

Induktion langlebiger angeregter Spinzustände durch harte Röntgenstrahlung**

György Vankó,* Franz Renz,* Gábor Molnár, Thomas Neisius und Szilvia Kárpáti



Vor mehr als 20 Jahren wurde gefunden, dass thermisch schaltbare Eisen(II)-Spinübergangskomplexe bei tiefer Temperatur auch optisch vom Low-Spin(LS)- 1A_g -Zustand zum langlebigen metastabilen High-Spin(HS)- $^5T_{2g}$ -Zustand geschaltet werden können.^[1] Die Entdeckung dieses als LIESST (light-induced excited-spin-state trapping) bezeichneten Phänomens führte zum besseren Verständnis der elektronischen Struktur solcher Komplexe. Später wurde erkannt, dass der metastabile Zustand auf einem ganz anderen Weg, nämlich durch kernzerfallsinduzierten Übergang (NIESST) erreicht werden kann; Auslöser hierfür war die Beobachtung eines anomalen HS-Zustands im Mößbauer-Emissionsspektrum nach $^{57}\text{Co}(\text{EC})^{57}\text{Fe}$ -Kernzerfall (EC: Elektroneneinfang).^[2,3]

Analoge Wirkungen harter Röntgenstrahlung auf molekulare Spezies wurden bislang nicht beschrieben. Lediglich bei einigen Festkörperverbindungen wie Manganiten oder Berliner-Blau-Derivaten wurden Phasenübergänge nach Bestrahlung mit harten Röntgenstrahlen beobachtet.^[4] Hier berichten wir über einen bemerkenswerten Effekt: den durch harte Röntgenstrahlen induzierten Übergang in einen langlebigen angeregten Spinzustand (hard-X-ray-induced excited-spin-state trapping, HAXIESST) im molekularen Eisen(II)-Spinübergangskomplex $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ (Fe^{II} ; phen = Phenanthrolin).^[5] Die langlebigen metastabilen HS-Zustände in LIESST und HAXIESST haben ähnliche spektroskopische Eigenschaften, und die Bildungs- und Zerfallsreaktionen deuten auf ähnliche Mechanismen hin. Dieses Ergebnis ist außerordentlich wichtig, um ungewollte Effekte bei Experimenten mit Röntgenstrahlung zu erkennen (speziell bei niedrigen Temperaturen), und es zeigt außerdem eine Möglichkeit für eine alternative effiziente Anregungsquelle mit hoher Eindringtiefe auf.

Wir untersuchten kürzlich die Komplex Fe^{II} und $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L})\text{py}]\text{BPh}_4$ (Fe^{III} ; py = Pyridin, L = Bis(3-salicylidenaminopropyl)amin)^[6] im Temperaturbereich zwischen 80 K und 300 K, wobei K β -Röntgenemissionsspektroskopie (XES) empfindlich genug ist, um den Spinzustandswechsel beim thermisch induzierten Spinübergang quantitativ zu verfolgen.^[7] Hier berichten wir über weitergehende XES-Studien an Fe^{II} und Fe^{III} bei tiefen Temperaturen. XES ist eine direkte Methode, um die Zahl der ungepaarten Elektronen in den 3d-Orbitalen und den Spinzustand zu ermitteln.^[7-9] In einem XES-Experiment wird zunächst ein 1s-Elektron durch Röntgenstrahlung aus dem Atom entfernt. Das K β -Spektrum wird dann durch emittierte Röntgenstrahlen aus nachfolgenden Übergängen erzeugt, die auftreten, wenn ein Elektron aus einem 3p-Orbital die 1s-Lücke auffüllt; die charakteristische Abhängigkeit der spektralen Signatur vom Spinzustand beruht auf den starken 3p-3d-Austauschwechselwirkungen im Endzustand. Der Übergang vom LS- in den HS-Zustand wird durch das Auftreten eines Satelliten (K β') bei niedrigerer Energie und einer Verschiebung des Hauptsignals zu höherer Energie angezeigt.

Hier beschreiben wir XES-Untersuchungen der Komplexe Fe^{II} und Fe^{III} unterhalb von 80 K, wo beide im LS-Grundzustand vorliegen. Tieftemperatur-Untersuchungen ermöglichen die Suche nach röntgenstrahleninduzierten Anregungen, da der metastabile Zustand „eingefroren“ ist, in Analogie zu LIESST. Bei 80 K zeigen die Spektren beider Verbindungen keinen HS-Anteil. Unterhalb dieser Temperatur bleibt Fe^{III} erwartungsgemäß im LS-Zustand (Abbildung 1, rechts).^[2,10] Für Fe^{II} wurde dagegen ein anomales Verhalten gefunden: Bei einer schnellen Messung (20 s) bei 30 K wurde der LS-Zustand bestätigt, bei einer langsamen Messung (15 min) traten jedoch nach einigen Minuten Bestrahlung ein K β' -Satellit und eine spektrale Verschiebung zu hoher Energie auf (Abbildung 1, links). Beides bedeutet, dass durch die Strahlung der Großteil der Moleküle in den metastabilen HS-Zustand überführt wurde. Eine Linienformana-

[*] Dr. G. Vankó

European Synchrotron Radiation Facility
 BP 220, 38043 Grenoble Cedex (Frankreich)
 und

KFKI Research Institute for Particle and Nuclear Physics
 P.O. Box 49, 1525 Budapest (Ungarn)
 Fax: (+33) 476-882-624
 E-Mail: vanko@esrf.fr

Prof. Dr. F. Renz
 Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie
 Johannes-Gutenberg-Universität Mainz
 Duesbergweg 10–14, 55099 Mainz (Deutschland)
 Fax: (+49) 6131-392-6626
 E-Mail: Franz.Renz@uni-mainz.de

Dr. G. Molnár
 Laboratoire de Chimie de Coordination, CNRS UPR-8241
 205 route de Narbonne, 31077 Toulouse (Frankreich)

Dr. T. Neisius
 CP2M, Faculté des Sciences et Technique, Université Paul Cézanne
 Aix-Marseille III, 13397 Marseille Cedex 20 (Frankreich)

S. Kárpáti
 Department of Nuclear Chemistry, Eötvös Loránd University
 Pázmány sétány 1A, 1118 Budapest (Ungarn)

[**] Diese Arbeit wurde von der Universität Mainz (Forschungsfonds, MWFZ) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Re1627/1-3) unterstützt.

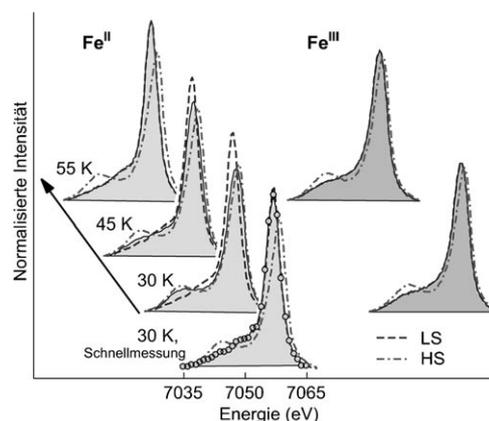


Abbildung 1. K β -Spektren von Fe^{II} (links) und Fe^{III} (rechts) bei tiefen Temperaturen, dargestellt als Kurven mit gefüllter Fläche. Referenzspektren für den reinen LS- (---) und HS- (---) Zustand, gemessen bei 80 bzw. 295 K, sind jeweils eingezeichnet. Ebenfalls dargestellt ist eine Schnellmessung bei 30 K ohne vorhergehende längere Röntgenbestrahlung (○).

lyse ergab einen Molanteil des HS-Zustands von 72 %, und diese Population des HS-Zustands blieb bei nochmaliger Messung unverändert. Ähnliche anomale HS-Zustände wurden an der gleichen Verbindung nach Bestrahlung mit grünem Licht^[11] und weichen Röntgenstrahlen^[12] bei tiefen Temperaturen beobachtet und als langlebige angeregte metastabile Spinzustände interpretiert (LIESST bzw. SOXIESST). Um zu klären, ob in unserem Fall ein ähnliches Szenario vorliegt, wurde die Temperaturabhängigkeit der Population des metastabilen HS-Zustands untersucht. Mit steigender Temperatur beobachteten wir einen sinkenden Anteil des röntgenstrahleninduzierten metastabilen HS-Zustands: 42 % bei 45 K und komplett verschwindend oberhalb von 55 K. Diese Zerfallstemperatur stimmt mit derjenigen des lichtinduzierten metastabilen Zustands überein.^[13] Durch Erwärmung auf über 176 K wurde die Probe in den thermischen HS-Zustand überführt, wodurch der vollständige Umwandlungszyklus „stabiler HS“ → LS → „metastabiler HS“ reproduziert wurde. Dies belegt, dass der Effekt vollständig reversibel ist. Der Befund, dass der HS-Anteil nach dem Aufheizen verschwindet, schließt Artefakte wie lokale Heizeffekte oder Zersetzungen im Röntgenstrahl aus. Dies wird weiterhin durch die Tatsache gestützt (als Ausschlussexperiment), dass im Spektrum von Fe^{III} bei tiefer Temperatur kein anomaler HS-Zustand zu beobachten ist (Abbildung 1, rechts), sondern nur der reine LS-Zustand.

Unsere Befunde stimmen mit den Erwartungen für einen langlebigen metastabilen Spinzustand überein. Das LIESST-Phänomen tritt auf, wenn die Relaxation des lichtinduzierten HS-Zustands bei niedriger Temperatur gehindert ist. Der direkte Übergang ($^3T_{2g} \rightarrow ^1A_g$) ist spinverboten; das Intersystem-Crossing, welches das System in den LS-Grundzustand zurückbringen kann, ist unterhalb von 50 K gehindert, weil die relevanten Schwingungsmoden inaktiv sind, sodass die Tunnelgeschwindigkeit zwischen HS- und LS-Zustand für diese Art von Fe^{II}-Verbindungen sehr klein ist.^[14] Das Ergebnis ist eine nahezu unendliche Lebensdauer bei tiefer Temperatur. In unserem Fall liegt eine andere Form der Anregung vor, wobei der langlebige metastabile Zustand sehr wahrscheinlich im Relaxationsprozess erzeugt wird und Sekundärelektronen die elektronische Anregung verursachen, ähnlich wie beim Kernzerfall.^[3] Während bei NIESST der angeregte Zustand nach einer Kaskade von elektronischen Übergängen entsteht (einschließlich mehrfacher Kern- und Valenzionisationen mit nachfolgenden Neutralisationsprozessen), erfahren in HAXIESST die Fe-Atome lediglich eine Valenzanregung, bevor das Messquant ankommt; die Anregung erfolgt durch Sekundärelektronen nach der Ionisation.

Wir halten fest, dass Tieftemperatur-Röntgenuntersuchungen – ob spektroskopische oder Beugungsmessungen – einen Übergang in einen langlebigen metastabilen HS-Zustand bei Spinübergangsverbindungen verursachen können. Dieses Ergebnis lässt außerdem darauf schließen, dass bei photoschaltbaren Systemen die mit sichtbarem Licht erzeugten Zustände auch durch harte Röntgenstrahlung (bei tiefer Temperatur) erreicht werden können. Dementsprechend wurde bei einem photoschaltbaren Berliner-Blau-Derivat nach Röntgenbeugung ein großer Gittereffekt gefunden.^[4b]

Viele Details des HAXIESST-Effekts bleiben zu untersuchen, z. B. der Einfluss der Röntgenstrahlungsintensität und -energie sowie deren Zeitabhängigkeit. Da auf die spezifische Eisen-Anregung ein unselektiver Mechanismus folgt, wird auch ein Umkehreffekt erwartet. Dies sollte auch Aufschluss darüber geben, ob die Besetzungszustände den Verzweigungsgeschwindigkeiten entsprechen, wie es bei Lichtenregung beobachtet wurde, oder aber zu hoch sind, wie etwa nach Kernzerfallsanregungen beschrieben.^[15] Das Phänomen zu hoher Besetzungen angeregter metastabiler Zustände im Zusammenhang mit NIESST ebenso wie die Existenz eines SF-LIESST-Effekts in Starkfeld-Fe^{II}-Komplexen^[16] stellen offene Fragen auf dem Gebiet des molekularen Magnetismus dar. Sowohl LIESST als auch SF-LIESST sind Einzelmoleküleffekte, wie durch Metallverdünnungsexperimente festgestellt wurde,^[2,16] und auch das Abklingverhalten des HAXIESST-Zustands deutet auf einen Einzelmoleküleffekt hin. Die anvisierten Untersuchungen könnten einen tieferen Einblick in die elektronischen Strukturen dieser Materialien geben sowie auch in die scheinbar unterschiedlichen Mechanismen und Dynamiken der Relaxationsprozesse, die den verschiedenen Anregungen folgen.

Zusammenfassend schlagen wir die Anwendung von harter Röntgenstrahlung zur Erzeugung metastabiler Zustände vor, wenn eine optische Anregung durch die Eigenschaften der Probe oder deren Umgebung erschwert ist, z. B. bei nichttransparenten Proben oder unter extremen Bedingungen. Da einerseits der NIESST-Effekt radioaktive Proben benötigt, die Anregung nicht kontrollierbar ist und chemische Nebenreaktionen aufgrund des Kernzerfalls auftreten können, andererseits weiche Röntgenstrahlen nicht genügend Eindringenergie aufbringen und nicht in der Lage sind, die Anregung durch einen Laser zu übertreffen, scheint uns die Verwendung harter Röntgenstrahlung die beste Alternative zur Anregung mit sichtbarem Licht zu sein.

Experimentelles

Fe^{II} und Fe^{III} wurden wie in Lit. [5] bzw. Lit. [6] beschrieben hergestellt und durch Elementaranalyse, Suszeptibilitätsmessungen und Mößbauer-Spektroskopie charakterisiert. Die Messungen wurden an einem Rowland-Kreisspektrometer IXS (1-m-Arm) an der Strahllinie ID26 der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) durchgeführt. Der Fluss des einfallenden Strahls betrug nach der Tieftemperaturabkühlung des Si(111)-Monochromators 10^{13} Photonen pro Sekunde, verteilt über eine Kreisfläche von $0.3 \times 1 \text{ mm}^2$.

Eingegangen am 29. Oktober 2006,
veränderte Fassung am 27. April 2007

Stichwörter: Eisen · Magnetische Eigenschaften · Molekulare Schalter · Röntgenspektroskopie · Spinübergänge

[1] a) S. Decurtins, P. Gütllich, C. P. Köhler, H. Spiering, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *105*, 1–4; b) S. Decurtins, P. Gütllich, K. M. Hasselbach, A. Hauser, H. Spiering, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2174–2178.

[2] a) P. Gütllich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2109–2141; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2024–2054;

- b) P. Gütllich, P. van Koningsbruggen, F. Renz, *Struct. Bonding (Berlin)* **2004**, *107*, 27–75.
- [3] P. Gütllich, *Top. Curr. Chem.* **2004**, *234*, 231–260.
- [4] a) V. Kiryukhin, D. Casa, J. P. Hill, B. Keimer, A. Vigliante, Y. Tomioka, *Nature* **1997**, *386*, 813–815; b) S. Margadonna, K. Prassides, A. N. Fitch, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6476–6479; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6316–6319; c) H. T. Ishibashi, Y. Koo, Y. S. Hor, A. Borisso, A. P. G. Radaelli, Y. Horibe, S.-W. Cheong, V. Kiryukhin, *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 144424; d) D. Papanikolaou, S. Margadonna, W. Kosaka, S.-I. Ohkoshi, M. Brunelli, K. Prassides, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8358–8363.
- [5] Fe^{II} (Polymorph I) wurde durch eine Extraktionsmethode synthetisiert und wie beschrieben charakterisiert: E. W. Müller, H. Spiering, P. Gütllich, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *93*, 567–574, zit. Lit.
- [6] R. Boca, Y. Fukuda, M. Gembicky, R. Herchel, R. Jaroseiak, W. Linert, F. Renz, J. Yuzurihara, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *325*, 411–419, zit. Lit.
- [7] G. Vankó, T. Neisius, G. Molnár, F. Renz, S. Kárpáti, A. Shukla, F. M. F. de Groot, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 11647–11653.
- [8] K. Tsutsumi, H. Nakamori, K. Ichikawa, *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 929–933; P. Glatzel, U. Bergmann, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 65–95.
- [9] a) J.-P. Rueff, C.-C. Kao, V. V. Struzhkin, J. Badro, J. Shu, R. J. Hemley, H. K. Mao, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 3284–3287; b) J. Badro, J.-P. Rueff, G. Vankó, G. Monaco, G. Fiquet, F. Guyot, *Science* **2004**, *305*, 383–386; c) J.-F. Lin, V. V. Struzhkin, S. D. Jacobsen, M. Y. Hu, P. Chow, J. Kung, H. Liu, H.-K. Mao, R. J. Hemley, *Nature* **2005**, *436*, 377–380; d) G. Vankó, J.-P. Rueff, A. Mattila, Z. Németh, A. Shukla, *Phys. Rev. B* **2006**, *76*, 024424.
- [10] A. Hauser, *Top. Curr. Chem.* **2004**, *234*, 155–198.
- [11] S. Decurtins, P. Gütllich, C. P. Köhler, H. Spiering, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 430–432.
- [12] D. Collison, C. D. Garner, C. M. McGrath, J. F. W. Mosselmann, M. D. Roper, J. M. W. Seddon, E. Sinn, N. A. Young, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 4371–4376.
- [13] A. Hauser, A. Vef, P. Adler, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 8710–8717.
- [14] a) R. Herber, L. M. Casson, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 847; b) J.-J. Lee, H.-s. Sheu, C.-R. Lee, J.-M. Chen, J.-F. Lee, C.-C. Wang, C.-H. Huang, Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5742–5747; c) M. Marchivie, P. Guionneau, J. A. K. Howard, G. Chastanet, J.-F. Létard, A. E. Goeta, D. Chasseau, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 194–195.
- [15] H. Spiering, M. Alflen, P. Gütllich, A. Hauser, C. Hennen, U. Manthe, F. Tuczek, *Hyperfine Interact.* **1990**, *53*, 113–141.
- [16] F. Renz, H. Oshio, V. Ksenofontov, W. Waldeck, H. Spiering, P. Gütllich, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3832–3834; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3699–3700.