergängen rechtfertigt, und zweitens, daß der in Abbildung 24 dargestellte Mechanismus von LIESST mit dem tiefliegenden  $^3T_1$ -Zustand als Zwischenzustand korrekt ist.

LIESST und reverse-LIESST können auch quantitativ verfolgt<sup>[145]</sup> und die Quantenausbeuten der ISC-Prozesse im Mechanismus von LIESST und reverse-LIESST bestimmt werden<sup>[146]</sup>. Die Quantenausbeuten des ersten ISC-Schritts, für LIESST vom  $^1T_1$ -Zustand zum  $^3T_1$ -Zustand, für reverse-LIESST vom  $^5E$ - zum  $^3T_1$ -Zustand, sind in der Größenordnung von 1. Das Verzweigungsverhältnis vom  $^3T_1$ -Zustand entweder zum  $^1A_1$ -Grundzustand oder zum metastabilen  $^5T_2$ -Zustand beträgt etwa 1:4.

Als untere Grenze für die Geschwindigkeitskonstanten der ISC-Prozesse, ausgenommen der  $^5T_2 \rightarrow ^1A_1$ -Relaxation, kann ein Wert von  $10^9\text{ s}^{-1}$  angegeben werden, denn in Experimenten mit gepulsten Lasern<sup>[150–152]</sup> konnten bis heute keine transienten Populationen eines Zwischenzustands im Nanosekundenbereich gefunden werden.

Die  $^5T_2 \rightarrow ^1A_1$ -Relaxation ist mit einer Lebensdauer des metastabilen Zustands von ca. 40 Tagen bei 10 K in [Fe(ptz)<sub>6</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> bei tiefen Temperaturen sehr langsam. Erst oberhalb etwa 50 K beginnt eine merkliche thermische Relaxation einzusetzen. Im konzentrierten Festkörper machen sich dabei

starke kooperative Wechselwirkungen bemerkbar (siehe Abschnitt 5).

## 4.2. Die Spincrossover-Verbindung $[\text{Fe}(\text{mtz})_6](\text{BF}_4)_2$

Im Prinzip sollte es möglich sein, auch für den Fall  $\Delta E_{\text{HL}}^0 < 0$ , d.h. für stabile HS-Komplexe, in Analogie zu reverse-LIESST, durch Bestrahlung im NIR-Bereich eine lichtinduzierte HS → LS-Umwandlung zu erzielen. Dazu muß allerdings das Minimum des  $^5E$ -Potentialtopfs energetisch über demjenigen des  $^3T_1$ -Topfs zu liegen kommen, und das ist nur der Fall für Komplexe mit Ligandenfeldstärken, die nicht wesentlich unter dem Wert für  $10Dq^{\text{HS}}$  einer Spincrossover-Verbindung liegen.

Im methylsubstituierten Komplex  $[\text{Fe}(\text{mtz})_6](\text{BF}_4)_2$  (mtz = 1-Methyltetrazol) ist erstmals eine solche HS → LS-Umwandlung gelungen<sup>[153]</sup>. In diesem System nehmen die  $[\text{Fe}(\text{mtz})_6]^{2+}$ -Komplexmoleküle zwei nichtäquivalente Gitterplätze ein<sup>[36]</sup>. Komplexe auf den mit A bezeichneten Gitterplätzen zeigen einen thermischen Spinübergang mit einer Übergangstemperatur  $T_{1/2}$  von ca. 75 K. Für diejenigen auf den mit B bezeichneten Gitterplätzen beobachtet man jedoch auch bei tiefen Temperaturen noch ein für den HS-Zustand charakteristisches Dublett mit großer Quadrupolaufspaltung in den Mößbauer-Spektren (Abb. 25 a). Das bedeutet, auf den Gitterplätzen B ist der HS-Zustand Grundzustand und somit  $\Delta E_{\text{HL}}^0 < 0$ .

Komplexmoleküle auf den Gitterplätzen A zeigen ein  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6]\text{BF}_4$ -analoges LIESST-Verhalten. Bestrahlt man die Verbindung im sichtbaren Bereich bei 20 K, findet eine vollständige LS(A) → HS(A)-Umwandlung statt, während erwartungsgemäß die Komplexe auf den Gitterplätzen B davon nicht berührt werden (Abb. 25b). Der lichtinduzierte HS-Zustand auf den Gitterplätzen A hat bei 20 K eine ähnlich große Lebensdauer wie in  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6]\text{BF}_4$ , und eine HS(A) → LS(A)-Relaxation setzt wie bei diesem oberhalb von etwa 50 K ein. Eine Bestrahlung im NIR-Bereich führt sowohl auf Gitterplatz A als auch auf Gitterplatz B wie in  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6]\text{BF}_4$  zu einer Steady-state-Verteilung mit  $\gamma_{\text{LS}}(\text{A}) \approx \gamma_{\text{LS}}(\text{B}) \approx 0.65$  (Abb. 25c). Auf den Gitterplätzen B mit dem HS-Grundzustand entspricht die lichtinduzierte HS(B) → LS(B)-Umwandlung jedoch der Population eines metastabilen LS-Zustands. Bei 20 K hat dieser nun seinerseits eine sehr lange Lebensdauer. Erst oberhalb ca. 50 K beginnt hier die LS(B) → HS(B)-Relaxation einzusetzen.

## 4.3. LIESST in anderen Eisen(II)-Spinübergangsverbindungen

Seit der Entdeckung von LIESST bei  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  konnten bei vielen Eisen(II)-Spincrossover-Komplexen lichtinduzierte metastabile HS-Zustände erzeugt werden, und zwar nicht nur in konzentrierten Verbindungen wie  $[\text{Fe}(\text{pic})_3]\text{X}_2 \cdot \text{Solv}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ; Solv = MeOH, EtOH)<sup>[65]</sup>,  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ <sup>[66]</sup>,  $[\text{Fe}(2\text{-mephen})_3](\text{ClO}_4)_2$  (mephen = Methylphenanthrolin)<sup>[154]</sup> und anderen mehr<sup>[155–157]</sup>, sondern auch in den verdünnten Mischkristallen  $[\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ <sup>[146]</sup>,  $[\text{M}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{Solv}$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Zn}$ ; Solv = MeOH, EtOH)<sup>[152, 158]</sup> und  $[\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{mepy})_3(\text{tren})](\text{PF}_6)_2$  (mepy = Methylpyridin, tren = Tris(2-aminoethyl)amin)<sup>[152]</sup>, ja sogar in Spincrossover-Komplexen eingebettet in Polymerfolien<sup>[159]</sup>, unter anderem im  $[\text{Fe}(2\text{-mephen})_3]^{2+}$ -Komplex in Polyvinylalkohol (PVA)<sup>[160]</sup>. In diesen Komplexen betragen die Lebensdauern des metastablen HS-Zustands bei tiefen Temperaturen zwischen 10 und  $10^5$  s.

In den meisten Komplexen werden jedoch die d-d-Banden der LS-Spezies von energetisch tiefliegenden, intensiven Metall-Ligand-Charge-Transfer(MLCT)-Banden überdeckt. Infolge der kürzeren Metall-Ligand-Bindungslänge im LS-Zustand und der daraus resultierenden größeren Überlappung von Metall- und Ligandenorbitalen sind die MLCT-Banden aber im LS-Zustand wesentlich intensiver als im HS-Zustand.

### 4.3.1. Der $[\text{Fe}(\text{mepy})_3(\text{tren})]^{2+}$ -Komplex

Der thermische Spinübergang der Eisen(II)-Komplexe mit sechsähnlichen Liganden des Typs  $\{\text{mepy}\}_y(\text{py})_{3-y}(\text{tren})\}$  ( $y = 0–3$ ) wurde erstmals von Hoselton et al.<sup>[70]</sup> mit magnetischen Suszeptibilitätsmessungen untersucht. In der Serie  $[\text{Fe}(\text{mepy})_y(\text{py})_{3-y}(\text{tren})](\text{PF}_6)_2$  findet der thermische Spinübergang auch im konzentrierten Festkörper graduell statt. Die Übergangstemperatur  $T_{1/2}$  nimmt von ca. 215 K für  $y = 3$  über ca. 290 K für  $y = 2$  auf ca. 380 K für  $y = 1$  zu. Der Komplex mit  $y = 0$  bleibt bis ca. 400 K im LS-Zustand. Die zunehmende Stabilisierung des HS-Zustands mit zunehmender Anzahl der Methylgruppen an den Pyridinringen ist auf die damit verbundene zunehmende sterische Wechselwirkung dieser Methylgruppen untereinander zurückzuführen, die den größeren Fe-N-Abstand im HS-Zustand begünstigt.

Eine optisch spektroskopische Untersuchung dieser Komplexe ist infolge der großen Intensität der MLCT-Bande im LS-Zustand nur in stark verdünnten Mischkristallen möglich. In Abbildung 26a sind die Einkristall-Absorptionsspektren des

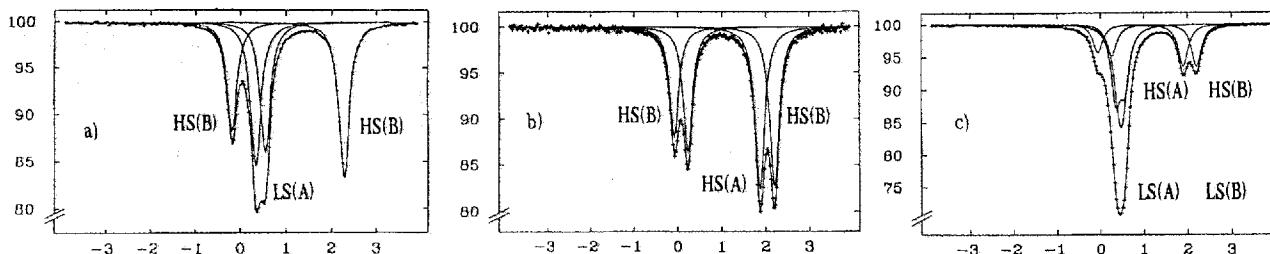


Abb. 25. Mößbauer-Spektren von  $[\text{Fe}(\text{mtz})_6](\text{BF}_4)_2$ : a) bei 20 K, b) bei 20 K nach Bestrahlung im Sichtbaren (300–600 nm) und c) bei 20 K nach Bestrahlung im NIR-Bereich (700–1000 nm) (nach Lit. [153]). Auf den Ordinaten ist die relative Transmission, auf den Abszissen die relative Geschwindigkeit  $v$  [ $\text{mm s}^{-1}$ ] zwischen Quelle und Adsorber aufgetragen.

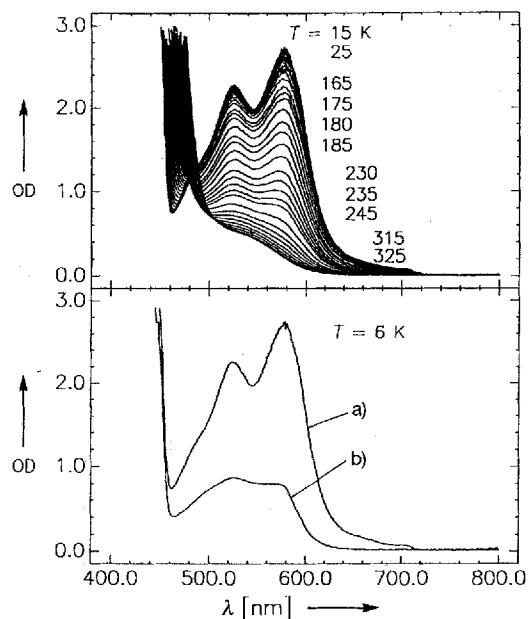


Abb. 26. Einkristallabsorptionsspektren von  $[Zn_{1-x}Fe_x\{(mepy)_3(tren)\}](PF_6)_2$  ( $x \approx 0.0003$ ); oben: bei verschiedenen Temperaturen im thermischen Gleichgewicht, unten: bei 6 K vor (a) und unmittelbar nach (b) einer Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 514.5 nm (aus Lit. [152]). OD = optische Dichte.

verdünnten Mischkristalls  $[Zn_{1-x}Fe_x\{(mepy)_3(tren)\}](PF_6)_2$  ( $x \approx 0.0003$ ) bei Temperaturen zwischen 15 und 325 K dargestellt. Der Übergang ist graduell und die Übergangstemperatur  $T_{1/2}$  ist mit etwa 210 K im verdünnten System nahezu gleich denjenigen im konzentrierten  $[Fe\{(mepy)_3(tren)\}](PF_6)_2$ .

In Abbildung 26 b ist neben dem normalen, bei tiefer Temperatur aufgenommenen Spektrum von  $[Zn_{1-x}Fe_x\{(mepy)_3(tren)\}](PF_6)_2$  auch das unmittelbar nach einer Bestrahlung bei 514.5 nm aufgenommene Spektrum dargestellt. Der Vergleich mit den Spektren in Abbildung 26 a zeigt, daß auch bei einer Einstrahlung in die MLCT-Bande eine lichtinduzierte LS  $\rightarrow$  HS-Umwandlung resultiert. Die Lebensdauer  $\tau$  des lichtinduzierten HS-Zustands ist mit ca. 10 s bei 6 K deutlich geringer als die von  $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ , und sie nimmt mit steigender Temperatur rasch ab.

#### 4.3.2. Der $[Fe(2-mephen)_3]^{2+}$ - und der $[Fe(phen)_3]^{2+}$ -Komplex

Der  $[Fe(mephen)_3]^{2+}$ -Komplex ist ein Spincrossover-Komplex sowohl im Festkörper (als  $[Fe(2-mephen)_3](ClO_4)_2$ <sup>[188]</sup>) als auch eingebettet in Polymermatrices<sup>[160]</sup>. Der thermische Spinübergang ist in beiden Fällen graduell mit einer Übergangstemperatur  $T_{1/2}$  von ca. 140 K. LIESST findet auch in diesem Eisen(II)-Spincrossover-Komplex durch Einstrahlung in die charakteristische MLCT-Bande im Sichtbaren statt und zwar ebenfalls sowohl im konzentrierten Festkörper  $[Fe(2-mephen)_3]JX_2$  ( $X = ClO_4$ ,  $BPh_4$ )<sup>[154]</sup> als auch eingebettet in Polymermatrices<sup>[160]</sup>.

Die elektronische Struktur des  $[Fe(2-mephen)_3]^{2+}$ -Komplexes kann sich nicht wesentlich von denjenigen des  $[Fe(phen)_3]^{2+}$ - oder auch des  $[Fe(bpy)_3]^{2+}$ -Komplexes unterscheiden. Die beiden letzteren sind typische LS-Komplexe, während im  $[Fe(2-mephen)_3]^{2+}$ -Komplex durch die sterische Wechselwirkung der

Methylgruppen der HS-Zustand mit der größeren Fe-N-Bindungslänge gegenüber dem LS-Zustand gerade genügend stark stabilisiert wird, daß er zu einem Spincrossover-Komplex wird. Umgekehrt sind somit der  $[Fe(phen)_3]^{2+}$ - und der  $[Fe(bpy)_3]^{2+}$ -Komplex nicht allzuweit von den Bedingungen von Spincrossover-Systemen mit  $\Delta E^0 \approx 2500 - 3500 \text{ cm}^{-1}$  entfernt.

Bereits mehrere Jahre vor der Entdeckung von LIESST stellten Ensling et al.<sup>[161]</sup> und Grimm et al.<sup>[162]</sup> neben dem LS-Zustand auch anomale HS-Zustände in den Mößbauer-Emissionspektren von  $[^{57}Co/Co(phen)_3](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$  bei tiefen Temperaturen fest. Sie zogen als mögliche Erklärungen entweder einen Strahlenschaden an einem Liganden oder aber eine transiente Population des  $^5T_2$ -Zustands nach dem  $^{57}Co$ -Kernzerfall in Betracht. In Abbildung 27 sind die zeitintegrale Möß-

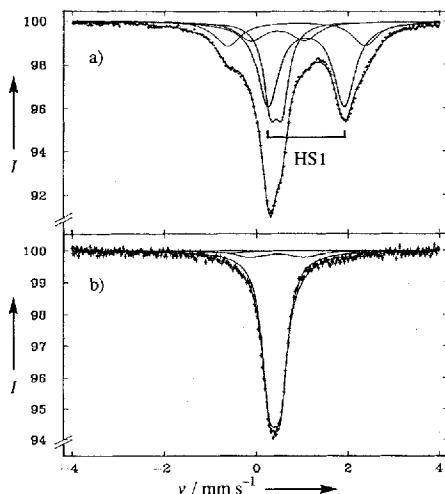


Abb. 27. Mößbauer-Emissionsspektren von  $[^{57}Co/Co(phen)_3](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$  bei a) 40 K und b) 172 K (nach Lit. [62]). I [%] entspricht der relativen Transmission.

bauer-Emissionsspektren von  $[^{57}Co/Co(phen)_3](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$  bei 40 und 172 K dargestellt. Das Spektrum bei 172 K (Abb. 27 b) mit dem nur schwach aufgespaltenen Dublett zeigt eine Isomerieverschiebung und eine Quadrupolaufspaltung, die charakteristisch für den LS-Zustand sind und auch im Mößbauer-Absorptionsspektrum von  $[Fe(phen)_3](ClO_4)_2$  beobachtet werden. Im Emissionsspektrum bei 40 K (Abb. 27 a) sind neben dem LS-Dublett und Signalen, die charakteristisch für Eisen(III)-Komplexe (allovalenter Ladungszustand als Folge des Kernzerfalls) sind, zwei zusätzliche Dubletts mit großer Quadrupolaufspaltung und für HS-Zustände charakteristische Isomerieverschiebungen erkennbar. Das eine dieser HS-Dubletts, im Spektrum mit HS1 bezeichnet, weist ganz ähnliche Mößbauer-Parameter wie der lichtinduzierte Zustand in  $[Fe(2-mephen)_3](BPh_4)_2$  auf<sup>[154]</sup>. Eine Zuordnung des HS1-Zustands zum  $^5T_2$ -Zustand in einem ansonsten ungestörten  $[^{57}Fe(phen)_3]^{2+}$ -Komplex liegt auf der Hand. Grimm et al.<sup>[162]</sup> bestimmten in einer zeitdifferentiellen Mößbauer-Emissionsmessung die Lebensdauer dieses Zustands zu ca. 390 ns bei 10 K, ca. 205 ns bei 47 K und ca. 100 ns bei 100 K.

Es stellt sich nun die Frage, ob in LS-Komplexen auch eine lichtinduzierte transiente Population eines HS-Zustands möglich ist und ob gegebenenfalls der durch den Kernzerfall induzierte, transiente HS-Zustand identisch mit dem lichtinduzierten

HS-Zustand ist. Zwar fanden Street et al.<sup>[163]</sup> und Creutz et al.<sup>[164]</sup> in einem Experiment mit einem gepulsten Picosekunden-Laser einen transienten Zustand mit einer Lebensdauer  $\tau$  von ungefähr 0.71 ns für  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$  bei 295 K in Lösung. Sie zogen als mögliche Zuordnungen sowohl einen tiefliegenden  $^3\text{MLCT}$ -Zustand als auch die LF-Zustände  $^1T_1$  und  $^3T_1$  in Betracht und schlossen auch den  $^5T_2$ -Zustand nicht aus. Für  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$  eingebettet in eine Nafionmatrix hingegen beträgt die Lebensdauer des lichtinduzierten Zustands ca. 190 ns bei einer effektiven Temperatur von etwa 50 K<sup>[165]</sup>. Diese Lebensdauer ist nun durchaus in Übereinstimmung mit derjenigen aus der zeitdifferentiellen Mößbauer-Emissionsspektroskopie. Daraus kann geschlossen werden, daß auch in LS-Verbindungen sowohl nach dem Kernzerfall als auch nach der Belichtung derselbe HS-Zustand wie in Spincrossover-Verbindungen, jedoch mit sehr viel kürzerer Lebendauer  $\tau$  besetzt wird. Deutlich längere Lebensdauern des nach Kernzerfall populierten HS-Zustands wurden in den Mößbauer-Emissionsspektren von  $^{57}\text{Co}$ -dotierten Eisen(II)-Spincrossover-Komplexen beobachtet<sup>[166–170]</sup>, die Ergebnisse stimmen völlig mit den Beobachtungen bei LIESST-Experimenten überein. In Analogie dazu sprechen wir deshalb vom NIESST-Effekt (Nuclear Decay Induced Exited Spin State Trapping). Dieses Phänomen ist bislang nur in den hier besprochenen  $^{57}\text{Co}$ -dotierten Komplexen beobachtet worden, wo das radioaktive  $^{57}\text{Co}$ -Atom gewissermaßen als intramolekulare Lichtquelle, die beim Zerfall die Anregungsenergie liefert, und das  $^{57}\text{Fe}$ -Tochteratom in der zeitdifferentiellen Mößbauer-Emissionsspektroskopie<sup>[61, 62, 171]</sup> als intrinsische Uhr fungiert.

## 5. Die HS → LS-Relaxation in Eisen(II)-Komplexen

In den letzten Jahren sind zahlreiche Arbeiten über die Dynamik der HS → LS-Relaxation, vor allem für Eisen(II)-Spincrossover-Verbindungen in Lösung und im Bereich der Raumtemperatur, durchgeführt worden<sup>[128, 150, 172–178]</sup>. Dabei wurden mehrere experimentelle Methoden zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{HL}}$  der HS → LS-Relaxation eingesetzt. Seit den Arbeiten von McGarvey und Lawthers<sup>[150]</sup> ist jedoch die Anregung mit gepulsten Laser zu der am häufigsten verwendeten Methode geworden. Über den in Lösung zugänglichen verhältnismäßig kleinen Temperaturbereich ergaben Auftragungen von  $\ln[k_{\text{HL}}(T)]$  gegen  $1/T$  (Arrhenius-Auftragung) im allgemeinen Geraden, und entsprechend wurden die experimentellen Ergebnisse durchwegs im Rahmen der semiklassischen Theorie der absoluten Geschwindigkeit (absolute rate theory) diskutiert. Die experimentellen Aktivierungsenergien  $E^{\ddagger}$  der meisten der untersuchten Eisen(II)-Spincrossover-Komplexe liegen zwischen 1000 und 1500 cm<sup>-1</sup> mit Frequenzfaktoren  $A$  von ca. 10<sup>7</sup> bis 10<sup>9</sup> s<sup>-1</sup>. Das bedeutet, die Werte für  $k_{\text{HL}}$  in Lösung und bei ca. 25 °C liegen typischerweise zwischen ca. 10<sup>6</sup> und ca. 10<sup>8</sup> s<sup>-1</sup><sup>[58]</sup>.

Für eine Reihe von Eisen(II)-Spincrossover-Komplexen wurden im Festkörper bei Raumtemperatur HS → LS-Relaxationsgeschwindigkeiten und Aktivierungsparameter mit der Linienformanalyse von Mößbauer-Spektren in derselben Größenordnung wie in Lösung bestimmt<sup>[42, 56–59]</sup>. Diese Methode kann jedoch nur auf Komplexe mit Übergangstemperaturen

$T_{1/2}$  im Bereich der Raumtemperatur angewendet werden, damit bei den Temperaturen, bei denen die Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{HL}}$  im Mößbauer-Zeitfenster von  $10^6 \text{ s}^{-1} \leq k_{\text{HL}} \leq 10^8 \text{ s}^{-1}$  liegen, HS- und LS-Spezies gleichzeitig in genügender Konzentration vorhanden sind.

Mit der Entdeckung von LIESST und der Aufklärung des Mechanismus der lichtinduzierten Population des metastabilen HS-Zustands eröffneten sich neue Möglichkeiten zur Untersuchung der HS → LS-Relaxation im Festkörper und bei tiefen Temperaturen.

Die klassische Energiebarriere  $E^c$  zwischen dem HS- und dem LS-Potentialtopf beträgt für Eisen(II)-Spincrossover-Verbindungen mit kleiner Nullpunktsenergiendifferenz  $\Delta E_{\text{HL}}^0$  ungefähr 2500–3000 cm<sup>-1</sup>. Demnach müßte  $E^c$  für alle Eisen(II)-Spincrossover-Verbindungen bei tiefen Temperaturen  $k_{\text{HL}}$  ( $T \rightarrow 0$ ) gegen Null gehen. Daß dem nicht so ist, wird bereits mit den in Abschnitt 4 erwähnten Lebensdauern  $\tau$  zwischen ca. 10<sup>6</sup> s ( $k_{\text{HL}} \approx 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ) für  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  und ca. 10 s ( $k_{\text{HL}} \approx 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) für  $[\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\{(\text{mepy})_3(\text{tren})\}](\text{PF}_6)_2$  bei tiefen Temperaturen deutlich. Xie und Hendrickson<sup>[151]</sup> untersuchten mit gepulster Laser-Anregung die Temperaturabhängigkeit der HS → LS-Relaxationsgeschwindigkeitskonstante  $k_{\text{HL}}(T)$  im Spincrossover-Komplex  $[\text{Fe}\{(\text{mepy})_2(\text{py})(\text{tren})\}](\text{PF}_6)_2$ , der in Polystyrolsulfonat (PSS) eingebettet vorlag. Sie fanden mit ca. 10<sup>4</sup> s<sup>-1</sup> einen etwas größeren Wert für  $k_{\text{HL}}$  ( $T \rightarrow 0$ ) als in den erstgenannten Komplexen und stellten zudem eine markante Abweichung vom klassischen Verhalten fest: Oberhalb von etwa 100 K verläuft die HS → LS-Relaxation thermisch aktiviert mit den üblichen Aktivierungsparametern, aber unterhalb ca. 80 K ist  $k_{\text{HL}}$  mehr oder weniger temperaturunabhängig, was typisch für einen Tunnelprozeß ist. Ein analoges Verhalten von  $k_{\text{HL}}(T)$  wurde auch für den bereits erwähnten Spincrossover-Komplex  $[\text{Fe}(\text{pic})_3]^{2+}$  im verdünnten Mischkristall  $[\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{MeOH}$  mit  $k_{\text{HL}}(T \rightarrow 0)$  von etwa 10<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup><sup>[58, 158]</sup> und sogar für den LS-Komplex  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  im verdünnten Mischkristall  $[\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$  mit  $k_{\text{HL}}(T \rightarrow 0)$  von ca. 10<sup>6</sup> s<sup>-1</sup><sup>[165]</sup> ermittelt.

Damit stellt sich die Frage nach den Parametern, die die Lebensdauer des metastabilen HS-Zustands derart beeinflussen, daß im einen Extremfall bei tiefer Temperatur eine Tunnelrate  $k_{\text{HL}}(T \rightarrow 0)$  von kleiner als 10<sup>-6</sup> s<sup>-1</sup> und im anderen eine solche von mehr als 10<sup>6</sup> s<sup>-1</sup> resultiert. Es ist eindeutig, daß für das Verständnis der HS → LS-Relaxation klassische Konzepte versagen. Buhks et al.<sup>[67]</sup> haben bereits vor mehreren Jahren darauf hingewiesen, daß die HS → LS-Relaxation aller Wahrscheinlichkeit nach ein hochgradig nichtadiabatischer Prozeß ist.

### 5.1. Die HS → LS-Relaxation in verdünnten Mischkristallverbindungen

Für die systematische Bestimmung der HS → LS-Relaxationsgeschwindigkeiten als Funktion der Temperatur  $k_{\text{HL}}(T)$  wurden die Eisen(II)-Spincrossover-Komplexe  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{pic})_3]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}\{(\text{mepy})_2(\text{py})_3-y(\text{tren})\}]^{2+}$  ( $y = 1 - 3$ ) sowie die LS-Komplexe  $[\text{Fe}\{(\text{py})_3(\text{tren})\}]^{2+}$  und  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  in den verdünnten Mischkristallverbindungen  $[\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  ( $x \approx 0.1$ ),  $[\text{M}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{Sol}$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Zn}; \text{Sol} = \text{MeOH}, \text{EtOH}; x \approx 0.0003$ ),  $[\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\{(\text{mepy})_2(\text{py})_3-y(\text{tren})\}]^{2+}$

$(PF_6)_2$  ( $y = 0-3$ ;  $x \approx 0.0003$ ) und  $[Zn_{1-x}Fe_x(bpy)_3](PF_6)_2$  ( $x \approx 0.0001$ ) herangezogen. HS  $\rightarrow$  LS-Relaxationskurven nach erfolgter lichtinduzierter Besetzung des metastabilen HS-Zustands wurden an Einkristallen in transiente Transmission aufgenommen. Die Relaxationskurven für diese verdünnten Mischkristalle sind in allen Fällen einfach exponentiell.

In Abbildung 28 sind die resultierenden HS  $\rightarrow$  LS-Relaxationsgeschwindigkeitskonstanten als  $\ln[k_{HL}(T)]$  gegen die reziproke Temperatur  $1/T$  aufgetragen.

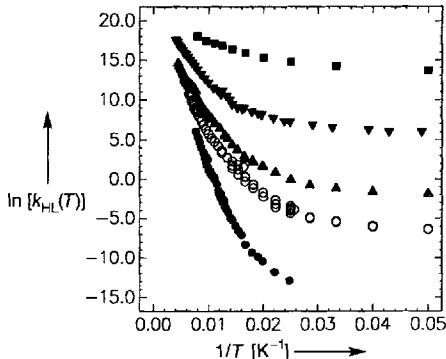


Abb. 28. Experimentell bestimmte HS  $\rightarrow$  LS-Relaxationsgeschwindigkeiten als  $\ln[k_{HL}(T)]$  gegen  $1/T$  aufgetragen für  $[Zn_{1-x}Fe_x(ptz)_6](BF_4)_2$  (●),  $[Mn_{1-x}Fe_x(pic)_3Cl_2 \cdot MeOH]$  (○),  $[Zn_{1-x}Fe_x(mepy_3(tren))](PF_6)_2$  (▲),  $[Zn_{1-x}Fe_x(py_3(tren))](PF_6)_2$  (▼) und  $[Zn_{1-x}Fe_x(bpy)_3](PF_6)_2$  (■) (aus Lit. [152]).

proke Temperatur  $1/T$  für eine Auswahl der untersuchten Verbindungen aufgetragen.

Zwar ist der Relaxationsprozeß bei hohen Temperaturen thermisch aktiviert, aber für Temperaturen unterhalb ca. 100 K wird eine starke Abweichung vom einfachen Arrhenius-Verhalten hin zu einer mehr oder weniger temperaturunabhängigen Relaxationsgeschwindigkeit beobachtet. Dieses Verhalten ist typisch für einen bei tiefen Temperaturen ablaufenden Tunnelprozeß. In Tabelle 2 sind die experimentell bestimmten Tunnelgeschwindigkeitskonstanten bei tiefer Temperatur  $k_{HL}(T \rightarrow 0)$

Tabelle 2. Übergangstemperatur  $T_{1/2}$ , Aktivierungsenergie  $E^a$  bei hoher Temperatur, Frequenzfaktor  $A$  sowie Geschwindigkeitskonstante  $k_{HL}(T \rightarrow 0)$  für den Tunnelprozeß bei tiefen Temperaturen (bestimmt bei  $T \approx 10$  K) für mehrere Eisen(II)-Komplexverbindungen. Die reduzierte Energiedifferenz  $p$  ist gemäß dem Gesetz der exponentiellen Abhängigkeit von  $k_{HL}(T \rightarrow 0)$  von  $p$  (inverse energy gap law) abgeschätzt.

	$T_{1/2}$ [K]	$E^a$ [cm $^{-1}$ ]	$A$ [s $^{-1}$ ]	$p$	$k_{HL}(T \rightarrow 0)$ [s $^{-1}$ ]
$[Zn_{1-x}Fe_x(ptz)_6](BF_4)_2$	95	1100	$5 \times 10^7$	< 1	ca. $5 \times 10^{-7}$
$[Mn_{1-x}Fe_x(pic)_3Cl_2 \cdot EtOH]$ [a]	76				$6 \times 10^{-6}$
$[Zn_{1-x}Fe_x(pic)_3Cl_2 \cdot EtOH]$ [a]	95				$2.5 \times 10^{-5}$
$[Mn_{1-x}Fe_x(pic)_3Cl_2 \cdot MeOH]$	118	907	$2 \times 10^8$	ca. 1–2	$2.5 \times 10^{-3}$
$[Zn_{1-x}Fe_x(pic)_3Cl_2 \cdot MeOH]$ [a]	140				$9 \times 10^{-3}$
$[Zn_{1-x}Fe_x(mepy_3(tren))](PF_6)_2$	210	837	$5 \times 10^8$	ca. 3–4	$1.4 \times 10^{-1}$
$[Fe(mepy)_2(py)(tren)]^{2+}$ [b]	270				ca. $5 \times 10^1$
$[Fe(mepy)(py)(tren)]^{2+}$ [b]	370				ca. $2 \times 10^2$
$[Zn_{1-x}Fe_x(py_3(tren))](PF_6)_2$	> 400	640	$1 \times 10^9$	ca. 7–8	$4 \times 10^2$
$[Zn_{1-x}Fe_x(bpy)_3](PF_6)_2$	LS	364	$2 \times 10^9$	ca. 11–13	$6 \times 10^5$
$[Fe(phen)_3]^{2+}$ [c]	LS				ca. $5 \times 10^6$

[a] Lit. [158]. [b] Komplex in Polymethylmethacrylat (PMMA),  $T_{eff} \approx 50$  K (vgl. Kommentar in Lit. [165]). [c] Komplex in Nafion,  $T_{eff} \approx 50$  K (vgl. Kommentar in Lit. [165]).

zusammen mit der Aktivierungsenergie  $E^a$  und dem Frequenzfaktor  $A$  des thermisch aktivierten Bereichs oberhalb etwa 100 K gemäß der Arrhenius-Beziehung (20) aufgeführt. In Ta-

$$k_{HL}(T) = A e^{-E^a/k_B T} \quad (20)$$

belle 2 miteinbezogen sind die Übergangstemperaturen  $T_{1/2}$  des thermischen Spinübergangs. Da es sich bei den in diesem Zusammenhang untersuchten Verbindungen durchwegs um verdünnte Systeme handelt, finden die thermischen Übergänge allesamt graduell und ohne kristallographischen Phasenübergang statt.

## 5.2. Die nichtadiabatische Multiphononenrelaxation

Wie bereits erwähnt können klassische Konzepte die beobachtete Temperaturabhängigkeit der HS  $\rightarrow$  LS-Relaxationsgeschwindigkeitskonstanten  $k_{HL}(T)$  nicht erklären. Buhks et al.<sup>[67]</sup> schlügen bereits vor mehreren Jahren vor, die Theorie strahlungsloser Übergänge, basierend auf der goldenen Regel von Fermi (Fermi's Golden Rule<sup>[179]</sup>), auf die Spincrossover-Dynamik anzuwenden. Dabei wird die HS  $\rightarrow$  LS-Relaxation als nichtadiabatischer Prozeß zwischen zwei gut definierten Spinzuständen unterschiedlicher Kernkonfiguration beschrieben, bei dem spontan die elektronische Energie des Ausgangszustands in Schwingungsenergie im Endzustand umgewandelt wird. Das einfachste Modell, in dem dieses Problem behandelt werden kann, ist das sogenannte Single-configurational-coordinate(SCC)-Modell, wo die Reaktionskoordinate als entlang einer bestimmten Kernkoordinate laufend betrachtet wird (Abb. 29).

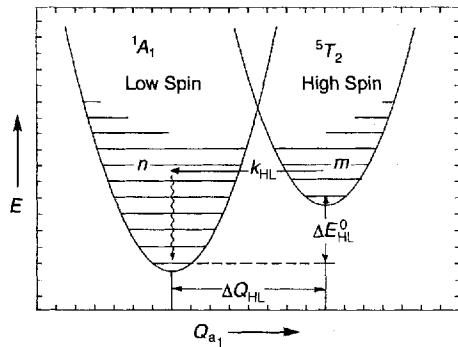


Abb. 29. Potentialäpfel für den HS- und den LS-Zustand von Eisen(II) in oktaedrischer Koordination entlang der totalsymmetrischen Normalkoordinate  $Q$  mit  $\Delta Q_{HL} = \sqrt{6\Delta r_{HL}}$ . Im einfachen SCC-Modell werden harmonische Potentiale mit identischen Kraftkonstanten angesetzt.

Da sich die Kernkonfigurationen von LS- und HS-Zustand vorwiegend im Metall-Ligand-Abstand  $\Delta r_{HL} \approx 0.16-0.22$  Å unterscheiden, wird diese Reaktionskoordinate im Fall der HS  $\rightarrow$  LS-Relaxation näherungsweise der totalsymmetrischen Normalkoordinate mit  $\Delta Q_{HL} = \sqrt{6\Delta r_{HL}}$ <sup>[180]</sup> entsprechen.

Ausgehend von der goldenen Regel von Fermi und der Condon-Näherung ist im SCC-Modell die strahlungslose HS  $\rightarrow$  LS-Relaxationsgeschwindigkeitskonstante gegeben durch Gleichung (21)<sup>[179, 181]</sup>, wobei  $\beta_{HL}$  das elektronische Matrixelement,

$$k_{\text{HL}}(T) = \frac{2\pi}{\hbar\omega} \beta_{\text{HL}}^2 F_p(T) \quad (21)$$

$\hbar\omega$  die Schwingungsfrequenz der totalsymmetrischen Streckenschwingung und  $F_p(T)$  den thermischen Mittelwert des Franck-Condon-Faktors über die Schwingungsniveaus  $m$  des Ausgangszustands darstellen. Der Übergangsooperator für ISC-Prozesse zwischen wohl definierten Spinzuständen, die mit Born-Oppenheimer-Funktionen beschrieben werden können, ist der Spin-Bahn-Kopplungsoperator  $\hat{H}_{\text{so}}$ <sup>[179]</sup>. Für die HS → LS-Relaxation in Eisen(II)-Zentren mit  $\Delta S = 2$  werden der  $^5T_2$ - und der  $^1A_1$ -Zustand nur über Spin-Bahn-Kopplung höherer Ordnung gemischt. Damit kann das elektronische Matrixelement nach Gleichung (22) abgeschätzt werden<sup>[67]</sup>.

$$\beta_{\text{HL}} = \langle \Phi_{\text{LS}} | \hat{H}_{\text{so}} | \Phi_{\text{HS}} \rangle \approx -150 \text{ cm}^{-1} \quad (22)$$

Wenn die Potentiale von Ausgangs- und Endzustand als harmonische Potentiale mit identischen Kraftkonstanten  $f$  und Schwingungsfrequenzen  $\hbar\omega$  angenähert werden, ist der thermische Mittelwert des Franck-Condon-Faktors durch Gleichung (23) gegeben<sup>[181]</sup>, in der die Summe über alle Schwin-

$$F_p(T) = \frac{\sum_m |\langle \chi_{m+p} | \chi_m \rangle|^2 e^{-m\hbar\omega/k_B T}}{\sum_m e^{-m\hbar\omega/k_B T}} \quad (23)$$

gungsniveaus  $m$  des Ausgangszustands gebildet wird. Die reduzierte Energiefülle  $p$  ist durch Gleichung (24) definiert.  $p$  ist ein

$$p = \Delta E_{\text{HL}}^0 / \hbar\omega \quad (24)$$

Maß für die vertikale Verschiebung der beiden Potentialöpfe gegeneinander. Infolge der Energieerhaltung während des strahlungslosen Prozesses kann das System vom  $m$ -ten Schwingungsniveau des Ausgangszustands nur in das  $n$ -te Schwingungsniveau des Endzustands unter der Bedingung (25) übergehen. Die

$$n = m + p \quad (25)$$

Franck-Condon-Faktoren  $|\langle \chi_n | \chi_m \rangle|^2$  können im SCC-Modell mit harmonischen Potentialen und identischen Kraftkonstanten einfach berechnet werden<sup>[182]</sup>. Für  $T \rightarrow 0$  zum Beispiel vereinfacht sich  $F_p$  zu Gleichung (26 a), worin  $S$  [Gl. (26 b)] der soge-

$$F_p(T \rightarrow 0) = |\langle \chi_p | \chi_0 \rangle|^2 = \frac{S^p e^{-S}}{p!} \quad (26 \text{ a})$$

$$S = \frac{1}{2} f \Delta Q_{\text{HL}}^2 / \hbar\omega \quad (26 \text{ b})$$

nannte Huang-Rhys-Faktor ist.  $S$  ist ein Maß für die horizontale Verschiebung der beiden Potentialöpfe gegeneinander. Mit  $\Delta Q_{\text{HL}} = \sqrt{6} \Delta r_{\text{HL}} \approx 0.5 \text{ Å}$ , einer mittleren Kraftkonstanten  $f$  von  $2 \times 10^5 \text{ dyn cm}^{-1}$  und einer typischen Schwingungsenergie  $\hbar\omega$  zwischen  $200$  und  $300 \text{ cm}^{-1}$  kann der Wert für  $S$  von ca.  $40$  abgeschätzt werden<sup>[159]</sup>.

Die Änderung der Bindungslängen  $\Delta r_{\text{HL}}$ , die Kraftkonstante  $f$  sowie die Schwingungsenergie  $\hbar\omega$  und demzufolge auch der Huang-Rhys-Faktor  $S$  werden für Eisen(II)-Komplexe mit einer

Koordinationssphäre aus sechs Stickstoffatomen nur innerhalb eines verhältnismäßig kleinen Bereichs variieren. Was sich jedoch von Verbindung zu Verbindung stark ändern kann, ist  $\Delta E_{\text{HL}}^0$  und somit die reduzierte Energiefülle  $p$ . In Abbildung 30 a ist  $\ln[k_{\text{HL}}(T)]$ , berechnet mit  $S = 45$  und  $\hbar\omega =$

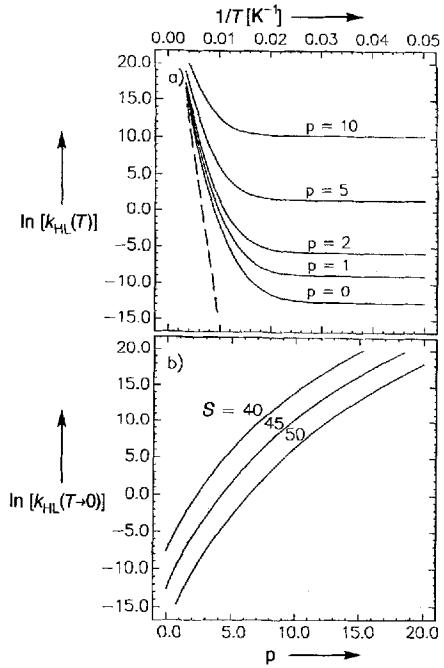


Abb. 30. a) Mit dem einfachen SCC-Modell berechnete Kurven von  $\ln[k_{\text{HL}}(T)]$  gegen  $1/T$  mit  $S = 45$ ,  $\hbar\omega = 250 \text{ cm}^{-1}$  und der reduzierten Energiefülle  $p$  als Parameter. Die gestrichelte Linie entspricht der klassischen Energiebarriere  $E^c = \hbar\omega S/4$  für kleine Werte von  $p$ . b) Geschwindigkeitskonstante für den Tunnelprozeß bei tiefen Temperaturen als  $\ln[k_{\text{HL}}(T \rightarrow 0)]$  gegen  $p$  aufgetragen, berechnet mit  $\hbar\omega = 250 \text{ cm}^{-1}$  und  $S = 40, 45$  und  $50$ .

$250 \text{ cm}^{-1}$  und für verschiedene Werte des Parameters  $p$ , gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Die charakteristischen Eigenschaften der resultierenden Kurven entsprechen einer temperaturunabhängigen Tunnelgeschwindigkeit bei tiefen Temperaturen und einem thermisch aktivierten Relaxationsprozeß bei höheren Temperaturen. Wie man Abbildung 30 b entnehmen kann, werden die so berechneten Geschwindigkeitskonstanten für den Tunnelprozeß bei tiefen Temperaturen  $k_{\text{HL}}(T \rightarrow 0)$  für kleine reduzierte Energiefüllen  $p$  sehr klein und nehmen mit zunehmendem  $p$ -Wert exponentiell zu, was als Gesetz der inversen Energiefülle (inverse energy gap law) im Grenzfall der starken vibronischen Kopplung mit  $S \gg p$  bezeichnet wird. Die zu erwartenden Aktivierungsenergien bei hohen Temperaturen hingegen nehmen mit zunehmendem  $p$  ab. Sie ist auch für  $p = 0$  kleiner als die klassische Energiebarriere  $E^c = S \hbar\omega/4$  von ca.  $2500$ – $3000 \text{ cm}^{-1}$ . Somit führt auch die thermisch aktivierte Relaxation nicht über die klassische Energiebarriere und muß demzufolge als nichtadiabatischer Tunnelprozeß aus thermisch angeregten Schwingungsniveaus des HS-Zustands interpretiert werden.

Offensichtlich zeigen die mit dem einfachen SCC-Modell berechneten Kurven von  $\ln[k_{\text{HL}}(T)]$  gegen  $1/T$  dasselbe allgemeine Verhalten wie die experimentell erhaltenen Kurven, mit einer nur schwachen Temperaturabhängigkeit für Temperaturen un-

terhalb etwa 80 K und einem thermisch aktivierten Bereich oberhalb ca. 100 K. Im weiteren wird die Zunahme von  $k_{\text{HL}}(T \rightarrow 0)$  um gut zwölf Größenordnungen von ca.  $5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  für die Spincrossover-Verbindungen  $[\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  auf  $6 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  für den LS-Komplex  $[\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$  im SCC-Modell im Grenzfall der starken vibronischen Kopplung mit  $S \gg p$  als Gesetz der inversen Energielücke vorausgesagt.

Obwohl die Übergangstemperatur  $T_{1/2}$  des thermischen Spinübergangs nur ein grobes Maß für die Energielücke  $\Delta E_{\text{HL}}^0$  und somit für  $p$  ist, nehmen die experimentell bestimmten  $k_{\text{HL}}(T \rightarrow 0)$ -Werte in der Tat mit steigendem  $T_{1/2}$  drastisch zu (Abb. 31). Für eine quantitativer Überprüfung des Gesetzes

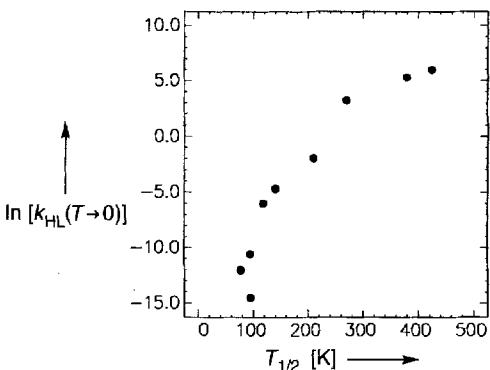


Abb. 31. Experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstanten für den Tunnelprozeß bei tiefen Temperaturen aufgetragen als  $\ln[k_{\text{HL}}(T \rightarrow 0)]$  gegen die Übergangstemperatur  $T_{1/2}$  (aus Lit. [183]).

der inversen Energielücke müßten die reduzierten Energielücken  $p$  der untersuchten Komplexe bekannt sein. Leider sind  $\Delta E_{\text{HL}}^0$  und demzufolge  $p$  experimentell nur sehr schwer zugänglich.

Für die drei Mischkristallverbindungen in Tabelle 2 mit einer Übergangstemperatur  $T_{1/2} < 100 \text{ K}$ ,  $[\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ ,  $[\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  und  $[\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH} \cdot \text{MeOH}$  mit  $T_{1/2} \approx 120 \text{ K}$  ein solcher zwischen ca. 1 und 2 angemessen. Die experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten für den Tunnelprozeß  $k_{\text{HL}}(T \rightarrow 0)$  der vier Verbindungen liegen allesamt in dem vom einfachen SCC-Modell mit  $S \approx 45$  vorausgesagten Bereich. Für die LS-Verbindungen  $[\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ , die mit  $\Delta E_{\text{HL}}^0 \approx 2500 \text{--} 3500 \text{ cm}^{-1}$  nicht allzuweit von den Spincrossover-Komplexen entfernt sind, ist  $p$  sicher größer 10, und für einen solchen  $p$ -Wert erwartet man in der Tat ein um mehr als zehn Größenordnungen größeres  $k_{\text{HL}}(T \rightarrow 0)$  als für die erstgenannten Mischkristalle. Daraus kann geschlossen werden, daß die Abschätzung des Huang-Rhys-Faktors  $S \approx 45$  realistisch ist, und es können den übrigen Verbindungen die in Tabelle 2 aufgeführten Werte der reduzierten Energielücke  $p$  zugeordnet werden.

Es wäre vermessens, eine quantitative Übereinstimmung der experimentellen  $\ln[k_{\text{HL}}(T)]$ -gegen  $-1/T$ -Kurven mit den berechneten Kurven des SCC-Modells mit harmonischen Potentialen und identischen Kraftkonstanten zu erwarten. Dazu sind dessen Annahmen zu wenig exakt. Zwar sagt das Modell durchaus eine thermisch aktivierte HS  $\rightarrow$  LS-Relaxation bei höheren Tempe-

raturen voraus, mit einer Aktivierungsenergie, die kleiner als die klassische Energiebarriere zwischen den Potentialtöpfen ist, aber der Übergang vom thermisch aktivierten Prozeß zum Tunnelprozeß bei tiefer Temperatur ist in den experimentell erhaltenen Kurven viel gradueller als in den berechneten. Die Symmetrie der untersuchten Eisen(II)-Komplexe ist in allen Fällen niedriger als die  $O_h$ -Symmetrie, so daß im allgemeinen mehr als eine totalsymmetrische Normalkoordinate vorhanden sein muß. Vor allem für den  $[\text{Fe}(\text{pic})_3]^{2+}$ -Komplex, in dem die eine Hälfte der koordinierenden Stickstoffatome zu  $\text{NH}_2$ -Gruppen und die andere zu Pyridinringen gehört, sind sicher mindestens zwei Schwingungen mit ziemlich unterschiedlichen Frequenzen aktiv, was eben diesen graduelleren Übergang zur Folge haben kann. Auch sind die experimentell bestimmten Aktivierungsenergien im Hochtemperaturbereich immer noch niedriger als die mit dem einfachen SCC-Modell berechneten. Die Berücksichtigung anharmonischer Terme in den Potentialen würde eine Korrektur in die richtige Richtung bewirken. Der Einfluß der anharmonischen Terme macht sich im Grenzfall der starken Kopplung erst bei höheren Temperaturen bemerkbar und hat, im Gegensatz zum Fall der schwachen oder intermediären vibronischen Kopplung<sup>[184]</sup>, keine Verschiebung der Geschwindigkeiten um mehrere Größenordnungen zur Folge.

Im SCC-Modell wird die Kopplung an die niedrfrequenten Gitterphononen grundsätzlich vernachlässigt. Diese dienen nur implizit als Wärmereservoir für die Energiedissipation und gewährleisten die Energieerhaltung, denn in Wirklichkeit stimmen die Schwingungsniveaus in HS- und LS-Zustand energetisch sicher nicht immer so genau überein, wie im einfachen SCC-Modell angenommen wird. Für hohe Temperaturen, wo die niedrfrequenten Phononen im wesentlichen aufgetaut sind, ist dies berechtigt, aber für tiefe Temperaturen müßte die Kopplung an die niedrfrequenten Phononen explizit berücksichtigt werden. Diese bewirkt nämlich, daß die experimentellen Relaxationsgeschwindigkeiten bei tiefen Temperaturen nicht ganz so temperaturunabhängig sind, wie die mit dem SCC-Modell berechneten<sup>[158, 185]</sup>.

Wie steht es mit anderen Spincrossover-Verbindungen, zum Beispiel Eisen(III)-Komplexe mit einem  ${}^6A_1 \rightarrow {}^2T_2$ - oder Cobalt(II)-Komplexe mit einem  ${}^2E \rightarrow {}^4T_1$ -Spinübergang? Für Eisen(III)- und Cobalt(II)-Spincrossover-Komplexe in Lösung wurden HS  $\rightarrow$  LS-Relaxationsgeschwindigkeiten im Bereich von ca.  $10^7 \text{--} 10^{10} \text{ s}^{-1}$  bei Raumtemperatur bestimmt<sup>[55]</sup>, und Lawthers und McGarvey<sup>[186]</sup> haben sogar in Eisen(III)-Systemen erfolgreich mit gepulster Laseranregung gearbeitet. Das heißt, zumindest in Eisen(III)-Komplexen findet ein LIESSTähnlicher Prozeß statt, und im Prinzip sollte man eine ähnliche Temperaturabhängigkeit der HS  $\rightarrow$  LS-Relaxationsgeschwindigkeiten wie für die Eisen(II)-Verbindungen beobachten können. Jedoch werden die Geschwindigkeitskonstanten für den Tunnelprozeß bei tiefen Temperaturen für Eisen(III)- und Cobalt(II)-Spincrossover-Verbindungen mehrere Größenordnungen größer sein als die für die Eisen(II)-Komplexe, denn  $\Delta r_{\text{HL}}$  und demzufolge  $S$  sind für letztere wesentlich kleiner. Ein typischer Wert von  $\Delta r_{\text{HL}}$  für eine Eisen(III)-Verbindung ist  $0.11 \text{ \AA}$ <sup>[187]</sup>, und damit wird  $S \approx 17$ . Buhks et al.<sup>[67]</sup> berechneten für Eisen(III) ein elektronisches Matrixelement  $\beta_{\text{HL}}$  von ca.  $50 \text{ cm}^{-1}$ , somit kann für den Fall einer kleinen reduzierten Energielücke  $p$  eine Tunnelgeschwindigkeitskonstante

$k_{\text{HL}}(T \rightarrow 0)$  von ca.  $10^5$ – $10^7$  s $^{-1}$  bei tiefer Temperatur abgeschätzt werden. LIESST im eigentlichen Sinne ist also für Eisen(III)-Spincrossover-Verbindungen nicht zu erwarten. Für Cobalt(II)-Komplexe gestaltet sich die entsprechende Abschätzung schwieriger, denn der  $^2E$ -Zustand ist im allgemeinen einem starken Jahn-Teller-Effekt unterworfen, so daß das SCC-Modell sicher eine schlechte Näherung darstellt. Aber auch für Cobalt(II)-Spincrossover-Verbindungen ist kein LIESST im eigentlichen Sinn zu erwarten.

### 5.3. Kooperative Effekte in der HS → LS-Relaxation von $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$

Bereits anlässlich der Diskussion der photophysikalischen Eigenschaften des Spincrossover-Verbindung  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  in Abschnitt 4.1 wurde kurz darauf hingewiesen, daß auch in diesem konzentrierten Komplex kooperative Effekte auftreten, die sich unter anderem auf den thermischen Spinübergang auswirken.

Im verdünnten Mischkristall  $[\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  ( $x \approx 0.1$ ) verlaufen die HS → LS-Relaxationskurven, wie für alle Mischkristallsysteme aus Abschnitt 5.1, einfach exponentiell<sup>[188]</sup>. Aufgrund der kooperativen Effekte treten in konzentrierten Mischkristallen starke Abweichungen von einer Kinetik erster Ordnung auf<sup>[166, 188]</sup>, die im folgenden diskutiert werden sollen.

#### 5.3.1. Experimentelle Resultate

In Abbildung 32 ist die  $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$ -Bande, aufgenommen in äquidistanten Zeitintervallen von 120 s nach erfolgter vollständiger lichtinduzierter LS → HS-Umwandlung, bei 57.0 K für

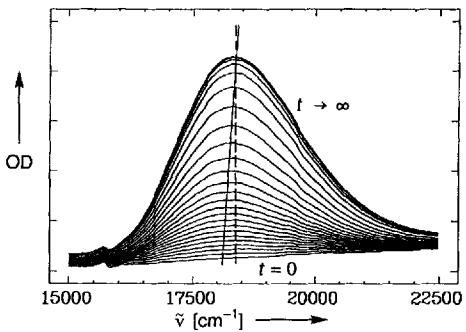


Abbildung 32. Zeitaufnahmen der  $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$ -Bande in  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  bei 57.0 K nach erfolgter vollständiger lichtinduzierter LS → HS-Umwandlung. Die Spektren wurden in Zeitintervallen von 120 s aufgenommen (aus Lit. [189]).

konzentriertes  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  dargestellt. Abbildung 33 zeigt die über die relative optische Dichte im Bandenmaximum als Funktion der Zeit gewonnenen HS → LS-Relaxationskurven als  $\gamma_{\text{LS}}(t)$  bei Temperaturen zwischen 50 und 60 K, und zwar in der unterkühlten kristallographischen Hochtemperaturphase. Die Abweichung vom einfachen exponentiellen Verhalten ist offensichtlich. Der sigmoidale Kurvenverlauf bedeutet, daß sich die HS → LS-Relaxation mit zunehmendem LS-Anteil  $\gamma_{\text{LS}}$  selbst beschleunigt. Diese Beschleunigung ist auf den sich mit zunehmen-

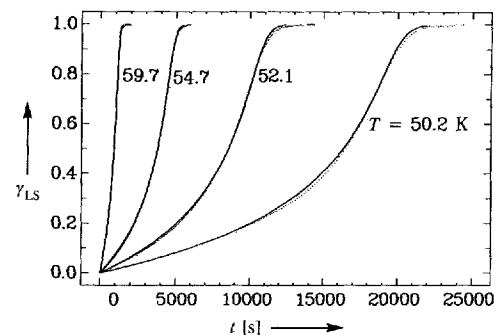


Abbildung 33. Vollständige HS → LS-Relaxationskurven für  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  in der kristallographischen Hochtemperaturphase. (· · ·) Experimentell bestimmte Kurven, (—) Kurvenanpassung mit dem Ansatz für  $k_{\text{HL}}(\gamma_{\text{LS}})$  nach Gleichung (28) (aus Lit. [189]).

dem LS-Anteil aufbauenden internen Druck (Bilddruck) zurückzuführen, der durch die mit dem Spinwechsel verbundene Volumenänderung  $\Delta V_{\text{HL}} = V_{\text{HS}} - V_{\text{LS}}$  der Komplexe hervorgerufen wird (siehe Abschnitt 3.4.1). Die Relaxationsgeschwindigkeit ist eine Funktion dieses Drucks und somit auch eine Funktion des LS-Anteils  $\gamma_{\text{LS}}$ . Die Differentialgleichung (27) ist nach

$$\frac{d\gamma_{\text{LS}}}{dt} = k_{\text{HL}}(1 - \gamma_{\text{LS}}) \quad (27)$$

wie vor gültig, nur ist jetzt  $k_{\text{HL}}$  keine Konstante mehr, sondern eine Funktion des LS-Anteils  $\gamma_{\text{LS}}$ . Mit dem phänomenologischen Ansatz für die  $k_{\text{HL}}$ -Abhängigkeit von  $\gamma_{\text{LS}}$  jedoch lassen sich die Relaxationskurven gut empirisch beschreiben [Gl. (28)].

$$k_{\text{HL}}(\gamma_{\text{LS}}, T) = k_{\text{HL}}^0(T) \cdot e^{a(T)\gamma_{\text{LS}}} \quad (28)$$

In Abbildung 34 sind die Werte für  $k_{\text{HL}}^0(T)$  und  $a(T)$ , wie sie aus einer numerischen Kurvenanpassung resultieren, aufgetragen. Im Rahmen der experimentellen Genauigkeit ist  $k_{\text{HL}}^0(T)$  gleich

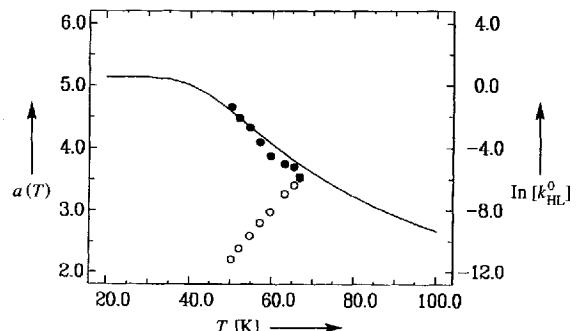


Abbildung 34.  $a(T)$  und  $\ln[k_{\text{HL}}^0(T)]$  aus der Kurvenanpassung in Abbildung 33 für  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ . ●:  $a(T)$  experimentell, —:  $a(T)$  berechnet wie im Text beschrieben. ○:  $\ln[k_{\text{HL}}^0(T)]$  (aus Lit. [189]).

groß wie die HS → LS-Relaxationsgeschwindigkeit  $k_{\text{HL}}(T)$  des exponentiellen Zerfalls des HS-Zustands des verdünnten Mischkristalls  $[\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  mit  $x \approx 0.1$  (siehe Abb. 28). Dies ist nicht weiter erstaunlich, da  $v_{\text{Zn}}$ , wie erwähnt, ungefähr gleich groß ist wie  $v_{\text{HS}}$ , so daß der interne Druck im reinen  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  zu Beginn der Relaxation gleich groß ist wie im verdünnten Mischkristall.

In Abbildung 33 sind die mit diesem phänomenologischen Ansatz berechneten HS → LS-Relaxationskurven eingezeichnet, die sehr gut mit den experimentell erhaltenen Kurven übereinstimmen.

Eine sorgfältige Analyse der Lage der  $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$ -Bande während der Relaxation ergibt eine Verschiebung derselben zu höheren Energien<sup>[189]</sup>. In Abbildung 35 ist diese Verschiebung, die

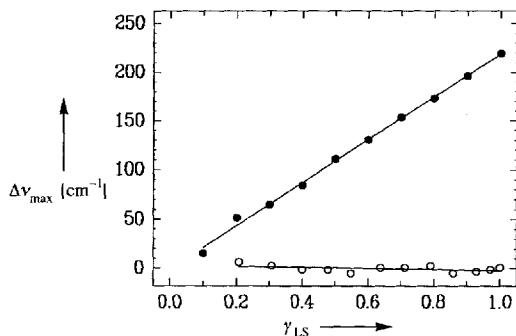


Abb. 35. Verschiebung des  $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$ -Bandenmaximums als Funktion von  $\gamma_{LS}$  für  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  bei 57.0 K relativ zum Bandenmaximum extrapoliert auf  $\nu_{max}$  ( $\gamma_{LS} = 0$ ) = 18100 cm<sup>-1</sup>; ●: experimentell, —: lineare Regression mit der Steigung  $\Delta\nu_0 = 219(4)$  cm<sup>-1</sup>. Zum Vergleich ist auch die Verschiebung für den verdünnten Mischkristall  $[\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  ( $x \approx 0.1$ ; ○) gezeigt (aus Lit. [190]).

sich als linear in  $\gamma_{LS}$  erweist, für die Relaxationskurve bei 57.0 K dargestellt. Im Mischkristall  $[\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  ( $x \approx 0.1$ ) ist keine solche Verschiebung beobachtbar. Gemäß dem Tanabe-Sugano-Diagramm (siehe Abb. 1) entspricht die Verschiebung für das konzentrierte System einer Zunahme der Ligandenfeldstärke der LS-Spezies um  $10Dq^{LS}$  während der Relaxation gemäß Gleichung (29), wobei  $\Delta\nu_{max} = 219(4)$  cm<sup>-1</sup>

$$10Dq^{LS}(\gamma_{LS}) = 10Dq^{LS}(\gamma_{LS}) - 10Dq^{LS}(\gamma_{LS} = 0) = \Delta\nu_{max} \gamma_{LS} \quad (29)$$

die Steigung der Ausgleichsgerade in Abbildung 35 ist. Verglichen mit den mittleren Werten für  $10Dq^{LS}$  und  $10Dq^{HS}$  von ca. 20 550 beziehungsweise 12 200 cm<sup>-1</sup> (vergleiche Abschnitt 4) ist  $\Delta\nu_{max}$  klein.

### 5.3.2. Diskussion im Rahmen des SCC-Modells

Die Zunahme der Relaxationsgeschwindigkeit um bis zu zwei Größenordnungen bei einer gegebenen Temperatur ( $a = 4.5$  bei  $T = 55$  K) wird, wie bereits erwähnt, auf die Zunahme des internen Drucks während der Relaxation zurückgeführt. Dieser Druck bewirkt, wie in Abbildung 36 schematisch dargestellt, sowohl eine horizontale als auch eine vertikale Verschiebung der Potentialöpfe von Ausgangs- und Endzustand relativ zueinander. Das heißt, die Nullpunktsenergiedifferenz  $\Delta E_{HL}^0$  und die Änderung der Bindungslängen  $\Delta r_{HL}$  sind abhängig von  $\gamma_{LS}$ . Damit werden natürlich auch die Parameter, die in den thermischen Mittelwert des Franck-Condon-Faktors  $F_p(T)$  gemäß Gleichung (23) eingehen, nämlich der Huang-Rhys-Faktor  $S$  und die reduzierte Energielücke  $p$ , im konzentrierten Material Funktionen von  $\gamma_{LS}$ .

Die Änderung in der Bindungslängendifferenz während der Relaxation  $\delta\Delta r_{HL}(\gamma_{LS})$  kann über die  $1/r^6$ -Abhängigkeit der Li-

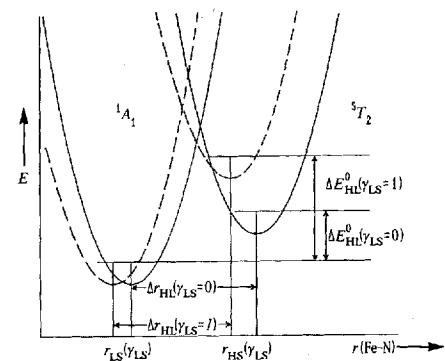


Abb. 36. Schematische Darstellung der Verschiebung der Potentialöpfe von HS- und LS-Zustand relativ zueinander infolge des Aufbaus eines internen Drucks während der Relaxation.

gandenfeldstärke abgeschätzt werden.  $\delta\Delta r_{HL}$  zwischen Anfang und Ende der Relaxation beträgt etwa  $2 \times 10^{-3}$  Å und ist somit wesentlich kleiner als  $\Delta r_{HL} \approx 0.18$  Å. Die daraus resultierende Änderung des Huang-Rhys-Faktors während der Relaxation  $\delta S(\gamma_{LS})$  wird ebenfalls viel kleiner sein als der mittlere Huang-Rhys-Faktor  $S$ , und damit folgt eine lineare Abhängigkeit von  $\delta S(\gamma_{LS})$  gemäß Gleichung (30)<sup>[189]</sup>. Mit einem mittleren Wert für  $S$  von ca. 45 wird  $a_s \approx -1$ .

$$\delta S(\gamma_{LS}) := S(\gamma_{LS}) - S(\gamma_{LS} = 0) \approx 2 \frac{\delta \Delta r_{HL}(\gamma_{LS})}{\Delta r_{HL}} S := a_s \gamma_{LS} \quad (30)$$

Im Prinzip ist über  $10Dq^{LS}$  nur die elektronische Energie der angeregten Zustände beim Gleichgewichtsabstand des LS-Zustands gemäß dem Tanabe-Sugano-Diagramm in Abbildung 1 bestimmt. Mit einer INDO-SCF-MO-Rechnung haben Clack und Smith<sup>[191]</sup> gezeigt, daß  $10Dq^{LS}$  und die Nullpunktsenergiedifferenz zwischen HS- und LS-Zustand  $\Delta E_{HL}^0$  linear mit der Steigung 1 voneinander abhängig sind. Demzufolge gilt für die Änderung der Nullpunktsenergiedifferenz  $\delta\Delta E_{HL}(\gamma_{LS})$  während der Relaxation Gleichung (31), was einer Änderung der Null-

$$\delta\Delta E_{HL}^0(\gamma_{LS}) := \Delta E_{HL}^0(\gamma_{LS}) - \Delta E_{HL}^0(\gamma_{LS} = 0) \approx \delta 10Dq^{LS}(\gamma_{LS}) = \Delta\nu_{max} \gamma_{LS} \quad (31)$$

punktsenergiedifferenz von insgesamt  $\Delta\nu_{max} = 219$  cm<sup>-1</sup> während der Relaxation entspricht. Damit folgt für die Änderung der reduzierten Energielücke  $\delta p(\gamma_{LS})$  gemäß der Definition in Gleichung (24) Gleichung (32). Da  $\Delta\nu_{max}$  in der Größenordnung von  $\hbar\omega$  ist, wird  $a_p \approx 1$ .

$$\begin{aligned} \delta p(\gamma_{LS}) := p(\gamma_{LS}) - p(\gamma_{LS} = 0) &\approx \frac{\delta\Delta E_{HL}^0(\gamma_{LS})}{\hbar\omega} \\ &= \frac{\Delta\nu_{max}}{\hbar\omega} \cdot \gamma_{LS} := a_p \gamma_{LS} \end{aligned} \quad (32)$$

Mit  $\delta p(\gamma_{LS})$  und  $\delta S(\gamma_{LS})$  kann die  $\gamma_{LS}$ -Abhängigkeit des thermischen Mittelwerts des Franck-Condon-Faktors  $F_p(T)$  [vergleiche Gl. (23)] berechnet werden. Mit einigen Näherungen folgt damit insbesondere für die Geschwindigkeitskonstante für den Tunnelprozeß bei tiefer Temperatur im Grenzfall der starken vibronischen Kopplung Gleichung (33a)<sup>[189]</sup>. Dabei wurden für

# AUFSÄTZE

$$k_{\text{HL}}(\gamma_{\text{LS}}, T \rightarrow 0) \approx k_{\text{HL}}(\gamma_{\text{LS}} = 0, T \rightarrow 0) \cdot e^{a(T \rightarrow 0)\gamma_{\text{LS}}} \quad (33 \text{a})$$

$$a(T \rightarrow 0) = a_p \ln S - a_s \approx 5 \quad (33 \text{b})$$

$S$  ein mittlerer Wert von ca. 45 und für  $a_p$  und  $a_s$  die oben abgeschätzten Werte von ca. 1 beziehungsweise ca. -1 eingesetzt. Der erste Term in Gleichung (33 b),  $a_p \ln S$ , kann auf die Zunahme von  $\Delta E_{\text{HL}}^0$  während der Relaxation gemäß des in Abschnitt 5.2 formulierten Gesetzes der inversen Energielücke zurückgeführt werden. Der zweite Term,  $a_s$ , resultiert, wenn man zusätzlich die Änderung in  $\Delta r_{\text{HL}}$  mitberücksichtigt.

Es kann nun numerisch gezeigt werden, daß diese Form auch für  $T > 0$  ihre Gültigkeit behält, und in Abbildung 34 ist der theoretische Verlauf von  $a(T)$  entsprechend eingezzeichnet. Unterhalb etwa 50 K, im Temperaturbereich des Tunnelprozesses also, ist  $a(T)$  temperaturunabhängig, oberhalb ca. 50 K jedoch nimmt es mit  $1/T$  ab, was sehr gut mit den experimentellen Werten auch in ihrer absoluten Größe übereinstimmt. Das einfache SCC-Modell der Theorie der nichtadiabatischen Multiphononenrelaxation, unter Berücksichtigung der spektroskopisch beobachteten Verschiebungen der Potentialtöpfe von Ausgangs- und Endzustand, kann also in einem quantenmechanisch konsistenten Bild die kooperativen Effekte in der  $\text{HS} \rightarrow \text{LS}$ -Relaxation von  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  erklären.

Spiering et al.<sup>[40]</sup> (vergleiche Abschnitt 3) haben die elastischen Wechselwirkungen beim Spinübergang im Festkörper in einem Kontinuumsmodell betrachtet, ohne festzulegen, wie sich die elastischen Energien im einzelnen verteilen. In  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  in der kristallographischen Hochtemperaturphase wird offensichtlich ein großer Teil dieser Energie von den Metall-Ligand-Bindungen aufgenommen, und zwar gleichmäßig. Dies ist verständlich, denn in der hochsymmetrischen Raumgruppe der Hochtemperaturphase muß das Inversionszentrum am Komplex erhalten bleiben.

### 5.3.3. Vergleich mit dem Gitterausdehnungsmodell

Zum Abschluß soll nun noch der Zusammenhang zwischen der thermodynamischen Behandlung des Spinübergangs in Abschnitt 3 im Rahmen des Gitterausdehnungsmodells und den kooperativen Effekten in der  $\text{HS} \rightarrow \text{LS}$ -Relaxation hergestellt werden. Den Arbeiten von Adler et al.<sup>[58, 59]</sup> folgend soll dies mit der semiklassischen Theorie der absoluten Geschwindigkeit (absolute rate theory) getan werden, denn in  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ , mit einem  $k_{\text{HL}}^0(T \rightarrow 0)$ -Wert von  $< 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ , findet im zur Diskussion stehenden Temperaturbereich, mit Geschwindigkeitskonstanten zwischen  $10^{-4}$  und  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$ , die  $\text{HS} \rightarrow \text{LS}$ -Relaxation bereits als thermisch aktivierter Prozeß statt. Gemäß der Theorie der absoluten Geschwindigkeit gilt Gleichung (34)<sup>[174, 192]</sup>.  $\Delta H_{\text{HL}}^\pm$  und  $\Delta S_{\text{HL}}^\pm$  bezeichnen die Aktivie-

$$k_{\text{HL}} = \frac{k_B T}{h} \chi e^{-(\Delta H_{\text{HL}}^\pm - T \Delta S_{\text{HL}}^\pm)/k_B T} \quad (34)$$

rungsenthalpie bzw. Aktivierungsentropie und  $\chi$  den Transmissionskoeffizienten als Maß für die Wahrscheinlichkeit eines ISC-Prozesses im Übergangszustand. Für  $\Delta S_{\text{HL}}^\pm$  wird keine starke Abhängigkeit vom LS-Anteil  $\gamma_{\text{LS}}$  erwartet. Es ist vielmehr  $\Delta H_{\text{HL}}^\pm$ , das über die Änderung der elastischen Energie des Über-

gangszustands  $\Delta_E^\pm$  mit fortlaufender Relaxation von  $\gamma_{\text{LS}}$  abhängig ist [Gl. (35)]. Dabei ist  $\Delta H_{\text{HL}}^\pm(\gamma_{\text{LS}} = 0)$  die Aktivierungs-

$$\Delta H_{\text{HL}}^\pm(\gamma_{\text{LS}}) = \Delta H_{\text{HL}}^\pm(\gamma_{\text{LS}} = 0) + \Delta_E^\pm(\gamma_{\text{LS}}) \quad (35)$$

enthalpie zu Beginn der  $\text{HS} \rightarrow \text{LS}$ -Relaxation. Die Änderung der elastischen Energie des Übergangszustands  $\Delta_E^\pm$  infolge des sich ändernden internen Drucks während der Relaxation ist, in Analogie zur Differenz in der elastischen Energie zwischen HS- und LS-Zustand [siehe Gl. (15)] gegeben durch die Gleichungen (36).

$$\begin{aligned} \Delta_E^\pm &= -\frac{K(\gamma_0 - 1)\gamma_0}{v_e} (v_{\text{HS}} - v_{\text{LS}})(v_{\text{HS}} - v^\pm)\gamma_{\text{LS}} \\ &= -2\Gamma q^\pm \gamma_{\text{LS}} \end{aligned} \quad (36 \text{a})$$

$$q^\pm = \frac{v_{\text{HS}} - v^\pm}{v_{\text{HS}} - v_{\text{LS}}} \quad (36 \text{b})$$

Dabei sind  $v_{\text{HS}}$ ,  $v_{\text{LS}}$  die Volumina des Komplexes im HS- bzw. LS-Zustand und  $v^\pm$  das Volumen des aktivierten Komplexes. Der Anteil an aktiviertem Komplex  $\gamma^\pm$  wird, da er sehr viel kleiner als 1 ist, vernachlässigt. Mit der linearen  $\gamma_{\text{LS}}$ -Abhängigkeit von  $\Delta_E^\pm$  im thermisch aktivierte Bereich kann nun  $a(T)$  mit  $\Delta_E^\pm$  durch den Vergleich der Gleichungen (34) und (28) gemäß Gleichung (37) bestimmt werden. Wie bereits erwähnt und aus

$$a(T) = 2\Gamma q^\pm/k_B T \quad (37)$$

Abbildung 34 ersichtlich, folgt  $a(T)$  gut einer  $1/T$ -Abhängigkeit, und es resultiert ein Wert für  $2\Gamma q^\pm$  von ca.  $164(6) \text{ cm}^{-1}$ .

Das Volumen des aktivierten Komplexes  $v^\pm$  muß zwischen  $v_{\text{HS}}$  und  $v_{\text{LS}}$  liegen, denn die Reaktionskoordinate ist ja im wesentlichen durch die totalsymmetrische Stretschwingerung bestimmt. Obwohl die Kraftkonstanten von HS- und LS-Zustand nicht genau gleich sind, befindet sich der klassische Schnittpunkt der beiden Potentialtöpfe nicht allzu weit von der Mitte zwischen  $r_{\text{HS}}$  und  $r_{\text{LS}}$  entfernt. Und in der Tat resultiert mit dem Wert für die Wechselwirkungskonstante  $\Gamma$  von etwa  $170 \text{ cm}^{-1}$ , wie er aus dem thermischen Spinübergang erhalten wurde, für  $q^\pm$  ein Wert von ca. 0.5. Das zeigt, daß für das  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ -System in der kristallographischen Hochtemperaturphase mit seiner hohen Symmetrie die Reaktionskoordinate mit der totalsymmetrischen Stretschwingerung wirklich gut beschrieben ist.

## 6. Schlußbemerkungen und Ausblick

Obwohl das Phänomen des thermischen Spinübergangs schon vor mehr als sechzig Jahren an Eisen(III)-Komplexverbindungen entdeckt wurde, blühte die Spincrossover-Forschung erst mit der Entdeckung des Phänomens an Eisen(II)-Komplexen in den sechziger Jahren auf. In erster Linie resultiert dies einerseits aus der großen Vielfalt von unterschiedlichen Spinübergangsverläufen im Festkörper und andererseits aus der Entdeckung des Mößbauer-Effekts, der dem Festkörperchemiker eine ausgezeichnete mikroskopische Methode für die Untersuchung der Elektronenstruktur von Eisenkomplexen erschloß. Darüber hinaus haben magnetische Suszeptibilitätsmessungen,

Elektronenanregungs- und Schwingungsspektroskopie, Kristallstrukturanalyse und Kalorimetrie eine Fülle von Daten erbracht, die uns heute in die Lage versetzen, wesentliche Aspekte des thermischen Spinübergangs und die Relaxation des durch Lichteinstrahlung (LIESST-Effekt) erzeugten metastabilen Spinzustands sowohl im Festkörper als auch in flüssiger Phase zu verstehen. So hat man gelernt, daß man das Spinübergangsverhalten durch Veränderungen im Ligandensystem, Austausch von nichtkoordinierten Anionen und Solvensmolekülen im Festkörper, Metallverdünnung im Komplex sowie durch physikalische Einflüsse wie Druck, Magnetfeld, Kristallqualität empfindlich beeinflussen kann. Damit läßt sich die Ligandenfeldstärke am Metallzentrum verändern und die Spinübergangskurve auf der Temperaturskala verschieben.

In mehr als zwei Jahrzehnten Spincrossover-Forschung haben wir unser Interesse nahezu ausschließlich auf den Festkörper gerichtet. Gründe dafür waren einerseits die Vielfalt unterschiedlicher Spinübergangstypen im Festkörper und andererseits die Tatsache, daß das Spinübergangsverhalten in Lösung gezielt veränderbar ist (durch sterische und elektronische Einflüsse des Ligandensystems), im Festkörper sich aber solche Vorhersagen als unmöglich erwiesen. Bereits in einem frühen Stadium der Spincrossover-Forschung war klar, daß kooperative Wechselwirkungen den Spinübergang im Festkörper begleiten und über die lokalen (sterischen und elektronischen) Einflüsse am Komplex hinaus für die Vielfalt der Spinübergangstypen verantwortlich sind. Unser Hauptanliegen galt der Aufklärung der Natur dieser Wechselwirkungen. Mit der Entwicklung eines Modells auf der Grundlage der Elastizitätstheorie, wobei die enorme Volumenänderung und die damit verbundene Änderung der elastischen Energien beim Spinübergang betrachtet werden, haben wir einen wesentlichen Fortschritt im Verständnis des Mechanismus der Wechselwirkungen erreicht.

Die Entdeckung, daß Eisen(II)-Spincrossover-Verbindungen sich auch mit Licht unterschiedlicher Wellenlänge zwischen den Spinzuständen hin- und herschalten lassen (LIESST-Effekt), wobei der metastabile Zustand extrem langlebig sein kann, war eine Überraschung, denn in der Photochemie hatten Eisen(II)-Koordinationsverbindungen wegen fehlender Lumineszenzeigenschaften keine herausragende Rolle gespielt und keine besondere Aufmerksamkeit erregt. Wir haben die Kinetik des strahlunglosen Zerfalls des LIESST-Zustands intensiv untersucht und dabei gelernt, daß die vom exponentiellen Gesetz abweichenden Zerfallskurven auf der Grundlage des Modells der elastischen Wechselwirkungen verstanden werden können. Die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten (Tunnelverhalten bei tiefen und Arrhenius-Abhängigkeit bei höheren Temperaturen) ist in Einklang mit der Theorie strahlungloser Übergänge.

Die Möglichkeit des Schaltens zwischen zwei Phasen mit stark abweichenden optischen und magnetischen Eigenschaften wie im vorliegenden Fall des LIESST-Effekts legt den Gedanken an mögliche Anwendungen in der optischen Informationstechnologie nahe. Dies auszuloten war ebenfalls Gegenstand unserer Untersuchungen. Aus unseren systematischen Untersuchungen der Zerfallskinetik muß man folgern, daß Langzeit-speicherung unter Nutzung des LIESST-Effekts nur bei hinreichend tiefen Temperaturen (< 80 K) möglich ist. Unsere Beobachtungen, daß die am Mechanismus beteiligten ISC, Pro-

zesse sehr schnell ablaufen (die Reziprokwerte der Geschwindigkeitskonstanten liegen im Subnanosekundenbereich) und hohe Quantenausbeuten zeigen (LS → HS in der Nähe von 1) und daß der metastabile HS-Zustand bei Raumtemperatur eine Lebensdauer im Nanosekundenbereich aufweist, lassen optische Schalter mit Spincrossover/LIESST-Materialien, die bei Raumtemperatur gerade noch im LS-Zustand vorliegen, als denkbar erscheinen. Unter Nutzung der auf dem großen Unterschied im Brechungsindex zwischen HS- und LS-Zustand beruhenden photodiffraktiven Eigenschaften von Eisen(II)-Komplexen könnten dazu insbesondere holographische Methoden eingesetzt werden<sup>[190]</sup>.

*Wir danken allen Mitarbeitern (Diplomanden, Doktoranden, Postdoc-Stipendiaten), die bei der Erarbeitung der hier beschriebenen Ergebnisse unserer Spincrossover- und LIESST-Forschung engagiert mitgewirkt haben; ihre Namen sind in den Literaturzitaten genannt. Ebenso danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Bundesministerium für Forschung und Technologie, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Stiftung Volkswagenwerk und dem Materialwissenschaftlichen Forschungszentrum der Universität Mainz für die finanzielle Unterstützung unserer Forschungsarbeit. A. Hauser dankt dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Gewährung von Stipendien und Forschungsbeihilfen.*

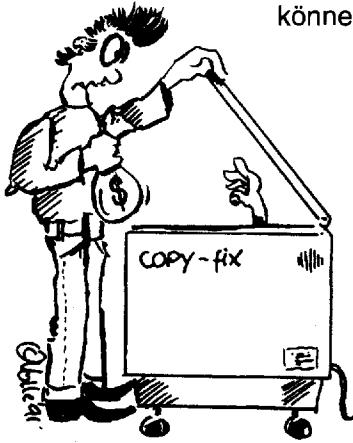
Eingegangen am 14. Juli 1993 [A 8]

- [1] L. Cambi, A. Cagnasso, *Atti Accad. Naz. Lincei* **1931**, *13*, 809.
- [2] L. Cambi, L. Szegő, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1931**, *64*, 259; *ibid.* **1933**, *66*, 656.
- [3] L. Cambi, L. Szegő, A. Cagnasso, *Atti Accad. Naz. Lincei* **1932 a**, *15*, 266; *ibid.* **1932 b**, *15*, 329.
- [4] L. Cambi, L. Malatesta, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1937**, *70*, 2067.
- [5] Die hier angegebenen elektronischen Ligandenfeldzustände beziehen sich auf die regulär-octaedrische Symmetrie; tatsächlich haben Spincrossover-Komplexverbindungen fast ausschließlich niedrigere Molekülsymmetrie.
- [6] H. L. Schläfer, G. Gliemann, *Einführung in die Ligandenfeldtheorie*, Akademische Verlagsgesellschaft, Wiesbaden, **1980**, S. 462.
- [7] W. A. Baker, H. M. Bobonich, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1184.
- [8] D. M. Halepoto, D. G. L. Holt, L. F. Larkworthy, G. J. Leigh, D. C. Povey, G. W. Smith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1322.
- [9] H. Imoto, A. Simon, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 308.
- [10] L. F. Lindoy, S. E. Livingstone, *Coord. Chem. Rev.* **1967**, *2*, 173.
- [11] E. K. Barefield, D. H. Busch, S. M. Nelson, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1968**, *22*, 457.
- [12] R. L. Martin, A. H. White, *Transition Met. Chem. Chem. Soc. NY* **1968**, *4*, 113.
- [13] E. König, *Coord. Chem. Rev.* **1968**, *3*, 471.
- [14] E. König, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1972**, *76*, 975.
- [15] E. König, G. Ritter, *Mössbauer Eff. Methodol.* **1974**, *9*.
- [16] H. A. Goodwin, *Coord. Chem. Rev.* **1976**, *18*, 293.
- [17] P. Gütlich, *Adv. Chem. Ser.* **1981**, *194*, 405.
- [18] P. Gütlich, *Struct. Bonding (Berlin)* **1981**, *44*, 83.
- [19] P. Gütlich in *Chemical Mössbauer Spectroscopy* (Hrsg.: R. H. Herber), Plenum, New York, **1984**, S. 27–64.
- [20] P. Gütlich in *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: G. J. Long), Plenum, New York, **1984**, S. 287–337.
- [21] E. König, G. Ritter, S. K. Kulshreshtha, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 219.
- [22] H. Toftlund, *Coord. Chem. Rev.* **1989**, *94*, 67.
- [23] P. Gütlich, A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *97*, 1.
- [24] P. Gütlich, R. Link, A. X. Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*, Springer, Berlin **1978**.
- [25] J. H. Takemoto, B. Hutchinson, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 705.
- [26] J. H. Takemoto, B. Streusand, B. Hutchinson, *Spectrochim. Acta Part A* **1974**, *30*, 827.
- [27] C. J. Ballhausen, H. B. Gray, *Molecular Orbital Theory*, Benjamin, New York, **1965**.
- [28] E. König, *Struct. Bonding (Berlin)* **1991**, *76*, 51.
- [29] L. Wiehl, G. Kiel, C. P. Köhler, H. Spiering, P. Gütlich, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1565.
- [30] V. Petroureas, J.-P. Tuchagues, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *137*, 21.
- [31] B. Gallois, J.-A. Real, C. Hauw, J. Zarcembowitch, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1152.

- [32] C. Cartier, P. Thuery, M. Verdaguer, J. Zarembowitch, A. Michalowicz, *J. Phys. Colloq. Suppl. No. 12*, **1986**, 47, C8-563.
- [33] H. Winkler, A. Sawaryn, A. X. Trautwein, A. S. Yousif, C. Hermes, H. Toftlund, R. H. Herber, *Hyperfine Interact.* **1988**, 42, 921.
- [34] E. König, *Prog. Inorg. Chem.* **1987**, 35, 527.
- [35] B. Gallois, T. Granier, F. Suez-Panama, J. A. Real, J. Zarembowitch, *Phase Transitions* **1991**, 32, 193.
- [36] L. Wiehl, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1993**, 49, 289.
- [37] M. Sorai, S. Seki, *J. Phys. Chem. Solids* **1974**, 35, 555.
- [38] T. Kambara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1981**, 50, 2257.
- [39] S. Ohnishi, S. Sugano, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1981**, 14, 39.
- [40] H. Spiering, E. Meissner, H. Köppen, E. W. Müller, P. Gütlich, *Chem. Phys.* **1982**, 68, 65.
- [41] I. Sanner, E. Meißner, H. Köppen, H. Spiering, P. Gütlich, *Chem. Phys.* **1984**, 86, 227.
- [42] P. Adler, L. Wiehl, E. Meißner, C. P. Köhler, H. Spiering, P. Gütlich, *J. Phys. Chem. Solids* **1987**, 48, 517.
- [43] N. Willenbacher, H. Spiering, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1988**, 21, 1423.
- [44] H. Spiering, N. Willenbacher, *J. Phys.: Condens. Matter* **1989**, 1, 10089.
- [45] T. Kambara, N. Sasaki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1982**, 51, 1694.
- [46] N. Sasaki, T. Kambara, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1982**, 15, 1035.
- [47] N. Sasaki, T. Kambara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1982**, 51, 1571.
- [48] F. Ogata, T. Kambara, N. Sasaki, K. I. Gondaira, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1983**, 16, 1391.
- [49] C. N. R. Rao, *Int. Rev. Phys. Chem.* **1985**, 4, 19.
- [50] M. Bacci, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, 86, 245.
- [51] K. Takahashi, *Z. Phys. B: Condens. Matter* **1988**, 71, 205.
- [52] N. Sasaki, T. Kambara, *Phys. Rev. B; Condens. Matter* **1989**, 40, 2442.
- [53] J.-A. Real, H. Bolvin, A. Bousseksou, A. Dworkin, O. Kahn, F. Varret, J. Zarembowitch, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 4650.
- [54] A. Bousseksou, J. Nasser, J. Linares, K. Boukheddaden, F. Varret, *J. Phys. I* **1992**, 2, 1381.
- [55] J. K. Beattie, *Adv. Inorg. Chem.* **1988**, 32, 1.
- [56] P. Adler, H. Spiering, P. Gütlich, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 3840.
- [57] P. Adler, H. Spiering, P. Gütlich, *Hyperfine Interact.* **1988**, 42, 1035.
- [58] P. Adler, A. Hauser, A. Vef, H. Spiering, P. Gütlich, *Hyperfine Interact.* **1989**, 47, 343.
- [59] P. Adler, H. Spiering, P. Gütlich, *J. Phys. Chem. Solids* **1989**, 50, 587.
- [60] M. Alflen, C. Hennen, F. Tuczek, H. Spiering, P. Gütlich, Zs. Kajcsos, *Hyperfine Interact.* **1989**, 47, 15.
- [61] H. Spiering, M. Alflen, P. Gütlich, A. Hauser, C. Hennen, U. Manthe, F. Tuczek, *Hyperfine Interact.* **1990**, 52, 113.
- [62] C. Hennen, M. Alflen, H. Spiering, P. Gütlich, *Hyperfine Interact.* **1990**, 56, 1527.
- [63] P. Gütlich, J. Ensling, F. Tuczek, *Hyperfine Interact.* **1994**, 84, 447.
- [64] S. Decurtins, P. Gütlich, C. P. Köhler, H. Spiering, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, 105, 1.
- [65] S. Decurtins, P. Gütlich, K. M. Hasselbach, H. Spiering, A. Hauser, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 2174.
- [66] S. Decurtins, P. Gütlich, C. P. Köhler, H. Spiering, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 430.
- [67] E. Buhks, G. Navon, M. Bixon, J. Jortner, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 2918.
- [68] A. Hauser, Habilitationsschrift, Universität Mainz, **1992**.
- [69] S. Sugano, Y. Tanabe, H. Kamimura, *Multiplets of Transition Metal Ions (Pure Appl. Phys.)* **1970**, 33.
- [70] M. A. Hoselton, L. J. Wilson, R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 1722.
- [71] B. A. Katz, C. E. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 6214.
- [72] M. Mikami-Kido, Y. Saito, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, 38, 452.
- [73] E. W. Müller, H. Spiering, P. Gütlich, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, 93, 567.
- [74] D. H. Everett, W. I. Whittom, *Trans. Faraday Soc.* **1952**, 48, 749.
- [75] D. H. Everett, F. W. Smith, *Trans. Faraday Soc.* **1954**, 50, 187.
- [76] D. H. Everett, *Trans. Faraday Soc.* **1954**, 50, 1077.
- [77] E. König, G. Ritter, W. Irler, S. M. Nelson, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, 37, 169.
- [78] E. W. Müller, H. Spiering, P. Gütlich, *J. Chem. Phys.* **1983**, 79, 1439.
- [79] H. Köppen, E. W. Müller, C. P. Köhler, H. Spiering, E. Meissner, P. Gütlich, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, 91, 348.
- [80] R. Jakobi, Dissertation, Universität Mainz, **1991**.
- [81] R. Jakobi, H. Spiering, P. Gütlich, *J. Phys. Chem. Solids* **1992**, 53, 267.
- [82] M. Mikami, M. Konno, Y. Saito, *Chem. Phys. Lett.* **1979**, 63, 566.
- [83] K. Kaji, M. Sorai, *Thermochim. Acta* **1985**, 88, 185.
- [84] Für die Überlasung von Apparateplänen und die außerordentliche Hilfsbereitschaft danken wir Herrn Prof. E. Gmelin vom Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart.
- [85] C. P. Köhler, R. Jakobi, E. Meissner, L. Wiehl, H. Spiering, P. Gütlich, *J. Phys. Chem. Solids* **1990**, 51, 239.
- [86] H. Inoue, H. Nakajima, T. Takahashi, H. Uchida, T. Shirai, E. Fluck, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, 59, 3483.
- [87] H. Irving, M. J. Mellor, *J. Chem. Soc.* **1962**, 5237.
- [88] H. A. Goodwin, R. N. Sylva, *Aust. J. Chem.* **1968**, 21, 83.
- [89] J. Fleisch, Dissertation, D17, Technische Hochschule Darmstadt, **1976**.
- [90] J. Fleisch, P. Gütlich, K. M. Hasselbach, E. W. Müller, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 958.
- [91] J. Fleisch, P. Gütlich, K. M. Hasselbach, E. W. Müller, *J. Phys. Colloq.* **1974**, 35, C6–659.
- [92] W. M. Reiff, G. J. Long, *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 2150.
- [93] J. Fleisch, P. Gütlich, K. M. Hasselbach, *Inorg. Chim. Acta* **1976**, 17, 51.
- [94] J. Fleisch, P. Gütlich, K. M. Hasselbach, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 1979.
- [95] L. M. Epstein, *J. Chem. Phys.* **1964**, 40, 435.
- [96] G. Bradley, V. McKee, S. M. Nelson, J. Nelson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 522.
- [97] K. Madeja, W.-H. Böhmer, N.-T. Thuy, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 447, 5.
- [98] M. G. Burnett, V. McKee, S. M. Nelson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 1492.
- [99] H. Toftlund, S. Yde-Andersen, *Acta Chem. Scand. Ser. A* **1981**, 35, 575.
- [100] P. L. Franke, J. G. Haasnoot, A. P. Zuur, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, 59, 5.
- [101] K. M. Kadish, C.-H. Su, D. Schaeper, C. L. Merrill, L. J. Wilson, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 3433.
- [102] D. Hojland, H. Toftlund, S. Yde-Andersen, *Acta Chem. Scand. Ser. A* **1983**, 37, 251.
- [103] S. P. Kao, Y. C. Jean, H. H. Wei, *Hyperfine Interact.* **1986**, 28, 711.
- [104] A. T. Baker, H. A. Goodwin, A. D. Rae, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 3513.
- [105] D. Onggo, J. M. Hook, A. D. Rae, H. A. Goodwin, *Inorg. Acta* **1990**, 173, 19.
- [106] D. Onggo, H. A. Goodwin, *Aust. J. Chem.* **1991**, 44, 1539.
- [107] M. Sorai, J. Ensling, P. Gütlich, *Chem. Phys.* **1976**, 18, 199.
- [108] P. Gütlich, R. Link, H. G. Steinhausen, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 2509.
- [109] P. Gütlich, H. Köppen, R. Link, H. G. Steinhausen, *J. Chem. Phys.* **1979**, 70, 3977.
- [110] H. L. Chum, J. A. Vanin, M. I. D. Holanda, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 1146.
- [111] P. Ganguli, P. Gütlich, E. W. Müller, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 3429.
- [112] G. A. Renovitch, W. A. Baker, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 6377.
- [113] M. Sorai, J. Ensling, K. M. Hasselbach, P. Gütlich, *Chem. Phys.* **1977**, 20, 197.
- [114] P. Gütlich, H. Köppen, H. G. Steinhausen, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, 74, 3.
- [115] A. M. Greenaway, C. J. O'Connor, A. Schrock, E. Sinn, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 2692.
- [116] A. M. Greenaway, E. Sinn, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 8080.
- [117] H. Köppen, Dissertation, Universität Mainz, **1985**.
- [118] H. G. Drickamer, C. W. Frank, *Electronic Transitions and the High Pressure Chemistry and Physics of Solids*, Chapman and Hall, London, **1973**.
- [119] D. M. Adams, G. J. Long, A. D. Williams, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 1049.
- [120] J. Pebler, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 4125.
- [121] E. König, G. Ritter, S. K. Kulshreshtha, J. Waigel, H. A. Goodwin, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 1896.
- [122] S. Usha, R. Srinivasan, C. N. R. Rao, *Chem. Phys.* **1985**, 100, 447.
- [123] E. Meissner, H. Köppen, C. P. Köhler, H. Spiering, P. Gütlich, *Hyperfine Interact.* **1987**, 36, 1.
- [124] G. J. Long, B. B. Hutchinson, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 608.
- [125] J. K. McCuisker, M. Zagulski, H. H. Drickamer, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 1380.
- [126] M. Konno, M. Mikami-Kido, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, 64, 339.
- [127] E. Meissner, H. Köppen, H. Spiering, P. Gütlich, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, 95, 163.
- [128] R. A. Binstead, J. K. Beattie, E. V. Dose, M. F. Tweedle, L. J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 5609.
- [129] Y. Qi, E. W. Müller, H. Spiering, P. Gütlich, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, 101, 503.
- [130] E. König, K. Madeja, *Inorg. Chem.* **1967**, 6, 48.
- [131] P. Ganguli, P. Gütlich, E. W. Müller, W. Irler, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 441.
- [132] M. S. Haddad, W. D. Federer, M. W. Lynch, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 1468.
- [133] E. W. Müller, H. Spiering, P. Gütlich, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 119.
- [134] H. H. Wei, Y. C. Jean, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, 106, 523.
- [135] A. Ruaudel-Teixier, A. Barraud, P. Coronel, O. Kahn, *Thin Solid Films* **1988**, 160, 107.
- [136] P. Coronel, A. Barraud, R. Claude, O. Kahn, A. Ruaudel-Teixier, J. Zarembowitch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 193.
- [137] L. Wiehl, H. Spiering, P. Gütlich, K. Knorr, *J. Appl. Crystallogr.* **1990**, 23, 151.
- [138] J. D. Eshelby, *Solid State Phys.* **1956**, 3, 79.
- [139] R. Jakobi, Diplomarbeit, Universität Mainz, **1985**.
- [140] R. Jakobi, H. Spiering, L. Wiehl, E. Gmelin, P. Gütlich, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 1823.
- [141] R. Zimmermann, E. König, *J. Phys. Chem. Solids* **1977**, 38, 779.
- [142] T. Kambara, *J. Chem. Phys.* **1979**, 70, 4199.
- [143] T. Kambara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1980**, 49, 1806.
- [144] H. Köppen, E. Meissner, L. Wiehl, H. Spiering, P. Gütlich, *Hyperfine Interact.* **1989**, 52, 29.
- [145] A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 124, 543.
- [146] A. Hauser, *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 2741.
- [147] A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy (Stud. Phys. Theor. Chem.* **1984**, 33).

- [148] G. Schmitt, Diplomarbeit, Universität Mainz, 1989.
- [149] A. Ozarowski, B. R. McGarvey, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2262.
- [150] J. J. McGarvey, I. Lawthers, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 906.
- [151] C.-L. Xie, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6981.
- [152] A. Hauser, A. Vef, P. Adler, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 8710.
- [153] P. Poganiuch, S. Decurtins, P. Gütlich, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3270.
- [154] P. Poganiuch, P. Gütlich, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 455.
- [155] A. W. Addison, S. Burman, C. G. Wahlgren, O. A. Rajan, T. M. Rowe, E. Sinn, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 2621.
- [156] R. H. Herber, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 173.
- [157] D. C. Figg, R. H. Herber, *Hyperfine Interact.* **1990**, *62*, 99.
- [158] A. Vef, Dissertation, Universität Mainz, 1993.
- [159] K.-U. Baldenius, A. K. Campen, H.-D. Hönek, A. J. Rest, *J. Mol. Struct.* **1987**, *157*, 295.
- [160] A. Hauser, J. Adler, P. Gütlich, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *152*, 468.
- [161] J. Ensling, B. W. Fitzsimmons, P. Gütlich, K. M. Hasselbach, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 637.
- [162] R. Grimm, P. Gütlich, E. Kankeleit, R. Link, *J. Chem. Phys.* **1977**, *67*, 5491.
- [163] A. J. Street, D. M. Goodall, R. C. Greenhow, *Chem. Phys. Lett.* **1978**, *56*, 326.
- [164] C. Creutz, M. Chou, T. L. Netzel, M. Okumura, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1309.
- [165] A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *173*, 507.
- [166] J. Ensling, P. Gütlich, K. M. Hasselbach, B. W. Fitzsimmons, *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *42*, 232.
- [167] J. Fleisch, P. Gütlich, *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *42*, 237.
- [168] J. Fleisch, P. Gütlich, *Chem. Phys. Lett.* **1977**, *45*, 29.
- [169] J. Fleisch, P. Gütlich, H. Köppen, *Radiochem. Radioanal. Lett.* **1980**, *42*, 279.
- [170] P. Gütlich, H. Köppen, *J. Phys. Colloq. Suppl. No. 1* **1980**, *41*, C1–311.
- [171] R. Albrecht, M. Alflein, P. Gütlich, Zs. Kajcsos, R. Schultze, H. Spiering, F. Tuczek, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **1987**, *A257*, 209.
- [172] M. A. Hoselton, R. S. Drago, L. J. Wilson, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6967.
- [173] E. V. Dose, M. A. Hoselton, N. Sutin, M. F. Tweedle, L. J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1141.
- [174] J. K. Beattie, R. A. Binstead, R. J. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3044.
- [175] R. A. Binstead, J. K. Beattie, T. G. Dewey, D. H. Turner, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6442.
- [176] J. DiBenedetto, V. Arkle, H. A. Goodwin, P. C. Ford, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 456.
- [177] J. K. Beattie, K. J. McMahon, *Aust. J. Chem.* **1989**, *41*, 1315.
- [178] J. J. McGarvey, I. Lawthers, K. Heremans, H. Toflund, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 252.
- [179] P. Avouris, W. M. Gelbart, M. A. El-Sayed, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 793.
- [180] F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, Wiley, New York, 1991.
- [181] C. J. Donnelly, G. F. Imbush, *NATO ASI Ser. Ser. B* **1991**, *249*, 175.
- [182] W. H. Fonger, C. W. Struck, *J. Chem. Phys.* **1974**, *60*, 1988.
- [183] A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *111*, 275.
- [184] M. D. Sturge, *Phys. Rev. B: Solid State* **1973**, *8*, 6.
- [185] U. Manthe, Universität Mainz, private Mitteilung, 1989.
- [186] I. Lawthers, J. J. McGarvey, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4280.
- [187] J. G. Leipoldt, P. Coppens, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2269.
- [188] A. Hauser, P. Gütlich, H. Spiering, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4245.
- [189] A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *192*, 65.
- [190] A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *111*, 275.
- [191] D. W. Clack, W. Smith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 2015.
- [192] K. J. Laidler, *Chemical Kinetics*, McGraw-Hill, New York, 1965.

## Nur Kopieren ist teurer...



... und zudem mühsamer! Diplomanden und Doktoranden können als studentische Mitglieder der GDCh die "Angewandte" für ca. Fünfmarkachtzig (DM 5.80!!) pro Heft druckfrisch frei Haus erhalten. Das sind weniger als sechs Pfennige pro Seite!

### Interessiert?

Dann rufen Sie doch einfach bei Beate Geiß an (Tel. 06201/606-199) oder schicken Sie ihr ein Fax (06201/606-184). Aber natürlich können Sie ihr auch schreiben:

**VCH-Leserservice, Postfach 10 11 61, 69451 Weinheim**

