

# Fe<sup>II</sup>-Spincrossover-Komplexe in ultradünnen Filmen: elektronische Struktur und Spinschaltung durch sichtbares und Vakuum-UV-Licht\*\*

E. Ludwig, H. Naggert, M. Kalläne, S. Rohlf, E. Kröger, A. Bannwarth, A. Quer, K. Rossnagel, L. Kipp\* und F. Tuczek\*

**Abstract:** Die elektronische Struktur des Fe<sup>II</sup>-Spincrossover-Komplexes  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{phen})]$ , deponiert als ultradünnem Film auf Au(111), wird mithilfe von UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS) im High-Spin- und im Low-Spin-Zustand bestimmt. Dies ermöglicht es auch, den thermischen sowie den photoinduzierten Spinübergang in diesem System zu verfolgen. Der Komplex wird ebenfalls durch Bestrahlung mit Vakuum-UV-Licht in den metastabilen High-Spin-Zustand überführt. Relaxationsraten nach Photoanregung werden als Funktion der Temperatur bestimmt. Sie zeigen einen Übergang von thermisch aktiviertem zu Tunnelverhalten und sind zwei Größenordnungen höher als im Volumenmaterial.

Die Miniaturisierung elektronischer Bauelemente ist eine wichtige Triebkraft für die Reduzierung der Größe funktionaler Elemente auf die Größe einzelner Moleküle. Ein Modellsystem funktionaler Moleküle mit potenziellen Anwendungen in Nanoelektronik und Spintronik, dessen elektrische, magnetische, strukturelle oder optische Eigenschaften durch externe Stimuli verändert werden können, sind Spincrossover(SCO)-Komplexe, bei denen Fe<sup>II</sup> die größte Zahl Beispiele aufweist. Abhängig von der Natur und der Stärke der umgebenden Liganden kann das Zentralion in zwei verschiedenen elektronischen Zuständen vorkommen, „Low Spin“ (LS,  $S=0$ ) und „High Spin“ (HS,  $S=2$ ).<sup>[1-4]</sup>

Hier wird der Fe<sup>II</sup>-Komplex  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{phen})]$  (**1**; H<sub>2</sub>bpz = 1,2-Bis(pyrazolyl)borat, phen = 1,10'-phenanthrolin; siehe Abbildung 1, links) untersucht. Diese Verbindung zeigt einen thermischen Spinübergang bei  $T_{1/2} \approx 164$  K (Abbildung 1, rechts).

[\*] E. Ludwig, Dr. M. Kalläne, S. Rohlf, E. Kröger, A. Quer, Dr. K. Rossnagel, Prof. Dr. L. Kipp  
Institut für Experimentelle und Angewandte Physik  
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel  
24098 Kiel (Deutschland)  
E-Mail: kipp@physik.uni-kiel.de  
Homepage: www.ieap.uni-kiel.de/surface/ag-kipp  
H. Naggert, Dr. A. Bannwarth, Prof. Dr. F. Tuczek  
Institut für Anorganische Chemie  
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel  
24098 Kiel (Deutschland)  
E-Mail: ftuczek@ac.uni-kiel.de  
Homepage: www.ac.uni-kiel.de/tuczek

[\*\*] Wir danken T. Riedel und den Mitarbeitern von Petra III am DESY für technische Hilfe sowie Dr. L. Carella und Prof. Dr. E. Rentschler (Mainz) für magnetische Messungen unter Bestrahlung. Diese Arbeit wurde unterstützt von der DFG im Rahmen des SFB 677 und vom BMBF über die Projekt-Nr. 05K10FK1.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201307968> zu finden.

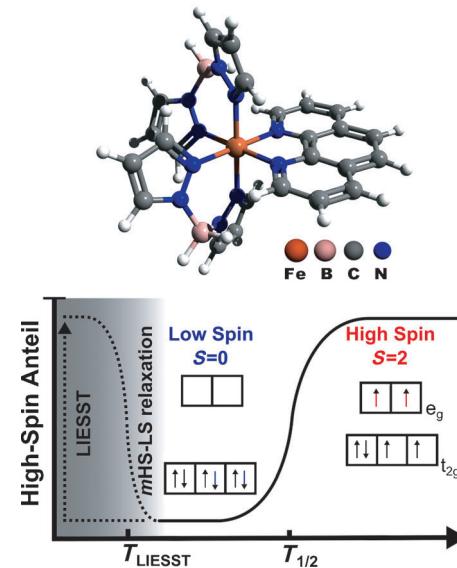


Abbildung 1. Schematische Darstellung von **1** und des Fe<sup>II</sup>-High-Spin-Anteils gegen die Temperatur mit LIESST-Effekt; die jeweiligen Konfigurationen der Fe-d-Elektronen sind angegeben.

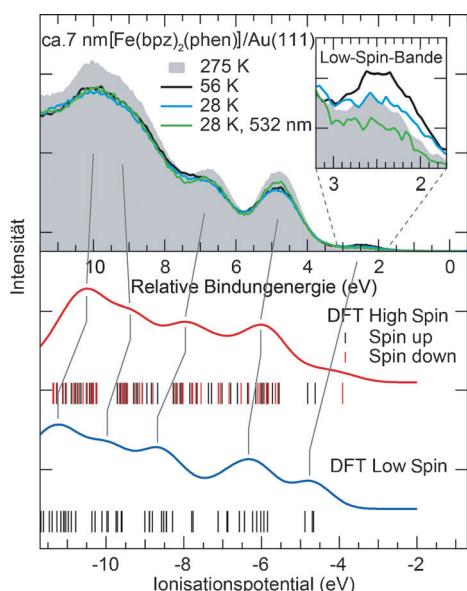
dung 1, rechts). Unterhalb von  $T_{\text{LIESST}} = 43$  K kann der Komplex durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 532 nm in einen metastabilen HS-Zustand (mHS-Zustand) geschaltet werden.<sup>[5]</sup> Dieser Effekt ist als „light-induced excited spin-state trapping“ (LIESST) bekannt.<sup>[6-8]</sup> Die Lebensdauer des metastabilen HS-Zustands ist bei Temperaturen weit unterhalb von  $T_{\text{LIESST}}$  sehr lang, fällt aber mit steigender Temperatur stark ab, wodurch bei  $T = T_{\text{LIESST}}$  Relaxation in den LS-Grundzustand erfolgt (Abbildung 1, rechts).<sup>[2]</sup>

In Volumenmaterialien ist der LIESST-Effekt gut untersucht.<sup>[9,10]</sup> Die erfolgreiche Vakuumdeposition von **1** und dem verwandten Komplex  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{bipy})]$  (**2**; bipy = 2,2'-Bipyridin)<sup>[11,12]</sup> eröffnete die Möglichkeit, diesen Effekt auch in lösungsmittelfreien Filmen mithilfe von Methoden zu untersuchen, die Ultrahochvakuum-Bedingungen erfordern, z. B. UV-<sup>[13]</sup> und Röntgenphotoelektronenspektroskopie oder inverse Photoemission.<sup>[14]</sup> Kürzlich wurden dünne Filme von **1** und **2** auch mit Rastertunnelmikroskopie<sup>[15-17]</sup> und Röntgenabsorptionsspektroskopie<sup>[18-20]</sup> untersucht, und elektroneninduzierte Spinschaltung wurde für **1** demonstriert.<sup>[15,16]</sup> Detaillierte Untersuchungen der elektronischen Valenzbandstrukturen von **1** und **2** fehlen allerdings. Dies gilt auch für die Dynamik der photoangeregten Spinzustände dieser Systeme in ultradünnen Filmen. Eine Studie hat jüngst ge-

zeigt, dass die Spiniübergangstemperatur und die Relaxationsdynamik des metastabilen HS-Zustands von  $\text{Fe}^{II}$  in nanokristallinen und amorphen Proben sehr unterschiedlich sein können.<sup>[21]</sup>

Hier präsentieren wir die Ergebnisse einer UV-Photoelektronenspektroskopie(UPS)-Untersuchung der elektronischen Struktur und des lichtinduzierten Schaltverhaltens von **1** in vakuumdeponierten ultradünnen Filmen. Die dynamische Population des metastabilen HS-Zustands wird unter permanenter Bestrahlung mit verschiedenen Laserintensitäten verfolgt, um mHS- zu LS-Relaxationsraten bei Temperaturen unterhalb von, ungefähr bei und oberhalb von  $T_{\text{LIESST}}(\mathbf{1})=43$  K zu bestimmen.

Die elektronische Struktur einer dünnen Schicht von **1**, bestimmt mit UPS, und ein Vergleich mit Spektren, die aus DFT-Rechnungen erhalten wurden, sind in Abbildung 2 ge-



**Abbildung 2.** Oben: Valenzbandstruktur eines ultradünnen (ca. 7 nm) Films von **1** auf Au(111) bei 275 K (ausgefüllte graue Fläche), 56 K (schwarze Linie), 28 K (blaue Linie) und 28 K mit zusätzlicher Bestrahlung bei 532 nm (grüne Linie). Die Photonenenergie für Photoemission war 21.22 eV. Der Einstab zeigt die LS-Bande bei 2.4 eV Bindungsenergie. Unten: Vertikale Linien entsprechen Ionisierungsenergien aus Molekülorbitalen, die aus DFT-Rechnungen für den HS- und LS-Fall erhalten wurden. Resultierende theoretische Spektren sind blau für den LS- und rot für den HS-Zustand. Dunkelgraue Linien zeigen grobe Korrelationen zwischen den berechneten und den experimentellen Banden der Valenzbandstruktur.

zeigt (experimentelle Details siehe Hintergrundinformationen). Der obere Teil von Abbildung 2 zeigt die elektronische Valenzbandstruktur eines ultradünnen Films (Dicke ca. 7 nm) von **1** auf Au(111); dies entspricht 5–6 Molekülschichten, wenn eine Größe von  $1.4 \text{ nm} \times 0.76 \text{ nm}$  des Einzelmoleküls angenommen wird.<sup>[16]</sup> Die Spektren enthalten einige breite Banden bei Bindungsenergien von 2.4, 4.8 und 6.8 eV sowie eine sehr breite Bande, die um etwa 9.6 eV zentriert ist. Ein Vergleich der Spektren nahe Raumtemperatur sowie bei 56 und bei 28 K zeigt keine signifikanten Änderungen der

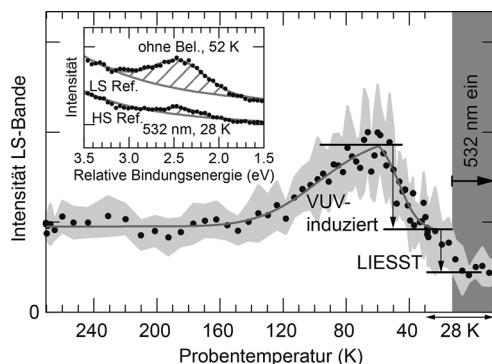
elektronischen Struktur. Zusätzliche Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 532 nm bei 28 K scheint ebenfalls einen geringen Einfluss zu haben. Eine genauere Untersuchung des Signals bei einer Bindungsenergie von ca. 2.4 eV zeigt allerdings eine Abhängigkeit der Intensität von der Temperatur und von einer Bestrahlung bei 532 nm (siehe Einstab in Abbildung 2). Aus Gründen der Übersichtlichkeit und zur Korrektur von Aufladungseffekten der Probe wurde die Energieachse der Spektren auf die Bindungsenergie der Bande bei 4.8 eV kalibriert.

Der untere Teil von Abbildung 2 zeigt Spektren, die aus DFT-Rechnungen auf BP86/tzvp-Niveau erhalten wurden.<sup>[15,22]</sup> Die berechneten Ionisierungsenergien sind als vertikale Linien unterhalb der jeweiligen Spektren eingezeichnet. Die theoretischen Spektren wurden unter Annahme eines Gaußprofils gleicher Intensität und Linienbreite für jeden Übergang simuliert. Polarisations- und matrixelementabhängige Effekte wurden nicht berücksichtigt. Insgesamt geben die berechneten Spektren die Struktur der gemessenen Spektren gut wieder. Eine grobe Zuordnung zwischen experimentellen und berechneten Banden ist durch dunkelgraue Linien gekennzeichnet.

Ein klarer Unterschied der theoretischen Spektren zwischen den beiden Spinzuständen kann bei Ionisierungsenergien von ungefähr 4.5 eV beobachtet werden. Im LS-Zustand führen die drei doppelt besetzten  $t_{2g}$ -Orbitale zu einem deutlich sichtbaren Signal bei 4.5–5 eV, das im Folgenden als „Low-Spin-Bande“ bezeichnet wird. Aufgrund der Spinpolarisierung sind die d-Orbitale im HS-Zustand über einen viel größeren Energiebereich verteilt, und im Bereich der Low-Spin-Bande wird wesentlich weniger spektrale Intensität vorhergesagt. Experimentell führt ein Absenken der Probentemperatur von 275 auf 56 K zu einer Intensitätszunahme der LS-Bande (Abbildung 2, Einstab). Bei weiterem Abkühlen auf 28 K wird allerdings eine Intensitätsabnahme beobachtet, und Bestrahlung mit 532-nm-Licht bei 28 K führt zu einer weiteren Reduzierung der Intensität der LS-Bande.

Eine detailliertere Untersuchung dieser Phänomene ist in Abbildung 3 gezeigt, in der die Intensität der LS-Bande gegen die Probentemperatur während der Abkühlung der Probe und unter zusätzlicher Bestrahlung der Probe mit Licht von 532 nm Wellenlänge bei 28 K aufgetragen ist. Eine aus einem exponentiell abfallendem Untergrund und einem Gaußprofil zusammengesetzte Funktion wurde für die Anpassung an die Temperaturabhängigkeit der LS-Bandenintensität verwendet. Der Einstab in Abbildung 3 zeigt die gaußförmige Anpassungskomponente als schattierte Fläche.

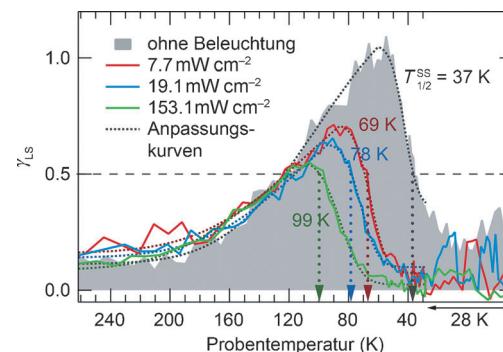
Beim Abkühlen der Probe wird zunächst ein Intensitätsanstieg der LS-Bande im Bereich von ca. 180 bis etwa 60 K beobachtet. Dieses Verhalten spiegelt einen thermischen Spiniübergang vom HS- zum LS-Zustand wider. Weiteres Abkühlen führt dann zu einer Abnahme der Intensität auf Raumtemperaturniveau mit einer Übergangstemperatur von ca. 50 K, wie es bei einer Population des mHS-Zustands zu erwarten ist. Dieser Übergang wird vermutlich durch die Vakuum-UV(VUV)-Bestrahlung der Probe induziert, analog zur optischen Anregung von **1** in den mHS-Zustand, die bei ungefähr derselben Temperatur erfolgt.<sup>[5]</sup> Der VUV-induzierte Prozess führt allerdings nicht zu einem vollständigen



**Abbildung 3.** Entwicklung der LS-Bandenintensität während Abkühlung der Probe, ermittelt durch Anpassen einer gaußförmigen Funktion. Die Gaußkomponente ist im Einschub für Spektren bei 52 und bei 28 K unter Beleuchtung als schattierte Fläche dargestellt. Die grau schattierte Fläche rechts zeigt die Fehlergrenzen, die für die Anpassungsprozedur erhalten wurden; dunkelgraue Linien zeigen die Intensitätsentwicklung insgesamt. Änderungen der Intensität durch VUV-induzierte und LIESST-Effekte sind durch Pfeile angedeutet. Die grau schattierte Fläche zeigt Ergebnisse unter Bestrahlung bei 532 nm.

Übergang vom LS- in den HS-Zustand, da zusätzliche Bestrahlung der Probe bei 28 K mit einem 532-nm-Laser eine weitere Intensitätsabnahme der LS-Bande bewirkt (dunkelgraue Fläche in Abbildung 3). Wir nehmen an, dass sich nun alle Moleküle mit aktiven Zentren im HS-Zustand befinden (Low-Spin-Anteil  $\gamma_{LS} \equiv 0$ ). Wichtig ist, dass der thermische Spinübergang in unserem Film von **1** offenbar bei einer sehr viel niedrigeren Temperatur als im Volumenmaterial (165 K)<sup>[5,9]</sup> erfolgt und dass das Spinübergangsverhalten sehr viel gradueller ist. Dies scheint mit der Regel übereinzustimmen, dass der Spinübergang in nanokristallinen oder amorphen Proben weniger steil ist und bei tieferen Temperaturen als in kristallinen Volumenmaterialien beobachtet wird.<sup>[21]</sup>

Die Beobachtung, dass die Intensität der LS-Bande bei 28 K durch Beleuchtung der Probe mit einem Laser herabgesetzt wird, veranlasste uns dazu, den Einfluss einer kontinuierlichen Bestrahlung mit Licht einer Wellenlänge von 532 nm auf das Spangleichgewicht in ultradünnen Filmen von **1** detaillierter zu untersuchen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 4 gezeigt, wobei der LS-Anteil  $\gamma_{LS}$  beobachtet unter Bestrahlung der Probe mit verschiedenen Intensitäten, gegen die Temperatur aufgetragen ist. Der Laser wurde auch für kurze Zeitintervalle bei 28 K ausgeschaltet. Eine repräsentative Spinübergangskurve ohne Laserbestrahlung ist als Referenz gezeigt (grau ausgefüllte Kurve in Abbildung 4). Die Intensität der LS-Bande wurde wie in Abbildung 3 gezeigt bestimmt. Für die Ermittlung des LS-Anteils wurde die Restintensität der LS-Bande im HS-Zustand berücksichtigt (siehe Hintergrundinformationen). Die Punkte, bei denen eine stationäre Population des mHS-Zustands von 50% vorliegt ( $\gamma_{LS} = 0.5$ ), werden als Stationärzustand-Spinübergangstemperaturen  $T_{1/2}^{SS}$  (SS = Stationärzustand) definiert. Ohne zusätzliche Bestrahlung wird ein Wert von  $T_{1/2}^{SS} = 37$  K beobachtet. Permanente Bestrahlung der Probe mit 532-nm-Licht verschiebt  $T_{1/2}^{SS}$  zu höheren Temperaturen, abhängig von der Intensität der Strahlung. Mittelung



**Abbildung 4.** Low-Spin-Anteil gegen Temperatur als Funktion einer permanenten Bestrahlung mit verschiedenen Intensitäten bei 532 nm. Stationärzustand-Spinübergangstemperaturen  $T_{1/2}^{SS}$  sind durch gepunktete vertikale Pfeile angegeben. Die grau schattierte Fläche zeigt das Resultat einer Messung ohne Bestrahlung.

**Tabelle 1:** Stationärzustands-Spinübergangstemperaturen und lichtinduzierte SCO-Anregungsraten berechnet aus den Laserintensitäten.

Spinübergangstemperatur $T_{1/2}^{SS}$ [K]	Laserintensität [mW cm <sup>-2</sup> ]	Anregungsraten $k_{ex}$ [s <sup>-1</sup> ]
37	0 (nur VUV-Anr.)	$5.8 \times 10^{-3}$
69	7.7	0.3
78	19.1	0.7
99	153.1	5.6

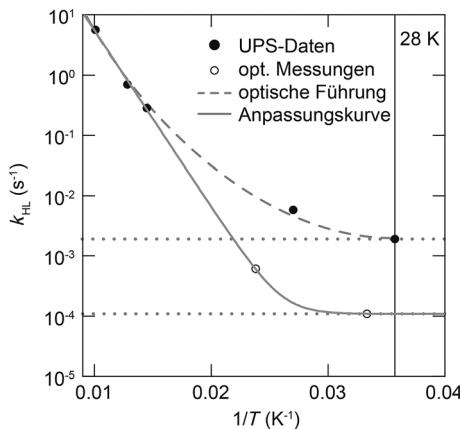
über mehrere Messungen mit jeweils derselben Laserintensität führt zu Stationärzustand-Spinübergangstemperaturen von 69 K bei  $7.7 \text{ mW cm}^{-2}$ , 78 K bei  $19.1 \text{ mW cm}^{-2}$  und 99 K bei  $153.1 \text{ mW cm}^{-2}$  (Tabelle 1). Die Auftragung von  $T_{1/2}^{SS}$  gegen die Laserintensität zeigt eine logarithmische Abhängigkeit (Abbildung S1 der Hintergrundinformationen). Anzumerken ist, dass das Signal-zu-Rauschverhältnis mit zunehmender Laserintensität steigt. Nach Abschalten des Lasers bei niedrigen Temperaturen relaxiert die Intensität der LS-Bande innerhalb der Aufzeichnungsdauer eines Photoelektronenspektrums (ca. 130 s) auf etwa Raumtemperaturniveau, und Wiederaufnahme der Laserbestrahlung führt zu einer Abnahme der Intensität auf den vorher beobachteten Wert.

Die Verschiebung der Spinübergangstemperaturen unter permanenter Laserbestrahlung kann durch eine stationäre Gleichgewichtspopulation des metastabilen HS-Zustands oberhalb von  $T_{LIESST}$  aufgrund eines hohen Photonenflusses erklärt werden. Eine lichtinduzierte Verschiebung von  $T_{LIESST}$  zu höheren Temperaturen wurde bereits für kristalline Fe<sup>II</sup>-SCO-Komplexe im Zusammenhang mit einer lichtinduzierten thermischen Hysterese (LITH) beobachtet.<sup>[25,26]</sup> Suszeptibilitätsmessungen unter permanenter Bestrahlung zeigen, dass dieser Effekt für Volumenproben von **1** ebenfalls existiert (Abbildung S2 der Hintergrundinformationen). Im dünnen Film von **1** wird allerdings keine Hysterese beobachtet, da die Intensität-Temperatur-Kurven für die LS-Bande im Aufheizmodus ähnlich zu denjenigen sind, die im Abkühlungsmodus erhalten wurden (Abbildung S3 der Hintergrundinformationen).

In Tabelle 1 sind Anregungsraten  $k_{\text{ex}}$ , berechnet aus den Raten der einfallenden Photonen, ebenfalls aufgeführt. Diese Werte wurden aus einem Wirkungsquerschnitt von  $1.37 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$  für Anregung mit 532-nm-Licht<sup>[12]</sup> und einer Quanteneffizienz von ca. 1 für die lichtinduzierte Population des metastabilen HS-Zustands erhalten (siehe Hintergrundinformationen).<sup>[27]</sup> Der Stationärzustand-High-Spin-Anteil unter kontinuierlicher Bestrahlung als Funktion von  $k_{\text{ex}}$  und der HS → LS-Relaxationsrate  $k_{\text{HL}}$  ist gegeben durch Gleichung (1).<sup>[21]</sup>

$$\gamma_{\text{HS}}^{\text{ss}} = 1 - \gamma_{\text{LS}}^{\text{ss}} = \frac{k_{\text{ex}}}{k_{\text{ex}} + k_{\text{HL}}} \quad (1)$$

Daher ist  $k_{\text{HL}} \approx k_{\text{ex}}$  bei  $T_{1/2}^{\text{ss}}$ , wo  $\gamma_{\text{HS}}^{\text{ss}} = \gamma_{\text{LS}}^{\text{ss}} \approx 0.5$  ist. Die LS → HS-Anregungsraten  $k_{\text{ex}}$  aus Tabelle 1 können folglich mit den HS → LS-Relaxationsraten  $k_{\text{HL}}$  gleichgesetzt werden. Eine Auftragung der auf diese Weise bestimmten Relaxationsraten  $k_{\text{HL}}$  gegen  $1/T$  ist in Abbildung 5 gezeigt. Zum



**Abbildung 5.** Arrhenius-Diagramm der HS → LS-Relaxationsraten aus Messungen unter permanenter Bestrahlung. Gefüllte Kreise zeigen Daten aus UPS-Messungen, offene Kreise solche aus UV/Vis-Absorptionsspektroskopie an einem 480 nm dicken Film. Die durchgehende graue Linie zeigt eine Anpassung, die aus einer Überlagerung eines Tunnelprozesses und eines aktivierten Prozesses mit  $E_A = 469 \text{ cm}^{-1}$  und  $A = 4.7 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$  resultiert. Eine gestrichelte graue Kurve fungiert als Sichtlinie. Gepunktete graue Linien zeigen die minimalen Relaxationsraten für den dünnen Film unter VUV-Bestrahlung ( $1.9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) und den 480 nm dicken Film (ca.  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ).

Vergleich sind aus optischen Messungen an einem 480 nm dicken Film von **1** (siehe Abbildung S5 der Hintergrundinformationen) gewonnene Relaxationsraten mit eingezeichnet. Wichtig ist, dass die Zerfallskurven dieser Filme nach Anregung mit 532-nm-Licht monoexponentielles Verhalten zeigen (siehe Abbildung S6 der Hintergrundinformationen), im Unterschied zu solchen, die für das Volumenmaterial von **1** erhalten wurden und das Vorhandensein kooperativer Wechselwirkungen anzeigen.<sup>[5]</sup>

Wie aus Abbildung 5 ersichtlich, können die Hochtemperatur-Relaxationsraten, die mit UPS an ultradünnen Filmen von **1** ermittelt wurden (gefüllte Kreise), mit einem Arrhenius-Verhalten beschrieben werden, und Extrapolation

auf niedrige Temperaturen führt zu den Werten, die für einen 480 nm dicken Film mit UV/Vis-Absorptionsspektroskopie bestimmt wurden ( $k_{\text{HL}} = 10^{-3} \text{--} 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ; offene Kreise). Eine Anpassung, die den Übergang von thermisch aktiviertem zu Tunnelverhalten simuliert, ist durch eine graue Kurve wiedergegeben, die zu einer Tieftemperaturgrenze für  $k_{\text{HL}}$  in vakuumdeponierten Filmen von **1** in der Größenordnung von ca.  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  führt. Dieser Wert ist ungefähr eine Größenordnung höher als die Tieftemperaturgrenze von  $k_{\text{HL}}$  im kristallinen Volumenmaterial von **1** (ca.  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ).<sup>[5]</sup> Andererseits muss die Relaxationsrate im dünnen Film von **1** bei 28 K signifikant höher als der Dickfilmwert von  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  sein, da nach Abschalten des 532-nm-Lasers (d.h. nach einer Population des HS-Zustands zu 100%) der LS-Anteil innerhalb der Aufnahmedauer eines Photoelektronenspektrums (130 s) wieder auf einen Wert von etwa 0.25 steigt (Abbildung 4). Mit einem Wert von  $\gamma_{\text{HS}}^{\text{ss}} = 0.75$  und der entsprechenden Relaxationskinetik (siehe Hintergrundinformationen) ergeben sich  $k_{\text{HL}} = 1.9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  und  $k_{\text{ex}} = 5.8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Der angegebene Wert von  $k_{\text{HL}}$  kann als Untergrenze der Relaxationsraten in ultradünnen Filmen von **1** unter den gegebenen experimentellen Bedingungen (d.h. unter kontinuierlicher VUV-Bestrahlung) angesehen werden, eine bzw. zwei Größenordnungen höher als im dicken Film bzw. im kristallinen Volumenmaterial von **1**.<sup>[5]</sup> Der Wert von  $k_{\text{ex}} = 5.8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  entspricht einer Anregung vom LS- in den HS-Zustand durch die VUV-Bestrahlung. Dieser Wert von  $k_{\text{ex}}$  stimmt mit dem von  $k_{\text{HL}}$  bei  $T_{1/2}^{\text{ss}} = 37 \text{ K}$  überein, wo ein dynamisches Spinalgleichgewicht mit  $\gamma_{\text{HS}}^{\text{ss}} = 0.5$  unter kontinuierlicher VUV-Bestrahlung vorliegt (Abbildung 4, „dunkle Probe“, und Tabelle 1). Die scheinbar gute Übereinstimmung zwischen dieser Spinalgangstemperatur und  $T_{\text{LIESST}} = 43 \text{ K}$ , bestimmt für **1** nach optischer Anregung im Volumen (siehe oben), ist daher zufällig. Tatsächlich sind die Anregungsmechanismen und die Relaxationszeiten in diesen beiden Fällen sehr verschieden.

Es lässt sich feststellen, dass die UV-Photoelektronenspektroskopie zur Untersuchung der elektronischen Struktur und des thermischen sowie lichtinduzierten Spinalgangstemperaturverhaltens von **1** in ultradünnen Filmen auf Au(111) geeignet ist. Unsere Ergebnisse zeigen, dass Spinschaltung von Fe<sup>II</sup>-Komplexen in solchen Systemen möglich ist, allerdings mit signifikant höheren Relaxationsraten als im Volumen. Die Photoelektronenspektren eines ca. 7 nm dünnen Films von **1** lassen sich mit DFT-Rechnungen des Komplexes in der Gasphase reproduzieren, was darauf hindeutet, dass die auf der Au(111)-Oberfläche deponierten Moleküle intakt geblieben sind. Die Bestimmung der Intensität der LS-Bande in den Photoelektronenspektren ergibt Übergangstemperaturen  $T_{1/2}$  für den thermischen Spinalgang, die signifikant niedriger als im Volumen (164 K) sind. Zum ersten Mal konnte ein quantitativer lichtinduzierter Spinalgang für einen Fe<sup>II</sup>-Komplex in einer dünnen Schicht auf Gold erzielt werden. Weiterhin wurden für ein solches System Relaxationsraten ermittelt. Ohne zusätzliche Laserbestrahlung wird ein VUV-induzierter Spinalgang (VUV-induced excited spin state trapping, VUVIESST) beobachtet; die entsprechende Stationärzustand-Spinalgangstemperatur  $T_{1/2}^{\text{ss}}$  ist 37 K. Permanente Bestrahlung mit einem 532-nm-Laser verschiebt

$T_{1/2}^{\text{ss}}$  zu höheren Temperaturen, was durch eine Konkurrenz zwischen ( $T$ -abhängiger) HS $\rightarrow$ LS-Relaxation und (intensitätsabhängiger) LS $\rightarrow$ HS-Anregung erklärt werden kann. Die Relaxationsraten  $k_{\text{HL}}$  zeigen einen Übergang von Arrhenius-Verhalten zu Tunneln. Eine Tieftemperaturgrenze für  $k_{\text{HL}}$  in dünnen Filmen scheint der Wert von ca.  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  zu sein, der ein bis zwei Größenordnungen höher als die im dicken Film bzw. im Volumen beobachteten Werte liegt.

Ohne Laserbestrahlung wird der mHS-Zustand durch Bestrahlung der Probe mit Photonen der Energie 21.22 eV bevölkert. Ähnlich zu den durch harte oder weiche Röntgenstrahlung induzierten Spin-State-Trapping-Effekten<sup>[24,25]</sup> können Sekundärelektronen, die während des Photoemissionsprozesses angeregt werden, durch inelastische Streuprozesse Energie auf die Fe<sup>II</sup>-Komplexe übertragen, was zur Population des mHS-Zustands führt. In unserem Fall ist dieser Effekt allerdings viel schwächer, da der Photonenfluss einer VUV-Laborquelle mehrere Größenordnungen niedriger als bei Synchrotron-Strahlungsquellen ist.

Eingegangen am 10. September 2013,  
veränderte Fassung am 20. November 2013  
Online veröffentlicht am 12. Februar 2014

**Stichwörter:** Dünne Filme · Molekulare Schalter · Spincrossover · Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie

- 
- [1] P. Gütlich, H. A. Goodwin, *Spin Crossover in Transition-Metal Compounds*, Bd. I–III, Springer, Berlin-Heidelberg-New York, 2004.
- [2] P. Gütlich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2109–2141; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2024–2054.
- [3] O. Kahn, C. J. Martinez, *Science* **1998**, *279*, 44–48.
- [4] T. Mahfoud, G. Molnár, S. Cobo, L. Salmon, C. Thibault, C. Vieu, P. Demont, A. Bousseksou, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *99*, 053307.
- [5] N. Moliner, L. Salmon, L. Capes, M. C. Muñoz, J.-F. Létard, A. Bousseksou, J.-P. Tuchagues, J. J. McGarvey, A. C. Dennis, M. Castro, R. Burriel, J. A. Real, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 4276–4283.
- [6] S. Decurtins, P. Gütlich, C. P. Köhler, H. Spiering, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *105*, 1–4.
- [7] S. Decurtins, P. Gütlich, K. M. Hasselbach, A. Hauser, H. Spiering, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2174–2178.
- [8] A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *124*, 543–548.
- [9] J. A. Real, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, *Dalton Trans.* **2005**, 2062–2079.
- [10] J.-F. Létard, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2550–2559.
- [11] S. Shi, G. Schmerber, J. Arabski, J.-B. Beaufrand, D. J. Kim, S. Boukari, M. Bowen, N. T. Kemp, N. Viart, G. Rogez, E. Beaujouan, H. Aubriet, J. Petersen, C. Becker, D. Ruch, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 043303.
- [12] H. Naggert, A. Bannwarth, S. Chemnitz, T. von Hofe, E. Quandt, F. Tuczek, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 6364–6366.
- [13] M. Kamada, K. Takahashi, Y. Doi, K. Fukui, T. Tayagaki, K. Tanaka, *Phase Transitions* **2002**, *75*, 847–853.
- [14] X. Zhang, T. Palamarciuc, P. Rosa, J.-F. Létard, B. Doudin, Z. Zhang, J. Wang, P. A. Dowben, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 23291–23296.
- [15] T. G. Gopakumar, F. Matino, H. Naggert, A. Bannwarth, F. Tuczek, R. Berndt, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6367–6371; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6262–6266.
- [16] T. G. Gopakumar, F. Matino, H. Naggert, A. Bannwarth, F. Tuczek, R. Berndt, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3884; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3796.
- [17] T. Miyamachi, M. Gruber, V. Davesne, M. Bowen, S. Boukari, L. Joly, F. Scheurer, G. Rogez, T. K. Yamada, O. Ohresser, E. Beaujouan, W. Wulfhekel, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 938.
- [18] B. Warner, J. C. Oberg, T. G. Gill, F. El Hallak, C. F. Hirjibehedin, M. Serri, S. Heutz, M.-A. Arrio, P. Sainctavit, M. Mannini, G. Poneti, R. Sessoli, P. Rosa, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 1546–1552.
- [19] 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.
- [20] M. Bernien, D. Wiedemann, C. F. Hermanns, A. Krüger, D. Rolf, W. Kroener, P. Müller, A. Grohmann, W. Kuch, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 3431–3434.
- [21] P. Chakraborty, M.-L. Boillot, A. Tissot, A. Hauser, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7279–7282; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7139–7142.
- [22] In Lit. [16] wurde das Funktional/die Basis fälschlich als tppsh/tzvp angegeben.
- [23] D. Collison, C. D. Garner, C. M. McGrath, J. F. W. Mosselmans, M. D. Roper, J. M. W. Seddon, E. Sinn, N. A. Young, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 4371–4376.
- [24] G. Vankó, F. Renz, G. Molár, T. Neisius, S. Kárpáti, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5400–5403; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5306–5309.
- [25] A. Desaix, O. Roubeau, J. Jeftic, J. G. Haasnoot, K. Boukhedaden, E. Codjovi, J. Linarès, M. Noguès, F. Varret, *Eur. Phys. J. B* **1998**, *6*, 183–193.
- [26] J.-F. Létard, P. Guionneau, L. Rabardel, J. A. K. Howard, A. E. Goeta, D. Chasseau, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4432–4441.
- [27] A. Hauser, *Top. Curr. Chem.* **2004**, *234*, 155–198.