

MCD-Spektroskopie eines LD-LISC-Komplexes

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Physik
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
in Frankfurt am Main

von
JOHANNA SOPHIE KOLB
aus Heidelberg

Frankfurt, 2006
(DF1)

Vom Fachbereich Physik der Johann Wolfgang Goethe-Universität als Dissertation angenommen.

Dekan:

Gutachter:.....

Datum der Disputation:

„PHYSIKER HABEN EINEN GENETISCHEN DEFECT, DER IHNEN ÜBERGROSSEN
OPTIMISMUS VERLEIHT.“

*(Leon Lederman (*1922), amerik. Physiker, 1988 Nobelpr.)*

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Stand der Forschung	1
1.2	Ein vielversprechender Effekt: Der LD-LISC-Effekt	2
1.3	Struktur dieser Arbeit	6
2	Optische Spektroskopie an metallorganischen Molekülkomplexen	7
2.1	Bestimmung von elektronischen Eigenschaften	7
2.2	Absorptionsspektroskopie	8
2.3	Probleme und Herausforderungen	9
2.4	Lösungsansatz	11
3	High-Spin – Low-Spin-Übergänge	13
3.1	Grundprinzip	13
3.1.1	Besetzung der Molekülorbitale	13
3.1.2	Spinübergangskomplexe	17
3.1.3	Thermodynamische Aspekte	20
3.1.4	Experimentelle Techniken	26
3.2	Ligand-driven light-induced spin-change (LD-LISC-Effekt)	32
3.2.1	Theoretische Beschreibung	32
3.2.2	Experimentelle Beobachtung	34
4	Photoisomerisation	41
4.1	Grundprinzip der Photoisomerisation	41
4.2	Styrylpyridin/Stilben	42
4.3	Azobenzol	46
4.4	Temperaturabhängigkeit der Quanteneffizienzen	48
5	Magnetischer zirkularer Dichroismus	53
5.1	Klassische Beschreibung	54
5.1.1	Grundlagen der Spektroskopie	54
5.1.2	Der Faraday-Effekt: Optische Aktivität im externen Magnetfeld	56
5.1.3	Symmetriebedingungen	58
5.2	Quantenmechanische Beschreibung	59
5.2.1	Grundlagen der Absorption in einem externen Magnetfeld	59
5.2.2	Zusammenhang von Δk mit molekularen Parametern	62
5.2.3	\mathcal{A} , \mathcal{B} und \mathcal{C} -Terme	64
5.2.4	Eigenschaften der MCD-Parameter \mathcal{A} , \mathcal{B} und \mathcal{C}	70
5.2.5	Abweichung vom linearen Grenzfall	75
5.3	Form der \mathcal{C} -Terme	78

5.3.1	Sättigungsmagnetisierungen bei verschiedenen Nullfeldaufspaltungen	84
5.3.2	Vorzeichen der \mathcal{C} -Terme	87
5.4	Magnetischer Zirkularer Dichroismus von Fe(II)	87
5.4.1	Aufspaltung der Orbitale durch Störung der Symmetrie	89
5.4.2	Positive Nullfeldaufspaltung $+D$	93
5.4.3	Ligandenfeldtheorie für d-Orbital-Aufspaltungen	94
5.5	Zeitaufgelöste MCD-Spektroskopie	97
6	Experimentelle Techniken und Proben	103
6.1	Der Eisen(II)-Komplex	103
6.1.1	Synthese von Fe(II)(stpy) ₄ (NCS _e) ₂	103
6.1.2	Kristallstruktur	106
6.1.3	Magnetische Eigenschaften	107
6.1.4	Verwandte Komplexe	108
6.1.5	Probenpräparation	109
6.2	Lineare optische Spektroskopie	110
6.2.1	Spektrometer	110
6.2.2	Optische Zeitserien	110
6.3	Magneto-optische Spektroskopie	111
6.3.1	MCD-Spektroskopie	113
6.3.2	CD- und MCD-Spektroskopie an Testmaterialien	115
6.3.3	Datenanalyse	117
6.3.4	MCD-Zeitserien	118
7	Lineare Absorptionsmessungen	121
7.1	Optische Charakterisierung der Komplexe	121
7.1.1	Komplex in Lösung	121
7.1.2	Komplexe eingebettet in dotierten dünnen Filmen	123
7.1.3	Temperaturabhängige Spektren	124
7.1.4	Vergleich	128
7.2	Zeitreihen nach Anregung	128
7.2.1	Liganden	128
7.2.2	Komplexe	130
7.2.3	Vergleich	141
8	Ergebnisse des magnetischen zirkularen Dichroismus	143
8.1	Charakterisierung	143
8.1.1	Absorptionsspektren der Filme	144
8.1.2	Hintergrundspektren	145
8.1.3	Natürlicher zirkularer Dichroismus	147
8.2	Magnetischer zirkularer Dichroismus	148
8.2.1	<i>cis</i> -Komplex	148
8.2.2	<i>trans</i> -Komplex	155
8.3	Magnetischer zirkularer Dichroismus mit Anregung	164
8.3.1	<i>trans</i> -Komplex	165
8.3.2	<i>cis</i> -Komplex	169

9 Diskussion	175
9.1 Diskussion der linearen optischen Spektroskopie	175
9.1.1 Temperaturabhängige Absorptionsspektren	175
9.1.2 Lineare optische Zeitserien	176
9.2 Zusammenhang zwischen MCD-Signal und Grundzustandsmagnetisierung .	177
9.3 Diskussion des Aufbaus zum magnetischen zirkularen Dichroismus	178
9.4 Natürlicher zirkularer Dichroismus	179
9.5 Magnetischer zirkularer Dichroismus des <i>cis</i> -Komplexes	179
9.5.1 Auswertung der Spin-Hamiltonian-Parameter	180
9.5.2 Linearer Magnetfeld-Beitrag	180
9.5.3 Simulation der Daten	181
9.5.4 SQUID-Messungen bei tiefen Temperaturen	183
9.6 Magnetischer zirkularer Dichroismus des <i>trans</i> -Komplexes	183
9.6.1 Spinübergangsparameter	184
9.6.2 Modelle des Spinübergangs	185
9.6.3 Gauss'sche Verteilung von Enthalpie-Änderungen ΔH	187
9.6.4 Vergleich der Pulverprobe und des Dünnsfilms	188
9.7 Magnetischer zirkularer Dichroismus mit gleichzeitiger Anregung	189
9.7.1 Diskussion der Messungen	189
9.7.2 Beleuchtungsbilanz der Probe	190
9.7.3 Schaltvorgang der Photoisomere	192
9.8 Ausblick: Weiterführende Untersuchungen	192
9.8.1 Erweiterung des Parameterraums	194
9.8.2 Zeitaufgelöste Spektroskopie der Photoisomerisierung	194
9.8.3 MCD-Spektren während Anregung (Zeitserien)	196
9.8.4 Ultraschnelle Anrege/Abtast MCD-Spektroskopie der HS-LS-Über- gangsdynamik	198
9.8.5 Andere Molekülklassen	201
 10 Zusammenfassung	 205
 A Anhang	 209
 Literaturverzeichnis	 219
 Publikationen	 235
 Danksagung	 239
 Lebenslauf	 241

1 Einleitung

1.1 Stand der Forschung

Neuartige molekulare Materialien mit vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten sind ein zentraler Forschungsgegenstand in den Materialwissenschaften. Sie schaffen einen Brückenschlag zwischen der Chemie und der Physik, da die chemische Synthese neuartiger Materialien und deren Untersuchung mit physikalischen Methoden einen stetigen Austausch erfordern.

Molekülbasierte Magnete beispielsweise zeigen ein sehr breites Verhaltensspektrum und erweitern die Palette der Eigenschaften, die man mit Magneten verbindet. Sie kombinieren häufig eine magnetische Ordnung mit anderen Eigenschaften wie Sensitivität auf Lichteinstrahlung [1–3]. Die optische Kontrolle der Eigenschaften von magnetischen Materialien liegt dabei besonders im Augenmerk der aktuellen Forschung in den Materialwissenschaften. Das Ziel dieser Forschungsanstrengungen ist die Verwendung solcher Materialien als hochdichtes, ultraschnelles Speichermedium [4] und die Entwicklung neuartiger magnetischer Materialien [2, 3]. Als besonderes Beispiel kann man hier die Photomagnetisierung herausgreifen [5–8].

Thermochrome Materialien, die eine Veränderung der Farbe mit der Temperatur zeigen und über einen Gedächtnis-Effekt verfügen, eignen sich für die Verwendung in Anzeigen [9]. Ein schneller Wechsel zwischen verschiedenen Zuständen erlaubt eine sehr gute zeitliche Auflösung solcher Anzeigegeräte. Ein wichtiger Aspekt ist daher bei der Entwicklung solcher neuartiger Materialien die Schaltbarkeit von Effekten auf kurzen Zeitskalen.

Als Schalter bei schnellen biologischen Prozessen, wie dem Sehprozess des menschlichen Auges [10–12], ist das Prinzip der Photoisomerisation bekannt. Dabei ändert das Molekül nach einer Anregung mit Licht seine geometrische Form durch eine Drehung oder Inversion bei einer Doppelbindung. Photoisomere werden beispielsweise als Schalter für den Faltungsprozess von Peptiden benutzt [13–15]. Die sehr kurzen Zeitskalen, auf denen die geometrischen Änderungen stattfinden, begründen die Eignung der photoschaltbaren Isomere auch zum Schalten der magnetischen Eigenschaften von Molekülen.

Eine ganze Klasse von Molekülen, deren optische Schaltbarkeit auf verschiedenen Effekten beruht, wurde in den letzten Jahren entwickelt und untersucht. Bei einigen dieser Materialien beruhen die photoschaltbaren magnetischen Eigenschaften in einem Elektronentransfer zwischen verschiedenen Metall-Zentren, wie das bei den Preussisch-Blau-Analogen der Fall ist [16–19]. Einige der photomagnetischen Moleküle tragen einen sehr großen Spin (beispielsweise $S = 10$), wie das mesoskopische System Mn-12-Acetat [20, 21], dem am meisten untersuchten Einzelmolekülmagnet. Es besteht aus Austausch-gekoppelten paramagnetischen

Metallion-Komplexen, die quantenmechanische Effekte wie das rein molekulare magnetische Quantentunneln aufweisen. Solche molekularen Magnete sind aus organischen Gruppen und Übergangsmetallionen oder Selten-Erde-Ionen kombiniert, und zeigen interessante Quantenphänomene bei tiefen Temperaturen wie beispielsweise eine langsame Relaxation der Magnetisierung.

Verbindungen mit einem reichen Spektrum an magnetischen Eigenschaften wie Übergängen zwischen verschiedenen Spinzuständen sind in der Gruppe der Eisen-Triazole zu finden [22, 23]. Bei diesen metallorganischen Komplexen wird eine Vielzahl von Eisen(II)-Ionen über Triazol-Brücken kettenförmig miteinander verbunden. Sie zeigen so unterschiedliche Eigenschaften wie graduelle oder abrupte Spinänderungen abhängig von Temperatur, äußerem Druck oder Lichteinwirkung. Die starke Thermochromität solcher Komplexe lassen diese Materialien zu einem Kandidaten für die Verwendung in Anzeigen werden [9].

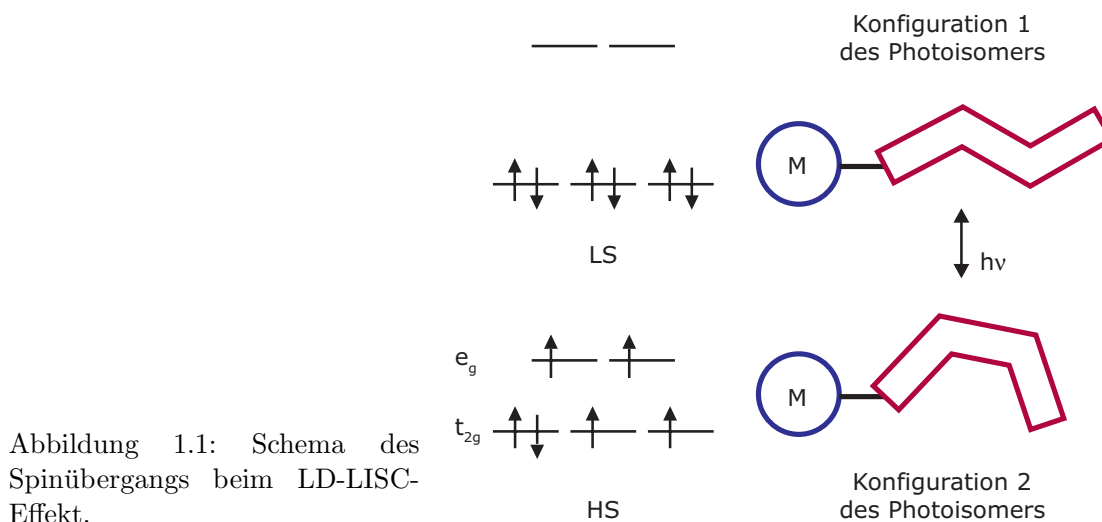
Neben neuartigen Materialien sucht die Forschungsgemeinschaft gleichzeitig auch nach geeigneten Detektionsmethoden zur Untersuchung der neuartigen magnetischen Eigenschaften. Schaltvorgänge auf Piko- oder Femtosekundenzeitskalen lassen sich nur mit wenigen Methoden zeitaufgelöst untersuchen. Herkömmliche Methoden zur Detektion der magnetischen Eigenschaften wie die Messung der Suszeptibilität von Proben liefern nicht die benötigte Zeitauflösung.

Zur Anregung des Schaltvorgangs in Molekülen sind verdünnte Proben notwendig, um alle Moleküle der Probe zu schalten. Um eine Probe zu verdünnen, wird das Material häufig als dotierter Polymer-Film präpariert. Die Verwendung eines SQUID-Magnetometers (engl.: Superconducting Quantum Interference Device) erfordert jedoch mikrokristalline Pulverproben für ein ausreichend hohes Signalniveau, da verdünnte Proben nur schwache Signale erzeugen, die bei einem großen diamagnetischen Hintergrund nur schwer quantitativ aufzulösen sind. Zur effizienten optischen Anregung von Proben eines nicht verdünnten Systems innerhalb eines SQUID-Magnetometers müssen außerdem spezielle Maßnahmen getroffen werden [24]. Die Entwicklung und Etablierung einer geeigneten Detektionsmethode für verdünnte Proben ist für die Messung optisch schaltbarer Phänomene notwendig.

1.2 Ein vielversprechender Effekt: Der LD-LISC-Effekt

Die vorliegende Arbeit konzentriert sich auf einen sehr vielversprechenden photomagnetischen Effekt, den Ligand-getriebenen licht-induzierten Spinübergang (engl.: ligand-driven light-induced spin change, LD-LISC) [25, 26]. Häufig beeinflusst eine optische Anregung zum Schalten zwischen verschiedenen magnetischen Zuständen gleichzeitig die elektronischen und damit die magnetischen Eigenschaften selbst. Ein getrenntes Optimieren des Schaltvorgangs und der magnetischen Eigenschaften des Komplexes ist daher häufig nicht möglich. Der Ansatz des LD-LISC-Effekts beruht dagegen auf einer Entkopplung des Schaltvorgangs von den magnetischen Eigenschaften des Metallions im Zentrum des Komplexes. Dieses Metall-Ion ist in der Lage dazu, einen Spinübergang (engl.: spin change, SC oder spin crossover, SCO) zu vollziehen [27]. Als Schalter für den Spinübergang dienen photoaktive

Liganden [28], beispielsweise *cis-trans*-photoisomerisierbare Gruppen, die als sehr schnelle Schalter bekannt sind und eingesetzt werden.



Die optische Anregung der Liganden bewirkt deren Geometrieänderung und induziert damit eine Veränderung der elektronischen Umgebung des Metallions. Als Folge davon ändern sich die Energien der Spinzustände [29]. Bei diesen Komplexen kann ein Temperaturbereich existieren, innerhalb dessen die optische Anregung der konformationalen Änderung des Liganden einen High-Spin – Low-Spin-Übergang (HS-LS-Übergang) induziert. Mit diesem Konzept erreicht man zu einem großen Ausmaß die Entkopplung der Wahl der geeigneten Umgebung des Metallions mit dem Spinübergang von der Optimierung des Schaltprozesses über die photoschaltbaren Liganden. Damit ist es möglich, spezielle Eigenschaften des Schaltprozesses wie die Absorptionsstärke, Effizienz und Bistabilität abzustimmen, ohne den Spinübergang direkt zu verändern.

LD-LISC-Komplexe können einen Temperaturbereich für den magnetischen Schaltprozess um Raumtemperatur erreichen [29] und kommen damit für praktische Anwendungen in Frage.

Der LD-LISC-Effekt wurde für eine Reihe von Eisen(II)- und Eisen(III)-Spinübergangskomplexen mit Pyridin-CH = CH-Funktionalen als photoaktive Liganden nachgewiesen [25,29,31,32]. Durch geeignete Wahl der Liganden, der organischen und anorganischen Komponenten des Moleküls lassen sich die gewünschten Parameter wie Spinübergang bei Raumtemperatur, stabile Zustände der Liganden und Anregung im sichtbaren Wellenlängenbereich zu einem gewissen Grad einstellen. Der LD-LISC-Effekt konnte in Lösung und in verdünnten Polymer-Filmen, die mit den photosensitiven Komplexen dotiert sind, beobachtet werden. Experimente mit geordneten und dicht gepackten molekularen Anordnungen wie Langmuir-Blodgett-Filme waren nicht erfolgreich [33–35]. Eine geringe Starrheit der umgebenden Matrix der Komplexe ist erforderlich, um die geometrische Umordnung zu ermöglichen, die mit der -CH = CH- Isomerisation verbunden ist.

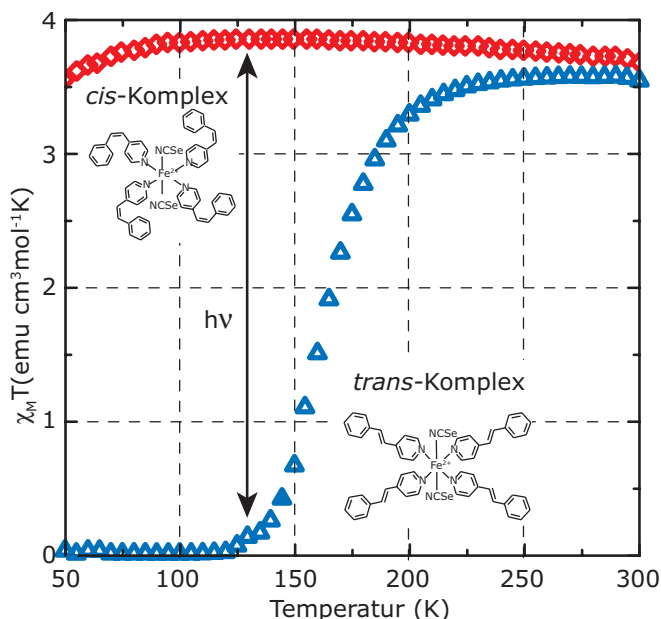


Abbildung 1.2: Magnetische Eigenschaften eines beispielhaften Paares aus *trans*- und *cis*-Komplex [30]. Unterhalb der Übergangstemperatur des *trans*-Komplexes ist die Isomerisierung mit einer Spinänderung verbunden.

Die in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen $\text{Fe}(\text{stpy})_4(\text{NCSe})_2$ (stpy = 4-Styrylpyridin) gehören zu einer Gruppe von Komplexen der Form FeL_4X_2 , die den LD-LISC-Effekt aufweisen [25, 31]. Die Liganden L sind photoschaltbare Verbindungen, die Liganden X komplettieren das Fe-N-Oktaeder und sind von der Form $\text{X}=\text{NCS}^-$, NCSe^- oder NCBPh_3^- . Beide Isomere lassen sich getrennt in ihren reinen Konfigurationen synthetisieren, d.h alle photoschaltbaren Liganden sind entweder im *cis*- oder im *trans*-Zustand. Das *cis*-Isomer dieser Verbindung nimmt für alle Temperaturen einen Zustand mit $S = 2$ ein, den High-Spin-Zustand in einem Eisen(II)-System. Der als *trans*-Isomer synthetisierbare Komplex ist bei tiefen Temperaturen in einem $S = 0$ -Spinzustand und vollführt einen Low-Spin – High-Spin-Übergang beim Übergang zu hohen Temperaturen.

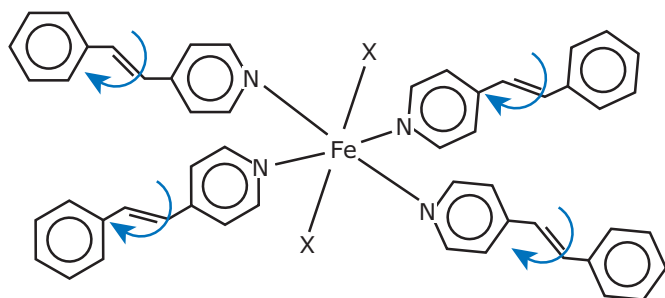


Abbildung 1.3: Schema des Moleküls im *trans*-Zustand.

Der Schaltprozess der Magnetisierung, der mit der Photoisomerisation eines LD-LISC-Komplexes innerhalb des interessanten Temperaturbereichs einhergeht, sollte auf ähnlichen Zeitskalen wie die Photoisomerisierung, also auf ultrakurzen Zeitskalen im Piko- oder Femtosekunden-Bereich, ablaufen. Die genaue Korrelation des photomagnetischen Schaltvorgangs mit der Photoisomerisation ist noch eine offene Frage und erfordert eine genauere Untersuchung mit zeitaufgelöster Messtechnik während der Anregung. Der Vergleich mit

anderen photomagnetischen metallorganischen Systemen legt den Schluß nahe, daß der Spinübergang in diesen Systemen tatsächlich auch auf dieser kurzen Zeitskala verläuft. Der Spinübergang des LD-LISC-Effekts wird zu einem großen Teil direkt von den elektronischen Eigenschaften des stpy-Systems getrieben. Solche Intersystem-Übergänge (engl.: Intersystem Crossing, IC) sind sehr effiziente Prozesse in ähnlichen metallorganischen Verbindungen.

Einige Information zum Schaltprozess können aus zeitaufgelösten, rein optischen Absorptionsmessungen gewonnen werden. Diese geben jedoch keinen direkten Aufschluß über den magnetischen Zustand der Metallionen. Zudem sind schwache Absorptionsbänder, die Übergängen des Metal-Ions zugeordnet werden können (wie d-d- oder Metal-zu-Ligand-Ladungstransferbänder (engl.: Metall-to-Ligand-Charge-Transfer, MLCT)), nur schwer aufzulösen, wenn Absorptionsbanden der Liganden mit hoher Absorptionsstärke überlagert sind.

In der vorliegenden Arbeit präsentieren wir eine optische Methode zur Bestimmung der magnetischen Eigenschaften von verdünnten Proben des LD-LISC-Komplexes $\text{Fe}(\text{stpy})_4(\text{NCSe})_2$. Die Spektroskopie des magnetischen zirkularen Dichroismus (engl.: Magnetic Circular Dichroism, MCD) [36, 37] erlaubt es, den magnetischen Grundzustand von Eisen(II)-LD-LISC-Komplexen zu untersuchen, die in Polymer-Filme eindotiert sind. Diese Messmethode ermöglicht es, nur die magnetisch aktiven Übergänge des Eisen-Ions zu messen, während die Übergänge der nicht-magnetischen Liganden unterdrückt werden. Diese optische Methode kann auf zeitaufgelöste Messungen erweitert werden, deren zeitliche Auflösung unter Nanosekunden liegen sollte [38, 39]. Ein langfristiges Ziel in der Untersuchung der Schaltvorgänge bei LD-LISC-Prozessen ist die Verfolgung der Spindynamik in Relation zum ultraschnellen Photoisomerisierungsprozess. Der Schaltprozess des LD-LISC-Effektes ist anders als der des LIESST-Effekts bislang nicht geklärt. Beim LIESST-Effekt findet der Intersystem-Übergang auf einer sub-Pikosekunden-Zeitskala statt [40–43]. Obwohl die Reaktionsdynamik auf den LD-LISC-Effekt nicht übertragbar ist, zeigt das dennoch, daß Spin-Zustände auf intramolekulare Änderungen auf diesen kurzen Zeitskalen reagieren können.

Die verdünnte Probe des *cis*-Komplexes ist bei tiefen Temperaturen in einem High-Spin-Zustand. Mit MCD-Spektroskopie läßt sich der paramagnetische Sättigungsbereich untersuchen, bei dem die thermische Energie viel kleiner ist als die Zeeman-Energie. Die Anpassung an ein existierendes theoretisches Model [44] zur Entstehung des MCD-Signals erlaubt Rückschlüsse auf die Störung der Umgebung des Eisen(II)-Ions. Der *trans*-Komplex geht erst bei hohen Temperaturen in den High-Spin-Zustand über. Der Fokus dieser Arbeit liegt hier auf dem Vergleich des Spinübergangs im verdünnten System ohne Wechselwirkung zwischen den Komplexen mit dem einer Pulverprobe, deren magnetische Eigenschaften mit einem SQUID-Magnetometer bestimmt wurden. Die von der Umgebung abhängige Spinübergangstemperatur ist für die Beobachtung des LD-LISC-Effekts ein entscheidender Faktor, da sie den Temperaturbereich des Effekts einschränkt. Die Studie des *trans*-Komplexes schließt Messungen bei hohen Temperaturen mit ein, um die generelle Verwendbarkeit von MCD-Spektroskopie bei solchen Temperaturen zu demonstrieren, die eine ausreichende Quanteneffizienz der Photoisomerisation ergeben. Dies ist für zeitaufgelöste Messungen des Spinübergangs auf kurzen wie auf langen Zeitskalen notwendig.

Eine der interessanten Fragen im Zusammenhang mit dem Schaltprozeß bei LD-LISC-Komplexen mit mehr als einem photoisomerisierbaren Liganden ist die notwendige Anzahl der zu schaltenden Liganden für den Spinübergang. Eine eventuelle Wechselwirkung der Liganden wird den Photoisomerisationsprozess und dessen Quanteneffizienz beeinflussen. Eine Anregung der LD-LISC-Verbindungen mit mehr als einem photoschaltbaren Liganden kann dann Zwischenzustände erzeugen, bei denen nicht alle Liganden im *cis*- oder im *trans*-Zustand sind. Das Spinübergangsverhalten der Zwischenzustände ist nicht geklärt, ebensowenig wie die Frage, zwischen welchen Zwischenzuständen der eigentliche Spinübergang des LD-LISC-Effekts stattfindet. Mit den in dieser Arbeit vorgenommenen ersten Untersuchungen eines LD-LISC-Komplexes mit Hilfe der MCD-Spektroskopie lassen sich die Studien auf MCD-Spektren mit gleichzeitiger optischer Anregung erweitern, bei denen auf langsamen Zeitskalen die Spektren verfolgt werden. Diese Studien sollen es ermöglichen, den Spinzustand des Eisen(II)-Systems während des Photoisomerisationsprozesses direkt zu verfolgen und den kritischen *cis-trans*-Zustand zu bestimmen, bei dem der Spinübergang stattfindet.

1.3 Struktur dieser Arbeit

Im Gesamtüberblick gliedert sich die vorliegende Arbeit wie folgt: Kapitel 2 widmet sich einer genaueren Darstellung der experimentellen Herausforderungen der Untersuchungen, bevor auf die theoretischen Grundlagen eingegangen wird. Kapitel 3 behandelt das grundlegende Phänomen des High-Spin – Low-Spin-Übergangs in Molekülkomplexen. Dazu gehört das Grundprinzip der Besetzung der Molekülorbitale sowie die thermodynamische Beschreibung. Es wird eine Reihe von Molekülkomplexen vorgestellt und die Methoden präsentiert, die zur Messung des High-Spin – Low-Spin-Übergangs geeignet sind und verwendet werden. Ein weiterer Abschnitt dieses Kapitels beschäftigt sich näher mit dem Auftreten des Liganden-getriebenen licht-induzierten Spinübergangs-Effekt (ligand-driven light-induced spin-change-effect, LD-LISC-Effekt). In Kapitel 4 gehen wir auf das chemische Prinzip der Photoisomerisation ein, das für die Beobachtung des LD-LISC-Effekts notwendig ist. Einen Überblick über das Prinzip des magnetischen zirkularen Dichroismus (MCD) mit klassischer und quantenmechanischer Beschreibung liefert Kapitel 5. In diesem Kapitel gehen wir auf die sogenannten \mathcal{C} -Terme des magnetischen zirkularen Dichroismus sowie den Spezialfall der MCD-Spektroskopie an Eisen(II)-Systemen näher ein.

Die in dieser Arbeit untersuchten Molekülkomplexe und die verwendeten Messtechniken werden in Kapitel 6 vorgestellt. In Kapitel 7 gehen wir zunächst auf die linearen Absorptionsmessungen an den Liganden und den Komplexen ein und präsentieren Absorptionsspektren unter Temperaturvariation und mit zusätzlicher Anregung. Kapitel 8 widmet sich den Ergebnissen der Untersuchung der Komplexe mit MCD-Spektroskopie. Hier wird eine Charakterisierung der Proben und des experimentellen Aufbaus geliefert, die Ergebnisse der Messungen des magnetischen zirkularen Dichroismus ausgewertet und die MCD-Spektren unter gleichzeitiger optischer Anregung präsentiert. In Kapitel 9 diskutieren wir diese Ergebnisse. Die Arbeit schließt mit einer kurzen Zusammenfassung.

2 Optische Spektroskopie an metallorganischen Molekülkomplexen

Dieses Kapitel stellt eine kurze Einführung in die optische Spektroskopie an metallorganischen Molekülkomplexen dar. Es werden an dem konkreten Beispiel des später in der Arbeit ausführlich untersuchten Metallkomplexes $\text{Fe(II)stpy}_4\text{NCSe}_2$ die Möglichkeiten und Einschränkungen der optischen Spektroskopie dargestellt. Im vierten Abschnitt wird ein Lösungsansatz kurz vorgestellt, auf dem die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit beruhen.

2.1 Bestimmung von elektronischen Eigenschaften

Ziel dieser Arbeit ist es, die Beobachtung der magnetischen Eigenschaften bzw. dessen Schalten nach optischer Anregung auf sehr kurzen Zeitskalen (Femto- bzw. Pikosekunden-Zeitskalen) möglich zu machen. Es sollen die Voraussetzungen dafür geschaffen und Hinweise auf die Durchführbarkeit solcher Experimente gegeben werden. Die Kombination von optischer Anregung und der Messung der magnetischen Eigenschaften ist mit den häufigsten Messmethoden der magnetischen Kenngrößen wie beispielsweise SQUIDs nicht bzw. nur mit Abstrichen vereinbar. Optische Spektroskopie bietet eine interessante Alternative für klassische magnetische Messungen. Kann man Absorptionsbänder in einem Spektrum identifizieren, die sich für verschiedene Spin-Zustände unterschiedlich verhalten, so kann man über die Messung dieser Absorptionsbänder die magnetischen Kenngrößen bestimmen. Dafür muss das Absorptionsspektrum des Materials gut aufgelöst sein. Die gefundenen Absorptionsbänder müssen einzelnen Übergängen zugeordnet werden können, um Bänder zu finden, die von dem Metallion herrühren, da nur diese Aufschlüsse über die magnetischen Eigenschaften liefern.

Photoisomerisationsprozesse, wie sie hier als Schalter für die magnetischen Eigenschaften des metallorganischen Molekülkomplexes eingesetzt werden, verlaufen auf ultrakurzen Zeitskalen. Eine der zentralen Motivationen der Untersuchung von Molekülen mit lichtinduzierter Änderung des Spinzustandes ist deren Verwendbarkeit als ultraschnelles, hochdichtes Speichermedium. Eine zentrale Fragestellung ist daher, ob der Umschaltprozess analog zu der Photoisomerisierung auf der gleichen Zeitskala verläuft oder eventuell erst ein Relaxationsprozess stattfinden muss, um nach der Besetzung des angeregten Zustandes der Moleküle mit der Rückkehr in den Grundzustand auch die Änderung des Spinzustandes zu vollziehen. Herkömmliche Methoden zur Messung der magnetischen Zustände von Materialien, wie SQUIDs, ^{57}Fe -Mössbauer-Spektroskopie, Messungen der spezifischen Wärme,

Messung der vibronischen Spektren oder Strukturuntersuchungen mit Röntgenstrahlen, die alle unterschiedlich direkte Methoden zur Messung der magnetischen Eigenschaften darstellen und in Abschnitt 3.1.4 ausführlicher erläutert werden, bieten nicht die erforderlichen Zeitaufösungen, die zur Messung von Effekten auf einer ps- oder fs-Zeitskala notwendig sind. Die einzige Methode, die durch sogenannte Anrege-/Abtast-Methoden dazu in der Lage ist, ist die optische Spektroskopie zur Messung der elektronischen Eigenschaften.

2.2 Absorptionsspektroskopie

Die Aufnahme von Absorptionsspektren erlaubt es uns, einige grundlegende elektronische Eigenschaften der untersuchten Materialien zu bestimmen. Da ein Molekül (bzw. überhaupt jedes Material) nur Licht absorbieren kann, dessen Frequenz mit dem Übergang zwischen zwei (oder mehr) Zuständen übereinstimmt, erhält man durch die spektrale Auflösung der Absorption einen ersten Hinweis auf die elektronische Struktur des Materials. Häufig finden sich jedoch keine einzelnen, voneinander abgegrenzten Absorptionslinien, sondern Bänder mit einer endlichen Breite. Diese kommen durch die Verbreiterung der Zustände durch Wechselwirkungen im Material zustande oder setzen sich aus vielen, dicht beieinander liegenden Absorptionslinien zusammen. Diese Verbreiterung der Bänder erschwert die Zuordnung zu den molekularen Übergängen. Je nach Energie der absorbierten Strahlung handelt es sich bei den angeregten Zuständen um Rotationszustände (im infraroten), Schwingungszustände (im infraroten), Zustände der Elektronenanregung (im sichtbaren) oder Ionisierungszustände (im ultravioletten Spektralbereich).

Zur Identifizierung von Absorptionsbändern, die mit magnetischen Eigenschaften des Komplexes verknüpft sind, müsste die Absorptionsbänder der isolierten Liganden mit denen des Komplexes verglichen werden.

Styrylpyridin-Liganden

In der Diplomarbeit von Miljenko Novosel [45] findet sich eine detaillierte Beschreibung der Absorptionsspektren der Styrylpyridin-Liganden. Dort wurde nicht nur die Absorption im Grundzustand untersucht, sondern durch zeitaufgelöste Absorptionsspektroskopie auch die elektronischen Zustände nach Anregung mit einem ultrakurzen Lichtpuls bestimmt. Die Absorption im Grundzustand ist in Abbildung 2.1 durch die gestrichelten Linien dargestellt.

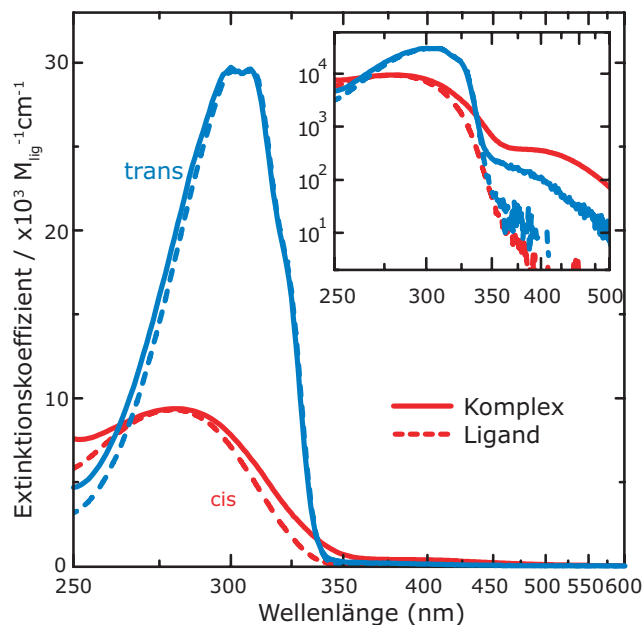
Im Detail wird auf die Spektren in Kapitel 7 eingegangen. Die Absorptionsbänder in beiden Isomeren wird auf einen $\pi - \pi^*$ -Übergang zurückgeführt [46–48]. Die Feinstruktur in der Absorptionsbande des *trans*-Isomers ist auf Schwingungszustände zurückzuführen.

Eisen(II)-Komplexe

Größere Moleküle, wie die hier untersuchten koordinierten Eisenkomplexe, zeigen außer den Absorptionsbändern, die n , π und π^* -Bänder der Liganden miteinander verknüpfen, noch weitere Absorptionsbänder. Besonders wichtig sind dabei d-d-Bänder und Übergänge zwischen Metall und Ligand, sogenannte MLCT-Bänder (MLCT: metall-to-ligand-charge-

transfer). Die d-d-Absorptionsbänder in Eisen(II)-Molekülen liegen im nahen Infraroten um 800 nm, wie es typisch für gestörte oktaedrische Eisen(II)-Komplexe im high-spin-Zustand ist [36, 37]. Das Spektrum des hier untersuchten Eisen(II)-Komplexes ist in Abbildung 2.1 zu sehen.

Abbildung 2.1: Absorptionsspektren des *cis*- und des *trans*-Komplexes (durchgezogene Linien) und der entsprechenden Liganden (gestrichelte Linien) in Chloroform. Das kleinere Bild zeigt die gleichen Spektren mit einer logarithmischen Skala des Extinktionskoeffizienten.



Nur in der logarithmischen Darstellung im kleinen Fenster sieht man Unterschiede zwischen den Spektren der Liganden und der Komplexe, von einer Verbreiterung speziell beim *cis*-Komplex abgesehen. Bei niedrigen Wellenlängen stimmen die Absorptionsbänder von Liganden und Komplexen annähernd überein, erst bei Wellenlängen zwischen 350 und 500 nm sind Unterschiede sichtbar. Als Ursache für die Bänder kann man d-d-Übergänge ausschließen, da diese im nahen Infraroten erwartet werden (und dort auch identifiziert werden konnten). Als Übergang kommt ein MLCT-Übergang in Frage, der mit den elektronischen und damit auch den magnetischen Eigenschaften des zentralen Eisen(II)-Ions verknüpft ist. Diese Wellenlängenbereiche stellen somit die gesuchten Absorptionsbänder, die für eine optische Untersuchung der magnetischen Eigenschaften in Frage kommen.

2.3 Probleme und Herausforderungen

In Abbildung 2.1 sieht man die Probleme und Herausforderungen, die die optische Spektroskopie mit sich bringt. In einigen Fällen besitzen die Absorptionsbänder, die man mit magnetischen Eigenschaften in Verbindung bringen könnte, sehr kleine Intensitäten. Zusätzlich liegen die Absorptionsbänder versteckt an der Schulter von Ligandenabsorptionsbändern.

Optische Spektroskopie an metallorganischen Molekülkomplexen

Derart schwache Absorptionsbänder sind für differentielle (und besonders zeitaufgelöste) Absorptionsmessungen nicht optimal geeignet, da kleine Änderungen des ohnehin schon kleinen Signals nur schwierig detektiert werden können und man einen entsprechenden Aufwand für eine hinreichend gute Detektion des Signals betreiben muss [49].

Um eine hinreichende Absorptionsstärke des Bandes zu erzielen, muss eine entsprechend hohe Konzentration des Komplexes gewählt werden. Eine hohe Konzentration erhöht jedoch auch gleich die Stärke der Absorptionsbanden der Liganden. Will man durch Anregung der Ligandenbänder eine Änderung im Molekül verursachen, ist es nicht mehr möglich, alle Liganden anzuregen, da bei einer so hohen Konzentration die Absorptionsstärke so hoch ist, und damit die Eindringtiefe des Lichtes sehr klein wird, so daß man eine Verteilung der Anregungszustände entlang der Ausbreitungsrichtung des Lichtes in der Probe erhält. Man kann also nicht mehr sicherstellen, daß jedes Molekül beleuchtet wird, was eine Reduktion des differentiellen Signals mit den damit einhergehenden Problemen der Messbarkeit und des Rauschens zur Folge hat.

Die Messung der elektronischen Spektren mit linearer optischer Spektroskopie hat weitere Herausforderungen: So kann man nur indirekte Schlüsse aus den optischen Spektren auf die magnetischen Eigenschaften des Materials ziehen. Boillot et. al [25] ziehen aus der ähnlichen Form der normierten Absorption (in Abbildung 2.2) bei einer Wellenlänge zu den magnetischen Eigenschaften den Schluß, daß man durch die Beobachtung dieses Bandes Aufschlüsse über die magnetischen Eigenschaften erhält.

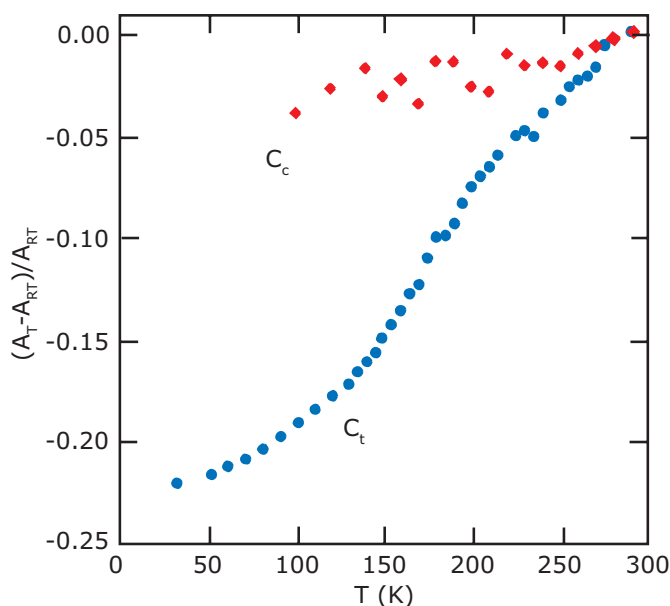


Abbildung 2.2: Temperaturabhängige Spektren des C_t / C_c Paares. Bei einer Wellenlänge von 350 nm verläuft die relative Absorption $(A_T - A_{RT}) / A_{RT}$ des C_t -Komplexes sehr ähnlich zu den magnetischen Eigenschaften, während sich die des C_c -Komplexes kaum ändert [25].

Diese Rückschlüsse können jedoch nur dann mit ausreichender Genauigkeit gezogen werden, wenn das betrachtete Band relativ deutlich von den Ligandenbändern getrennt ist. Zudem sind die Änderungen nicht sehr groß und nur nach einer Auswertung aller Spektren der Messungen von tiefen Temperaturen bis zu Raumtemperatur erhältlich. Aus der Aufnahme

einzelner Spektren lassen sich dagegen keine Aussagen über den magnetischen Zustand des Materials treffen. Zudem fehlt zum momentanen Zeitpunkt eine theoretische Beschreibung, die verlässliche Schlüsse von den linearen optischen Spektren auf die magnetischen Eigenschaften der Materialien zuläßt. Die Frage, wie im Einzelnen die optischen Spektren mit den magnetischen Eigenschaften zusammenhängen, ist noch offen. Zudem kann man aus diesen Messungen nur relative Angaben erhalten, beispielsweise ob sich die magnetischen Eigenschaften zweier Zustände unterscheiden. Qualitative Aussagen, welcher Spinzustand vorherrscht bzw. die genaue Bestimmung des Gesamtspins ist damit nicht möglich; es fehlt die Kalibrierung. Gleichzeitig ist diese Methode anfällig für Änderungen in den optischen Spektren, die nicht mit einer Spin-Änderung zusammenhängen, sondern allein auf Temperatureffekten, Druckeffekten oder chemischen Effekten beruhen.

2.4 Lösungsansatz

Eine mögliche Meßmethode zur Lösung der vorgestellten Probleme ist die Spektroskopie des magnetischen zirkularen Dichroismus. Diese optische Meßmethode liefert einen direkteren Zugang zu den magnetischen Eigenschaften genauso wie die ultraschnelle Zeitauflösung zur späteren Untersuchung des Schaltprozesses.

Die optische Meßmethode beruht auf der Messung der differentiellen Absorption zwischen rechts- und linkszirkular polarisiertem Licht in Anwesenheit eines externen Magnetfelds. Die optische Methode erlaubt die Erweiterung zur Messung von ultraschnellen Effekten. Gleichzeitig sind die gewonnenen Spektren durch eine bessere Auflösung gekennzeichnet, die durch das Auftreten von Bändern mit umgedrehtem Vorzeichen und ableitungsähnliche Strukturen zustande kommt. Diese Messtechnik ist orientierungsselektiv, nur Moleküle, deren Übergangsmatrixelement eine passende Orientierung hat, tragen zu dem Signal bei. Ein weiterer Vorteil dieser Art von Spektroskopie ist die sogenannte *site selectivity*, also die Unterscheidung der einzelnen Metallionen nach ihrer Position und Umgebung.

In den letzten 40 Jahren ist ein umfangreiches theoretisches Basiswissen aufgebaut worden. Die theoretischen Grundlagen liefern unter anderem die Verknüpfung der Messdaten mit den magnetischen Eigenschaften der Materialien. Aus Spektren, die mit dieser Methode aufgenommen werden, lassen sich absolute Werte für einige magnetische Eigenschaften entnehmen, wie die Spin-Zustände und die g-Faktoren, sowie einige Größen, die mit Eigenschaften des Moleküls verknüpft sind, wie die Nullfeldaufspaltung durch das Ligandenfeld und die Orientierung der Übergangsmatrixelemente.

3 High-Spin – Low-Spin-Übergänge

In dem folgenden Kapitel wird eine der theoretischen Grundlagen der vorgenommenen Messungen dargestellt. Ein High-Spin – Low-Spin-Übergang (HS-LS-Übergang) bietet eine Basis für eine Reihe von vielversprechenden Untersuchungen, wie sie auch in der vorliegenden Arbeit an einem Eisen(II)-Komplex durchgeführt werden. In diesem Kapitel wird eine generelle Beschreibung geliefert, die auf die Voraussetzungen und Hintergründe für einen HS-LS-Übergang eingeht. Dazu muss die Besetzung von Molekülorbitalen (Abschnitt 3.1.1) ebenso diskutiert werden wie auch in Abschnitt 3.1.3 thermodynamische Aspekte betrachtet werden. Dabei werden auch einige Beispiele für Spinübergangskomplexe aufgeführt (Abschnitt 3.1.2) sowie in Abschnitt 3.1.4 Meßmethoden eingeführt, mit denen man solche Komplexe untersuchen kann. Ein Spezialfall, in dem ein HS-LS-Übergang stattfindet und für weitere Effekte notwendig ist, ist der „Ligand-driven-light-induced-spin-change“-Effekt, der LD-LISC-Effekt in Abschnitt 3.2, bei dem über eine Änderung der Umgebung eines Eisen(II)-Ions dessen bevorzugte Spinkonfiguration von HS zu LS geändert wird. Zu diesem Effekt wird sowohl eine theoretische Beschreibung geliefert sowie die ersten experimentellen Beobachtungen geschildert.

3.1 Grundprinzip

Der Spinzustand eines Metall-Ions in einem Komplex wird durch die Elektronenanzahl und die Besetzung der Energieniveaus bestimmt. Zusätzlich beeinflusst auch die Umgebung des Metall-Ions die Verteilung der Elektronen auf die Energieniveaus. Oktaedrisch koordinierte Metallionen mit einer $3d^n$ -Konfiguration können z. B. bei $n = 4, 5, 6, 7$ je nach Umgebung, Temperatur oder Druck in zwei Spinkonfigurationen auftreten, einer Konfiguration mit einem höheren Spin und einer mit niedrigerem Spin bzw. sogar ohne Eigenspin ($S = 0$). Eine inzwischen große Anzahl von Metallkomplexen besitzt sogar die Eigenschaft, zwischen diesen zwei Zuständen durch äußeren Einfluß wie z.B. Temperatur, Druck oder Licht hin und her zu wechseln.

3.1.1 Besetzung der Molekülorbitale

In einer oktaedrischen Umgebung liegen die sechs Liganden eines Metallions wie in Abb.3.1 dargestellt auf den Achsen des Koordinatensystems [50].

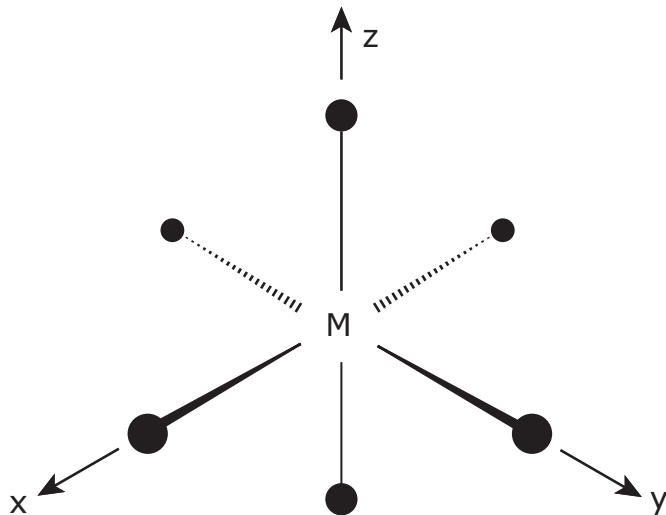


Abbildung 3.1: Anordnung der Liganden bei einer oktaedrischen Umgebung. Die sechs Liganden ordnen sich auf den Achsen des Koordinatensystems an.

Betrachtet man die Darstellung der d-Orbitale in Abb.3.2, so wird deutlich, daß zwei der Orbitale auf den Achsen des Koordinatensystems zum liegen kommen, nämlich die Molekülorbitale mit den Bezeichnungen $d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2} , während die drei anderen (d_{xy} , d_{xz} und d_{yz}) genau zwischen den Achsen zum liegen kommen.

Die unterschiedliche elektrostatische Abstoßung, die durch die unterschiedliche Lage der Liganden im Bezug auf das Metallion und die d-Orbitale entsteht, führt zu einer Aufspaltung der Atomorbitale eines freien Ions im oktaedrischen Ligandenfeld [51]. Die $d_{x^2-y^2}$ - und d_{z^2} -Orbitale liegen auf den Verbindungsachsen des Ions und der Liganden und bewirken damit eine große elektrostatische Abstoßung, während die d_{xy} -, d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale zwischen den Achsen liegen und damit eine geringere elektrostatische Abstoßung verursachen. Die beiden höherenergetisch liegenden Orbitale bilden die Basis der irreduziblen Darstellung e_g , die drei niederenergetisch gelegenen d-Orbitale die der irreduziblen Darstellung t_{2g} in oktaedrischer Umgebung (O_h)¹ [51].

Nach den Hund'schen Regeln werden die Molekülorbitale in einem Metall-Komplex sukzessive mit Elektronen besetzt. Demnach wird bei energetisch entarteten Orbitalen zunächst jedes Molekülorbital einfach besetzt, bevor eine Zweifachbesetzung erfolgt. Dabei richten sich die Spins parallel aus [50]. Bei Elektronenkonfigurationen von $3d^4$ von $3d^7$ sind die drei zu t_{2g} gehörenden Orbitale mindestens mit je einem Elektron mit zueinander parallelem Spin besetzt. Wie die weiteren Elektronen verteilt werden, kann dann variieren. Sind die Energieniveaus der Orbitale relativ nahe beieinander, ist es häufig günstiger, auch die energetisch höher gelegenen, zu e_g gehörenden Orbitale mit je einem Elektron mit parallel ausgerichtem Spin zu besetzen, bevor die niederenergetischen t_{2g} -Orbitale mit zwei gepaarten Elektronen besetzt werden. Die Spinpaarungsenergie Π , die Energie, die aufgebracht werden muss, um zwei Elektronen in einem Orbital unterzubringen, ist in diesen Fällen größer als die Ligandenfeldstabilisierungsenergie (LFSE), dem Energiegewinn ge-

¹Im Folgenden werden die zu den irreduziblen Darstellungen e_g und t_{2g} gehörenden Orbitale der Einfachheit halber als e_g bzw. t_{2g} -Orbitale bezeichnet, wie das auch häufig in der Literatur verwendet wird [52].

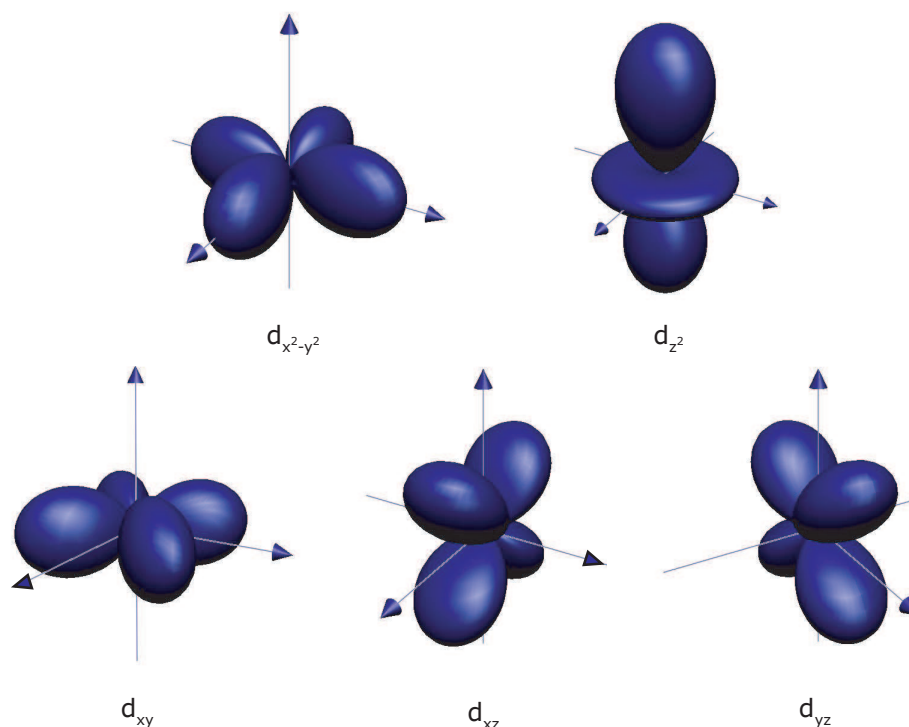


Abbildung 3.2: Darstellung der Molekülorbitale: $d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2} in der oberen Zeile, d_{xy} , d_{xz} und d_{yz} in der unteren Zeile.

genüber dem Ion im Sphärischen Feld [53]. Δ_0 ist dabei der Abstand zwischen den e_g und t_{2g} -Orbitalen². Je nach Atom und umgebenden Liganden ist die eine oder die andere Konfiguration günstiger. Faktoren, die die Ligandenfeldstabilisierungsenergie beeinflussen, sind u.a. die Oxidationsstufe des Metallions (mit steigender Oxidationsstufe nimmt Δ_0 zu), die Art des Metallions (Δ_0 nimmt innerhalb einer Gruppe von oben (3d-Elemente) nach unten im Periodensystem (5d-Elemente) zu) sowie die Art der Liganden, bei denen nach der spektrochemischen Reihe sortiert wird [54]. Wenn die Ligandenfeldstärke einen kritischen Wert erreicht, sind beide Besetzungszustände möglich, die dann abhängig von äußeren Bedingungen eingenommen werden, so daß durch die Änderung der Ligandenfeldstärke der Besetzungszustand geändert werden kann und somit ein Molekül von einem Diamagnet zu einem Paramagnet übergehen kann.

Daß ein Komplex einen solchen Spinübergang aufweisen kann, ist eine Eigenschaft des isolierten Komplexes aufgrund des Zusammenspiels zwischen der Abhängigkeit der Ligandenfeldstärke von dem Abstand zwischen Metall und Ligand und der Spinpaarungsenergie. Dennoch können sekundäre Effekte wie Abweichungen von der Oktaeder-Symmetrie, Packungseffekte im Kristallgitter, Kooperative Wechselwirkungen und externe Störungen

²In anderen Darstellung wird häufig $10Dq$ für Δ_0 verwendet, wie zum Beispiel in [52], beide sind jedoch nur unterschiedliche Bezeichnungen für die Ligandenfeldaufspaltung und damit der Aufspaltung zwischen den e_g und t_{2g} -Orbitale.

High-Spin – Low-Spin-Übergänge

wie Druck oder Magnetfelder die physikalischen und photophysikalischen Eigenschaften von Spinübergangskomplexen signifikant prägen.

Das Tanabe-Sugano-Diagramm für eine gegebene Elektronenkonfiguration d^n zeigt, wie die elektronischen Zustände des freien Metallions unter dem zusätzlichen Einfluß eines oktaedrischen Ligandenfeldes aufspalten.

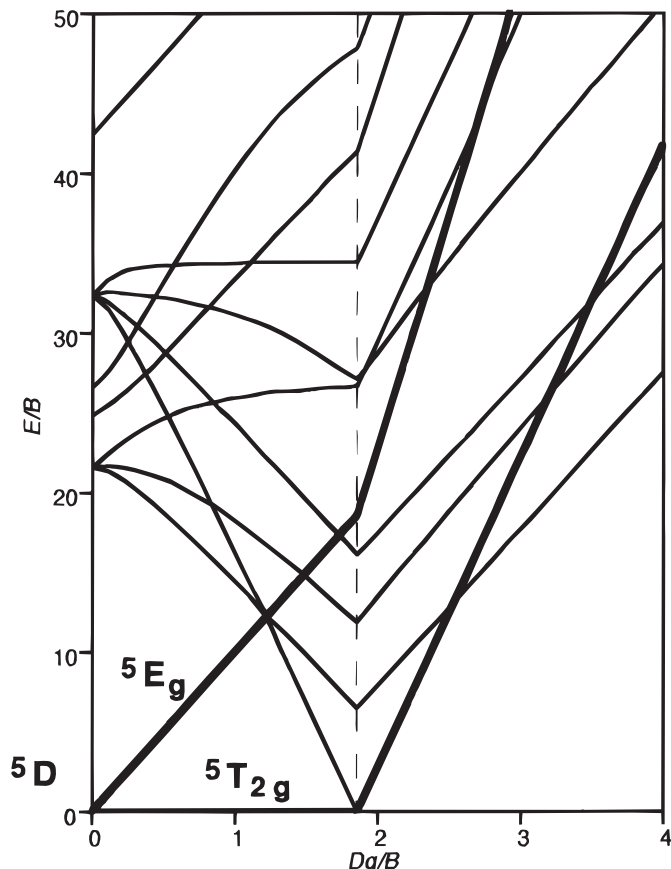


Abbildung 3.3: Tanabe Sugano-Diagramm für ein Übergangsmetallion mit sechs d-Elektronen. Die Energien der angeregten Ligandenfeldzustände werden in Einheiten des Racah-Parameters B gegen die Ligandenfeldstärke $10Dq = \Delta_0$ in Einheiten von B aufgetragen.

Abbildung 3.3 zeigt das Tanabe Sugano-Diagramm für ein Übergangsmetallion mit sechs d-Elektronen. Die Energien der angeregten Ligandenfeldzustände werden in Einheiten des Racah-Parameters B gegen die Ligandenfeldstärke Δ_0 in Einheiten von B aufgetragen. Der Zustand des freien Ions ist der 5D -Zustand. Mit zunehmendem Ligandenfeld spaltet dieser in den ${}^5D_{2g}$ HS-Zustand als Grundzustand und den 5E_g angeregten Zustand auf. Der ${}^5D_{2g}$ -Zustand ist nur bis zu einem kritischen Wert der Ligandenfeldstärke $10Dq$ bzw. Δ_0 gleich der Spinpaarungsenergie Π [52, 55] der Grundzustand. Oberhalb dieses Wertes ist der ${}^1A_{1g}$ LS-Zustand stabilisiert und wird der elektronische Grundzustand.

Die Maxima in Absorptionsbändern von d-d-Übergängen sind direkte, vertikale Übergänge im Tanabe-Sugano-Diagramm. In Eisen(II)-Systemen im HS-Zustand kann man Absorptionsbänder im nahen Infrarot daher dem Spin-erlaubten Übergang ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ zuordnen.

Die Bindungslängen zwischen dem Metall-Ion und den Liganden sind in HS-Eisen(II)-Komplexen generell signifikant länger als die in LS-Lomplexen. Dieser Unterschied resultiert aus der Tatsache, daß in HS-Zuständen zwei der sechs Elektronen die nicht-bindenden (anti-bonding) e_g -Orbitale besetzen, während in LS-Zuständen alle sechs d-Elektronen die non-bonding t_{2g} -Orbitale füllen. Bindungslängen in LS-Zuständen liegen bei $r_{LS} \approx 1.95 - 2.00 \text{ \AA}$ für Fe-N-Bindungen während die der HS-Zustände r_{HS} etwa $\approx 0.2 \text{ \AA}$ länger sind [52].

3.1.2 Spinübergangskomplexe

Bei Eisen(II)-Verbindungen in einer oktaedrischen Umgebung begünstigt die Elektronenkonfiguration das Auftreten von zwei verschiedenen Spin-Konfigurationen und damit auch die Existenz von Spinübergangskomplexen. Tatsächlich stellen Eisen-Komplexe den größten Anteil der Komplexe, bei denen ein Spinübergang beobachtet werden konnte. Mit einer d^6 -Konfiguration wie bei Fe(II) gibt es bislang nur ein weiteres Ion (Co(III)), bei dem ein Spinübergang beobachtet werden konnte, aber mit weitaus weniger Beispielen [56]. Die d^6 -Konfiguration tritt häufig als LS-Zustand auf, die Spinpaarungsenergie ist hier geringer als bei vergleichbaren Ionen und die LS- d^6 -Konfiguration besitzt eine maximale Ligandenfeldstabilisierungsenergie. Co(III), das ein starkes Feld bei den meisten Liganden hervorruft, nimmt fast immer die LS-Konfiguration ein, dementsprechend nimmt die Wahrscheinlichkeit für einen Spinübergang oder einen reinen HS-Zustand ab. Für das größere Fe(II)-Ion sind die Ligandenfelder schwächer, was zur Folge hat, daß die Spinpaarung nicht so stark favorisiert ist und relativ stabile HS- oder LS-Zustände mit einer ganzen Reihe von Liganden denkbar sind. Es ist daher möglich, durch geschickte Wahl von Liganden das Ligandenfeld so zu beeinflussen, daß sich dieses in der Übergangsregion befindet. Das kleinere Fe(III) mit d^5 -Konfiguration bevorzugt wiederum die LS-Konfiguration, jedoch nicht so stark wie im Fall von Co(III). Es gibt daher auch für Fe(III)-Ionen Beispiele, die einen Spinübergang aufweisen. Co(II) (d^7) besitzt eine Reihe von gründlich charakterisierten Spinübergangskomplexen, aber ein Spinübergang tritt hier seltener auf als bei Fe(II), aufgrund der höheren Spinpaarungsenergie und der Tatsache, daß ein einzelnes e_g -Elektron destabilisierend in LS-Komplexen mit sechsfacher Koordination wirkt. Für Ni(III), ebenfalls eine d^7 -Konfiguration, wurde ein Spinübergang in Salzen von $[\text{NiF}_6]^{3-}$ vorgestellt [57].

Eisen(II) hat eine Elektronenkonfiguration von $3d^6$, also müssen 6 Elektronen auf die d-Orbitale verteilt werden. Im einen Fall besetzen sie die t_{2g} Orbitale mit jeweils gepaarten Spins. Im anderen Fall wird jedes Orbital zunächst mit einem Elektron besetzt, die alle parallel ausgerichtete Spins haben. Das verbleibende Elektron besetzt dann eines der t_{2g} Orbitale, wobei sich der Spin antiparallel zu dem dort schon vorhandenen Elektron ausrichtet. Die bei Eisen(II)-Verbindungen auftretenden Besetzungen der Orbitale sind in Abb. 3.4 dargestellt. Der HS-Zustand mit der $t_{2g}^4 e_g^2$ -Konfiguration hat vier ungepaarte Elektronen und ist daher stark paramagnetisch und bildet einen ${}^5T_{2g}$ -Zustand in oktaedrischer Umgebung, während der LS-Zustand keine ungepaarten Elektronen im $t_{2g}^6 e_g^0$ -Zustand hat und somit diamagnetisch ist (${}^1A_{1g}$ -Zustand in einer oktaedrischen Umgebung). Für einen Spinübergang erhält man als Bedingung

$$\Delta_0 = 2.195B + 3.798C, \quad (3.1)$$

High-Spin – Low-Spin-Übergänge

wobei B und C die Racah-Parameter der Abstoßung zwischen den Elektronen sind [58,59].

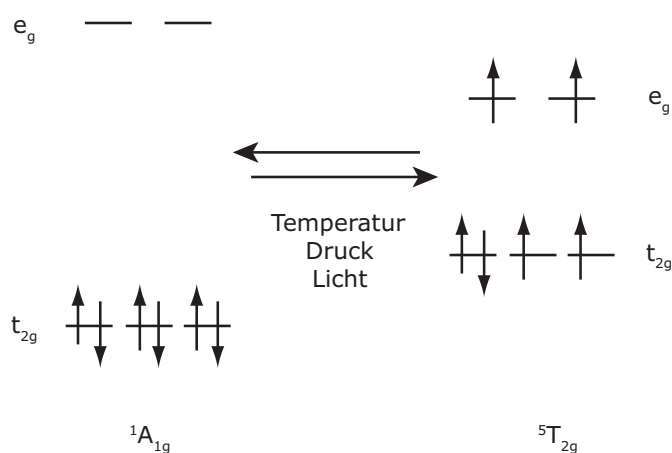


Abbildung 3.4: Besetzung der Energiebänder bei Fe(II). Rechts liegen die e_g und t_{2g} -Bänder relativ weit auseinander, eine Besetzung mit gepaarten Spins ist energetisch günstiger, es bildet sich ein 1A_1 -Zustand. Links liegen die Bänder dichter beieinander. Damit wird die Spinpaarungsenergie größer als die Energie, die benötigt wird, um die Elektronen zum Teil auf dem e_g -Niveau zu platzieren.

Bei mittleren Ligandenfeldstärken ist die Energiedifferenz $\Delta E_{\text{HL}}^{\circ}$ zwischen den niedrigsten vibronischen Niveaus der Potentialtöpfe der zwei Zustände klein genug, so dass eine relativ geringe äußere Störung des Systems eine Änderung des Spins provozieren kann. Dieses Phänomen ist bekannt als Spinübergang (spin transition, ST, oder spin crossover, SC), dessen Ursprung in Abb. 3.5 dargestellt ist. Ein SC kann thermisch induziert werden, wenn $\Delta E_{\text{HL}}^{\circ} \cong k_B T$ ist. Ist diese Bedingung erfüllt, dann kann eine Spinänderung durch Druck oder Licht beobachtet werden [60]. Spinübergänge konnten für alle Konfigurationen von d^4 bis d^7 der ersten Übergangsreihe beobachtet werden, eine kleine Anzahl von Verbindungen der zweiten Übergangsreihe zeigt ebenfalls einen Spinübergang auf; die bei weitem meisten Verbindungen mit einem SC wurden über Eisen(II) berichtet. Die Eigenschaften der Eisen(II)-Systeme überspannen die ganze Breite der Verhaltensweisen von SC Systemen. In drei neueren Büchern [61–63], herausgegeben von P. Gütlich und H.A. Goodwin sind viele SC-Phänomene aufgeführt und ausführlich beschrieben.

Eisen(II) ist im Low-Spin-Zustand diamagnetisch mit $S = 0$ und im High-Spin-Zustand paramagnetisch mit $S = 2$. Häufig kann durch eine Temperaturänderung der Spin-Zustand geändert werden. In der Regel ist ein Molekül dann bei hohen Temperaturen in einem High-Spin-Zustand und kann mit tiefer werdender Temperatur, die je nach Molekül stark variiert, in einen Low-Spin-Zustand übergehen. Dieser Übergang kann eher graduell sein, sehr sprunghaft oder sogar mit einer Hysterese verlaufen, wie in Abb. 3.6 schematisch dargestellt ist.

Wie in Abbildung 3.6 gezeigt, weisen Spinübergangskurven, die den Anteil der besetzten HS-Zustände (γ_{HS}) in der Probe gegen die Temperatur zeigen, verschiedene Formen auf. Diese verschiedenen Kurvenformen ergeben sich aus verschiedenen Ursachen, ein besonders wichtiges Kennzeichen ist jedoch der *Grad der Kooperativität*, der mit dem Übergang verknüpft ist. Unter Kooperativität versteht man das Ausmaß der Propagation der Spinänderung über den Festkörper. Sie ist hauptsächlich durch die Gittereigenschaften bestimmt. Am

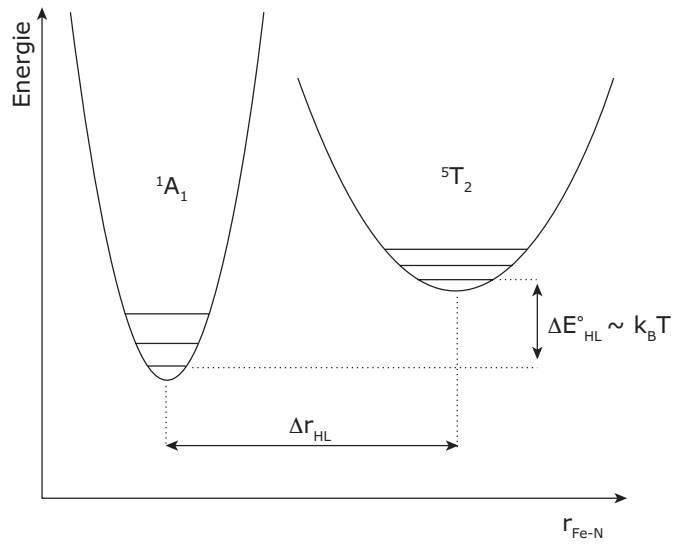


Abbildung 3.5: Darstellung der Potentialtöpfe für die 1A_1 und $^5T_{2g}$ Zustände eines Eisen(II)-SC-Systems. Die Reaktionskoordinate ist der Abstand des Metalls zum Donator-Atom [60].

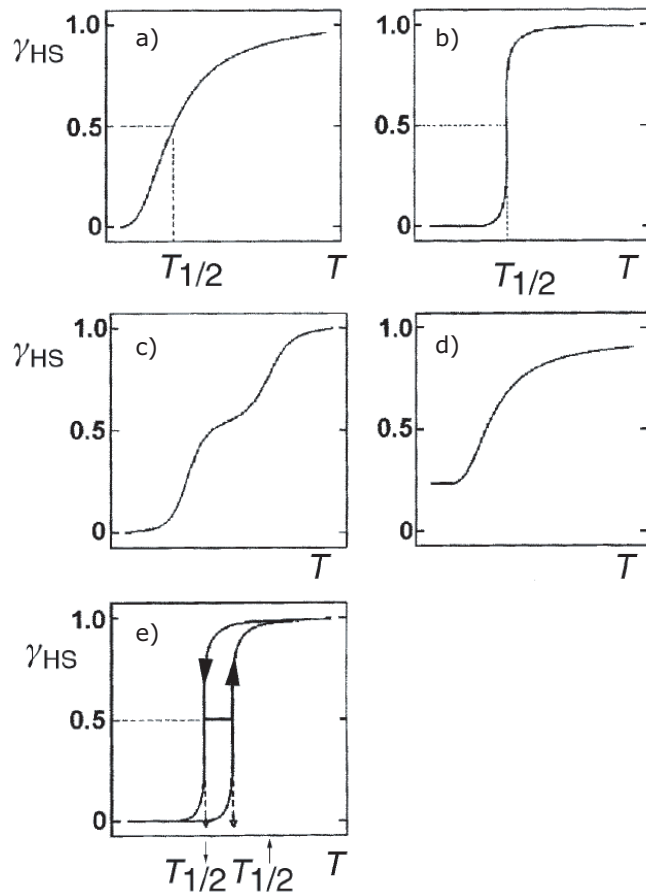


Abbildung 3.6: Beispiele für LS-HS-Übergänge mit einem (a) graduellen, (b) sprunghaften, (c) stufenweisen, einem (d) unvollständigen und (e) einem Übergang mit Hysterese [60].

häufigsten wird ein gradueller Übergang wie in Abb. 3.6a beobachtet, bei dem die Kooperativität relativ gering ist. Dies ist der Fall bei einem System in Lösung, in dem hauptsächlich eine Boltzmann-Verteilung der molekularen Zustände dominiert. Ein sehr abrupter Übergang wie in Abb. 3.6b spricht dagegen für eine starke Kooperativität, wobei auch Zustände zwischen starker und schwacher Kooperativität existieren. Bei Systemen mit hoher Kooperativität kann zusätzlich ein Hysterese-Effekt auftreten. Ein Hysterese-Effekt verleiht dem System Bistabilität und demzufolge einen Gedächtnis-Effekt [5]. Mit dem Auftreten von Hysterese werden diese Moleküle für Anwendungen wie molekulare Speicherelemente oder Farbdisplays interessant, die höhere Speicherdichten, Miniaturisierung oder schnellere Schaltzeiten als herkömmlich verwendete Materialien erlauben. Solche Molekülkomplexe werden daher intensiv gesucht, gezielt designt und dann charakterisiert. Mit einer Hysterese in den Spinübergangskurven sind zwei prinzipielle Ursachen verbunden: (i) der Übergang kann mit einem strukturellen Phasenübergang im Gitter verknüpft sein, oder (ii) die intramolekularen strukturellen Änderungen, die mit dem Spinübergang einhergehen, werden durch eine sehr effektive kooperative Wechselwirkung an benachbarte Moleküle weitergeleitet [56]. Die Wirkungsweise der kooperativen Wechselwirkung ist noch nicht bis ins Detail bekannt, es wurden aber Strategien identifiziert, die zu dieser Wechselwirkung führen. Dazu gehört (i) die Verknüpfung der Spinübergangs-Zentren über kovalente Bindungen zu einem Polymer, (ii) die Eingliederung von Wasserstoffbrückenbindungen in der koordinierten Umgebung, um damit Wechselwirkungen entweder direkt zu anderen Spinübergangs-Zentren zu erlauben oder über Anionen oder Lösungsmolekülen diese zu vermitteln, und (iii) das Einbauen von aromatischen Einheiten in die Ligandenstruktur, die π - π -Wechselwirkungen durch die Stapelung des Gitters hervorrufen [56].

3.1.3 Thermodynamische Aspekte

Eine Reihe von theoretischen Modellen wurden in der Literatur vorgestellt, um den Spinübergang zu interpretieren. Sowohl sprunghafte wie auch graduelle Übergänge können mit diesen Modellen beschrieben werden. Der Typ des Übergangs wird dabei von den Werten bestimmt, die ausgewählte Parameter annehmen. In einem Ising-artigem Modell [64] wird ein Wechselwirkungsterm eingeführt, so daß die Energie der HS- und LS-Zustände von dem Spinzustand der benachbarten Ionen abhängt. Der charakteristische Parameter für Eisen(II) ist $\Gamma/k_B T_{1/2}$, mit der Wechselwirkungskonstante Γ für ${}^5T_{2g}$ -Ionen. Ein gradueller Spinübergang tritt dann bei $\Gamma/k_B T_{1/2} < 2.0$ auf, bei $\Gamma/k_B T_{1/2} \geq 2.0$ kommt es zu einem sprunghaften Spinübergang [64].

Zur Erklärung von Spinübergängen betrachtet man die allgemeinen thermodynamischen Prinzipien von Phasenübergängen. Die relative Stabilität von zwei verschiedenen Phasen ist durch den Unterschied in der Gibbs'schen Freien Energie

$$G = H - TS \tag{3.2}$$

bestimmt, mit der Enthalpie $H = U + pV$ und der Inneren Energie U . Bei tiefen Temperaturen und einer endlichen Entropie S ist der Beitrag von TS zu der Freien Energie vernachlässigbar. Im Allgemeinen ist dies die LS-Phase. Die Stabilität einer Phase wird

durch den Unterschied in der Energie der Phasen bestimmt. Bei der Übergangstemperatur $T_{1/2}$ sind die Freien Energien der beiden Phasen gleich

$$\Delta G = G_{\text{HS}} - G_{\text{LS}} = 0 \quad (3.3)$$

und daher ist dann

$$\Delta H = T\Delta S. \quad (3.4)$$

Bei hohen Temperaturen dominiert der Term TS in Gleichung 3.2 und die stabile Phase ist die mit der höheren Entropie. Der Anstieg der Entropie ΔS in einem HS-LS-Übergang kann mit der Unordnung des Systems in Zusammenhang gebracht werden. Der Anstieg der Entropie besteht aus den elektronischen und vibronischen Beiträgen

$$\Delta S = \Delta S_{\text{el}} + \Delta S_{\text{vib,mol}} + \Delta S_{\text{vib,lat}}, \quad (3.5)$$

dabei werden vibronische Beiträge in Intramolekulare Schwingungen ($\Delta S_{\text{vib,mol}}$) und Inter-molekulare oder Gitter-Schwingungen ($\Delta S_{\text{vib,lat}}$) aufgeteilt. In dem elektronischen Beitrag ΔS_{el} können sowohl Beiträge von Spin- und Orbital-Entartung auftreten. In den meisten Fällen kann man jedoch die Orbital-Entartung vernachlässigen und erhält [58]:

$$\Delta S_{\text{el}} \simeq \Delta S_{\text{el}}^{\text{spin}} = R \ln(\omega_{\text{HS}}/\omega_{\text{LS}}) \quad (3.6)$$

mit den Spin-Multiplizitäten ω_{HS} und ω_{LS} für den HS- und den LS-Zustand. In Eisen(II)-Komplexen mit dem HS-Zustand 5T_2 und dem LS-Zustand 1A_1 erhält man demnach $\Delta S_{\text{el}} = R \ln 5 = 13.4 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$. Gemessene Werte für die Entropie-Änderung bei HS-LS-Übergängen von Eisen(II)-Komplexen liegen zwischen 48 und $86 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ [65–67] und liegen damit deutlich höher als für die Spinzustandsänderung alleine. Den Unterschied zwischen den theoretischen und experimentellen Werten kann man dem Schwingungsterm ΔS_{vib} zuordnen, der immer dann signifikant auftritt, wenn mit dem Spinübergang auch eine erhebliche Volumenänderung einhergeht. Die treibende Kraft eines Spinübergangs vom LS- in den HS-Zustand ist daher der Gewinn in der Entropie, der zum einen aus der Änderung des Gesamtspins herrührt und zum anderen aus der damit verbundenen Änderung in der molekularen Konfiguration.

Bei der Übergangstemperatur bleibt G kontinuierlich, da beide Phasen die gleiche Freie Energie haben müssen. Damit erhält man nach Gleichung 3.2:

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT = Vdp - SdT. \quad (3.7)$$

Die ersten Ableitungen von G nach der Temperatur und dem Druck sind dementsprechend:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad (3.8)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V. \quad (3.9)$$

Für die zweiten Ableitungen erhält man daraus:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -\frac{C_p}{T} \quad (3.10)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -V\beta \quad (3.11)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = V\alpha \quad (3.12)$$

mit der Wärmekapazität C_p bei konstantem Druck, der isothermischen Ausdehnungskapazität α und der isothermen Kompressibilität β . Die Ordnung der Ableitung von G , die einen nicht-kontinuierlichen Verlauf bei der Übergangstemperatur zeigt, ist die Ordnung des Phasenübergangs (Ehrenfest'sches Theorem) [68].

Phasenübergänge erster Ordnung (mit einem unstetigen Verlauf des Volumens oder der Entropie, siehe Gleichungen 3.8 und 3.9) sind besser zu erkennen als Phasenübergänge zweiter Ordnung (mit unstetiger Wärmekapazität, isothermer Kompressibilität oder Ausdehnbarkeit, siehe Gleichungen 3.10, 3.11 und 3.12). Reale Phasenübergänge sind zudem häufig von gemischter Ordnung, mit Eigenschaften sowohl eines Phasenübergangs erster und zweiter Ordnung. Phasenübergänge erster Ordnung können eine Hysterese aufweisen, die dadurch charakterisiert wird, daß die Übergangstemperaturen für steigende und sinkende Temperaturen unterschiedlich sind. Es entsteht ein metastabiler Bereich zwischen den zwei Übergangstemperaturen. Es gibt zwei mögliche Ursachen für das Auftreten von Hysterese [69, 70]:

- (i) Eine Verteilung der Übergangstemperaturen als Folge von Domänen-Bildung. Aufgrund von Überhitzung oder Unterkühlung hat jede Domäne eine unterschiedliche Übergangstemperatur. Die resultierende Hysteresekurve ist dann die Überlagerung aller dieser einzelnen Kurven für alle Domänen.
- (ii) Eine Verteilung von Keimbildungsraten aufgrund von kinetischen Schwellen. Die Höhe der Schwellen steigt mit der Volumenänderung ΔV , die mit dem Übergang einhergeht. Für ein positives ΔV ist die Keimbildung der sich bildenden Phase verbunden mit einer Kompression in der Vorwärtsrichtung und einer Zugspannung in der anderen Richtung. Daher entsteht ein Unterschied in den Übergangstemperaturen für die beiden Richtungen.

In diesen Fällen muss die Gibbsche Freie Energie um zusätzliche Terme erweitert werden, die die Dehnung ϵ und die Grenzflächenenergie η repräsentieren. Für die zwei gleichzeitig existierenden Phasen in dem metastabilen Bereich kann man dann schreiben:

$$G_{\text{I}} = G(p, T, \epsilon_{12}, \eta_{12}) \quad (3.13)$$

$$G_{\text{II}} = G(p, T, \epsilon_{21}, \eta_{21}), \quad (3.14)$$

und man erhält unterschiedliche Übergangstemperaturen für die verschiedenen Richtungen der Temperaturänderung.

3.1.3.1 Modell mit Wechselwirkenden Zentren

Slichter et. al. [71] gehen in ihrem theoretischen Modell von der Beziehung für die Gibbs'sche Freie Energie aus, die schon eingeführt wurde (Gleichung 3.2). Eine Gleichgewichtsbedingung für jeden Wert des Drucks p und der Temperatur T für den Anteil der konvertierten Zentren γ_{HS} ist durch

$$\left. \frac{\partial G}{\partial \gamma_{\text{HS}}} \right|_{p,T} = 0 \quad (3.15)$$

gegeben. Es muss daher eine Funktion $G(\gamma_{\text{HS}})$ gefunden werden, die Gleichung 3.15 erfüllt.

Die einfachste Form von G wäre eine simple Interpolation zwischen der Gibbs-Funktion für das vollständig nicht gewandelte Material $G_{\text{LS}}(p, T)$ und der für das vollständig verwandelte Material $G_{\text{HS}}(p, T)$ [71]:

$$G = [(1 - \gamma_{\text{HS}})G_{\text{LS}}(p, T) + \gamma_{\text{HS}}G_{\text{HS}}(p, T) + \Gamma(p, T)\gamma_{\text{HS}}(1 - \gamma_{\text{HS}})] - T\sigma_{\text{mix}} \quad (3.16)$$

mit dem Wechselwirkungsterm Γ .

Dabei wird in Betracht gezogen, daß die freie Energie der Bildung von der Besetzung γ_{HS} abhängen wird, indem ein Term proportional zu $\gamma_{\text{HS}}(1 - \gamma_{\text{HS}})$ hinzugefügt wird. Der Term σ_{mix} wird durch die folgende Gleichung gegeben

$$\sigma_{\text{mix}} = k_{\text{B}} [\gamma_{\text{HS}} \ln \gamma_{\text{HS}} + (1 - \gamma_{\text{HS}}) \ln(1 - \gamma_{\text{HS}})] \quad (3.17)$$

und repräsentiert den Beitrag der Entropie. Die Entropie kommt zustande, da es unbestimmt ist, welche expliziten Zentren einen Spinübergang durchführen. Die Beziehung

$$\frac{\partial \sigma_{\text{mix}}}{\partial \gamma_{\text{HS}}} = k_{\text{B}} \ln [(1 - \gamma_{\text{HS}})/\gamma_{\text{HS}}] \quad (3.18)$$

führt dann mit der Bedingung 3.15 zu der Gleichung:

$$G_{\text{HS}} - G_{\text{LS}} + \Gamma(1 - 2\gamma_{\text{HS}}) - k_{\text{B}}T \ln \left[\frac{1 - \gamma_{\text{HS}}}{\gamma_{\text{HS}}} \right] = 0. \quad (3.19)$$

Die Differenz der Freien Energien $G_{\text{HS}} - G_{\text{LS}}$ wird durch den Wechselwirkungsterm Γ gesteigert oder verringert. In der Umgebung von $\gamma_{\text{HS}} = \frac{1}{2}$, also einer 50 %igen Konversion, trägt der Term Γ jedoch nicht bei, was durch den symmetrischen Ansatz für die Freie Energie verursacht wird.

Die hier vorgestellte Gleichung 3.19 hat eine Analogie zu der Theorie des Magnetismus, die sogenannte Molekulare Feldtheorie. Solche Theorien sind in der Lage, die wesentlichen Merkmale des Ferromagnetismus zu erklären. Molekulare Feldtheorien benötigen die Annahme eines magnetischen Untergitters. Übertragen auf unseren Fall hiesse das, daß das unkonvertierte und konvertierte Material eine gewisse lokale Ordnung besitzt, also eine Art von Gitterstruktur. Bei einem graduellen Übergang ist es möglich, eine zufällige Verteilung der konvertierten Moleküle anzunehmen. Dann kann man mit der gleichen Feldtheorie sowohl die anziehende als auch die abstoßende Kopplung beschreiben.

Durch die Kombination von Gleichung 3.24 mit Gleichung 3.19 erhält man eine Beziehung für die Gleichgewichtsbedingung K :

$$\ln K^{-1} = -\frac{1}{k_{\text{B}}T} [\Delta G(p, T) + \Gamma(p, T)(1 - 2\gamma_{\text{HS}})] \quad (3.20)$$

oder

$$\ln K^{-1} = -\frac{1}{k_{\text{B}}T} [\Delta H(p, T) + \Gamma(p, T)(1 - 2\gamma_{\text{HS}})] - \frac{\Delta S}{T}, \quad (3.21)$$

für die man eine Reihe von Gleichungen für $\Delta G(p, T)$ und $\Gamma(p, T)$ annehmen kann. Ohne den Wechselwirkungsterm Γ erhält man direkt wieder Gleichung 3.26. Mit thermodynamischen Grundprinzipien erhält man dann

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T^{-1}} \right)_p = -\frac{\Delta H}{k_{\text{B}}T}. \quad (3.22)$$

Aus Gleichung 3.22 und mit Gleichung 3.20 kann man $\Delta H(p, T)$ und $\Delta G(p, T)$ experimentell erhalten und daher auch $T\Delta S(p, T)$. Man kann für die nicht wechselwirkenden Zentren verschiedene Annahmen treffen, die in [71] ausführlich beschrieben sind, so z. B. ein lineares elastisches Verhalten der Zentren oder eine nichtlineare Theorie der Zentren.

Mit dem Wechselwirkungsterm Γ kann man Gleichung 3.21 leicht graphisch lösen. Sind ΔH , ΔS und Γ bekannt, kann man γ_{HS} für jede Temperatur bestimmen, indem man die Kurve $\ln K^{-1}$ mit einer Gerade mit der Steigung $-2\Gamma/kT$ durch den Punkt $P(1/2 + \Delta H/2\Gamma; \Delta S/k_{\text{B}})$ schneidet [58, 72]. Für $\Gamma < 2k_{\text{B}}T_{1/2}$ kann eine eindeutige Lösung für jede Temperatur gefunden werden. Dies spricht für ein einzelnes Minimum der Gibbs'schen Freien Energie und damit zu einem graduellen Spinübergang mit der Temperatur. Ist $\Gamma = 2k_{\text{B}}T$, so stimmt die Steigung der Gerade mit der zentralen Region der logarithmischen Kurve überein. Man erhält wieder eine eindeutige Lösung für Gleichung 3.21, allerdings gibt es hier einen Sprung von γ_{HS} bei $T_{1/2}$, der mit einer vertikal gedrehten Tangente verbunden ist. Ein diskontinuierlicher Spinübergang tritt auf. Für $\Gamma > 2k_{\text{B}}T$ erhält man dagegen drei Lösungen für Werte zwischen $T_{1/2}^{\uparrow}$ und $T_{1/2}^{\downarrow}$: zwei Werte von γ_{HS} korrespondieren zu Minima von G , der dritte Wert repräsentiert ein System außerhalb des Gleichgewichts. Daher erhält man sprunghafte Änderungen von γ_{HS} sowohl für steigende und für fallende Temperaturen und demzufolge einen sprunghaften Spinübergang mit Hysterese [58].

3.1.3.2 Kooperatives Domänenmodell für Spinübergänge

Um einen der zwei wesentlichen Fälle von Spinübergängen, sprunghaft bzw. graduell, beschreiben zu können, haben Sorai und Seki [65] ein einfaches Domänenmodell vorgestellt, das auf der Frenkelschen Theorie von Phasenfluktuationen in Flüssigkeiten beruht [73]. Das Model geht von einer Kristallstruktur mit isolierten Domänen der gleichen Größe aus, in der jeweils n Komplexe liegen. Der Spinübergang in jeder Domäne findet gleichzeitig statt. Diese Annahme ist eine Konsequenz des Keimbildens und -wachstums eines Phasenübergangs erster Ordnung. Wird die Anzahl n erniedrigt, verbreitert sich der Scheitel der Wärmekapazität und das System verliert Kooperativität. Wenn n den Extremwert Eins erreicht, entspricht das System einem chemischen Gleichgewicht [73].

In einer verdünnten Lösung eines Spinübergangskomplexes ist das Gleichgewicht zwischen den HS- und LS-Zuständen durch eine Boltzmann-Verteilungsfunktion gegeben. Als Boltzmann-Funktion nimmt man [27]:

$$\gamma_{\text{HS}}(T) = \left[1 + e^{\frac{\Delta S}{k_{\text{B}}(T_{1/2}/T-1)}} \right]^{-1}. \quad (3.23)$$

In einem Festkörper führen die intermolekularen Wechselwirkungen zu einem mehr oder weniger kooperativem Verhalten des Spinübergangs. In einem System, in dem die HS- und LS-Anteile im thermischen Gleichgewicht sind, ist der Anteil der Moleküle im HS-Zustand γ_{HS} , während die im LS-Zustand einen Anteil von $1 - \gamma_{\text{HS}}$ haben. Die Gleichgewichtskonstante K ist dann durch

$$K = \frac{\gamma_{\text{HS}}}{1 - \gamma_{\text{HS}}} \quad (3.24)$$

definiert. Der Anteil der HS-Zustände kann aus dem experimentell bestimmten magnetischen Moment μ_{eff} gewonnen werden:

$$\mu_{\text{eff}}(\text{Exp})^2 = \gamma_{\text{HS}} \cdot \mu_{\text{eff}}(\text{HS})^2 + (1 - \gamma_{\text{HS}}) \cdot \mu_{\text{eff}}(\text{LS})^2. \quad (3.25)$$

Einsetzen von γ_{HS} in K ergibt eine Funktion von K gegen die Temperatur. Trägt man $\ln K$ gegen $1/T$ auf erhält man eine Gleichgewichtsbedingung analog zur van't Hoff-Gleichung [73]:

$$\ln K = -\frac{\Delta G}{RT} = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}. \quad (3.26)$$

Der Überschuß der Wärmekapazität aus einem solchen Gleichgewichtssystem kann aus der folgenden Gleichung abgeleitet werden:

$$\Delta C_p = \frac{d(\gamma_{\text{HS}} \cdot \Delta H)}{dT} = (\Delta H)^2 \frac{\exp\left(\frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}\right)}{RT^2 \left[1 + \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}\right)\right]^2}. \quad (3.27)$$

Experimentelle Werte für die Wärmekapazität und die Gleichgewichtsbedingung (Gl. 3.24) können mit berechneten Werten in Übereinstimmung gebracht werden. Demnach kann man einen graduellen Spinübergang in diesem einfachen Gleichgewichtsschema beschreiben, das keine Anzeichen von Kooperativität aufweist [73].

Das Modell ist strikt ausgelegt nur für wechselwirkungsfreie Komplexe gültig, in dem Donmänenmodell [27] ist die funktionelle Form dennoch gültig, indem die thermodynamischen Parameter als $\Delta S_{\text{eff}} \rightarrow n\Delta S$ und $\Delta H_{\text{eff}} \rightarrow n\Delta H$ interpretiert werden. n ist dabei die effektive Domänengröße.

Die Anzahl n der Moleküle in jeder Domäne kann im Prinzip aus der $C_p = f(T)$ -Kurve bestimmt werden, indem man die Beziehung

$$n = \frac{4RT_{1/2}}{\Delta H^2} \left(C_p(T_{1/2}) - \frac{C_{\text{LS}}(T_{1/2}) + C_{\text{HS}}(T_{1/2})}{2} \right) \quad (3.28)$$

nutzt [27].

3.1.4 Experimentelle Techniken

Neben der Änderung der magnetischen Eigenschaften ist eine weitere weitreichende Konsequenz eines HS-LS-Übergangs die Änderung der Abstände zwischen dem Metall und den Donator-Atomen, die durch die Änderung der relativen Besetzungszahlen der t_{2g} und e_g -Niveaus zustandekommt. So gibt es mehrere Methoden zur Detektion eines HS-LS-Übergangs. Neben den Unterschieden in den Atom-Abständen, die in Messungen verfolgt werden können, wird häufiger jedoch die Abfall des Paramagnetismus des Systems bei einem HS-LS-Übergang gemessen. Die Aufnahme von Mössbauer-Spektren erlauben es für Fe(II)-Systeme, direkt die relative Konzentration der Spin-Zustände zu erhalten. Da die Lebensdauern der Spin-Zustände des Fe(II) deutlich länger sind als die Zeitkonstante des Mössbauer Effekts (10^{-7} s [56]) können deren separate Beiträge zum Gesamtspektrum aufgelöst und identifiziert werden.

Messung der magnetischen Suszeptibilität

Der Übergang von einem stark paramagnetischem HS-Zustand in einen schwach paramagnetischen bzw. fast diamagnetischen LS-Zustand wird in einer drastischen Änderung der magnetischen Suszeptibilität widerspiegelt. Das Produkt χT für ein System mit Spinübergang wird bestimmt durch die temperaturabhängigen Beiträge von χ_{HS} und χ_{LS} und zwar in der folgenden Form:

$$\chi T = \gamma_{\text{HS}} \cdot \chi_{\text{HS}} + (1 - \gamma_{\text{HS}}) \chi_{\text{LS}}. \quad (3.29)$$

Kennt man die Suszeptibilitäten χ_{HS} und χ_{LS} der reinen HS- und LS-Zustände, so kann der molare Anteil des HS-Zustands γ_{HS} (oder des LS-Zustands) bei allen Temperaturen relativ einfach bestimmt werden und ergibt gegen die Temperatur aufgetragen die Spinübergangskurve. Statt $\gamma_{\text{HS}}(T)$ wird die Spinübergangskurve häufig durch χT gegen T dargestellt, insbesondere dann, wenn die Größen χ_{HS} und χ_{LS} nicht bestimmbar oder nicht mit ausreichender Genauigkeit bekannt sind. Eine weitere Darstellungsmöglichkeit ist die Benutzung von $\mu_{\text{eff}} = (8\chi T)^{-1/2}$ als Funktion der Temperatur, diese wird aber inzwischen weniger verwendet.

Mit modernen Methoden kann man heutzutage $\chi(T)$ bis zu tiefen Temperaturen wie die von flüssigem Helium unter verschiedenen externen Störungen messen. Als Störungen kommen hydrostatischer Druck, Lichteinstrahlung oder hohe magnetische Felder in Frage. Das am häufigsten benutzte Gerät zur Messung der Suszeptibilitäten für feste Proben ist aufgrund der hohen Sensitivität und Genauigkeit ein SQUID (engl.: Superconducting Quantum Interference Device) [27, 56].

⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektroskopie

Mössbauer Spektroskopie ist eine anerkannte Messmethode für die nukleare Resonanz-Absorption von γ -Strahlung, wobei ⁵⁷Fe das am meisten untersuchte Isotop ist und daher eine Standardmethode zur Charakterisierung von Spinübergangskomplexen geworden

ist. Die Isomere Verschiebung δ und die Quadrupol-Aufspaltung ΔE_Q unterscheiden sich deutlich für die HS- und die LS-Zustände sowohl von Fe(II) und Fe(III). Sind die Bedingungen für Mössbauer-Spektroskopie gegeben, also daß die Relaxationszeit für die LS \longleftrightarrow HS Fluktuation länger als das Mössbauer-Zeitfenster ist und die jeweiligen Anteile mindestens 3 % betragen, so kann man die Anteile durch den relativen Anteil der verschiedenen Signale bestimmen und damit temperaturabhängig Spinübergangskurven messen.

Neben der Spinübergangskurve kann man mit Mössbauer-Spektroskopie noch weitere Informationen über den Komplex erhalten. Die Isomere Verschiebung δ ist proportional zur Dichte der s-Elektronen am Kern, und gibt auf diesem Wege Informationen über den Oxidationsstatus und den Spinzustand preis, und erlaubt die Erkennung der Natur von Bindungseigenschaften. Eine elektrische Quadrupol-Aufspaltung ΔE_Q wird beobachtet, wenn ein inhomogenes Feld am Mössbauer-Kern vorherrscht [74, 75]. Daher erhält man aus dieser Größe Informationen über die Molekülstruktur, Oxidationsstufe und Spinzustand. Eine magnetische Dipol-Aufspaltung ΔH_M wird in Spinübergangskomplexen in der Regel nicht beobachtet, da der Spin der Valenzelektronen und daher das Fermi-Kontakt-Feld³ sich durch die schnelle Fluktuation ausmitteln. Nur wenn sich die Probe in einem externen Magnetfeld befindet, wird diese Größe meßbar. Eine gute Übersicht über Mössbauer-Spektroskopie liefert [74].

Mössbauer-Spektroskopie wurde derart verfeinert, so daß auch die Messung der Lebensdauern möglich ist. Dazu wird die Linienform der Mössbauer Spektren ausgewertet [77–80].

Messung der elektronischen Spektren

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität und Mössbauer-Spektroskopie sind die wichtigsten Techniken zur Untersuchung eines Spinübergangs. Dennoch haben sich auch andere Techniken etabliert, die Übergänge messen und charakterisieren können. Thermische Spin-Übergänge sind immer von Farbänderungen begleitet (Thermochromismus), die häufig deutlich und mit bloßem Auge sichtbar sind. Diese Farbänderungen ermöglichen ein oftmals praktisches und schnelles Mittel zur Detektion des Auftretens eines Übergangs, indem die Farbe bei verschiedenen Temperaturen beobachtet wird. Ist die sichtbare Farbe ausschließlich auf Absorptionsbanden des Ligandenfeldes zurückzuführen, so tritt für Fe(II) eine deutliche Farbänderung von farblos im HS-Zustand zu violett im LS-Zustand auf, wie das für $[\text{Fe}(\text{alkyl-tetrazol})_6]^{2+}$ -Systeme der Fall ist [40]. Für viele Systeme treten Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich des Spektrums auf, diese stammen häufig von spin- und paritätserlaubten Ladungstransfer-Übergängen. Während diese Absorptionsbanden bei einem Spinübergang ihre Farben kaum ändern, ändert sich jedoch die Intensität der Übergänge deutlich. Hierfür gibt es auch Beispiele in der Literatur [81, 82]. In optimalen Situationen wird optische Spektroskopie als Funktion der Temperatur für Einzelkristalle durchgeführt, um die elektronische Struktur zu bestimmen. Diese ist für die Beobachtung des LIESST-Effekts sinnvoll bzw. notwendig. Häufig reicht jedoch auch schon die Messung der optischen

³Das Fermi-Kontakt-Feld läßt sich durch die folgende Form ausdrücken: $H_{\text{eff}} = (\frac{8\pi}{3})\mu_B m(0)$ mit der Spindichte $m(0)$ am Kern [76].

Reflexion aus, um die optische Anregung und die Relaxation der LIESST-Zustände in polykristallinen Verbindungen zu beobachten.

Die Messung der Absorptions- oder Reflexionsspektren dienen eher der Unterscheidung verschiedener Zustände und lassen keine direkten Rückschlüsse auf absolute Werte beispielsweise des Spins zu.

Messungen der spezifischen Wärme

Wie bei allen Untersuchungen von Phasenübergängen lassen sich auch hier kalorimetrische Untersuchungen wie die Differenzielle-Abtast-Kalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry, DSC) oder die Messung der Wärmekapazität ($C_p(T)$) an Spinübergangs-Verbindungen zur Bestimmung von wichtigen thermodynamischen Größen wie Enthalpie- und Entropie-Änderungen benutzen. Weiterhin lassen sich dadurch auch die Übergangstemperatur und die Ordnung des Übergangs bestimmen [65,83]. Der Spinübergang kann als Phasenübergang mit einer Änderung der Gibbs'schen Freien Energie $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ betrachtet werden. Die Änderung der Enthalpie $\Delta H = H_{\text{HS}} - H_{\text{LS}}$ ist typischerweise 10 bis 20 kJ mol⁻¹ und die Entropieänderung $\Delta S = S_{\text{HS}} - S_{\text{LS}}$ liegt in der Größenordnung von 50 bis 80 J mol⁻¹ K⁻¹ [84]. Der thermisch induzierte Spinübergang ist daher ein Prozess, der von der Entropie getrieben wird, der Freiheitsgrad ist im HS-Zustand größer als im LS-Zustand. Für eine relativ schnelle aber dafür recht ungenaue Abschätzung von ΔH und ΔS , der Übergangstemperatur und das Auftretens von Hysterese sind DSC Messungen sinnvoll und einfach durchzuführen.

Messung der vibronischen Spektren

Ein Übergang von einem HS- in einen LS-Zustand wird von einer Reduktion der Ladung in den Antibindenden e_g -Orbitalen, bei d^4 , d^5 und d^6 -Komplexen einer kompletten Verarmung, und einem gleichzeitigen Anstieg der Ladung in den schwach bindenden t_{2g} -Orbitalen begleitet. Eine Stärkung der Metall-Donator-Bindung ist das Resultat der Spinänderung, daß sich im Vibrationsspektrum in der Region zwischen ~ 250 und ~ 500 cm⁻¹ niederschlägt. Werden also die Fern-Infrarot- oder Raman-Spektren temperaturabhängig aufgenommen, so können die Vibrationsbanden, die zu einem HS- oder LS-Zustand gehören, erkannt werden, da die des HS-Zustands in der Intensität sinken und die des LS-Zustands ansteigen. Aus der Messung der vibronischen Spektren ließ sich in einigen Fällen eine Spinübergangskurve entnehmen [85, 86]. Einige interne Vibrationen der Liganden haben sich auch als sensitiv auf Spinänderungen am Metall-Zentrum erwiesen, Beispiele hierfür sind Schwingungen von NCS^- und NCSe^- , die häufig benutzt werden, um einen FeN_6 -Kern zu komplettieren.

Strukturuntersuchungen mit Röntgenstrahlen

Durch die unterschiedlich besetzten Orbitale nach einem Spinübergang sind die Bindungslängen in der Umgebung des zentralen Metall-Ions geändert. Im Fall von Fe(II) ändern sich

die Bindungslängen zwischen Metallen und Donatoren um bis zu 10 %. Bei Fe(III) ist die Änderung etwas kleiner, da immer noch ein t_{2g} -Orbital besetzt ist [56]. Das Ausmaß der Änderung in den Bindungslängen hat Konsequenzen auf die kooperative Wechselwirkungen und ebenso die Relaxationdynamik. Obwohl die Änderung der Bindungslängen einen großen strukturellen Unterschied bewirkt und lange als hauptsächlicher Einflußfaktor auf die Spinübergangskurve galt, haben andere Effekte noch stärkere Auswirkungen auf die Spinübergangskurve [87].

Gleichfalls können mit dem Spinübergang Gitteränderungen auftreten, die einen tatsächlichen kristallographischen Phasenübergang mit sich ziehen und sich auf die Eigenschaften der Spinübergangskurve auswirken. Eine Kristallstrukturuntersuchung oberhalb und unterhalb der Spinübergangstemperatur liefert daher Informationen über die Ursachen des Spinübergangs. Selbst wenn kein passender Einkristall für eine vollständige Strukturuntersuchung vorhanden ist, lassen temperaturabhängige Röntgenstrukturuntersuchungen trotzdem Rückschlüsse auf den Grad der Kooperativität (graduell oder abrupt) und auf Änderungen der Gitterparameter zu.

Die experimentellen Methoden für Röntgen-Diffraktometrie wurden in den letzten Jahren stetig weiterentwickelt und so CCD (Charge-coupled Device) Detektoren und Kollimationsoptiken (Goepel Spiegel) hervorgebracht, die die Aufnahmezeit von Diffraktogrammen deutlich reduzieren. Mit Kryostaten kann man Strukturuntersuchungen bis zu Temperaturen von flüssigem Helium durchführen. Dies ist für die Untersuchung von Spinübergängen wichtig. Zusätzlich kann man in entsprechend ausgerüstete Kryostaten optische Fasern einführen und dann in situ lichtinduzierte Phänomene wie den LIESST-Effekt (Light-induced excited state spin trapping) oder den LD-LISC-Effekt (Ligand-driven light-induced spin-change) beobachten [88].

Weitere Methoden

Es gibt noch zahlreiche weitere Methoden, mit denen Spinübergangskomplexe untersucht werden können.

EXAFS-Messungen (Extended X-ray Absorption Fine Structure) mit Synchrotron Strahlung sind häufig bei der Bestimmung von Details der Struktur von Spinübergangssystemen erfolgreich, insbesondere dann, wenn keine ausreichend großen Einkristalle für Röntgenstrahl-Untersuchungen zur Verfügung stehen [89–91].

Messungen der Magnetresonanz des Kerns (engl: NMR, nuclear magnetic resonance) ist eine direkte und unkomplizierte Methode, um Spinübergangsphänomene in Lösungen zu beobachten. Die magnetische Suszeptibilität erhält man dabei durch die Stärke der Verschiebung im Signal, die durch ein paramagnetisches Zentrum verursacht wird. Magnetische Größen, die auf diese Weise gewonnen werden, lassen sich dahingehend analysieren, daß sie thermodynamische Parameter für den Spinübergang liefern [92, 93].

Paramagnetische Elektronenresonanz-Spektroskopie (engl.: EPR, electron paramagnetic resonance) wurde weitaus häufiger bei Spinübergangskomplexen angewandt als die NMR-Technik, da für Co(II) und Fe(III) sehr gut aufgelöste charakteristische Spektren sowohl im HS und im LS-Zustand beobachtet werden können. Abhängig vom untersuchten System lassen sich durch EPR-Messungen Größen wie die Nullfeldaufspaltung (engl.: zero field splitting, ZFS) mit den axialen (D) und rhombischen Verzerrungen (E) bestimmen. Für HS Fe(II)-Komplexe verursacht die Spin-Orbit-Kopplung innerhalb der $^5T_{2g}$ -Zustände sehr kurze Relaxationszeiten, so daß EPR-Spektren nur bei Temperaturen um bzw. unter 20 K gemessen werden können. Das Fe(II)-Ion ist stärker an seine Umgebung gekoppelt als jedes andere $3d^n$ -Ion; eine Dotierung des Fe(II)-Komplexes mit Mn(II) oder Cu(II) bietet in diesen Fällen eine Alternative [94, 95].

Positronen-Vernichtungs-Spektroskopie (engl.: positron annihilation spectroscopy, PAS) und Myon-Spin-Rotation (MuSR) sind zwei weitere Techniken, die jedoch nur an wenigen Komplexen angewandt wurden.

Ein Nachteil der meisten dieser Methoden ist die schwierige Messung der magnetischen Eigenschaften von einzelnen Molekülen bzw. stark verdünnten Systemen [96]. Um diese magnetisch charakterisieren zu können, wird eine bislang noch nicht verwendete Methode (magneto-optische Spektroskopie, insbesondere MCD-Spektroskopie) in dieser Arbeit zum ersten Mal auf die hier verwendeten Komplexe mit LD-LISC-Effekt angewandt und in Kapitel 5 näher erläutert.

Beispiele für einen HS-LS-Übergang

Eine große Klasse von Molekülen mit einem HS-LS-Übergang bei verschiedenen Temperaturen sind die Eisen(II)-Triazole, die unter anderem von den Gruppen um P. Gütlich in Mainz und M. Verdaguer in Paris untersucht wurden. Diese Klasse von Molekülen, die sich durch die Anheftung an die Triazol-Liganden sowie durch verschiedene Gegenionen unterscheiden, zeigen je nach Molekül alle der erwähnten Eigenschaften. So gibt es Moleküle mit einer Übergangstemperatur in der Nähe von Raumtemperatur [97], mit Hysterese, variierende Übergangstemperaturen von 180 bis 320 K [5], einige sind zusätzlich abhängig von der Wasserkonzentration in den Proben [98], haben breitere [99] oder schmalere Hysteresekurven [22] oder zeigen sogar einen LIESST-Effekt [22].

In einer Auswahl von Eisen(II) Spinübergangskomplexen kann ein quantitativer 1A_1 (LS) \rightarrow 5T_2 (HS)-Übergang im festen Zustand unter Lichteinstrahlung induziert werden. Dabei wird die Probe im stabilen LS-Zustand bei einer Temperatur viel niedriger als die Temperatur des Spinübergangs in den spin-erlaubten d-d oder MLCT (Metall-to-Ligand-Charge-Transfer) Absorptionsbanden angeregt. Der sich unter diesen Bedingungen bildende metastabile HS-Zustand bleibt dann, mit einer für alle praktischen Belange unendlichen Lebensdauer, bestehen [31]. Dieser Effekt, der Light-induced-excited-spin-state-trapping (LIESST)-Effekt, ist reversibel. In Abbildung 3.7 ist der LIESST-Effekt schematisch dargestellt.

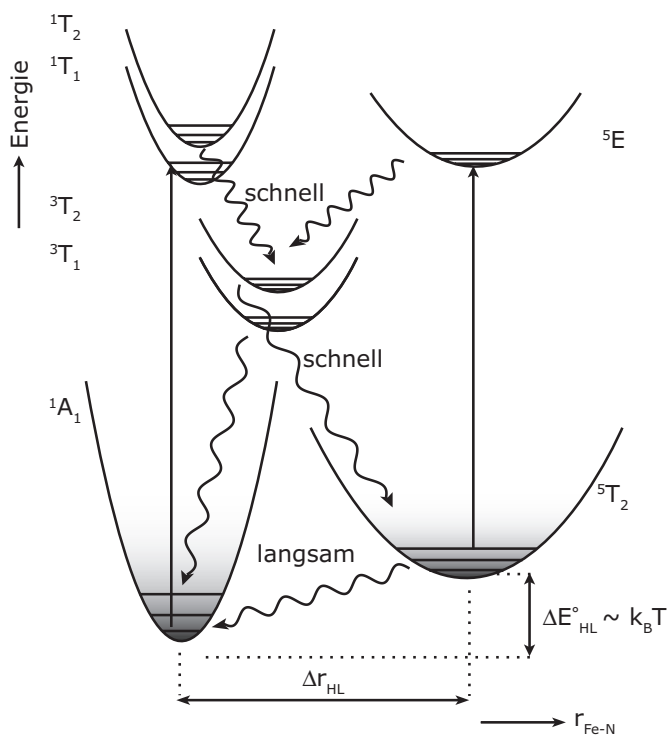


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung des LIESST- und des umgekehrten LIESST-Effekts eines d^6 -Komplexes in dem Spinübergangs-Bereich. Spin-erlaubte Übergänge sind mit Pfeilen und die strahlungslosen relaxationpfade mit welligen Linien dargestellt. Aus Ref. [60].

Neben dem LIESST-Effekt gibt es noch einen weiteren optisch induzierten Spinübergang. Im folgenden Abschnitt wird der für diese Arbeit wichtige Ligand-driven-light-induced-spin-change-Effekt (Abschnitt 3.2) dargestellt.

3.2 Ligand-driven light-induced spin-change (LD-LISC-Effekt)

Der Ligand-getriebene licht-induzierte Spinübergang (engl: ligand-driven-light-induced-spin-change-effect, LD-LISC-Effekt) basiert auf dem vorher eingeführten HS-LS-Übergang in Kombination mit einem oder mehreren photoaktiven Liganden, wie *cis-trans* photoisomerisierbaren Gruppen. Der LD-LISC-Effekt wurde von Roux et al. [31] in 1994 eingeführt und von Boillot et al. in 1996 [25] erstmals nachgewiesen und weiter untersucht [29]. Bei dem LD-LISC-Effekt wird durch eine lichtinduzierte Änderung des Liganden der Spin des zentralen Metall-Ions verändert. Hier kommt neben dem HS-LS-Spinübergang noch ein zusätzlicher, in der Chemie weit verbreiteter, Effekt zum Tragen. Als lichtinduziertem Einflußfaktor auf den Liganden wird die Photoisomerisation ausgenutzt, die in Kapitel 4 genauer beschrieben wird. Eine photochemische Modulation induziert in diesem Fall einem elektronischen Spinübergang. Der Ansatz des LD-LISC-Effekts entkoppelt zu einem gewissen Grad das Design einer passenden Metall-Umgebung und die Optimierung der photoschaltbaren Liganden. Damit kann man eine hohe Absorptionsstärke, Effizienz und Bistabilität des Schaltprozesses erzielen, während man den gewünschten Spinübergang am Metallion von der optischen Anregung des Liganden weitgehend unbeeinflusst hält. Die Spinänderung ist in thermodynamischen Prinzipien begründet und wird nicht direkt durch die optische Anregung verursacht. Erst die geometrische Änderung der Liganden verursacht den Spinübergang. Der Schaltprozess ist entkoppelt von dem Metallion und könnte geändert werden, ohne direkt die Elektronenorbitale des Metallions zu beeinflussen. Insofern muss man den Schaltprozess von dem LIESST-Effekt unterscheiden, bei dem das optische Schalten die direkte Anregung von Orbitalen des Metalls beinhaltet und Änderungen, die man am Schaltprozess vornehmen möchte, auch gleich den Spinübergang beeinflussen.

3.2.1 Theoretische Beschreibung

Um den LD-LISC-Effekt in einem Molekül beobachten zu können, muss dieses Molekül aus einem Metal-Ion mit einem thermischen Spinübergang und photosensitiven Liganden bestehen. Die Spin-Änderung des Metall-Ions wird ausgelöst, indem die Ligandenfeldstärke unter dem Einfluß von elektromagnetischer Strahlung geändert wird. Der photochemische Prozess, der hier zum Tragen kommt ist die *cis-trans*-Photoisomerisierung der Liganden. Im Prinzip ist jede andere Photoreaktion, die das Ligandenfeld ändert, ebenfalls hier verwendbar. Eine Vorbedingung für die Beobachtung des LD-LISC-Effekts sind unterschiedliche magnetische Eigenschaften als Funktion der Temperatur der zwei Komplexe C_t und C_c mit den Liganden in der *trans*- bzw. *cis*-Form [25]. Beispiele dafür sind in Abb. 3.8 dargestellt.

In dem Temperaturbereich, in dem die magnetischen Eigenschaften sich unterscheiden, ist es möglich, den Spin-Zustand des Metall-Ions zu ändern, in dem man den Liganden durch eine Photoisomerisation von der einen in eine andere Konfiguration überführt.

Für die Verwirklichung eines solchen Isomer-Paares mit photoschaltbaren magnetischen Eigenschaften wird im Allgemeinen eine Metall-Umgebung konstruiert, in der mindestens eines der beiden Komplexe einen thermisch-induzierten High-Spin – Low-Spin-Übergang

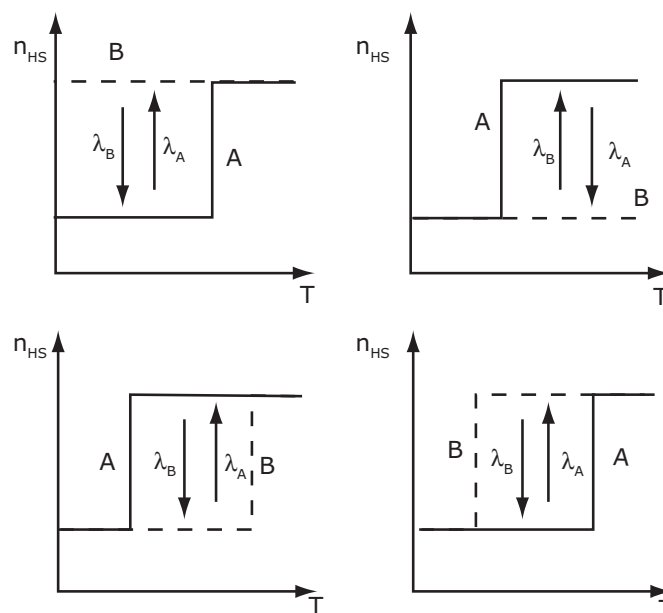


Abbildung 3.8: Mindestens ein Isomer muss einen Temperaturabhängigen Spinübergang besitzen, damit der LD-LISC-Effekt auftreten kann. Dafür gibt es die gezeigten vier Möglichkeiten. Angelehnt an [31].

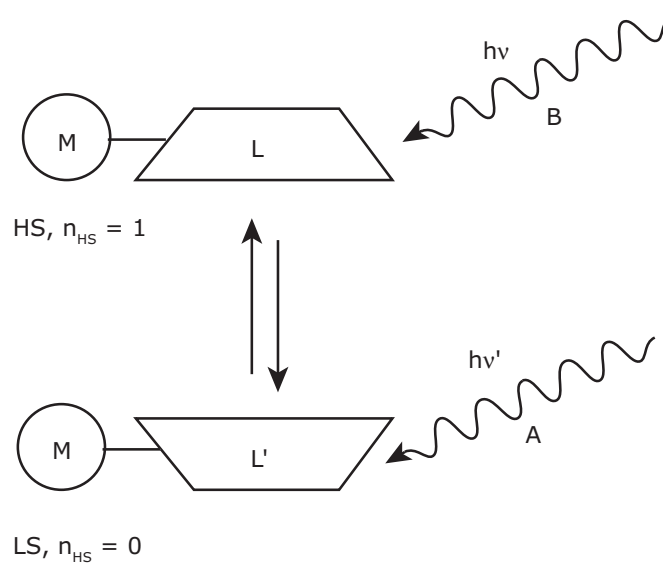


Abbildung 3.9: Prinzip des LD-LISC-Effekts. Der Ligand wird geschaltet und bewirkt dadurch eine Änderung am Metall-Ion.

aufweist. Ist das der Fall, wird eine kleine Variation der Ligandenfeldstärke eine signifikante Änderung der Temperaturabhängigkeit bewirken. Paare von C_t und C_c -Komplexen, bei denen ein Isomer immer im HS-Zustand und das andere immer im LS-Zustand verbleibt, sind prinzipiell ebenfalls geeignet. Allerdings wird es solche Paare nur selten geben, da die relevanten Ligandenfeldstärken in diesem Fall auf beiden Seiten des Spinübergangs liegen müssen. Dies ist zum einen schwierig vorherzusagen und macht andererseits eine deutlich größere Ligandenfeldänderung durch die Photoisomerisation notwendig.

Der Vorteil dieses Effekts gegenüber z.B. dem LIESST-Effekt, der nur bei sehr tiefen Temperaturen auftritt, ist die mögliche Beobachtung bei deutlich höheren Temperaturen bis hin zu Raumtemperatur. Da der ganze Komplex seine Geometrie ändert, ist mit dem Spinübergang durch das optische Schalten beim LD-LISC-Effekt auch eine größere räumliche Änderung verknüpft. Diese starke räumliche Änderung ermöglicht eine große Bandbreite an Meßmethoden. Dies ist ein weiterer Vorteil. Ein Nachteil ist, daß eine genügend flexible Umgebung vorhanden sein muss, um diese Änderung auch zu erlauben. Dadurch wird der für eine Messung nutzbare Temperaturbereich eingeschränkt.

Um den LD-LISC-Effekt beobachten zu können, müssen verschiedene Voraussetzungen gegeben sein. So muss T_0 (die Temperatur, bei der der HS-LS-Übergang einsetzt), und damit auch $T_{1/2}$, die Temperatur, bei der der Spinübergang zur Hälfte vollzogen ist, hoch genug sein, damit die Photoisomerisation der Liganden nicht durch die Rigidität der sie umgebenden Matrix verhindert wird. Der thermisch induzierte Spinübergang muss bei T_0 hinreichend vollständig sein, damit die Spinänderung, die detektiert werden soll, ausreichend groß ist. Bei Temperaturen tiefer als 100 K wird die umgebende Matrix zu steif, so daß die Quanteneffizienz einer Photoisomerisation gegen Null tendiert [100, 101].

3.2.2 Experimentelle Beobachtung

Als photoisomerisierbare Liganden werden 4-Styrylpyridin-Liganden (im folgenden als *stpy* abgekürzt) benutzt, die zu der Form $\text{Fe}(\text{L})_4(\text{X})_2$ zusammengesetzt werden. L bezeichnet die photoschaltbaren Liganden, X kann eine Reihe von häufig verwendeten Liganden für Fe(II)-Ionen sein, dies reicht von $\text{X} = \text{NCS}^-$ über NCSe^- und NCBPh_3^- zu NCBH^- . Die magnetischen Eigenschaften eines Beispielpaares von C_t und C_c sind in Abb. 3.11 dargestellt. Der *cis*-Komplex ist bei allen Temperaturen im HS-Zustand, während der *trans*-Zustand bei $T_{1/2} = 162 \text{ K}$ einen HS-LS-Übergang aufweist.

Für den ersten Nachweis des LD-LISC-Effekts von Proben, die in einer Polymermatrix eingebettet sind, müssen mehrere Bedingungen erfüllt werden. So muss überprüft werden, ob das magnetische Verhalten als Funktion der Temperatur der C_t - und C_c -Komplexe als Filme mit denen der polykristallinen Proben übereinstimmt. Des weiteren muss gewährleistet sein, daß die *cis-trans*-Photoisomerisation der Liganden bei den gewählten Temperaturen zur Beobachtung des Effekts mit einer nicht zu vernachlässigen Quanteneffizienz stattfinden kann. Und letztendlich muss diese Photoisomerisation auch in einer Änderung des Spin-Zustands des Metallions resultieren.

Abbildung 3.10: Ein Eisen-Ion ist umgeben von vier photoisomerisierbaren Liganden (Styrylpyridin) und zwei zusätzlichen Liganden, in unserem Fall $X = \text{NCSe}$.

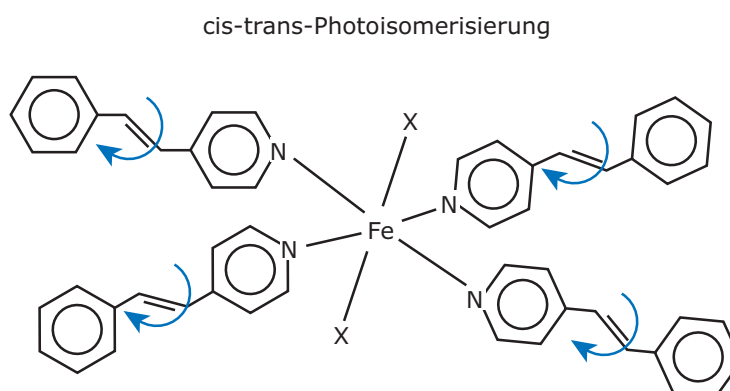
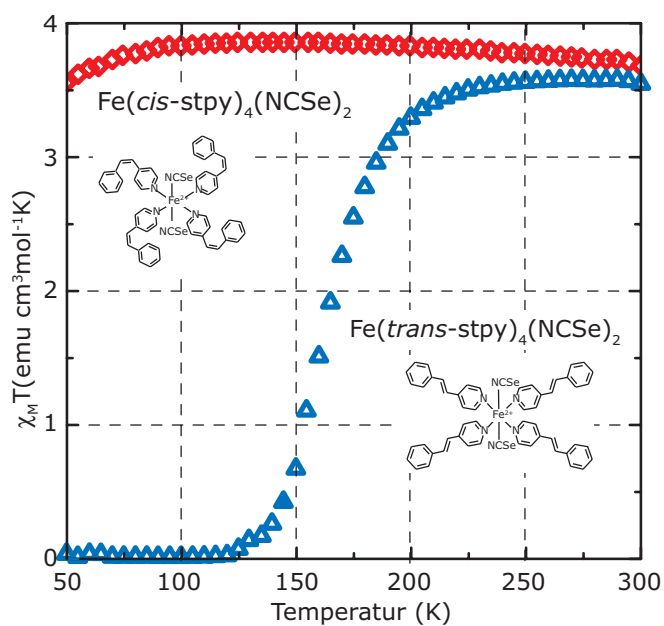


Abbildung 3.11: Magnetische Eigenschaften eines beispielhaften Paares von C_t und C_c mit $X = \text{NCSe}^-$. Aufgenommen mit einem SQUID Magnetometer an Pulverproben des jeweiligen Isomers. Zur Verfügung gestellt von Dr. Boillot [30].



Regt man die Photoisomerisation bei Temperaturen an, bei denen die beiden Isomere in unterschiedlichen Spinzuständen sind (z. B. das *trans*-Isomer im LS- und das *cis*-Isomer im HS-Zustand) so ist die Photoisomerisation von einem Spinübergang begleitet. Es ist möglich, den Übergang mit verschiedenen Methoden zu beobachten. Die direkteste Methode – wenn auch nicht die Methode, die bei der ersten Beobachtung in [25] verwendet wurde – ist es, eine Probe des Materials in bekannter Konfiguration an einer Lichtleitfaser in einem SQUID zu vermessen. Die Konfiguration läßt sich zum einen durch eine unterschiedliche Synthese wählen, zum anderen kann man sie über die optischen Eigenschaften überprüfen. Der *cis*-Komplex besitzt eine orangene Farbe, mit einem breiten Absorptionsband bei 270 nm. Der *trans*-Komplex dagegen ist dunkelrot gefärbt, ein starkes Absorptionsband liegt zentriert bei 305 nm, das zusätzlich auf dem Band drei Schultern aufweist. Diese Absorptionsbänder stimmen im wesentlichen mit den Absorptionsbändern der Liganden überein. Für diese Art von Experimenten ist es notwendig, die Proben als dünne Filme (eingebettet in eine Polymer-Matrix) auf einem Substrat zu präparieren, da sonst nicht alles Material gleichmäßig beleuchtet und durch die Beleuchtung in das andere Isomer geschaltet werden kann.

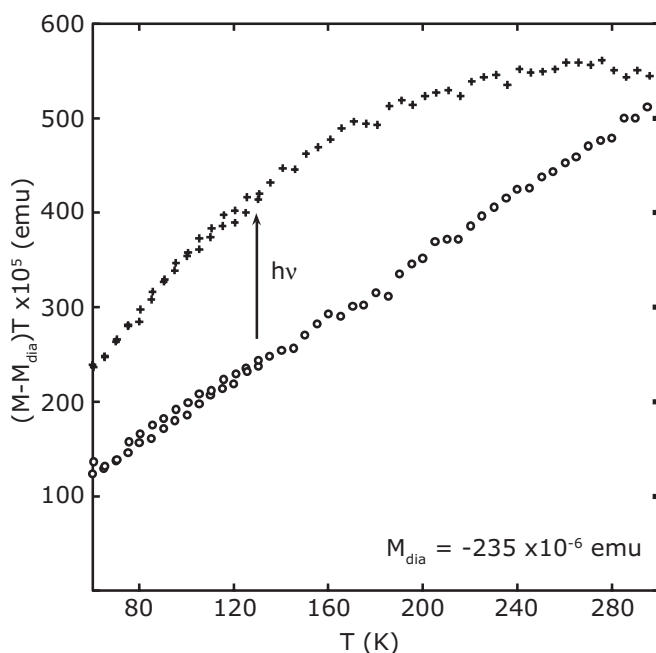


Abbildung 3.12: Magnetische Eigenschaften eines C_t -Films vor (\circ) und nach ($+$) Beleuchtung (in situ) mit einer Wellenlänge von 355 nm (Nd-Yag Laser) bei einer Temperatur von 130K. Der photostationäre Zustand ($+$) ist in Dunkelheit stabil. Zur Verfügung gestellt von Dr. Boillot.

Das Ergebnis solcher Messungen ist in Abb. 3.12 zu sehen. Der Film wurde in situ, d.h. innerhalb des SQUIDs, mit Hilfe einer Lichtleitfaser mit einer Wellenlänge von 355 nm, beleuchtet. Vor der Bestrahlung zeigen die Messungen einen starken Abfall von $\chi_M T$ mit fallender Temperatur und somit einen, wenn auch recht graduellen, HS-LS-Übergang. Nach der Beleuchtung sinkt $\chi_M T$ mit fallender Temperatur zwar weiter, aber wesentlich weniger stark. Die *trans*-Liganden haben sich in *cis*-Liganden konvertiert und haben dabei zumindest zum Teil einen Spinübergang am Eisen-Ion bewirkt. Der graduelle Spinübergang im Gegensatz zu dem recht abrupten Übergang, wie er in den Messungen an einer Pulver-Probe

(wie in Abb. 3.11) zu sehen ist, ist auf die Reduzierung der Kooperativität zurückzuführen, die durch die Präparation als verdünnter Film zustande kommt.

Zunächst wurde eine etwas indirektere Methode verwendet, die auf einer Messung der optischen Absorptionsspektren beruht und die keine Beleuchtung innerhalb eines SQUIDS benötigt [25]. Da sich die optischen Eigenschaften der beiden Liganden und Metallkomplexe für das dort verwendete Isomer-Paar (mit $X=\text{NCBPh}_3$) deutlich voneinander unterscheiden, kann man das Isomer auch anhand des Absorptionsspektrums identifizieren. Betrachtet man die die Absorptionsspektren beider Komplexe in Abhängigkeit von der Temperatur, so kann man bei dem ersten Komplex, der den LD-LISC-Effekt zeigt, bei einer Wellenlänge einen Verlauf beobachten, der dem Verlauf der magnetischen Eigenschaften stark ähnelt (Abb. 3.2.2).

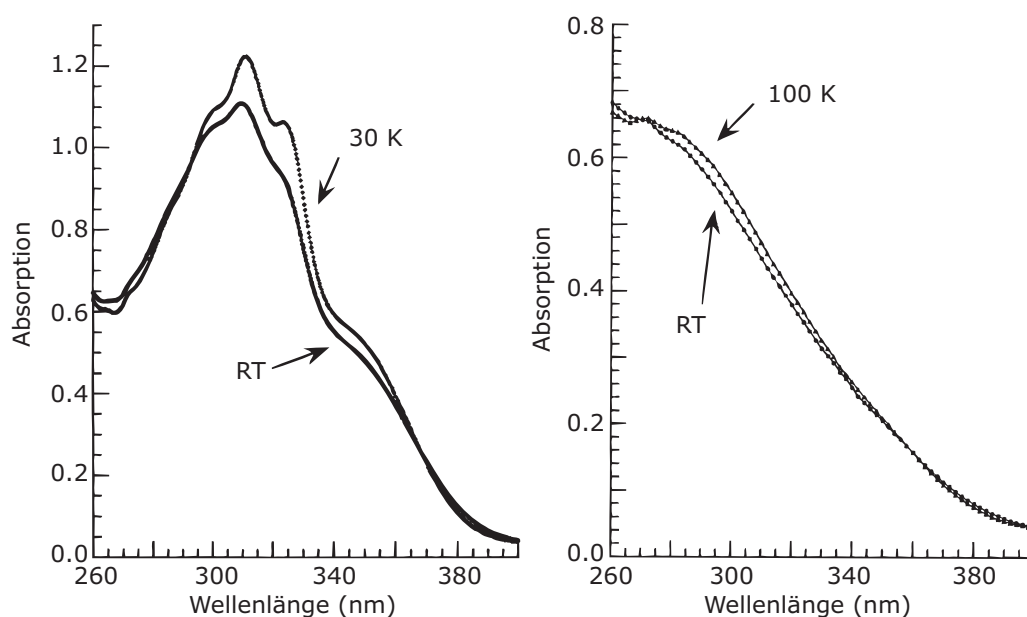


Abbildung 3.13: Absorptionsspektren des C_t/C_c Paares bei Raumtemperatur und bei tiefen Temperaturen. Im linken Bild die Spektren des C_t -Komplexes, im rechten Bild die des C_c -Komplexes [25].

Die Absorptionsspektren des C_t -Komplexes ändern sich mit der Temperatur, insbesondere ein Band bei ~ 350 nm, das nicht im Absorptionsspektrum des Liganden auftaucht. Es ist anzunehmen, daß dieses Band zu einem Ladungstransfer-Prozess gehört und somit sensitiv auf den Spin-Zustand des Metall-Ions sein muß. d-d-Übergänge von Eisen(II)-Komplexen liegen im Infraroten und konnten dort auch beobachtet werden (siehe Abschnitt 7.1). Im *cis*-Komplex ist das Band des Ladungstransferübergangs nicht als Band getrennt wahrnehmbar, und verändert sich im Gegensatz zum *trans*-Komplex nicht mit der Temperatur. Dies ist ein Hinweis dafür, daß sich der *cis*-Komplex sowohl bei hohen als auch bei niedrigen Temperaturen im gleich Spinzustand, dem HS-Zustand, befindet. Ein weiterer Hinweis darauf ist auch das Fehlen von Thermochemismus, also eine Änderung der Farbe mit der Temperatur, im Gegensatz zum *trans*-Komplex, dessen Farbe sich während der Abkühlung

von Orange zu Rot ändert.

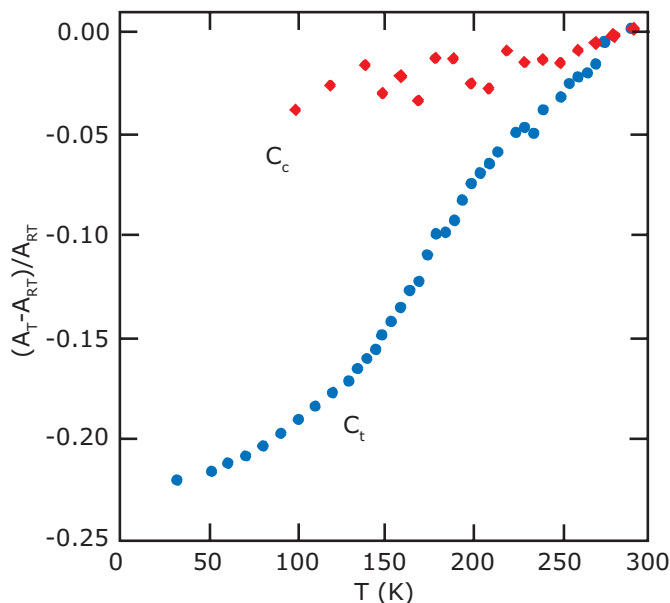


Abbildung 3.14: Temperaturabhängige Spektren des C_t/C_c Paares. Bei einer Wellenlänge von 350 nm verläuft die relative Absorption $(A_T - A_{RT})/A_{RT}$ des C_t -Komplexes sehr ähnlich zu den magnetischen Eigenschaften, während sich die des C_c -Komplexes kaum ändert [25].

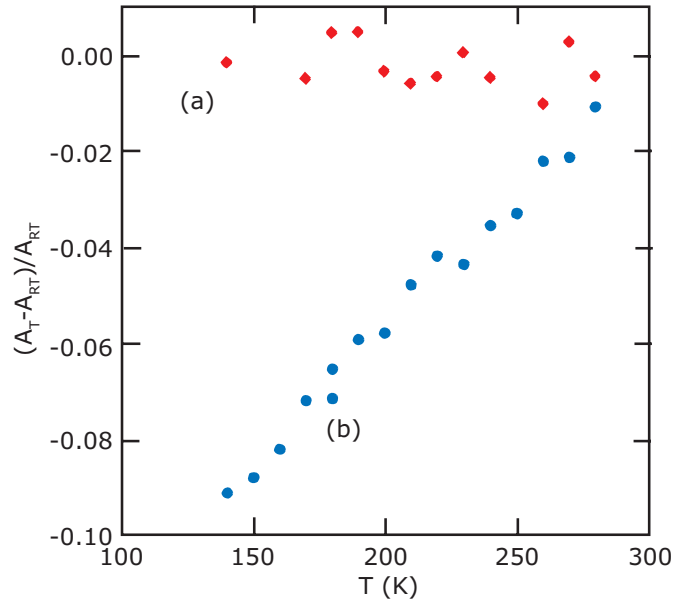
Demnach verhalten sich die Komplexe als Film eingebettet in eine Polymermatrix bezüglich ihrer magnetischen Eigenschaften (auf die man in der Film-Form indirekt über die optischen Eigenschaften schließen kann) ähnlich wie polykristalline Proben, wo die magnetischen Eigenschaften durch die Messung von $\chi_M T$ gegeben sind. Die magnetischen Eigenschaften der Filme mit ihrem sehr graduellen statt abrupten Spinübergang lassen allerdings auf ein deutlich reduziertes Maß an Kooperativität schließen.

Durch Beleuchtung eines solchen C_t -Films bei 120 K mit einer Wellenlänge von 322 nm kann man die Photoisomerisierung herbeiführen. Mit der Photoisomerisierung ändert sich auch die Absorption des Films bei 342 nm, aufgetragen gegen die Temperatur. Die dem C_t -Isomer zugehörige Kurve, die vor der Beleuchtung starke Ähnlichkeit mit den magnetischen Eigenschaften des C_t -Isomers hatte, sieht nach der Beleuchtung eher den magnetischen Eigenschaften des C_c -Isomers ähnlich. Mit der Photoisomerisation ist also auch eine Änderung der magnetischen Eigenschaften des Materials einhergegangen.

Diese rein optische Methode bietet einige Vorteile. So ist die Meßmethode wesentlich einfacher in der Durchführung, da nur ein Spektrometer mit eingebautem Kryostaten notwendig ist, zusätzlich zu einer Lampe (mit Filter zur Wellenlängenselektion) zur Beleuchtung der Probe. Optische Methoden haben noch einen weiteren Vorteil – neben der leichteren Verfügbarkeit als der eines SQUIDs. Sie sind schneller durchzuführen und erlauben auch die zeitaufgelöste Verfolgung des Schaltvorgangs bis hinunter zu Zeitskalen der angeregten Zustände (ns-, ps- oder sogar fs-Zeitskalen).

Ein Nachteil ist jedoch, daß diese Methode sehr indirekt ist. Man erhält ausschließlich optische Informationen und kann nur über die Ähnlichkeit der Kurven auf die magnetischen Ei-

Abbildung 3.15: Temperaturabhängige Spektren des C_t -Komplexes vor (b) und nach Beleuchtung (a). Vor und nach der Beleuchtung mit 322 nm wird die Größe $(A_T - A_{RT})/A_{RT}$ bei einer Wellenlänge von 350 nm aufgenommen. Vorher stimmt die Kurve des C_t -Komplexes mit dem gemessenen Spinübergang überein, dannach ähnelt sie mehr der Kurve des C_c -Komplexes, es hat eine Photoisomerisation stattgefunden, die von einem Spinübergang begleitet ist [25].



genschaften zurückschließen. Gleichzeitig ist es notwendig, daß sich in den Absorptionsspektren deutlich von den Ligandenabsorptionsbändern separierte Absorptionsbänder finden lassen, die mit den magnetischen Eigenschaften des Komplexes verknüpft sind. Die Verwendung von magneto-optischer Spektroskopie verbindet beide Methoden. Sie bietet alle Vorteile der optischen Methoden wie die Ausbaufähigkeit zu kurzen Zeitskalen [38, 39, 102–105] und ist dennoch ausschließlich auf magnetische Eigenschaften sensitiv. Von Nachteil ist hier die kompliziertere Auswertung. In Kapitel 5 wird die magneto-optische Spektroskopie daher genauer eingeführt.

4 Photoisomerisation

Der LD-LISC-Effekt beruht auf dem Prinzip des HS-LS-Übergangs des zentralen Eisen-Ions und der Photoisomerisation der Liganden. Anhand von zwei Modellsystemen, dem System Stilben/Styrylpyridin in Abschnitt 4.2 und dem Azobenzol-System (in Abschnitt 4.3) wird auf spezielle Eigenschaften der Photoisomerisation eingegangen. Das System Stilben/Styrylpyridin wird bei den hier untersuchten Metall-Komplexen eingesetzt, das System Azobenzol wurde dagegen weitaus intensiver in der Literatur untersucht. Die Temperaturabhängigkeit der Quanteneffizienzen ist für die Beobachtung des LD-LISC-Effekts von entscheidender Bedeutung und wird in Abschnitt 4.4 betrachtet.

Photoisomerisation um eine Doppelbindung tritt in vielen verschiedenen Situationen auf. Zum einen bietet sie die Möglichkeit, die Ligandenfeldstärke einer Metallumgebung zu ändern, wie das in dieser Untersuchung der Fall ist. Zum anderen nutzt man die sterische Änderung, um die Faltung von Peptiden zu studieren. Auch in der Natur tritt Photoisomerisation auf, beispielsweise ist das menschliche Sehen auf der Photoisomerisation von Rhodopsin [10–12] basiert. Solche Konformationsänderungen von Molekülen laufen im Allgemeinen extrem schnell ab (im ps- oder fs-Bereich) und eignen sich daher für dynamische Untersuchungen auf ultrakurzen Zeitskalen [13, 14].

4.1 Grundprinzip der Photoisomerisation

Eine Kohlenstoff- oder Stickstoff-Doppelbindung kann sich nach Anregung in einem Absorptionsband um seine Achse drehen oder invertiert werden. Die chemische Zusammensetzung bleibt bei diesem Vorgang gleich, es findet eine sogenannte Photoisomerisation statt. Im Allgemeinen vollzieht sich die Photoisomerisation nach Lichtabsorption in einem $\pi - \pi^*$ -Absorptionsband; das Molekül wird in einen angeregten Zustand versetzt. Im angeregten Zustand bewegt sich das Molekül entlang der Potentialfläche und kann von einem lokalen Minimum wieder in den Grundzustand übergehen. Dabei kann entweder mit einer bestimmten Quanteneffizienz eine Photoisomerisation stattfinden oder das Molekül in den ursprünglichen Isomerisationszustand zurückkehren. Die beiden Isomere sind in der Regel durch eine Potentialbarriere im Grundzustand von einander getrennt. In einigen Fällen (wie Azobenzol, siehe Abschnitt 4.3) ist nur eines der beiden Isomere langzeitstabil, und das instabile Isomer wandelt sich ohne äußere Einwirkung in das stabile um. Andere Verbindungen, wie das Styrylpyridin oder Stilben (Abschnitt 4.2) sind langzeitstabil und lassen sich getrennt synthetisieren.

4.2 Styrylpyridin/Stilben

Die bei diesem Komplex verwendeten photoreaktiven Liganden sind Styrylpyridine (stpy). Die Stammverbindung von Styrylpyridin, Stilben, wird häufig aufgrund ihrer photochemischen Eigenschaften verwendet [106], und bildet einige Stoffe mit hohen optischen nichtlinearen Suszeptibilitäten [107–110].

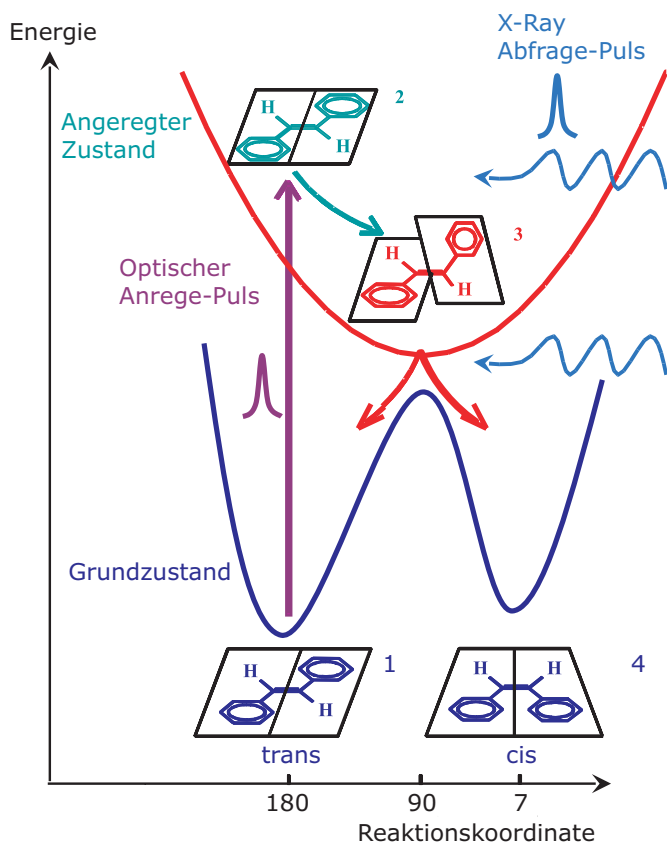


Abbildung 4.1: Schematische Potentialkurven für Stilben. Auf der y-Achse ist die Energie gegenüber der Reaktionskoordinate (auf der x-Achse) aufgetragen [111].

Die Photoisomerisation findet entlang Potentialkurven statt, die schematisch in Abb. 4.1 für Stilben gezeigt sind. Angeregtes *trans*-Stilben geht nach einer Lebensdauer von ~ 100 ps [112, 113] am wahrscheinlichsten durch eine Drehung um die Ethylen-Verbindung in *cis*-Stilben über. Inversion spielt hierbei keine Rolle, wie man durch Untersuchungen bestätigen konnte [114]. Die Lebensdauer von *cis*-Stilben im angeregten Zustand ist wesentlich kürzer, es verweilt nur ~ 1 ps im angeregten Zustand, bevor es anders als *trans*-Stilben nicht auf direktem Weg zerfällt. Ein zusätzlicher Prozess bei *cis*-Stilben ist die Bildung von Phenantren (ähnlich wie die Bildung von Azaphenanthren bei stpy, siehe Abb. 4.2) [100, 115–117]. *trans*-Stilben zeigt Fluoreszenz, während bei *cis*-Stilben keine Fluoreszenz beobachtet werden konnte. Da es kein lokales Minimum auf der Potentialfläche gibt, ist die Lebensdauer im angeregten Zustand viel geringer und verhindert so eine Fluoreszenz.

Der Unterschied zwischen Styrylpyridin und Stilben liegt an einem Stickstoffatom, das an einem der beiden Benzol-Ringe ein Kohlenstoffatom ersetzt. Abbildung 4.2 zeigt die Struktur des Styrylpyridins sowohl in *cis*- wie in *trans*-Konfiguration.

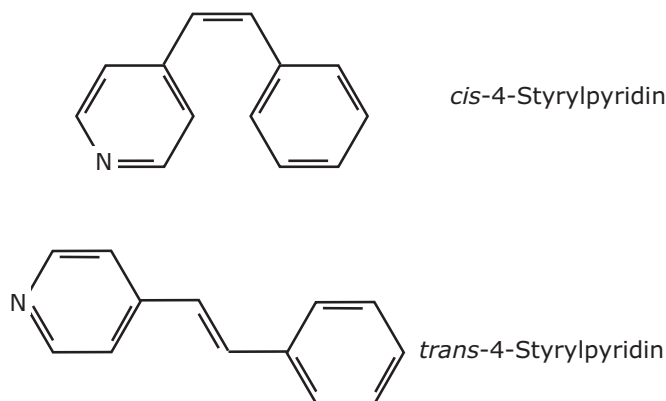


Abbildung 4.2: Struktur von Styrylpyridin in *cis*- und in *trans*-Konfiguration.

Auch **stpy** besitzt nichtlineare Eigenschaften und wird ebenso wie Stilben als Ausgangsmaterial für neue Verbindungen mit diesen Eigenschaften verwendet [109, 110, 118]. Man spricht von einer *ortho*-, *meta*- oder *para*-Konfiguration, je nachdem an welcher Position im Benzolring das Stickstoffatom eingebaut ist. Die hier verwendeten **stpy**-Liganden liegen in der *para*-Konfiguration vor. Die optischen Eigenschaften des **stpy** sind gegenüber denen des Stilbens nur geringfügig verändert. Die Spektren der beiden **stpy**-Isomere sind gleichmäßig leicht (um ca. 5 nm) rotverschoben. Die starken Übergänge beider Isomere können wie beim Stilben auf einen π - π^* -Übergang zurückgeführt werden [46–48], beim *cis*-**stpy** liegt dieser bei ~ 280 nm, beim *trans*-**stpy** bei ~ 300 nm. Ein möglicher n - π^* -Übergang des freien Elektronenpaares des Stickstoffatoms ist symmetrieverboten, und sollte daher eine erheblich schwächere Absorptionsstärke besitzen. Er ist auch in den Absorptionsspektren in Abb. 4.3 nicht sichtbar.

Bei Raumtemperatur konvertiert *trans*-**stpy** über eine interne Rotation der zentralen Doppelbindung in *cis*-**stpy**, dies ist ein $^1 trans \rightarrow ^1 perp$ Singlet-Weg. Ein alternativer Mechanismus funktioniert über Triplett-Zustände mit einem $^1 trans \rightarrow ^3 trans$ Intersystem Crossing und einer anschließenden $^3 trans \rightarrow ^3 perp$ Drehung.

Bei **stpy** existiert ein dynamisches Gleichgewicht zwischen 2-Styrylpyridin (*ortho*-**stpy**) und 4-Styrylpyridin (*para*-**stpy**), die ineinander durch eine Rotation um die Einfachbindung zwischen Pyridin und Ethylenbrücke übergehen können. Einen Hinweis darauf gaben die Fluoreszenzspektren des Styrylpyridins, bei denen die Quanteneffizienzen Φ_f abhängig von der Anregungswellenlänge sind, sowie das Ergebnis, daß die Fluoreszenz auch in einem komplexen Prozess zerfällt, statt wie erwartet monoexponentiell [119]. Desweiteren existiert eine Asymmetrie zwischen Absorption und Fluoreszenz.

Das Stickstoffatom im **stpy** beeinflusst stark den Zerfallsprozeß des angeregten Moleküls zurück in den Grundzustand und verändert die Quanteneffizienzen gegenüber denen des

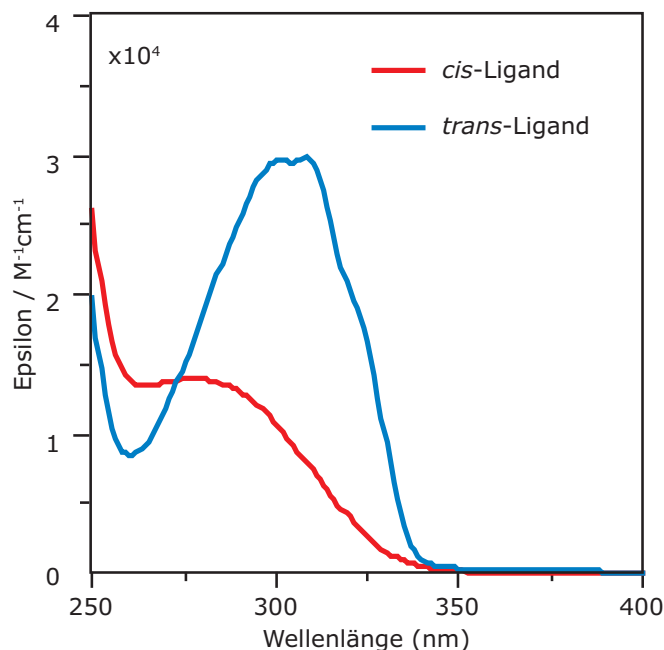


Abbildung 4.3: Absorptionsspektren des *cis*- und des *trans*-Liganden in Chloroform.

Stilben. Auch die Position des Stickstoffatoms hat einen Einfluß, so daß z.B. 3-Styrylpyridin in seinen Eigenschaften mehr dem Stilben ähnelt als die anderen Styrylpyridin-Isomere, wie in Tabelle 4.1 zu sehen ist.

Verbindung	Φ_{tc}	Φ_{ct}	Φ_{cycl}
Stilbene	0.41	0.29	0.075
2-Styrylpyridin	0.25	0.24	0.014
3-Styrylpyridin	0.56	0.22	0.081
4-Styrylpyridin	0.37	0.34	0.015

Tabelle 4.1: Quantenausbeute für die Photoisomerisation von Stilben und den drei Isomeren des Styrylpyridin in n-Hexan. (Nach [120])

In der Tabelle sind sowohl die Quantenausbeuten für den jeweiligen Übergang vom *trans*- in den *cis*-Zustand und vice versa gegeben als auch die Quanteneffizienz für die Zyklisierung. Bei der Zyklisierung wird durch Lichteinstrahlung aus den jeweiligen Ausgangsprodukten Dihydroazaphenantren, bei dem der Styryl-Ring und der Phenyl-Ring durch eine weitere Bindung verknüpft sind und sich die Kohlenstoffdoppelbindung ändert. Dieser Vorgang ist prinzipiell reversibel. In Sauerstoffatmosphäre reagiert das Dihydroazaphenantren jedoch unter Abspaltung von zwei Wasserstoff-Atomen zu 2-Azaphenantren, das sich dann nicht wieder in Dihydroazaphenantren umwandeln läßt. Die Reaktionskette ist in Abb. 4.2 zu sehen.

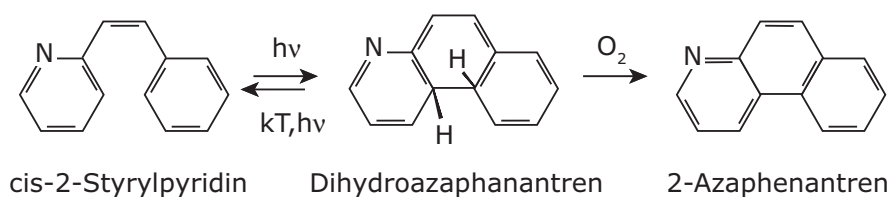


Abbildung 4.4: Reaktion von *cis*-2-Styrylpyridin zu 2-Azaphenanthren. Als Zwischenstufe wird Dihydroazaphenanthren gebildet, das dann in Anwesenheit von Sauerstoff zu 2-Azaphenanthren reagiert. 2-Azaphenanthren ist dann stabil und wandelt sich nicht wieder in Dihydroazaphenanthren um.

3-Styrylpyridin unterscheidet sich von 2- und 4-Styrylpyridin durch eine wesentlich längere Halbwertszeit der Fluoreszenz und der stärkeren Azaphenanthren-Bildung (Tabelle 4.2).

Isomer	Halbwertszeit der Fluoreszenz
2-Styrylpyridin	1 ps
3-Styrylpyridin	242 ps
4-Styrylpyridin	3 ps

Tabelle 4.2: Halbwertszeiten der Fluoreszenz der drei Styrylpyridin-Isomere. Nach [121].

Die deutliche größere Halbwertszeit für die Fluoreszenz von 3-Styrylpyridin liegt in den Molekülorbitalen begründet. Das $n - \pi^*$ -Orbital des Stickstoffatoms am *stpy* bevorzugt strahlungslose Übergänge im 2-*stpy* und 4-*stpy* [120]. Bei 3-*stpy* ist das nicht der Fall, da hier ein deutlich geringerer Überlapp zwischen den $n - \pi^*$ und den $\pi - \pi^*$ -Zuständen vorliegt. Auch die Quantenausbeuten für die Isomerisation sind bei Stilben und 3-*stpy* deutlich größer als für 2-*stpy* und 4-*stpy*. Der Hauptprozess beim Zerfall von 3-*stpy* ist daher der strahlungslose Isomerisierungsprozess durch die Rotation um die Ethylenbrücke, ähnlich wie beim Stilben. 2-*stpy* und 4-*stpy* dagegen haben eine höhere Ausbeute für die innere Umwandlung $S_1 \rightarrow S_0$. Dies ist durch das $n - \pi^*$ Orbital des Stickstoffatoms verursacht, daß auch die Zerfallsprozesse von 2-*stpy* und 4-*stpy* beschleunigt. In der folgenden Tabelle 4.3 sind die photophysikalischen Eigenschaften von Styrylpyridin nochmals zusammengefaßt.

Durch das Stickstoffatom, das ein Kohlenstoff-Ion des Bezolrings ersetzt, läßt sich *stpy* als Ligand für oktaedrisch mit Stickstoff-Ionen koordinierte Fe(II)-Komplexe verwenden. Dies und seine Photoschaltbarkeit zeichnen es für die Verwendung in LD-LISC-Komplexen aus, die in dieser Arbeit untersucht werden.

	<i>trans</i>	<i>cis</i>
Quantenausbeute	$\pi\pi^*$ $\Phi_{tc} \sim 0.5$	$\pi\pi^*$ $\Phi_{ct} \sim 0.35$
Zeitkonstanten	$\tau_1 \sim 100$ ps	$\tau_1 \sim 1$ ps
Nebenreaktionen	Bildung von Dihydrophenantren ($\Phi_{c-dhp} \sim 0.1$)	
thermische Stabilität	beide Isomere sind stabil	

Tabelle 4.3: Photophysikalische Eigenschaften von Styrylpyridin

4.3 Azobenzol

Ein weiteres, häufig benutztes Photoisomer ist Azobenzol. Hier sind statt der zwei Kohlenstoffatome zwei Stickstoffatome über eine Doppelbindung verbunden. Azobenzol wird z. B. in biologische Moleküle eingebaut, um die Faltung von Proteinen zu beobachten [122]. Azobenzol in Lösung führt sowohl eine *trans-cis*-Isomerisierung als auch den rückführenden Prozess (*cis-trans*-Isomerisierung) mit unterschiedlichen Quanteneffizienzen unter Bestrahlung mit Licht einer Wellenlänge von 450 nm durch. Wie auch beim Stilben erhält man aus zeitaufgelösten Absorptionsspektren Aufschluss über die Zeitskalen bei der Isomerisierung sowohl des *trans*- als auch des *cis*-Zustandes [123–125].

Anders als Stilben oder *stpy* hat Azobenzol einen $n - \pi^*$ -Übergang im sichtbaren Wellenlängenbereich, wobei die beiden Photoisomere unterschiedliche Absorptionsspektren zeigen, so dass man aus der transienten Änderung der Absorptionsspektren nach Anregung bei etwa 450 nm Rückschlüsse auf den Isomerisationsprozess ziehen kann. Sowohl für den *trans*- als auch den *cis*-Zustand sind in Abb. 4.5 Absorptionsdaten des Grundzustandes aus der Literatur [123] dargestellt. Der *trans*-Zustand ist stabil und kann durch Lichtanregung teilweise in den metastabilen *cis*-Zustand überführt werden, der bei Raumtemperatur über mehrere Tage hinweg in dieser Konformation erhalten bleibt und dann wieder in den *trans*-Zustand zurückkehrt. In den $\pi\pi^*$ -Absorptionsbändern um 300 nm sind stärkere Absorptionsänderungen als in den $n\pi^*$ -Bändern (um 450 nm) zu erwarten (siehe Abb. 4.5).

Ein unverkennbarer Vorteil des Azobenzols gegenüber dem Stilben oder *stpy* sind die sehr unterschiedliche Absorptionsspektrum der *cis* und *trans*-Isomere, die zudem teilweise im sichtbaren Wellenlängenbereich liegen. Außerdem gibt es bei Azobenzol keine Nebenreaktionen wie die Bildung von Azophenantren. Allerdings ist das *cis*-Isomer nur metastabil, es zerfällt thermisch zu *trans*-Azobenzol.

Die Potentialflächen des Azobenzols sind in Abbildung 4.6 zu sehen. Mit der Anregung im Absorptionsband des *cis*-Azobenzols wird der S_1 -Zustand besetzt. Solange dieser besetzt ist, sind Übergänge aus dem S_1 -Zustand in weitere angeregte, höherliegende S_n -Zustände möglich. Den Rückgang dieser Absorption interpretiert man dementsprechend als den Zerfall des S_1 -Zustandes. Nach der Anregung des Moleküls in den S_1 -Zustand bewegt sich das Molekül auf der S_1 -Potentialfläche zu deren Minimum und kehrt dann strahlungslos

Abbildung 4.5: Absorptionsspektren von *trans*-Azobenzol (grüne Linie) und *cis*-Azobenzol (blaue Linie) über den Wellenlängenbereich der $n\pi^*$ -Absorptionsbande (zwischen 400 und 500 nm) und der $\pi\pi^*$ -Bande (bei 320 nm für *trans*-Azobenzol und 275 für *cis*-Azobenzol) [123]. Im Inset ist die Struktur des Azobenzols in der *trans*- und der *cis*-Konfiguration dargestellt.

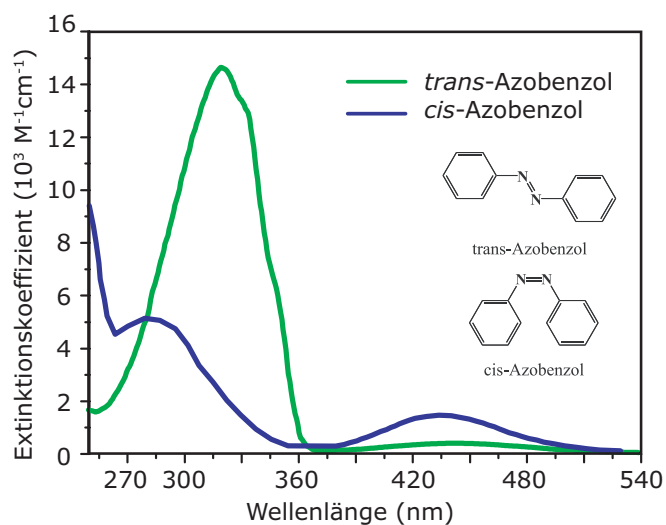
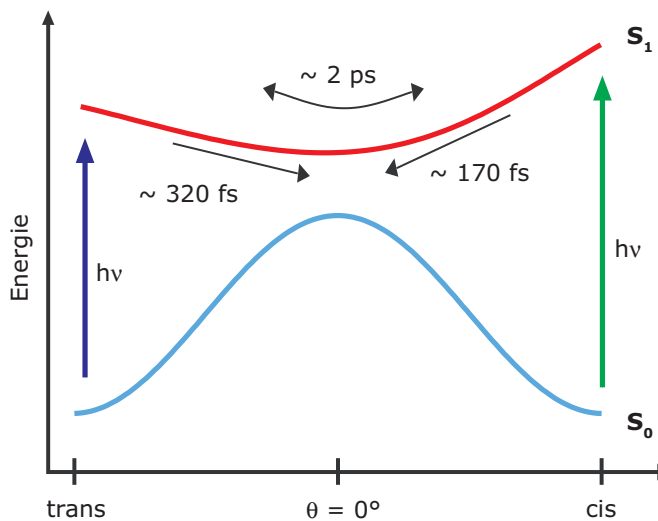


Abbildung 4.6: Potentialflächen von Azobenzol. Dynamik des *cis*-Azobenzols nach Anregung in die S_1 -Bande (Nach [123]).



mit den jeweiligen Quanteneffizienzen in einen der beiden Grundzustände (*trans* oder *cis*) zurück [125] und hat dann beim Übergang in den *trans*-Zustand eine Isomerisierung vollzogen. Dieser Prozess findet auf einer sehr kurzen Zeitskala innerhalb von wenigen 100 fs statt. Experimentelle Daten lassen sich nur mit zwei Exponentialfunktionen sinnvoll anpassen. Ein kleiner Teil der angeregten Moleküle bewegt sich langsamer, diffusionsartig, zum Minimum der Potentialfläche und zerfällt erst dann; hierin ist die zweite Zeitkonstante begründet [123]. Man erhält daher aus den Zerfallskonstanten Hinweise auf die Potentialflächen des S_1 -Zustandes, bzw. kann umgekehrt bei bekannten Potentialflächen die verschiedenen Zeitkonstanten erklären und auf den Isomerisationsweg (Rotation oder Inversion, dazu siehe [123, 125]) zurückschließen. In der folgenden Tabelle 4.4 sind die photophysikalischen Eigenschaften von Azobenzol nochmals zusammengefaßt.

	<i>trans</i>	<i>cis</i>
Quantenausbeute	$\pi\pi^*$ $\Phi_{tc} \sim 0.1$	$\pi\pi^*$ $\Phi_{ct} \sim 0.4$
	$n\pi^*$ $\Phi_{tc} \sim 0.2$	$n\pi^*$ $\Phi_{ct} \sim 0.5$
Zeitkonstanten	$\tau_1 \sim 320$ fs und $\tau_2 \sim 2$ ps	$\tau_1 \sim 170$ fs und $\tau_2 \sim 2$ ps
Nebenreaktionen	keine bekannt	
thermische Stabilität	stabil	zerfällt zu <i>trans</i> -Azobenzol

Tabelle 4.4: Photophysikalische Eigenschaften von Azobenzol

4.4 Temperaturabhängigkeit der Quanteneffizienzen

Die Quanteneffizienzen der Photoisomerisation sind von der Flexibilität der Umgebung abhängig, da die Photoisomerisation mit einer Umordnung des Moleküls verbunden ist. Sie kann nur stattfinden, wenn die Umgebung den freien Raum aufweist, der zur Umordnung des Moleküls notwendig ist [126]. Ein wesentlicher Einflußfaktor ist dabei die Temperatur der Probe. Die Temperaturabhängigkeit der Photoisomerisation gibt zusätzlich Aufschluß über thermische Barrieren in den Reaktionsschemata der Photoisomerisation. Gleichzeitig ist sie ein entscheidender Parameter der Viskosität der Umgebung.

Der photostationäre Zustand, der sich nach der Anregung von *cis*- oder *trans*-Isomeren einstellt, hängt – neben der Anregungswellenlänge – kritisch von der Temperatur ab [127]. Die Photoisomerisation von Azobenzol in verschiedenen Lösungsmitteln ist als Funktion der Temperatur für verschiedene Anregungswellenlängen in Abbildung 4.7 dargestellt, jedes Paneel entspricht einem unterschiedlichen Lösungsmittel. Die Abzisse zeigt nach rechts sinkende Temperaturen von Raumtemperatur bis -200°C . Auf der Ordinate sind die prozentualen Anteile des *trans*-Zustandes aufgetragen.

Gemeinsam ist allen dargestellten prozentualen Anteilen des *trans*-Zustandes die Verschiebung des photostationären Gleichgewichts von dem *cis*-Zustand hin zu dem *trans*-Zustand

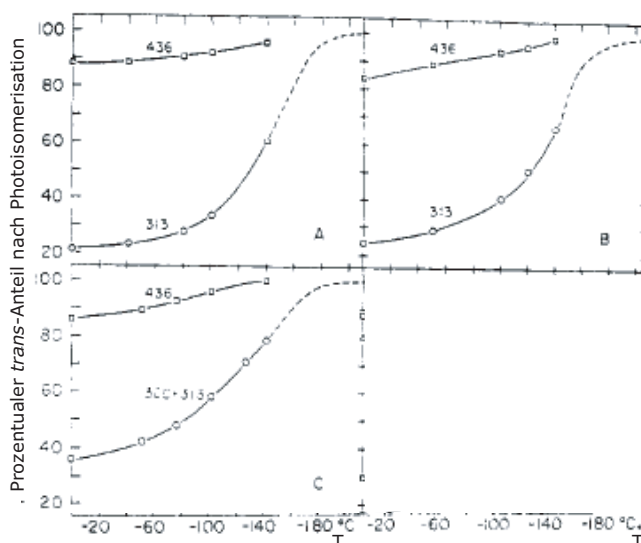


Abbildung 4.7: Photoisomerisation von Azobenzol in Abhängigkeit von Temperatur und Lösungsmittel. Aus [127].

mit abnehmender Temperatur. Nach der Anregung des *trans*-Zustandes geht ein immer kleinerer Anteil in den *cis*-Zustand über. Die *trans* \rightarrow *cis*-Photoisomerisation wird durch Abkühlen der Probe stark unterdrückt, während der umgekehrte *cis* \rightarrow *trans*-Photoisomerisations-Prozess nahezu unbeeinflusst von der Temperatur bleibt [127]. Auch in steifen Umgebungen wie gefrorenen Lösungen bleibt die Quantenausbeute $\phi_{c \rightarrow t}$ der *cis* \rightarrow *trans*-Photoisomerisation praktisch identisch mit der bei Raumtemperatur, die Steifheit der Umgebung scheint hier keinen Einfluß zu haben [128]. Die Reduzierung der Quanteneffizienzen durch Absenken der Temperatur spricht für thermische Schritte mit ausreichend hohen Potentialbarrieren. Solche Schritte können die thermische Konversion von angeregten *cis*- und *trans*-Zuständen beinhalten [127].

Ebenso wie für Azobenzol oder dessen Derivate, hängen auch die Quanteneffizienzen der Photoisomerisation von Stilben oder Styrylpyridin von der Temperatur ab [100, 129]. Die Temperaturabhängigkeit der Quanteneffizienzen ist charakteristisch für die Verbindung und variiert nur schwach mit der Viskosität und der chemischen Natur des Mediums [100]. In allen Fällen steigt die Quantenausbeute der *trans* \rightarrow *cis*-Isomerisation von Stilben von sehr kleinen Werten ($\phi_t \sim 0.002$) bei -180°C zu höheren Werten bei steigenden Temperaturen und erreicht einen konstanten Wert [100]. Die Quanteneffizienzen für Stilben und zwei Derivate sind in Abbildung 4.4 in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

Ein Vergleich der Quanteneffizienzen für Stilben und Azobenzol in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt, daß die Übergangsraten für Stilben deutlich stärker mit sinkender Temperatur abfallen, während die des *cis*-Azobenzols nahezu konstant bleibt [128]. Dies wird in Abbildung 4.9 deutlich.

Neben den thermischen Barrieren beeinflusst die Temperatur die Steifheit beziehungsweise die Viskosität des Lösungsmittels, und damit die Quanteneffizienz der Photoisomerisation

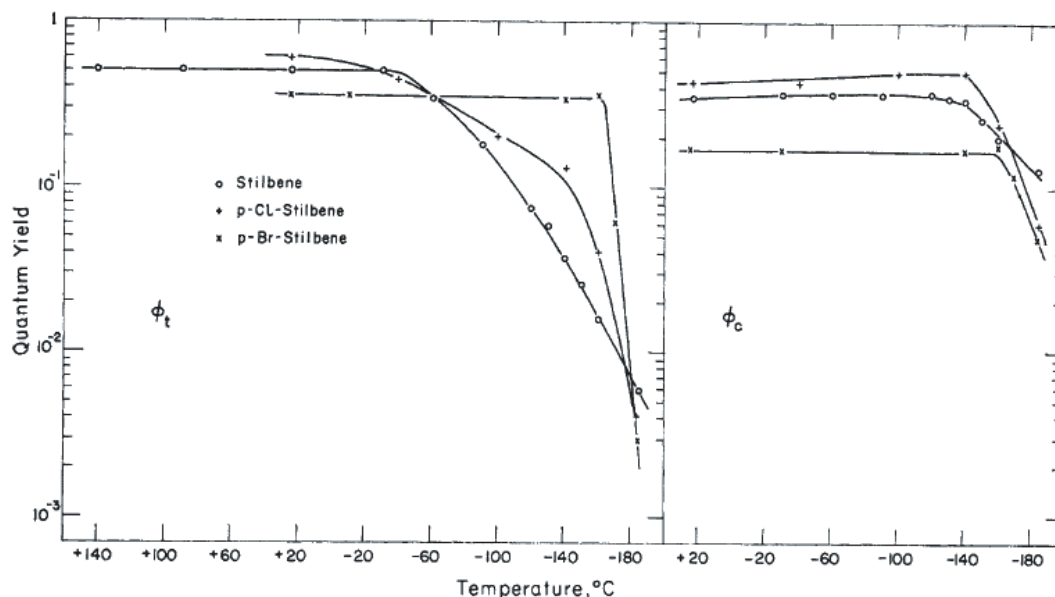


Abbildung 4.8: Quanteneffizienzen von Stilben in Abhängigkeit von der Temperatur, links die Quanteneffizienz für den *trans* → *cis*-Übergang, rechts die für den *cis* → *trans*-Übergang. Aus [100].

von Stilben [101,126,130,131]. In erster Näherung wird die Viskosität η durch eine Beziehung der folgenden Form mit der Temperatur zusammenhängen:

$$\eta = A \exp\left(\frac{v_0}{v_f}\right), \quad (4.1)$$

mit den freien Volumen pro Molekül v_f , dem kritischen Volumen für die translatorische Bewegung des Moleküls v_0 und einem konstanten Faktor A [132]. Aus einer Reihe von Untersuchungen an Stilben sowie substituiertem Stilben [126,133] lassen sich einige Abhängigkeiten herausarbeiten:

1. Die *cis* → *trans* Quanteneffizienzen $\phi_{c \rightarrow t}$ hängen nur schwach von der Viskosität des Mediums ab, aber nicht von der Temperatur (bis ~ 110 K).
2. Die Quanteneffizienzen der Fluoreszenz der *trans*-Isomere hängen von der Temperatur ab, und etwas schwächer von der Natur und Viskosität des Lösungsmittels.
3. Die Quanteneffizienzen $\phi_{t \rightarrow c}$ des *trans* → *cis*-Übergangs variieren abhängig von den Substituenten mit der Temperatur.

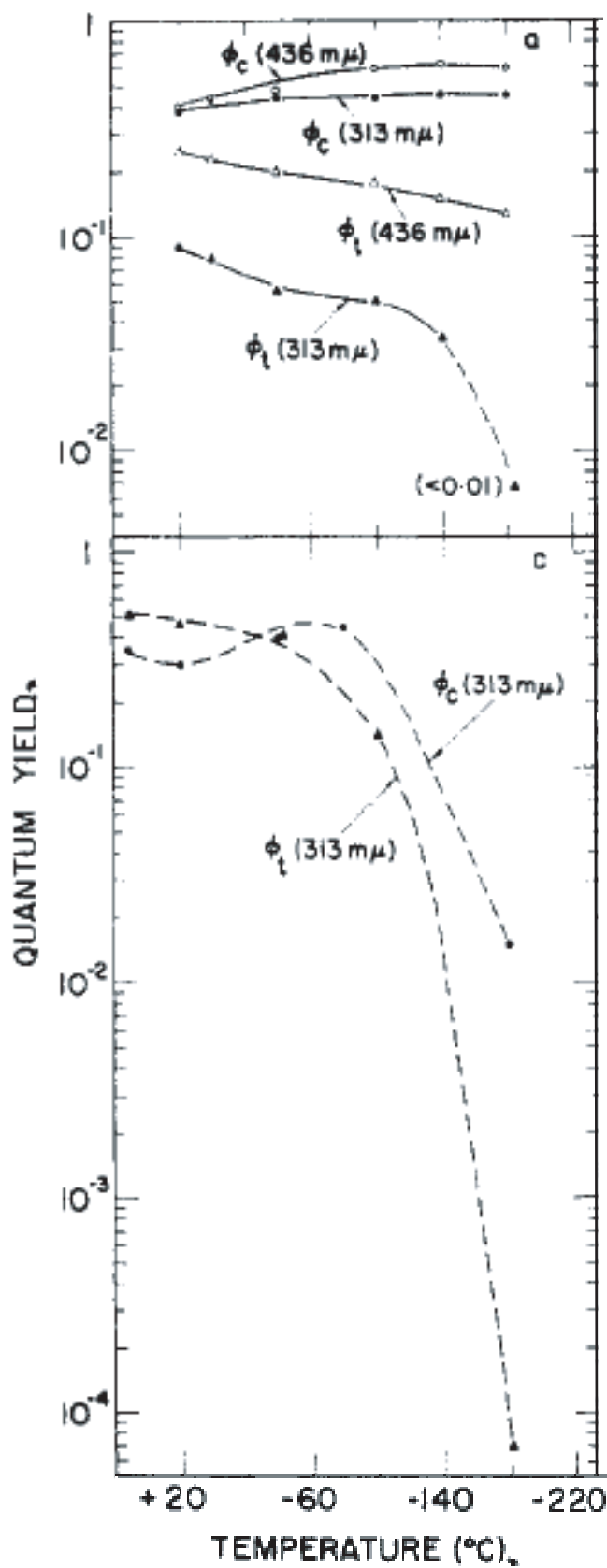


Abbildung 4.9: Photoisomerisation von Azobenzol (oberes Paneel) und Stilben (unteres Paneel) in Abhängigkeit von der Temperatur. Aus [128].

Demnach kann man die Stilbene in drei Gruppen aufteilen [126]:

1. Stilben und substituiertes Stilben, bei denen die Substituenten die Effizienzen des Singlett-Triplett Intersystem-Crossings (IC) nicht beeinflussen: In diesen Systemen hängen beide Quanteneffizienzen der Photoisomerisation von der Temperatur und der Viskosität ab.
2. Stilben mit Substituent an Ringposition 4, mit Gruppen, die das Singlett-Triplett Intersystem-Crossing stark beeinflussen: In diesen Verbindungen hängt $\phi_{t \rightarrow c}$ in nicht viskosen Lösungsmitteln nicht von der Temperatur ab.
3. Steirisch eingeschränkte Stilbene: Diese Materialien haben Werte von $\phi_{t \rightarrow c}$ unabhängig von der Temperatur.

Die Quanteneffizienz eines Photoschalters in Abhängigkeit von der Temperatur hängt von der genauen Verbindung ab. Generell sind bei Stilben-ähnlichen Verbindungen die Quanteneffizienzen bei tieferen Temperaturen deutlich abgesenkt, während die Quanteneffizienzen bei Azobenzol-ähnlichen Verbindungen weniger stark von der Temperatur abhängen. Ebenso sieht man deutliche Unterschiede für den *trans* \rightarrow *cis*- und den *cis* \rightarrow *trans*-Übergang, ersterer ist stärker von der Temperatur beeinflusst. Unter Temperaturen von ~ 130 K sind jedoch bei fast jeder Verbindung starke Einschränkungen in der Quantenausbeute der Photoisomerisation zu erwarten.

5 Magnetischer zirkularer Dichroismus

Zur Untersuchung des High-Spin – Low-Spin-Übergangs in Molekülkomplexen wird der magnetische zirkulare Dichroismus der Proben gemessen. Magnetischer zirkularer Dichroismus (engl.: Magnetic Circular Dichroism, MCD) ist eine optische Detektionsmethode von paramagnetischen Proben, die sensitiv auf die elektronischen und magnetischen Eigenschaften des Grundzustands von Metallzentren ist. Allgemeiner mißt sie das magnetfeldinduzierte Mischen von Zuständen und Energieaufspaltungen im System. Sie kann auch dazu benutzt werden, die optischen Übergänge von Metallzentren zu identifizieren. Die Theorie des MCD wird zunächst klassisch eingeführt (in Absatz 5.1), bevor in Absatz 5.2 die quantenmechanische Beschreibung folgt. Auf die Form der C-Terme, die hier eine wichtige Rolle spielen, wird in Absatz 5.3 eingegangen. Diese ersten Abschnitte dienen der allgemeinen Beschreibung und einem Überblick über die Grundlagen dieser Messmethode. In dieser Arbeit werden im folgenden Eisen(II)-Komplexe untersucht. Die Anwendung der MCD-Spektroskopie auf diese Systeme sowie die dafür wichtigen theoretischen Aspekte werden in Abschnitt 5.4 behandelt. Die Methode zur Messung des magnetischen zirkularen Dichroismus läßt sich auf zeitaufgelöste Messung mit einem Anregepuls erweitern, wie es in Abschnitt 5.5 eingeführt wird.

Eine magneto-optische Aktivität, das heißt die Änderung der Polarisationsrichtung von Licht beim Durchgang durch Materie in Anwesenheit eines externen Magnetfeldes, wurde das erste Mal von Faraday 1846 beobachtet [134]. Die Drehung der Polarisationssebene beim Durchgang durch Bleiboratglass konnte später als elementare Eigenschaft von Materie identifiziert werden und hat die quantitative Form

$$\phi = V H_z \quad (5.1)$$

mit der Rotation der Polarisationssebene um den Winkel ϕ , dem Magnetfeld H_z entlang der Ausbreitungsrichtung und der materialspezifischen, frequenzabhängigen Verdet-Konstante V .

Ein Material verursacht eine optische Drehung wenn seine Brechungsindizes für rechts- und linkszirkular polarisiertes Licht (n_+ und n_-) unterschiedlich sind. Natürliche optische Aktivität resultiert aus einer sehr niedrigen Symmetrie (oder Chiralität) entweder des individuellen Moleküls oder, in einem Kristall, der Einheitszelle. Magnetische Optische Rotation (MOR) wird durch die Ungleichheit durch das Magnetfeld erzeugt, da rechts- und linkszirkulare Bewegungen um \mathbf{H} nicht äquivalent sind. Nur longitudinale Felder erzeugen eine

optische Rotation, wie in Gleichung 5.1 zum Ausdruck kommt. In Wellenlängenbereichen, in denen das Material Licht absorbiert, unterscheiden sich auch die Absorptionskoeffizienten von rechts- und linkszirkular polarisiertem Licht (k_+ und k_-) in Anwesenheit von einem externen Magnetfeld und führen zu magnetischem zirkularem Dichroismus (engl.: magnetic circular dichroism, MCD) [135].

Während natürlicher zirkularer Dichroismus (engl.: Natural Circular Dichroism, CD) nur bei chiralen Materialien auftritt, zeigen auch nichtchirale Materialien magnetischen zirkularen Dichroismus, da das Magnetfeld die Entartung von elektronischen Orbitalen und Spin-Zuständen aufhebt und zu einem Mischen der Elektronenzustände führt. MCD wird genutzt, um Elektronenzustände zuweisen zu können, häufig in Kombination mit Absorptionsmessungen und Untersuchungen des natürlichen zirkularen Dichroismus. Die drei Hauptbeiträge zum MCD sind die sogenannten \mathcal{A} -, \mathcal{B} - und \mathcal{C} -Terme. Der \mathcal{A} -Term resultiert aus der Zeeman-Aufspaltung des entarteten Grundzustands oder der entarteten angeregten Zustände des Materials. Durch das Magnetfeld werden die Zustände gemischt, was dann Ursache für den \mathcal{B} -Term ist. Der \mathcal{C} -Term wird durch die Änderung der Besetzung der Zeeman-Niveaus eines paramagnetischen Grundzustands verursacht. Durch die Analyse des \mathcal{C} -Terms und dessen Abhängigkeit von Magnetfeld und Temperatur erhält man magnetische Kenngrößen des Systems im Grundzustand, wie den Spin, g-Faktor und die Nullfeldaufspaltung (engl.: zero field splitting, ZFS). Die temperaturabhängige Messung von MCD- \mathcal{C} -Termen ist besonders effektiv, um elektronische Übergänge von paramagnetischen Chromophoren zu identifizieren und zuzuordnen.

Mit MCD lassen sich sehr kleine Absorptionsbänder identifizieren, die in reinen Absorptionsmessungen von einem stärkeren Band verdeckt werden. Hier ist dann das Verhältnis von MCD zu Absorption größer für das verborgene Band, oder dieses hat ein umgekehrtes Vorzeichen. Ein weiterer Aspekt bei der MCD-Spektroskopie ist dessen Orientierungsselektivität. Nur die Moleküle, die die richtig passende Orientierung haben, tragen zu einem Signal bei. Die Analyse von MCD-Kurven erlaubt daher die Sammlung von Informationen zur Orientierung, auch wenn die Proben aus zufällig orientierten Molekülen bestehen. Beispielsweise wird ein erlaubtes, starkes LMCT- oder MLCT-Band entlang der Metall-Ligand-Bindung polarisiert sein. Man kann daher Ladungstransfer-Bänder aufgrund der MCD-Sättigungskurven zu bestimmten Liganden zuordnen.

Die Beschreibung der Grundlagen des MCD in diesem Kapitel orientiert sich im wesentlichen an den Darstellungen von Stephens et. al, [136], Piepho und Schatz [36] und Neese et. al [44].

5.1 Klassische Beschreibung

5.1.1 Grundlagen der Spektroskopie

Ein Medium mit identischen, nicht wechselwirkenden Absorptionszentren, durch das ein Lichtstrahl parallel zu einem statischen Magnetfeld läuft, absorbiert das Licht durch Anregung von Übergängen in diesen Zentren. Die Ausbreitungsrichtung des Lichtes und damit

auch die Richtung des statischen Magnetfeldes ist $+z$. Man kann dann den Beitrag eines einzelnen Übergangs zum natürlichen zirkularen Dichroismus mit einer semiklassischen Theorie der Strahlungsabsorption beschreiben [136, 137].

Die elektrischen und magnetischen Felder \mathbf{E} und \mathbf{H} von zirkular polarisiertem Licht der Kreisfrequenz $\omega (= 2\pi\nu)$, das sich entlang $+z$ durch das Medium ausbreitet sind dann von der Form

$$\begin{aligned}\mathbf{E}_{\pm}(z, t) &= E_0 e^{i\omega(t - \hat{n}_{\pm}z/c)} (\mathbf{e}_x \pm i\mathbf{e}_y) \\ \mathbf{H}_{\mp}(z, t) &= (\hat{n}_{\pm}/\hat{\mu}) E_0 e^{i\omega(t - \hat{n}_{\pm}z/c)} (\mp i\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y),\end{aligned}\quad (5.2)$$

wobei $+$ und $-$ rechts- und linkszirkulare Polarisierungen bedeuten, $\hat{n} = n - ik$ der komplexe Brechungsindex für rechts- und linkszirkular polarisiertes Licht (\hat{n}_+ und \hat{n}_-) und $\hat{\mu}$ die komplexe magnetische Permeabilität in der $x - y$ -Ebene sind. Die $x - y$ -Ebene muss dabei isotrop sein. \hat{n} und $\hat{\mu}$ sind Funktionen des externen magnetischen Feldes. Die Intensität $I(z)$ des Lichtes bei z ist durch das zeitliche Mittel des Poynting-Vektors $\mathbf{P} = (c/4\pi)(\mathbf{E} \times \mathbf{H})$ gegeben. Mit den Gleichungen für das elektrische und magnetische Feld (5.2) erhält man

$$I_{\pm}(z) = (c/4\pi)(\hat{n}_{\pm}/\hat{\mu})_r E_0^2 e^{-2\omega k_{\pm}z/c} \quad (5.3)$$

mit dem Realteil $(\hat{n}_{\pm}/\hat{\mu})_r$ von $(\hat{n}_{\pm}/\hat{\mu})$ und hat eine ähnliche Struktur wie das Beer-Lambert'sche Gesetz $I(z) = I(0)e^{-2\omega kz/c}$. k ist der Absorptionskoeffizient in Richtung von z , der zirkulare Dichroismus Δk in dieser Richtung wird durch $\Delta k = k_- - k_+$ definiert. Der Absorptionskoeffizient ist verknüpft mit der Abschwächung der Intensität $\partial I/\partial z$ und kann als Beer-Lambert'sches Gesetz

$$k = -\frac{c}{2\omega I(z)} \frac{\partial I}{\partial z} \quad (5.4)$$

geschrieben werden. Die Rotation ϕ der Polarisierungsebene und die Elliptizität θ einer anfangs linear polarisierten Welle der Kreisfrequenz ω pro Längeneinheit sind

$$\phi = \frac{\omega}{2c}(n_- - n_+) \quad \theta = \frac{\omega}{2c}(k_- - k_+). \quad (5.5)$$

Eine andere Schreibweise des Beer-Lambert'schen Gesetzes ist für die Betrachtung des magnetischen zirkularen Dichroismus üblicher [36]:

$$\frac{dI}{I} = -\kappa dl \quad \text{oder} \quad \frac{dI}{I} = -\kappa' d\mathbf{c}. \quad (5.6)$$

Ist κ unabhängig von l und I bzw. ist κ' unabhängig von der Konzentration \mathbf{c} und I , schreibt man die Gleichungen als

$$\ln \frac{I_0}{I} = -\kappa l \quad \text{oder} \quad \ln \frac{I_0}{I} = -\kappa' \mathbf{c}. \quad (5.7)$$

Kombiniert ergibt das

$$\ln \frac{I_0}{I} = \alpha c l \quad \text{und} \quad \epsilon c l = \log \frac{I_0}{I} \equiv A, \quad (5.8)$$

mit dem molaren Extinktionskoeffizienten ϵ und dem Absorptionsvermögen A . Die Größe α ist durch $\alpha = (n^2 + 2)/3$ definiert. Sie ergibt sich aus der Annahme, daß das elektrische Feld, das auf das Molekül wirkt, das mittlere mikroskopische Feld über die gesamte Lösung in Anwesenheit eines makroskopischen Feldes in dem Medium ist [138]. Die Größen k und κ werden bei als Absorptionskoeffizienten bezeichnet und stehen zueinander in folgender Beziehung:

$$\kappa = \frac{4\pi\nu k}{c} = \frac{2\omega k}{c}. \quad (5.9)$$

5.1.2 Der Faraday-Effekt: Optische Aktivität im externen Magnetfeld

Auch in Anwesenheit eines externen Magnetfeldes kann man zunächst eine klassische Theorie des Faraday-Effekts bzw. der MCD einführen. Bei der gegebenen Geometrie ($\mathbf{k} \parallel \mathbf{z}$) ist die Bewegung einer Ladung auf die x-y-Ebene eingeschränkt. Die störende Kraft eines Magnetfeldes mit ebenfalls $\mathbf{H} \parallel \mathbf{z}$ ist dann ebenso in der x-y-Ebene eingeschränkt.

Die Bewegungsgleichung eines isotrop gebundenen Elektrons mit der Federkonstante $k_F = \omega_0^2 m$ und der natürlichen Schwingungsfrequenz $\nu_0 = \omega_0/2\pi$ ist:

$$\frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} + \omega_0^2 \mathbf{r} = \frac{e}{m} \left(\mathbf{E} + \frac{1}{c} \frac{d\mathbf{r}}{dt} \times \mathbf{H} \right). \quad (5.10)$$

Mit der gewählten Geometrie läßt sich diese Gleichung auf die folgenden Gleichungen reduzieren:

$$\begin{aligned} \ddot{x} + \omega_0^2 x &= \frac{e}{m} E_x + \frac{eH}{mc} \dot{y} \\ \ddot{y} + \omega_0^2 y &= \frac{e}{m} E_y + \frac{eH}{mc} \dot{x}. \end{aligned} \quad (5.11)$$

Mit einem Ansatz für das elektrische Feld des Lichts (ähnlich zu Gleichung 5.2a, nur zunächst ohne Phasenfaktor) $E = E_0 e^{-i\omega t}$ und für die stationären Lösungen $x = x_0 e^{-i\omega t}$ und $y = y_0 e^{-i\omega t}$ kann man Lösungen für x und y finden:

$$x = \frac{\begin{vmatrix} \frac{e}{m} E_{0x} & i\omega \frac{eH}{mc} \\ \frac{e}{m} E_{0y} & \omega_0^2 - \omega^2 \end{vmatrix}}{X} \quad (5.12)$$

$$y = \frac{\begin{vmatrix} \omega_0^2 - \omega^2 & \frac{e}{m} E_{0x} \\ -i\omega \frac{eH}{mc} & \frac{e}{m} E_{0y} \end{vmatrix}}{X} \quad (5.13)$$

mit

$$X = \begin{vmatrix} \omega_0^2 - \omega^2 & i\omega \frac{eH}{mc} \\ -i\omega \frac{eH}{mc} & \omega_0^2 - \omega^2 \end{vmatrix} \quad (5.14)$$

Mit der Polarisation $\mathbf{P} = Ne(\mathbf{e}_x x + \mathbf{e}_y y)$ mit der Teilchenzahl N und der Annahme $|\omega e H / mc| \ll \omega_0^2 - \omega^2$ erhält man:

$$\mathbf{P} = Ne \left\{ \mathbf{e}_x \left[\frac{e}{m} E_{0x} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2} - i\omega \frac{e^2 H E_{0y}}{m^2 c (\omega_0^2 - \omega^2)^2} \right] + \mathbf{e}_y \left[\frac{e}{m} E_{0y} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2} - i\omega \frac{e^2 H E_{0x}}{m^2 c (\omega_0^2 - \omega^2)^2} \right] \right\}. \quad (5.15)$$

Nimmt man jetzt wieder den Phasenfaktor im elektrischen Feld mit, erhält man

$$n^2 \mathbf{E} = \mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P}. \quad (5.16)$$

Die Kombination der Gleichungen 5.15 und 5.16 ergibt eine Lösung für die Komponenten von \mathbf{E}_0 [137]:

$$\begin{aligned} \left[(n^2 - 1) - \frac{4\pi N e^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} \right] E_{0x} + \frac{4\pi i N e^3}{m^2 c} \frac{\omega H}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2} E_{0y} &= 0 \\ -\frac{4\pi i N e^3}{m^2 c} \frac{\omega H}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2} E_{0x} + \left[(n^2 - 1) - \frac{4\pi N e^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} \right] E_{0y} &= 0. \end{aligned} \quad (5.17)$$

Damit es eine Lösung für das Gleichungssystem gibt, muss dessen Determinante verschwinden. Damit erhält man

$$n^2 - \bar{n}^2 = \pm 2\Delta n, \quad (5.18)$$

mit dem klassischen Brechungsindex eines verdünnten Gases isotroper Oszillatoren $\bar{n} = 1 + [4\pi N e^2 / m(\omega_0^2 - \omega^2)]$ und $\Delta n = (2\pi N e^3 / m^2 c) [\omega / (\omega_0^2 - \omega^2)^2] H$. Dafür ergeben sich zwei Lösungen:

$$n_{\pm} = \bar{n} \pm \frac{\Delta n}{\bar{n}}. \quad (5.19)$$

Wie schon in zu Anfang von Abschnitt 5.1 eingeführt, sind n_+ und n_- die Brechungsindices für rechts- und linkszirkular polarisiertes Licht. Die zirkularen Komponenten des linear polarisierten Lichts propagieren mit unterschiedlichen Phasengeschwindigkeiten durch das Medium und führen daher zu einer Drehung der Polarisationssebene um den Winkel

$$\phi = \frac{\pi(n_+ - n_-)}{\lambda} = \frac{\pi(\bar{n}^2 - 1)^2}{s N e \bar{n} \lambda^2} H \quad (5.20)$$

pro Einheitsfadlänge. Eine Umrechnung der Gleichung 5.20 ergibt die Form

$$\phi = \frac{e}{2mc^2} \omega \frac{dn}{d\omega} \quad (5.21)$$

nach Becquerel [139]. Das entwickelte klassische Model ist für diamagnetische, einatomige Gase anwendbar und liefert übereinstimmende Ergebnisse mit Experimenten. Außerhalb der Absorptionsbereiche wird eine negative Drehung vorhergesagt¹.

¹Hier wird die Konvention der Chemiker bzgl. der Rotation verwendet, also vom Standpunkt des Beobachters aus.

Im allgemeinen ist n eine komplexe Größe, so daß man auch eine komplexe Drehung

$$\hat{\phi} \equiv \phi - i\theta = \frac{\pi}{\lambda}(\hat{n}_- - \hat{n}_+) = \frac{\pi\nu}{c}(\hat{n}_- - \hat{n}_+) \quad (5.22)$$

pro Einheitspfadlänge definieren kann. Der Imaginärteil θ ist proportional zu Δk und wird zirkularer Dichroismus genannt [36].

Ein oszillatorisches elektrisches Feld entlang der x-Achse verursacht eine Komponente in y-Richtung, die außer Phase ist, da die Geschwindigkeit von der magnetischen Störung abhängig ist. Die gleiche Situation erhält man für natürliche optische Aktivität [137]. Die Mechanismen sind jedoch grundverschieden. Für den Faraday-Effekt muss das Elektron nur in einer Ebene eine schraubenförmige Bewegung durchführen, während für die natürliche Aktivität die schraubenförmige Bewegung in drei Dimensionen stattfinden muss.

5.1.3 Symmetriebedingungen

Für der Herleitung von ϕ musste davon ausgegangen werden, daß zirkular polarisierte Wellen bestehen bleiben, wenn Licht sich durch das Medium ausbreitet [36]. Je nach Symmetrie des Materials ist das jedoch nicht der Fall. In diesen Ausnahmen sind die Größen n_+ und n_- abhängig von der Orientierung des elektrischen Feldvektors und keine Konstanten mehr. Unter solchen Bedingungen tritt eine ursprünglich linear polarisierte Lichtwelle dann nach dem Durchgang durch die Materie als elliptisch polarisierte Welle wieder aus, ohne daß das Material optisch aktiv ist, weder natürlich noch magnetisch induziert. Selbst die Ausbreitung entlang einer einachsigen Richtung in dem Material ist dann frequenzabhängig. Den zirkularen Dichroismus einer Probe unter diesen Bedingungen zu identifizieren ist daher ein Problem. Eine theoretische Analyse von Jensen et. al. [140] zeigt, daß dennoch der zirkulare Dichroismus bestimmt werden kann, wenn *gleichzeitig* optische Drehung (zirkulare Doppelbrechung), linearer Dichroismus und lineare Doppelbrechung gemessen werden. Ist der lineare Dichroismus ausreichend klein, wird die theoretische Berechnung signifikant vereinfacht und der zirkulare kann um den linearen Dichroismus korrigiert werden. Ist der lineare Dichroismus allerdings verhältnismäßig groß, so wird die theoretische Analyse schwierig.

Diese Probleme schränken ein bzw. erschweren die Messungen von CD oder MCD im Festkörper. Systeme können nach ihrer Symmetrie klassifiziert werden, sie sind isotrop, kubisch, einachsig oder zweiachsig. CD Messungen lassen sich ohne die beschriebenen Komplikationen an allen außer den zweiachsigen Systemen durchführen. Lösungen oder Gase bilden die Klasse der isotropen Systeme und für jede Orientierung erhält man die gleichen CD-Ergebnisse. In kubischen Systemen kann man entlang jeder Richtung CD-Messungen durchführen, die Resultate sind aber nicht immer unabhängig von der Orientierung im Falle von MCD. Ein Kristall ist dann einachsig, wenn eine Richtung kristallographisch nicht äquivalent zu zwei oder mehreren anderen zueinander äquivalenten Achsen ist, die in einer senkrechten Ebene zu der ersten Achse liegen. Einfach zu interpretierende CD-Messungen können nur entlang dieser speziellen Achse durchgeführt werden. Solche einachsigen Kristalle gehören zu den trigonalen, tetragonalen oder hexagonalen Systemen. Kristalle ohne zwei äquivalente Achsen sind zweiachsig und gehören zu den orthorhombischen, monoklinen

oder triklinen Systemen. Für zweiachsige Systeme ist es unmöglich, CD-Messungen ohne die beschriebenen Probleme durchzuführen.

Neben diesen inhärenten Symmetrieproblemen kann das Licht auch durch andere Effekte depolarisiert werden, Spannungsdoppelbrechung oder Gitterstörungen gehören dazu. Tiefe Temperaturen können ebenfalls die Messung von CD oder MCD negativ beeinflussen, wenn dadurch eine Spannung im System entsteht oder ein Phasenübergang auftritt.

5.2 Quantenmechanische Beschreibung

Explizite Aussagen zu Absorptionsstärken oder Magnetfeld- bzw. Temperaturabhängigkeiten des magnetischen zirkularen Dichroismus lassen sich nur mit einer quantenmechanischen Behandlung des Problems treffen.

5.2.1 Grundlagen der Absorption in einem externen Magnetfeld

Um die Rate zu berechnen, mit der die Strahlung Übergänge induziert und damit in einem Zentrum absorbiert wird, muss zunächst die Hamilton-Funktion aufgeschrieben werden. Diese nimmt für ein Zentrum bei z in der Anwesenheit von einem externen Magnetfeld und der Strahlung die folgende Form an:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1(z), \quad (5.23)$$

wobei \mathcal{H}_0 die Hamilton-Funktion des ungestörten Systems ist und $\mathcal{H}_1(z)$ die zeitabhängige Störung durch die Strahlung ist. $\mathcal{H}_1(z)$ mischt die zeitabhängigen Eigenfunktionen von \mathcal{H}_0 , $\Psi_i^0(t)$. Ist das Zentrum im Zustand a zu der Zeit $t = 0$, so kann man die gestörte Wellenfunktion $\Psi_a(t)$ zur Zeit t entwickeln:

$$\Psi_a(t) = \Psi_a^0(t) + \sum_j c_{aj}(z, t) \Psi_j^0(t) \quad (5.24)$$

mit Entwicklungskonstanten

$$c_{aj}(t) = -\frac{1}{\hbar} \int_0^t \langle \Psi_j^0 | \mathcal{H}_1 | \Psi_a^0 \rangle dt = -\frac{1}{\hbar} \int_0^t e^{i\omega_j t} \times \langle j | \mathcal{H}_1 e^{-i\omega_a t} | a \rangle dt, \quad (5.25)$$

und

$$\Psi_a^0 = e^{-i\omega_a t} | a \rangle. \quad (5.26)$$

Zur Bestimmung von \mathcal{H}_1 in einem statischen Magnetfeld müssen die strahlungsabhängigen Terme in der Gesamthamiltonfunktion \mathcal{H} gefunden und zusammengetragen werden. Wenn man für die Genauigkeit von \mathcal{H} nur Beiträge mitnehmen will, die aus den elektronischen Zeeman-Wechselwirkungen hervorgehen, müssen alle Terme mitgenommen werden, die vergleichbar oder größer als die elektronischen Zeeman-Energien sind. Kleinere Wechselwirkungen kann man vernachlässigen. Die Hamilton-Funktion des Zentrums in einem externen elektromagnetischem Feld ist dann [136]

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = \sum_i \left[\frac{1}{2m_i} \left(\mathbf{p}_i - \frac{e_i}{c} \mathbf{A}_i \right)^2 + \frac{1}{2m_i^2 c^2} \mathbf{s}_i \cdot \nabla_i V \times \left(\mathbf{p}_i - \frac{e_i}{c} \mathbf{A}_i \right) - \frac{e_i}{m_i c} \mathbf{s}_i \cdot \nabla \times \mathbf{A}_i + e_i \phi_i \right] \\ + V + \sum_{i < j} \left[\frac{e_i e_j}{m_i m_j c^2} \left(\frac{\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{s}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \right) \right]. \end{aligned} \quad (5.27)$$

Der erste Term entspricht dem Hamiltonian ohne Strahlung. Die weiteren Beiträge entstehen aus der zeitabhängigen Störung durch die Strahlung. Es wird über alle Teilchen (Elektronen und Kerne) summiert, Spin-abhängige Terme jedoch nur über Elektronen. Der lineare Drehimpuls ist \mathbf{p} , der Operator des Elektronen-Spin Drehmoments ist \mathbf{s} , A_i und ϕ_i sind die vektoriellen und skalaren Potentiale des Feldes am i -ten Partikel, e und m sind die Ladung und die Masse, sowie

$$V = \sum_{i < j} e_i e_j / \mathbf{r}_{ij}. \quad (5.28)$$

Elektronische Spin-Orbit- und Spin-Spin-Wechselwirkungen sind in der Hamilton-Funktion in dem letzten Term berücksichtigt, Spin-andere-Orbit- und Orbit-Orbit-Terme werden dagegen vernachlässigt.

P. J. Stephens [136] hat daraus die totale Intensität der Absorption von zirkular polarisiertem Licht durch den Übergang der Zustände $a \rightarrow j$ berechnet, der durch $[k(a \rightarrow j)] = \int_0^\infty k(a \rightarrow j) d\omega$ entsteht, ausgerechnet. Er erhält

$$\begin{aligned} [k_\pm(a \rightarrow j)] = \frac{\pi^2}{\hbar} (N_a - N_j) \\ \left(\frac{\alpha^2}{n} |\langle a | m_\pm | j \rangle|^2 \mp 2\alpha \Im \left(\langle a | m_\pm | j \rangle \left[\langle j | \mu'_\mp + \xi_\mp | a \rangle - \frac{i\omega_j a}{2c} \langle j | q_\pm | a \rangle \right] \right) \right). \end{aligned} \quad (5.29)$$

Die Konstante α ist wieder $\alpha = (n^2 + 2)/3$. ξ_\pm ist ein Beitrag zur magnetischen Dipolwechselwirkung der durch $\boldsymbol{\xi} = \sum_i (e_i^2 / 4m_i c^2) [\mathbf{r}_i (\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{H}) - \mathbf{H} (\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_i)]$ und $\xi_\pm = \xi_x \pm i\xi_y$ definiert ist. Die Intensität des zirkularen Dichroismus erhält man dann wiederum aus:

$$[\Delta k(a \rightarrow j)] = \int_0^\infty [k_-(a \rightarrow j) - k_+(a \rightarrow j)] d\omega = [k_-(a \rightarrow j)] - [k_+(a \rightarrow j)]. \quad (5.30)$$

Je nach der Anzahl der möglichen Übergänge der absorbierenden Zentren in dem Material resultiert ein Spektrum mit einer Reihe von deutlich separierten Linien oder ein eher breiteres Absorptionsband [136].

In Abbildung 5.1 sind der Grundzustand A und der angeregte Zustand J beispielhaft dargestellt. Im Magnetfeld ($H \neq 0$) spaltet der Grundzustand in a^* und a auf, aus denen dann Übergänge nur für zirkular polarisiertes Licht in den angeregten Zustand j möglich sind.

Für die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang vom Zustand $|a\rangle$ in den Zustand $|j\rangle$ findet man [36]

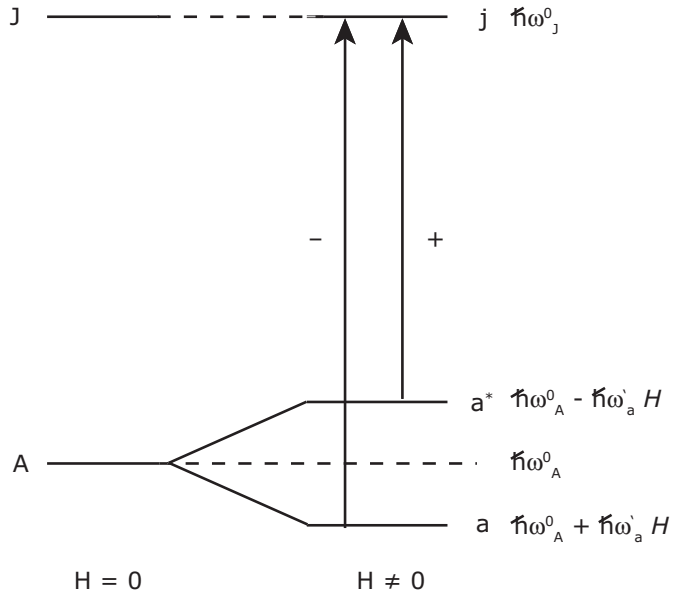


Abbildung 5.1: Mögliche Absorptionen bei einem Zeeman-aufgespaltenen Grundzustand A. Bei $H \neq 0$ spaltet der Grundzustand A in a^* und a auf, aus denen dann Übergänge in den Angeregten Zustand J möglich sind. Aus [136].

$$P_{a \rightarrow j} = \frac{|c_{aj}(t')|^2}{t'} \quad (5.31)$$

mit den Entwicklungskoeffizienten c_{aj} der Eigenfunktionen

$$c_{aj}(t') = \frac{\pi}{h} \left[\langle j | \sum_k \frac{q_k}{m_k c} \mathbf{A}^0 \cdot \mathbf{p}_k \exp\left(-\frac{i\omega z_k}{c}\right) | a \rangle \times \left(\frac{1 - \exp[i(\omega_{aj} + \omega)t']}{\omega_{aj} + \omega} \right) + \langle j | \sum_k \frac{q_k}{m_k c} \mathbf{A}^{0*} \cdot \mathbf{p}_k \exp\left(\frac{i\omega z_k}{c}\right) | a \rangle \times \left(\frac{1 - \exp[i(\omega_{aj} - \omega)t']}{\omega_{aj} - \omega} \right) \right] \quad (5.32)$$

und $\omega_{aj} \equiv (\mathcal{E}_j - \mathcal{E}_a)/2\pi h$ und der Vektor-Amplitude des Welle \mathbf{A}^0 . Die Übergangswahrscheinlichkeit in Gleichung 5.31 gilt für den Übergang pro Zeiteinheit unter dem Einfluß von perfekt monochromatischem Licht der Frequenz ν_{aj} . Im Allgemeinen liefern jedoch Lichtquellen einen Frequenzbereich, über den dann summiert werden muss. Eine Integration ergibt dann:

$$P_{a \rightarrow j} = \frac{\pi^2}{h^2} \left| \langle j | \sum_k \frac{q_k}{m_k c} \mathbf{A}^{0*} \cdot \mathbf{p}_k \exp\left(\frac{i\omega_{aj} z_k}{c}\right) | a \rangle \right|^2. \quad (5.33)$$

Die Verknüpfung mit den elektrischen Dipol-Übergangsmomenten erfolgt bei Piepho [36] ähnlich wie in [136, 141]. Eine Anzahl von Molekülen reduziert die Intensität einer einfallenden Strahlung um [141]

$$-\frac{dI}{dl} = h\nu(N_a P_{a \rightarrow j} - N_j P_{a \leftarrow j}), \quad (5.34)$$

mit den Übergangswahrscheinlichkeiten $P_{a \rightarrow j}$ und $P_{a \leftarrow j}$ zwischen und der Anzahl der Moleküle N_a und N_j in den Zuständen $|a\rangle$ und $|j\rangle$. Der Absorptionskoeffizient κ aus dem Beer-Lambert'schen Gesetz wird damit zu

$$\kappa(\nu) = \frac{h\nu}{I(\nu)} (N_a - N_j) P_{a \rightarrow j}. \quad (5.35)$$

Die Verwendung des Poynting-Vektors und dessen Beziehung zur Intensität liefert

$$I(\nu) = \frac{(A^0)^2 \pi \nu^2}{2c} = \frac{c}{8\pi} |\mathbf{E}|^2. \quad (5.36)$$

Der Übergang zu molekülfixierten Koordinaten zur Auswertung von $P_{a \rightarrow j}$ und einige Näherungen liefern zusammen

$$\kappa(\nu) = \frac{8\pi^3 \nu}{hc} (N_a - N_j) |\langle j | \mathbf{m} \cdot \boldsymbol{\pi}^* | a \rangle|^2 \rho_{aj}(\nu) \quad (5.37)$$

mit dem elektrischen Dipol-Operator $\mathbf{m} \equiv \sum_k e_k \mathbf{r}_k$, $\boldsymbol{\pi} = \mathbf{e}_x \pi_1 + \mathbf{e}_y \pi_2$ und $m_{\pm} \equiv 1/\sqrt{2}(m_x \pm m_y)$. Die Linienform der Übergänge wird durch die Multiplikation mit einer Zustandsdichtefunktion ρ_{aj} berücksichtigt. Bezieht man dann noch die magnetischen Dipol-Übergangsmomente und die elektrischen Quadrupol-Übergangsmomente mit ein, und berücksichtigt man den Spin der Elektronen, sowie eine Näherung über effektive Felder bei den Molekülen, dann erhält man [36] die Beziehung

$$\begin{aligned} \kappa(\nu) = \frac{8\pi^3 \nu}{hc} (N_a - N_j) & \left| \frac{\alpha}{\sqrt{n}} \langle j | \boldsymbol{\pi}^* \cdot \mathbf{m} | a \rangle + \sqrt{n} [\langle j | (\mathbf{e}_z \times \boldsymbol{\pi}^*) \cdot \boldsymbol{\mu} | a \rangle \right. \\ & \left. + \frac{i\pi\nu}{c} \langle j | (\pi_1^* Q_{xz} + \pi_2^* Q_{yz}) | a \rangle \right|^2 \rho_{aj}(\nu) \end{aligned} \quad (5.38)$$

für κ mit $\boldsymbol{\pi} = (\mathbf{e}_x \pm i\mathbf{e}_y)/\sqrt{2}$. $\boldsymbol{\mu}$ ist der magnetische Dipol-Operator erweitert um den Spin des Elektrons und Q_{xy} und Q_{yz} sind Komponenten des Quadrupolmoment-Operators:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\mu} & \equiv -\frac{e}{2m_e c} \sum_k (\mathbf{l}_k + 2\mathbf{s}_k) = -\frac{e}{2m_e c} (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \\ Q_{\alpha\beta} & \equiv \sum_k q_k \left(r_{k\alpha} r_{k\beta} - \frac{\mathbf{r}_k \cdot \mathbf{r}_k}{3} \delta_{\alpha\beta} \right) \end{aligned} \quad (5.39)$$

mit $\alpha, \beta = x, y, z$ und $r_{kx} \equiv x_k$.

Mit den in diesen ersten Abschnitten eingeführten Beziehungen sind die Grundlagen für die exakte Beschreibung des magnetischen zirkularen Dichroismus gegeben. Die Beziehung 5.38 beschreibt die Absorption einer Probe in einem externen Magnetfeld und kann im weiteren mit molekularen Parametern verknüpft werden. Durch die weitere Auswertung der Beziehung für $\kappa(\nu)$ erhält man die spektralen Charakteristika und Abhängigkeiten des magnetischen zirkularen Dichroismus.

5.2.2 Zusammenhang der optischen Größe Δk mit molekularen Parametern

Die optische Größe, die fundamental für die MCD-Spektroskopie ist, ist der Unterschied in der Absorptionskonstanten k für rechts- und linkszirkular polarisiertes Licht, $\Delta k = k_- - k_+$. Die expliziten Gleichungen 5.38 für κ_{\pm} und die Beziehung von κ zu k in Gleichung (5.9) bieten den Ausgangspunkt, um diese Größen mit molekularen Parametern in Beziehung zu setzen [36]. Diese Vorgehensweise kann man begründen. Ein Δk in der Anwesenheit eines

konstanten, longitudinalen Magnetfeldes B_z ist erforderlich, um magnetisch induzierten zirkularen Dichroismus zu erklären. Das Vektorpotential muss um das angelegte magnetische Feld erweitert werden und ergibt dann das neue Vektorpotential

$$\mathcal{A}_j = \mathbf{A}_j + \frac{1}{2}\mathbf{B} \times \mathbf{r}_j. \quad (5.40)$$

Ebenso wird die Hamilton-Funktion um einen Zeeman-Term $\mathcal{H} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$ erweitert. Der Nettoeffekt, der durch diese Erweiterung auftritt, ist ein zusätzlicher Term $\sum_j (q_j/4m_i^2 c^3)[(\nabla_i V \cdot \mathbf{r}_i)\mathbf{s}_i - (\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{r}_i)\nabla_i V]$ in $\boldsymbol{\mu}$ [136]. Gleichung (5.38) wird dann zu [36]:

$$\kappa_{\pm} = \frac{8\pi^3\nu}{hc}(N_a - N_j) \times \left| \frac{\alpha}{\sqrt{n}} \langle j|m_{\mp}|a \rangle \pm i\sqrt{n} \langle j|\mu_{\mp}|a \rangle \pm \sqrt{n} \frac{\pi\nu}{c} \langle j|Q_{\pm}|a \rangle \right|^2 \rho_{aj}(\nu) \quad (5.41)$$

mit $m_{\pm} \equiv (m_x \pm im_y)/\sqrt{2}$, $\mu_{\pm} \equiv (\mu_x \pm i\mu_y)/\sqrt{2}$ und $Q_{\pm} \equiv (Q_{yz} \pm iQ_{xz})/\sqrt{2}$. Die Bildung des Absolutquadrats und die Verwendung von $\langle j|O_{\mp}|a \rangle = \langle j|O_{\pm}|a \rangle^*$ und $O_{\pm} = m_{\pm}$, μ_{\pm} oder Q_{\pm} macht dann daraus

$$\begin{aligned} \kappa_{\pm} = & \frac{8\pi^3\nu}{hc}(N_a - N_j) \left\{ \frac{\alpha^2}{\sqrt{n}} |\langle a|m_{\pm}|j \rangle|^2 + n (|\langle a|Q_{\mp}|j \rangle|^2 + |\langle a|\mu_{\pm}|j \rangle|^2) \right. \\ & \mp 2\alpha \Im \left[\langle a|m_{\pm}|j \rangle \left(\langle j|\mu_{\mp}|a \rangle - \frac{i\pi\nu}{c} \langle j|Q_{\pm}|a \rangle \right) \right] \\ & \left. + 2n \Im \frac{\pi\nu}{c} \langle a|\mu_{\pm}|j \rangle \langle j|Q_{\pm}|a \rangle \right\} \rho_{aj}(\nu). \end{aligned} \quad (5.42)$$

Der zirkulare Dichroismus ist proportional zu $\Delta\kappa = \kappa_- - \kappa_+$. Die ersten drei Terme in Gleichung 5.42, die die Absolutquadrate von Matrixelementen beinhalten, beschreiben die Absorption von zirkular polarisiertem Licht in elektrischen Dipol-, elektrischen Quadrupol- und magnetischen Dipol-Übergängen. Ohne externes Magnetfeld geben diese Terme keinen Beitrag. Die letzten drei Terme ergeben auch dann einen zirkularen Dichroismus, wenn kein externes Feld angelegt ist und sind daher für den natürlichen zirkularen Dichroismus verantwortlich. Ist man nicht an natürlichem CD interessiert, kann man diese Terme vernachlässigen. In der bisherigen Form ist nur ein Übergang $a \rightarrow j$ betrachtet. Im allgemeinen tragen mehrere Übergänge bei einer gegebenen Energie zu einem Signal bei, da Zustände evtl. entartet sind oder weil mehr als ein Zustand besetzt ist. Daher muss über alle beitragenden Übergänge summiert werden. Man erhält dann für den magnetisch induzierten zirkularen Dichroismus den folgenden Term:

$$\begin{aligned} \Delta\kappa' \equiv \kappa'_- - \kappa'_+ = & \frac{8\pi^3\nu}{hc} \sum_{aj} (N'_a - N'_j) \times \left[\frac{\alpha^2}{n} (|\langle a|m_-|j \rangle'|^2 - |\langle a|m_+|j \rangle'|^2) \right. \\ & + n (|\langle a|Q_+|j \rangle'|^2 - |\langle a|Q_-|j \rangle'|^2) \\ & \left. + (|\langle a|\mu_-|j \rangle'|^2 - |\langle a|\mu_+|j \rangle'|^2) \right] \rho'_{aj}(\nu). \end{aligned} \quad (5.43)$$

Zeichen mit einfachen Anführungszeichen stehen für magnetfeldabhängige Größen, ungestrichene für Größen unabhängig vom Magnetfeld.

Für die weiteren Betrachtungen [36] können sowohl die magnetischen Dipol- und die die elektrischen Quadropol-Terme weggelassen werden, da die elektrischen Dipol-Übergänge bei spin-erlaubten Übergängen dominieren. Damit vereinfacht sich Gleichung (5.43) zu

$$\Delta\kappa' = \frac{8\pi^3\nu\alpha^2}{hcn} \sum_{aj} (N'_a - N'_j) [|\langle a|m_-|j\rangle'|^2 - |\langle a|m_+|j\rangle'|^2] \rho'_{aj}(\nu), \quad (5.44)$$

ohne Feld, vernachlässigt man auch noch den natürlichen zirkularen Dichroismus, erhält man:

$$\Delta\kappa = \frac{\kappa_- + \kappa_+}{2} = \frac{8\pi^3\nu\alpha^2}{hcn} \sum_{aj} (N_a - N_j) [|\langle a|m_-|j\rangle|^2 - |\langle a|m_+|j\rangle|^2] \rho_{aj}(\nu). \quad (5.45)$$

Mit den Beziehungen für das Beer-Lambert'sche Gesetz in Gleichung (5.6) kann man Gleichung (5.44) in der Konvention schreiben, die in der Chemie üblich ist:

$$\frac{N_a - N_j}{c} = \left(\frac{N_a - N_j}{N} \right) \frac{N}{c} = \frac{N_a - N_j}{N} \times N_A \times 10^{-3}, \quad (5.46)$$

N ist dabei die absolute Zahl der absorbierenden Moleküle pro cm^3 . Mit der Definition

$$\gamma = \frac{2N_A\pi^3\alpha^2 cl \log_{10} e}{250hcn} \quad (5.47)$$

kann man schließlich schreiben:

$$\frac{\Delta A'}{\mathcal{E}} = \frac{\epsilon'_- - \epsilon'_+}{\mathcal{E}} cl = \gamma \sum_{aj} \frac{N'_a - N'_j}{N} (|\langle a|m_-|j\rangle'|^2 - |\langle a|m_+|j\rangle'|^2) \rho'_{aj}(\mathcal{E}) \quad (5.48)$$

mit der Absorption A , der molaren Extinktionskoeffizienten ϵ , der Konzentration c in mol/l, der Pfadlänge l und $\mathcal{E} = h\nu$ der Energie des Lichts, und analog auch für den ungestrichenen Fall ohne Magnetfeldabhängigkeit [36]. Bei elektronischen Übergängen ist $\mathcal{E}_j - \mathcal{E}_a$ meistens größer als 1000 cm^{-1} , so daß bei Raumtemperatur $N_j \approx 0$ gilt.

Gleichung 5.48 und die ungestrichene Form sind die Grundgleichungen der MCD-Spektroskopie. Wichtig ist dabei auch die Unterscheidung von magnetfeldabhängigen und magnetfeldunabhängigen Größen. Die Operatoren in der Gleichung 5.48 sind auf ortsfeste Achsen bezogen, d.h. die Achsen sind im Schwerpunkt des Moleküls fixiert, aber parallel zu den Laborsystem-Achsen. Da man im Endeffekt Molekül-Wellenfunktionen erhalten will, mussman die ortsfesten und molekülfesten Operatoren miteinander verknüpfen.

5.2.3 \mathcal{A} , \mathcal{B} und \mathcal{C} -Terme

Für den Fall, daß der Übergang zwischen zwei verschiedenen elektronischen Zuständen A und J stattfindet, wobei die Moleküle in einem inerten Medium eingebettet sind, kann eine erste Konsequenz aus der Gleichung 5.48 gezogen werden. Im einfachsten Fall haben die Moleküle entweder eine kubische Symmetrie oder sie haben eine identische Ausrichtung in Bezug auf das Magnetfeld \mathbf{H} . Experimentell kann so eine Situation für isotrope Moleküle in Lösung, in einer Matrix bei tiefer Temperatur oder in einer gefrorenen Lösung bzw. Kristall

zutreffen. Um den magnetischen zirkularen Dichroismus für das gesamte Absorptionsband $A \rightarrow J$ zu berechnen, werden alle vibronischen Übergänge zwischen den Born-Oppenheimer-Zuständen $|A\alpha g\rangle$ und $|J\lambda j\rangle$ mitgenommen, die in [36] definiert werden:

$$\begin{aligned} |A\alpha g\rangle &\equiv \phi_{A\alpha}(q, Q)\chi_g(Q) = |A\alpha\rangle|g\rangle \\ |J\lambda j\rangle &\equiv \phi_{J\lambda}(q, Q)\chi_j(Q) = |J\lambda\rangle|j\rangle. \end{aligned} \quad (5.49)$$

Die elektronischen Zustände A und J haben dabei die Komponenten α und λ , die alle elektronischen Quantenzahlen zusammenfassen, g und j bezeichnen dagegen dazugehörige Schwingungsfunktionen der Kerne mit den Koordinaten Q der Kerne und q der Elektronen. Unter der Born-Oppenheimer-Näherung (BO) versteht man die Trennung der Bewegung der Kerne von der der Elektronen [142]. Die Born-Oppenheimer-Näherung wird als gültig angenommen [36], obwohl sie strikt genommen nur für deutlich separierte nicht entartete Zustände oder für entartete Kramers-Zustände gilt. Unter einem Kramers-Zustand versteht man einen Zustand eines Systems mit nicht-ganzzahligem Spin. Mit den Beziehungen 5.48 erhält man aus Gleichung 5.48

$$\frac{\Delta A'}{\mathcal{E}} = \gamma \sum_{\alpha\lambda gj} \frac{(N'_{A\alpha g} - N'_{J\lambda j})}{N} (|\langle A\alpha g|m_-|J\lambda j\rangle'|^2 - |\langle A\alpha g|m_+|J\lambda j\rangle'|^2) \times \rho'_{A\alpha g, J\lambda j}(\mathcal{E}), \quad (5.50)$$

und analog auch für den ungestrichenen Fall. Sind die Zustände A und J deutlich voneinander getrennt, so gilt $N_{J\lambda j} = 0$. Zusätzlich zur Born-Oppenheimer-Näherung kann man auch die Franck-Condon-Näherung (FC) benutzen [36], die anschaulich bedeutet, daß der elektronische Übergang so schnell vor sich geht, daß damit keine Änderung der Bewegung oder Position des Kerns der Born-Oppenheimer-Zustände verbunden ist.

Es ist im Prinzip möglich, die Gleichung für den magnetischen zirkularen Dichroismus (Gleichung 5.50) mit einem Brute-Force-Angriff zu lösen und alle Größen mit Störungstheorie für alle speziellen Fälle zu bestimmen. Sind die Zeeman-Auspaltungen allerdings klein gegen die thermische Energie $k_B T$ und die Bandbreite, dann kann man aus dieser Form eine einfache, generelle Formel für den magnetischen zirkularen Dichroismus ableiten.

Ein Magnetfeld von einigen Tesla ($1 \text{ T} = 10^4 \text{ Gauss}$) verursacht relativ geringe Änderungen in den elektronischen Eigenfunktionen und Eigenwerten. Die Zeeman-Aufspaltung $g\mu_B B$ für ein freies Elektron mit $g \approx 2.0$ in einem Magnetfeld von 5 T ist $\approx 4.7 \text{ cm}^{-1}$, mit dem Bohrschen Magneton μ_B . Elektronische Anregungen dagegen haben die Größenordnung 10^4 cm^{-1} und die Abstände zwischen den Zuständen 10^3 cm^{-1} . Aus diesen Gründen bietet sich ein störungstheoretischer Ansatz an [141, 142].

Man wählt für diesen Ansatz ungestörte Wellenfunktionen A und J , die Diagonal in der Zeeman-Störung $-\mu_z B$ sind [143]. Eine der möglichen Lösungen wäre

$$\begin{aligned} \langle A\alpha g | -\mu_z B | A\alpha' g' \rangle &= -\langle A\alpha | \mu_z | A\alpha \rangle^0 B \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{gg'} \\ \langle J\lambda j | -\mu_z B | J\lambda' j' \rangle &= -\langle J\lambda | \mu_z | J\lambda \rangle^0 B \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{jj'}, \end{aligned} \quad (5.51)$$

die Faktoren $\delta_{jj'}$ und $\delta_{gg'}$ folgen aus der Franck-Condon-Näherung. Mit erster Ordnung Störungstheorie und der Franck-Condon-Näherung erhält man für die gestörten elektronischen Zustände

$$\begin{aligned} |A\alpha g\rangle' &= |A\alpha g\rangle - \sum_{\substack{K\kappa \\ (K\neq A)}} \frac{\langle K\kappa|\mu_z|A\alpha\rangle^0}{\mathcal{E}_A^0 - \mathcal{E}_K^0} B|K\kappa g\rangle \\ |J\lambda j\rangle' &= |J\lambda j\rangle - \sum_{\substack{K\kappa \\ (K\neq J)}} \frac{\langle K\kappa|\mu_z|J\lambda\rangle^0}{\mathcal{E}_J^0 - \mathcal{E}_K^0} B|K\kappa j\rangle \end{aligned} \quad (5.52)$$

mit den Energien der elektronischen Zustände \mathcal{E}_A^0 , \mathcal{E}_J^0 und \mathcal{E}_K^0 . Mit der Franck-Condon-Näherung und der Annahme, daß die elektronischen Zustände voneinander getrennt sind, sind die Nenner der Gleichungen nicht nur groß gegen die Zeeman-Energien sondern auch unabhängig von dem Schwingungszustand. Die Schwingungszustände $|g\rangle$ und $|j\rangle$ erscheinen auf der rechten Seite der Gleichungen über die Beziehung $\sum_k |k\rangle\langle k|g\rangle = |g\rangle$ bzw. $\sum_k |k\rangle\langle k|j\rangle = |j\rangle$. Mit den gleichen Annahmen erhält man für die elektronischen Dipol-Matrixelemente der ersten Ordnung

$$\begin{aligned} \langle A\alpha g|m_\pm|J\lambda j\rangle' &= \left\{ \langle A\alpha|m_\pm|J\lambda\rangle^0 + \left[\sum_{\substack{K\kappa \\ (K\neq A)}} \frac{\langle A\alpha|\mu_z|K\kappa\rangle^0 \langle K\kappa|m_\pm|J\lambda\rangle^0}{\mathcal{E}_K^0 - \mathcal{E}_A^0} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \sum_{\substack{K\kappa \\ (K\neq A)}} \frac{\langle A\alpha|m_\pm|K\kappa\rangle^0 \langle K\kappa|\mu_z|J\lambda\rangle^0}{\mathcal{E}_K^0 - \mathcal{E}_J^0} \right] B \right\} \langle g|j\rangle. \end{aligned} \quad (5.53)$$

Die Schwingungsenergien erster Ordnung in B sind unter Verwendung von Störungstheorie

$$\begin{aligned} \mathcal{E}'_{A\alpha g} &= \mathcal{E}_{A\alpha g} - \langle A\alpha|\mu_z|A\alpha\rangle^0 B \\ \mathcal{E}'_{J\lambda j} &= \mathcal{E}_{J\lambda j} - \langle J\lambda|\mu_z|J\lambda\rangle^0 B \end{aligned} \quad (5.54)$$

Für die Besetzungszahl $N'_{A\alpha g}/N$ erhält man mit den obigen Ausdrücken

$$\begin{aligned} \frac{N'_{A\alpha g}}{N} &= \frac{N'_{A\alpha g}}{\sum_{\alpha g} N'_{A\alpha g}} = \frac{\exp(-\mathcal{E}'_{A\alpha g}/k_B T)}{\sum_{\alpha g} \exp(-\mathcal{E}'_{A\alpha g}/k_B T)} \\ &= \frac{\exp(-\mathcal{E}_{A\alpha g}/k_B T) \exp(\langle A\alpha|\mu_z|A\alpha\rangle^0 B/k_B T)}{\sum_{\alpha g} \exp(-\mathcal{E}_{A\alpha g}/k_B T) \exp(\langle A\alpha|\mu_z|A\alpha\rangle^0 B/k_B T)} \\ &\approx \frac{N_{A\alpha g}}{\sum_{\alpha g} N_{A\alpha g}} \left(1 + \frac{\langle A\alpha|\mu_z|A\alpha\rangle^0 B}{k_B T} \right) \\ &= \frac{1}{|A|} \frac{N_g}{\sum_g N_g} \left(1 + \frac{\langle A\alpha|\mu_z|A\alpha\rangle^0 B}{k_B T} \right). \end{aligned} \quad (5.55)$$

Der Nenner in der zweiten Zeile vereinfacht sich, da die Summe der Zeeman-Aufspaltungen erster Ordnung 0 ist. Die elektronische Entartung von A wird durch $|A|$ aufgezeigt. Die

Annahme, daß die Zeeman-Aufspaltung klein gegenüber $k_B T$ ist, wird bei tieferen Temperaturen verletzt, wenn der Grundzustand eine Zeeman-Aufspaltung besitzt. In diesen Fällen treten sogenannte „Sättigungseffekte“ auf.

Um die Gleichung 5.50 vollständig auszuwerten, muss $\rho'_{A\alpha g, J\lambda j}(\mathcal{E})$ in Abhängigkeit von der Linienform bei Nullfeld ausgedrückt werden. Dafür wird die sogenannte starre Verschiebungs-Näherung (engl: rigid shift, RS) angewandt [36, 141]. Man nimmt dabei an, daß das Magnetfeld jeden Schwingungsübergang, der zu dem Band beiträgt, verschiebt, aber seine Form $\rho(\mathcal{E})$ unbeeinflusst läßt. Eine Funktion $\rho(\mathcal{E})$ wird um $(+a)$ verschoben, wenn \mathcal{E} durch $\mathcal{E} - a$ ersetzt wird, die RS-Näherung ergibt daher exakt

$$\rho'_{A\alpha g, J\lambda j}(\mathcal{E}) = \rho_{A\alpha g, J\lambda j}(\mathcal{E} - a_{\alpha\lambda} B) \quad (5.56)$$

mit der Zeeman-Verschiebung $a_{\alpha\lambda} B$:

$$\begin{aligned} a_{\alpha\lambda} B &\equiv (\mathcal{E}'_{J\lambda j} - \mathcal{E}'_{A\alpha g}) - (\mathcal{E}_{J\lambda j} - \mathcal{E}_{A\alpha g}) \\ &= -(\langle J\lambda | \mu_z | J\lambda \rangle^0 - \langle A\alpha | \mu_z | A\alpha \rangle^0) B. \end{aligned} \quad (5.57)$$

Gleichung 5.56 kann man in einer Taylor-Reihe entwickeln und erhält für die erste Ordnung in $a_{\alpha\lambda} B$:

$$\begin{aligned} \rho_{A\alpha g, J\lambda j}(\mathcal{E} - a_{\alpha\lambda} B) &= \rho_{A\alpha g, J\lambda j}(\mathcal{E}) + \left(\frac{\partial \rho_{A\alpha g, J\lambda j}(\mathcal{E})}{\partial \mathcal{E}} \right) (-a_{\alpha\lambda} B) + \dots \\ &\approx \rho_{A\alpha g, J\lambda j}(\mathcal{E}) + (\langle J\lambda | \mu_z | J\lambda \rangle^0 - \langle A\alpha | \mu_z | A\alpha \rangle^0) B \\ &\quad \times \left(\frac{\partial \rho_{A\alpha g, J\lambda j}(\mathcal{E})}{\partial \mathcal{E}} \right) \end{aligned} \quad (5.58)$$

Diese Näherung erster Ordnung ist solange gültig, wie die Zeeman-Verschiebung $a_{\alpha\lambda} B$ klein gegen die Linienbreite Γ des Übergangs $|A\alpha g\rangle \rightarrow |J\lambda j\rangle$. Wie Abbildung 5.2 zeigt, geht $\rho'_{A\alpha g, J\lambda j}(\mathcal{E})$ in $\rho_{A\alpha g, J\lambda j}(\mathcal{E})$ über, wenn $a_{\alpha\lambda}/\Gamma \rightarrow 0$ geht. Die Linienbreite bei Nullfeld ist unabhängig von α und λ und man kann daher schreiben:

$$\rho_{A\alpha g, J\lambda j}(\mathcal{E}) = \rho_{gj}(\mathcal{E}). \quad (5.59)$$

Man kann jetzt $\Delta A'/\mathcal{E}$ durch Parameter darstellen, die \mathcal{A} , \mathcal{B} und \mathcal{C} -Terme genannt werden. Dazu werden die Gleichungen 5.53, 5.55 und 5.58 in Gleichung 5.50 eingesetzt und Terme zweiter Ordnung vernachlässigt. Mit den diversen Näherungen (Born-Oppenheimer, Franck-Condon und rigid-shift) erhält man dann

$$\frac{\Delta A'}{\mathcal{E}} = \gamma \mu_B B \left[\mathcal{A}_1 \left(-\frac{\partial f(\mathcal{E})}{\partial \mathcal{E}} \right) + \left(\mathcal{B}_0 + \frac{\mathcal{C}_0}{k_B T} \right) f(\mathcal{E}) \right]. \quad (5.60)$$

\mathcal{A}_1 , \mathcal{B}_0 und \mathcal{C}_0 werden mit Komponenten aus Standard-Vektor-Operatoren definiert. Dabei gilt $m_{\pm 1} \equiv \mp \frac{1}{\sqrt{2}}(m_x \pm im_y) = \mp m_{\pm}$. Die Basisfunktionen für die Zustände A und J werden diagonal in μ_z gewählt. Damit erhält man für die Parameter des magnetischen zirkularen Dichroismus [36, 141]:

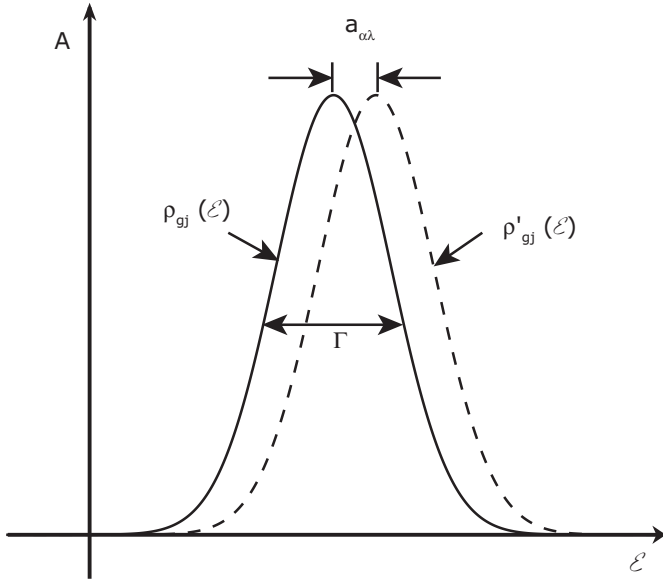


Abbildung 5.2: Zeeman-Aufspaltung pro Tesla ($a_{\alpha\lambda}$) im Vergleich zu der Linienbreite Γ . Angelehnt an [36].

$$\mathcal{A}_1 = \frac{1}{|A|} \sum_{\alpha\lambda} (\langle J\lambda | L_z + 2S_z | J\lambda \rangle^0 - \langle A\alpha | L_z + 2S_z | A\alpha \rangle^0) \times (|\langle A\alpha | m_{-1} | J\lambda \rangle^0|^2 - |\langle A\alpha | m_{+1} | J\lambda \rangle^0|^2), \quad (5.61)$$

$$\mathcal{B}_0 = \frac{2}{|A|} \Re \sum_{\alpha\lambda} \left[\sum_{K\kappa (K \neq J)} \frac{\langle J\lambda | L_z + 2S_z | K\kappa \rangle^0}{\mathcal{E}_K^0 - \mathcal{E}_J^0} \times (\langle A\alpha | m_{-1} | J\lambda \rangle^0 \langle K\kappa | m_{+1} | A\alpha \rangle^0 - \langle A\alpha | m_{+1} | J\lambda \rangle^0 \langle K\kappa | m_{-1} | A\alpha \rangle^0) + \sum_{\substack{K\kappa \\ (K \neq A)}} \frac{\langle K\kappa | L_z + 2S_z | A\alpha \rangle^0}{\mathcal{E}_K^0 - \mathcal{E}_A^0} (\langle A\alpha | m_{-1} | J\lambda \rangle^0 \langle J\lambda | m_{+1} | K\kappa \rangle^0) - \langle A\alpha | m_{+1} | J\lambda \rangle^0 \langle J\lambda | m_{-1} | K\kappa \rangle^0 \right] \quad (5.62)$$

und

$$\mathcal{C}_0 = -\frac{1}{|A|} \sum_{\alpha\lambda} \langle A\alpha | L_z + 2S_z | A\alpha \rangle^0 \times (|\langle A\alpha | m_{-1} | J\lambda \rangle^0|^2 - |\langle A\alpha | m_{+1} | J\lambda \rangle^0|^2). \quad (5.63)$$

Man kann sich also anschaulich klarmachen, daß der \mathcal{A} -Term aus der Zeeman-Aufspaltung des entarteten Grundzustands oder der entarteten angeregten Zustände des Materials resultiert. Durch das Magnetfeld werden die Zustände gemischt, was dann Ursache für den \mathcal{B} -Term ist. Der \mathcal{C} -Term wird durch die Änderung der Besetzung der Zeeman-Niveaus eines paramagnetischen Grundzustands. Ein \mathcal{C} -Term entsteht nur dann, wenn die Moleküle im Grundzustand paramagnetisch sind und ist bei deutlich separierten elektronischen Niveaus generell, ansonsten bei tiefen Temperaturen der intensivste Beitrag. Die Dipolstärke \mathcal{D}_0 wird ebenfalls durch Gleichung 5.50 definiert. Mit einigen Substitutionen [36] erhält man

$$\frac{A}{\mathcal{E}} = \gamma \mathcal{D}_0 f(\mathcal{E}), \quad (5.64)$$

mit der Dipolstärke

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_0 &= \frac{1}{|A|} \sum_{\alpha\lambda} |\langle A\alpha | m_{\pm 1} | J\lambda \rangle|^2 \\ &= \frac{1}{2|A|} \sum_{\alpha\lambda} \left(|\langle A\alpha | m_{-1} | J\lambda \rangle|^2 + |\langle A\alpha | m_{+1} | J\lambda \rangle|^2 \right). \end{aligned} \quad (5.65)$$

Die Linienform $f(\mathcal{E})$ ist definiert als

$$f(\mathcal{E}) = \frac{1}{N_G} \sum_g N_g \sum_j |\langle g | j \rangle|^2 \rho_{gj}(\mathcal{E}), \quad (5.66)$$

mit $\int f(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = 1$ [141] und $N_G \equiv \sum_g N_{Ag} \equiv \sum_g N_g$. Man kann dann noch ein \mathcal{E}^0 definieren:

$$\mathcal{E}^0 = \int \mathcal{E} f(\mathcal{E}) d\mathcal{E}. \quad (5.67)$$

Wenn die Annahme 5.60 stimmt, dann kann mit Hilfe von den Gleichungen 5.66 und 5.67 aus experimentellen Daten \mathcal{A}_1 , \mathcal{B}_0 , \mathcal{C}_0 und \mathcal{D}_0 bestimmt werden. Zur unabhängigen Bestimmung von \mathcal{A}_1 und $\mathcal{B}_0 + \mathcal{C}_0/k_B T$ müssen die experimentellen Größen $\Delta A'/\mathcal{E}$ und $\Delta A'$ über die gesamten MCD-Bänder und gleichzeitig $\Delta A/\mathcal{E}$ und ΔA über die entsprechenden Absorptionsbänder mit Hilfe von $\int d\omega \frac{\partial f}{\partial \omega} = 0$ integriert werden. Wird dies als Funktion der Temperatur vorgenommen, so kann man \mathcal{B}_0 und \mathcal{C}_0 separieren. Ist durch den Überlapp von mehreren Bändern eine numerische Integration nicht möglich, kann man dennoch die Parameter separat bestimmen, wenn die Linienform bekannt ist bzw. an eine normale Absorptionskurve angepaßt wurde. Hier geht man häufig von einer Gausschen Glockenkurve aus.

Die verschiedenen Beiträge der \mathcal{A} , \mathcal{B} und \mathcal{C} -Terme sollten in etwa die Größenbeziehung

$$\mathcal{A} : \mathcal{B} : \mathcal{C} \approx \frac{1}{\Gamma} : \frac{1}{\Delta \mathcal{E}_0} : \frac{1}{k_B T} \quad (5.68)$$

erfüllen [37], $\Delta \mathcal{E}_0$ ist der energetische Abstand der Zustände ohne Magnetfeld. Schmale Bänder, dicht beieinander liegende elektronische Zustände und tiefe Temperaturen führen dementsprechend also eher zu \mathcal{A} , \mathcal{B} oder \mathcal{C} -Termen. Ein typisches Band bei Raumtemperatur hat eine Linienbreite von $\Gamma = 10^3 \text{ cm}^{-1}$, einen Abstand zwischen den Bändern $\Delta \mathcal{E}_0 = 10^4 \text{ cm}^{-1}$ und $k_B T = 200 \text{ cm}^{-1}$ und man erhält damit die Verhältnisse [141]

$$\mathcal{A} : \mathcal{B} : \mathcal{C} \approx 10 : 1 : 50. \quad (5.69)$$

Das bislang vorgestellte Modell hat einige Einschränkungen. Es geht von isolierten elektronischen Zuständen aus, sowie beruht es auf einigen Näherungen (BO und FC). Außerdem ist es notwendig, daß die Zeeman-Aufspaltung klein gegenüber $k_B T$ und der Bandbreite Γ ist, damit die Gleichung 5.60 erfüllt ist. Die Näherung mit den drastischsten Auswirkungen

ist die BO-Näherung, da MCD-Messungen üblicherweise an Systemen mit Entartung durchgeführt werden. Diese besitzen aber häufig Schwingungszustände, die mit der BO-Näherung unterdrückt werden [36]. Die Parameter \mathcal{A}_1 , \mathcal{B}_0 , \mathcal{C}_0 und \mathcal{D}_0 sind trotz der Einschränkungen die wichtigsten Parameter zur Beschreibung der konventionellen MCD-Spektroskopie. Auch in etwas ausgefeilteren Modellen spielen sie weiterhin eine Rolle. Ihre bislang vorgestellte Form ist jedoch nur für orientierte oder isotrope Moleküle gültig und erfordert, daß die Eigenfunktionen in μ_z diagonal sind.

5.2.4 Eigenschaften der MCD-Parameter \mathcal{A} , \mathcal{B} und \mathcal{C}

Im linearen Grenzfall sind die Beiträge von \mathcal{A}_1 , \mathcal{B}_0 und $\mathcal{C}_0/k_B T$ additiv, wobei die letzteren beiden die gleiche Form wie die Absorption haben, während der erste Beitrag die Form von dessen Ableitung besitzt.

Der Parameter \mathcal{A}_1

Mit einigen Abkürzungen kann man Gleichung 5.61 auch als

$$\mathcal{A}_1 = \frac{1}{\mu_B |\mathcal{A}|} \sum_{\alpha\lambda} a_{\alpha\lambda} (|\langle A\alpha | m_{-1} | J\lambda \rangle^0|^2 - |\langle A\alpha | m_1 | J\lambda \rangle^0|^2) \quad (5.70)$$

schreiben ($m_{+1} \equiv m_1$), mit der Definition

$$a_{\alpha\lambda} = -(\langle J\lambda | \mu_z | J\lambda \rangle^0 - \langle A\alpha | \mu_z | A\alpha \rangle^0) \quad (5.71)$$

der Differenz (pro Tesla) der Zeeman-Energien des angeregten Zustandes $J\lambda$ und des Grundzustandes $A\alpha$. Der Übergang $A\alpha \rightarrow J\lambda$ trägt also dann zu \mathcal{A}_1 bei, wenn rechts- und linkszirkular polarisiertes Licht in unterschiedlichem Maße absorbiert wird und die Zeeman-Verschiebung der beiden Zustände unterschiedlich ist. Indem über alle möglichen Übergänge summiert wird, erhält man \mathcal{A}_1 . Zwischen zwei im Bahndrehimpuls nicht entarteten Zuständen muss $\mathcal{A}_1 = 0$ sein.

Für den Übergang in Abbildung 5.3 kann man exemplarisch \mathcal{A}_1 berechnen. Mit der Notation aus Gleichung 5.71 erhält man

$$a_{0,-1} = -g\mu_B \quad a_{0,0} = 0 \quad a_{0,1} = g\mu_B. \quad (5.72)$$

Die spektrale Form des \mathcal{A} -Terms dieses Übergangs ist in Abbildung 5.4 dargestellt. Die Absorptionen für rechts- und linkszirkular polarisiertes Licht unterscheiden sich spektral. Als Resultat für die Differenz ergibt sich eine ableitungsähnliche Form.

Man kann dann – entweder durch direkte Berechnung [144] oder mit gruppentheoretischen Methoden zeigen – daß

$$\begin{aligned} |\langle {}^1S | m_1 | {}^1P - 1 \rangle| &= |\langle {}^1S | m_{-1} | {}^1P 1 \rangle| \neq 0 \\ |\langle {}^1S | m_{\pm 1} | {}^1P 0 \rangle| &= |\langle {}^1S | m_{\pm 1} | {}^1P \pm 1 \rangle| = 0 \end{aligned} \quad (5.73)$$

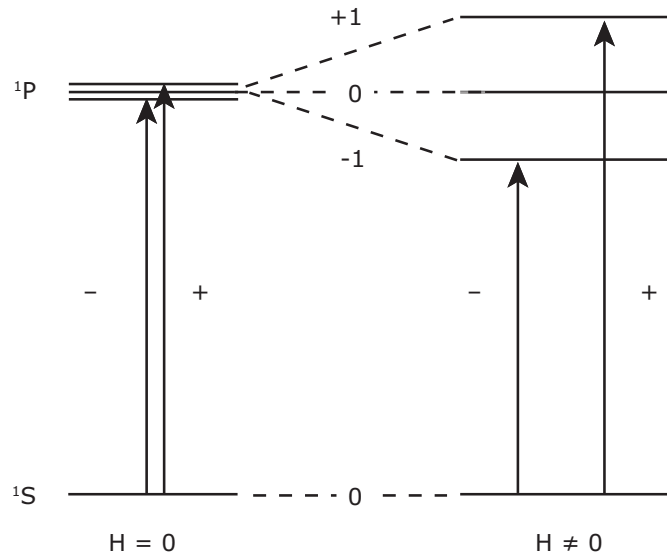


Abbildung 5.3: Zeeman-Aufspaltung und Auswahlregeln für den $1S \rightarrow 1P$ -Übergang. Das Licht breitet sich parallel zu \mathbf{B} aus. In diesem Beispiel ist $g = 1$ [36].

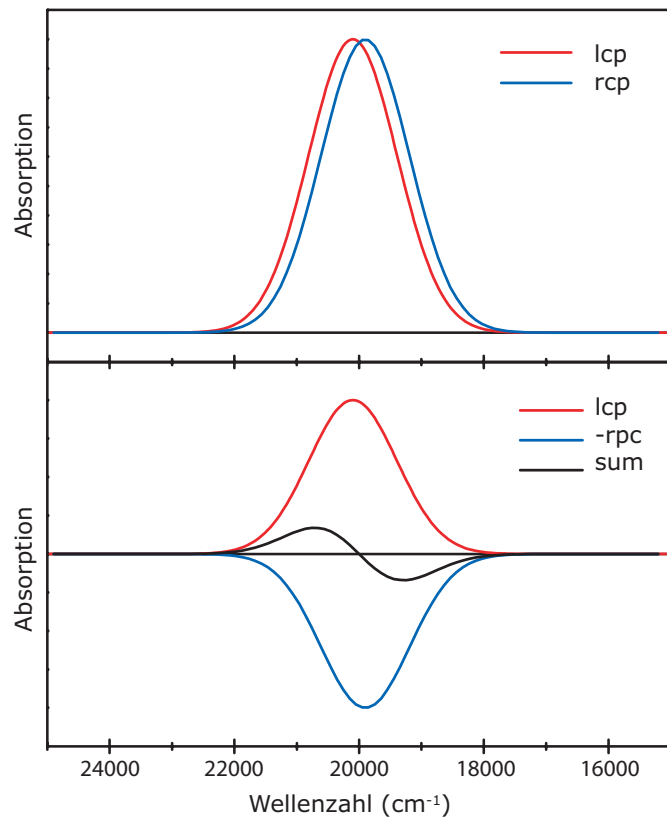


Abbildung 5.4: Absorption für rechts- (rcp) und linkszirkular (lcp) polarisiertes Licht beim $1S \rightarrow 1P$ -Übergang. Die Absorptionen unterscheiden sich spektral, als Resultat für die Differenz (sum) ergibt sich eine ableitungsähnliche Form.

gilt. Für \mathcal{A}_1 erhält man als Konsequenz

$$\mathcal{A}_1 = 2g|\langle {}^1S|m_{\pm 1}|{}^1P \mp 1\rangle|^2. \quad (5.74)$$

Mit der Beziehung $\mathcal{D}_0 = g|\langle {}^1S|m_{\pm 1}|{}^1P \mp 1\rangle|^2$ erhält man direkt

$$\frac{\mathcal{A}_1}{\mathcal{D}_0} = 2g. \quad (5.75)$$

In diesem Beispiel ist $g = 1$. Für den in Abb. 5.1 dargestellten Fall erhält man einen Wert für \mathcal{A}_1 mit dem gleichen Vorzeichen, nur mit einem Drittel des Wertes, da $|A| = 3$ ist. Das gewählte Beispiel ist recht einfach, da die Übergänge bei verschiedenen Energien entweder rein rechts- oder rein linkszirkular polarisiert sind. In komplizierteren Fällen können Übergänge bei derselben Energie in beiden zirkularen Polarisierungen erlaubt sein, allerdings mit unterschiedlichen Anteilen. Ein Beispiel dafür ist der $T_{1u} \leftrightarrow E_g$ -Übergang in oktaedrischer Geometrie [141].

Der Parameter \mathcal{C}_0

Für den Parameter \mathcal{C}_0 kann man mit $m_{+1} \equiv m_1$ abgekürzt schreiben

$$\frac{\mathcal{C}_0}{k_B T} = \frac{1}{\mu_B} \sum_{\alpha} \frac{\langle A\alpha|\mu_z|A\alpha\rangle^0}{|A|k_B T} \Delta\alpha, \quad (5.76)$$

mit

$$\Delta\alpha \equiv \sum_{\lambda} (|\langle A\alpha|m_{-1}|J\lambda\rangle^0|^2 - |\langle A\alpha|m_1|J\lambda\rangle^0|^2). \quad (5.77)$$

Weiter erhält man

$$\frac{N'_{A\alpha g} - N_{A\alpha g}}{N} = \frac{\Delta N'_{A\alpha g}}{N} = \left(\frac{\langle A\alpha|\mu_z|A\alpha\rangle^0 B}{|A|k_B T} \right) \frac{N_g}{N_G} \quad (5.78)$$

mit dem Anteil $\Delta N'_{A\alpha g}/N$ der durch das Feld B hinzugekommenen Moleküle im Unterzustand $|A\alpha g\rangle'$. Mit der Vereinfachung $N_g/N_G = 1$ und dem Weglassen des Indexes g (wie für ein Atom) wird aus Gleichung 5.76

$$\frac{\mathcal{C}_0}{k_B T} = \frac{1}{\mu_B} \sum_{\alpha} \left(\frac{\Delta N'_{A\alpha}}{NB} \right) \Delta\alpha. \quad (5.79)$$

Damit der Übergang $A\alpha \rightarrow J\lambda$ zu dem Term $\mathcal{C}_0/k_B T$ beiträgt, muss rechts- und linkszirkular polarisiertes Licht in unterschiedlichen Maße absorbiert werden. Dadurch erhält man $\Delta\alpha \neq 0$. Außerdem muss der Zustand $|A\alpha\rangle$ die Besetzung ändern, wenn ein Feld angelegt wird. Damit wäre $\Delta N'_{A\alpha} \neq 0$. Mit einigen Argumenten zur Zeitumkehr-Symmetrie kann man die obige Gleichung noch weiter vereinfachen. Als Ergebnisse der Überlegungen erhält man [36]:

1. Die Zeeman-Unterniveaus kann man in Kramers-Paare $|A\alpha\rangle$ und $|A\alpha'\rangle$ aufteilen, die unter Zeitumkehr-Symmetrie in einander übergehen und in gegensätzliche Richtungen um den gleichen Betrag aufspalten. Dann gilt

$$\langle A\alpha|\mu_z|A\alpha\rangle = -\langle A\alpha'|\mu_z|A\alpha'\rangle.$$

2. Für jedes dieser Paare gilt

$$\Delta\alpha = -\Delta\alpha'.$$

3. Ist die Aufspaltung eines Niveaus ungerade (bei einem geradzahligem Elektronensystem), ist eines der Elektronen sein eigener Partner. Dieses Niveau wird in erster Ordnung keine Energieänderung mit dem Feld erfahren, für dieses gilt daher

$$\Delta\alpha = 0.$$

Als Konsequenz aus diesen Überlegungen kann man daher

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{C}_0}{k_B T} &= \frac{2}{\mu_B} \sum_{i\text{Paare}} \left(\frac{\Delta N'_{A\alpha_i}}{NB} \right) \Delta\alpha_i \\ &= \frac{2}{\mu_B |A| k_B T} \sum_{i\text{Paare}} \langle A\alpha_i | \mu_z | A\alpha_i \rangle^0 \Delta\alpha_i \end{aligned} \quad (5.80)$$

mit der Summe über ein Mitglied des Kramers-Paares schreiben.

Mit der Gleichung 5.80 wird klar, daß \mathcal{C}_0 sowohl von Feld-induzierten Besetzungsänderungen der Zeeman-Zustände des Grundzustands abhängig ist, wie auch der unterschiedlichen Absorption von rechts- und linkszirkular polarisiertem Licht. Ist der Grundzustand nicht Spin-entartet, ist $\mathcal{C}_0 = 0$. Ist der angeregte Zustand nicht entartet wird \mathcal{C}_0 zu \mathcal{A}_1 . Für das Beispiel aus Abbildung 5.1 berechnet man

$$\frac{\mathcal{C}_0}{k_B T} = \frac{2g}{3k_B T} |\langle {}^1P \pm 1 | m_{\pm 1} | {}^1S \rangle|^2. \quad (5.81)$$

Mit $\mathcal{D}_0 = \frac{1}{3} |\langle {}^1P \pm 1 | m_{\pm 1} | {}^1S \mp 1 \rangle|^2$ erhält man schließlich

$$\frac{\mathcal{C}_0}{\mathcal{D}_0} = 2g, \quad (5.82)$$

wobei auch hier $g = 1$ ist.

In Abbildung 5.5 sind die unterschiedlichen Absorptionen für rechts- und linkszirkular polarisiertes Licht dargestellt. Sie unterscheiden sich nur in der Stärke, nicht wie bei einem A-Term spektral. Als Summe ergibt sich demnach eine absorptionsähnliche Form.

Der Parameter \mathcal{B}_0

Das Magnetfeld mischt die Wellenfunktionen des Systems, der daraus entstehende Beitrag zum MCD wird als \mathcal{B}_0 -Term bezeichnet. Betrachtet man beispielsweise die Gleichungen 5.52, so sind die Summen auf der rechten Seite der Gleichungen die feldinduzierten Terme der Mischung. Dadurch werden $|A\alpha\rangle$ und $|J\lambda\rangle$ über $\langle A\alpha | m_{\pm 1} | J\lambda \rangle'$ gemischt. Über diesen Beitrag entsteht der Term \mathcal{B}_0 . Gleichung 5.53 gibt die Bedingung an, damit ein gemischter Zustand $|K\kappa\rangle$ zu dem MCD-Signal des $A\alpha \rightarrow J\lambda$ -Übergangs beitragen kann. Ein Term der Form $\langle A\alpha | \mu_z | K\kappa \rangle \langle K\kappa | m_{\pm 1} | J\lambda \rangle$ oder $\langle A\alpha | m_{\pm 1} | K\kappa \rangle \langle K\kappa | \mu_z | J\lambda \rangle$ muss $\neq 0$ sein, um $|A\alpha\rangle$ mit $|J\lambda\rangle$ zu mischen. Die gemischte Zustandskomponente $K\kappa$ muss gleichzeitig ein nicht

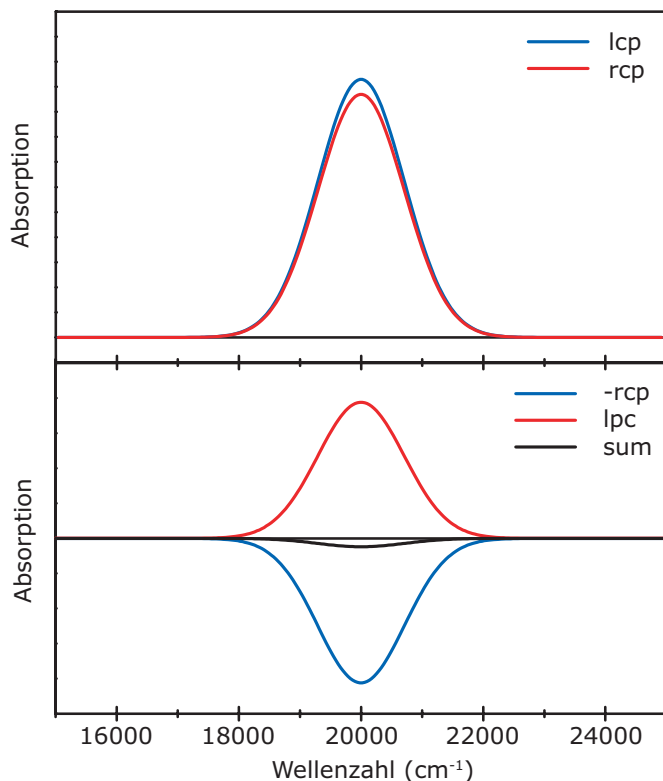


Abbildung 5.5: Absorption für rechts- (rcp) und linkszirkular (lcp) polarisiertes Licht beim $^1P \rightarrow ^1S$ -Übergang. Die Absorptionen unterscheiden sich in ihrer Stärke, als Resultat für die Differenz ergibt sich eine Form, die den reinen Absorptionskurven gleicht.

verschwindendes magnetisches Übergangsmoment μ_z mit dem Zustand mit dem es gemischt wird haben *und* ein nicht verschwindendes elektrisches Dipolmoment $m_{\pm 1}$ zu dem anderen an dem Übergang beteiligtem Zustand haben.

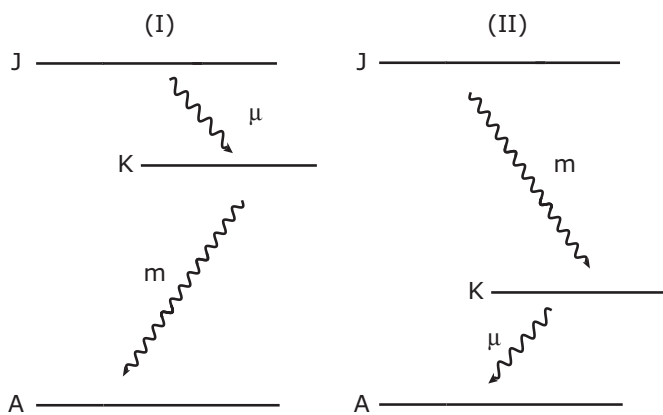


Abbildung 5.6: Schematische Darstellung eines \mathcal{B} -Term-Beitrags. In (I) mischt der Zustand K über μ mit dem Zustand J , in (II) mit dem Zustand A .

Exemplarisch kann man sich den Beitrag ansehen, den ein weiterer 1P -Zustand hätte, der mit dem angeregten Zustand 1P in Abbildung 5.3 gemischt werden könnte. (Tatsächlich ist das nicht möglich².) Gleichung 5.62 kann in der Form

$$\mathcal{B}_0 = -\frac{2}{\mu_B |A|} \Re \left[\sum_{\alpha\lambda} \sum_{\kappa} \frac{\langle J\lambda|\mu_z|K\kappa\rangle^0}{\mathcal{E}_K^0 - \mathcal{E}_J^0} (\langle A\alpha|m_{-1}|J\lambda\rangle^0 \langle K\kappa|m_1|A\alpha\rangle^0 - \langle A\alpha|m_1|J\lambda\rangle^0 \langle K\kappa|m_{-1}|A\alpha\rangle^0) \right] \quad (5.83)$$

geschrieben werden. Der zweite Term in der ursprünglichen Gleichung wird weggelassen, da hier nur die Mischung mit dem Grundzustand betrachtet werden soll. Mit einem einzelnen Zustand $K = {}^1\bar{P}$, der mischt, fällt auch die Summe über K weg. Mit dem einzigen Beitrag $\langle {}^1P1|\mu_z|{}^1\bar{P}1\rangle = -\langle {}^1P - 1|\mu_z|{}^1\bar{P} - 1\rangle$, da alle anderen Beiträge $\langle {}^1P\lambda|\mu_z|{}^1\bar{P}\kappa\rangle = 0$ sind. Die Auswertung der Gleichung 5.83 gibt dann direkt

$$\mathcal{B}_0 = \frac{4}{\mu_B} \frac{\langle {}^1P1|\mu_z|{}^1\bar{P}1\rangle}{\mathcal{E}^0({}^1\bar{P}) - \mathcal{E}^0({}^1P)} \langle {}^1S|m_{-1}|{}^1P1\rangle \langle {}^1S|m_1|{}^1\bar{P}1\rangle^*. \quad (5.84)$$

Einige Ergebnisse sind erwähnenswert. Der Parameter \mathcal{B}_0 ist umgekehrt proportional zu der Energieaufspaltung der mischenden Zustände. Anders als bei den Verhältnissen $\mathcal{A}_1/\mathcal{D}_0$ und $\mathcal{C}_0/\mathcal{D}_0$ verschwinden bei dem Verhältnis $\mathcal{B}_0/\mathcal{D}_0$ die Übergangsmatrixelemente nicht, da in \mathcal{B}_0 auch ein Übergangselement zu dem mischenden Zustand enthalten ist. Generell können Mischbeiträge sowohl vom angeregten als auch vom Grundzustand herrühren, mischen des angeregten Zustands ist häufig wichtiger, da hier die Energien im Nenner kleiner sind. \mathcal{B}_0 -Terme sind generell schwieriger zu berechnen als \mathcal{A}_1 - oder \mathcal{C}_0 -Terme.

Da \mathcal{A} -Terme nur auftreten, wenn entweder a oder j elektronisch entartet sind und ein \mathcal{C} -Term nur existiert, wenn a entartet ist, kann man daraus einige Resultate für die Symmetrie des Moleküls ablesen. \mathcal{A} und \mathcal{C} -Terme treten nur dann auf, wenn das Molekül eine Hauptsymmetrieachse mindestens der dritten Ordnung hat [135], da nur dann eine elektronische Entartung auftreten kann. Aus der Existenz der verschiedenen Terme kann man daher Schlüsse über die Entartung von angeregten Zuständen und Grundzuständen ziehen. Für jeden Übergang sind die Größen der \mathcal{A} , \mathcal{B} und \mathcal{C} -Terme abhängig von ω , $k_B T$ und Γ [135].

5.2.5 Abweichung vom linearen Grenzfall

Die bisherige Diskussion zum magnetischen zirkularen Dichroismus beruhte auf einer Dispersion linear mit dem magnetischen Feld (Gleichung 5.60), dem sogenannten linearen Grenzfall. Dafür hatte man Annahmen treffen müssen: die Verwendung von lediglich erster Ordnung Störungstheorie, oder Zeeman-Aufspaltungen groß gegenüber $k_B T$ und der Linienbreite.

²Dieses Beispiel ist numerisch trivial, da das Matrixelement von μ_z gleich 0 ist. Die Atomfunktionen 1P_1 und ${}^1\bar{P}_1$ sind Eigenfunktionen von L_z und S_z . Es gibt in der Tat keine \mathcal{B} -Terme in Atomen für Übergänge zwischen LS-Zuständen.

Versagen der Störungstheorie erster Ordnung

Die störungstheoretischen Ansätze in den Gleichungen 5.52 und 5.54 sind wichtig für die weitere Entwicklung der Beziehungen. Da die Matrix-Elemente von μ_z meist nur einige Bohrsche Magneton betragen, sind die Störungen durch das Magnetfeld relativ klein (bei moderaten magnetischen Feldern). Schwierigkeiten tauchen auf, wenn Zustände durch das Feld gemischt werden, die energetisch sehr nahe beieinander liegen, da dann Terme höherer Ordnung berücksichtigt werden müssen. Indem man alle von dem linearen Grenzfall abweichenden Terme in die Nullfeld-Terme von A und/oder J einbaut, kann formal der lineare Grenzfall wiederhergestellt werden. Wenn man die Gültigkeit der Störungstheorie erster Ordnung gewährleistet, bleiben noch zwei Annahmen für den linearen Grenzfall bestehen.

Sättigung: Zeeman-Aufspaltungen $\gtrsim k_B T$

Der magnetische zirkulare Dichroismus, den man mit einem \mathcal{C} -Term verbindet, steigt linear mit B/T . Geht B/T gegen unendlich, also für sehr hohe Magnetfelder oder sehr niedrige Temperaturen gibt es jedoch eine Grenze, ab der der MCD-Beitrag langsamer steigt. Eine weitere Steigerung von B/T bringt dann schließlich keinen weiteren Anstieg in dem MCD-Beitrag mehr. Diese Situation, die Abweichung vom linearen Grenzfall, nennt man Sättigung des Systems. Dieses Verhalten ist plausibel, wenn man sich vergegenwärtigt, wie \mathcal{C} -Terme entstehen (Gleichung 5.76 und folgende): ein Magnetfeld verursacht eine Änderung der Besetzung der Zeeman-Unterniveaus. Wird B/T entsprechend groß, besetzen alle Moleküle nur noch die untersten Zeeman-Niveaus und ein weiterer Anstieg von B/T kann keine weitere Änderung der Besetzung verursachen.

Um diesen Effekt auch quantitativ zu behandeln geht man wie schon in Abschnitt 5.2.3 beschrieben vor, macht aber *nicht* die Näherung, die zum Erreichen von Gleichung 5.55 notwendig war:

$$\exp\left(\frac{\langle A\alpha|\mu_z|A\alpha\rangle^0 B}{k_B T}\right) \approx 1 + \frac{\langle A\alpha|\mu_z|A\alpha\rangle^0 B}{k_B T}. \quad (5.85)$$

Als Konsequenz erhält man die Gleichung

$$\begin{aligned} \frac{\Delta A'}{\mathcal{E}} = & \frac{\gamma\mu_B B}{\sum_{\alpha\lambda} \exp(\langle A\alpha|\mu_z|A\alpha\rangle^0 B/k_B T)} \times \left\{ \sum_{\alpha\lambda} \exp\left(\frac{\langle A\alpha|\mu_z|A\alpha\rangle^0 B}{k_B T}\right) \right. \\ & \times \left[\mathcal{A}_1(\alpha\lambda) \left(\frac{-\partial f(\mathcal{E})}{\partial \mathcal{E}}\right) + \mathcal{B}_0(\alpha\lambda) f(\mathcal{E}) \right. \\ & \left. \left. + \left(|\langle A\alpha|m_{-1}|J\lambda\rangle^0|^2 - |\langle A\alpha|m_1|J\lambda\rangle^0|^2\right) \frac{f(\mathcal{E})}{\mu_B B} \right] \right\}, \end{aligned} \quad (5.86)$$

für $\mathcal{A}_1(\alpha\lambda)$ und $\mathcal{B}_0(\alpha\lambda)$ wurden die folgenden Beziehungen genutzt:

$$\mathcal{A}_1 \equiv \frac{1}{|A|} \sum_{\alpha\lambda} \mathcal{A}_1(\alpha\lambda) \quad \text{und} \quad \mathcal{B}_0 \equiv \frac{1}{|A|} \sum_{\alpha\lambda} \mathcal{B}_0(\alpha\lambda). \quad (5.87)$$

Gleichung (5.86) ist die quantitative Beschreibung des Sättigungs-Phänomens. Betrachtet man als nächstes das Sättigungsverhalten für den \mathcal{C} -Term, erhält man für das niedrigste Zeeman-Niveau $|A\alpha_1\rangle$ die folgende Beziehung für den MCD-Beitrag:

$$\left(\frac{\Delta A'}{\mathcal{E}}\right)_{\mathcal{C}(\text{sat})} = \gamma\Delta\alpha_1 f(\mathcal{E}). \quad (5.88)$$

Besteht der Grundzustand aus einem einzelnen Kramers-Paar, dann wird daraus [36, 37]:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\Delta A'}{\mathcal{E}}\right)_{\mathcal{C}(\text{sat})} &= \gamma\Delta\alpha f(\mathcal{E}) \tanh\left(\frac{\langle A\alpha|\mu_z|A\alpha\rangle^0 B}{k_B T}\right) \\ &\equiv \gamma\Delta\alpha f(\mathcal{E}) \tanh\left(\frac{g\mu_B B}{2k_B T}\right), \end{aligned} \quad (5.89)$$

dessen Form in Abbildung 5.7 dargestellt ist.

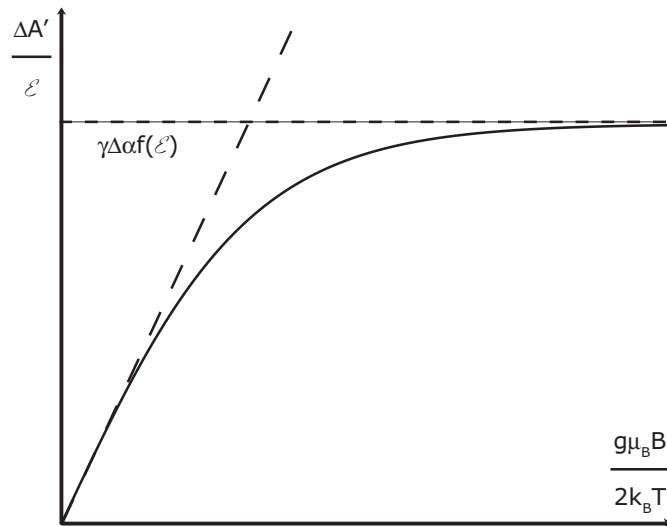


Abbildung 5.7: MCD-Sättigungsverhalten für einen isotropen oder orientierten Kramer-Doppel Grundzustand. Die gestrichelte Linie extrapoliert das normale \mathcal{C} -Term-Verhalten.

Diese einfache tanh-Form findet nur dann Anwendung, wenn der Grundzustand ein einzelnes Kramers-Paar ist. Die Beziehung versagt auch im allgemeinen, wenn die Moleküle zufällig orientiert sind.

Wenn \mathcal{C} -Terme im MCD-Spektrum auftauchen, ist es im allgemeinen möglich, das magnetische Moment des Grundzustands über das Verhältnis $\mathcal{C}_0/\mathcal{D}_0$ zu bestimmen (Abschnitt 5.2.4). Das gleiche Ergebnis kann man auch aus Sättigungsstudien gewinnen, ohne Absorptionsspektren aufnehmen zu müssen. Wenn die entsprechende Gleichung für $\Delta A/\mathcal{E}$ gilt, kann man die experimentellen Daten mit der Funktion fiten. Messungen dafür kann man vornehmen, indem man ein Maximum eines \mathcal{C} -Terms auswählt und bei fester Temperatur das Magnetfeld durchfährt.

Zeeman-Aufspaltung vergleichbar mit Linienbreite

Existiert ein schmales Band bei Temperaturen nennenswert oberhalb von flüssigem Helium, so wird die Zeeman-Aufspaltung vergleichbar mit der Bandbreite, ist aber klein gegenüber $k_B T$. In diesem Fall startet man wieder mit Gleichung 5.50, benutzt aber nicht Gleichung 5.58 und erhält dann

$$\frac{\Delta A'}{\mathcal{E}} = \frac{\gamma \mu_B B}{|A|} \sum_{\alpha\lambda} f'_{A\alpha, J\lambda}(\mathcal{E}) \left[\mathcal{B}_0(\alpha\lambda) + \frac{\mathcal{C}_0(\alpha\lambda)}{k_B T} + \mathcal{R}_0(\alpha\lambda) \right] \quad (5.90)$$

mit der gleichen Definition von $\mathcal{C}_0(\alpha\lambda)$ wie schon für $\mathcal{A}_1(\alpha\lambda)$ und $\mathcal{B}_0(\alpha\lambda)$ und mit

$$\mu_B B \mathcal{R}_0(\alpha\lambda) \equiv (|\langle A\alpha | m_{-1} | J\lambda \rangle|^2 - |\langle A\alpha | m_1 | J\lambda \rangle|^2) \quad (5.91)$$

und

$$f'_{A\alpha, J\lambda}(\mathcal{E}) = \frac{1}{N_G} \sum_g N_g \sum_j |\langle g | j \rangle|^2 \rho'_{A\alpha g, J\lambda j}(\mathcal{E}). \quad (5.92)$$

Der entscheidende neue Beitrag in Gleichung 5.90 ist $\mu_B B \mathcal{R}_0(\alpha\lambda)$, der unabhängig vom Feld ist. Durch diesen wird die Eigenschaft beschrieben, daß einzelne Zeeman-Übergänge zirkular polarisiert sind. Wird über alle diese Übergänge summiert, verschwinden solche Beiträge [36].

Sättigung und große Zeeman-Aufspaltung

Im allgemeinen Fall sind weder die Näherung 5.58 noch 5.85 gültig und es muss doch die Gleichung 5.50 ohne Näherungen angewandt werden. Jedem Zeeman-Übergang muss dann seine eigene feldabhängige Linienform-Funktion zugewiesen und $N'_{A\alpha g}$ muss mit Gleichung 5.55 berechnet werden. Für jede Frequenz muss der magnetische zirkulare Dichroismus berechnet und orientiert werden, er wird eine komplizierte Funktion sowohl des Feldes als auch der Temperatur sein. Es ist dann nicht mehr möglich, separate Beiträge mit zuweisbaren physikalischen Ursachen zu finden. Gilt außerdem die Born-Oppenheimer-Näherung nicht mehr, so muss auf eine Analyse der Momente zurückgegriffen werden.

5.3 Form der \mathcal{C} -Terme

Für Systeme mit $S > 1/2$ werden experimentell MCD-Signale gefunden, die mit der bisherigen Theorie nicht mehr übereinstimmen. So verändert sich das Signal der \mathcal{C} -Terme nicht mehr linear mit B/T und weicht auch von dem Sättigungsverhalten ab. Kurven, die bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen werden, überlagern einander nicht. Aus der Theorie hätte man erwartet, daß sich die Kurven überlagern. Das MCD-Signal kann ein Maximum durchlaufen und danach wieder sinken oder sogar das Vorzeichen wechseln. Solche Kurven sind in Abbildung 5.8 dargestellt. Das auftretende Verhalten konnte nicht verstanden werden, so daß die traditionelle Theorie ergänzt werden musste. F. Neese und Mitarbeiter haben eine Ergänzung zu der traditionellen Theorie in [44] gegeben.

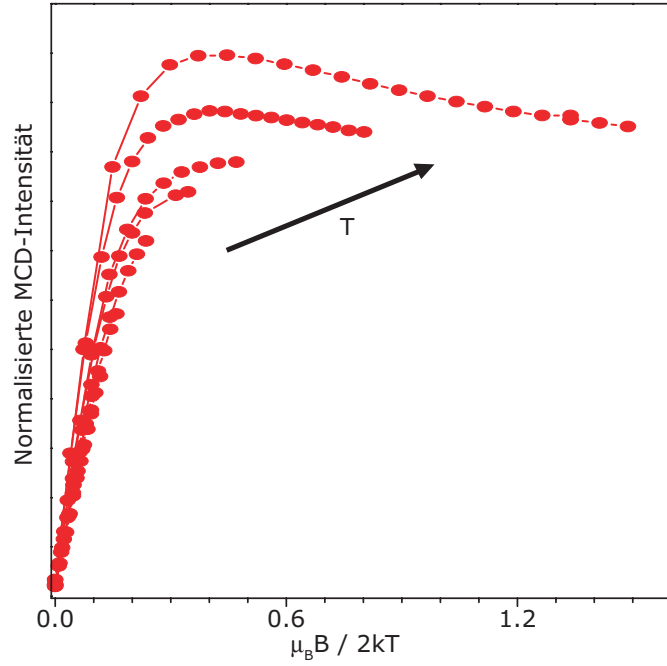


Abbildung 5.8: Bei Systemen mit $S > 1/2$ kann es dazu kommen, daß das MCD-Signal nicht mehr linear mit B und T variiert und außerdem Kurven, die bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen werden, einander nicht überlagern.

Für die Entwicklung der generellen Theorie geht Neese von dem allgemeinen Ansatz für das MCD-Signal aus, der durch Gleichung 5.48 gegeben ist. Für die generelle Untersuchung dieser Gleichung kann man zunächst für die Linienformfunktion $f(\mathcal{E})$ nicht nur die RS-Näherung benutzen, sondern sie als δ -Funktion annehmen. Normalerweise, wie schon in den vorangegangenen Abschnitten erläutert, werden erst im fixierten Laborsystem die Dispersionsgleichungen berechnet und dann über die molekularen Orientierungen gemittelt. Neese [44] folgt einer anderen Strategie, indem zuerst in Molekül-fixierte Koordinaten transformiert wird und dann über Magnetfeld-Orientierungen gemittelt wird. Mit der Übertragung ins Laborsystem, in dem das Licht sich entlang der z -Richtung ausbreitet, sind die Übergangsoperatoren durch $m_{\mp} = m_x \mp im_y$ gegeben. Aus Gleichung 5.48 erhält man damit (und mit $N_j = 0$)

$$\frac{\Delta A}{\mathcal{E}} = 2i\gamma \sum_{aj} N_a/N (\langle a|m_x|j \rangle \langle j|m_y|a \rangle - \langle a|m_y|j \rangle \langle j|m_x|a \rangle) \quad (5.93)$$

Die elektronischen Zustände werden in einem passenden Koordinatensystem der Moleküle berechnet. Das Dipol-Übergangs-Moment wird mit der Matrix $\mathbf{A}(\theta, \phi, \eta)$ und $\mathbf{r}_{\text{lab}} = \mathbf{A}\mathbf{r}_{\text{mol}}$ transformiert [51]:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \cos \phi \cos \eta - \cos \theta \sin \phi \sin \eta & \sin \phi \cos \eta + \cos \theta \cos \phi \sin \eta & \sin \theta \sin \eta \\ -\cos \phi \sin \eta - \cos \theta \sin \phi \cos \eta & -\sin \phi \sin \eta + \cos \theta \cos \phi \cos \eta & \sin \theta \cos \eta \\ \sin \theta \sin \phi & -\sin \theta \cos \phi & \cos \phi \end{pmatrix} \quad (5.94)$$

Die Winkel sind dabei wie folgt definiert: θ ist der Winkel zwischen der Lichtausbreitung und der molekularen z -Achse, ϕ gibt den Winkel zwischen der Projektion der Ausbreitungsrichtung auf die molekulare x, y -Ebene und der molekularen y -Achse an, η wird für

Magnetischer zirkularer Dichroismus

die weitere Rechnung nicht benötigt und nur der Vollständigkeit halber angegeben. Damit erhält man

$$\frac{\Delta A}{\mathcal{E}} = -\gamma \sum_{aj} N_a \left(\sum_{uvw} \epsilon_{uvw} l_u \Im \langle a | m_v | j \rangle \langle j | m_w | a \rangle \right) \quad (5.95)$$

mit $\epsilon_{uvw} = 1$ für $uvw = xyz, zxy, yzx$ und $\epsilon_{uvw} = 0$ für alle anderen Permutationen, und l_u ($u = x, y, z$) durch $\mathbf{l} = (\sin \theta \sin \phi, \sin \theta \cos \phi, \cos \theta)$ gegeben.

Neese [44] nimmt dann explizite Formen für die Zustände a und j mit Spin-Orbit-Kopplung (SOC, engl.: spin-orbit-coupling) an und läßt dann ein Magnetfeld auf sie einwirken. Jede Wellenfunktion, die der Born-Oppenheimer-Näherung gehorcht, kann als Produkt einer räumlichen Funktion und einer Spinfunktion, die von dem Gesamtspin S und der Projektion M abhängt, geschrieben werden. Die elektrischen Dipol-Matrixelemente hängen nur von dem räumlichen Teil ab, so daß man nur noch die verschiedenen Komponenten von M mit den Grund- und angeregten Zuständen verknüpfen muss. Der Spin wird so direkt bearbeitet, die übriggebliebenen Gleichungen beinhalten nur noch die räumlichen Anteile der Zustände. Ein Schema dazu ist in Abbildung 5.9 dargestellt.

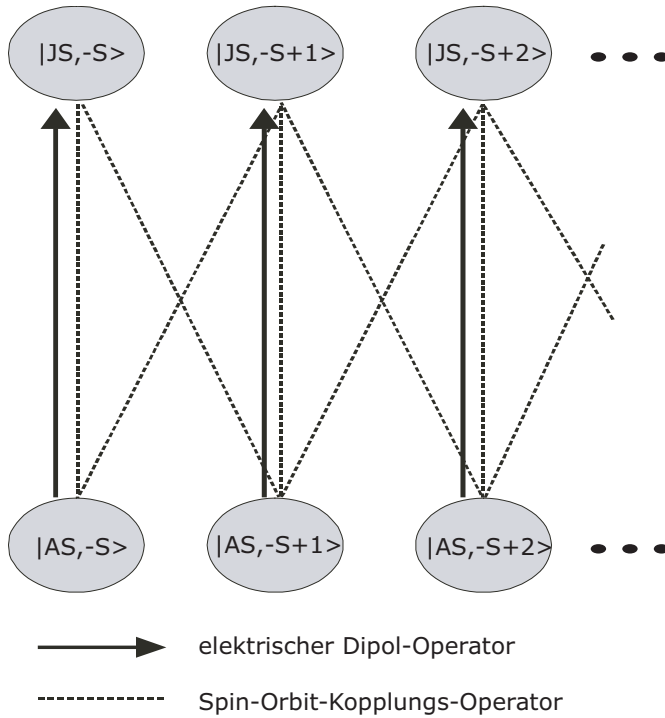


Abbildung 5.9: Model zur Allgemeinen Theorie für nichtlinearen MCD. Durchgezogene Linien indizieren elektronische Dipol-Operatoren, gestrichelte Linien stehen für Spin-Orbit-Kopplungs-Operatoren.

In einem ersten Schritt wird ein orthonormaler Satz von Mehrelektronen-Wellenfunktionen $\{|\alpha S_\alpha M\rangle_0\}$ angenommen. Dieser Satz von Zuständen soll den Born-Oppenheimer Hamiltonian diagonalisieren, also: $\mathcal{H}_{\text{BO}}|\alpha S_\alpha M\rangle_0 = \mathcal{E}_\alpha|\alpha S_\alpha M\rangle_0$. Der Satz von Zuständen kann in vier Untergruppen eingeteilt werden:

1. den A -Satz der $2S + 1$ Komponenten der räumlich nicht entarteten Grundzustände,
2. den J -Satz der $2S+1$ ebenfalls nicht entarteten aber angeregten Zustände mit gleichem Spin wie A ,
3. den K -Satz mit allen anderen Zusänden mit Spin S und
4. die restlichen Zutände, die einen anderen Spin als der Grundzustand haben und vernachlässigt werden können (da $\langle m \rangle$ spin-verboden ist).

In einem zweiten Schritt wird die Spin-Orbit-Kopplung berücksichtigt. Hier wird eine Einzelelektronen-Näherung benutzt, die Hamilton-Funktion der Spin-Orbit-Kopplung,

$$\mathcal{H}_{\text{SOC}} \approx \sum_{N,j} \xi(r_{iN}) \mathbf{l}_N(i) \mathbf{s}(i) = \sum_{m=0,\pm 1} (-1)^m \sum_i h_{-m}(i) s_m(i) \quad (5.96)$$

mit $\xi(r_{iN}) = (\alpha^2/2)(Z_N^{\text{eff}}/r_{iN}^3)$ und α der Feinstrukturkonstante ($\approx 1/137$), ergibt sich aus [145, 146]. Der Vektor $\mathbf{l}_N(i)$ ist der Bahndrehimpuls des i -ten Elektrons relativ zu dem Kern N . Für die Übergangs-Dipol-Momente zwischen den gestörten Zuständen werden die elektrischen Dipol-Operatoren $\mathbf{m} = \sum_N Z_N \mathbf{R}_N - \sum_i \mathbf{r}_i$ benutzt, mit der Ladung Z_N und der Position \mathbf{R}_N des N -ten-Kerns und der Position \mathbf{r}_i des i -ten Elektrons. Mit diesen Schritten erhält man schließlich für die gestörten Übergangsmomente:

$$\begin{aligned} \langle ASM | \mathbf{m} | JSM' \rangle &= \delta_{MM'} \mathbf{D}^{AJ} + \Delta_{JA}^{-1} \sum_m -1^m Y_{-m}^{AJ} \begin{pmatrix} S & 1 & S \\ M' & m & M \end{pmatrix} (\mathbf{D}^{AA} - \mathbf{D}^{JJ}) \\ &\quad - \sum_{K \neq A, J} \Delta_{KJ}^{-1} \sum_m (-1)^m Y_{-m}^{KJ} \begin{pmatrix} S & 1 & S \\ M' & m & M \end{pmatrix} \mathbf{D}^{AK} \\ &\quad - \sum_{K \neq A, J} \Delta_{KA}^{-1} \sum_m (-1)^m Y_{-m}^{AK} \begin{pmatrix} S & 1 & S \\ M' & m & M \end{pmatrix} \mathbf{D}^{KJ}, \end{aligned} \quad (5.97)$$

die Abkürzung $\mathbf{D}^{AB} = \langle ASS | \mathbf{m} | BSS \rangle_0$ bezeichnet die Übergangs-Dipol-Momente, die Null-Ordnungs-Zustände beinhalten und Terme, bei denen das Produkt der Energie-Nenner vernachlässigt wurde. Das reduzierte Matrixelement Y_{-m}^{AB} wird aus Standardkomponenten der Clebsch-Gordon Koeffizienten mit $S = M$ bestimmt:

$$Y_{-m}^{AB} = \frac{\sqrt{S(S+1)}}{S} \langle ASS | \sum_i h_{-m}(i) s_0(i) | BSS \rangle_0 \quad (5.98)$$

Der erste Beitrag in Gleichung 5.97 ist das ungestörte oder intrinsische Übergangsmoment für den $A \rightarrow J$ -Übergang. Die Spin-Orbit-Kopplung zwischen den Zuständen A und J ist proportional zu der Differenz der Dipol-Momente zwischen den zwei Zuständen und schlägt sich in dem zweiten Beitrag nieder. Im dritten Term kommt das Ausborgen von Intensität des Übergangs $A \rightarrow K$ aufgrund von Spin-Orbit-Kopplung zwischen Zuständen K und J zum tragen. Der letzte Beitrag kann als das Ausborgen von Intensität von einem virtuellen angeregten Übergang $J \rightarrow K$ interpretiert werden, der durch die Spin-Orbit-Kopplung

zwischen A und K verursacht wird. Diese Näherung erster Ordnung wird die \mathcal{C} -Term Intensitäten nicht exakt liefern, aber dennoch gute erste Erkenntnisse für das Problem.

Ein angelegtes Magnetfeld wird die folgenden Effekte haben: (a) das Feld wird ein Mischen zwischen den M -Komponenten der Anfangszustände $|ASM\rangle$ und der Endzustände $|JSM\rangle$ induzieren und (b) es wird die relativen Energien verändern und demnach die Besetzung N_a der Grundzustands-Unterniveaus ändern. Ist die Änderung in der Energie der angeregten Zustände durch das Feld klein (was eine Vernachlässigung der \mathcal{A} -Terme bedeutet), und mischen die Anfangszustände nur miteinander (was eine Vernachlässigung bestimmter \mathcal{B} -Terme bedeutet) und vernachlässigt man zudem die Nullfeldaufspaltung des angeregten Zustands, dann kann man die Gleichung 5.95 über die $2S + 1$ Komponenten summieren. Man erhält dann für den magnetischen zirkularen Dichroismus des Übergangs $A \rightarrow J$:

$$\frac{\Delta A}{\mathcal{E}} = -\gamma \sum_i N_i \left(\sum_{uvw} r_{uvw} l_u \sum_{M,M'} \Im \left[U_{Mi}^* U_{M'i} \times \sum_{M''} \langle ASM | m_v | JSM'' \rangle \langle JSM'' | m_w | ASM' \rangle \right] \right). \quad (5.99)$$

Die komplexe Einheitsmatrix \mathbf{U} beschreibt die Umwandlung der Zustände $|ASM\rangle$ zu den Zuständen, die vom magnetischen Feld abhängen. Die Besetzungszahl N_i wird mit Boltzmann-Statistik bestimmt:

$$N_i = Z^{-1} \exp(-\mathcal{E}_i^{(A)}/k_B T) \quad \text{mit} \quad Z = \sum_i \exp(-\mathcal{E}_i^{(A)}/k_B T). \quad (5.100)$$

Bei der Berechnung wird implizit angenommen, daß es keinen thermisch erreichbaren angeregten elektronischen Zustand gibt³.

Im nächsten Schritt wird Gleichung 5.97 in Gleichung 5.99 eingesetzt, um den Einfluß der Spin-Orbit-Kopplung auf den magnetischen zirkularen Dichroismus explizit zu berechnen. Mit einigen Annahmen [44] bleiben drei Beiträge zu $\Delta A/\mathcal{E}$ übrig. Diese sind (a) proportional zu der Differenz der Dipol-Momente zwischen den Grundzuständen und den angeregten Zuständen, (b) enthalten Terme, die aus der Spin-Orbit-Kopplung des angeregten Zustands J mit Zwischenzuständen K herrühren und (c) enthalten Terme, die durch die SOC der Zwischenzustände K mit den Grundzuständen A verursacht werden [44]. Mit diversen Umrechnungen erhält man schließlich:

³Bei der späteren Betrachtung der LD-LISC-Komplexe wird sich herausstellen, daß dies ein kritischer Punkt in deren theoretischer Beschreibung ist, da es dort nahe Bahndrehimpuls-entartete Zustände gibt.

$$\begin{aligned}
\frac{\Delta A^{(1)}}{\mathcal{E}} &= \frac{\gamma}{S} \mathbf{1}(\mathbf{D}^{AJ} \times \mathbf{D}^{JA}) \Delta_{JA}^{-1} \sum_i N_i (\bar{L}_x^{AJ} \langle S_x \rangle_i + \bar{L}_y^{AJ} \langle S_y \rangle_i \bar{L}_z^{AJ} \langle S_z \rangle_i) \\
\frac{\Delta A^{(2)}}{\mathcal{E}} &= \frac{\gamma}{S} \sum_{K \neq A, J} \mathbf{1}(\mathbf{D}^{KA} \times \mathbf{D}^{AJ}) \Delta_{KJ}^{-1} \sum_i N_i (\bar{L}_x^{KJ} \langle S_x \rangle_i + \bar{L}_y^{KJ} \langle S_y \rangle_i \bar{L}_z^{KJ} \langle S_z \rangle_i) \quad (5.101) \\
\frac{\Delta A^{(3)}}{\mathcal{E}} &= \frac{\gamma}{S} \sum_{K \neq A, J} \mathbf{1}(\mathbf{D}^{AJ} \times \mathbf{D}^{JK}) \Delta_{KA}^{-1} \sum_i N_i (\bar{L}_x^{KA} \langle S_x \rangle_i + \bar{L}_y^{KA} \langle S_y \rangle_i \bar{L}_z^{KA} \langle S_z \rangle_i)
\end{aligned}$$

mit der Abkürzung

$$\bar{L}_p^{AJ} = \Im \langle ASS | \sum_i h_p(i) s_0(i) | JSS \rangle_0. \quad (5.102)$$

Die Gleichungen 5.101 bestimmen das Vorzeichen und die Größe des MCD-Signals eines Übergangs zwischen räumlich nicht entarteten Zuständen A und J eines Systems als Funktion des Magnetfelds, der Temperatur und der relativen Orientierung. Eine Integration über alle Magnetfeld-Orientierungen ergibt das gemittelte MCD-Spektrum

$$\langle \Delta A \rangle(\mathcal{E}) = \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{\Delta A^{(1)} + \Delta A^{(2)} + \Delta A^{(3)}}{\mathcal{E}} \sin \theta d\theta d\phi. \quad (5.103)$$

Aus den Gleichungen 5.101 sieht man, daß es SOC geben muss, damit MCD auftritt. Je kleiner die Energiedifferenz zwischen den beiden beteiligten Zuständen und je größer die SOC Matrix-Elemente sind, desto effektiver wird die SOC sein. Außerdem muss ein Übergangsmoment existieren, das eine nicht verschwindende Projektion auf die Richtung des Magnetfelds besitzt.

Für orthorhombische Systeme lassen sich die Gleichungen 5.101 recht direkt interpretieren. Für jedes Paar von Zuständen gibt es nur eine Komponente des Übergangsdipolmoments und eine nichtverschwindende Komponente der Spin-Orbit-Kopplung. Ist der Übergang $A \rightarrow J$ x -polarisiert ($\mathbf{D}^{AJ} = (m_x^{AJ}, 0, 0)^T$; $\Gamma_A \otimes \Gamma_J = B_{3u}$) und der Übergang $A \rightarrow K$ y -polarisiert mit $\mathbf{D}^{AK} = (0, m_y^{AK}, 0)^T$; $\Gamma_A \otimes \Gamma_K = B_{2u}$, dann zeigt die Gruppentheorie, daß die einzige SOC-Komponente, die einen Beitrag liefert, \bar{L}_z^{KJ} ist ($\Gamma_J \otimes \Gamma_K = B_{1g} = \Gamma_{R_z}$). Man erhält dann

$$\frac{\Delta A}{\mathcal{E}} = \frac{\gamma}{S} l_z M_{xy}^{\text{eff}} \sum_i N_i \langle S_z \rangle_i \quad (5.104)$$

mit $M_{xy}^{\text{eff}} = m_x^{AJ} m_y^{AK} \bar{L}_z^{KJ} \Delta_{KJ}^{-1}$. Für zufällig orientierte Proben bei einer Geometrie, die man als orthorhombisch annähern kann, kann man die MCD-Magnetisierungskurven mit der Beziehung

$$\frac{\Delta A}{\mathcal{E}} = \frac{\gamma}{4\pi S} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sum_i N_i \left[l_x \langle S_x \rangle_i M_{yz}^{\text{eff}} + l_y \langle S_y \rangle_i M_{xz}^{\text{eff}} + l_z \langle S_z \rangle_i M_{xy}^{\text{eff}} \right] \sin \theta d\theta d\phi \quad (5.105)$$

akzeptabel annähern und experimentelle Daten auswerten. Man muss sich hier nicht mit den Komplexitäten der expliziten Berechnung der SOC auseinandersetzen, wenn experimentelle Daten vorliegen und verglichen werden können. Liegen Werte für M_{xy}^{eff} , M_{xz}^{eff} und M_{yz}^{eff} vor, können diese Werte theoretisch analysiert werden.

Neese et. al. [44] simulieren die Sättigungsmagnetisierung für verschiedene Spinzustände ($S = 1/2$ und $S = 5/2$). Den Standard Spin-Hamiltonian erhält man aus [147] und hat die Form

$$\mathcal{H}_{\text{spin}} = \mu_B \mathbf{B} \mathbf{g} \mathbf{S} + D[S_z^2 - (1/3)S(S+1)] + E[S_x^2 - S_y^2] \quad (5.106)$$

Das Koordinaten-System diagonalisiert den D -Tensor und führt zu $0 \leq E/D \leq 1/3$ [148]. Die Parameter D und E bestimmen die achsiale und rhombische Nullfeldaufspaltung. Für jeden Magnetfeld-Punkt und jede Orientierung wird der Spin-Hamiltonian in Gleichung 5.106 diagonalisiert und Spin-Erwartungswerte aus den resultierenden Eigenvektoren berechnet

$$\langle S_p \rangle_i = \sum_{M, M'} U_{Mi}^* U_{M'i} \langle SM | S_p | SM' \rangle. \quad (5.107)$$

Experimentelle Daten werden analysiert, indem die effektiven Übergangs-Momente M_{xy}^{eff} , M_{xz}^{eff} , M_{yz}^{eff} und/oder die Parameter des Spin-Hamiltonians, zusammen mit einem Skalierungsfaktor, $A_{\text{satlim}} = X\gamma/(4\pi S)$, gefittet werden, wobei X ein frei wählbarer spektroskopischer Parameter ist, der die experimentellen Gegebenheiten berücksichtigt.

Für High-Spin-Systeme beschreibt Neese [44] exemplarisch den Fall $S = 5/2$. Für die Bestimmung des MCD- \mathcal{C} -Term Sättigungsverhaltens müssen die Grenzen der Gültigkeit der relativen Beiträge des ZFS- und des Zeeman-Terms berücksichtigt werden.

5.3.1 Sättigungsmagnetisierungen bei verschiedenen Nullfeldaufspaltungen

Große Nullfeldaufspaltung

Ist der ZFS-Parameter D groß gegenüber der Zeeman-Aufspaltung wird sich das Kramers-System mit Spin S wie $(2S+1)/2$ einzelne „ $S = 1/2$ “-Systeme mit effektiven g -Faktoren verhalten. Man erhält $\langle S_p \rangle_d = \pm 1/2(\tilde{g}_p^{(d)}/g_p)$ für ein Feld entlang der Richtung p für das d -te Douplet, die Tilde bezeichnet einen effektiven g -Faktor. Aus Gleichung 5.105 kann erwartet werden, daß die effektiven g -Faktoren der niedrigsten besetzten Niveaus senkrecht zu der Polarisationssebene das Verhalten der MCD-Sättigungsmagnetisierung bestimmen.

Eines der wesentlichen Resultate von Neese [44] ist es, daß die Beiträge von allen Kramers-Douplets zum \mathcal{C} -Term-Beitrag in einer strengen und einfachen Weise verknüpft sind, die aus den Vektor-Kopplungs-Koeffizienten herrühren. Um die theoretischen Vorhersagen zu verifizieren, wurden sie mit experimentellen Daten verglichen [149]. Die Theorie sagt trotz einiger kleiner Abweichungen die experimentell beobachteten Trends korrekt vorher.

Um den ganzen B/T -Bereich zu umfassen, kann man numerische Simulationen für verschiedene Werte von D und E/D und verschiedene Polarisierungen vornehmen. Abbildung 5.10 zeigt das Verhalten eines Systems mit großer negativer Nullfeldaufspaltung ($D = -10 \text{ cm}^{-1}$ und $S = 5/2$). Daran sieht man das generelle Resultat, daß mit steigendem effektiven g-Faktor senkrecht zu der Polarisierungsebene (a) die anfängliche Steigung der Magnetisierungskurve ansteigt, (b) die Sättigungsgrenze ansteigt, und (c) das Nesting-Verhalten der Isotherme weniger stark ausgeprägt wird.

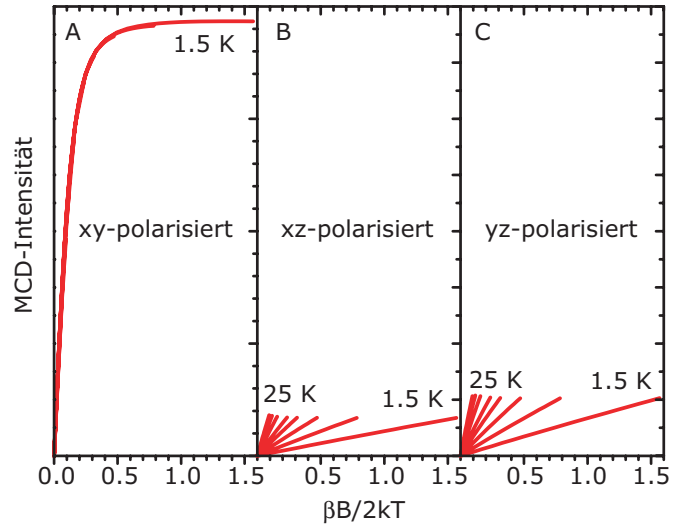


Abbildung 5.10: Gerechnete Sättigungsmagnetisierung für ein $S = 5/2$ -System mit großem negativem ZFS ($D = -10 \text{ cm}^{-1}$, $E/D = 0$) als Funktion der Übergangspolarisation [44].

Für negatives D und $E/D = 0$ hat das Kramers-Douplet des Grundzustands einen großen Wert ($\tilde{g}_z^{(1)} = 10$) und führt zu einem sehr steilen Verhalten ohne Nesting für x, y -Polarisationen. Auf der anderen Seite führen sehr kleine Werte $\tilde{g}_{x,y}^{(1)} = 0$ in Bild B und C von Abbildung 5.10 zu schwachen MCD-Signalen und starkem Nesting [44].

Ist D stattdessen positiv und $E/D = 0$, hat das Kramers-Douplet des Grundzustands einen relativ kleinen effektiven g-Faktor $\tilde{g}_z^{(1)} = 2$ und größere Werte für $\tilde{g}_{x,y}^{(1)} = 6$. Dies führt zu Nesting für alle Polarisationen. Ist dagegen $E/D \neq 0$ dann verlieren die xz -polarisierten Übergänge das Nesting und das MCD-Signal wird sehr groß [44].

Bei der MCD-Analyse von Systemen mit großem ZFS entstehen immer dann Doppeldeutigkeiten, wenn die effektiven g-Faktoren vergleichbar groß sind. So ist es schwierig, zwischen einem System mit $D < 0, E/D = 0$ und x, y -Polarisation und einem System mit $D > 0, E/D = 1/3$ und x, z -Polarisation zu unterscheiden. Hier werden noch zusätzliche Informationen aus anderen Experimenten wie EPR benötigt, um eine Entscheidung zu treffen.

Kleine Nullfeldaufspaltung

Genau der gegenteilige Grenzfall tritt auf, wenn die Nullfeldaufspaltung klein gegenüber der Zeeman-Aufspaltung ist. Wenn der g-Tensor isotrop ist, dann ist das Eigenwertproblem des Spin-Hamiltonians leicht gelöst und ergibt Paare von Zuständen mit den Quantenzahlen

$\pm M$ ($M = -S, \dots, S$) die entlang des Feldes quantisiert sind. Die Mittelung über die Orientierungen kann dann exakt gelöst werden und ergibt die Brillouin-Funktion B_S für den Spin S [150, 151]:

$$\frac{\Delta A}{\varepsilon} = K' B_S \left(\frac{g\mu_B B}{2k_B T} \right) = K' \left\{ \frac{2S+1}{2S} \coth \left(\frac{(2S+1)g\mu_B B}{k_B T} \right) - \frac{1}{2S} \coth \left(\frac{g\mu_B B}{k_B T} \right) \right\} \quad (5.108)$$

wobei K' alle konstanten Faktoren beinhaltet. Im Grenzfall ohne ZFS kommt es nicht zu Nesting in den Sättigungskurven der Magnetisierung und das MCD-Signal gibt keinen Aufschluß über Übergangspolarisationen.

Es darf nicht der Schluß gezogen werden, daß kein Nesting eine verschwindende Nullfeldaufspaltung bedeutet; wie oben gezeigt tritt auch dann für einige Polarisationen kein Nesting auf, wenn das ZFS groß ist und man einen großen effektiven g -Faktor für das niedrigste Douplet hat. In den meisten Fällen kann also nicht einfach mit einer Brillouin-Funktion den Spin des Grundzustandes bestimmt werden.

Mittlere Nullfeldaufspaltung

Der am schwierigsten zu interpretierende Fall ist es, wenn die ZFS in der Größenordnung von einigen Wellenzahlen ist. Der Elektronenspin wird in diesem Fall anfangs durch die Nullfeldaufspaltung entlang der molekularen z -Richtung quantisiert. Mit steigendem externem Magnetfeld werden die Zeeman-Aufspaltungen und die Nullfeldaufspaltung zunächst vergleichbar groß, bis das Feld stark genug ist, um den Elektronenspin komplett entlang des externen Feldes auszurichten. In diesen Fällen kann man das Verhalten der Spinnerwartungswerte nicht mehr exakt lösen und man ist auf Simulationen angewiesen, um den ganzen B/T -Parameterbereich zu umfassen und experimentelle Daten zu analysieren. Bei mittlerer Nullfeldaufspaltung tritt immer ein signifikantes Nesting auf. Neese [44] zeigt Beispiele für sowohl negative wie auch positive mittlere ZFS. Als Ergebnis kann man daraus schließen, daß in Systemen mit mittlerem ZFS (vermiedenes) Level Crossing und off-Achsen-Effekte von dominanter Bedeutung sind. Bei Systemen mit negativem ZFS ($D < 0$) dominiert das off-Achsen-Verhalten des niedrigsten Unterniveaus über den ganzen Magnetfeldbereich, während bei $D > 0$ Beiträge von verschiedenen Unterniveaus existieren, die nicht kreuzen (engl.: avoided crossing). Aus dem vermiedenen Kreuzen folgt ein starker Unterschied in dem Charakter der Wellenfunktion des Grundzustands-Unterniveaus mit steigendem Magnetfeld. Die Sättigungskurve der Magnetisierung ist stark abhängig von dem Vorzeichen und der Größe von D , eine Bestimmung von D aus experimentellen Daten im Fall von mittlerer Nullfeldaufspaltung ist plausibel durchführbar.

5.3.2 Vorzeichen der \mathcal{C} -Terme

Aus Molekül-Orbital-Berechnungen kann man das Vorzeichen der \mathcal{C} -Terme bestimmen [44]. Aus dem linearen Grenzfall von Gleichung 5.105 und einer Mittelung über alle Winkel erhält man für $S = 1/2$ -Systeme

$$\frac{\Delta A}{\mathcal{E}} = -\gamma \frac{\mu_B B}{2k_B T} \left\{ \frac{1}{3} \left[M_{yz}^{\text{eff}} g_x + M_{xz}^{\text{eff}} g_y + M_{xy}^{\text{eff}} g_z \right] \right\}, \quad (5.109)$$

mit dem Parameter $\bar{\mathcal{C}}_0$ für den Ausdruck in den geschweiften Klammern. Mit diesem Ausdruck und den Übergangsdipolmomenten und den SOC Matrixelementen kann man dann Beziehungen für $\bar{\mathcal{C}}_0$ finden, die zu den Übergängen von einem doppelt besetztem Molekülorbital ψ_0 oder von einem ungepaarten Elektron in ψ_0 in ein leeres Molekülorbital ψ_a gehören. Diese Beziehungen für d^1 und d^9 -Systeme sagt \mathcal{C} -Terme mit unterschiedlichen Vorzeichen für vergleichbare Übergänge in den Systemen vorher [44].

Die Vorgehensweise für HS-Systeme ist dem für LS-Systeme (mit $S \neq 0$) ähnlich, man leitet den \mathcal{C} -Term des $(2S + 1)/2$ Kramers-Douplets des Grundzustands aus dem linearen Grenzfall ab. Im Fall großer Nullfeldaufspaltung benutzt man wegen der Dominanz der ZFS-Terme die Eigenfunktionen von $\mathcal{H}_{\text{BO}} + \mathcal{H}_{\text{ZFS}}$ als unabhängige Basis und konstruiert dann mit Störungstheorie erster Ordnung die feldabhängigen Zustände. Die Energien der zwei Komponenten des d -ten Douplets bei Nullfeldaufspaltung und Zeeman-Wechselwirkung sind durch

$$\mathcal{E}_{\pm}^{(d)} = \mathcal{E}^{(d)} \pm 1/2 \tilde{g}^{(d)} \mu_B B \quad (5.110)$$

gegeben, wenn $\mathcal{E}^{(d)}$ die Energie des d -ten Douplets bei Nullfeld ist. Mit einigen Umformungen erhält man daraus:

$$\frac{\Delta A}{\mathcal{E}} = \gamma \sum_d \alpha_d \frac{\mu_B B}{k_B T} \bar{\mathcal{C}}_0^{(d)} \quad \text{mit} \quad \bar{\mathcal{C}}_0^{(d)} = -\frac{1}{12S} \left(\tilde{g}_x^{(d)} M_{yz}^{\text{eff}} + \tilde{g}_y^{(d)} M_{xz}^{\text{eff}} + \tilde{g}_z^{(d)} M_{xy}^{\text{eff}} \right). \quad (5.111)$$

Mit der obigen Gleichung können nicht nur die relativen Beiträge jedes Douplets zu der gesamten MCD \mathcal{C} -Term-Intensität berechnet werden, sondern auch das Gesamtvorzeichen vorhergesagt werden. Für kleine und mittlere Nullfeldaufspaltungen berechnet man die \mathcal{C} -Term-Vorzeichen im Grenzfall der Sättigung, also bei tiefen Temperaturen und hohen Magnetfeldern. Dann ist nur das unterste Zeeman-Niveau besetzt und hat bei einem isotropen g -Tensor einen Spin-Erwartungswert von $-S$ in Richtung des angelegten Magnetfeldes. Mit diesem Wert und Integration ergibt sich aus Gleichung 5.105

$$\frac{\Delta A}{\mathcal{E}} = -\frac{1}{3} \gamma \left\{ M_{xy}^{\text{eff}} + M_{xz}^{\text{eff}} + M_{yz}^{\text{eff}} \right\}. \quad (5.112)$$

In diesem Spezialfall ist der magnetische zirkulare Dichroismus unabhängig von dem Feld, der Temperatur und den effektiven g -Faktoren.

5.4 Magnetischer Zirkularer Dichroismus von Fe(II)

Als Spezialfall soll hier noch der magnetische zirkulare Dichroismus von Eisen in der zweiten Oxidationsstufe behandelt werden. Diese Arbeit widmet sich der Untersuchung eines

Magnetischer zirkularer Dichroismus

Eisen(II)-Systems, weshalb die Darstellung dieses Spezialfalles besonders relevant ist. Fe(II) kann zwei Spinzustände annehmen, den LS-Zustand mit $S = 0$ und den HS-Zustand mit $S = 2$ (Siehe auch Abschnitt 3). Für einen $S = 0$ -Zustand ist kein \mathcal{C} -Term-Signal zu erwarten, da diese von entarteten Grundzuständen herrührt. \mathcal{C} -Terme sind jedoch die interessantesten Terme, will man Erkenntnisse über die magnetischen Grundzustandseigenschaften des Moleküls gewinnen und Aussagen über die Nullfeldaufspaltung treffen.

Ein Fe(II)-Komplex wurde bereits 1970 von Hollebne et. al mit MCD untersucht [152]. Von 1,10-Phenanthrolin und einigen seiner Chelat-Komplexe wurden MCD-Spektren über einen breiten Wellenlängenbereich aufgenommen. Die Kurven an dem $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ -Komplex sind in Abbildung 5.11 dargestellt. Die oberen Kurven zeigen die Absorptionsspektren von $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ (durchgezogene Linie) und 1,10-Phenanthrolin (Strich-Punkt-Linie) und die unteren Kurven die MCD-Spektren von $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ (gestrichelte Linie) und 1,10-Phenanthrolin (gepunktete Linie) in einem Wellenlängenbereich von 200 - 600 nm.

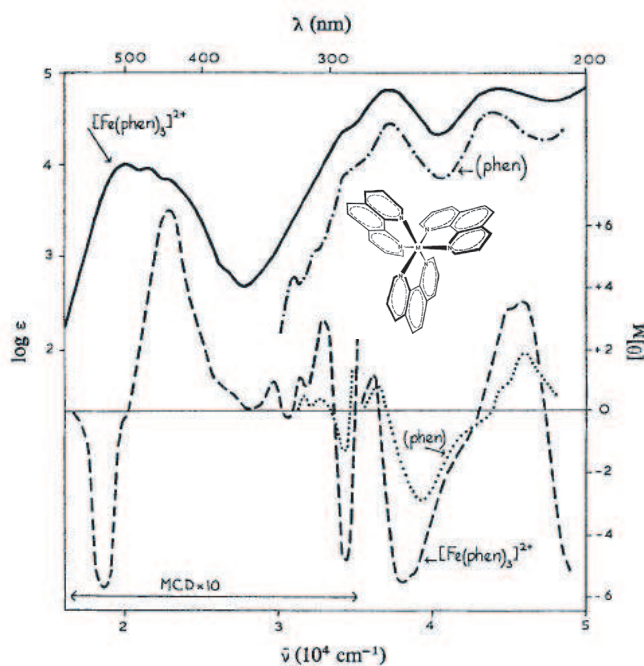


Abbildung 5.11: Oberer Graph: Absorptionsspektren von $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ (durchgezogene Linie) und 1,10-Phenanthrolin (Strich-Punkt-Linie). Unterer Graph: MCD-Spektren von $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ (gestrichelte Linie) und 1,10-Phenanthrolin (gepunktete Linie) [152].

Einer der wesentlichen Vorteile der MCD-Spektroskopie gegenüber der Absorptionsspektroskopie ist direkt sichtbar: die deutlich größere Auflösung der einzelnen Bänder durch MCD-Bänder mit verschiedenen Vorzeichen.

Die Analyse von Hollebne [152] ergab dominierende \mathcal{B} -Terme mit gegensätzlichen Vorzeichen für den untersuchten Komplex im sichtbaren Wellenlängenbereich (Ladungstransferband bei $\sim 11000 \text{ cm}^{-1}$). Die Untersuchung an verschiedenen Metallkomplexen zielte auf die Unterscheidung der Ligandenorbitale, zu denen der Ladungstransfer stattfindet. Man kann jedoch erste Erkenntnisse über die Geometrien und die entsprechenden Grundzustände, die durch das Ligandenfeld entstehen, gewinnen.

Sehr viele MCD-Untersuchungen an Komplexen mit Eisen(II) wurden von der Gruppe um E. I. Solomon [153] in Stanford an sogenannten Hämen durchgeführt und auch mit einem theoretischen Fundament versehen [44, 154]. Häme sind eine Klasse von Farbstoffen, die aus Eisen-Porphyrinkomplexen bestehen. Der wohl bekannteste Vertreter ist der eisenhaltige Farbstoff der roten Blutkörperchen, das Fe-Protoporphyrin IX, auch einfach Häm genannt. Ein Porphyrin-Ligand wird an ein Eisenion gebunden. Zusammen mit einem in den Erythrozyten vorkommenden Eiweiß (dem Globin) bildet es Hämoglobin, das für die Sauerstoffaufnahme des Körpers eine zentrale Rolle spielt. Auch in anderen Enzymen wie z. B. Cytochromen oder Myoglobin sind Häm-Gruppen ein zentraler Baustein. Diese Systeme sind verantwortlich für Sauerstoffbindung, Sauerstoffaktivierung und mehrfache Elektronenreduktion [155]. Neben den Häm-Enzymen gibt es auch eine Reihe Enzyme, die keine Häme sind, zu denen sich die Untersuchungen mit MCD-Spektroskopie in der jüngsten Zeit hingewandt haben [154, 156]. Die Untersuchungen schließen Komplexe mit Eisen in der zweiten (Fe(II)) und in der dritten (Fe(III)) Oxidationsstufe ein, wobei hier nur der erste Fall beschrieben wird, und auch nur der HS-Zustand betrachtet wird.

5.4.1 Aufspaltung der Orbitale durch Störung der Symmetrie

Die elektronische Struktur von Fe(II) im HS-Zustand wird in dem Tanabe-Sugano-Diagramm in Abbildung 3.3 beschrieben. Der Grundzustand ist ${}^5T_{2g}$ mit $S = 2$ für einen gewissen Bereich der Ligandenfeldstärke. Da $d \rightarrow d$ -Übergänge Paritätsverboten sind [154] erwartet man, nur elektronische Übergänge in Spin-erlaubte angeregte Zustände im Spektrum zu sehen. In Fe(II) ist das der 5E_g -Zustand bei $10Dq$. Sowohl der Grundzustand ${}^5T_{2g}$ und der angeregte Zustand sind im Drehimpuls entartet und werden in einer Umgebung mit einer niedrigen Symmetrie energetisch aufspalten. Diese Aufspaltung wird durch Ligandenfeld-Theorie (LF-Theorie) beschrieben und ist in Abbildung 5.12 (I) dargestellt.

In gestörten Umgebungen mit sechs Koordinationen (6C) wird der 5E_g -Zustand um etwa 2000 cm^{-1} aufspalten. Je nach Koordinationsstufe mit weniger Liganden ändert sich die Aufspaltung in einer gestörten und damit reduzierten Symmetrie. Die Übergänge zwischen diesen Zuständen sind schwach und liegen im nahen Infrarot-Bereich um die $12000\text{--}5000 \text{ cm}^{-1}$. Sie werden häufig durch Beiträge durch Protein-Schwingungen im Absorptionsspektrum überdeckt. Um also diese verdeckten Bänder zu untersuchen bedient man sich der MCD-Spektroskopie, da das HS-Fe(II) mit $S = 2$ paramagnetisch ist und somit einen MCD- \mathcal{C} -Term-Beitrag zeigen wird. Dieser sollte bei tiefen Temperaturen auch zwei bis 3 Größenordnungen intensiver sein als die MCD-Signale des diamagnetischen Hintergrunds [154]. Paramagnetische Übergangsmetallkomplexe liefern MCD-Intensitäten, die von allen drei Mechanismen herrühren können, sowohl von \mathcal{A} , \mathcal{B} und \mathcal{C} -Termen. Bei tiefen Temperaturen dominieren jedoch die \mathcal{C} -Term-Beiträge, trotz der Tatsache, daß Häm-Zentren sehr große \mathcal{A} und \mathcal{B} -Term-Beiträge haben können, auch wenn sie diamagnetisch sind [154]. In Abbildung 5.12 (II) sind MCD-Spektren für verschiedene Fe(II)-Komplexe in unterschiedlichen Koordinationen dargestellt, die mit den LF-theoretischen Vorhersagen übereinstimmen. Bei

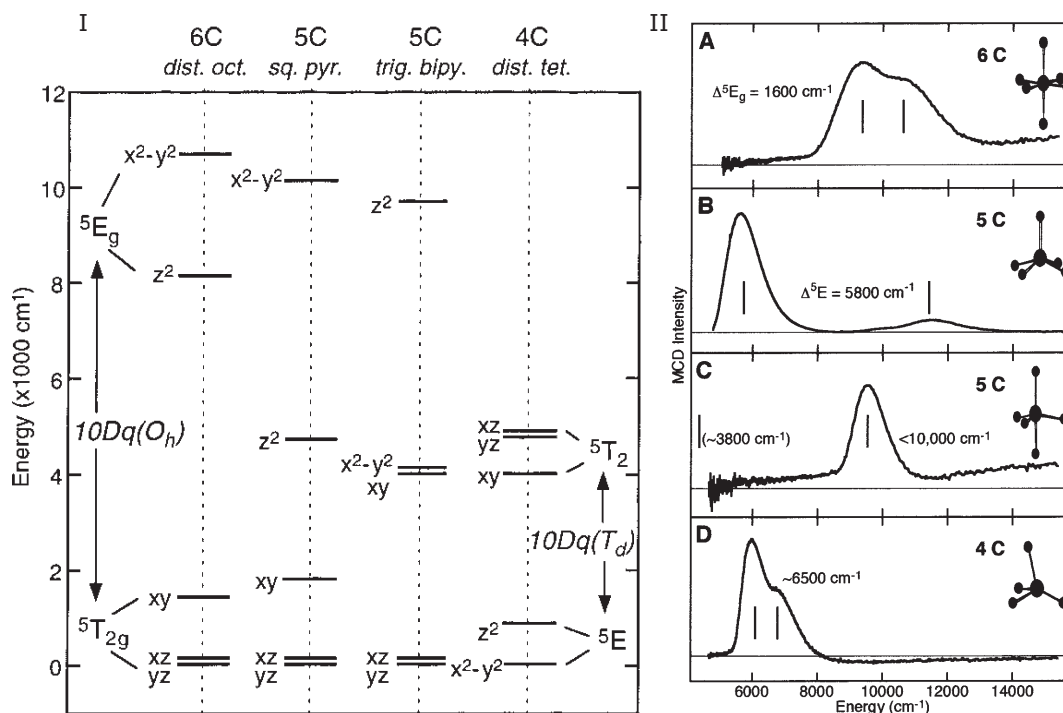


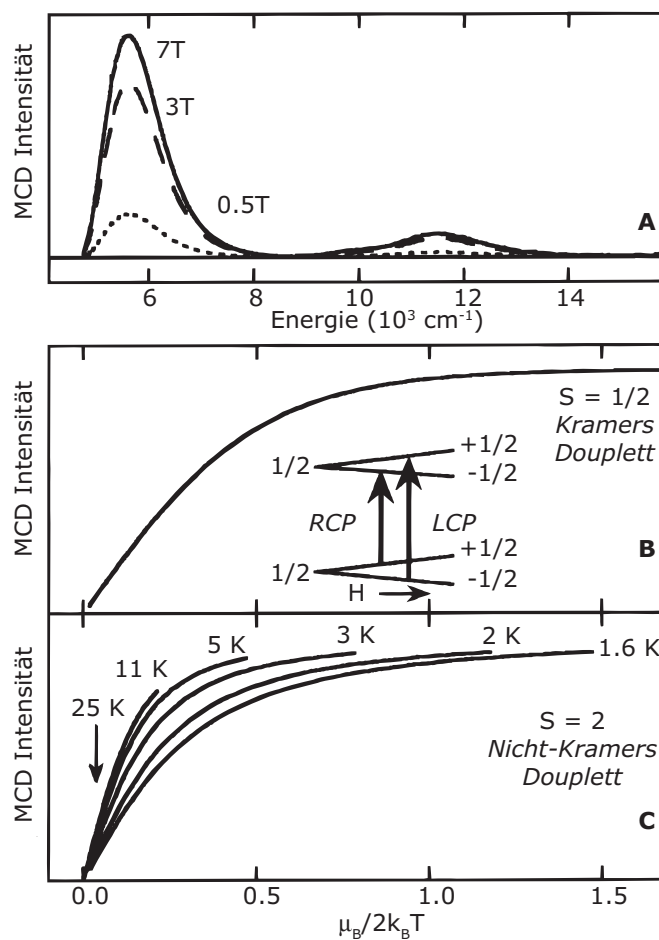
Abbildung 5.12: Elektronische Strukturen und Spektren von verschiedenen Eisen-Verbindungen. (I) zeigt die Vorhersagen der Ligandenfeldtheorie für verschiedene Bindungsgeometrien, (II) zeigt MCD-Spektren der $5T_{2g} \rightarrow 5E_g$ -Übergänge bei tiefen Temperaturen der entsprechenden Strukturen [156].

spielsweise findet man für die gestörte 6C-Umgebung zwei LF-Übergänge die um weniger als 2000 cm^{-1} in der $\approx 10000 \text{ cm}^{-1}$ -Region aufgespalten sind.

Aus der Abhängigkeit des MCD-Signals von der Temperatur und des Magnetfeldes kann man Rückschlüsse über die Spin-Aufspaltung des $5T_{2g}$ -Grundzustands ziehen [155,157,158]. Abbildung 5.13 zeigt dazu im obersten Bild (A) die Abhängigkeit des MCD-Signals von dem Magnetfeld bei tiefen Temperaturen. Die MCD-Intensität ist im zweiten Bild (B) als Funktion des ansteigenden Feldes und sinkender Temperatur dargestellt. Das MCD-Signal steigt zunächst an, bevor es zu einer Sättigung bei hohen Feldern und tiefen Temperaturen kommt. Dieses Verhalten kann man für ein Kramers-Douplet leicht verstehen, wenn man die Populationen des Kramers-Douplets betrachtet, wie dies auch schon in Abschnitt 5.2.5 geschehen ist. Für ein $S = 1/2$ -Ion überlagern sich die Kurven bei verschiedenen Temperaturen mit ansteigenden Magnetfeldern als Funktion von $\mu_B H / 2k_B T$. Diese Überlagerung verschwindet jedoch für HS-Eisen-Komplexe [155,157]. Für diese findet man ein Verhalten, wie es in Abbildung 5.13 (C) dargestellt ist; keine Überlagerung mehr, dafür ein mit Nesting bezeichneten Satz von Kurven. Dieses Nesting rührt von dem nicht mehr Kramers-artigem Grundzustand her.

Dieser $S = 2$ -Grundzustand ist 5-fach entartet in M_S -Werte $0, \pm 1$ und ± 2 , wenn die Drehimpulsaufspaltung ausreichend aufgehoben ist. Aufgrund von ZFS spaltet diese Entartung in

Abbildung 5.13: (A) Feldabhängigkeit des MCD-Signals. (B) Sättigungsmagnetisierung für ein $S = 1/2$ Kramers-Douplet als Funktion der Temperatur und des Magnetfeldes. Der Inset zeigt ein Kramers-Douplet im Magnetfeld und dessen MCD-Übergänge. (C) Sättigungsmagnetisierung für ein $S = 2$ Nicht-Kramers-Douplet als Funktion des Feldes. Aus [154].



der niedrigdimensionalen Umgebung der Protein-Umgebungen auf⁴. Eine achsiale Störung erzeugt den DS_z^2 -Term in dem Spin-Hamiltonian in Gleichung 5.106. Bei einem Zustand mit positivem ZFS, was einem starken Ligandenfeld entlang der z -Richtung entspricht [154], ist das $M_S = 0$ -Unterniveau das mit der niedrigsten Energie, und die ± 1 -Niveaus liegen bei D bzw. die ± 2 -Niveaus sind bei $3D$ Energieeinheiten über dem niedrigsten Niveau. Diese Aufspaltung ist in Abbildung 5.14 auf der linken Seite dargestellt, die rechte Seite ist für den Fall mit einem negativem ZFS, bei dem sich die Reihenfolge umkehrt.

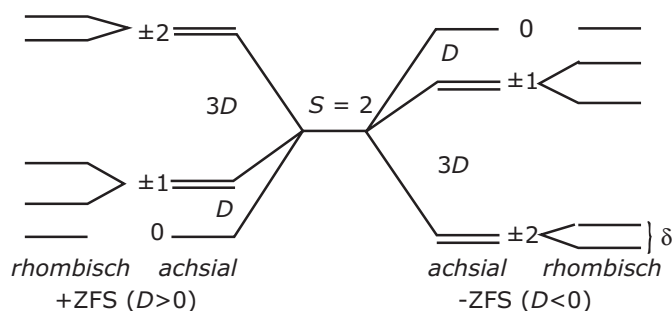


Abbildung 5.14: Energieaufspaltung der $S = 2$ Unterniveaus für positive (links) und negative (rechts) Nullfeldaufspaltung [154].

Bei einer rhombischen Verzerrung wird der entsprechende ZFS-Parameter $E \neq 0$ und hebt damit die Entartung der $M_S = \pm 2$ -Unterniveaus um einen Faktor δ auch ohne externes Magnetfeld auf. Diese Aufspaltung tritt nur für Nicht-Kramers-Douplets auf und führt zu einem Fehlen von EPR-Signalen [154]. Dieser Faktor ist häufig die Ursache für das Nesting der Sättigungsmagnetisierungskurven in Abbildung 5.13 (C). Trennt man die Effekte der Temperatur und des Magnetfeldes, die in Abbildung 5.13 (C) zusammen dargestellt sind, wird der Einfluß deutlicher. Das obere Bild in Abbildung 5.15 zeigt den Anstieg im MCD-Signal bei verschiedenen festen Magnetfeldern in Abhängigkeit von $1/k_B T$. Bei tiefen Temperaturen (auf der rechten Seite des Graphen) sättigt das Signal, da nur noch die niedrigste Komponente des Grundzustandes besetzt ist. Mit steigenden Feldern steigt die MCD-Sättigungsintensität bei tiefen Temperaturen nichtlinear. Das spricht dafür, daß sich die Wellenfunktionen der niedrigsten Komponenten des Grundzustandes mit dem Magnetfeld ändern. Dies entspricht dem, was man für einen Nicht-Kramers-Zustand erwartet [154].

Wie in dem unteren Graphen von Abbildung 5.15 zu sehen ist, spaltet eine rhombische ZFS sowohl die $M_S = \pm 2$ -Energien auf *und* mischt gleichzeitig diese Wellenfunktionen. Mit steigendem Magnetfeld spalten die Unterniveaus um den Betrag $g_{\parallel} \mu_B H$ aufgrund des Zeeman-Effekts in der Energie auf. Die Wellenfunktionen ändern sich ebenfalls und werden zu reinen $M_S = -2$ - und für das niedrigste energetische Unterniveau und $M_S = +2$ -Zuständen für das höhere energetische Unterniveau. Sie werden dadurch bei höheren Magnetfeldern MCD-aktiv⁵.

⁴Auch andere Umgebungen außer Proteinumgebungen führen häufig zu einer reduzierten Symmetrie, hier wird das Prinzip an Proteinen erläutert, die Ergebnisse lassen sich jedoch auf jede gestörte Symmetrie ohne weiteres übertragen.

⁵Da sich die Wellenfunktionen mit dem Magnetfeld ändern, korrespondiert das formal einem temperaturabhängigem \mathcal{B} -Term, der nichtlinear im Magnetfeld ist. Dieser quasi- \mathcal{B} -Term unterscheidet sich von dem bisher eingeführten \mathcal{B} -Term und ist ein Spezialfall in Nicht-Kramers-Systemen.

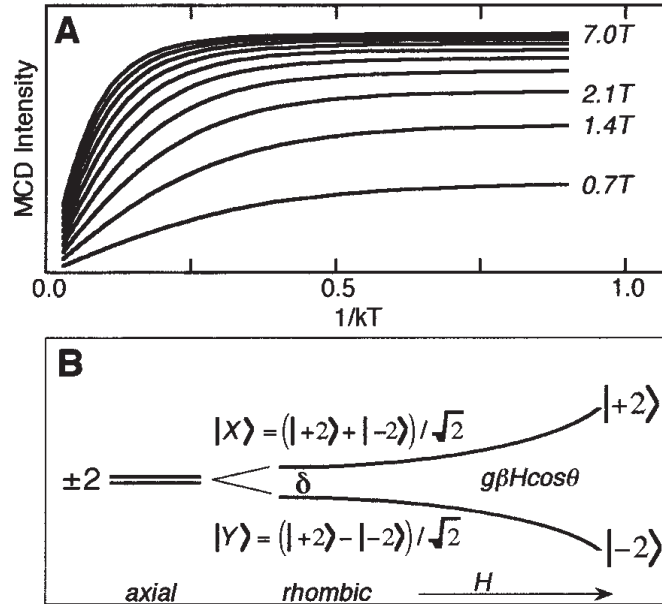


Abbildung 5.15: (A) Daten aus Abbildung 5.13(C) als Funktion von $1/k_B T$ bei festen Magnetfeldern. (B) Rhombische und durch das magnetische Feld induzierte Aufspaltung eines $M_S = \pm 2$ -Nicht-Kramers-Douplets mit $D < 0$. Aus [154].

5.4.2 Positive Nullfeldaufspaltung $+D$

Die später untersuchten Fe(II)-Komplexe zeigen eine positive Nullfeldaufspaltung, so daß auf diesen Fall näher eingegangen werden soll. VTVH MCD-Daten für einen $+D$ ZFS-Fall sind denen für einen $-D$ -Fall ähnlich, haben jedoch ein größeres Nesting (Abbildung 5.16A). Ist das Magnetfeld nicht parallel zu der z -Achse, dann verhalten sich die $M_S = 0$ und eine der $M_S = \pm 1$ Komponenten ähnlich zu einem $M_S = \pm 2$ -Nicht-Kramers-Douplet: sie spalten mit $\delta \approx 8$ auf und die Wellenfunktionen ändern sich in der gleichen Weise mit dem Magnetfeld (Abbildung 5.16A). Darin liegt die Ursache für das starke Nesting.

Der große Unterschied zwischen Systemen mit positiver und negativer ZFS ist am Verhalten nahe Nullfeld zu sehen. Bei Nullfeld ist die Aufspaltung durch den achsialen Parameter D statt des rhombischen δ gegeben. Da D per Definition ($E/D \leq 1/3$) viel größer ist als E , führt das zu einem stärkeren Nesting. Aus den Sättigungsmagnetisierungsdaten kann man daher einen $+D$ -Fall identifizieren und daraus die Spin-Hamiltonian-Parameter bestimmen [154].

Aus den Spin-Hamiltonian-Parametern erhält man Informationen über die Energieaufspaltungen des $^5T_{2g}$ -Zustandes durch das Ligandenfeld. Die dreifache Bahndrehimpulsentartung des $^5T_{2g}$ -Zustandes (mit je einem Elektron in den d_{xy} -, d_{xz} - und d_{yz} -Orbitalen) führt zu einem Bahndrehimpuls-Beitrag zu diesem Grundzustand [154]. Dieser wird über Spin-Orbit-Kopplung mit dem $S = 2$ Grundzustand wechselwirken und den $^5T_{2g}$ -Zustand in oktaedrischer Symmetrie in mehrfach entartete Spin-Orbit-Niveaus aufspalten. Außerdem wird die Drehimpuls-Entartung durch eine niedrig-dimensionale Umgebung aufgespalten, wobei Δ die achsiale Aufspaltung des d_{xy} -Orbitals relativ zu den d_{yz} - und d_{xz} -Orbitalen

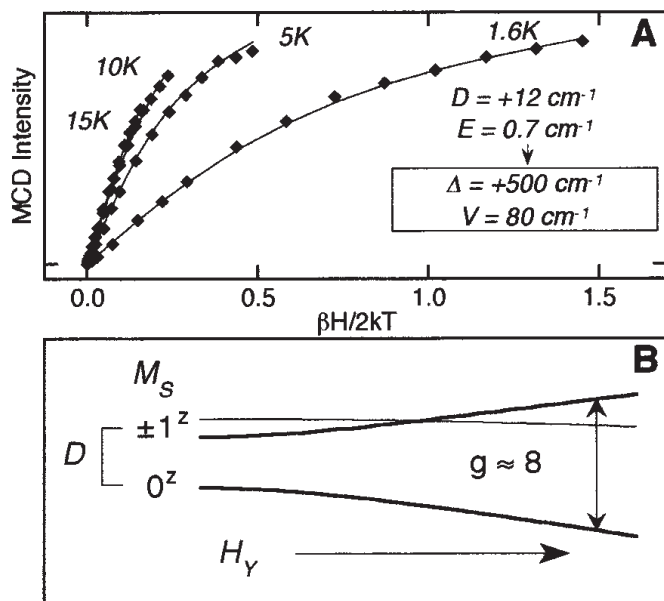


Abbildung 5.16: (A) z -polarisierte ($H||y$) Sättigungsmagnetisierung in dem $+D$ Komplex $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. (B) Magnetfeldaufspaltung ($H||y$) in einem System mit positiver Nullfeldaufspaltung [154].

bezeichnet und V die rhombische Aufspaltung des d_{xz} - zu dem d_{yz} -Orbital definiert. Die Kombination dieser d -Orbital-Aufspaltungen mit Spin-Orbit-Kopplung in dem Hamiltonian [154, 155]

$$\mathcal{H}({}^5T_{2g}) = \lambda(\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}) + \Delta(\mathbf{L}_z^2 - 1/3L^2) + V(\mathbf{L}_x^2 - \mathbf{L}_y^2) + \beta(\mu_x H_x + \mu_y H_y + \mu_z H_z) \quad (5.113)$$

erlaubt die Berechnung von Energie-Diagrammen der Aufspaltungen. Spin-Spin-Wechselwirkungen werden hier vernachlässigt, da sie klein sein sollten, μ_i ist $\mu_i = \mathbf{L}_i + 2\mathbf{S}_i$. Abbildung 5.17 zeigt den Zusammenhang von D und E mit den achsialen (Δ) und rhombischen (V) Aufspaltungen des t_{2g} -Satzes der d -Orbitale.

Aus den MCD-Spektren von verschiedenen Systemen kann man deren Ligandenfeldaufspaltungen bestimmen. Diese Aufspaltungen sind ein direkter Nachweis der geometrischen und elektronischen Struktur und können zum Erkenntnisgewinn auf Molekularer Ebene über katalytische Mechanismen in den untersuchten Enzymen dienen [155].

5.4.3 Ligandenfeldtheorie für d -Orbital-Aufspaltungen von angeregten Zuständen

Die d -Orbital-Aufspaltungen eines Fe^{2+} -Zentrums sind direkt mit der Geometrie des Zentrums verknüpft. Mit Ligandenfeldrechnungen [159] lassen sich die Energieniveaus und die Wellenfunktionen für die gegebenen Liganden-Konfigurationen theoretisch berechnen. Eine Anpassung der experimentellen Daten der Aufspaltungen der angeregten Zustände mit Ligandenfeldtheorie ergibt eine Abschätzung der Grundzustands-Aufspaltungen.

In der Kristallfeldnäherung werden Liganden als Punktladungen betrachtet, die die d -Orbitale aufgrund von elektrostatischen Wechselwirkungen stören, basierend auf der geometrischen Anordnung der Liganden um das Metallzentrum. Die Determinante der entarteten

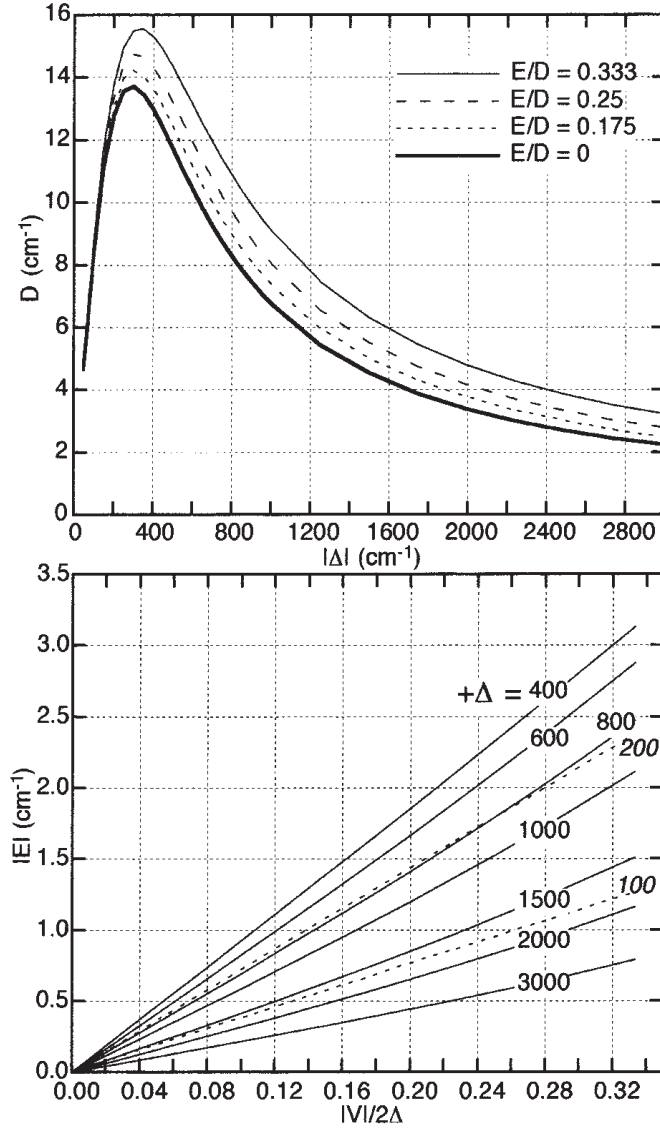


Abbildung 5.17: Zusammenhang zwischen den D und E mit den LF-Parametern $+\Delta$ und V für den ${}^5T_{2g}$ -Grundzustand eines Systems mit positivem ZFS [154].

Störungstheorie, $|\mathcal{H}_{pq} - S_{pq}E_k| = 0$ wird mit den d-Orbitalen mit den Indizes p und q als Basis berechnet. Da die d-Orbitale eine orthonormale Basis bilden, ist das Überlapp-Integral $S_{pq} = 0$, außer wenn $p = q$ ist und dann ist $S_{pq} = 1$. Die Säkular-Determinante reduziert daher den Aufwand für die Bestimmung der Matrix-Elemente \mathcal{H}_{pq} . Der allgemeine Ausdruck für H_{pq} ist durch

$$\langle \psi_p | \mathcal{H} | \psi_q \rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{l=0,2,4} \sum_{m=-1}^{m=1} \frac{4\pi Z_i e^2}{2l+1} Y_{lm}^*(\theta_i, \phi_i) \int \psi_p^* \left[\begin{array}{c} r_{<}^l \\ r_{>}^{l+1} \end{array} \right]_i Y_{lm}(\theta, \phi) \psi_q dv \quad (5.114)$$

gegeben [159]. N ist die Anzahl der Liganden (i), Z_i die effektive Ladung der Kerne, l und m sind die Drehimpuls-Quantenzahlen der sphärischen Flächenfunktionen Y_{lm} und $r_{<}$ und $r_{>}$ sind die kürzeren und längeren radialen Abstandsvektoren, die zwischen dem Metall und dem Elektron und dem Ligand liegen. In der Praxis wird die Berechnung der Determinate durch eine Trennung in radiale und winkelabhängige Teile erleichtert.

Energieniveaus, die mit Ligandenfeldberechnungen an einem sechsfach koordiniertem Fe^{2+} durchgeführt wurden, sind in Abbildung 5.18 dargestellt [155]. Dabei werden sechs äquivalente Sauerstoff-Liganden angenommen. Eine rein oktaedrische Geometrie (Abb. 5.18A) erzeugt einen dreifach entarteten Grundzustand (t_{2g} Einelektronorbitale ergeben den ${}^5T_{2g}$ Mehrelektronengrundzustand) und ein zweifach entarteten im angeregten Zustand (e_g Einelektronorbitale ergeben den 5E_g Mehrelektronen-angeregten-Zustand) die um $\approx 10000 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $10Dq(O_h)$ aufgespalten sind [155].

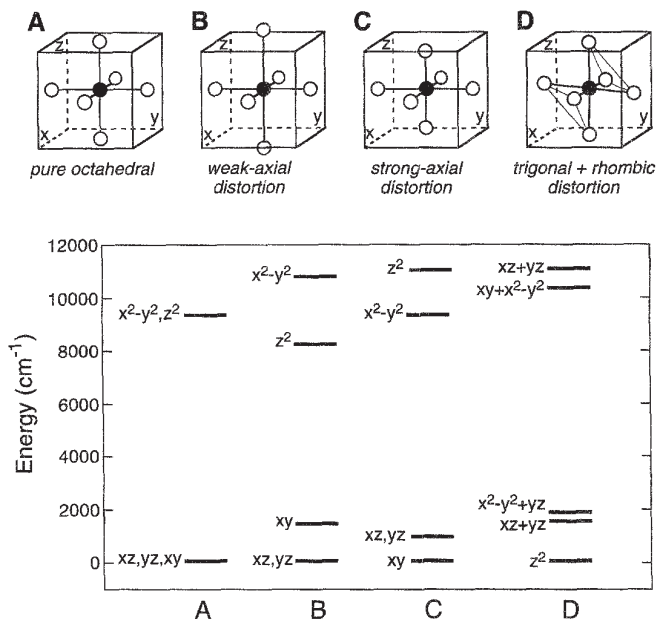


Abbildung 5.18: Berechnete Energie-Aufspaltungen der d-Orbitale eines Fe^{2+} -Zentrums mit sechs Sauerstoff-gebundenen Liganden unter verschiedenen Geometrien: A eine reine Oktaeder-Symmetrie, B eine schwache achsiale tetragonale Störung, C eine starke achsiale tetragonale Störung, D eine trigonale und rhombische Störung. [155].

Eine schwache achsiale tetragonale Störung (B), die durch eine Streckung entlang einer der C_4 -Achsen zustande kommt, spaltet den angeregten Zustand um typischerweise $\approx 2000 \text{ cm}^{-1}$ für Fe(II)-N_6 -Oktaeder auf. Außerdem werden die Grundzustände aufgespalten und zwar so, daß die entarteten d_{xz} und d_{yz} energetisch am tiefsten liegen und damit ein System mit negativer Nullfeldaufspaltung $-D$ bewirken. In (C) ist eine starke achsiale tetragonale Störung dargestellt, die durch eine Stauchung entlang einer der C_4 -Achsen zustande kommt. Sie spaltet den angeregten Zustand und die Grundzustände ebenfalls auf, allerdings in einer anderen Reihenfolge, der d_{xy} -Zustand liegt am niedrigsten und entspricht daher einem $+D$ -System. Eine trigonale Stauchung entlang einer C_3 -Achse spaltet die ${}^5T_{2g}$ Orbitale auf und produziert ein nicht-entarteten Grundzustand, der für ein $+D$ -System spricht. Durch die trigonale Verzerrung wird die Entartung des angeregten 5E_g -Zustands nicht aufgehoben, eine zusätzliche rhombische Störung spaltet den 5E_g -Zustand um $\approx 1000 \text{ cm}^{-1}$ auf (Abb. 5.18(D)). Gestörte oktaedrische Komplexe werden daher zwei angeregte $d \rightarrow d$ -Übergänge mit $\approx 10000 \text{ cm}^{-1}$, die um $\approx 1000 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ aufgespalten sind. Die d-Orbital-Wellenfunktionen sind in einer tetragonalen Basis geschrieben (z entlang C_4) für A bis C und in einer trigonalen Basis für D (z entlang C_3).

Eisen(II)-Komplexe sind häufig stark geometrisch gestört und die Symmetrie wird durch Jahn-Teller-Verzerrungen reduziert. Die Energieaufspaltung des angeregten Zustandes, die durch die Aufhebung der Entartung zustande kommt, kann experimentell bestimmt werden. Das Vorzeichen der Aufspaltung des ${}^5T_{2g}$ -Zustandes bestimmt das Vorzeichen des Spin-Hamiltonian-Parameters D . Die Entartung des 5E_g -Grundzustands wird durch eine rhombische Verzerrung weiter aufgehoben. Die zwei möglichen Grundzustände für achsial gestörte oktaedrische Symmetrie ${}^5B_{2g}$ oder 5E_g entstehen entweder durch tetragonale oder trigonale Störungen.

Der ${}^5B_{2g}$ -Zustand, der bei einer achsialen tetragonalen Störung eines Oktaeders der niedrigst gelegene Zustand ist, hat eine fünffache Spin-Entartung aber keine Bahnentartung. Der $S = 2$ Spin-Hamiltonian (Gleichung 5.106) wird benutzt, um die Aufspaltung der ${}^5B_{2g}$ -Unterniveaus zu berechnen. Die Größe von D kann mit Störungstheorie durch Zweite-Ordnung Spin-Orbit-Kopplung mit dem 5E_g Partners des ${}^5T_{2g}$ -Grundzustands abgeschätzt werden. Man erhält dafür

$$D = \frac{\lambda^2}{\Delta}. \quad (5.115)$$

Der Spin-Orbit-Kopplungsparameter λ steht mit dem Eielektronen Spin-Orbit-Kopplungsparameter ζ durch $\lambda = -\zeta/2S$ in Beziehung mit $\zeta(\text{Fe}^{2+}) = -400 \text{ cm}^{-1}$ [155, 160]. In koordinierten Komplexen wird der Wert des freien Elektrons $\lambda(\text{Fe}^{2+}) = -100 \text{ cm}^{-1}$ durch Kovalenz auf $\approx -80 \text{ cm}^{-1}$ reduziert. Umso stärker die achsiale Stauchung (ein größerer Wert für Δ) wird, desto kleiner wird der Wert D . In Abbildung 5.19(a) sieht man den Parameter λ als Funktion von $+\Delta$ aufgetragen, mit verschiedenen Werten für λ , um kleine Änderungen in der Kovalenz zu berücksichtigen.

Eine komplette Behandlung des ${}^5B_{2g}$ -Zustand erfordert die Berücksichtigung von Spin-Orbit Kopplungs-Effekten mit dem 5E_g -Zustand in dem Hamiltonian von ${}^5T_{2g}$ [155], die damit erzielten Ergebnisse für $+D$ sind in Abbildung 5.19(a) mit durchgezogenen Linien dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, daß die einfache Näherung für D für Werte von $+\Delta > 600 \text{ cm}^{-1}$ gut gilt, darunter jedoch die exakte Rechnung benutzt werden sollte. Der Wert von $|E|$ hängt sowohl von den achsialen ($+\Delta$) und den rhombischen (V) ZFS-Parametern ab. Dessen Werte sind in Abbildung 5.19(b) als Funktion von $|V|/2\Delta$ aufgetragen. Mit den Grundzustands-Parametern D und E , die man aus experimentellen Daten gewinnen kann, ist es möglich, die Werte von $+\Delta$ und $|V|$ zu bestimmen, die zusammen die Aufspaltungen der t_{2g} -Orbitale ergeben.

5.5 Zeitaufgelöste MCD-Spektroskopie

Die Umwandlung der statischen Messung von zirkularem Dichroismus, zunächst des natürlichen, hin zu der dynamischen Messung mit zunächst Nanosekunden- und dann auch Pikosekunden-Auflösung ist durch die umfangreiche theoretische und experimentelle Arbeit an der statischen Variante möglich geworden. Die CD-Spektroskopie wurde so zu einer der wichtigsten Methoden zur Untersuchung von Konformations-Eigenschaften von biochemischen Systemen [104], insbesondere um Unterschiede zwischen der Molekülstruktur in

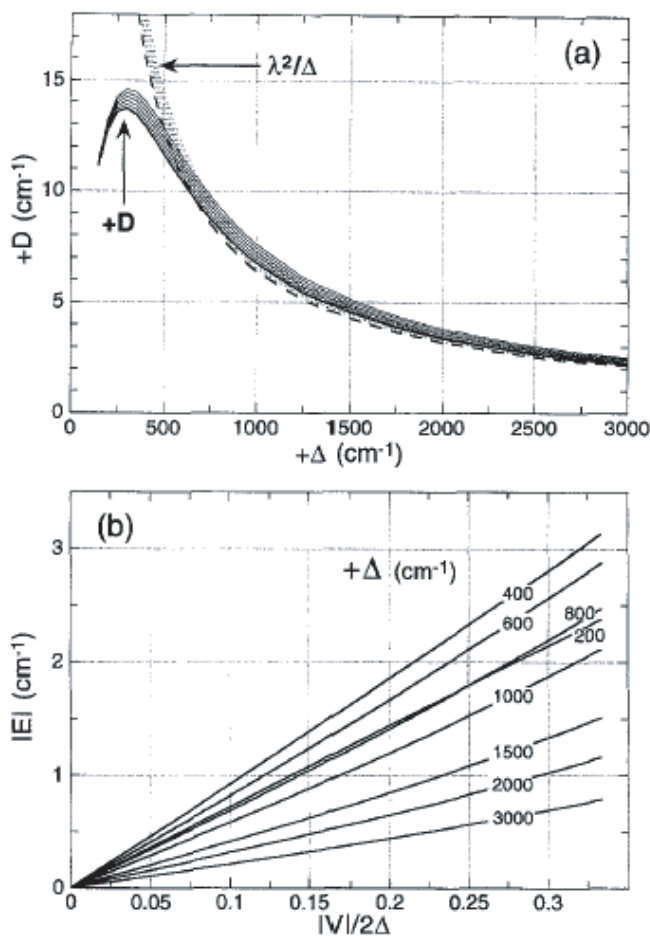


Abbildung 5.19: Beziehung zwischen den ZFS-Parametern $+D$ und E zu den Ligandenfeldparametern $+\Delta$ und V . (a) zeigt $+D$ als Funktion von $+\Delta$, die gestrichelten Kurve wurde mit Störungstheorie ($+D = \lambda^2/\Delta$) berechnet, die durchgezogenen mit dem vollen Hamiltonian mit Werten von $\lambda = -80 \text{ cm}^{-1}$ (starke Linie) bis $\lambda = -85 \text{ cm}^{-1}$. In (b) ist der Parameter $|E|$ in Abhängigkeit von $|V|/2\Delta$ für verschiedenen Werte von $+\Delta$ und $\lambda = -80 \text{ cm}^{-1}$ dargestellt. Aus [155].

Lösung zu der Struktur als Einzelkristall aufzuzeigen, da nur letztere mit Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden kann. Insbesondere in Lösung ändert sich auch die Beweglichkeit der Moleküle entscheidend. Mit zeitaufgelöster Fluoreszenz-Spektroskopie erhält man auch schon Informationen über die lokale Bewegung nahe des Fluorophors und die Gesamtbewegung des Biomoleküls. Zeitaufgelöste CD-Spektroskopie sollte es dagegen ermöglichen, die molekulare Bewegung innerhalb gewisser Randbedingungen direkt zu verfolgen.

Im wesentlichen gibt es zwei Ansätze zur ultraschnellen Messung von natürlichem oder magnetischem zirkularem Dichroismus. Diese unterscheiden sich in der Art der Polarisationspräparation und -detektion und haben jeder für sich Vorteile und Nachteile, die auch in [161] beschrieben sind. Die wichtigsten Probleme sind dabei die Trennung des zirkularen Dichroismus von anderen Effekten wie linearem Dichroismus oder zirkularer Doppelbrechung sowie die Zeitauflösung des Systems [38]. Die besonderen Herausforderungen von zeitaufgelösten CD- oder MCD-Messungen liegen in den kleinen Signalen begründet, die noch weit unter den Signalen der korrespondierenden Absorption liegen [102]. Dennoch bieten sie Vorteile, zum Beispiel durch mehr spektrale Charakteristika und durch die strukturellen Informationen, die man nicht erhält, wenn über alle Polarisierungen gemittelt wird, wie das in reinen Absorptionsmessungen der Fall ist.

Einer der Ansätze für Messungen mit Nanosekundenauflösung ist es, nicht direkt die Absorptionsunterschiede von rechts- und linkszirkular polarisiertem Licht zu messen, sondern den Polarisationszustand von elliptisch polarisiertem Licht zu detektieren. Hierfür wird die Probe zwischen zwei gekreuzte Polarisatoren gebracht. Außerdem enthält der Aufbau zusätzlich zu herkömmlichen zeitaufgelösten Aufbauten zwischen den gekreuzten Polarisatoren noch einen quasi-statischen Polarisationsmodulator, bei Goldbeck et. al [102] ein schwach unter Druck stehendes Plättchen aus Quarzglas. Statt wie in herkömmlichen CD-Messsystemen, in denen der Modulator zirkular polarisiertes Licht erzeugt, verzögert der hier verwendete Modulator die Phase nur um etwa 1° und erzeugt damit leicht elliptisch polarisiertes Licht. Der Durchgang durch ein zirkular dichroitisches Material ändert die Elliptizität. Mit dem Analysator kann dann nur noch die Komponente einer Achse, die die CD-Information trägt, zum Detektor gelangen. Ein Schrittmotor variiert die Polarisationsrichtung des Abfragestrahls durch Drehen der Quarzplatte auf einer langsamen Zeitskala verglichen mit der Detektion. Die Erweiterung auf magnetisch zirkularen Dichroismus geschieht durch den Einsatz eines Magneten und eines optischen Rotators, der die Rotation der Polarisation des Abfrage-Strahls durch den Faraday-Effekt in den Fenstern der Probenzelle und der Lösung verursacht.

Xie und Simon [104] zeigen einen anderen Ansatz zur Aufnahme von zeitaufgelösten CD-Daten. Ihr System kombiniert einen hochintensiven Pikosekunden-Laser mit hoher Repetitionsrate mit einer neu entwickelten elektronischen Detektion und einem elektro-optischen Modulationsschema. Der Vorteil ihrer Methode liegt darin, daß das experimentelle Design frei von Effekten durch Pump-induzierte lineare Doppelbrechung und Dichroismus ist. Vor Xie wurden sogenannte *stop flow* [162] und *flash photolysis* [163] CD-Spektrometer gebaut die Auflösungen von Mikrosekunden erreichte. Letztere Methode mißt das Zeitprofil des CD-Signals nach einem kurzen optischen Anregungspuls und hat bedingt durch die Modulationsfrequenz des verwendeten photoelastischen Modulators eine Auflösung von Millisekunden. In Experimenten von Kliger et. al wurde eine andere Strategie mit einem Nanosekunden-Laser als Anregung für die Probe und der Messung der Elliptizität eines Abfrage-Strahls verfolgt [38,102,103]. Diese Methode hat die zeitaufgelöste CD-Spektroskopie weit vorangebracht und die Zeitauflösung deutlich erhöht, die Herausforderungen liegen aber bei den Nebeneffekten, die traditionelle Messungen der Elliptizität aufweisen. Ein Beispiel dafür ist die zirkulare Doppelbrechung der Probe, die sich nicht einfach eliminieren läßt. Die Anregung des (normalerweise linear polarisierten) Laser-Anrege-Pulses begünstigt die Wechselwirkung mit Molekülen, deren Übergangs-Dipol-Momente parallel zur Polarisationsachse des Laserstrahls sind und führt zu einem Anrege-induzierten transientem linearem Dichroismus und linearer Doppelbrechung [104]. Eine Jones-Matrix-Analyse von Xie et. al [105] beschreibt diese Effekte im Detail und liefert Lösungsmöglichkeiten, wie sie dann auch von Xie et. al [39,104] umgesetzt wurden.

Der Ansatz von Xie [104] besteht aus einem Kurzpuls-Laser mit hoher Repetitionsrate, großer Stabilität und Abstimbarkeit der Wellenlänge als Anrege- und Abfrage-Lichtquelle, wobei der eine gegenüber dem anderen Puls über eine Verschiebestrecke zeitlich verzögert an der Probe eintrifft, wie das bei zeitaufgelösten Messtechniken mit Anrege-/Abfrage-

Magnetischer zirkularer Dichroismus

Messtechniken üblich ist [164–166]. Der Abfrage-Puls wird linear polarisiert und mit einem elektro-optischen Modulator zwischen rechts- und linkszirkular polarisiertem Licht moduliert. Ein Photomultiplier detektiert den Laserstrahl. Mit phasensensitiver Messtechnik mit einem Lock-In-Amplifier und *Track & Hold*-Technik [104] wird das Signal aufgenommen und störende Effekte herausgefiltert. Der Anrege-Puls wird mit einstellbarer Verzögerung unter einem Winkel von $\approx 10^\circ$ zum Abfrage-Puls auf die Probe fokussiert. Ein besonderes Augenmerk muss auf Polarisations-Effekte gelegt werden, die durch den Anrege-Laser induziert werden [104]. Im Idealfall muss ein vollständig depolarisierter Laserstrahl zur Anregung verwendet werden. Da dies in der Praxis schwierig zu erreichen ist, ist die Verwendung von zirkular polarisiertem Licht eine Möglichkeit. Da dies unter Umständen ebenfalls keine reinen CD-Ergebnisse, frei von unerwünschten Nebeneffekten ergibt, benutzen Xie et. al [104] eine rotierende $\lambda/2$ -Verzögerungsplatte im Anrege-Puls. Die Rotationsfrequenz der Verzögerungsplatte liegt weit weg von der Frequenz der Polarisationsmodulation und kann daher mit Lock-In-Technik herausgefiltert werden. Ein weiterer wichtiger Punkt bei der Untersuchung des zeitaufgelösten zirkularen Dichroismus ist die Übereinstimmung der Messung mit dieser Methode bei negativen Anregezeiten mit statischen Daten eines konventionellen CD-Spektrometers [104]. Mit ihrem so konzipiertem Aufbau konnten Xie et. al die ultraschnelle konformationelle Bewegung von Biomolekülen messen, insbesondere die konformationellen Änderungen nach der Photo-Abtrennung von Liganden in Häm-Proteinen.

Dieser Aufbau zur zeitaufgelösten Messung des natürlichen zirkularen Dichroismus läßt sich ohne weiteres auf die Messung des magnetischen zirkularen Dichroismus ausdehnen, indem der Aufbau lediglich um einen Magneten um die Probe herum erweitert wird, dessen Magnetfeldrichtung mit der Strahlrichtung des Abfrage-Pulses übereinstimmt [39]. Die Messtechnik für natürlichen und magnetischen zirkularen Dichroismus ist die gleiche, auch wenn die physikalischen Ursachen der beiden Effekte völlig unterschiedlich sind. Ein Schema des von Xie et. al verwendeten Aufbaus ist in Abbildung 5.20 zu sehen.

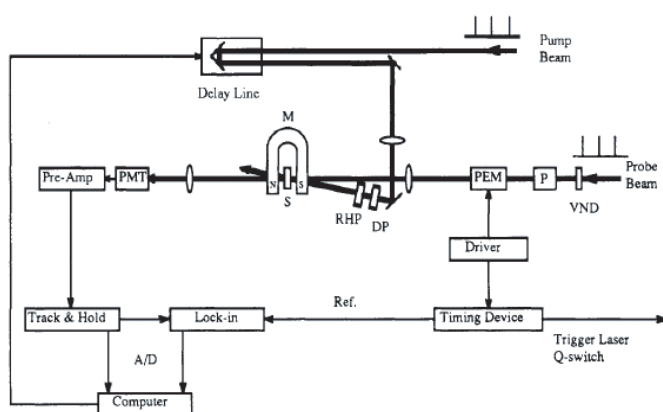


Abbildung 5.20: Schema eines Aufbaus zur zeitaufgelösten Messung des magnetischen Dichroismus. Der von Xie et. al [39] entwickelte Aufbau entspricht ohne dem Magneten und mit einem elektro-optischen Modulator statt dem photoelastischen Modulator dem für die Messung des natürlichen CD [104].

Die Modulationsfrequenz des photoelastischen Modulators, der zur Modulation des Abfrage-Lichts verwendet wird, triggert auch das Laser-System. Die Probe ist in ein Magnetfeld eingebaut, dessen Richtung mit der Richtung des Abfrage-Pulses übereinstimmt. Der restliche Aufbau stimmt mit dem für die Messung des natürlichen zirkularen Dichroismus überein.

Die zeitaufgelöste Messung des magnetischen zirkularen Dichroismus liefert Informationen bezüglich der Zeitskala, auf der die Spinänderung des Eisen-Atoms in Myoglobin und die Bewegung des Eisen-Atoms aus der Ebene des Häms hinaus, stattfindet [39].

Bei photochemischen Systemen muss die Probe bewegt werden, was bei Messungen abhängig von der Proben temperatur, bei denen die Probe in einen Kryostaten eingebaut wird, zu einem erhöhten Aufwand führt. Bei Messungen bei Raumtemperatur und moderaten Magnetfeldern, die durch Elektro- oder Permanentmagnete erzeugt werden können, kann in gerührten Lösungen gearbeitet werden. Hierauf wird detaillierter im Rahmen der Diskussion (Kapitel 9) eingegangen.

Zeitaufgelöste Spektroskopie des magnetischen zirkularen Dichroismus läßt sich auf eine ganze Reihe von Systemen anwenden. Darunter zählen auch einige biomolekulare Prozesse [103]. Neben anderen zeitaufgelösten Messtechniken wie optische Absorptionsspektroskopie und Resonanz-Raman-Spektroskopie zählt die MCD-Spektroskopie zu der Polarisations-Dichroismus-Spektroskopie, zu der auch CD-, optische Rotations-Dispersions- und lineare Dichroismus-Spektroskopie gehören. Insbesondere sogenannte Häme (engl.: heme, allgemeine Bezeichnung für Metallporphyrine) werden häufig mit MCD untersucht, da ein natürlicher Dichroismus nur in optisch aktiven Medien auftritt. Mögliche Anwendungen der zeitaufgelösten Spektroskopie sind die Photodissoziation von Liganden von Häm-Proteinen und die Proteinfaltung [103].

6 Experimentelle Techniken und Proben

Im ersten Abschnitt dieses Kapitels (Abschnitt 6.1) wird der Eisen(II)-Komplex vorgestellt, an dem im Zusammenhang dieser Arbeit Untersuchungen vorgenommen wurden. Dabei wird neben der grundsätzlichen Struktur des Komplexes, der Synthese der Liganden und der Komplexe, auch auf die Eigenschaften der photoisomerisierbaren Liganden und die magnetischen Eigenschaften in Abschnitt 6.1.3 der beiden Isomere eingegangen. Am Schluss des ersten Abschnitts werden noch diesem Komplex sehr verwandete Systeme erwähnt.

Für die experimentellen Untersuchungen werden verschiedene Techniken angewandt. Diese sind zum Teil Standardgeräte wie Absorptionsspektrometer, aber auch selbstgebaute und weiterentwickelte, komplexere Aufbauten. Dazu gehört ein Aufbau, bei dem das optische Absorptionsspektrum einer Probe beobachtet werden kann, während die Probe mit einem Puls optisch angeregt wird (Abschnitt 6.2). Die Messungen des magnetischen zirkularen Dichroismus werden an einem selbstentwickelten und aufgebauten CD-Spektrometer durchgeführt, bei dem sich die Probe in einem supraleitenden Magnetkryostaten befindet (Abschnitt 6.3). Für die MCD-Messungen mit gleichzeitiger Anregung wird der Aufbau zur Aufnahme von MCD-Spektren modifiziert und um einen Strahlpfad für einen Anregepuls erweitert.

6.1 Der Eisen(II)-Komplex

Der Eisen(II)-Komplex, der in dieser Arbeit mit verschiedenen Methoden untersucht wird, besteht aus einem Fe(II)-Ion, das oktahedrisch von vier Styrylpyridin-Liganden und zwei NCS^{e-}-Liganden umgeben ist. Dieser Komplex sowie weitere, diesem sehr ähnliche wurden von Dr. Marie-Laure Boillot vom Laboratoire de Chimie Inorganique der Université Paris-Sud synthetisiert sowie vorcharakterisiert. Zu der Vorcharakterisierung zählt die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften. Die Styrylpyridin-Liganden (stpy) lassen sich separat synthetisieren und sind auch ohne Einbettung in einen Komplex stabil und lassen sich so auch getrennt und einzeln untersuchen.

6.1.1 Synthese von Fe(II)(stpy)₄(NCS_e)₂

Die Synthese sowohl der Liganden als auch der Komplexe findet unter inaktivem Licht statt, um jede Photoisomerisation der $-C=C-$ -Gruppe zu unterbinden. Die Liganden

werden separat synthetisiert und dann zu dem jeweiligen Eisenkomplex umgesetzt. *trans*-4-Styrylpyridin wird durch eine Reaktion der gleichen molaren Anteile von 4-methylpyridin und Benzaldehyd in Essigsäureanhydrid gewonnen. Der dabei entstehende braune Niederschlag wird noch weiter behandelt und aufbereitet. Dabei entstehen weiße Nadeln, das *trans*-stpy. Der korrespondierende *cis*-Ligand, *cis*-4-Styrylpyridin, entsteht nach einer Wittig-Reaktion analog zu [167]. Mit Gas-Chromatographie läßt sich eine Zusammensetzung von 99 % *cis*-stpy und 1 % *trans*-stpy nachweisen [25]. Die Reaktion entspricht der Beschreibung in [25]. Im CDCl₃ erhält man für die ¹H NMR Chemische Verschiebung (ppm) und die Kopplungskonstanten die folgenden Werte:

Für *trans*-4-stpy: dd, 8.57, J = 6 (2H), dd, 7.53, J = 9 (2H), m, 7.37 (5H), d, 7.09, J = 6 (1H), d, 6.99, J = 16 (1H).

Für *cis*-4-stpy: dd, 8.45, J = 6 (2H), m, 7.24 (5H), dd, 7.11, J = 6 (2H), d, 6.82, J = 12 (1H), d, 6.52, J = 12 (1H).

IR-Spektroskopie liefert spezifische Frequenzen von beiden Photoisomeren: 972 cm⁻¹ für *trans*-stpy und 879 cm⁻¹ für *cis*-stpy.

Die Metallkomplexe werden unter Argon und unter inaktivem Licht synthetisiert, um eine Photoisomerisation der Liganden zu vermeiden. Die Prozedur der Synthese verläuft analog zu [31], nur daß KNCS durch KNCS₂ ersetzt wird. Beide Isomere werden auf ähnliche Weise synthetisiert, indem eine Lösung, die Fe(NCSe)₂ enthält, hergestellt wird und diese dann mit einem der schon vorhandenen Liganden reagiert. Für die Synthese wird FeSO₄·7H₂O in wasserfreiem MeOH zu einer Lösung von KNCS₂ im gleichen Lösungsmittel zugegeben. Diese Mischung wird gerührt, abdecantiert und gefiltert. Die methanolischen Anteile, die Fe(NCSe) enthalten, werden gesammelt und einer Suspension von *trans*-4-stpy in MeOH zugefügt. Ein rot/orange farbenes Pulver entsteht sofort, das noch gefiltert und unter Argon getrocknet wird. Der *cis*-Komplex wird analog hergestellt, nur wird hier *trans*-4-stpy durch *cis*-4-stpy ersetzt. *trans*-Fe(stpy)₄(NCSe)₂ ist ein dunkelrot/orangenes Pulver, während das andere Isomer, *cis*-Fe(stpy)₄(NCSe)₂, ein hellorangenes Pulver ergibt.

Eine berechnete Analyse der Elementzusammensetzung sowie die gefundenen Elementzusammensetzungen für C₅₄H₄₄N₆Se₂Fe werden in Tab. 6.1 gegenübergestellt:

Tabelle 6.1: Elementzusammensetzung für die Fe(II)(stpy)₄(NCSe)₂-Komplexe.

Element	berechnete Werte	für C _t gefunden	für C _c gefunden
C	65.31	65.00	63.98
H	4.47	4.65	4.44
N	8.47	8.52	8.28

Mit IR-Spektroskopie lassen sich auch für die Komplexe spezifische Frequenzen bestimmen. Man erhält dann bei 293 K für die *trans*-stpy-Anregung 970.4 und 961.9 cm⁻¹ und 879.9 cm⁻¹ für die *cis*-stpy-Anregung. Zusätzlich erhält man Frequenzen von 2065 und 2062 cm⁻¹ für die (C-NNCSe)-Anregung in den HS-Komplexen *trans*-Fe(stpy)₄(NCSe⁻)₂ und *cis*-Fe(stpy)₄(NCSe⁻)₂.

6.1.2 Kristallstruktur

Es ist möglich, Einkristalle zu erhalten, die eine Röntgenstrukturanalyse erlauben. Die Kristallstrukturen der beiden Komplexe wurden mit Röntgendiffraktometrie bei Raumtemperatur und bei 100 K bestimmt.

Der *trans*-Komplex (C_t) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$ ($Z = 4$). Da das Eisen-Ion keine besondere Position einnimmt, besteht die asymmetrische Einheit aus einem $\text{Fe(II)(stpy)}_4(\text{NCSe})_2$ Molekül. Jedes Eisen-Atom ist von sechs Stickstoffatomen umgeben, die zu zwei $(\text{NCSe})^-$ Gruppen in einer *trans*-Position und zu den Pyridin-Ringen der vier *stpy*-Liganden gehören, so daß die Koordination des Eisen-Ions ein $[\text{Fe-N}_6]$ Oktaeder formt. Die perspektivische Zeichnung des *trans*-Moleküls ist in Abb. 6.1a zu sehen.

Anders als der *trans*-Komplex kristallisiert der *cis*-Komplex C_c in der monoklinischen Raumgruppe $C2/c$. Die Einheitszelle beinhaltet zwei $\text{Fe(II)(stpy)}_4(\text{NCSe})_2$ Moleküle. Das Eisen-Atom hat seine Position auf dem Inversionszentrum, die asymmetrische Einheit besteht aus zwei *stpy*-Liganden und einer $(\text{NCSe})^-$ -Gruppe. Beide *stpy*-Liganden sind in der *cis*-Konfiguration, haben aber verschiedene Konformationen. Der eine (*stpy*1) ist in einer gauche minus Konformation¹, während der andere (*stpy*2) in einer gauche plus Konformation ist.

Die thermischen Koeffizienten der Phenyl-Einheiten der beiden *cis-stpy*-Liganden sind zwei- oder drei-mal größer als die der anderen Kohlenstoffatome. Diese Fehlordnung hat wahrscheinlich nicht ausschließlich dynamische Ursachen durch thermische Bewegung, sondern ebenfalls aus statischen Quellen. So ist der *cis*-Komplex unter Tageslicht bei Raumtemperatur nicht stabil. Die *cis* \rightarrow *trans* Photoisomerisation ist zwar langsam, aber sie könnte dennoch eine statische Gitterfehlordnung erster Art induzieren, die für die höheren Werte der Temperaturgrößen verantwortlich wäre [31].

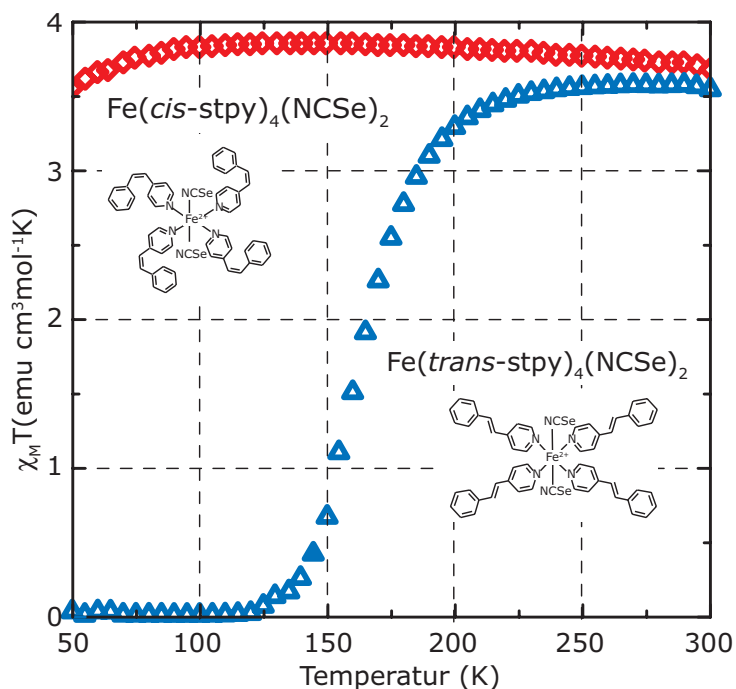
Die $(\text{NCSe})^-$ -Gruppe ist linear, ebenso wie die Fe-N-C(Se) -Verbindungsline. Insgesamt ist also das $[\text{Fe-N}_6]$ -Oktaeder fast regulär, da alle N-Fe-N -Winkel nahe bei 90° oder 180° liegen, die einzige Verzerrung kommt von dem Unterschied zwischen den Fe-N(CSe) - und Fe-N(stpy) -Bindungslängen, die bei ~ 2.11 und ~ 2.22 Å liegen.

¹Unter Konformation versteht man die exakte räumliche Anordnung der Atome im Raum. Verschiedene Konformationen können durch Drehungen um Einfachbindungen ineinander überführt werden. Unter Konformationsanalyse versteht man die Abschätzung der relativen Energie-Werte verschiedener Konformationen eines Moleküls und deren Einfluss auf die chemischen Eigenschaften. Unter einer gauche-Konformation ist dann eine windschiefe Konformation zu verstehen. Gauche minus und gauche plus sind dann in die verschiedenen Richtungen verdrehte Konformationen. [168]

6.1.3 Magnetische Eigenschaften

Die magnetischen Eigenschaften der beiden Komplexe (C_t und C_c) in mikrokristalliner Form mit einem typischen Gewicht von 15-20 mg wurden mit Hilfe eines SQUID-Magnetometers² aufgenommen, welches gegen eine Palladium-Probe kalibriert ist. Die Ergebnisse für $\chi_M T$ sind in Abb.6.2 gezeigt. C_c ist bei allen Temperaturen im HS-Zustand, C_t dagegen vollzieht einen Spinübergang, der bei ~ 160 K zentriert ist. Der Spinübergang beginnt bei ~ 120 K.

Abbildung 6.2: Magnetisierung $\chi_M T$ der beiden Isomere. C_{cis} (gefüllte Raute) ist für alle Temperaturen im HS-Zustand, C_{trans} (gefüllte Dreiecke) macht einen Spinübergang bei 160 K vom HS-Zustand in den LS-Zustand.



Für C_t liegt der Wert für $\chi_M T$ bei Raumtemperatur bei $3.51 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, was einem effektiven magnetischem Moment von $\mu_{\text{eff}} = 5.2883 \mu_B$ entspricht. Beim Abkühlen sinkt dieser Wert geringfügig auf $3.4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ bei ~ 190 K um erst langsam und dann schnell auf $0.04 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ unterhalb von ~ 120 K abzusinken. Unterhalb dieser Temperatur bleibt das magnetische Moment konstant. Diese Ergebnisse weisen den $S = 2 \leftrightarrow S = 0$ Spinübergang nach, der bei 160 K zentriert ist.

Das effektive Magnetische Moment μ_{eff} berechnet sich dabei nach:

$$\frac{\mu_{\text{eff}}}{\mu_B} = \sqrt{\frac{3k}{N_A k_B}} \cdot \sqrt{\chi T} = 2.827915 \cdot \sqrt{\chi T} = g_e \sqrt{S(S+1)}. \quad (6.1)$$

$\chi_M T$ des *cis*-Komplexes steigt mit dem Kühlen der Probe zunächst leicht an, ist aber zwischen 300 und 100 K annähernd konstant und sinkt dann langsam etwas ab. Dieses magnetische Verhalten ist typisch für eine Verbindung, in der die Eisen(II)-Ionen ($g \sim 2.3$) im HS-Zustand in einer verzerrten oktaedrischen Umgebung sind.

²Quantum Design SQUID Magnetometer (MPMS5S Modell)

Sowohl die Energie- (ΔH) als auch die Entropie-Unterschiede (ΔS) der beiden Konfigurationen können zu den unterschiedlichen magnetischen Größen der beiden Isomere beitragen. Dabei gilt:

$$T_{1/2} = \Delta H / \Delta S. \quad (6.2)$$

Betrachtet man die Liganden, kann der Unterschied in dem magnetischen Verhalten der beiden Isomere davon herrühren, daß *trans-stpy* ein stärkerer Ligand ist als *cis-stpy*. Die stärkere Ligandenfeldaufspaltung bewirkt eine endliche Übergangstemperatur $T_{1/2}$. Der σ -Donator Charakter der beiden Stereoisomere ist in etwa in der gleichen Größenordnung. Das kann aus der Tatsache geschlossen werden, daß die Werte der Stabilitätskonstanten von Komplexen, die aus *trans*- oder *cis-stpy*-Liganden mit Jod gebildet werden, die eine ($\sigma - \pi^*$)-artige Bindung beinhalten, sehr ähnlich sind [31]. Auf der anderen Seite wird von *trans-stpy* angenommen, daß es ein besserer π -Akzeptor ist als *cis-stpy*. Dies läßt sich aus den Absorptionsspektren und den NMR-Spektren schließen: (i) bei Raumtemperatur ist das $\pi - \pi^*$ Absorptionsband des *trans*-Isomers gegenüber dem *cis*-Isomer in der gleichen Lösung zu höheren Wellenlängen verschoben, (ii) im ^1H NMR Spektrum der beiden Isomere ist die Position der Maxima, die zu den Protonen in der ortho-Position bezogen auf das Pyridin-Ring-Atom gehören, zu 8.52 ppm für das *trans* und 8.28 ppm für das *cis* bestimmt worden, dies spricht für eine stärkere Abschirmung im zweiten Fall. Die niedrigere Resonanz, die für das *cis*-Isomer gefunden wurde, kann mit der starken Abweichung des Moleküls von der planaren Geometrie in Zusammenhang gebracht werden. Die Nähe der Pyridin- und Phenyl-Ringe verhindert sterisch die perfekte planare Geometrie. Dies ist für das *cis*-Isomer deutlich stärker als für das *trans*-Isomer [31].

Die verwendeten Gegenionen X^- haben auch einen Einfluß auf die Spinübergangstemperaturen in den Magnetisierungsmessungen an mikrokristallinen Pulvern: sie variieren über $T_{1/2} = 108\text{ K}$ für $X=\text{NCS}^-$, 163 K ($X=\text{NCSe}^-$), 190 K ($X=\text{NCBPh}_3^-$) und 200 K für $X=\text{NCBH}_3^-$ [25]. Diese Variation ist auf das steigende Ligandenfeld innerhalb dieser Gruppe von Liganden zurückzuführen.

6.1.4 Verwandte Komplexe

Von anderen Gruppen, insbesondere von Boillot et al. [25] und Roux et al. [31] wurden leicht unterschiedliche Varianten des hier vorgestellten Komplexes untersucht. In beiden Publikationen hat der Komplex auch die Form $\text{Fe(II)(L)}_4(\text{X})_2$, bei Boillot [25] wurden sowohl verschiedene photoisomerisierbare Liganden L, als auch unterschiedliche zusätzliche Liganden X untersucht, Roux et al. haben im Vergleich zu dem hier untersuchten Komplex einen anderen Liganden X verwendet. Bei Roux wurden nur die magnetischen Eigenschaften untersucht; hauptsächlich unterscheiden sich die Eigenschaften von den hier vorgefundenen um eine andere zentrale Spinübergangstemperatur. Boillot et al. haben dann erstmals den LD-LISC-Effekt gemessen. Inzwischen wurde der Effekt auch das erste Mal bei Raumtemperatur gemessen [29], auch ein erster Bericht über den Effekt in einem Fe(III)-System existiert inzwischen [32].

6.1.5 Probenpräparation

Für Absorptionsmessungen der Komplexe und Liganden werden verschieden konzentrierte Lösungen hergestellt. Als Lösungsmittel dient Chloroform³. Insbesondere Lösungen mit dem *trans*-Komplex müssen gefiltert werden, da sonst Verunreinigungen zu einen Versatz in den Absorptionsspektren im roten/infraroten Wellenlängenbereich führen. Typischerweise werden ~ 40 mg Polymethylmethacrylat (PMMA) sowie $\sim 1 - 1.5$ mg des *cis* oder *trans*-Komplexes in ~ 700 mL Chloroform aufgelöst. Damit erhält man einen Gewichtsanteil des Komplexes von ca. 2-3%. Die Lösung wird mit einer Schleuder⁴ auf Quarzglas-Substrate⁵ aufgebracht. Die Lösung wurde mit 1000 Umdrehungen/min für 15 s und 3000 Umdrehungen/min für weitere 45 s aufgeschleudert. Mit diesen Parametern erhält man Schichtdicken um die 1-1.5 μm . Dickere Filme wurden durch Auftropfen (engl.: drop casting) von ausreichend Lösung auf eine Substratscheibe erreicht.

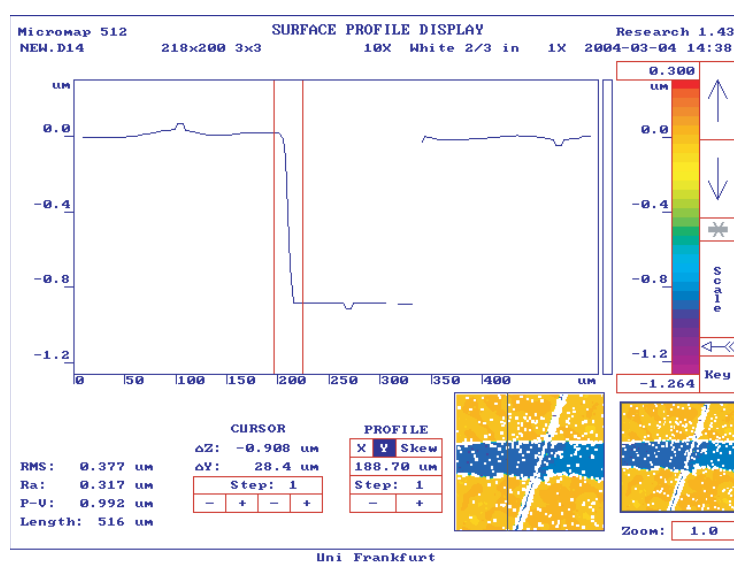


Abbildung 6.3: Oberfläche eines Films nach Aufschleudern. In den Film wurde eine Stufe eingeritzt, um mit einem Interferenzmikroskop die Schichtdicke zu bestimmen.

Für Messungen in Kryostaten werden die so erhaltenen Filme in Probenhalter aus Kupfer eingebaut, die eine freie Apertur von 8 mm haben. Kupfer wird verwendet, um eine möglichst gute thermische Leitfähigkeit zu erzielen, da möglichst schnell die gewünschte Temperatur über die gesamte Probe erreicht werden soll. In diese Probenhalter können je zwei Proben gleichzeitig eingebaut werden.

³Sigma Aldrich, 99.8% Chloroform

⁴Delta 10BM Trocken- und Belackungsschleuder von B.L.E. Laboratory Equipment GmbH, heute Süss MicroTec Laboratory Equipment GmbH

⁵Suprasil 300, Heraeus Quarzglas, $\varnothing = 1 \text{ mm}$, $d = 2 \text{ mm}$

6.2 Lineare optische Spektroskopie

6.2.1 Spektrometer

Absorptionsspektrometer

Ein Standardgerät für Absorptionsmessungen ist das Perkin-Elmer Spektrometer⁶. Der breite Wellenlängenbereich von 200 nm bis 900 nm erlaubt die Verwendung dieses Spektrometers für alle Standardmessungen an Filmen und Lösungen. Ein Nachteil dieses Spektrometers ist jedoch, daß hierbei nicht gleichzeitig zu einer Absorptionsmessung die Probe mit einem zusätzlichen Laserpuls beleuchtet werden kann, um die zeitliche Entwicklung von Spektren einer Probe unter Anregung zu beobachten.

IR-Spektrometer

IR-Spektren des *cis*-Komplexes wurden mit einem IR-Spektrometer der Arbeitsgruppe von Prof. Matthias Wagner (Fachbereich Chemie)⁷ aufgenommen.

6.2.2 Optische Zeitserien

Zur Aufnahme von Zeitserien, d.h. die Aufnahme von Absorptionsspektren während der Beleuchtung der Probe mit einem Anregepuls, sowie zur Bestimmung von Quanteneffizienzen wurde von Miljenko Novosel ein spezieller Aufbau konzipiert und aufgebaut. Details hierzu finden sich in der dazu entstandenen Diplomarbeit [45].

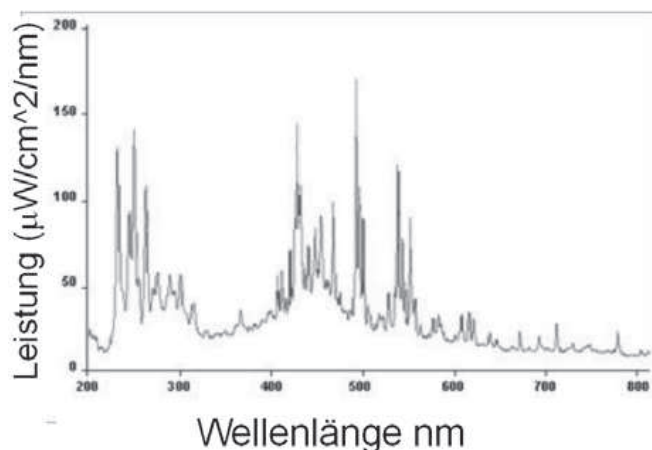


Abbildung 6.4: Emissionsspektrum der PX-2 Lampe von Ocean Optics. [169] entnommen.

Da das Emissionsspektrum der Lampe, wie in Abb. 6.4 zu sehen ist, recht diskontinuierlich ist, wurde bei dem entstandenen Aufbau Wert auf eine möglichst genaue Normierung ge-

⁶Perkin-Elmer GmbH, UV/VIS Spectrometer Lambda 16

⁷Nicolet Magna-IR 550, Spectrometer Series II

legt. Dies wurde durch die Verwendung von zwei Lock-In-Verstärkern⁸ realisiert. Einer der beiden Lock-In-Verstärker verstärkt das Signal der Diode, die den durch die Probe durchtretenden Strahl aufnimmt, und der andere verstärkt das Signal der Diode, das durch einen Referenzstrahl ohne Probe entsteht. Zusätzlich wird vor jeder Messung ein Hintergrundspektrum aufgenommen und von der eigentlichen Messung abgezogen. Einer der Lock-Ins übernimmt dabei noch eine weitere Rolle: er generiert ein TTL-Signal einer Frequenz von 130 Hz, das die PX-2 Lampe triggert und als Referenzfrequenz für den zweiten Lock-In dient und in einen Frequenzgenerator eingespeist wird. Diese aufwändige Verfahrensweise ist notwendig, um beide Strahlen gleichzeitig messen zu können, den Strahl, der durch die Probe durchtritt und den Referenzstrahl.

Das Licht der gepulsten Xenon-Lampe wird in einem Monochromator⁹ auf einen schmalen Wellenlängenbereich eingeschränkt und dann mit einer Multimode-Glasfaser auf die Probe geleitet. Vor der Probe wird der Referenz-Strahl abgespalten und auf den zweiten Sensor eines Detektors geleitet. Der genaue Aufbau ist in Abb. 6.5 dargestellt. Zusätzlich zu der Kollimationsoptik zur Strahlaufbereitung ist ein motorisierter UV-Filter zwischen Faser und Probe eingebaut, um höhere Beugungsordnungen im Monochromator herauszufiltern.

Die Probe wird mit Hilfe eines frequenzverdoppelten NOPA-Strahls (Nicht-kolinearer Optischer Parametrischer Verstärker, engl.: Noncolinear Optical Parametric Amplification,) angeregt, der auf eine Leistung von 50-150 μJ bei 300 bis 325 nm justiert werden kann. Das Funktionsprinzip des dazu verwendeten Lasers¹⁰ sowie des NOPAs ist ausführlich von M. Thomson [49] beschrieben worden.

Das verdoppelte Licht des Lasers wird mit einem Farbfilter um das residuelle Licht des NOPAs bereinigt. Messungen an dünnen Filmen werden sowohl bei Raumtemperatur (RT) und bei tiefen Temperaturen (120 K) vorgenommen. Um eine Oxidation der Filme und eine eventuelle Bildung von Azaphenantren zu vermeiden, werden die Proben bei RT in einen mit Stickstoff gefluteten Behälter eingebaut. Messungen bei tiefer Temperatur werden in einem kleinen Kryostaten¹¹, der mit flüssigem Stickstoff betrieben wird, durchgeführt.

6.3 Magneto-optische Spektroskopie

Eine der zentralen Komponenten für jede Art von magneto-optischer Spektroskopie ist das optische Magnetkryostatsystem¹². Durch einen Heliumdurchfluss an der Probe und gleichzeitiges Heizen am Probenstab kann die Probentemperatur über eine PID-Regelung in einem Temperaturbereich von 1.5 K bis 300 K auf ± 0.01 K konstant eingestellt werden. Durch supraleitende Spulen kann ein Magnetfeld (im Normalbetrieb) von bis zu ± 8 T angelegt wer-

⁸Perkin Elmer EGG 7265

⁹Solar TII, S3804

¹⁰Clark-MXR CPA-2001

¹¹Oxford Microstat

¹²Spectromag, Oxford Instruments

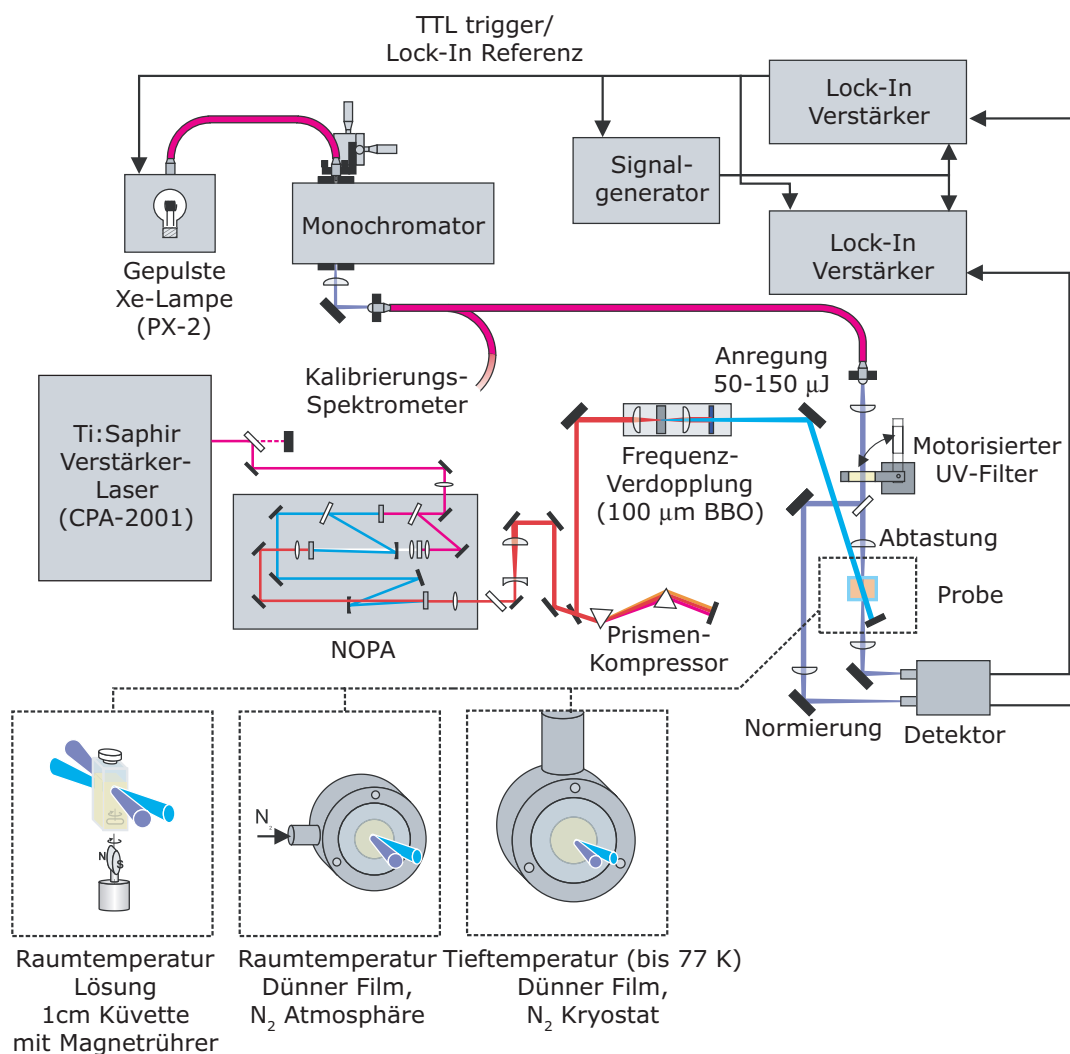


Abbildung 6.5: Aufbau zur Messung von Zeitserien. Das Licht der Xe-Lampe wird im Monochromator auf einen schmalen Wellenlängenbereich einschränkt und dann mit einer Faser auf die Probe geleitet. Mit einem NOPA-Puls wird die Probe gleichzeitig angeregt.

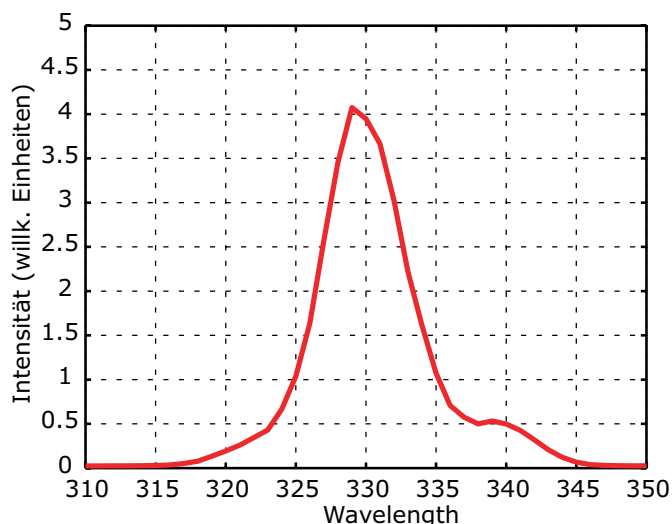


Abbildung 6.6: Spektrum des Anregepulses, der durch Frequenzverdopplung eines NOPA-Strahls gewonnen wurde.

den. Die optischen Außenfenster bestehen aus Suprasil 300¹³ für eine hohe Transmission in UV-Bereich und sind mit einer Antireflexbeschichtung zur Vermeidung von Reflexionsverlusten versehen. Über eine GPIB-Schnittstelle kann das angelegte Magnetfeld und die Temperatur am Probenstab mit einer Auslesesoftware am Computer ausgelesen werden.

6.3.1 MCD-Spektroskopie

Für die MCD-Spektroskopie werden die Proben an einem Probenstab über eine Schleuse in das Magnetkryostatsystem eingebaut. Das Licht einer Faser-gekoppelten Deuterium-Halogen-Lampe¹⁴ wird durch einen Gittermonochromator¹⁵ auf einen kleinen Wellenlängenbereich eingeschränkt. Das Licht hat dannach eine Bandbreite von ~ 5 nm FWHM (Volle Breite bei halber Höhe; engl.: Full Width Half Maximum). Mit einer weiteren Multimode-Faser wird das Licht zum Experiment geleitet. Ein großer Abstand von Strahlaufbereitung und Wellenlängenselektion zum Magnetkryostaten ist notwendig, da mechanische Teile durch die starken Magnetfelder dejustiert werden und so keine wiederholbaren Ergebnisse mehr liefern. Mit einem Glan-Taylor-Polarisator (Extinktionskoeffizient $< 10^{-5}$) wird das Licht linear polarisiert, bevor es auf einen Photoelastischen Modulator (PEM)¹⁶ trifft. Die Modulationsachse des PEMs weist einen Winkel von 45° zur Polarisationssebene des Lichts auf. Der PEM wird im $\lambda/4$ -Mode mit einer fixierten Modulationsfrequenz von 50 kHz betrieben, um aus dem linear polarisiertem Licht alternierend rechts- und links-zirkular polarisiertes Licht zu erzeugen. Der Strahl wird dann mit Quarzlinsen durch den optischen Magnetkryostat geführt, mit weiteren Linsen aufbereitet und auf eine Avalanche-Photodiode¹⁷ fokussiert. Ein Schema des Aufbaus ist in Abb. 6.7 gezeigt.

¹³Hereaus Quarzglas

¹⁴Ocean Optics DH200-DUV

¹⁵Solar TII, S3804

¹⁶Hinds Instruments PEM-90, mit einem I/FS50-Kopf

¹⁷Hamamatsu AC-gekoppelte UV-vis Avalanche Photodiode (APD), Modell C5331

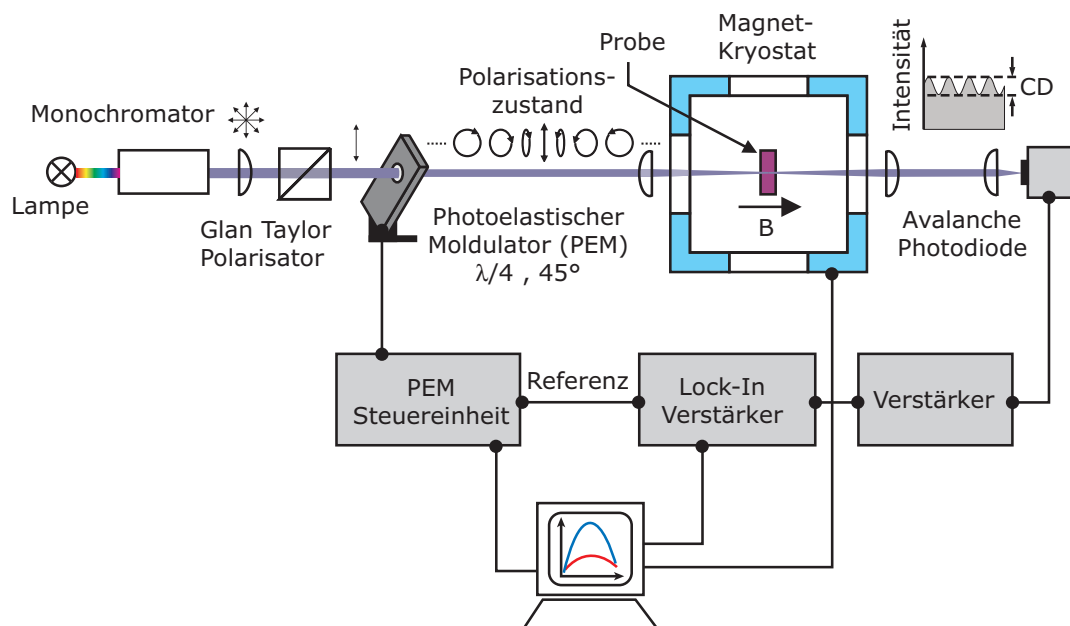


Abbildung 6.7: Aufbau zur Messung des Magnetischen Zirkularen Dichroismus

Die Ausgangsspannung des Detektors wird mit 40 dB^{18} verstärkt und an einen Lock-In-verstärker¹⁹ weitergeleitet. Der Lock-In benutzt als Referenzfrequenz die Modulationsfrequenz des PEMs, die von der Kontrolleinheit des PEM geliefert wird. Die Wellenlängeneinstellung des Monochromators sowie des PEMs werden von einem Computer-Programm vorgegeben und kontrolliert, das auch gleichzeitig die Temperatur- und Magnetfeld-Werte des Magnetkryostaten aufzeichnet (Über die GPIB-Schnittstellen der Kontrollfelder ITC-503 und IPS-120-10).

Da der APD AC-gekoppelt ist, kann für die Normierung der MCD-Spektren kein DC-Hintergrundsignal aufgenommen werden. Um die Modulationstiefe des Signals zu bestimmen, wird stattdessen ein zweiter Glan-Taylor Polarisator vor dem Detektor eingebaut, der PEM im $\lambda/2$ -Mode betrieben und das AC-Signal auf der zweiten Harmonischen der Modulationsfrequenz des PEM (100 kHz) aufgenommen. Die Bestimmung der Modulationstiefe wird an jedem Messtag im Anschluss an alle Messungen vorgenommen.

Daß die maximale Faraday-Rotation mit den Signalen des Lock-Ins verknüpft ist, läßt sich direkt zeigen. Der Rotationswinkel θ hängt von η und β ab:

$$\theta = \tanh^{-1}(\beta\eta) \quad (6.3)$$

wobei

$$\eta = \Delta S(\omega)/S_0(2\omega) \quad (6.4)$$

¹⁸Femto DHPVA

¹⁹EG&G 5302

das Verhältnis des reinen MCD-Signals zum Hintergrund und

$$\beta = J_2(\pi)/2J_1(\pi/2) \approx 0.43 \quad (6.5)$$

ein Korrekturfaktor ist, der die sinusförmige Modulation der PEM-Verzögerung berücksichtigt. J_n bezeichnet dabei die Bessel-Funktion n -ter Ordnung.

Die Messungen mit variablen Magnetfeld H (VH) für konstante Temperaturen des *cis*-Komplexes werden auf Nullfeld-Effekte und Asymmetrien im Magnetfeld korrigiert, indem die Daten für positive und negative Felder antisymmetrisiert werden:

$$(\text{Daten}_{H<0} - \text{Daten}_{H>0})/2. \quad (6.6)$$

Die Daten für konstante Felder und variierte Temperatur (VT) werden nur um eine Grundlinie korrigiert, die man durch Vergleich der Messungen bei $H = +8$ T und $H = -8$ T erhält. Für den *trans*-Komplex wird eine weitere Grundlinie abgezogen, die durch das Nullfeldsignal entsteht.

6.3.2 CD- und MCD-Spektroskopie an Testmaterialien

Mit dem Ammoniumsalz (1R)-(-)-Campher-10-sulfonsäure als 0.06%ige Lösung in H_2O läßt sich der MCD-Aufbau testen. Abbildung 6.8 zeigt das CD-Spektrum der Campher-Lösung, die im gleichen Aufbau wie in für die MCD-Spektroskopie direkt vor den Detektor gestellt wird.

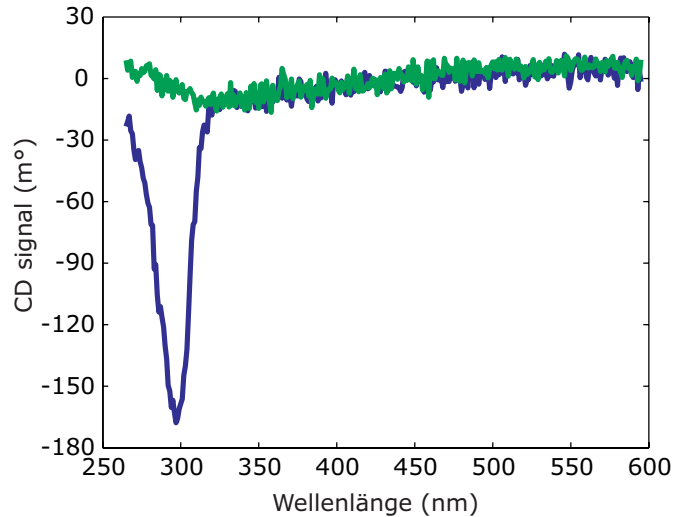


Abbildung 6.8: CD-Spektrum von (1R)-(-)-Campher-10-sulfonsäure als 0.06%ige Lösung in H_2O . Die blaue Kurve ist das Signal der Ammoniumsäure, die grüne Kurve eine Leermessung ohne Probe.

Man erwartet ein negatives CD-Signal bei 290 nm der Stärke -181 m° für die entsprechend konzentrierte Lösung²⁰. Die erhaltene Signalstärke ist geringfügig kleiner als -181 m° , reicht aber zum Kontrolle des Aufbaus aus. Der Aufbau bzw. die Justage des Aufbaus wird regelmäßig mit der Ammoniumsalzlösung kontrolliert. Ein Abweichen des Signals von dem in

²⁰In der CD- oder MCD-Spektroskopie wird üblicherweise die Einheit m° oder mdeg verwendet.

Abbildung 6.8 bei der Kontrollmessung spricht für eine Dejustage des Systems oder von anderen Problemen, die behoben werden müssen, bevor MCD-Spektren aufgenommen werden.

Von T. Hofmann wurde ein Eisen-Granat (eine $\text{Gd}_2\text{Bi}_1\text{Fe}_{4.4}\text{Ga}_{0.2}\text{Al}_{0.4}\text{O}_{12}$ -Epischicht auf einem dotierten [111] Gadolinium-Gallium-Granat) untersucht, das einen magnetischen zirkularen Dichroismus aufweist. Sie dienen als Testmaterial, um den MCD-Aufbau zu überprüfen. Genauere Details zu dem Granat findet sich in [161].

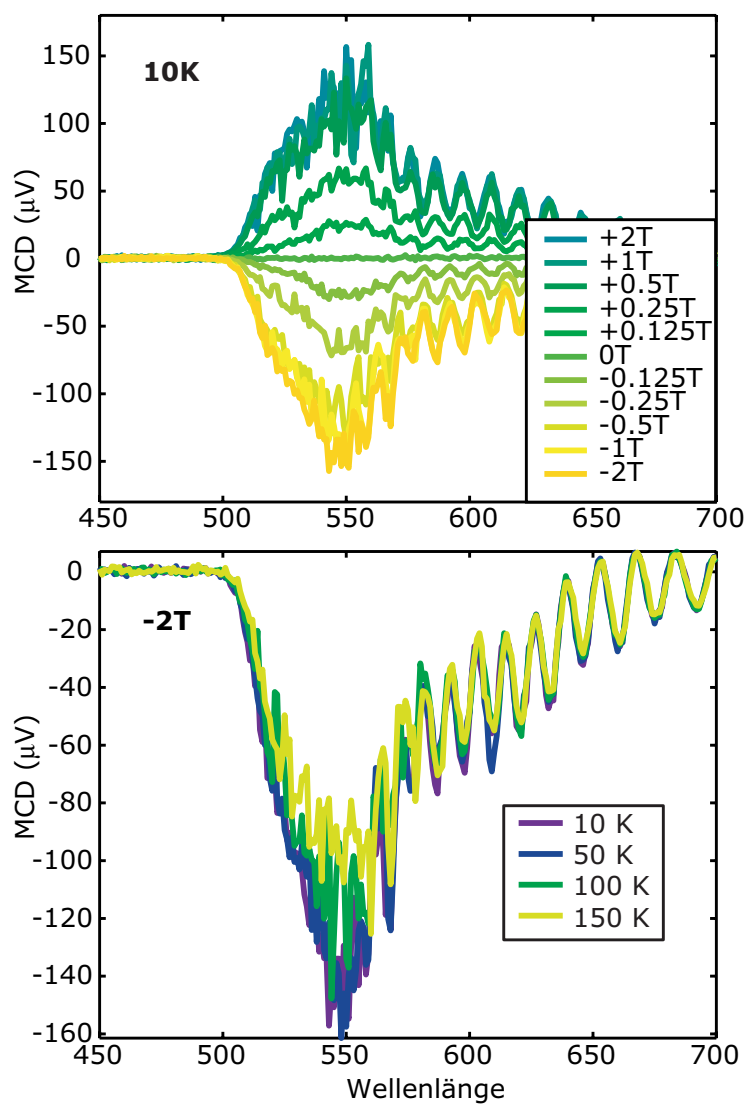


Abbildung 6.9: MCD-Spektrum von Granaten bei verschiedenen Temperaturen und Magnetfeldern als Test für den MCD-Aufbau.

Mit steigendem Magnetfeld steigt das MCD-Signal des Granats an (Abbildung 6.9), bis es bei $\sim 0.5\text{ T}$ zu einer Sättigung des Signals kommt. Ein magnetischer zirkularer Dichroismus tritt nur in Wellenlängenbereichen auf, in denen das Material absorbiert, da die MCD-Signale mit einem unterschiedlichen Absorptionskoeffizienten für verschiedene zirkulare Polarisierungen in Zusammenhang stehen. Dies ist anders als bei Messungen von Effekten, die auf einen unterschiedlichen Brechungsindex für die verschiedenen Polaris-

tionen zurückzuführen sind, wie beispielsweise Messungen der magneto-optischen Rotation (MOR). Dies kann man in den MCD-Messungen an den Granaten bestätigen, deren Absorption bei 500 nm beginnt. Man sieht nur eine sehr schwache Temperaturabhängigkeit des Signals, auf die aber nicht weiter eingegangen werden soll. Die Oszillationen in den Signalen werden durch Interferenzen in der dünnen Schicht des Granats verursacht.

Die hohen Signale und die starke Magnetfeldabhängigkeit zeigen gut die Funktionsfähigkeit des MCD-Aufbaus²¹. Die Oszillationen in den Signalen sind zwar prinzipiell unerwünscht, zeigen aber gleichzeitig die hohe Sensitivität des Aufbaus.

6.3.3 Datenanalyse

Sowohl die Form als auch das Vorzeichen der MCD-Signale liefern Informationen über die Struktur und die magnetischen Eigenschaften des untersuchten Materials. Sinus-förmige Strukturen, die der Ableitung einer Gauss- oder Lorentz-Kurve ähnlich sehen, sind ein Indiz für \mathcal{A} -Terme, die durch entartete Grundzustände oder entartete angeregte Zustände entstehen. Ein MCD-Signal mit der Form einer Lorentz- oder Gauss-Kurve läßt auf einen \mathcal{B} - oder \mathcal{C} -Term schließen. \mathcal{B} - und \mathcal{C} -Terme unterscheiden sich in ihrem Verhalten bei einer Temperaturvariation. Nur der \mathcal{C} -Term ändert sich mit der Temperatur. Ein \mathcal{C} -Term entsteht dann, wenn der Grundzustand elektronisch entartet ist. Man erhält nur dann ausschließlich \mathcal{B} -Terme im MCD-Signal, wenn weder der Grundzustand noch die angeregten Zustände entartet sind und durch das Magnetfeld aufgespalten werden [170]. Generell resultieren \mathcal{B} -Terme aus dem Mischen von Zuständen mit Zwischenzuständen.

Zur Bestimmung der magnetischen Parameter steht die Analyse der \mathcal{C} -Terme im Vordergrund. Dafür werden die von Neese [44] entwickelten Gleichungen des Modells zur Beschreibung der MCD- \mathcal{C} -Terme an die Meßdaten angepaßt. In Abschnitt 5.3 wurde die Herleitung der benutzten Gleichungen beschrieben, angelehnt an [44]. Mit diesen Gleichungen kann das MCD-Signal in der folgenden Form geschrieben werden [171]:

$$\frac{\Delta A}{\mathcal{E}} = a \left\langle \sum_{p=x,y,z} l_p M_p \langle \langle S_p \rangle \rangle \right\rangle_{\theta, \phi} + bB. \quad (6.7)$$

Der erste Term entspricht dem paramagnetischem \mathcal{C} -Term aus Gleichung 5.105. Der zweite Term wurde von uns zusätzlich eingeführt, um die experimentellen Daten optimal anpassen zu können. Der Term bB entspricht phänomenologisch einem \mathcal{B} -Term und ist linear in dem Magnetfeld B . In dem Modell von Neese [44] ist dieser Term nicht enthalten. a und b sind konstante Koeffizienten. $\langle \langle S_p \rangle \rangle$ ist durch die Besetzungswahrscheinlichkeit

$$\langle \langle S_p \rangle \rangle = \sum_1^{2S+1} N_i \langle S_p \rangle_i \quad (6.8)$$

des i -ten Unterniveaus mit der Energie \mathcal{E}_i und $N_i = Z^{-1} \exp(-\mathcal{E}_i/k_B T)$ gegeben. Der Einheitsvektor $\mathbf{1} = [\sin \theta \sin \phi, \sin \theta \cos \phi, \cos \phi]$ definiert die Richtung des Magnetfelds rela-

²¹Auf eine Normierung der Signalstärke von μV in m° wurde hier verzichtet, $150 \mu\text{V}$ in diesem Wellenlängenbereich entsprechen aber annähernd 900m° .

tiv zu den molekülfixierten Koordinaten. Der effektive Polarisationsvektor wird als $\mathbf{M} = [M_{yz}^{\text{eff}}, M_{xz}^{\text{eff}}, M_{xy}^{\text{eff}}]$ geschrieben, er steht über $M_{jk}^{\text{eff}} \propto m_j m_k$ in Verbindung mit den Übergangsdipol-Momenten m_i . Die Erwartungswerte $\langle S_p \rangle_i$ werden numerisch aus der Eigenbasis des Spin-Hamiltonians $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{ZFS} + \mathcal{H}_Z$ nach Gleichung 5.107 berechnet.

In Gleichung 5.106 setzt sich die Nullfeldaufspaltung aus den axialen und den rhombischen ZFS-Parametern D und E zusammen. Der Zeeman-Anteil wird hier mit einem isotropen g -Tensor beschrieben. Die Orientierungsmittelung $\langle \cdot \rangle_{\theta, \phi}$ wird mit einer Gauss-Legendre-Quadratur vorgenommen. Auf einem groben 15×15 -Gitter konvertiert die Gauss-Legendre-Quadratur. Der Anpaßprozeß beinhaltet einen Nelder-Mead-Simplex-Algorithmus [172], bei dem die konstanten Koeffizienten a und b für jeden Satz von Anfangsparametern durch eine generalisierte lineare Regression bestimmt werden. Die z -Komponente von \mathbf{M} wird gleich Eins gesetzt, da die absolute Größe von M und die Amplituden-Konstante a mit einander verknüpft sind.

6.3.4 MCD-Zeitserien

Zusätzlich zu der Bestimmung der magnetischen Konstanten für die HS bzw. LS-HS-Komplexe *cis*-Fe(stpy)₄(NCSe)₂ und *trans*-Fe(stpy)₄(NCSe)₂ wird bei beiden Komplexen die Photoisomerisation mit einem optischen Puls angeregt und damit der LD-LISC-Effekt ausgelöst. Während der Anregung wird in einem ausgewählten Wellenlängenbereich das MCD-Signal verfolgt (MCD-Zeitserien).

Dazu wird der bestehende Aufbau für die MCD-Spektroskopie analog zu dem Aufbau für lineare optische Zeitserien mit einem Anrege-System erweitert. Hier kommt ebenfalls ein frequenzverdoppelter NOPA zum Einsatz. Ein Schema des Aufbaus ist in Abb. 6.10 dargestellt.

Um den LD-LISC-Effekt durch eine Messung der MCD-Zeitserien zu beobachten, muss eine Temperatur gewählt werden, bei der sowohl beide Isomere unterschiedliche Spin-Zustände besitzen und auch die Isomerisation nicht durch eine zu starre Matrix verhindert wird. Wie in [100, 101] und in Abschnitt 4.4 gezeigt wird, sinkt die Quanteneffizienz deutlich ab, wenn die Probe auf ~ 100 K abgekühlt wird. Auf der anderen Seite muss eine Temperatur unterhalb des vollständigen HS-LS-Übergangs des *trans*-Komplexes gewählt werden. Für MCD-Zeitserien wird daher eine Temperatur von 120 K an der Probe eingestellt. Um den Effekt des Photoschalters nicht nur auf einem kurzen Wellenlängenbereich zu beobachten und gleichzeitig auch um Nullfeldeffekte korrigieren zu können, wird vor und nach der Zeitserien-Messung ein komplettes Spektrum bei 120 K und jeweils +8 T und -8 T aufgenommen. Für die Zeitserien wird nur ein kleiner Wellenlängenbereich ausgewählt, da die Meßzeit für eine einzelne Abfrage klein gehalten werden muss, um ein möglichst kontinuierliches Bild des Schaltvorgangs mit vielen Meßpunkten auf der Zeitachse erhalten zu können.

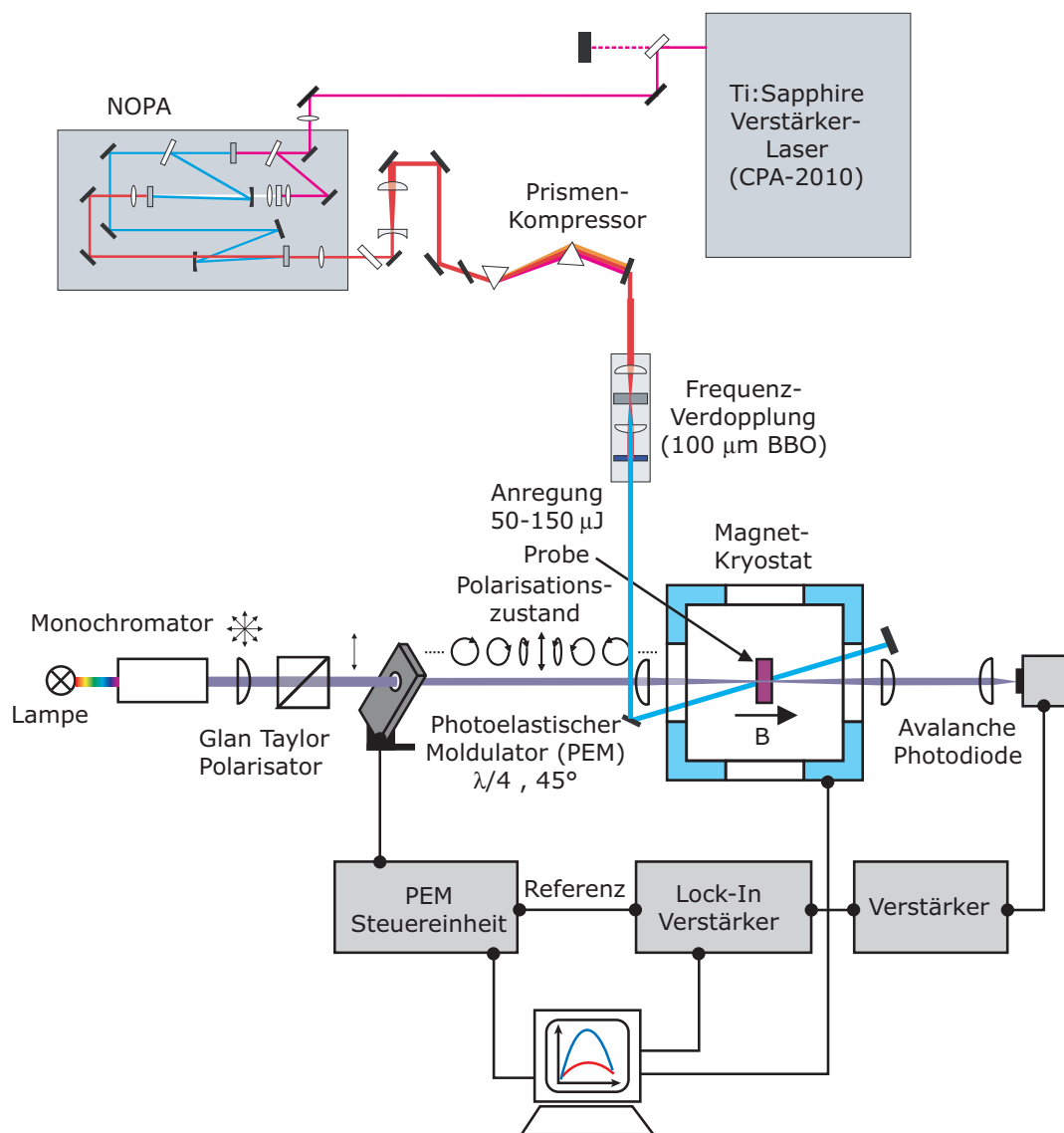


Abbildung 6.10: Aufbau zur Messung des Magnetischen Zirkularen Dichroismus mit gleichzeitiger optischer Anregung

7 Lineare Absorptionsmessungen

Dieses Kapitel widmet sich den linearen optischen Spektren der Komplexe. Die Absorptionsspektren der Liganden wurden schon in Abschnitt 4.2 dargestellt. Neben der Absorption der Komplexe in Lösung werden auch Absorptionsspektren in Filmen präsentiert und temperaturabhängige Spektren aufgenommen (Abschnitt 7.1). Im zweiten Teil des Kapitels (Abschnitt 7.2) wird das Verhalten der Absorptionsspektren der Liganden und der Komplexe nach Anregung mit Laserpulsen auf langsamen Zeitskalen dargestellt und verglichen.

7.1 Optische Charakterisierung der Komplexe

Die Absorptionsspektren des Komplexes $\text{Fe}(\text{stpy})_4(\text{NCSe})_2$ wurden sowohl in Lösung in Chloroform (CHCl_3) und in dotierten PMMA-Filmen aufgenommen. Mit den dotierten Filmen kann man die Spektren auch in Abhängigkeit von der Temperatur aufnehmen.

7.1.1 Komplex in Lösung

Die Absorptionsspektren in Lösung in CHCl_3 sind in Abbildung 7.1 gezeigt. Bei Raumtemperatur sind beide Isomere im High-Spin-Zustand. In Lösung sieht man keine Streueffekte, die in dünnen Filmen auftreten und vermeidet Interferenz-Effekte.

Zum Vergleich wurden auch die Absorptionsspektren der Liganden dargestellt, die mit einem Faktor 4 skaliert sind, um die Anzahl der Liganden im Komplex zu berücksichtigen. Die starken Absorptionsbänder bei $\lambda_{\text{max}} = 280 \text{ nm}$ für den *cis*-Komplex und $\lambda_{\text{max}} \approx 304 \text{ nm}$ für den *trans*-Komplex sind $\pi - \pi^*$ -Übergänge in den Liganden. Im *trans*-Isomer sind die entsprechenden Orbitale durch die fast planare Geometrie stabilisiert, was sich in einer Rotverschiebung des Absorptionsbandes äußert. Die Ergebnisse stimmen mit den bisherigen DFT-Berechnungen der beiden Isomere überein [173], mit denen optimierte Geometrien und elektronische Strukturen bestimmt werden.

Das $\pi - \pi^*$ -Band des *trans*-Komplexes ist im Vergleich zu den freien Liganden auf der höherenergetischen Seite leicht verbreitert, während der *cis*-Komplex auf beiden Seiten des Absorptionsbandes signifikant verbreitert ist. Durch die Koordinierung in dem Komplex ist der konformative Charakter sowie das Schwingungsspektrum verändert.

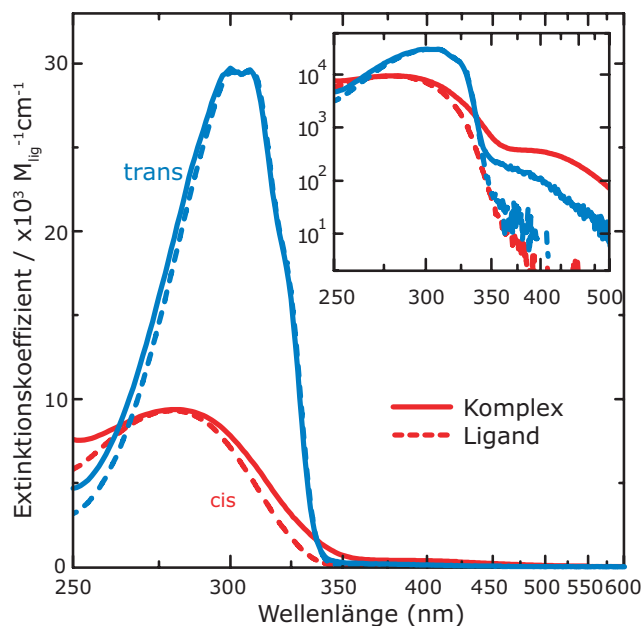


Abbildung 7.1: Absorptionsspektren des *cis*- und des *trans*-Komplexes in Chloroform. Das kleinere Bild zeigt die gleichen Spektren mit einer logarithmischen Skala des Extinktionskoeffizienten.

Die logarithmische Darstellung der Spektren im eingeschobenen Graph zeigen ein zusätzliches Band, daß nur in den Komplexen auftritt. Die nur teilweise aufgelösten Schultern an den Ligandenabsorptionsbändern sowohl des *trans*- und des *cis*-Komplexes haben Absorptionsstärken von $\epsilon \sim 1500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ für den *cis*- und $\epsilon \sim 500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ für den *trans*-Komplex bei einer Zentralwellenlänge von 400 nm.

Zur Zuordnung des Absorptionsbandes nimmt man das das Tanabe-Sugano-Diagramm zu Hilfe. Nach dem Tanabe-Sugano-Diagramm 3.3 erwartet man den d - d-Übergang in Eisen(II), also den Übergang ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ im nahen Infraroten Wellenlängenbereich.

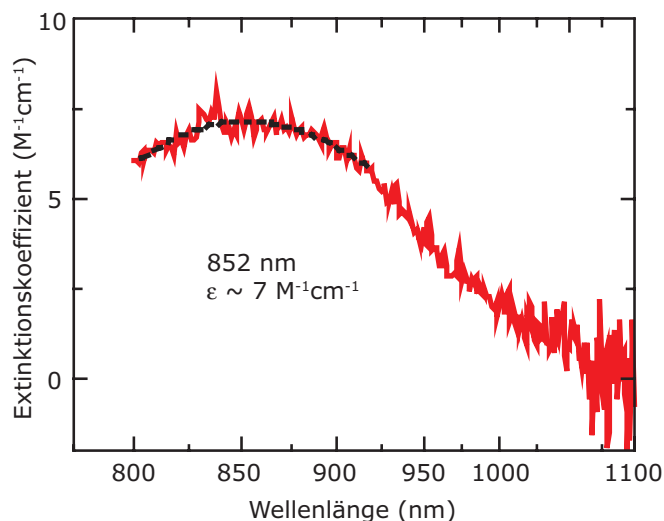


Abbildung 7.2: Infrarot-Spektrum des *cis*-Komplexes in Chloroform bei Raumtemperatur. Die schwarze Linie stellt eine Anpassung an die Daten (rote Linie) dar.

Abbildung 7.2 zeigt das dort gefundene d - d-Band mit $\lambda_{\text{max}} \sim 850 \text{ nm}$ ($\sim 11800 \text{ cm}^{-1}$) und $\epsilon_{\text{max}} \sim 7 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, das typisch für Eisen(II)-Systeme im HS-Zustand mit einer gestörten oktaedrischen Symmetrie ist [36, 37].

Das einzelne Paar der Stickstoffatome im Pyridin könnte auch einen Symmetrie-verbotenen $n-\pi^*$ -Übergang in diesen *stpy*-Systemen verursachen [174]. Ein solches Band ist in den Spektren der Liganden nicht sichtbar und wäre in dem $\pi-\pi^*$ -Band versteckt. Wäre der Übergang bei 400 nm mit einem $n-\pi^*$ -Band verknüpft, so hätte sich dieses durch die Koordination mit dem Eisenkern um mehrere 1000 cm^{-1} zu niedrigeren Energien verschieben müssen. Ein Ladungstransfer zu den anionischen NCSe-Liganden ist unwahrscheinlich, da diese kein so niederenergetisches π^* -Orbital wie die *stpy*-Liganden besitzen. Der d-d-Übergang, der energetisch am nächsten käme, ist Spinverboten und sollte daher nur noch kleinere Absorptionsstärken besitzen.

Aus diesen Gründen weisen wir das beobachtete Absorptionsband bei 400 nm einem Metall-zu-Ligand-Ladungstransfer-Übergang (MLCT) vom Eisen(II) zum *stpy*-Ligand zu. Auch in dem vorher untersuchten Komplex $\text{Fe}(\text{stpy})_4(\text{NCBPh}_3)_2$ wurde diese Zuweisung vorgenommen [25].

7.1.2 Komplexe eingebettet in dotierten dünnen Filmen

Die Präparation von Filmen durch Aufschleudern von in Chloroform gelöstem PMMA und einem prozentuellem Anteil von 2-3% des jeweiligen Komplexes ergibt Filme einer Dicke von $\sim 1\ \mu\text{m}$. Die Absorptionsspektren eines Paares solcher Filme sind in Abbildung 7.3 aufgezeichnet. Die Spektren wurden um einen konstanten Versatz korrigiert.

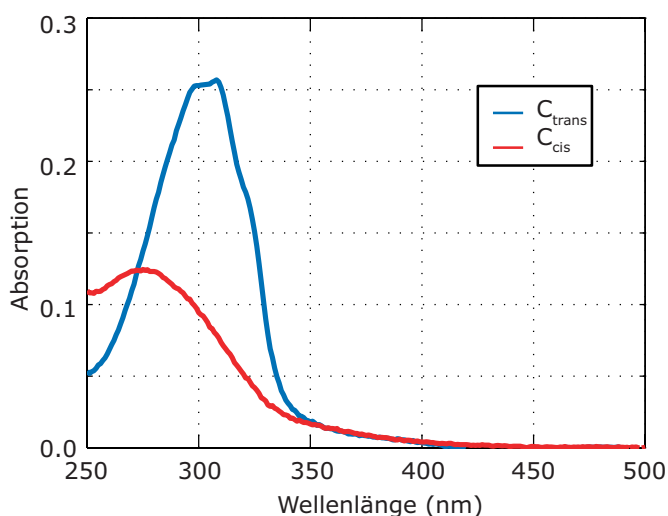


Abbildung 7.3: Absorptionsspektren des *cis*- und des *trans*-Komplexes in dünnen ($\sim 1\ \mu\text{m}$) dotierten PMMA-Filmen.

Neben den auch schon in Lösung beobachteten $\pi-\pi^*$ -Absorptionsbändern der Liganden sieht man nur noch Oszillationen bei hohen Wellenlängen, die durch Interferenzen in der dünnen Schicht zustande kommen. In Abbildung 7.3 sind die hohen Wellenlängen nicht dargestellt. Das MLCT-Band bei 400 nm ist nicht zu beobachten.

Durch *drop-cast*en der gleichen Lösung entstehen sehr viel dickere Filme, die aber auch eine geringere Homogenität und optische Qualität haben. Die an diesen Filmen aufgenommenen Spektren sind in Abbildung 7.4 dargestellt. Im kleinen Graph sind die Absorptionsspektren auf einer logarithmischen Skala dargestellt. Die Spektren wurden um einen konstanten Versatz korrigiert.

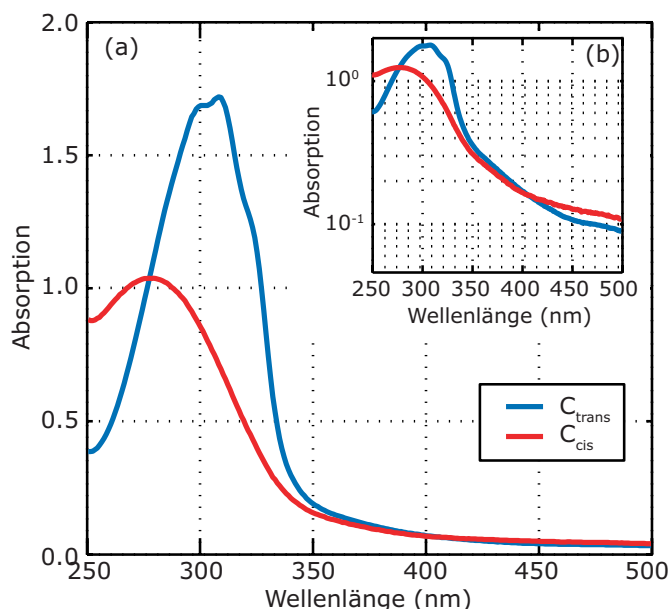


Abbildung 7.4: Absorptionsspektren des *cis*- und des *trans*-Komplexes in dicken ($\sim 5 \mu\text{m}$) dotierten PMMA-Filmen.

Bei diesen viel dickeren Filmen und damit deutlich höherer Absorption sieht man neben die Ligandenbändern zumindest bei dem *cis*-Komplex das gleiche Band in dem Bereich um 400-450 nm. Das Spektrum des *trans*-Komplexes zeigt nur eine sehr schwach ausgeprägte Schulter um 350 nm. Auch hier treten wieder Interferenzeffekte auf; bei den dicken Filmen mit schlechterer optischer Qualität tritt zusätzlich vermehrt Streuung auf.

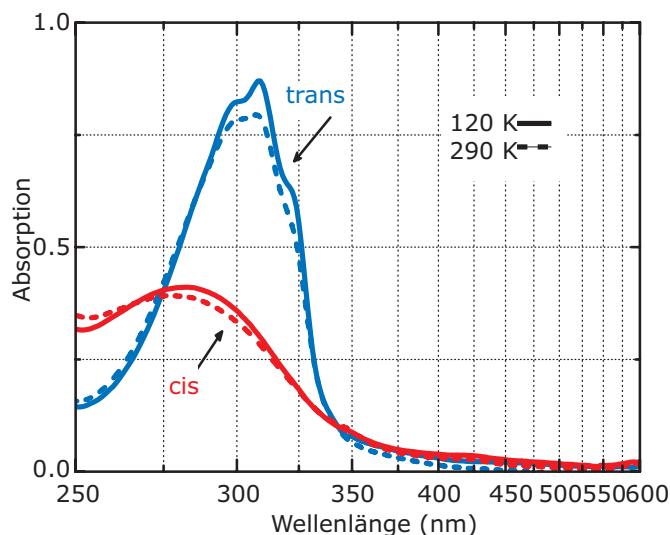
Die starke Ähnlichkeit der $\pi - \pi^*$ -Bänder zwischen den Lösungen und den dünnen bzw. dicken Filmen sprechen dafür, daß weder eine Aggregation in den Filmen auftritt (außer in sehr dicken *cis*-Filmen) noch eine elektronische Wechselwirkung mit der PMMA-Matrix stattfindet.

7.1.3 Temperaturabhängige Spektren

Die Absorptionsspektren der zwei $\text{Fe}(\text{stpy})_4(\text{NCSe})_2$ -Komplexe präpariert als Dünnschichten bei Raumtemperatur werden in Abbildung 7.5 denen bei 120 K gegenübergestellt.

Die Spektren bei $T = 120 \text{ K}$ weisen leichte Unterschiede zu denen bei Raumtemperatur auf. Das Spektrum des *cis*-Komplexes ist durch eine leichte Rotverschiebung gekennzeichnet, bleibt aber ansonsten unverändert. Im *trans*-Komplex treten die Strukturen deutlicher hervor, die zu Schwingungszuständen gehören (bei 297, 310 und 320 nm). Schwache Absorptionen sind im Bereich der MLCT-Banden zu sehen. Gleichzeitig treten jedoch wie bei

Abbildung 7.5: Absorptionsspektren des *cis*- und des *trans*-Komplexes in dotierten PM-MA-Filmen bei Raumtemperatur (290 K, gestrichelte Linien) und tiefer Temperatur (120 K, durchgezogene Linien).



allen Messungen an Dünnschichten Interferenzeffekte und Streuung auf, die eine Zuordnung und Auswertung der Bänder in diesem Bereich verhindern.

Die Aufnahme von Absorptionsspektren über den gesamten Temperaturbereich erlaubt es, relative Absorptionsspektren darzustellen. Dazu wird bei verschiedenen Wellenlängen die Absorption des jeweiligen Komplexes mit der Absorption bei Raumtemperatur über

$$(A_T - A_{RT})/A_{RT} \quad (7.1)$$

verrechnet. Die so entstandenen Spektren sind in Abbildung 7.6 für verschiedene Wellenlängen, die den Bereich des MLCT-Bandes abdecken, dargestellt. Die Absorptionsmessungen an den gleichen Filmen sind in Abbildung 7.4 zu sehen.

Für Filme mit hoher optischer Dichte läßt sich ein Wellenlängenbereich zwischen 360 und 420 nm finden, in dem die relative Absorption $(A_T - A_{RT})/A_{RT}$ des *cis*-Komplexes über den Temperaturbereich von 300 bis 90 K annähernd konstant bleibt, während die des *trans*-Komplexes mit sinkender Temperatur abnimmt. Bei höheren Wellenlängen ändert sich auch die relative Absorption des *cis*-Komplexes zunehmend mit der Temperatur. Der interessante Wellenlängenbereich nach den temperaturabhängigen Messungen liegt somit an der blauen Kante des MLCT-Absorptionsbandes bei 400 nm, das wir in den Messungen an Lösungen in Abbildung 7.1 gefunden haben. Allerdings haben die Messungen an dünnen Filmen die schon beschriebenen Nachteile. Messungen bei tiefen Temperaturen sind mit weiteren Schwierigkeiten behaftet. So vibriert der Kryostat und damit die Probe durch das durchpumpen von Kältemitteln. Gleichzeitig muss man einen Wasser-Niederschlag auf den Kryostatfenstern durch das schlechte Vakuum vermeiden. Das Labor, in dem die Absorptionsmessungen stattfinden, unterliegt starken Temperatur- und Luftfeuchtigkeitsschwankungen, die durch den Betrieb des Kryostaten mit flüssigem Stickstoff noch erhöht werden¹. Diese Effekte

¹Der Stickstoff, der aus dem Kryostaten austritt, wird durch ein offenes Fenster abgeleitet, an den Leitungen zum Fenster kondensiert Wasser und bildet eine Schneesicht, die abtaut und die Atmosphäre im Raum stark verändert.

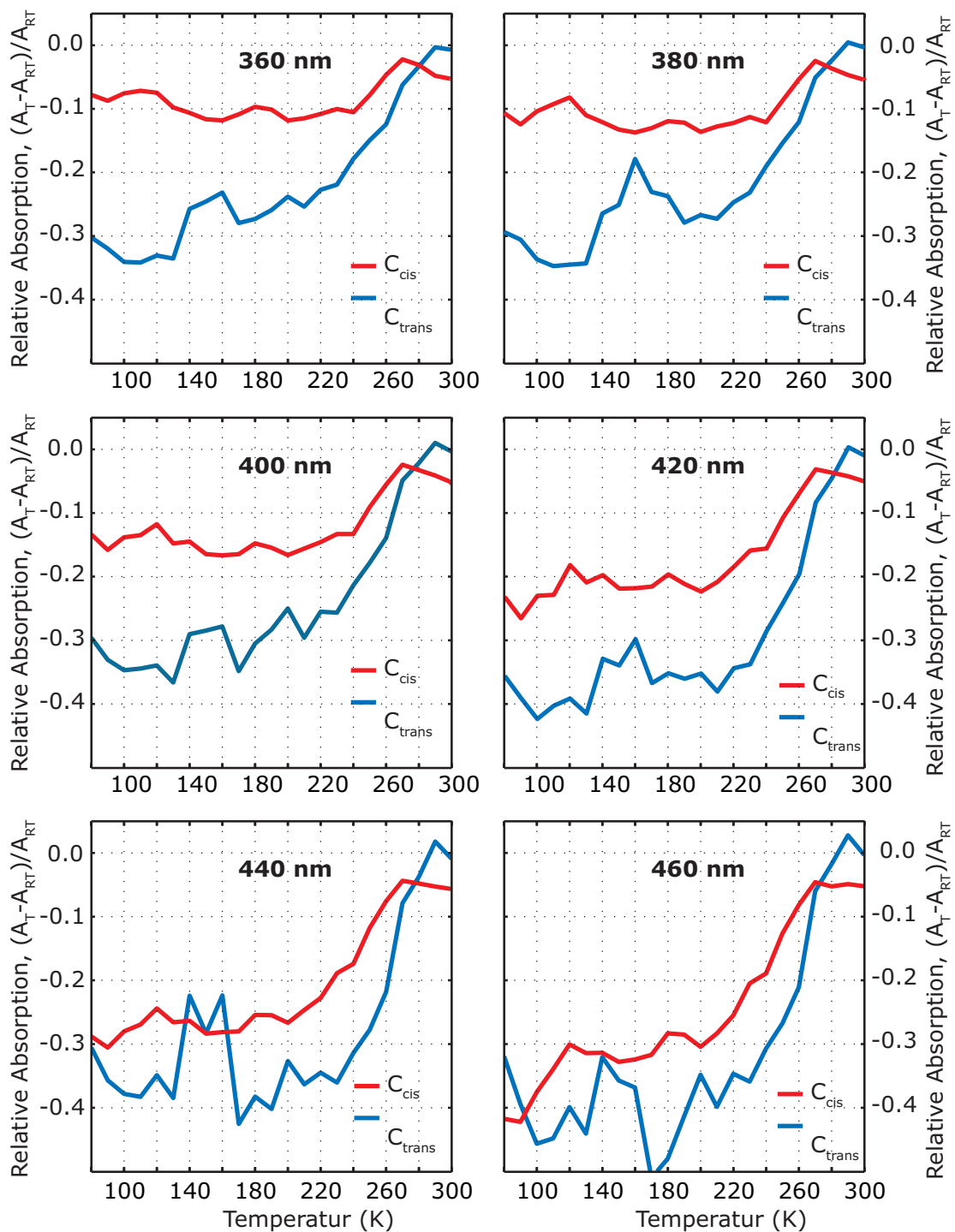


Abbildung 7.6: Relative Absorptionsspektren des *cis*- und des *trans*-Komplexes in dotierten PMMA-Filmen mit hoher optischer Dichte bei verschiedenen Wellenlängen. Die Absorptionsspektren werden mit $(A_T - A_{RT})/A_{RT}$ aus den Ausgangsspektren bei den jeweiligen Temperaturen berechnet.

tragen zu einem stärkeren Rauschen bei, das die Auswertung insbesondere der relativen Absorption $(A_T - A_{RT})/A_{RT}$ erschwert.

Bei Filmen mit geringerer optischer Dichte sind die Absorptionsstärken kleiner und damit der Einfluß von kleinen Störungen bei der Bildung der relativen Absorption umso größer. Die relativen Absorptionen in dem relevanten Wellenlängenbereich zwischen 360 und 460 nm von dünnen Filmen sind in Abbildung 7.7 dargestellt, die dazugehörigen Absorptionsspektren bei Raumtemperatur sind in Abbildung 7.3 zu sehen.

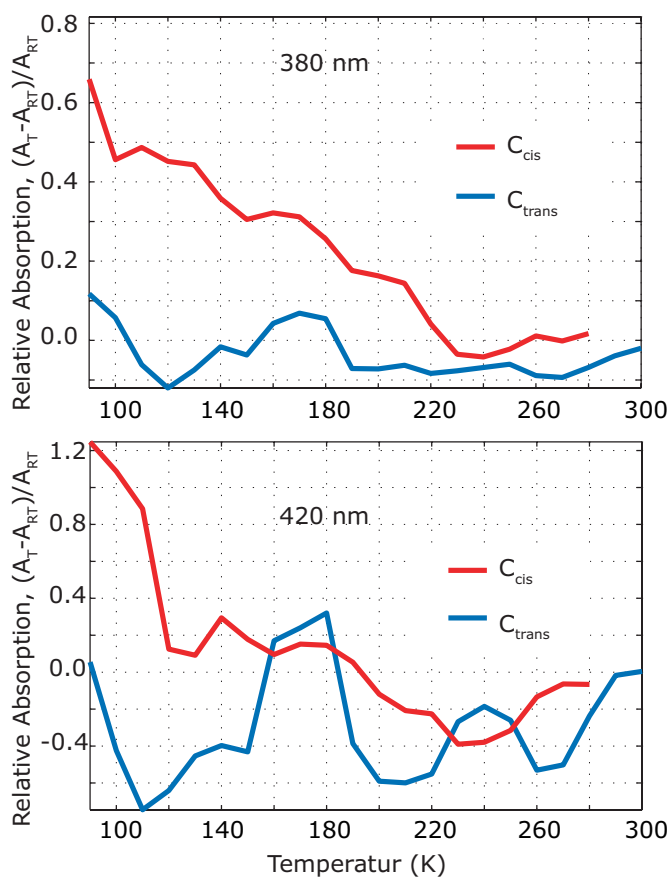


Abbildung 7.7: Relative Absorptionsspektren des *cis*- und des *trans*-Komplexes in dotierten PMMA-Filmen mit niedriger optischer Dichte bei verschiedenen Wellenlängen. Die Absorptionsspektren werden mit $(A_T - A_{RT})/A_{RT}$ aus den Ausgangsspektren bei den jeweiligen Temperaturen berechnet.

Aus den relativen Absorptionsspektren der Filme mit geringerer optischer Dichte läßt sich kein klares Bild gewinnen. Die relativen Absorptionen sind sehr anfällig auf kleine Änderungen in der Absorption, die durch Erschütterungen des Kryostaten, erhöhte Luftfeuchtigkeit und damit erhöhte Niederschläge auf den Kryostatfenstern verursacht sein können. Bei keiner Wellenlänge läßt sich eine relative Absorption finden, bei der sowohl die *cis*- als auch *trans*-Filme eine starke Ähnlichkeit zu den magnetischen Eigenschaften der Isomere (Abbildung 6.2) aufweist.

7.1.4 Vergleich

Die reine optische Spektroskopie liefert einige Erkenntnisse über die elektronischen Eigenschaften eines Materials. So konnten wir in den Molekülkomplexen neben den Ligandenabsorptionsbändern, die einem $\pi - \pi^*$ -Band zugeordnet wurden, ein Metall-zu-Ligand-Absorptionsband (MLCT) identifizieren. Außerdem konnten wir ein d-d-Absorptionsband im nahen infraroten Wellenlängenbereich feststellen, das mit den Vorhersagen aus der Ligandenfeldtheorie für ein entsprechendes Molekül übereinstimmt. Die Komplexe zeigen sowohl in Lösung als auch als Film präpariert die gleichen Absorptionsspektren. Damit kann man Aggregation in den Filmen und eine elektronische Wechselwirkung mit der PMMA-Matrix ausschließen.

Das MLCT-Absorptionsband hat im Vergleich zu den Liganden- $\pi - \pi^*$ -Absorptionsband eine sehr kleine Intensität ($\sim 1500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ gegenüber $9 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ im *cis*-Komplex und $\sim 500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ gegenüber $30 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ im *trans*-Komplex).

Die Absorptionsspektren der beiden Isomere unterscheiden sich nicht wesentlich für hohe ($\sim 300 \text{ K}$) und niedrige ($\sim 120 \text{ K}$) Temperaturen. Eine Auswertung der relativen Absorption $(A_T - A_{RT})/A_{RT}$, die zur ersten Beobachtung des LD-LISC-Effekts geführt hat [25], ist nur für Filme mit einer hohen optischen Dichte sinnvoll. Bei Filmen mit geringer Absorptionsstärke sind die Unterschiede so minimal, daß eine Auswertung kein Resultat eines Graphen liefert, der die magnetischen Eigenschaften der Komplexe widerspiegelt. Lediglich für Filme mit hoher Absorptionsstärke lassen sich auf der höherenergetischen Seite des MLCT-Absorptionsbandes zwischen 360 und 420 nm solche relativen Spektren finden. Auch diese sind bei kleinen Störungen anfällig und sind mit deutlichem Rauschen behaftet.

Anders als im Fall von $\text{Fe}(\text{stpy})_4(\text{NCBPh}_3)_2$ [25] ist es bei dem hier untersuchten $\text{Fe}(\text{stpy})_4\text{NCSe}_2$ schwierig, das MLCT-Band von den Ligandenbändern zu trennen. Die in [25] vorgeschlagene Detektionsmethode ist nur mit Einschränkungen zu gebrauchen: das zu untersuchende Absorptionsband muss möglichst deutlich von allen anderen Bändern getrennt sein. Zudem sind immer auch begleitende Messungen der magnetischen Eigenschaften wie der Suszeptibilität notwendig. Aus den reinen optischen Daten kann man nur indirekt auf die magnetischen Eigenschaften schließen.

7.2 Zeitreihen nach Anregung

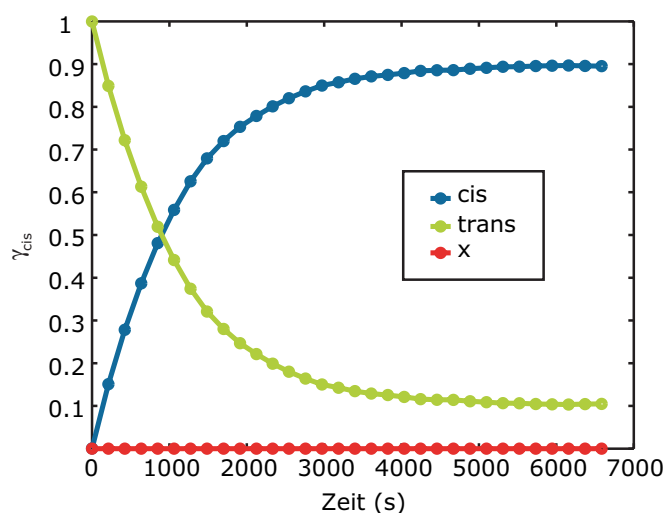
Eine zentrale Frage beim ersten Blick auf das Fe(II)-Molekül mit seinen vier photoschaltbaren Liganden ist es, wieviele der Liganden schalten müssen, um einen Spinübergang am Eisen zu induzieren.

7.2.1 Liganden

Die Frage nach dem Schaltprozess der Komplexe macht eine Untersuchung der Liganden notwendig, die von Miljenko Novosel [45] durchgeführt wurde. Hier sollen nur die Endergebnisse kurz dargestellt werden.

Die Anregung sowohl einer Lösung des *cis*-Liganden und des *trans*-Liganden erfolgt mit einer Wellenlänge von 315 nm. Die Aufnahme von Spektren während der Anregung erlaubt es, mit einer linearen Regression [45] die Anteile der Liganden im *trans*- und im *cis*-Zustand zu bestimmen. Für die Messung mit einer Lösung des *trans*-Liganden Chloroform sind die Ergebnisse dieser Auswertung in Abbildung 7.8 dargestellt.

Abbildung 7.8: Angepasste Anteile des Liganden im *trans*- und im *cis*-Zustand. Der Anteil des Ausgangszustandes (*trans*) nimmt exponentiell ab, während der Endzustand (*cis*) exponentiell zunimmt. Ein unbekanntes drittes Spektrum (rote Kurve) tritt nicht auf.



Vor Anregung mit ultraviolettem Licht liegt ein reiner *trans*-Zustand vor. Mit einsetzender Anregung nimmt dessen Anteil exponentiell ab, während der Anteil der Liganden im *cis*-Zustand im gleichen Maß zunimmt. Nach etwa 5500 s ist ein photostationärer Zustand erreicht, die Populationen der beiden Zustände ändern sich mit weiterer Anregung nicht mehr. Die theoretische Auswertung erlaubt auch das Entstehen einer dritten, unbekanntes Komponente, die mit der roten Kurve angezeigt wird. Wie in Abbildung 7.8 deutlich sichtbar wird, liegen nur die zwei erwarteten Komponenten im Spektrum vor, eine Bildung von weiteren Photoprodukten wie Azaphenantren kann ausgeschlossen werden.

Die Anpassung der experimentellen Daten erlaubt die Bestimmung der Quanteneffizienzen ϕ_{tc} und ϕ_{ct} für die *trans* \rightarrow *cis* und die *cis* \rightarrow *trans* Isomerisierung. Man erhält damit die folgenden Werte:

- $\phi_{tc} = 0.25 \pm 1\%$
- $\phi_{ct} = 0.24 \pm 1.7\%$,

die im Vergleich zur Literatur etwas zu niedrig liegen [45].

Die gleichen Untersuchungen wurden auch mit *cis*-Liganden als Ausgangszustand durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.9 dargestellt. Durch die geringere Absorption im Wellenlängenbereich des Anregepulses sind dabei die Unterschiede in den Spektren vor und nach Anregung nicht so groß wie im Fall der *trans* \rightarrow *cis*-Isomerisierung.

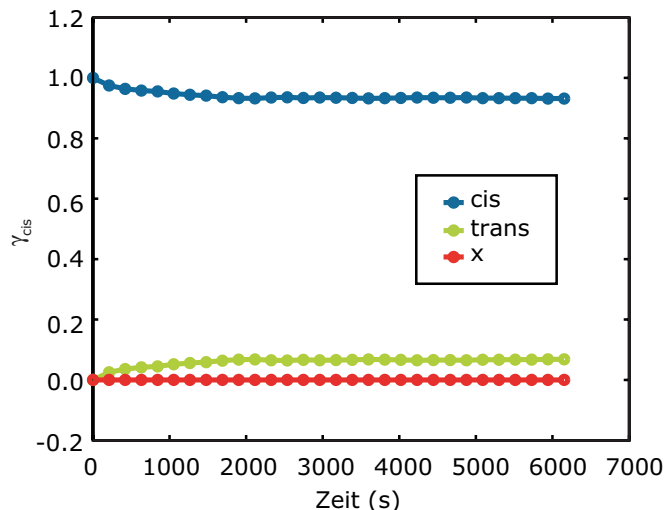


Abbildung 7.9: Angepasste Anteile des Liganden im *trans*- und im *cis*-Zustand. Der Anteil des Ausgangszustandes (*cis*) nimmt exponentiell ab, während der Endzustand (*trans*) exponentiell zunimmt. Ein unbekanntes drittes Spektrum (rote Kurve) tritt nicht auf.

Der photostationäre Zustand wird schon nach ~ 2000 s erreicht. Die Quanteneffizienz für den *cis* \rightarrow *trans*-Übergang ist etwas höher als in der Untersuchung mit dem *trans*-Isomer als Anfangsprodukt und liegt bei $\phi_{ct} = 0.43 \pm 20\%$, während die Quanteneffizienz für den *trans* \rightarrow *cis*-Übergang bei $\phi_{tc} = 0.27 \pm 27\%$ bleibt.

7.2.2 Komplexe

Die zeitliche Entwicklung der Absorptionsspektren während der Anregung mit ultraviolettem Licht wurde für beide Isomere sowohl bei Raumtemperatur als auch bei tiefen Temperaturen (120 K) aufgenommen. Bei beiden Temperaturen werden die Proben in einer Atmosphäre ohne Sauerstoff vermessen. Bei Messungen bei Raumtemperatur befindet sich die Probe in einer Probenkammer, durch die Stickstoffgas gedrückt wird. Die Messungen bei tiefen Temperaturen werden in einem Kryostaten durchgeführt, dessen Probenraum auf $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ mbar evakuiert wird.

In der folgenden Tabelle sind die Anregungsbedingungen für alle Zeitserien der Komplexe aufgeführt.

Komplex	Temperatur	Anregewellenlänge	Anregeleistung	Strahldurchmesser des Anregepulses
C_{trans}	300 K	320 nm	$30 \mu W$	2.5×1.75 mm
C_{trans}	120 K	320 nm	$30 \mu W$	2.5×1.75 mm
C_{cis}	300 K	320 nm	$60 \mu W$	2.5×1.75 mm
C_{cis}	120 K	320 nm	$60 \mu W$	2×1 mm

Tabelle 7.1: Anregebedingungen für Zeitserien der Komplexe

Aus der Entwicklung der Spektren während der Anregung lassen sich in Kombination mit den experimentellen Bedingungen die Quanteneffizienzen bestimmen. Miljenko Novosel [45] hat dazu die folgende Gleichung hergeleitet:

$$\frac{dn_1}{dt} = \frac{P_0}{h\nu V} \frac{1 - e^{-((\sigma_1 - \sigma_2)n_1 + \sigma_2 n_0)l}}{(\sigma_1 - \sigma_2)n_1 + \sigma_2 n_0} (\Phi_{21}\sigma_2 n_0 - (\Phi_{12}\sigma_1 + \Phi_{21}\sigma_2)n_1), \quad (7.2)$$

in der alle Parameter außer den Werten für die Quanteneffizienzen ϕ_{12} und ϕ_{21} für den Prozeß in beide Richtungen gegeben sind. Die Pumpleistung der Anregung wird mit P_0 bezeichnet, V ist das Volumen des Films und ν ist die Zentralfrequenz der Anregung. Die Moleküldichten sind durch n_1 für das Ausgangsisomer und n_0 für die Gesamtmoleküldichte gegeben. In der Gleichung ist außerdem L die Dicke des Films und σ_1 und σ_2 sind die Wirkungsquerschnitte, die sich aus dem Absorptionskoeffizienten α durch $\alpha = \sigma \cdot n$ ergeben. Die Konzentrationen der Isomere wird durch eine Lineare Regression der Gleichung $S_{gemessen} = \gamma_1 \epsilon_1 + \gamma_2 \epsilon_2$ mit den Konzentrationen der Isomere γ_1 und γ_2 berechnet, da das gemessene Spektrum $S_{gemessen}$ sich als Linearkombination der beiden Spektren darstellen läßt.

Für alle Untersuchungen werden ähnliche Spektren bzw. Abbildungen gezeigt, die am ersten Beispiel etwas detaillierter beschreiben werden. In den weiteren Fällen wird hauptsächlich auf die Unterschiede eingegangen.

***trans*-Komplex bei Raumtemperatur**

Das Absorptionsspektrum des verwendeten Dünnsfilms des *trans*-Komplexes ist in der obersten blauen Kurve in Abbildung 7.10(A) zu sehen. Die Beleuchtung mit ultravioletttem Licht führt zu einer teilweisen Photoisomerisation des Komplexes, mit dem eine Änderung des Absorptionsspektrums einhergeht. Der obere Graph der Abbildung 7.10 zeigt die Entwicklung der Absorptionsspektren von der blauen Kurve vor der Anregung bis zu einem photostationärem Gleichgewicht, der roten Kurve. Die Anregung erfolgt mit einer Wellenlänge von 320 nm. Die unterste rote Kurve in Abbildung 7.10(A) entspricht dem Spektrum nach der Anregung.

Mit zunehmender Anregung sinkt die Absorptionsstärke und das Maximum des Absorptionsbandes verschiebt sich leicht zu blauen Wellenlängen. Betrachtet man die reinen Absorptionsspektren von vergleichbaren dünnen Filmen ohne Anregung (Abbildung 7.3), so ist dieses Verhalten für den Übergang von einem *trans*-Komplex in einen *cis*-Komplex zu erwarten.

Abbildung 7.10(B) zeigt die differentiellen Absorptionsspektren, die man aus den oberen Absorptionsspektren erhält, indem man das Spektrum vor Beginn des Anregevorgangs abzieht. Man sieht in beiden Graphen die deutliche Veränderung der Spektren, die mit fort-dauernder Anregung an Absorptionstärke verlieren und sich zu höheren Energien (blauen Wellenlängen) verschieben. Dieses Verhalten entspricht einer Abnahme der Konzentration des *trans*-Zustandes und der Zunahme des *cis*-Zustandes.

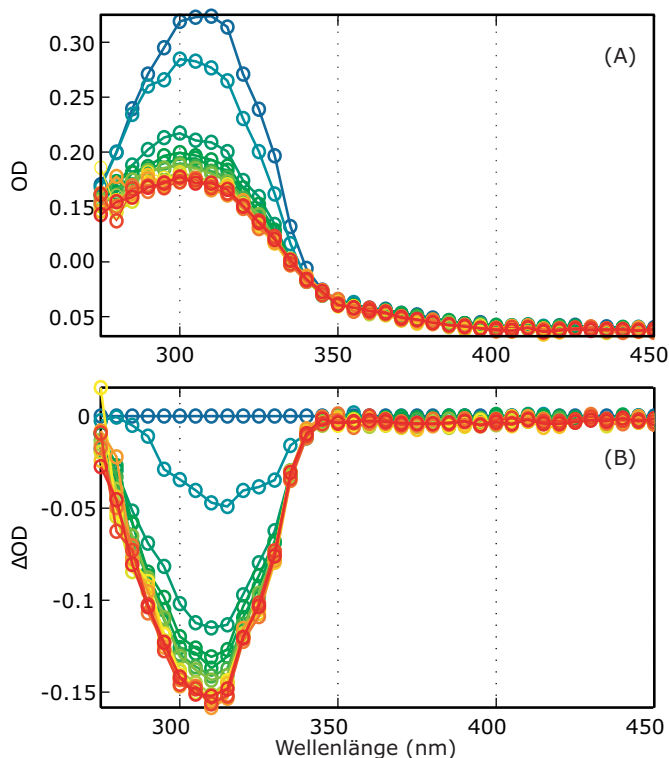


Abbildung 7.10: Absorptionsspektren des C_{trans} -Films während Beleuchtung mit ultraviolettem Licht bei Raumtemperatur. Der Anregvorgang startet bei den blauen Kurven und endet bei den roten Kurven. Die Absorptionstärke des $trans$ -Films nimmt ab und verschiebt sich zum Blauen hin. Der untere Graph zeigt die differentiellen Absorptionsspektren.

Die Zeitserien für die Komplexe haben eine geringere Zeitauflösung als die der Liganden. Um auch Änderungen des schwachen MLCT-Absorptionsbandes zu beobachten, in dem Informationen über den Spinzustand des Komplexes enthalten sein könnten, werden Spektren bis zu höheren Wellenlängen aufgenommen. Die damit einhergehende Verlängerung der Messzeit für ein einzelnes Spektrum entscheidet über die Zeitauflösung der Zeitserie.

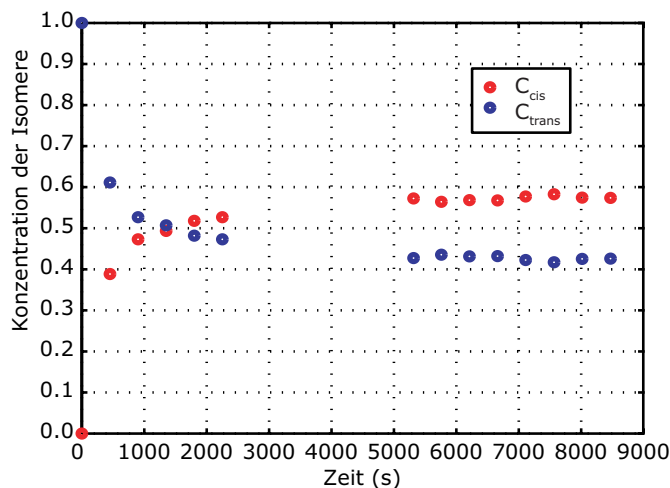


Abbildung 7.11: Angepaßte Konzentrationen der Komplexe während der Anregung eines C_{trans} -Films bei Raumtemperatur. Nach 2500 s hat sich ein photostationäres Gleichgewicht gebildet. Der Großteil der Moleküle befindet sich dann in cis -Zustand.

Mit Hilfe einer linearen Regression lassen sich die Konzentrationen des $trans$ - und des cis -Komplexes bestimmen. Das Ergebnis ist in Abbildung 7.11 zu sehen. Zu Anfang des Anre-

gevorgangs liegt der Komplex vollständig in *trans*-Konfiguration vor. Dessen Konzentration nimmt während der Anregung exponentiell ab während gleichzeitig die Konzentration des *cis*-Komplexes exponentiell ansteigt. Nach 2500 s hat sich ein photostationäres Gleichgewicht gebildet². Ein weiterer, unbekannter Bestandteil entsteht nicht, es ist kein Anzeichen beispielsweise für eine Zyklisierung oder einen Zwischenzustand mit eigenem Absorptionsspektrum zu beobachten. Die Photoisomerisation ist nicht vollständig, noch etwa 43% der Moleküle in dem Film verbleiben im *trans*-Zustand, die Quantenausbeute für die Photoisomerisation der *stpy*-Liganden im Komplex ist gegenüber der der isolierten Liganden deutlich kleiner.

Die Anpassung der Konzentrationen an die experimentellen Daten gelingt anders als bei den Liganden nur mit deutlich größeren Fehlern; dies ist auf das stärkere Rauschen und die geringere Anzahl der Meßpunkte zurückzuführen. Ein direkter Nachweis eines Systems mit nur zwei Zuständen (alle Liganden im *cis*- oder alle im *trans*-Zustand) konnte nicht geführt werden. Die Bildung eines Zwischenzustandes mit einem evtl. anderem Absorptionsspektrum als die der reinen Zustände kann in den Daten nicht gefunden werden, aber auch nicht ausgeschlossen werden. Gleichfalls gibt es bei dieser Zeitauflösung kein Anzeichen für ein verzögertes Einsetzen der Photoisomerisation gegenüber den isolierten Liganden. Die Quanteneffizienzen sind allerdings gegenüber denen der isolierten Liganden verringert.

Abbildung 7.12 zeigt noch einmal alle Daten zusammen mit den angepaßten Kurven sowie den Abweichungen zwischen den experimentellen Daten und den Anpassungen. Das erste Paneel zeigt die experimentellen Daten, das mittlere die darauf angepaßten Daten und das linke Paneel zeigt die Abweichung der beiden ersten Paneele. Hier ist die Skala um einen Faktor 10 kleiner. Die Anpassung der Absorptionskurven an die zeitliche Entwicklung der experimentellen Daten zeigt eine sehr gute Übereinstimmung, die nur für sehr kleine Wellenlängen um mehr als 0.03 Δ OD abweicht.

***trans*-Komplex bei 120 K**

Zur Messung des LD-LISC-Effekts muss die Probe auf Temperaturen unterhalb der Spinübergangstemperatur des *trans*-Komplexes abgekühlt werden. Die Photoisomerisation wird jedoch durch eine zu starre Umgebung, wie sie durch Abkühlen der Matrix entsteht, behindert. Als Kompromiss zwischen diesen beiden Anforderungen wird als Temperatur 120 K gewählt.

Die Absorptionsspektren des *trans*-Films werden wieder während der Anregung gemessen. Vor der Anregung mißt man die blaue, oberste Kurve, nach der Anregung erhält man die unterste, rote Kurve, die in Abbildung 7.13(A) dargestellt sind. Die differentiellen Spektren sind in Abbildung 7.13(B) gezeigt.

²Zwischen 2500 und 5000 s konnten keine Messdaten aufgenommen werden, da eine mechanische Störung in der Messapparatur aufgetreten ist.

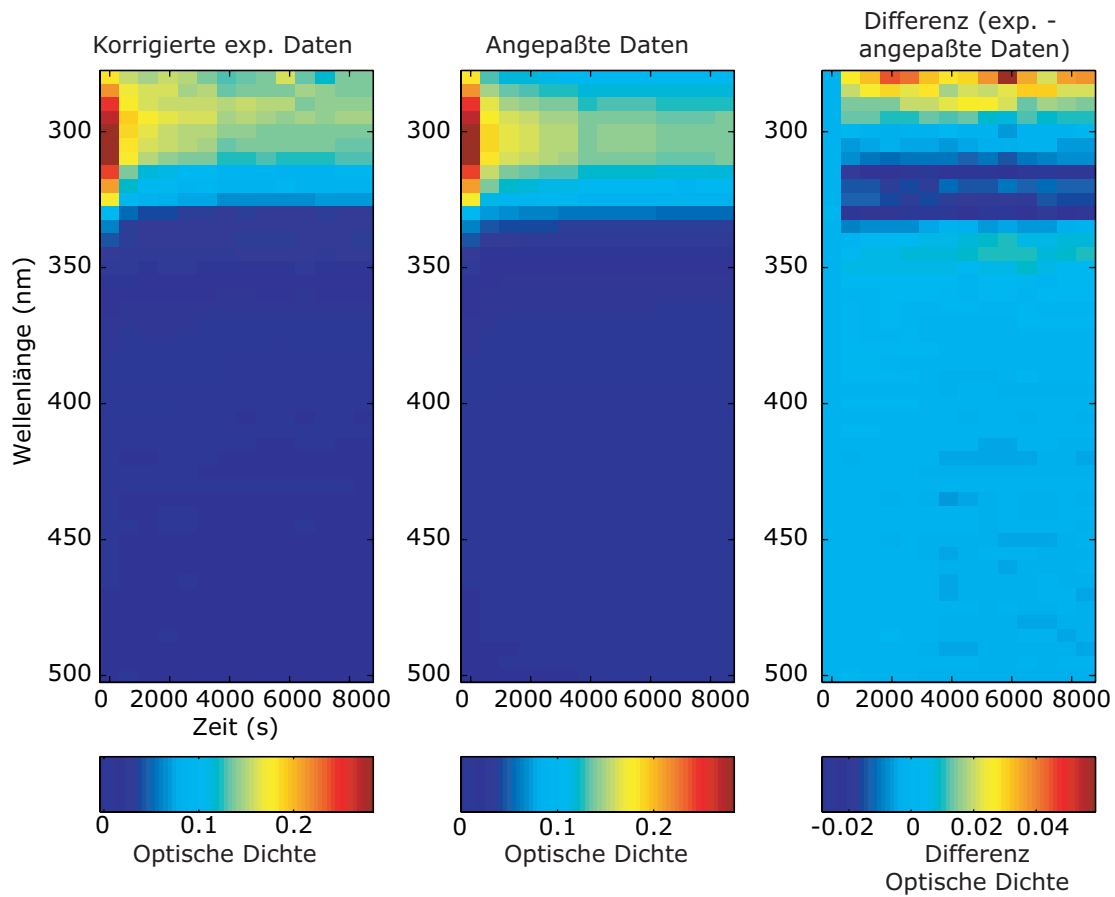


Abbildung 7.12: Zusammenfassung der Anregung des C_{trans} -Films bei Raumtemperatur. Das erste Paneel zeigt die experimentellen Daten, das mittlere die darauf angepaßten Daten und das linke Paneel zeigt die Abweichung der beiden ersten Paneele mit einer um den Faktor 10 reduzierten Skala.

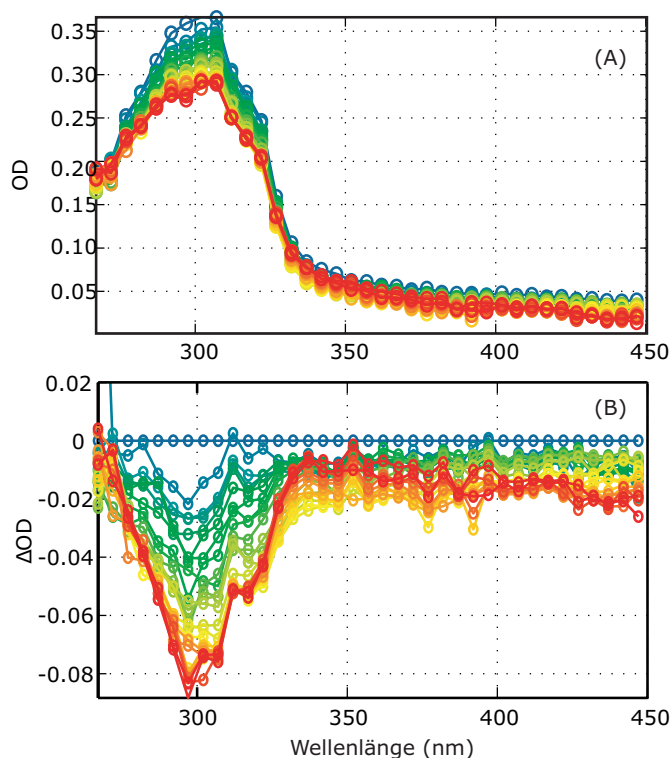


Abbildung 7.13: Absorptionsspektren des C_{trans} -Films während Beleuchtung mit ultraviolettem Licht bei 120 K. Der Anregevorgang startet bei den blauen Kurven und endet bei den roten Kurven. Die Absorptionstärke des *trans*-Films nimmt ab und verschiebt sich zum Blauen hin.

Ähnlich zu der Zeitserie des *trans*-Komplexes wird auch hier die zeitliche Entwicklung der Konzentrationen der beiden Isomere bestimmt und in Abbildung 7.14 dargestellt.

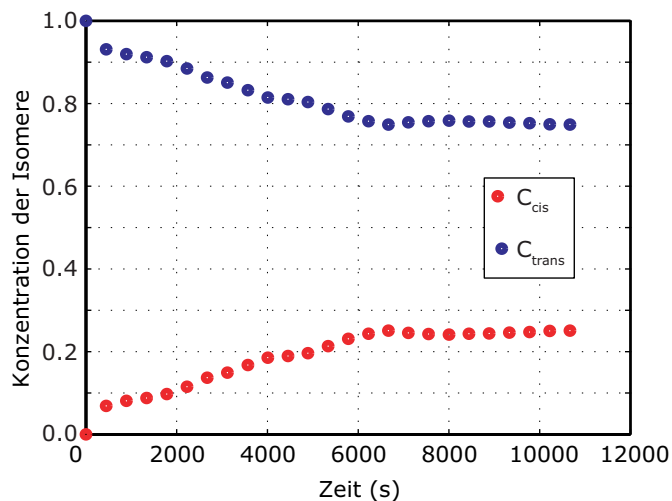


Abbildung 7.14: Angepaßte Konzentrationen der Komplexe während der Anregung eines C_{trans} -Films bei 120 K. Nach 10000 s hat sich ein photostationäres Gleichgewicht gebildet. Die größere Anzahl der Moleküle befindet sich dann immer noch im *trans*-Zustand.

Die Quantenausbeute der *trans* \rightarrow *cis*-Photoisomerisation ist bei tiefen Temperaturen deutlich reduziert. Das photostationäre Gleichgewicht wird erst nach 10000 s erreicht. Im Gleichgewichtszustand haben auch nur 25% der Moleküle eine Photoisomerisation durchgeführt, der restliche Anteil verbleibt im *trans*-Zustand. Wie auch in der Auswertung der Zeitserie bei Raumtemperatur kann hier weder ein Indiz für einen weiteren Zustand gefunden werden, noch ein verzögertes Einsetzen der Photoisomerisation. Die starre Matrix durch die

Lineare Absorptionsmessungen

tiefe Temperatur verhindert starke geometrische Änderungen. Da diese durch die Photoisomerisation bewirkt werden, ist die reduzierte Quantenausbeute bei tiefen Temperaturen verständlich. Eine Zusammenfassung der experimentellen Daten, der angepassten Kurven und der Abweichungen zwischen beiden ist in Abbildung 7.15 dargestellt.

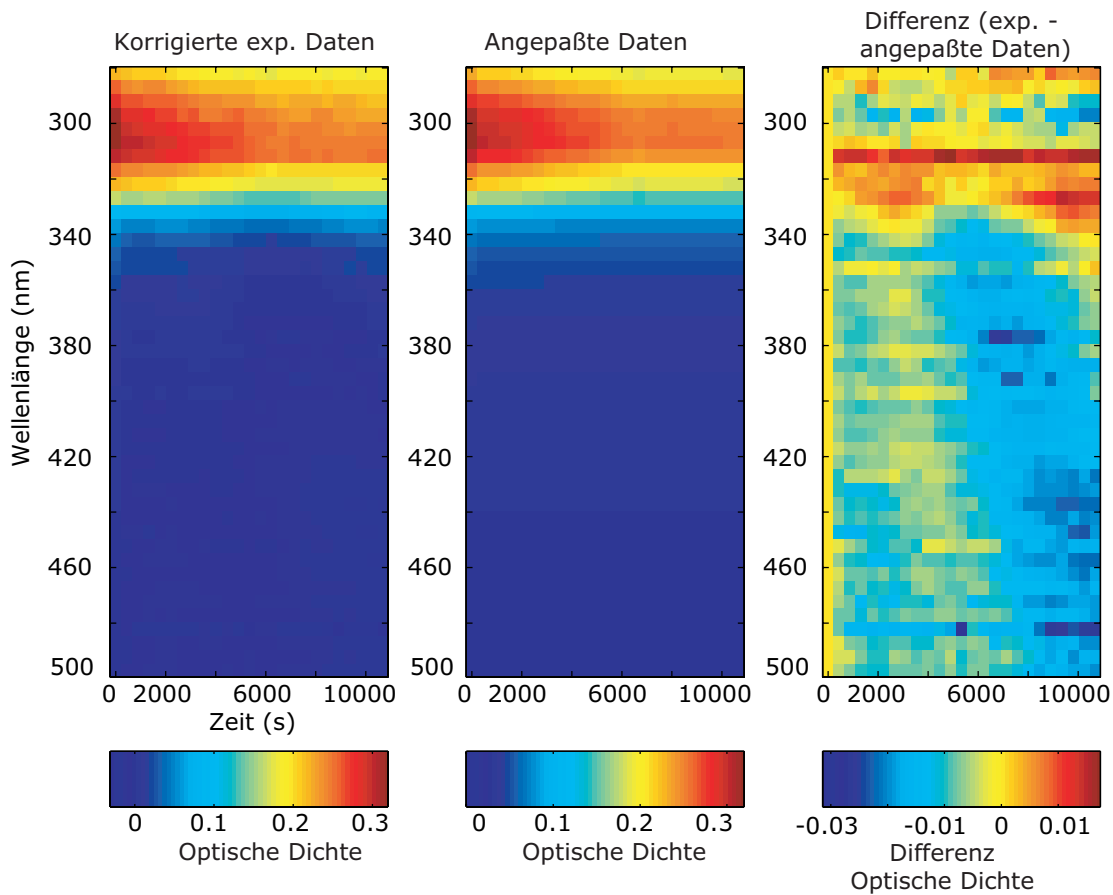


Abbildung 7.15: Zusammenfassung der Anregung des C_{trans} -Films bei 120 K. Das erste Paneel zeigt die experimentellen Daten, das mittlere die darauf angepassten Daten und das linke Paneel zeigt die Abweichung der beiden ersten Paneele mit einer um den Faktor 10 reduzierten Skala.

***cis*-Komplex bei Raumtemperatur**

Die Absorptionsspektren während gleichzeitiger Anregung des *cis*-Komplexes wurden zur besseren Vergleichbarkeit mit der gleichen Anregungswellenlänge durchgeführt wie die des *trans*-Komplexes, auch wenn das Absorptionsmaximum des *cis*-Liganden zu niedrigeren Wellenlängen verschoben ist. Dadurch wird die Photoisomerisation deutlich geringer ausfallen, da die Absorptionsstärke des *cis*-Komplexes bei 320 nm gegenüber der des *trans*-Komplexes stark reduziert ist. Dafür wird die Intensität des Anregepulses erhöht und beträgt $60 \mu\text{W}$ statt $30 \mu\text{W}$.

Die niedrigste blaue und die höchste rote Kurve in Abbildung 7.16 stellen die Spektren vor und nach Anregung des *cis*-Filmes dar. Die Änderung des Spektrums erfolgt zunächst sprunghaft, bleibt dann aber konstant. Es gibt in der verwendeten Zeitaufösung keine Spektren eines Übergangszustandes, der photostationäre Zustand ist bereits nach 2000 s erreicht und entspricht damit dem des isolierten *cis*-Liganden, der ebenfalls nach 2000 s ein stabiles Gleichgewicht gebildet hat. Allerdings ist der Anteil der konvertierten Moleküle noch deutlich geringer und liegt bei etwa 10%. In Abbildung 7.17 wird die sehr schnelle, jedoch schwach ausgeprägte Änderung in der Konzentration der Isomere deutlich. Die Zusammenfassung der Messungen und Anpassungen ist in Abbildung 7.18 dargestellt.

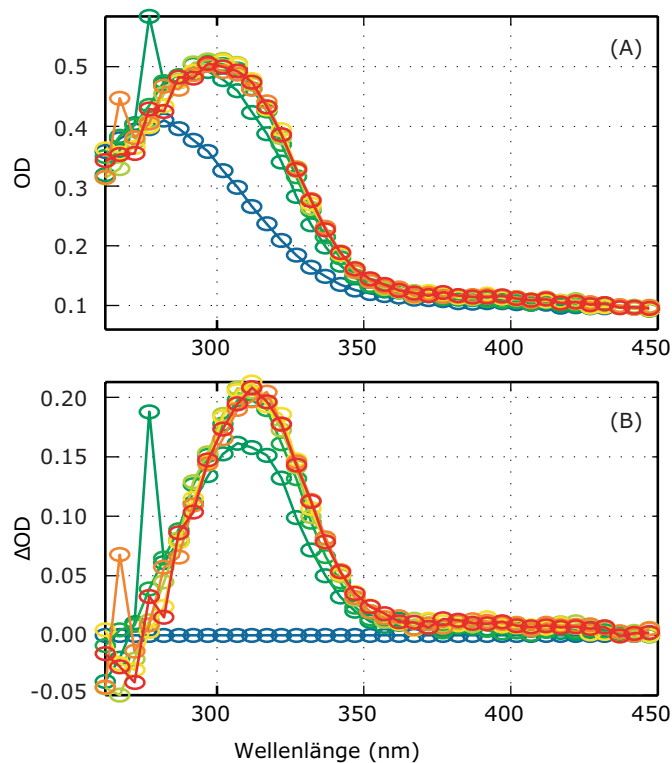


Abbildung 7.16: Absorptionsspektren des C_{cis} -Films während Beleuchtung mit ultraviolettem Licht bei Raumtemperatur. Der Anregevorgang startet bei den blauen Kurven und endet bei den roten Kurven. Die Absorptionstärke des *cis*-Films nimmt schnell zu und verschiebt sich zum Roten hin. Der photostationäre Zustand ist sehr schnell erreicht.

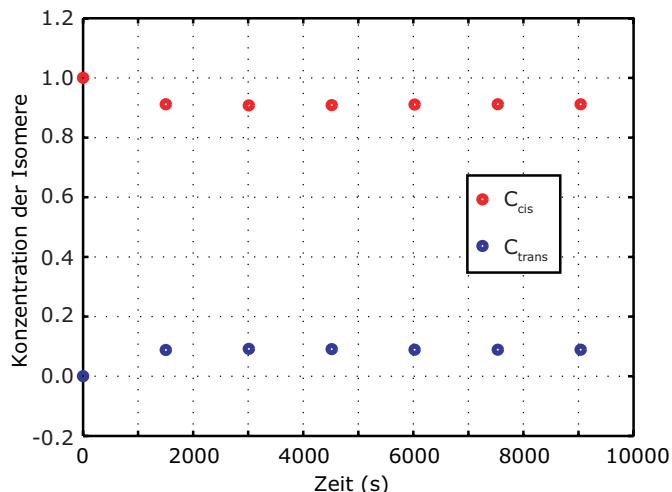


Abbildung 7.17: Angepaßte Konzentrationen der Komplexe während der Anregung eines C_{cis} -Films bei Raumtemperatur. Nach 10000 s hat sich ein photostationäres Gleichgewicht gebildet. Die größere Anzahl der Moleküle befindet sich dann immer noch im *cis*-Zustand.

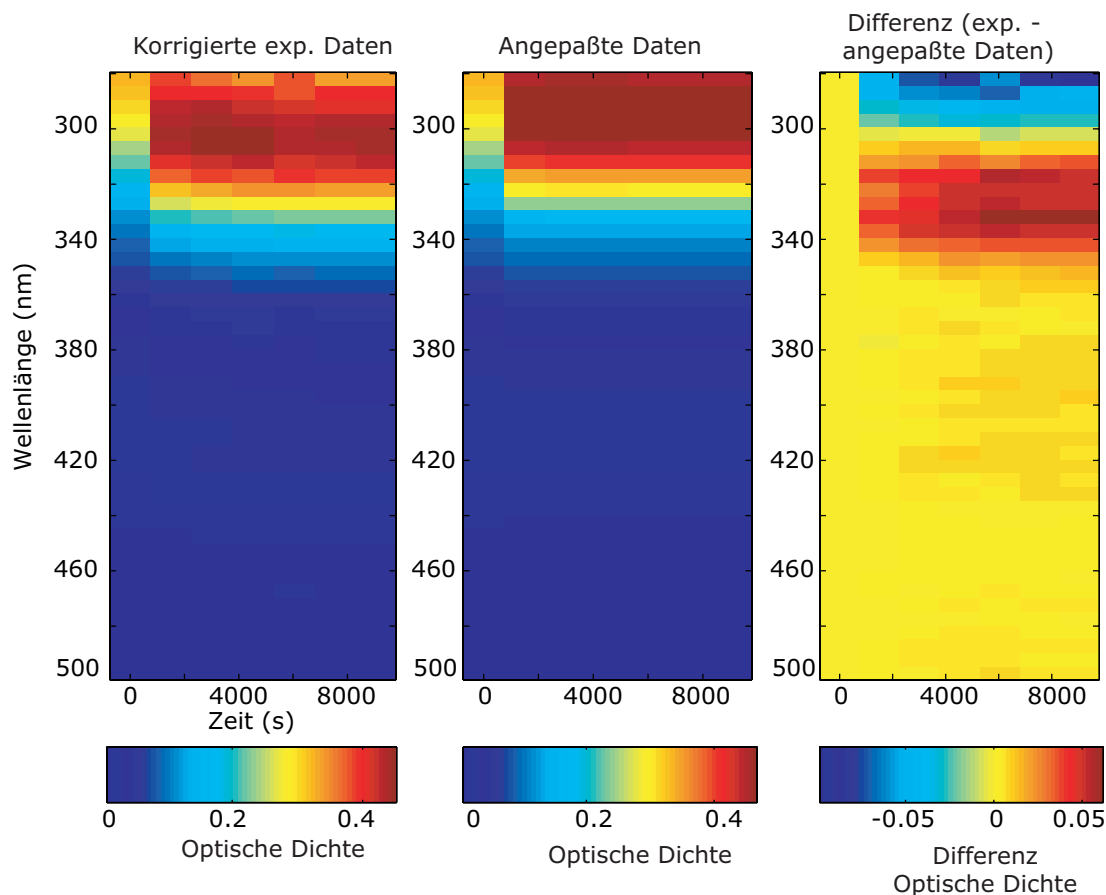


Abbildung 7.18: Zusammenfassung der Anregung des C_{cis} -Films bei Raumtemperatur. Das erste Paneel zeigt die experimentellen Daten, das mittlere die darauf angepaßten Daten und das linke Paneel zeigt die Abweichung der beiden ersten Paneele mit einer um den Faktor 10 reduzierten Skala.

cis-Komplex bei 120 K

Die Änderung der Absorptionsspektren nach Abkühlen eines C_{cis} -Films durch die optische Anregung wird noch geringer und die Quanteneffizienz sinkt, wie dies nach [100, 129] zu erwarten ist. Das anfängliche Absorptionsspektrum des *cis*-Films (blaue Kurve in Abbildung 7.19(A)) verändert sich nur leicht zur roten Kurve, ebenfalls in Abbildung 7.19(A).

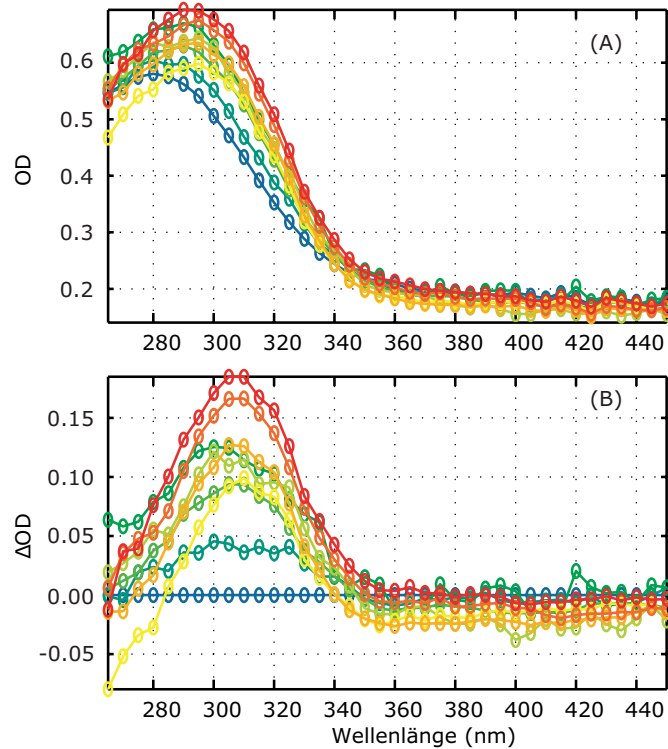


Abbildung 7.19: Absorptionsspektren des C_{cis} -Films während Beleuchtung mit ultraviolettem Licht bei 120 K. Der Anregvorgang startet bei den blauen Kurven und endet bei den roten Kurven. Die Absorptionsstärke des *cis*-Films steigt und verschiebt sich zum roten Wellenlängenbereich hin. (A) zeigt die direkten Absorptionsspektren, in (B) sind die differentiellen Absorptionsspektren dargestellt.

Über einen Zeitraum von 12000 s verändert sich das Spektrum nur sehr geringfügig, aber stetig. Der recht dicke und leicht inhomogene Film führt zu Schwankungen des Spektrums, die ein recht großes Rauschen der differentiellen Spektren in Abbildung 7.19(B) verursachen. In Abbildung 7.20 ist die Änderung der Konzentration der Isomere zu sehen. Die Beleuchtung mit ultraviolettem Licht hat nach 12000 s zu einer Abnahme der Konzentration des ursprünglich reinen *cis*-Zustandes um 5% geführt. Die Zusammenfassung der Messung, inklusive der Anpassung an die Messung und des Fehlers der Anpassung ist in Abbildung 7.21 gezeigt.

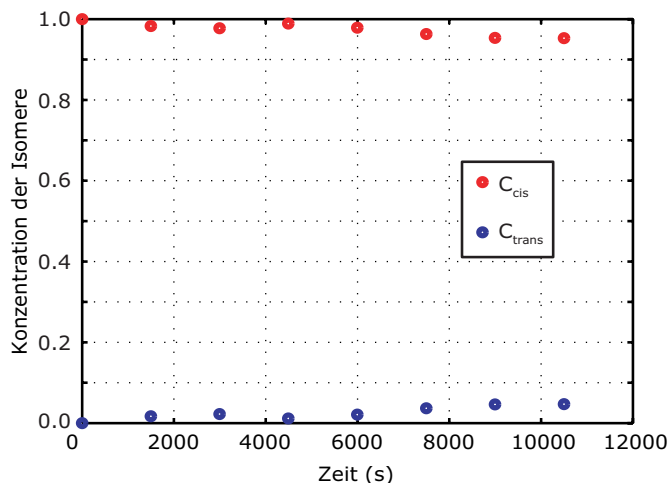


Abbildung 7.20: Angepaßte Konzentrationen der Komplexe während der Anregung eines C_{cis} -Films bei 120 K. Auch nach 12000 s hat sich noch kein definierter photostationärer Zustand gebildet. Die größere Anzahl der Moleküle befindet sich immer noch im *cis*-Zustand.

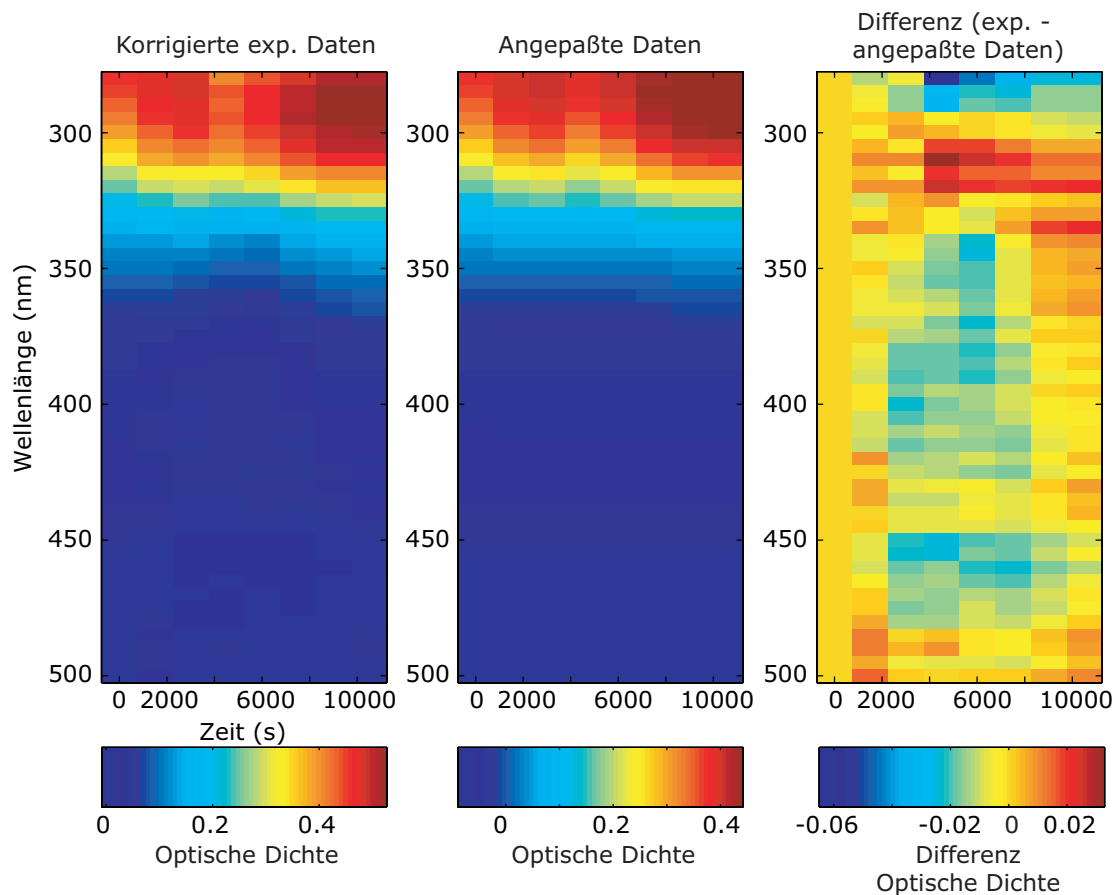


Abbildung 7.21: Zusammenfassung der Anregung des C_{cis} -Films bei Raumtemperatur. Das erste Paneel zeigt die experimentellen Daten, das mittlere die darauf angepaßten Daten und das linke Paneel zeigt die Abweichung der beiden ersten Paneele mit einer um den Faktor 10 reduzierten Skala.

7.2.3 Vergleich

Aufgrund des stark angestiegenen Rauschens bei der Messung der Komplexe, insbesondere bei tiefen Temperaturen, lassen sich keine verlässlichen Quanteneffizienzen bestimmen. Deutlich wird allerdings, daß auch bei Temperaturen von 120 K noch eine messbare Photoisomerisation auftritt. Wir konnten damit den Nachweis führen, daß eine Photoisomerisation der Komplexe, die zu einem Spin-Übergang des zentralen Eisenions führen sollte, bei diesen Temperaturen möglich ist.

Neben der Tatsache, daß die Photoisomerisation auch bei tiefen Temperaturen möglich ist, konnte der Einfluß der Wellenlänge auf die Photoisomerisation beobachtet werden. Die Wellenlänge für die Anregung des *cis*-Komplexes sollte bei niedrigeren Wellenlängen gewählt werden, um die Quanteneffizienz auch schon bei Raumtemperatur zu erhöhen.

Das Entstehen von Nebenprodukten kann bei den vorgenommenen Messungen an den Liganden und Komplexen ausgeschlossen werden. Alle Messungen wurden unter Ausschluß von Sauerstoff vorgenommen, der zur Bildung von Nebenprodukten wie Phenantren-Analoge durch Ringschließung notwendig ist.

8 Ergebnisse des magnetischen zirkularen Dichroismus

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Messungen des magnetischen zirkularen Dichroismus an metallorganischen Komplexen, speziell den $\text{Fe(II)}(\text{stpy})_4\text{NCSe}_2$ -Komplexen, dargestellt. Im ersten Abschnitt 8.1 werden allgemeine Ergebnisse zur Charakterisierung der Proben und des Aufbaus vorgestellt. Der zweite Abschnitt widmet sich der Untersuchung der beiden Isomere mit MCD, die spektralen Eigenschaften des Signals werden vorgestellt und die Abhängigkeit von Magnetfeld und Temperatur erarbeitet (Abschnitt 8.2). Aus diesen Messungen kann man Informationen über die magnetischen Eigenschaften sowie über strukturelle Besonderheiten wie achsiale oder rhombische Verzerrung gewinnen. Der letzte Abschnitt 8.3 widmet sich der ersten Untersuchung der Komplexe mit MCD und gleichzeitiger Anregung der Photoisomerisation der Liganden im $\pi - \pi^$ -Absorptionsband mit ultraviolettem Licht. Die Spektren werden auf langen Zeitskalen verfolgt, um Informationen über den Schaltprozess der Isomere zu gewinnen.*

Alle Messungen des magnetischen zirkularen Dichroismus, die in den folgenden Abschnitten präsentiert werden, wurden mit Hilfe des in Kapitel 6 gezeigten Aufbaus (Abbildung 6.7, Seite 114) aufgenommen, wobei das magnetische Feld entlang der Ausbreitungsrichtung des Lichts orientiert ist.

8.1 Charakterisierung

Vor den Messungen des magnetischen zirkularen Dichroismus werden die verwendeten Proben zunächst optisch durch ihre Absorptionsspektren charakterisiert. Nur Proben, die ein Absorptionsspektrum ohne darin enthaltene Artefakte durch große Streuung oder Nebenprodukte des Lösungsmittels Chloroform und eine ausreichende optische Dichte des MLCT-Bandes haben, eignen sich für die Untersuchung im Hinblick auf ihre magnetischen Eigenschaften.

Der Aufbau zur Messung des magnetischen zirkularen Dichroismus zeigt einige Besonderheiten, die zur Auswertung der Daten der Proben notwendig sind; hierzu zählen insbesondere temperaturabhängige Effekte durch magnetischen zirkularen Dichroismus der Fenster.

Aus dem natürlichen zirkularen Dichroismus der Proben lassen sich bereits einige Aussagen über die Symmetrie des untersuchten Systems treffen. Gleichzeitig ist die Messung des Signals bei $B = 0$ notwendig, um Artefakte in den Messungen mit Magnetfeld zu erkennen.

8.1.1 Absorptionsspektren der Filme

Die Komplexe sind als dünne Filme auf Suprasil 300-Substraten präpariert und haben die in Abbildung 8.1 dargestellten, um einen Versatz korrigierten, Absorptionsspektren. Die Auswahl unter mehreren präparierten Filmen wird durch das Abwägen zweier Effekte bestimmt: (1) eine hinreichend große optische Dichte¹, um ein ausreichend großes Signal zu erzielen und (2) nicht zu hohe Absorption, um noch eine ausreichende Transmission durch die Proben zu gewährleisten. Wird die Transmission durch die Proben zu gering, verblasst das Signal zu stark, so daß verlässliche Aussagen nicht mehr getroffen werden können.

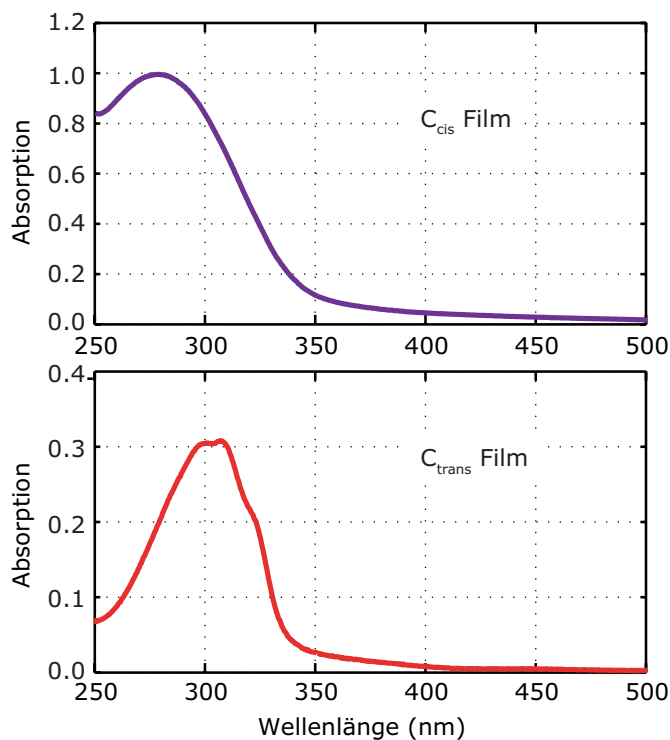


Abbildung 8.1: Absorptionsspektrum der Filme für die MCD-Spektroskopie. Oberer Graph: C_{cis} -Film, unterer Graph: C_{trans} -Film.

Die Präparation der Filme des *trans*-Komplexes hat sich als schwieriger als die des *cis*-Komplexes herausgestellt. Mit zunehmender Dicke des Filmes (und damit einhergehender größerer Absorption) steigt der Effekt durch Streuung aufgrund von nicht vollständig gelöstem Polymer und Komplex sowie Verunreinigungen überproportional an. Die Lösungen, die zum Aufschleudern der Filme verwendet werden, müssen daher gefiltert werden, um saubere Spektren zu erhalten. Eine größere Abweichung von der gewünschten optischen

¹Als Faustregel gilt hier bei der Präparation von Proben, daß sie bei Betrachtung mit dem Auge eine sichtbare Farbe zeigen sollten [175]. Auch wenn die optische Dichte in absoluten Zahlen sehr gering ist, sollte ein MCD-Signal zu messen sein.

Dichte durch die Filterung – und damit einen größeren Unterschied in den Absorptionen der beiden Isomere – muss in Kauf genommen werden, um mit dieser Methode saubere Absorptionsspektren zu erhalten, die nicht durch Streueffekte beeinträchtigt sind.

Man erhält dennoch auch mit einem Film dieser geringen optischen Dichte (siehe Abbildung 8.1) ein ausreichendes MCD-Signal. Die schlechte Übereinstimmung der Absorptionsstärken der beiden Isomere wurde in Kauf genommen, um für den *cis*-Komplex die magnetischen Eigenschaften bei tiefen Temperaturen besser bestimmen zu können. Die magnetischen Eigenschaften sowie die Nullfeldaufspaltung des *trans*-Komplexes lassen sich nicht bestimmen, da dieser bei tiefen Temperaturen einen $S = 0$ -Zustand einnimmt. Erst bei hohen Temperaturen wird der *trans*-Komplex paramagnetisch und würde sich damit prinzipiell einer Untersuchung der Parameter des Spin-Hamiltonians öffnen (siehe Kapitel 5). Bei höheren Temperaturen (überhalb der Spinübergangstemperatur) werden die MCD-Signale jedoch deutlich kleiner (aufgrund der Boltzmann-Verteilung der Besetzung der Zustände und des damit verbundenen $1/T$ -Verhaltens des \mathcal{C} -Terms bei hohen Temperaturen) und enthalten weitere Beiträge außer den Beiträgen des Grundzustands, so daß die exakte Bestimmung der magnetischen Eigenschaften nicht mehr möglich ist. Für den *trans*-Komplex konzentriert sich die Untersuchung mit MCD-Spektroskopie auf die Identifizierung des Spinübergangs und dessen Eigenschaften.

8.1.2 Hintergrundspektren

Bei verschiedenen Temperaturen und Magnetfeldern werden Hintergrundspektren ohne Probe aufgenommen. Diese dienen zur späteren Korrektur der Spektren mit Probe.

Abbildung 8.2 zeigt die MCD-Spektren ohne Probe bei einer Temperatur von 5 K. Die Spektren werden durch Differenzbildung von Effekten ohne Magnetfeld gereinigt. Im Wellenlängenbereich zwischen 430 und 600 nm tritt ein strukturiertes Signal auf, das mit steigendem Magnetfeld deutlich zunimmt.

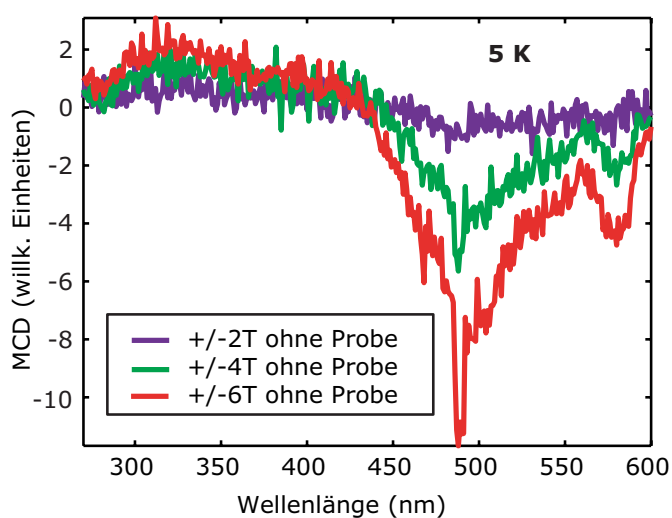


Abbildung 8.2: MCD-Spektren bei 5 K ohne Probe. Im Wellenlängenbereich zwischen 430 und 600 nm zeigen die Fenster des Kryostaten einen magnetischen zirkularen Dichroismus. Dieser muss bei Messungen der Komplexe bei tiefen Temperaturen herausgerechnet werden, wenn dieser Wellenlängenbereich ausgewertet werden soll.

Ergebnisse des magnetischen zirkularen Dichroismus

Als Ursache für dieses strukturierte Signal kann man andere magneto-optische Effekte wie linearen Dichroismus ausschließen, da durch die Messmethode nur zirkulare Dichroismus-Effekte gemessen werden können. Bei Temperaturen um 150 K ist dieses strukturierte Signal nicht mehr zu beobachten. Über den gesamten betrachteten Wellenlängenbereich von 270 bis 600 nm ergibt sich für alle Magnetfelder ein flaches MCD-Spektrum ohne jede Signatur. Abbildung 8.3, in der die Daten bei 150 K ohne Probe für verschiedene antisymmetrisierte Magnetfelder dargestellt sind, liefert ausschließlich das Rauschniveau, das nach vier Scans zur Rauschunterdrückung übrigbleibt.

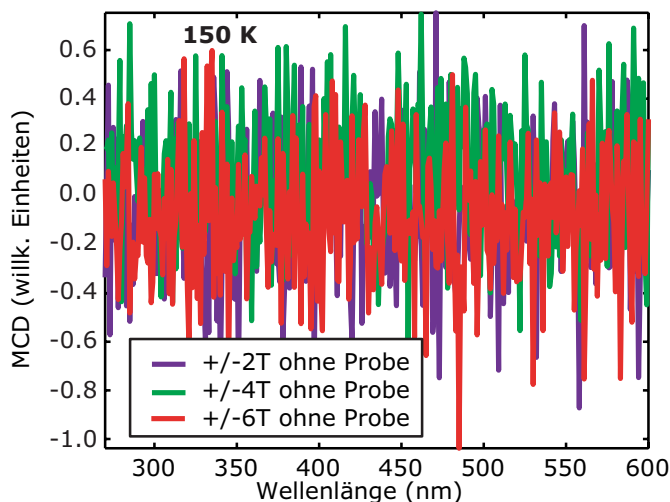


Abbildung 8.3: MCD-Spektren bei 150 K ohne Probe. Bei 150 K ist keine MCD-Signatur der Fenster des Kryostaten mehr zu beobachten.

Ein Hintergrundrauschen von $\pm 1 \mu\text{V}$ Signalstärke, was in etwa einer Modulationstiefe von $8\text{--}10 \text{ m}^\circ$ je nach Wellenlänge entspricht, lässt sich nur durch eine weitere Erhöhung der Anzahl der Messdurchläufe reduzieren. Das Rauschen wird im wesentlichen durch die Elektronik des Messaufbaus erzeugt. Das Rauschen ändert sich nicht durch die Beleuchtung des Detektors mit etwa 5 nW optischer Leistung. Eine leicht größere Verstärkung der Photodiode über eine Grenze hinaus führt dagegen zu einem extremen Ansteigen des Rauschens, unterhalb der Grenze bleibt das Rauschniveau konstant und ändert sich nicht durch auf die Diode treffendes DC-Licht geringer Intensität. Ansatzpunkte für eine verbesserte Rauschunterdrückung wären die Verwendung von besser abgeschirmten BNC-Kabeln, eine rauschreduzierte Stromversorgung des Photomultipliers sowie eine bessere Abschirmung des Magnetfeldes. Die elektronischen Komponenten sollten so weit wie möglich von dem Magnetkryostaten entfernt stehen, um Einflüsse des Magnetfeldes auszuschließen. Dieser Abstand ist aber durch die Gegebenheiten des Labors und des Aufbaus nicht immer zu gewährleisten.

Die Messungen werden mit vier Messdurchläufen aufgenommen und gemittelt. Ein Messdurchlauf des gewählten Wellenlängenbereichs mit einer Schrittweite von 1 nm ist nach ca. 10 min vollständig. Eine weitere Erhöhung der Anzahl der Messdurchläufe ist nicht praktikabel, da sonst eine Variation von einigen Messparametern (Temperatur, Magnetfeld, spektrale Auflösung) nicht mehr an einem Labortag durchgeführt werden kann.

Eine genauere Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des Hintergrundspektrums wird in Abbildung 8.4 vorgenommen. Hier werden jeweils für ein Magnetfeld von +6 T die Spektren bei Temperaturen zwischen 5 und 50 K, sowie zur Vergleichbarkeit ein Spektrum bei 5 K ohne Magnetfeld präsentiert. Daraus wird deutlich, daß der Effekt vom Magnetfeld abhängig ist, da er ohne Magnetfeld nicht auftritt und mit steigendem Magnetfeld stärker wird. Gleichzeitig reduziert sich die Stärke des MCD-Signals rapide mit ansteigender Temperatur. Sie zeigt damit ein für C -Terme typisches Verhalten. Zwischen 40 und 50 K verschwindet die Signatur vollständig. Messungen bei Temperaturen um oder höher als 50 K müssen also nicht mehr auf diese Effekte korrigiert werden bzw. können auch in diesem Wellenlängenbereich evaluiert werden.

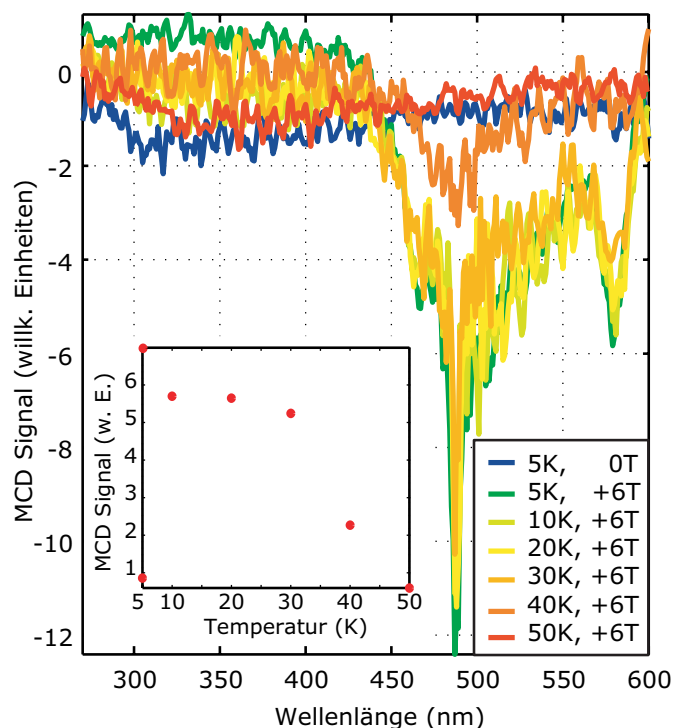


Abbildung 8.4: MCD-Spektren bei verschiedenen Temperaturen ohne Probe. Zwischen 40 und 50 K verschwindet die MCD-Signatur der Fenster des Kryostaten, die bei tiefen Temperaturen zwischen 430 und 600 nm auftritt. Im kleinen Graphen sind die aufsummierten Signale zwischen 470 und 550 nm als Punkte gegen die Temperatur aufgetragen.

8.1.3 Natürlicher zirkularer Dichroismus

Messungen ohne Magnetfeld ergeben den natürlichen zirkularen Dichroismus der metallorganischen Moleküle. In Abbildung 8.5 sind die CD-Spektren des *trans*- und des *cis*-Komplexes bei $B = 0\text{ T}$ und $T = 50\text{ K}$ zu sehen. Zum besseren Vergleich ist auch ein Spektrum ohne Probe bei den gleichen Parametern abgebildet.

Das CD-Spektrum des *cis*-Komplexes stimmt mit dem Spektrum ohne Probe überein, die sichtbare kleine Absenkung in den beiden Spektren um 350 nm ist ein Artefakt des Messaufbaus aufgrund eines Intensitätsabfalls in dem Spektrum des Lichts und ist in allen Messungen vorhanden. Der *trans*-Komplex zeigt ein deutliches CD-Signal zwischen 330 und 500 nm. Dieser natürliche zirkulare Dichroismus ist in allen Messungen vorhanden und

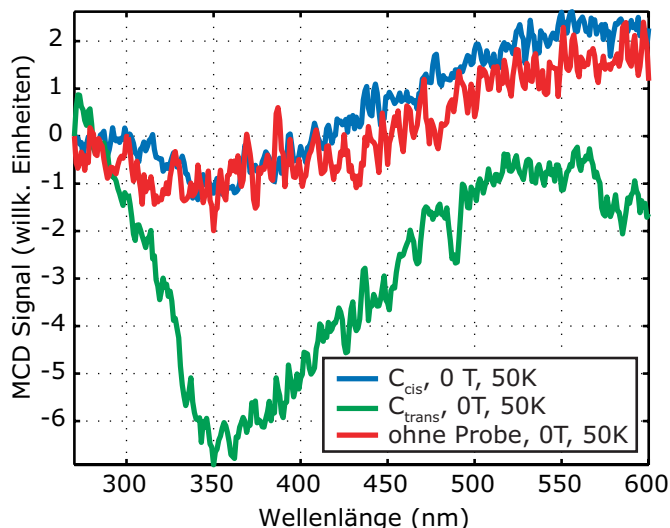


Abbildung 8.5: CD-Spektrum ($B = 0$ T) des *cis*- (blaue Kurve) und des *trans*-Komplexes (grüne Kurve) bei 50 K. Zum Vergleich ist auch das CD-Spektrum ohne Probe (rote Kurve) dargestellt. Der *cis*-Komplex zeigt im CD-Spektrum nur Artefakte, die auch ohne Probe auftreten und auf Probleme des Aufbaus zurückzuführen sind. Der *trans*-Komplex dagegen zeigt eine deutliche CD-Signatur zwischen 330 und 500 nm.

wird durch die Antisymmetrisierung herausgerechnet. In Abschnitt 9.4 der Diskussion wird auf den natürlichen zirkularen Dichroismus des *trans*-Komplexes näher eingegangen.

8.2 Magnetischer zirkularer Dichroismus

Zur Bestimmung der magnetischen Eigenschaften sowie der strukturellen Besonderheiten wie beispielsweise Spin-Zustand und Nullfeldaufspaltung der untersuchten Probe werden die Daten in Abhängigkeit von Temperatur (variable temperature, VT) und Magnetfeld (variable field, VH) bei einer oder mehreren Wellenlängen ausgewertet, die in einem MCD-Band liegen. Das MCD-Band muss die Signatur eines \mathcal{C} -Terms aufweisen, also ein ansteigendes Verhalten mit dem Magnetfeld und ein fallendes Verhalten mit steigender Temperatur. Dazu werden jeweils über den ganzen zur Verfügung stehenden Wellenlängenbereich (270 - 600 nm) Spektren bei verschiedenen Temperaturen (5, 50, 110 und 220 K) und Magnetfeldern (± 2 T, ± 4 T, ± 6 T, ± 8 T) aufgenommen. Bei den in diesen Spektren gefundenen Wellenlängen bzw. Wellenlängenbereichen, bei denen ein \mathcal{C} -Term-artiges Verhalten auftritt, wird dann entweder das Magnetfeld bei einer fixierten Temperatur oder die Temperatur bei fixiertem Magnetfeld variiert und das MCD-Signal detektiert.

8.2.1 *cis*-Komplex

Für den *cis*-Komplex lassen sich die Parameter des Spin-Hamiltonians wie die g -Faktoren und die Nullfeldaufspaltung aus den MCD-Daten bestimmen, da dieses Isomer bei tiefen Temperaturen paramagnetisch ist.

8.2.1.1 Spektren

Zur Identifizierung eines geeigneten Wellenlängenbereichs für Bestimmung der Parameter des Spin-Hamiltonians müssen zunächst Spektren über den ganzen Wellenlängenbereich,

insbesondere den Bereich des MLCT-Bandes, aufgenommen werden. Diese werden bei verschiedenen Temperaturen und Magnetfeldern durchgeführt. Die lediglich um die Orientierung des Magnetfeldes korrigierten Spektren des *cis*-Komplexes sind in Abbildung 8.6 dargestellt.

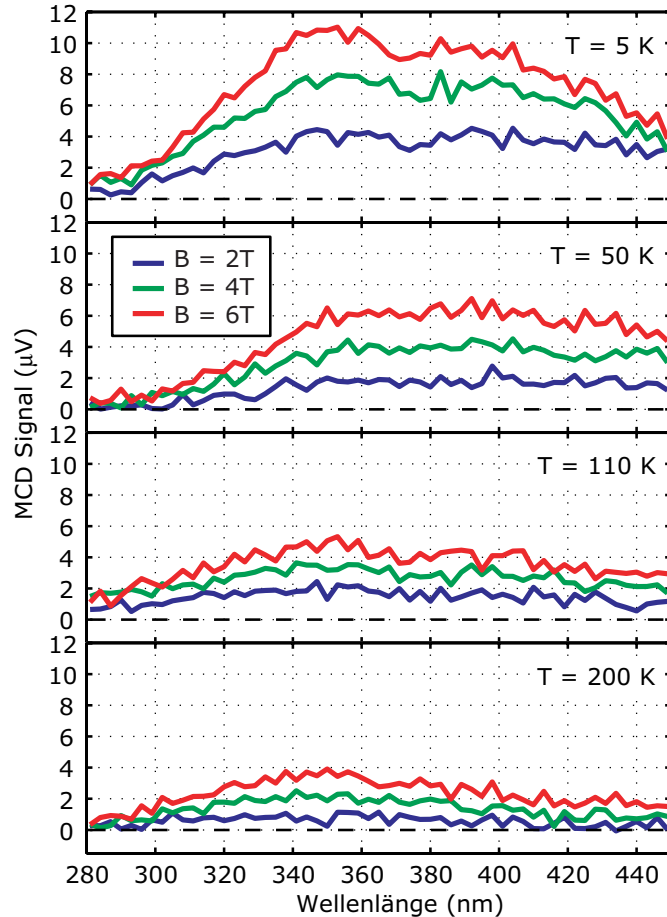


Abbildung 8.6: MCD-Spektren des *cis*-Komplexes bei verschiedenen Magnetfeldern und Temperaturen. Der oberste Graph stellt die Spektren bei 5 K und 2, 4 und 6 T (jeweils antisymmetrisiert) vor, die weiteren Graphen zeigen die Messungen bei 50, 110 und 200 K.

Für exakte Aussagen über die Parameter des Spin-Hamiltonians müssen die Rohdaten korrigiert werden. Dabei werden die Messungen der beiden Magnetfeldrichtungen antisymmetrisiert, indem die halbe Differenz der beiden Spektren gebildet wird. Auf diese Weise können Artefakte eliminiert werden, die beispielsweise von einem natürlichen Dichroismus wie sie in Abschnitt 8.1.3 dargestellt sind, herrühren. Außerdem verbleiben nach dieser Korrektur nur Effekte, die geradzahlig vom Magnetfeld abhängen. Die Avalanche-Photodiode, die zur Detektion des Lichts verwendet wird besitzt keine DC-Empfindlichkeit. Die AC-Kopplung der Photodiode führt zu einem größerem dynamischen Bereich und ist insbesondere sensibler auf modulierte Effekte, die hier gemessen werden. Die Bauweise der Avalanche-Photodiode verhindert damit eine direkte Normierung der Spektren auf die Intensität des Lichts. Das Licht ist durch die Lichtquelle und die verwendeten Optiken sowie durch die spektral abhängige Transmission der Proben nicht über den gesamten Wellenlängenbereich konstant.

Ergebnisse des magnetischen zirkularen Dichroismus

Zur Normierung der Daten auf die Intensität des Lichts muss diese separat gemessen werden. Dies geschieht durch die Verwendung eines zweiten Glan-Taylor-Polarisators (siehe Abschnitt 6.3.1). Außerdem wird die optische Dichte der Filme mit einbezogen, um die Modulationstiefe zu erhalten. Die Transmission des Polarisators wird ebenfalls berücksichtigt, da diese bei niedrigen Wellenlängen (< 300 nm) deutlich abnimmt. Die normierten Spektren des *cis*-Komplexes sind in Abbildung 8.7 gezeigt, wobei jedes Paneel die verschiedenen Magnetfeld-Messungen für eine Temperatur präsentiert.

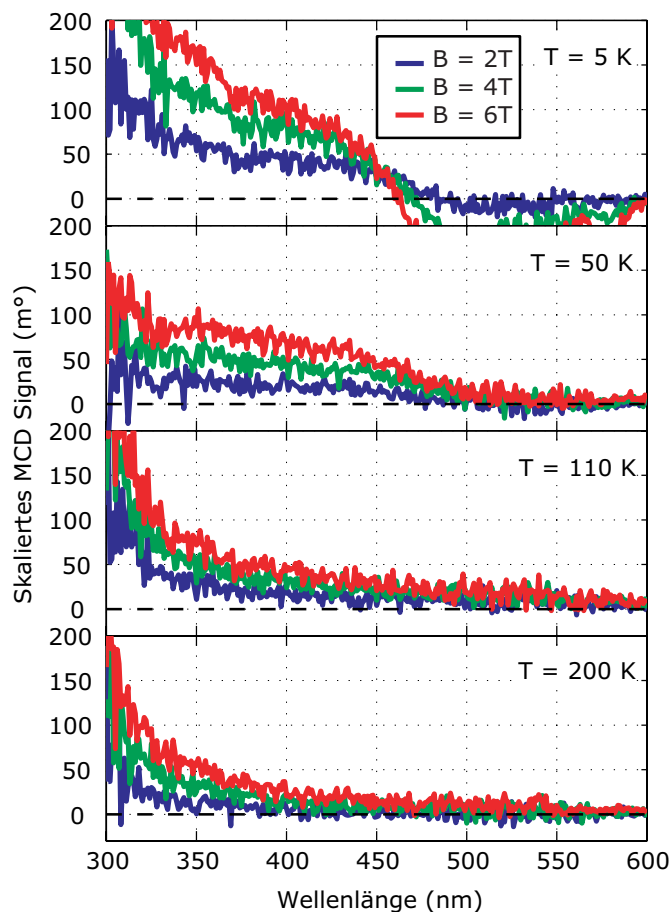


Abbildung 8.7: Normierte MCD-Spektren des *cis*-Komplexes bei verschiedenen Magnetfeldern und Temperaturen. Der oberste Graph stellt die Spektren bei 5 K und 2, 4 und 6 T (jeweils antisymmetrisiert) vor, die weiteren Graphen zeigen die Messungen bei 50, 110 und 200 K.

Das MCD-Band, das bei Wellenlängen $\lambda < 500$ nm beobachtet werden kann, ist konsistent mit dem $\text{Fe(II)} \rightarrow \text{stpy MLCT}$ -Absorptionsband, das in Lösung (Abbildung 7.1) und in Filmen (Abbildung 7.4) identifiziert werden konnte. Die ansteigende Tendenz mit kleineren Wellenlängen kann mit dem theoretischen $1/\lambda$ -Zusammenhang der MCD-Signale [36, 37] und Beiträgen von höherenergetischen Übergängen erklärt werden. Hier sinken jedoch die (unskalierte) MCD-Intensität und das Spektrum des Lichts gleichermaßen nahe auf das Rauschniveau, so daß eine eindeutige Interpretation nicht möglich ist. Es gibt kein Anzeichen für ein Signal mit der Form einer Ableitung, so daß die dominanten Beiträge des MCD-Signals durch \mathcal{B} - und insbesondere \mathcal{C} -Terme resultieren, also durch feldinduziertes Mischen und paramagnetische Grundzustandsübergänge. Die Intensität des Bandes nimmt mit steigendem Magnetfeld zu und sinkt mit steigender Temperatur, ein Hinweis auf dominante \mathcal{C} -Terme im dem relevanten Bereich zwischen $\sim 350 - 400$ nm.

Abbildung 8.8: Normierte MCD-Spektren des *cis*-Komplexes bei verschiedenen Magnetfeldern und Temperaturen. Der oberste Graph stellt die Spektren bei 2 T und 5, 50, 110 und 220 K (jeweils antisymmetrisiert) dar, die weiteren Graphen zeigen die Messungen bei 4 und 6 T. Bei allen Magnetfeldern sieht man eine Abnahme des Signals mit steigender Temperatur, wie dies für ein \mathcal{C} -Term-Verhalten erwartet werden kann.

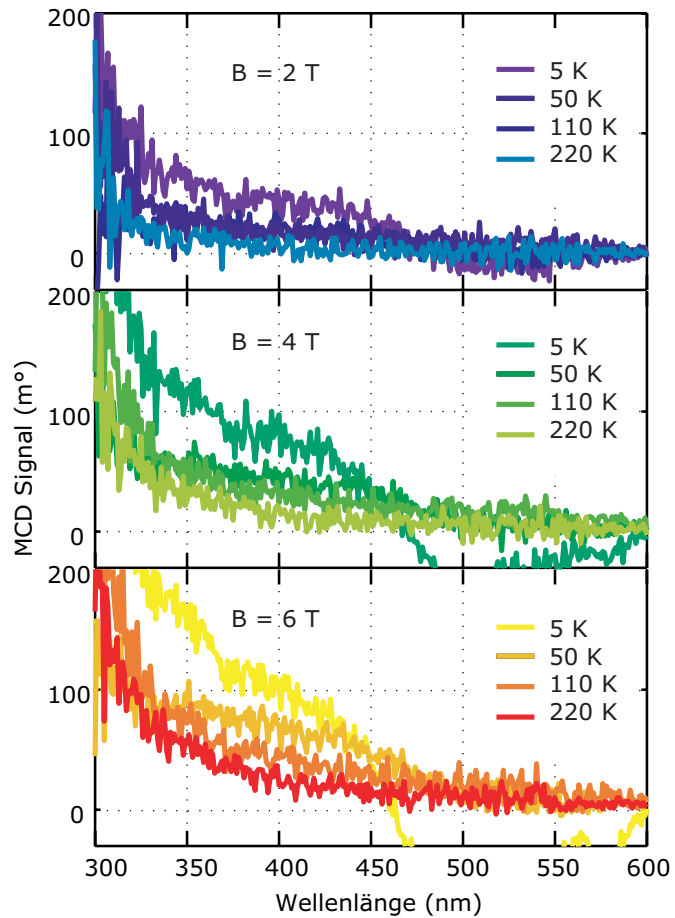


Abbildung 8.8 zeigt die skalierten Spektren des *cis*-Komplexes in Abhängigkeit von der Temperatur. Der oberste Graph stellt die Spektren bei 2 T und 5, 50, 110 und 220 K (jeweils antisymmetrisiert) dar, die weiteren Graphen zeigen die Messungen bei 4 und 6 T. Bei allen Magnetfeldern ist das gleiche Temperaturverhalten zu beobachten. Das Signal nimmt mit steigender Temperatur ab, wie dies für ein \mathcal{C} -Term-Verhalten erwartet werden kann.

Das korrigierte MCD-Spektrum bei 50 K und 6 T wird in Abbildung 8.9 noch einmal im Detail gezeigt. Bei dieser Temperatur verschwinden die Artefakte bei höheren Wellenlängen und das Signal ist deutlich zu erkennen.

Zur Anpassung der VTVH-Daten an ein Modell basierend auf einem paramagnetischem \mathcal{C} -Term mit einem Standard-Spin-Hamiltonian wird das MCD-Signal bei den drei Wellenlängen 380, 400 und 420 nm aufsummiert. Der Bereich um diese Wellenlängen ist durch den grau schattierten Bereich in Abbildung 8.9 hervorgehoben und mit *ROI* (Region of Interest) markiert. Diese im zentralen Bereich des MCD-Bandes gelegenen Wellenlängen wurden ausgewählt, um so Artefakte bei Wellenlängen über 430 nm (Abbildung 8.4) auszuschließen und Beiträge von höherenergetischen Übergängen zu minimieren.

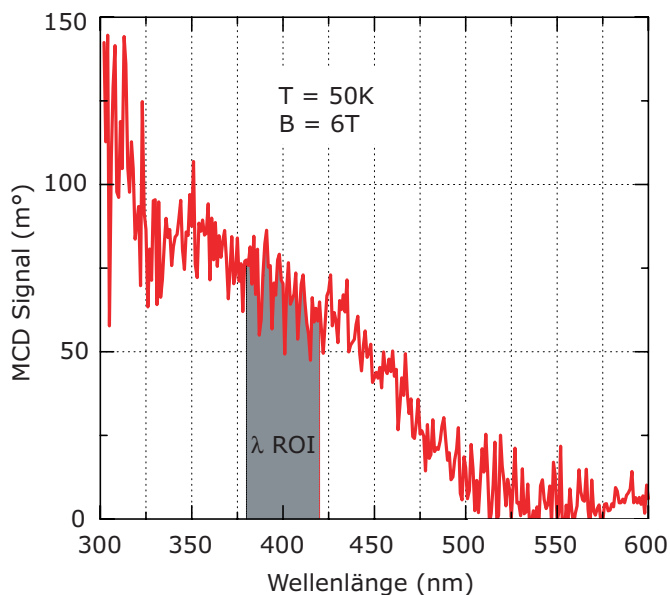


Abbildung 8.9: MCD-Spektrum des *cis*-Komplexes bei 50K und 6T.

8.2.1.2 Variable-Temperatur- und Variables-Feld-Messungen

Die Parameter der Nullfeldaufspaltung, D und E/D , sowie die g -Faktoren, die in dem Modell mit einem paramagnetischen \mathcal{C} -Term enthalten sind, erhält man aus Messungen mit variabler Temperatur (VT) und variablem Magnetfeld (VH). VT Messungen werden bei $B = \pm 8, T$ bzw. $\pm 4 T$ und Temperaturen zwischen 5 und 220 K, VH Messungen bei Temperaturen $T = 5, 10, 50, 110$ und 220 K und Magnetfeldern von $-8 T$ bis $+8 T$ durchgeführt.

In Abbildung 8.10 sind für ± 4 und $\pm 8 T$ die VT-Daten des *cis*-Komplexes dargestellt. Sie zeigen ein deutliches $1/T$ -Verhalten, was auf dominante \mathcal{C} -Terme hinweist (siehe Kapitel 5). Im Hochtemperaturbereich ($> 150 K$) reduziert sich das Signal nicht auf Null, sondern verbleibt bei einem konstantem Sockel. Dieser wird daher in der Auswertung der Daten durch einen Term linear im Magnetfeld B berücksichtigt. Die schwarzen Kurven stellen dabei die Kurven des Modells mit an die Daten angepassten Parametern dar.

Die Ergebnisse von Messungen mit variablem Magnetfeld sind in Abbildung 8.11 dargestellt. Bei den Temperaturen 5, 10, 50, 110 und 220 K wird das Magnetfeld von 0 bis $+8 T$ variiert. Die Daten zeigen deutlich die paramagnetische Sättigung für tiefe Temperaturen beziehungsweise hohe Magnetfelder. Diese Sättigung zeigt das nicht-lineare Verhalten der Daten, das zur Bestimmung des Spinwertes S sowie der Parameter des Spin-Hamiltonians benutzt werden kann, ohne daß eine absolute Kalibration des molaren Signalstärke benötigt wird. In dem einfachen Bild eines Kramers-Douplets [154, 157, 158, 176] oder einer abschließlichen Zeeman-Aufspaltung der m_S -Quintett Unterniveaus [44] erwartet man eine Abhängigkeit des MCD-Signals allein von B/T .

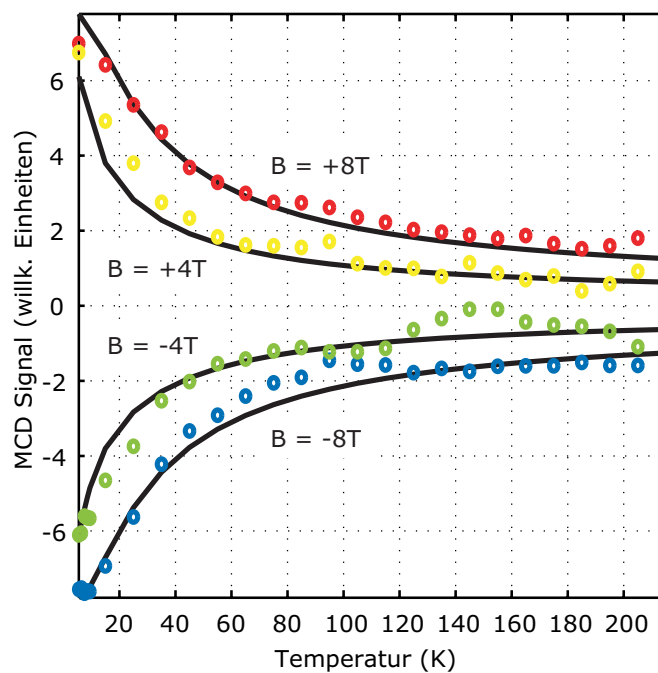


Abbildung 8.10: MCD-Spektren des *cis*-Komplexes bei variabler Temperatur und konstantem Magnetfeldern $\pm 4\text{ T}$ und $\pm 8\text{ T}$.

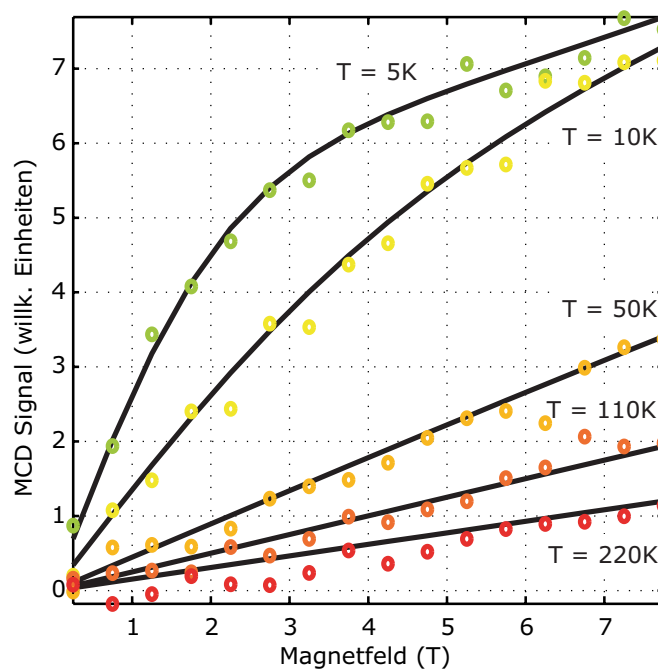


Abbildung 8.11: MCD-Spektren des *cis*-Komplexes bei variablem Magnetfeld und konstanten Temperaturen von 5, 10, 50, 110 und 220 K.

Die Kurven für die verschiedenen Temperaturen überlagern sich jedoch nicht, widersprechen somit dem einfachen Bild. Es ist ein deutliches sogenanntes *Nesting* zu beobachten, wenn man die VT und VH-Messungen gleichzeitig gegen den Zeeman-Faktor $\mu_B B / 2k_B T$ aufträgt, wie das in Abbildung 8.12 der Fall ist. Unter Nesting versteht man das Auftreten von MCD-Signalen bei variabler Temperatur und variablem Magnetfeld, die aufgetragen gegen den Zeeman-Faktor nicht mehr übereinander liegen, sondern aufspalten und einen Fächer von Kurven bilden. Ein deutliches Nesting ist ein Hinweis auf eine erhebliche Nullfeldaufspaltung (ZFS) und feldinduziertes Mischen zwischen den m_S -Zuständen. Dies wird auch für Eisen(II) High-Spin Komplexe erwartet [176]. Dementsprechend kann nicht das einfache Verhalten eines Kramers-Paares wie in Gleichung 5.89 zur Bestimmung der Parameter des Spin-Hamiltonians angewandt werden. Stattdessen müssen die Daten mit der moderneren Theorie von Neese et. al [44] ausgewertet werden. In den Graphen sind die Anpassungen als schwarze Kurven enthalten.

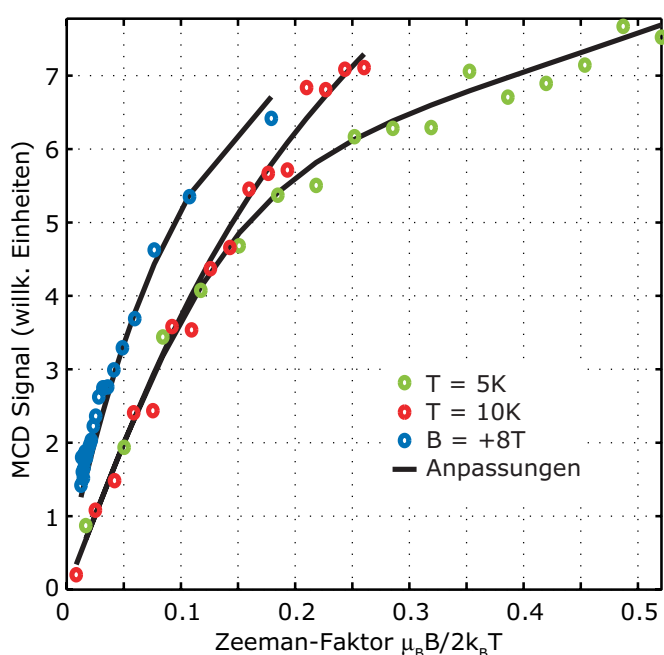


Abbildung 8.12: MCD-Spektren des *cis*-Komplexes bei variabler Temperatur und variablem Magnetfeld.

8.2.1.3 Bestimmung der Parameter des Spin-Hamiltonians

Zur Analyse der Daten wird das von Neese und Solomon [44] entwickelte generalisierte MCD-Modell verwendet, das in Abschnitt 5.3 vorgestellt wurde. Dieses Modell ist für im Bahndrehimpuls nicht entartete paramagnetische Grundzustände mit orthorhombischer Geometrie geeignet. Ein Term linear im Magnetfeld B wird eingeführt, um feldinduziertes Mischen mit fast entarteten nahen Zuständen zu berücksichtigen [155, 158, 176]. Details zur Auswertung sind in Abschnitt 6.3.3 dargestellt. Ohne unabhängige Erwartungswerte von weiteren Experimenten für Parameter des Modells kann die vorgenommene Analyse nur den Bereich der Parameter eingrenzen ohne exakte Werte liefern zu können. Eine Anpassung wird mit einem fixiertem, isotropen Wert für den g -Faktor, $g = 2.11$, und einem kleinen fixierten Wert für den relativen rhombischen Nullfeldauspaltungs-Parameter

$E/D = 0.05$ vorgenommen. Der Wert von E ist dabei nicht kritisch [177]. E/D und der g -Faktor wurden durch erste Anpassungen gewonnen und werden dann konstant gehalten, um mit den übrigen Parametern eine gute Anpassung an die experimentellen Daten zu gewinnen. Angepaßt werden der achsiale ZFS-Parameter D und der effektive Polarisationsvektor $\mathbf{M} = [M_{zy}, M_{xz}, M_{xy}]$, sowie die Koeffizienten des paramagnetischen und des Terms linear in B , a und b . Für eine gute und effiziente Anpassung an die Daten werden a und b bei jeder Iteration der Anpassung mit einer generalisierten Regression bestimmt.

Die erhaltenen angepaßten Kurven des Modells sind in den Abbildungen 8.10, 8.11 und 8.12 als schwarze Linien dargestellt und zeigen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen VT und VH-Daten. Die angepaßten Parameter sind in Tabelle 8.1 zusammengefaßt.

S	2
D	5.19 cm^{-1}
E/D	0.05
g	[2.11 2.11 2.11]
\mathbf{M}	[-2.19, 2.03, 1]
a	30.86
b	0.05 T^{-1}

Tabelle 8.1: Angepaßte Parameter für den *cis*-Komplex

8.2.2 *trans*-Komplex

Der Fokus bei der Untersuchung des *trans*-Komplexes liegt auf der Identifizierung des HS-LS-Spinübergangs in diesem Material. Durch die Reduktion der Dichte des Materials bei dem Übergang von einer Pulverprobe, wie sie für Untersuchungen mit Hilfe eines SQUIDS benötigt werden, zu einem dünnen Film, der für optische Untersuchungen notwendig ist, wird eine Änderung der magnetischen Eigenschaften erwartet. Die reduzierte Kooperativität des weniger dichten Materials sollte einen signifikanten Einfluß haben. Durch die niedrigere Dichte werden Wechselwirkungen zwischen den Komplexen vernachlässigbar, es treten nur noch Wechselwirkungen mit der Polymer-Matrix auf.

Da der *trans*-Komplex bei tiefen Temperaturen in einem LS-Zustand mit $S = 0$ ist, lassen sich hier keine magnetischen Parameter wie der Spin-Zustand, der g -Tensor oder die Nullfeldaufspaltung bestimmen. Erst bei höheren Temperaturen ist der *trans*-Komplex im HS-Zustand und die MCD-Messungen könnten Informationen über die magnetischen Parameter liefern. Bei höheren Temperaturen ist der \mathcal{C} -Term jedoch nicht mehr der ausschließlich dominierende Beitrag zum MCD-Signal, \mathcal{B} - und \mathcal{A} -Terme tragen immer stärker zu dem Signal bei, da mit höherer Temperatur auch angeregte Zustände besetzt werden und somit einen Beitrag liefern. Nur Komplexe, die bei tiefen Temperaturen im HS-Zustand sind,

lassen sich mit Hilfe der Analyse der \mathcal{C} -Terme charakterisieren, da nur bei tiefen Temperaturen Sättigung auftritt und ausschließlich Übergänge des Grundzustandes zu dem Signal beitragen.

8.2.2.1 Spektren

Zur Identifizierung eines geeigneten Wellenlängenbereichs für die temperaturabhängige Messung des Spinübergangs müssen – wie für den *cis*-Komplex – zunächst Spektren über den ganzen Wellenlängenbereich aufgenommen werden. Diese werden bei verschiedenen Temperaturen und Magnetfeldern durchgeführt. Die lediglich um die Orientierung des Magnetfeldes korrigierten Spektren des *trans*-Komplexes sind in Abbildung 8.13 dargestellt.

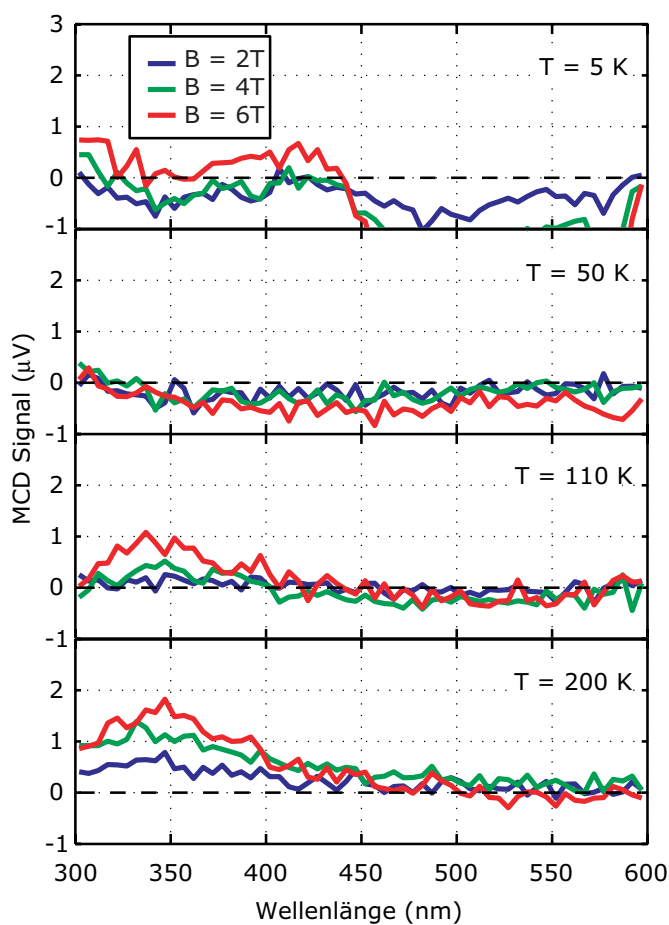


Abbildung 8.13: MCD-Spektren des *trans*-Komplexes bei verschiedenen Magnetfeldern und Temperaturen. Der oberste Graph stellt die Spektren bei 5 K und 2, 4 und 6 T (jeweils antisymmetrisiert) vor, die weiteren Graphen zeigen die Messungen bei 50, 110 und 200 K.

Aus den unskalierten Daten in Abbildung 8.13 lassen sich bereits erste Tendenzen ablesen. So sieht man bei tiefen Temperaturen keine deutliche Signatur, die mit steigendem Magnetfeld ansteigt, was auf die Abwesenheit eines \mathcal{C} -Terms und damit auf eine nicht-paramagnetische Probe hinweist. Erst bei höheren Temperaturen (um 110 K) ist eine Signatur im Wellenlängenbereich zwischen 300 und 400 nm zu sehen, die mit steigendem Magnetfeld größer wird. Das Signal sinkt nicht signifikant bei einer weiteren Temperatur-

erhöhung, wie das für einen reinen \mathcal{C} -Term zu erwarten wäre. Dies ist auf das Verhalten des Spinübergangskomplexes zurückzuführen. Ist der Spinübergang bei der niedrigeren Temperatur noch nicht vollständig, so wird das MCD-Signal bei höheren Temperaturen mit der zunehmenden Vollständigkeit des Spinübergangs weiterhin zunehmen. Das \mathcal{C} -Term- und das Spinübergangsverhalten haben eine konkurrierende Entwicklung mit steigenden Temperaturen.

Aus den unkorrigierten Spektren kann man bereits bestätigen, daß der Spin-Übergang bei hohen Temperaturen mit dieser Methode messbar ist. Bislang ist uns keine MCD-Studie an einem solchen Spinübergangskomplex bekannt.

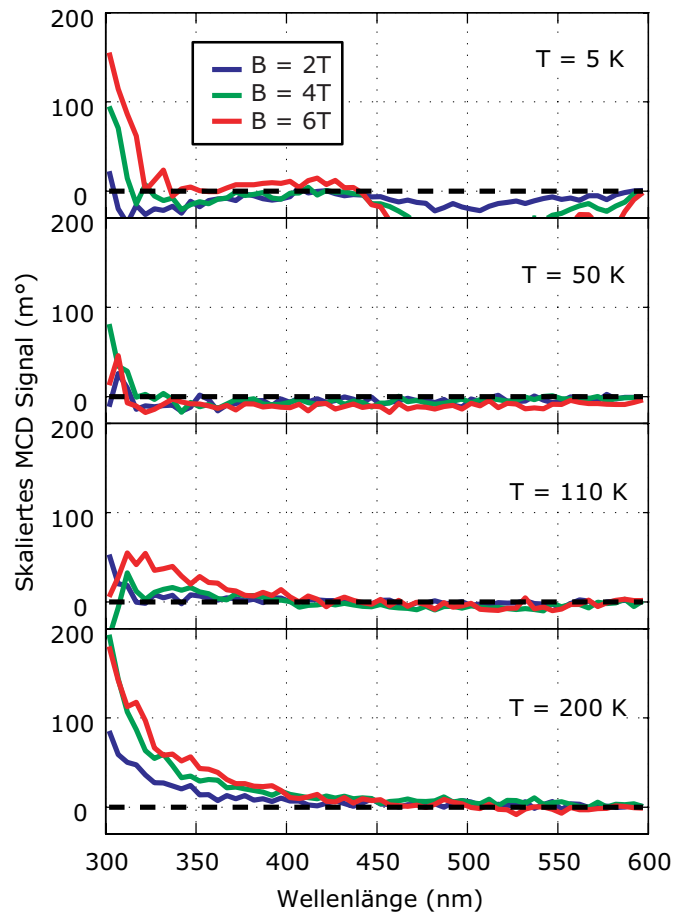


Abbildung 8.14: Normierte MCD-Spektren des *trans*-Komplexes bei verschiedenen Magnetfeldern und Temperaturen. Der oberste Graph stellt die Spektren bei 5 K und 2, 4 und 6 T (jeweils antisymmetrisiert) vor, die weiteren Graphen zeigen die Messungen bei 50, 110 und 200 K. Nach der Spinübergangskurve des *trans*-Komplexes (Abbildung 6.2) ist der *trans*-Komplex bei 5, 50 und 110 K im LS-Zustand, erst bei 120 K startet der Spinübergangsprozess, der bei 200 K abgeschlossen sein sollte. Hier sieht man jedoch schon bei 110 K eine Signatur, die auf einen $S \neq 0$ -Zustand schließen läßt.

Die Rohdaten werden wie für den *cis*-Komplex korrigiert, wobei ebenfalls über die beiden Magnetfeldrichtungen gemittelt und die Modulationstiefe bestimmt wird, indem die Transmission der Optiken und des Filmes mit einbezogen werden. Die so erhaltenen korrigierten MCD-Spektren sind in Abbildung 8.14 und Abbildung 8.15 präsentiert.

Abbildung 8.14 zeigt in den verschiedenen Graphen jeweils für die verschiedenen Temperaturen die Magnetfeldabhängigkeit des Signals. Die Spinübergangskurve in Abbildung 6.2 weist einen Beginn des Spinübergangs bei 120 K auf, der bei 200 K vollständig ist. Aus

den MCD-Spektren in den Abbildungen 8.13 und 8.14 sieht man jedoch schon bei 110 K ein nicht verschwindendes MCD-Signal, das auf einen Spinzustand von $S \neq 0$ schließen läßt.

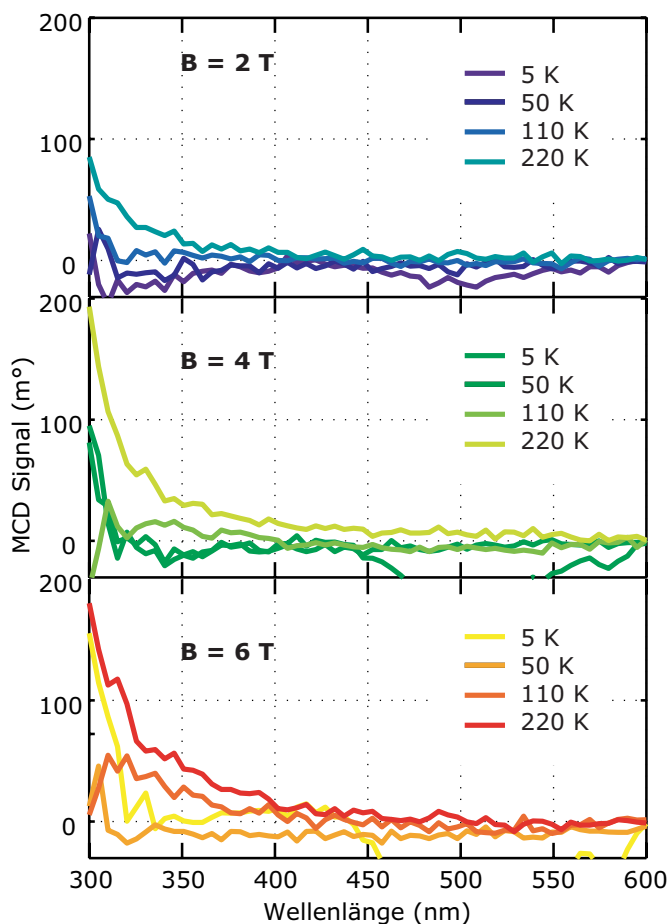


Abbildung 8.15: Normierte MCD-Spektren des *trans*-Komplexes bei verschiedenen Magnetfeldern und Temperaturen. Der oberste Graph stellt die Spektren bei 2 T und 5, 50, 110 und 220 K (jeweils antisymmetrisiert) dar, die weiteren Graphen zeigen die Messungen bei 4 und 6 T. Bei allen Magnetfeldern sieht man eine Zunahme des Signals bei Temperaturen ab 110 K, die Spektren für 5 und 50 K zeigen keine Signaturen.

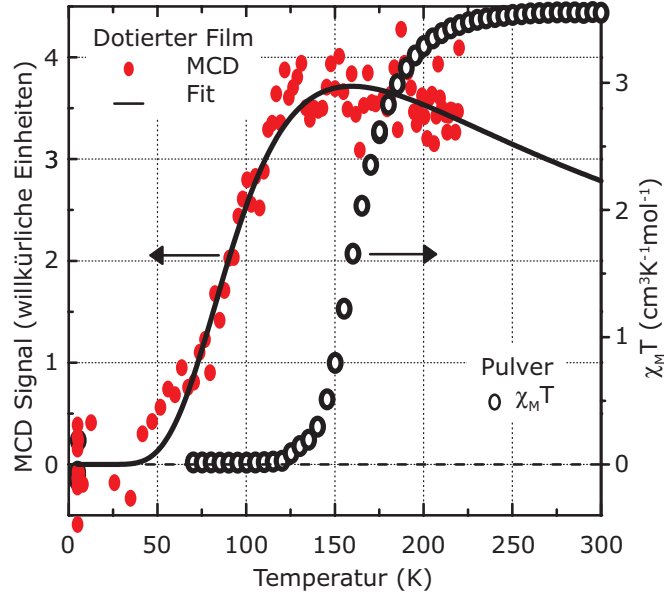
Die Temperaturabhängigkeit des Signals für die verschiedenen Magnetfelder ist in Abbildung 8.15 dargestellt. Dort wird deutlich, daß bei allen Magnetfeldern die Spektren bei 5 und 50 K keine Signatur zeigen, während bei höheren Temperaturen eine Signatur sichtbar ist, die mit der Temperatur ansteigt. Dieses Verhalten widerspricht einem reinem \mathcal{C} -Term-Verhalten, bei dem das Signal mit steigender Temperatur sinken sollte. Beachtet man allerdings das Spinübergangsverhalten des *trans*-Komplexes, bei dem der Spinzustand $\neq 0$ erst bei hohen Temperaturen erreicht wird, paßt das beobachtete Verhalten in das erwartete Bild.

8.2.2.2 Variable-Temperatur-Messungen

Zur quantitativen Untersuchung werden MCD-Spektren bei mehreren Wellenlängen und fixiertem Magnetfeld aufgenommen, währenddessen die Temperatur kontinuierlich gesteigert oder abgesenkt wird (VT, variable Temperatur). Der interessante Wellenlängenbereich zur Untersuchung des *trans*-Komplexes, der verlässliche Ergebnisse liefert, liegt zwischen

380 und 420 nm, die Daten in diesem Bereich werden aufintegriert. Ein Beispiel für solche Messungen ist in Abbildung 8.16 dargestellt. Zum Vergleich ist die Spinübergangskurve, die man durch Messung der Suszeptibilität einer Pulverprobe mit einem SQUID erhält, in dem Graphen eingefügt (schwarze Kreise).

Abbildung 8.16: Spinübergangskurven für den *trans*-Komplex als Pulver und eingebettet in einen Polymerfilm. Ein vertikaler Versatz in der Spinübergangskurve des dotierten Films wurde manuell korrigiert.



Die roten Punkte sind die gemittelten Messdaten, die schwarze Linie entsteht durch die Anpassung der Messdaten an ein Model der Form

$$\Delta A_{\pm}(T) = \Delta A_{\pm}^{\text{HS}}(T) \cdot \gamma_{\text{HS}}(T) \quad (8.1)$$

mit der Boltzmann-Funktion

$$\gamma_{\text{HS}} = \left(1 + e^{\frac{\Delta S}{k} \left(\frac{T_{1/2}}{T} - 1\right)}\right)^{-1}, \quad (8.2)$$

die den Anteil der Moleküle im HS-Zustand in Abhängigkeit von $T_{1/2}$ und ΔS beschreibt. $T_{1/2}$ und ΔS hängen über $\Delta H = T_{1/2} \Delta S$ zusammen. $\Delta A_{\pm}^{\text{HS}}$ gibt das MCD-Signal des HS-Zustandes an. Damit wird die Temperaturabhängigkeit des MCD- \mathcal{C} -Term-Signals berücksichtigt. Bei reinen \mathcal{C} -Term-Signalen kann man für die Signalstärke des HS-Zustandes bei genügend hohen Temperaturen eine $\Delta A_{\pm}^{\text{HS}} \propto 1/T$ Abhängigkeit ansetzen. Für die hier untersuchten Fe(II)-Komplexe ergibt dieser Ansatz in dem relevanten Temperaturbereich keine zuverlässigen Ergebnisse und ist nicht mehr sinnvoll. Stattdessen wird ein Ausdruck der folgenden Form verwendet:

$$\Delta A_{\pm}^{\text{HS}}(T) = C_1 + C_2/T, \quad (8.3)$$

Um auf effiziente Weise verlässliche Resultate zu erzielen, werden diese Koeffizienten für jede Kombination von Spinübergangsparametern während der Anpassung durch Regression bestimmt. Diese Form findet sowohl für den *trans*- wie für den *cis*-Komplex Anwendung. Desweiteren wird ein dritter Parameter C_3 eingeführt, der additiv in Gleichung 8.1 eingeht,

um einen vertikalen Versatz der Daten zu korrigieren. Ein großer vertikaler Versatz wird vor der Datenanpassung manuell korrigiert, die Feinanpassung des Versatzs verläuft über die Anpassung des Parameters C_3 . Dennoch entstehen teilweise recht große Fehler und Unsicherheiten in den angepaßten Parametern. Dies ist hauptsächlich durch die Konkurrenz der $1/T$ -Abhängigkeit des MCD-Signals des HS-Anteils und der Form der HS-Besetzung bedingt, beide sind langsam, aber gegensätzlich variierende Funktionen der Temperatur bei hohen Temperaturen. Das inhärente Rauschen ist ebenfalls verantwortlich für die teilweise großen Fehler.

Die angepaßte Kurve in Abbildung 8.16 mit den Parametern $\Delta S = 24 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ und $T_{1/2} = 136 \text{ K}$ zeigt eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Daten. Für Fe(II)-Spinübergangskomplexe werden in der Literatur üblicherweise Werte für ΔS von $35 - 80 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ angegeben [27, 73]. Der hier erhaltene Wert liegt etwas unterhalb dieses Rahmens und wird noch weiter diskutiert (Kapitel 9). Neben der aus den MCD-Daten extrahierten Spinübergangskurve ist zum Vergleich auch die SQUID-Messung an Pulverproben dargestellt. Die schwarzen, offenen Kreise stellen die Messpunkte dieser Messungen dar.

Bei der ersten Betrachtung der Spinübergangskurve liegt die bestimmte Spinübergangstemperatur fast im Maximum der Kurve, und nicht bei dem halben Wert, bei dem gerade die Hälfte der Moleküle den Spinübergang vollzogen haben. Durch die MCD-Messtechnik ist dem Spinübergang in den magnetischen Daten eine $1/T$ -Abhängigkeit überlagert, die bei Temperaturen um die Übergangstemperatur bereits einen signifikanten Einfluß besitzt und so das messbare Signal reduziert. Bei hohen Temperaturen wird dieser Einfluß signifikanter, diese $1/T$ -Abhängigkeit ist bei Temperaturen ab 150 K in Abbildung 8.16 deutlich zu sehen. Diese Abhängigkeit ist durch den Term C_2T in Gleichung 8.3 in der Anpassung berücksichtigt. Bei der Betrachtung und Auswertung mittels MCD-Spektroskopie bestimmter Spinübergangskurven muss dieser Effekt berücksichtigt werden.

Die meisten Werte für die Entropie-Änderung ΔS werden mit thermodynamischen Messmethoden an kristallinen oder pulverförmigen Proben bestimmt [27, 73, 178], einige wenige resultieren aus Messungen an Molekülen in Lösung [41, 179–182]. Die gesamte Entropie-Änderung läßt sich als Summe der elektronischen und der Schwingungsbeiträge schreiben:

$$\Delta S = \Delta S_{\text{el}} + \Delta S_{\text{vib}}. \quad (8.4)$$

Durch Jahn-Teller-Verzerrung sowie weitere Effekte, die die Symmetrie und damit die Entartung brechen, kann ein im Bahndrehimpuls nicht entarteter Grundzustand eingenommen werden. Der einzige Beitrag zu der elektronischen Entropie-Änderung resultiert aus der Spin-Multiplizität m_S . Aus $\Delta S_{\text{el}} = k_B \ln(2S + 1)$ ergibt sich $13.4 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ für den $S = 0 \rightarrow S = 2$ -Übergang [27]. Die Änderung des Beitrags der Schwingungsentropie ΔS_{vib} wird durch Schwingungsfrequenzen dominiert, die den Spinübergangsprozess begleiten, wobei kleinere Frequenzen durch deren inhärent größere Zustandsdichte dominieren [86]. Raman-Spektroskopie an dem gut charakterisiertem Eisen-Komplex $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ [86] zeigt einen dominanten Beitrag der Schwingungsmoden der Fe-N₆-Koordinationsphäre zu ΔS_{vib} mit einem Wert von $\Delta S_{\text{vib}}[\text{Fe} - \text{N}_6] \sim 20 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$. Ein weiterer Beitrag von $\sim 16 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ konnte in dieser Untersuchung nicht eindeutig zugeordnet werden; Gitterschwingungen in der mikrokristallinen Umgebung können hier eine wichtige Rolle spielen.

Unter der Annahme, daß die Koordinationssphäre für isolierte Komplexe ähnlich der im Kristall bleibt, kann ein unterer Grenzwert für die Beiträge der Entropie-Änderung von $\Delta S \sim 33 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ angenommen werden.

Die wenigen quantitativen Untersuchungen an Fe(II)-Spinübergangskomplexen als dotierte Polymerproben zeigen ebenfalls deutlich kleinere Ergebnisse für die Entropieänderung, es wurden $\Delta S = 22.4$ und $28.2 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ für $\text{Fe}(\text{2-mephen})_3(\text{ClO}_4)_2$ aus Messungen bestimmt [81]. Dabei wurde angemerkt, daß aufgrund der Inhomogenität der Polymerumgebung eine große Streubreite der Spinübergangsparameter über das Ensemble der Moleküle erwartet würde. Dennoch konnten sie einen Mittelwert bestimmen, der eine sinnvolle Anpassung erlaubt. Die Verbreiterung durch die Inhomogenität wird nicht weggemittelt.

Der dominante Effekt einer solchen Inhomogenität ist eine daraus resultierende Verteilung der Enthalpie-Unterschiede ΔH zwischen den HS-LS-Zuständen. Diese Enthalpie-Änderung $\Delta H = \Delta H + p\Delta V$ bezieht sowohl den elektronischen Energieunterschied ΔE zwischen den HS- und den LS-Zuständen und die Änderung des Molekülvolumens ΔV über den Arbeitsterm $p\Delta V$ mit ein, wobei p der effektive Umgebungsdruck ist. Die Verteilung der Werte von ΔH kann daher sowohl von den elektronischen Polymer-Komplex-Wechselwirkungen als auch von lokalen Fluktuationen in der Steifheit des Wirtspolymers herrühren.

Das schlechte Signal-zu-Rausch-Verhältnis macht es nötig, sich Gewissheit über die Reproduzierbarkeit der Messkurven zu verschaffen. Dies wird in Hinblick auf die Bestimmung der Parameter des Spinübergangs mittels Anpassung an die Gleichung 8.1 wichtig. Aus diesem Grund wurden die temperaturabhängigen Messungen an dem *trans*-Komplex an verschiedenen Tagen mit zwei verschiedenen Methoden wiederholt und verglichen.

Abbildung 8.17 demonstriert die Reproduzierbarkeit der Messung anhand mehrerer Spinübergangskurven. In allen Graphen sind die Messdaten durch blaue Kreise dargestellt. Die durch die Anpassung erhaltenen Parameter dienen zur Berechnung der roten Kurven. Die grünen, gestrichelten Kurven stellen die mit einem SQUID an dem Komplex in Pulverform gemessenen $\chi_M T$ -Daten, multipliziert mit dem MCD-Faktor $\Delta A_{\pm}(T)$ dar, der die spezielle $1/T$ -Temperaturabhängigkeit der MCD-Spektroskopie berücksichtigt. Die MCD-Daten wurden an unterschiedlichen Tagen aufgenommen, wobei zwischen den jeweiligen Messungen eine andere Probe (*cis*-Komplex) untersucht wurde bzw. andere Methoden (VH) im Vordergrund standen. Man erkennt, daß die wesentlichen Merkmale der Spinübergangskurven recht gut übereinstimmen. Dabei wurden verschiedene Methoden der Datenaufnahme und Mittelung angewandt. Eine Variante ist es, die Temperatur während der Aufnahme des MCD-Signals bei hohem Magnetfeld bei einigen ausgewählten Wellenlängen (380, 400 und 420 nm) kontinuierlich abzusenken. So werden sehr viele Daten bei einem kontinuierlichen Temperaturverlauf aufgenommen. Ein typisches Beispiel für den Temperaturverlauf während der Aufnahme der Spektren ist in Abbildung 8.18 dargestellt.

Der Temperaturverlauf ist aufgrund der Temperaturregelung des Magnetkryostaten nicht linear, sondern hat den in Abbildung 8.18 zu sehenden Verlauf. Die Spektren in Abbildung 8.17 sind bei verschiedenen Magnetfeldern aufgenommen worden (+4 (A) und +8 T (B)-

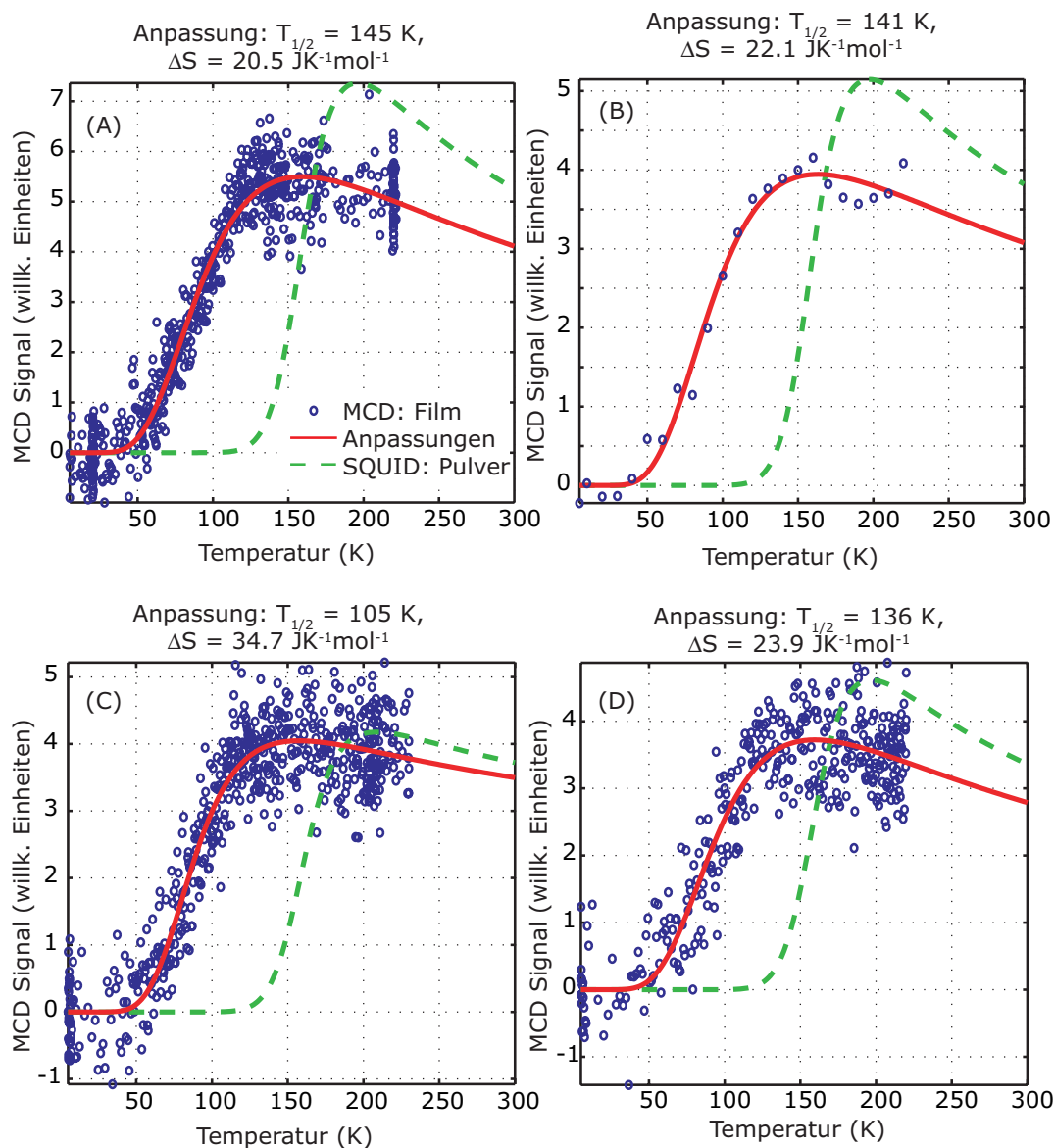


Abbildung 8.17: Verschiedene Datensätze zur Auswertung des Spin-Übergangs des *trans*-Komplexes in VT-Messungen. Die Daten wurde mit leicht unterschiedlichen Methoden aufgenommen. Drei der Datensätze wurden aufgenommen, in dem die Temperatur kontinuierlich gesenkt wurde. So wurden bei vielen Temperaturen Messpunkte aufgenommen, die dafür nicht stark gemittelt sind. Ein Datensatz (B) entstand durch stärkere Mittelung bei einzelnen Temperaturen, bei denen erst das Einstellen der gewünschten Temperatur abgewartet wurde.

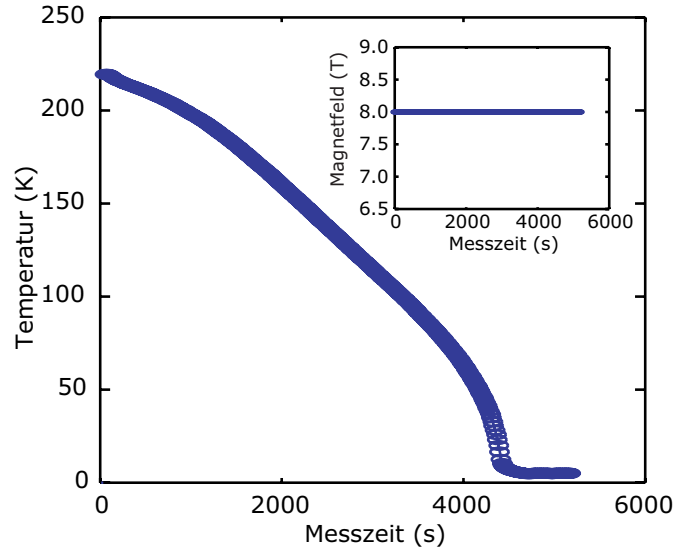


Abbildung 8.18: Der große Graph zeigt den Temperaturverlauf bei VT-Messungen. Im kleinen Graph ist das konstante Magnetfeld dargestellt.

(D)). Ein Datensatz (B) wurde nicht bei kontinuierlicher Temperaturvariation aufgenommen. Hier wurde bei deutlich reduzierten Temperatur-Messpunkten eine stabile Temperatur abgewartet und dann mehrfach über die MCD-Daten gemittelt. Beide Methoden führen zu den gleichen Ergebnissen. Die angepassten Parameter sind für alle Messdaten in Tabelle 8.2 zusammengefasst.

Datensatz	$T_{1/2}$ (K)	ΔS ($\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$)	C_1	C_2 (K)	C_3
(A)	145 ± 40	20 ± 8	0.01	1576	0.13
(B)	140 ± 110	22 ± 23	0.43	1018	0.20
(C)	104 ± 15	35 ± 10	2.2	438	-0.49
(D)	136 ± 56	24 ± 14	0.19	950	-0.007

Tabelle 8.2: Auswertung der Anpassungen der VT-Messungen an C_{trans}

In der Tabelle sind die Übergangstemperatur $T_{1/2}$ und die Entropieänderung ΔS mit den jeweiligen Fehlern dargestellt. Dazu kommen die Parameter des MCD-Signals des HS-Zustandes (A_{\pm}^{HS}), C_1 und C_2 sowie ein konstanter, additiver Parameter C_3 .

Ein Datensatz (C) weicht deutlich in den Parametern des Spinübergangs von den anderen ab, alle anderen liegen im Bereich von 135 bis 145 K für die Übergangstemperatur $T_{1/2}$ und 20 bis $24 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ für die Entropieänderung. Für die Abweichung ist keine direkte Erklärung zu finden. Die entsprechende Messung fand zeitlich zwischen den anderen Messungen statt, eine stetige Veränderung der Probe kann nicht die Ursache sein, da die anschließende Messung (D) wieder zu (A) und (B) passende Werte liefert. Die Signalhöhe in der Messreihe (C) ist leicht erhöht gegenüber den übrigen Messreihen, aber ein weiterer Unterschied ist nicht festzustellen.

Der Anteil des MCD-Signals, der sich mit $1/T$ verändert (C_2), dominiert deutlich (mit Faktoren zwischen 500 und 1500) gegenüber dem Temperaturunabhängigem Beitrag C_1 , der zwischen 0.01 und 2 liegt. Bei $T_{1/2}$ trägt C_2 zwischen 90 und 98% zu dem Gesamtsignal bei. Die genauen Werte sind in Tabelle 8.2 zusammengefaßt.

Datensatz	$T_{1/2}$ (K)	C_1	C_2 (K)	Prozentualer Anteil von C_2 bei $T_{1/2}$
(A)	145	0.01	1576	99%
(B)	140	0.43	1018	94%
(C)	104	2.2	438	66%
(D)	136	0.19	950	97%

Tabelle 8.3: Auswertung der Anpassungen der VT-Messungen an C_{trans}

Der konstante, additive Term C_3 liefert keinen großen Beitrag, da schon ein konstanter Versatz manuell korrigiert wurde. Dieser Term dient nur der Feinanpassung des Versatzes. Eine Anpassung der Daten ohne diesen Beitrag führt jedoch zu deutlich schlechteren Ergebnissen.

8.3 Magnetischer zirkularer Dichroismus mit Anregung

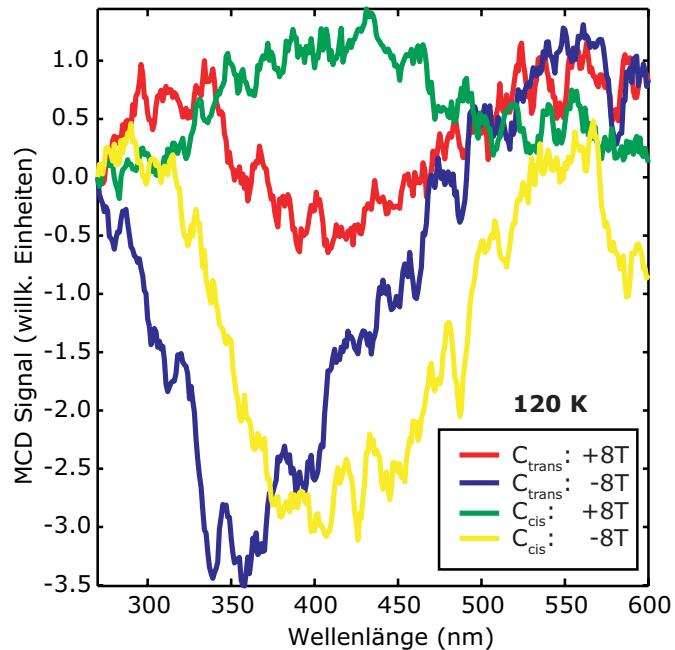
Zusätzlich zu der Bestimmung der magnetischen Parameter wie der Nullfeldaufspaltung D und E/D und der Übergangsorientierung \mathbf{M} beim *cis*-Komplex und den Spinübergangsparmeter $T_{1/2}$ und ΔS beim *trans*-Komplex bietet der MCD-Aufbau die Möglichkeit, einen zusätzlichen Anregepuls auf die Probe zu leiten und die MCD-Spektren während der Anregung aufzunehmen. Ein besonderes Augenmerk muss dabei auf die Wahl der Temperatur und des Magnetfeldes gelegt werden, bei der die Anregung stattfindet. Die Temperatur muss unterhalb der Spinübergangstemperatur des *trans*-Komplexes liegen, damit die Photoisomerisation der Liganden von einem Spinübergang des Eisen-Ions begleitet ist. Sie darf aber nicht zu niedrig liegen, da die Quanteneffizienzen bei Temperaturen unter 100 K deutlich abnehmen.

Ebenso muss die Orientierung des Magnetfeldes geeignet gewählt werden, so daß eine möglichst große Änderung zwischen dem Spektrum des *trans*- und des *cis*-Komplexes beobachtet werden kann. Dies hat ausschließlich mit dem Auftreten des natürlichen zirkularen Dichroismus des *trans*-Komplexes zu tun, der das Signal überlagert. Theoretisch sollte der Effekt durch das MCD-Signal bei beiden Orientierungen gleich ausgeprägt sein. Das Magnetfeld kann während der Anregung nicht ungepolt werden, um durch die Antisymmetrisierung Artefakte wie durch den natürlichen zirkularen Dichroismus aus den Daten herauszurechnen; daher kann man direkt nur Änderungen des unskalierten Spektrums beobachten.

Als Temperatur für die Anregung wurde 120 K eingestellt. Da die exakte Spinübergangstemperatur des *trans*-Komplexes erst nach einer sorgfältigen, zeitaufwändigen Auswertung der

Daten bestimmt werden konnte, haben wir uns hier an den Spinübergangsparametern des Pulvers orientieren müssen, die durch SQUID-Messungen bestimmt wurden. Die Spinübergangstemperatur $T_{1/2}$ der Pulverprobe liegt bei 164 K, bei 120 K ist der Komplex vollständig im LS-Zustand. Die gewählte Temperatur liegt gerade unterhalb der Spinübergangstemperatur des *trans*-Komplexes und sollte noch eine ausreichende Quanteneffizienz ermöglichen. In Abbildung 8.19 sind die MCD-Spektren bei 120 K des *cis*- und des *trans*-Komplexes bei +8 und -8 T gegenübergestellt.

Abbildung 8.19: MCD-Spektren der *cis*- und *trans*-Filme vor Anregung bei 120 K. Die Spektren für beide Isomere sind jeweils bei umgekehrter Orientierung des Magnetfeldes dargestellt. Die Spektren für +8 T weisen ein umgedrehtes Vorzeichen auf. Die Spektren bei +8 T unterscheiden sich durch symmetrisch umgedrehte Spektren zwischen 350 und 500 nm. Die Spektren bei + - 8 T haben das gleiche Vorzeichen und unterscheiden sich hauptsächlich durch eine Verschiebung des Maximums des Spektrums in der Wellenlänge voneinander.



Anhand der Spektren in Abbildung 8.19 wird deutlich, daß eine größere Änderung des MCD-Signals bei Anregung der Photoisomerisation bei +8 T auftreten sollte. Bei negativer Orientierung des Magnetfeldes unterscheidet sich der natürliche Dichroismus des *trans*-Komplexes im LS-Zustand (der auch bei -8 T auftritt) nur spektral von dem Spektrum des magnetischen zirkularen Dichroismus des paramagnetischen *cis*-Komplexes bei -8 T. Bei positiver Magnetfeldorientierung unterscheiden sich die Spektren des *cis*- und des *trans*-Komplexes durch ein verschiedenes Vorzeichen. Die Messung der MCD-Spektren während der Anregung ist auf den Wellenlängenbereich oberhalb von 350 nm eingeschränkt, da das Licht des Anregepulses mit einem Hochpassfilter herausgefiltert werden muss, um die Photodiode nicht in die Sättigung zu treiben. Streulicht des gepulsten Anregelichts erhöht zudem das Rauschen und verschlechtert also das Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Oberhalb von 350 nm ist der Unterschied zwischen den Spektren bei +8 T deutlicher.

8.3.1 *trans*-Komplex

Der *trans*-Komplex wird mit Anregepulsen mit einer Zentralwellenlänge von 326 nm und einer Leistung von $\sim 25 \mu\text{W}$ beleuchtet. Der Strahldurchmesser ist mit $d = 2 \text{ mm}$ etwas

Ergebnisse des magnetischen zirkularen Dichroismus

größer als der des Abfrage-Strahls (mit $d = 1.5 \text{ mm}$), so daß nur die MCD-Spektren von Flächen auf der Probe gemessen werden, die auch angeregt werden. Das Spektrum des Anregepulses ist in Abbildung 8.20 zu sehen.

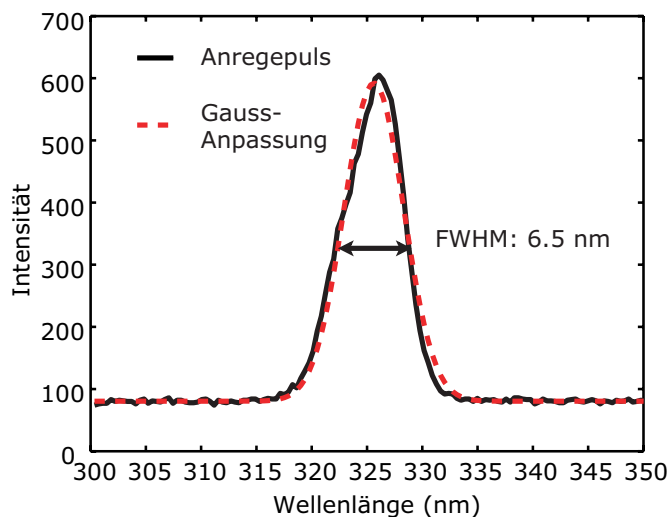


Abbildung 8.20: Anrege-Puls für die Verfolgung des MCD-Signals des *trans*-Komplexes.

Die Temperatur der Probe wird auf 120 K gehalten. Vor und nach der Anregung werden MCD-Spektren bei 0, +8 und -8 T aufgenommen, bei denen ebenfalls der Hochpassfilter vor der Photodiode zum Einsatz kommt.

Während des Pumpens werden im Wellenlängenbereich zwischen 320 und 500 nm die MCD-Signale bei +8 T aufgenommen. Die Temperaturstabilität und das Magnetfeld wird ebenfalls dokumentiert, um Störungen aus diesem Bereich ausschließen zu können. Das Magnetfeld beträgt während der gesamten Messzeit +8 T. Die Temperatur variiert zwischen 120 K und 119.99 K und liegt damit im Rahmen der Messgenauigkeit des eingesetzten Temperatursensors, der sich neben der Probe befindet.

In Abbildung 8.21 sind im linken Panel die Ergebnisse der Zeitserien für alle Wellenlängen zusammengefaßt. Das rechte Panel zeigt exemplarisch die Ergebnisse für eine Wellenlänge (400 nm). Für die Kurve in Abbildung 8.22 wurden die differentiellen MCD-Spektren für alle Wellenlängen aufsummiert.

Aufgrund der Verwendung des Filters kann bei Wellenlängen unterhalb von 350 nm keine Änderung beobachtet werden. Der Bereich zwischen 380 und 420 nm sollte die größten Änderungen aufweisen. In diesem Bereich liegt das MCD-Band des *cis*-Komplexes. Bei der Umwandlung des *trans*-Komplexes in den *cis*-Komplex durch die optische Anregung sollte an dieser Stelle ein *C*-Term-Band entstehen. Die zusammenfassende Darstellung der differentiellen MCD-Spektren (bei denen jeweils die Differenz zu den Spektrum vor Anregung gebildet wird) sowie auch die exemplarische Darstellung für 400 nm zeigen nur ein konstantes Verhalten für die Messungen nach der Anregung. Die Spektren bleiben für Anregegedauern von 10 000 s konstant.

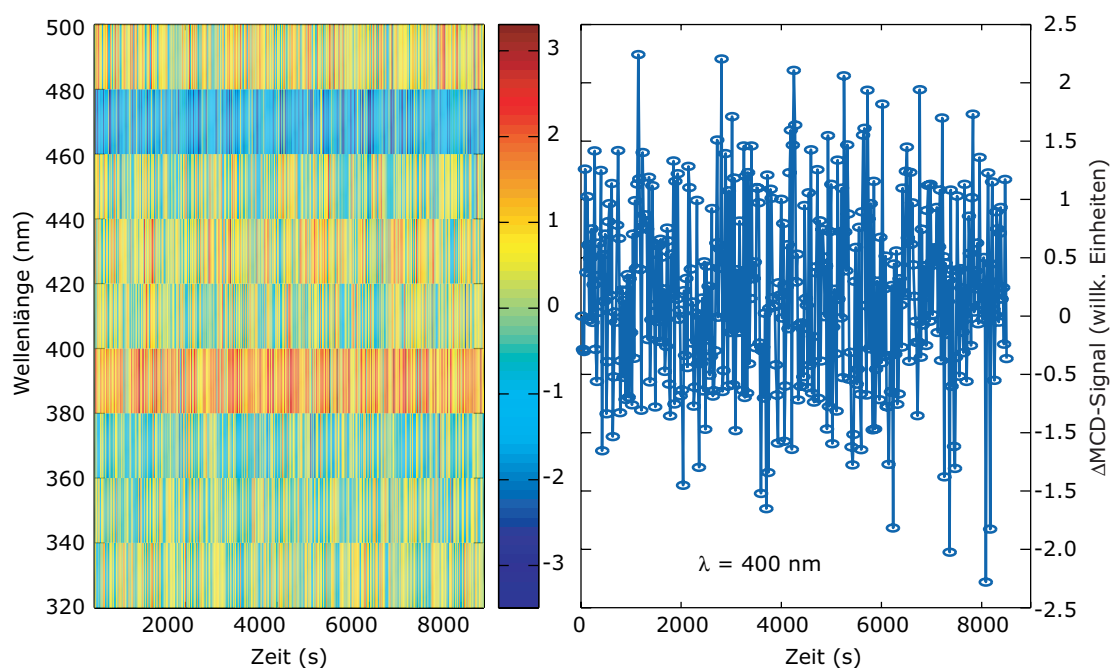


Abbildung 8.21: MCD-Zeitserien des *trans*-Komplexes. Im linken Paneel sind die Ergebnisse der Zeitserien für alle Wellenlängen zusammengefasst, rechts sind exemplarisch die Ergebnisse für eine Wellenlänge (400 nm) zu sehen. In beiden Graphen sind die differentiellen Änderungen des Spektrums zum Spektrum vor der Anregung dargestellt.

Bei den eingestellten Parametern für die Anregung treffen $4.11 \cdot 10^{13}$ Photonen pro Sekunde auf die Probe. Bei einer Zeitdauer von 10 000 s entspricht dies einem Gesamtphotonenfluss von $4.11 \cdot 10^{17}$ Photonen. Aus der optischen Dichte des verwendeten Films bei der Maximalwellenlänge ($\text{OD} = 0.3$; OD: Optische Dichte, engl.: Optical Density), dessen Dicke ($d = 0.9 \mu\text{m}$), dem Molekulargewicht des Komplexes (990.73 g/mol) sowie dem Extinktionskoeffizienten bei der Maximalwellenlänge ($\epsilon = 30000 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) lässt sich die Anzahl der Moleküle in dem beleuchteten Probenvolumen ($V = 1.131 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3$) bestimmen. Es befinden sich $6.68 \cdot 10^{15}$ Moleküle in dem Volumen und werden im Verlauf der Anregung von $4.11 \cdot 10^{17}$ Photonen getroffen. Die Anregebedingungen werden in Abschnitt 9.7.2 der Diskussion weiter beurteilt.

Vergleicht man die Spektren direkt vor und nach der Anregung, wie das in Abbildung 8.23 vorgenommen wird, so sieht man deutlich die Absorption des Filters bei Wellenlängen unterhalb von 350 nm. Der Bereich des MCD-Bandes des *cis*-Komplexes (380 - 420 nm) weist keinen Unterschied zwischen dem Spektrum vor und nach Anregung auf. In beiden Fällen ist das dominante Signal das des natürlichen zirkularen Dichroismus. Die Spektren bei umgekehrt gepoltem Magnetfeld unterscheiden sich leicht in der Höhe des Bandes, was auf den bei dieser Temperatur schon begonnenem Spinübergang zurückzuführen ist.

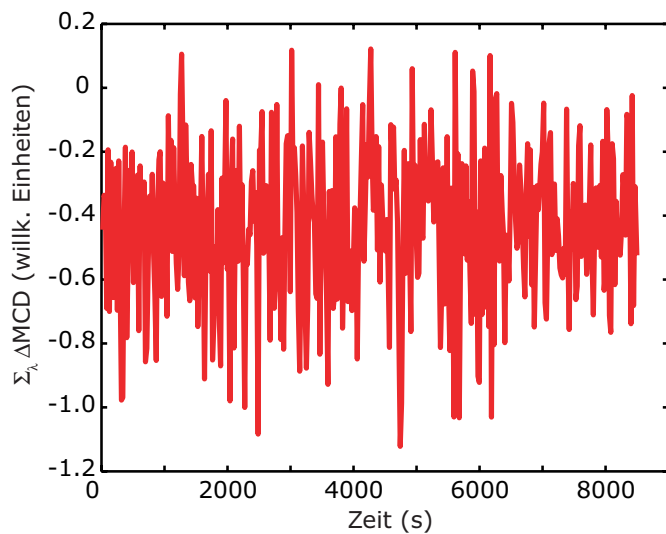


Abbildung 8.22: Über alle Wellenlängen aufsummierte differentielle MCD-Signale während der Anregung des *trans*-Komplexes.

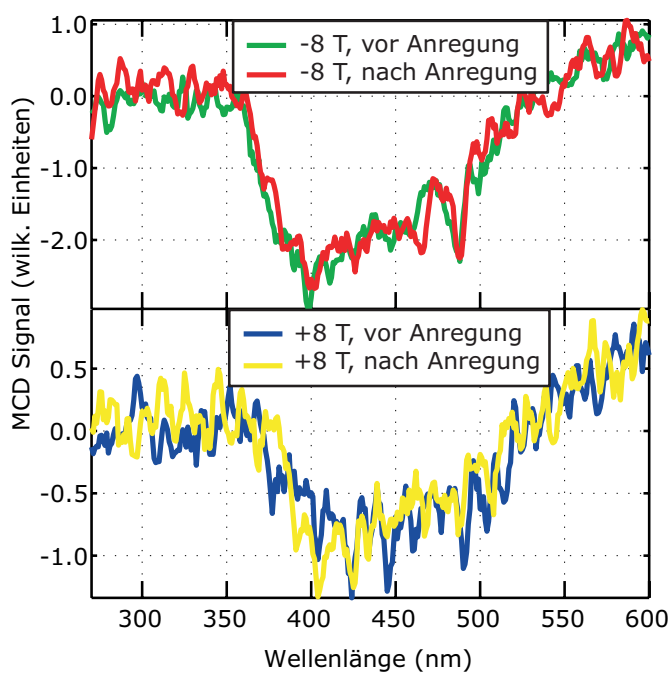


Abbildung 8.23: Aufgenommene MCD-Spektren des *trans*-Komplexes mit Hochpassfilter bei + und -8 T und 120 K direkt vor und nach Anregung mit ultraviolettem Licht. Das obere Panel zeigt die Messungen bei -8 T vor (grüne Kurve) und nach Anregung (rote Kurve), das untere das gleiche für +8 T (blaue Kurve: vor Anregung, gelbe Kurve: nach Anregung).

Die Aufnahme der MCD-Spektren mit Anregung wird durch die Messung des MCD-Signals ohne Filter bei tiefen Temperaturen, bei denen eine eindeutige Situation hinsichtlich des Spin-Zustandes herrschen sollte, komplettiert. Die unnormierten Spektren des *trans*-Komplexes nach der Anregung bei 5 K und ± 4 bzw. ± 8 T sind in Abbildung 8.24 dargestellt.

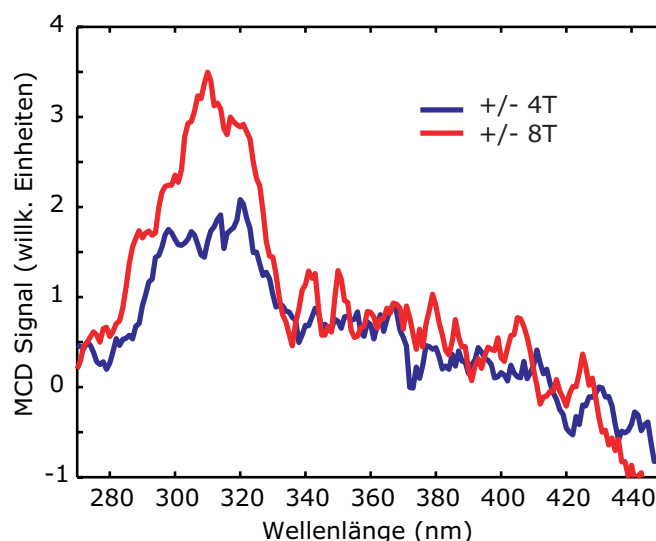


Abbildung 8.24: MCD-Signal des *trans*-Komplexes bei 5 K nach der Anregung.

Im Gegensatz zu den MCD-Spektren des *trans*-Komplexes vor Anregung (siehe Abbildung 8.13) tritt hier ein schmales MCD-Band zwischen 290 und 340 nm auf, dessen Stärke mit steigendem Magnetfeld zunimmt. Vor der Anregung ist in diesem Wellenlängenbereich nur kleiner Anstieg zu sehr niedrigen Wellenlängen zu beobachten, der erst bei hohen Temperaturen auftritt. Der Anstieg bei niedrigen Wellenlängen in Abbildung 8.14 ist auf die Normierung zurückzuführen. Bei niedrigen Wellenlängen ist die Intensität des Lichtes sehr klein, so daß eine Normierung zu starken Schwankungen führt. Auch in kommerziellen Systemen ist bei niedrigen Signalhöhen unabhängig von der Probe ein ansteigendes Signal bei der Grenze des Wellenlängenbereichs zu beobachten [175]. Das hier aufgetretene Band bei 310 nm war vorher nicht zu beobachten. Es konnte in den Messserien während der Anregung nicht beobachtet werden, da es in dem Wellenlängenbereich liegt, der durch den Filter blockiert wird. Er ist jedoch ein Hinweis darauf, daß die Anregung der Probe mit ultraviolettem Licht zu einer Änderung an der Probe geführt haben muss, die mit der Entstehung eines Spinzustandes $S \neq 0$ zusammenhängt. Die genaue Herkunft des Bandes kann durch die bislang vorgenommenen Messungen nicht bestimmt werden.

8.3.2 *cis*-Komplex

Die gegenüber dem *trans*-Liganden zu blauen Wellenlängen verschobenen Absorptionsbanden des *cis*-Liganden erfordern eine entsprechend andere Wahl der Anregewellenlänge. Hier wird eine Zentralwellenlänge von 302 nm mit einer spektralen Breite (FWHM) von 5 nm zur Anregung der Photoisomerisation eingesetzt. Das Spektrum des Anregepulses ist in

Abbildung 8.25 zu sehen.

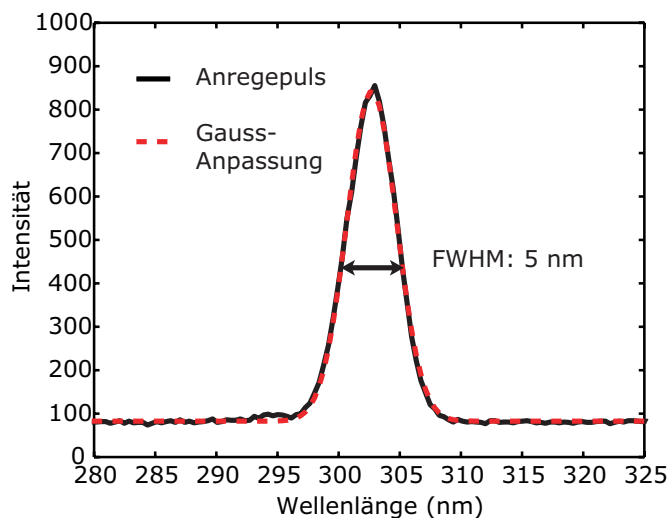


Abbildung 8.25: Anrege-Puls für die Verfolgung des MCD-Signals des *cis*-Komplexes.

Bei den Parametern +8 T und 120 K werden die MCD-Spektren in dem Wellenlängenbereich von 280 bis 480 nm aufgenommen, während nach der ersten Abtastung der Wellenlängen der zusätzliche Anregepuls mit einem Durchmesser von 2 mm und einer Leistung von $\sim 20 \mu\text{W}$ mit dem Abfrage-Licht (mit einem Durchmesser von 1.5 mm) in Überlagerung gebracht wird. Über den Zeitraum von ~ 10000 s wird das MCD-Spektrum verfolgt.

Bei den eingestellten Parametern für die Anregung treffen $3.05 \cdot 10^{13}$ Photonen pro Sekunde auf die Probe. Bei einer Zeitdauer von 10 000 s entspricht dies einem Gesamtphotonenfluss von $3.05 \cdot 10^{17}$ Photonen. Wie für den *trans*-Komplex läßt sich auch für den *cis*-Komplex aus der optischen Dichte des verwendeten Films bei der Maximalwellenlänge ($OD = 1$), dessen Dicke ($d = 1 \mu\text{m}$), dem Molekulargewicht des Komplexes (990.73 g/mol) sowie dem Extinktionskoeffizienten bei der Maximalwellenlänge ($\epsilon = 9000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) die Anzahl der Moleküle in dem beleuchtetem Probenvolumen ($1.256 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3$) bestimmen. Es befinden sich $9.36 \cdot 10^{15}$ Moleküle in dem Volumen und werden im Verlauf der Anregung von $3.05 \cdot 10^{17}$ Photonen getroffen.

Die Zusammenfassung der Messungen für alle Wellenlängen, sowie das exemplarische Spektrum für 400 nm in Abbildung 8.26 zeigt ein konstantes Verhalten des MCD-Signals für alle Zeiten der Messung. Das differentielle Signal (bei dem wie für den *trans*-Komplex jeweils das Spektrum vor der Anregung abgezogen wurde) liegt immer nahe bei Null und variiert nur innerhalb des Rauschniveaus. Die Wellenlängen unterhalb von 350 nm sind durch die Verwendung eines Bandpassfilters blockiert und liefern daher keine Aussagen. Bei dem Übergang von dem HS-*cis*-Komplex zu dem LS-*trans*-Komplex bei 120 K ist zu erwarten, daß sich die Stärke des C-Term-Bandes des *cis*-Komplexes verringert und bei einem vollständigen Übergang in einen LS-Komplex ganz verschwindet. Die antisymmetrisierten MCD-Spektren zeigen dieses Verhalten jedoch nicht.

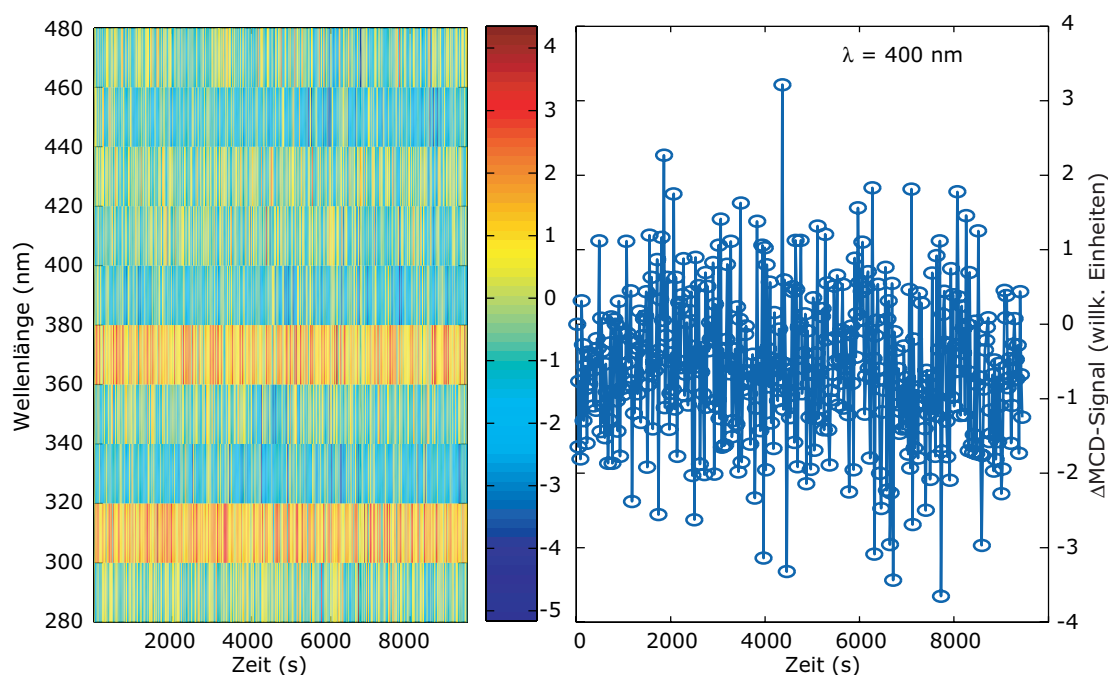


Abbildung 8.26: MCD-Zeitserien des *cis*-Komplexes. Im linken Paneel sind die Ergebnisse der Zeitserien für alle Wellenlängen zusammengefasst, rechts sind exemplarisch die Ergebnisse für eine Wellenlänge (400 nm) zu sehen.

Der direkte Vergleich der Spektren bei + und -8 T direkt vor und nach der Anregung in Abbildung 8.27 zeigt nur für positive Magnetfelder bei Wellenlängen um 330 nm eine kleine Änderung der Spektren. Dieser Bereich konnte bei der Aufnahme der Spektren während der Anregung durch die Verwendung des Filters nicht verfolgt werden.

Die normierten Spektren bei 5 K und zwei verschiedenen Magnetfeldern (± 4 und ± 8 T) nach der Anregung mit ultraviolettem Licht werden in Abbildung 8.28 präsentiert. Die skalierten Spektren zeigen bei niedrigen Wellenlängen (< 400 nm) ein deutliches Abweichen von dem Verhalten vor Anregung (siehe Abbildung 8.7, oberstes Paneel). In Abbildung 8.7 steigt das skalierte MCD-Spektrum zu niedrigen Wellenlängen hin tendenziell weiter an, während nach der Anregung in Abbildung 8.28 ein deutlich separiertes Band zu sehen ist. Das Signal fällt wieder auf annähernd Null ab (bei 320 nm) bevor das Signal bei 300 nm stark verwaschen wird. Das bei niedrigen Wellenlängen verstärkte Rauschen ist auf die geringere optische Intensität durch Absorptionsverluste an den Optiken bzw. geringere Intensität der Lichtquelle zurückzuführen.

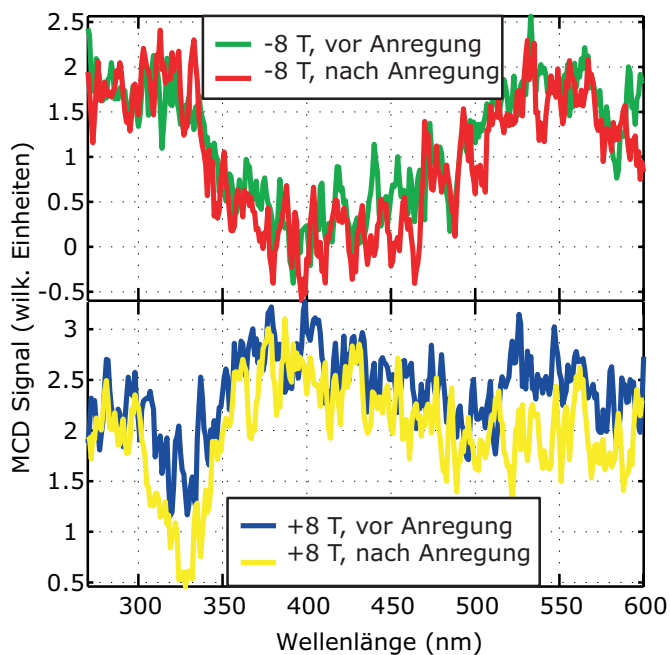


Abbildung 8.27: Aufgenommene MCD-Spektren des *cis*-Komplexes ohne Bandpassfilter bei + und -8 T und 120 K direkt vor und nach Anregung mit ultraviolettem Licht. Das obere Panell zeigt die Messungen bei -8 T vor (grüne Kurve) und nach Anregung (rote Kurve), das untere das gleiche für +8 T (blaue Kurve: vor Anregung, gelbe Kurve: nach Anregung).

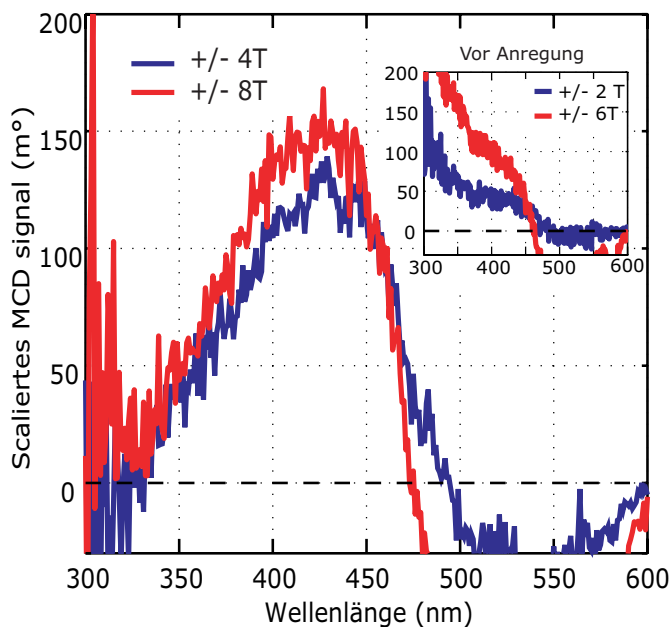


Abbildung 8.28: MCD-Signal des *cis*-Komplexes bei 5 K nach Anregung.

8.3.2.1 Vergleich

Die Änderungen in den Spektren, die bei tiefen Temperaturen und bei niedrigen Wellenlängen beobachtet werden können, konnten in den Messserien während der Anregung nicht aufgelöst werden. Hier treten die aus Anrege-/Abtast-Messungen bekannten Probleme auf, wenn die Wellenlängen der beiden Lichtquellen nahe beieinander liegen und nur der Anrege-Strahl blockiert werden soll. Der dafür verwendete Filter verhindert eine aussagefähige Messung diesen Wellenlängenbereichs (siehe Abbildung 8.29).

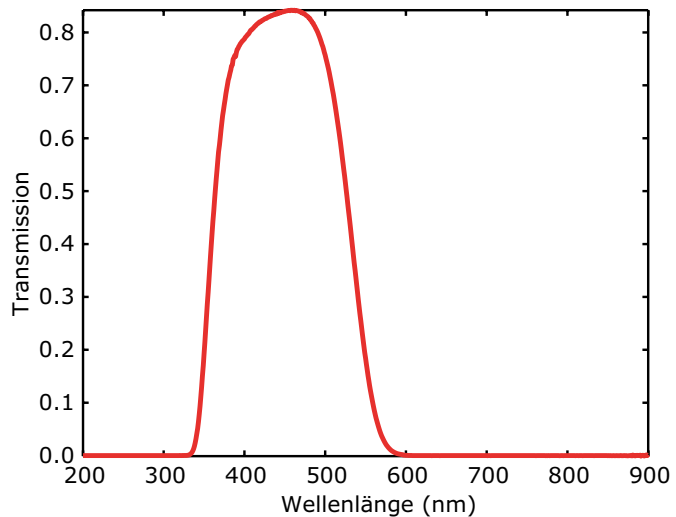


Abbildung 8.29: Transmissionspektrum des für die MCD-Spektren mit gleichzeitiger Anregung verwendeten Filters.

Die Spektren, die den Zustand vor und nach der Anregung über den ganzen Wellenlängenbereich zeigen, weisen auf eine Änderung der Probe durch die Anregung hin. Hierbei ist der Wellenlängenbereich unterhalb von 350 nm besonders zu beachten, hier findet sowohl eine Änderung der MCD-Spektren des *trans*-Zustandes statt (indem ein Magnetfeldabhängiges Band bei 315 nm auftritt), wie auch das Spektrum des *cis*-Zustandes seine Form ändert. Hier verliert das Spektrum die zu kleinen Wellenlängen ansteigende Flanke und zeigt statt dessen ein klarer strukturiertes Band, das wieder auf Null zurückgeht.

Neben den MCD-Spektren bieten auch reine optische Spektren die Möglichkeit, Aussagen über die Struktur des Komplex-Isomers zu treffen. Die Struktur des Komplexes verursacht das Auftreten bzw. Nichtvorhandensein der MCD-Bänder. Abbildung 8.30 zeigt die optischen Spektren der Filme vor und nach allen Messdurchläufen inklusive Anregung.

Im oberen Panel sind die Absorptionsspektren des *cis*-Komplexes vor (blau) und nach (rot) allen Messungen inklusive Anregung zusammengefasst, im unteren die des *trans*-Komplexes. Nach der Anregung ist das Absorptionsband des *cis*-Komplexes zu höheren Wellenlängen verschoben und besitzt eine größere Intensität. Das Spektrum des *trans*-Komplexes verändert seine Form nur geringfügig, verliert aber an Intensität. Das Spektrum, das nach der Anregung des *trans*-Komplexes auftritt, lässt sich sehr gut als Lineare Kombination der Ausgangsspektren des *cis* und des *trans*-Komplexes darstellen. Man erhält daraus einen Anteil von $\sim 82\%$ des *trans*-Spektrums und $\sim 18\%$ des *cis*-Spektrums. Das

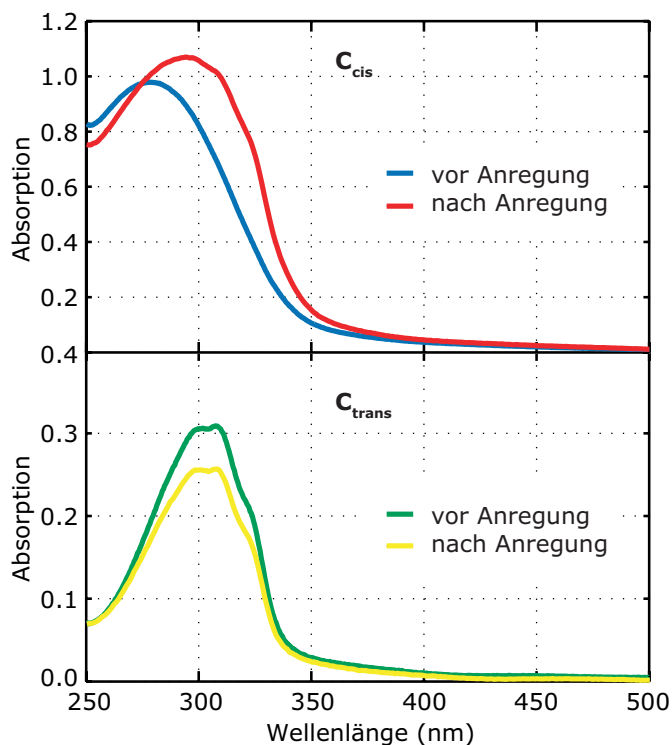


Abbildung 8.30: Spektren der Filme vor Einbau in den Kryostaten und allen Messdurchläufen und nach allen Messdurchläufen inklusive Anregung. Der obere Graph zeigt die optische Absorption des *cis*-Filmes vor und nach den Messungen inklusive Anregung, der untere die des *trans*-Filmes.

Spektrum, daß der Film nach Anregung des *cis*-Komplexes zeigt, läßt sich deutlich schlechter durch eine Lineare Regression anpassen. Die Anpassung liefert Anteile von etwa 50 % für die Spektren beider Isomere, da die Anpassung aber mit einem großen Fehler behaftet ist, sollte diese Zahl nicht überbewertet werden.

Neben dem beschriebenen Problem der Wellenlängeneinschränkung durch den Filter zur Blockierung des Anregelichts (siehe Abbildung 8.29), liegt die schlechte Messbarkeit der Unterschiede in den Magnetisierungszuständen des *cis*- und des *trans*-Komplexes auch in der gegenüber der Pulverprobe verschobenen Spinübergangstemperatur des *trans*-Komplexes. Bei der Pulverprobe ist der *trans*-Komplex bei 120 K vollständig im LS-Zustand, während bei der verdünnten Probe der Spinübergang bereits bei 50 K einsetzt. Zusätzlich verliert das Signal durch die Messung bei Temperaturen um 120 K an Stärke, da bei dieser Temperatur die $1/T$ -Abhängigkeit des Signals einen großen Beitrag besitzt.

9 Diskussion

In diesem Kapitel diskutieren wir die Ergebnisse unserer Untersuchungen zur Bestimmung der magnetischen Parameter von HS-LS-Komplexen mittels MCD-Spektroskopie und vergleichen diese mit den in dieser Arbeit vorgestellten Modellen und den Erwartungen anhand der Struktur der hier untersuchten LD-LISC-Komplexe. Die Ergebnisse der linearen optischen Spektroskopie sind dafür die Voraussetzung und werden eingangs diskutiert. Die vorgenommenen Zeitserien unter Anregung mit ultraviolettem Licht werden mit den möglichen Schaltvorgängen der Photoisomere verknüpft. Abschließend geben wir einen Ausblick auf die von uns geschaffene Basis und mögliche Zielrichtungen und Richtlinien für weiterführende Untersuchungen zum Schaltvorgang von Molekülkomplexen mittels zeitaufgelöster MCD-Spektroskopie.

9.1 Diskussion der linearen optischen Spektroskopie

Im folgenden Abschnitt greifen wir auf wichtige Aspekte der in Abschnitt 7 dargestellten Messergebnisse zur linearen optischen Spektroskopie der Komplexe zurück. Es wurden sowohl Spektren abhängig von der Temperatur der Probe als auch Spektren während der gleichzeitigen Anregung der Probe mit ultraviolettem Licht aufgenommen.

9.1.1 Temperaturabhängige Absorptionsspektren

Durch die Aufnahme temperaturabhängiger Spektren ließ sich für den Komplex $\text{Fe}(\text{stpy})_4(\text{NCBPh}_3)_2$ der Zusammenhang zwischen dem optischen MLCT-Absorptionsband und den magnetischen Eigenschaften ziehen. Für den hier untersuchten $\text{Fe}(\text{stpy})_4(\text{NCSe})_2$ -Komplex ist das nur für Filme mit hoher optischer Dichte möglich, dennoch findet man hier keine so eindeutige, dem Magnetisierungsverlauf ähnliche Signatur wie für den ersten Komplex. Ein großes Problem bei diesen Messungen ist neben der sehr geringen Absorptionsstärke des MLCT-Bandes die Aufnahme der Messungen mit dem Microstat-Kryostaten. Das Problem des Kryostaten sind mit einem feuchten Film beschlagene Fenster, sowie großes Rauschen durch die Vibration des Kryostaten.

Die Verwendung des Microstat-Kryostaten war notwendig, um das vorhandene Spektrometer auf temperaturabhängige Spektren zu erweitern. Er besitzt jedoch eine schlechtere Temperaturstabilität. Gleichfalls läßt sich die Temperatur nur sehr langsam ändern, so daß Messungen mit hoher Temperaturauflösung nicht mehr innerhalb eines Labortages durchzuführen sind. Ein Messdurchgang mit einer Wellenlängenauflösung von 1 nm benötigt

~ 10 min, die Veränderung der Temperatur mit Abwarten einer stabilen Temperatur ebenfalls ~ 10 min, so daß für eine Variation von 300 bis 100 K mit Schritten von 10 K eine Meßzeit von ~ 7 Stunden angesetzt werden muss. Neben der notwendigen Leermessung ohne Probe und dem Evakuieren des Kryostaten kommt man auch bei der recht groben Rasterung der Temperatur zu kaum noch durchführbaren Zeitdauern des Experiments.

Die Aufnahme temperaturabhängiger Spektren liefert einen Hinweis auf die magnetischen Eigenschaften, wenn ein Absorptionsband gefunden wurde, dessen relative Absorption sich wie die magnetischen Eigenschaften verhält. Dieser Zusammenhang ist jedoch nur indirekt und liefert nur generelle Aussagen, ohne exakte Werte des Spinzustandes oder weiterer Parameter des Spinhamiltonians. Ebenfalls läßt sich für den Spinübergangskomplex nur eine ungefähre Aussage über die Übergangstemperatur treffen. Direktere Messungen der magnetischen Eigenschaften mittels MCD-Spektroskopie sind den ungenauen Aussagen der temperaturabhängigen Absorptionsspektren vorzuziehen.

9.1.2 Lineare optische Zeitserien

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Verwendung von magnetischem zirkularem Dichroismus als Methode zur Untersuchung von verdünnten Systemen, die mit Hilfe von SQUIDS nur unzureichend erforscht werden können. Die von uns gemessenen Zeitserien der Komplexe lassen sich nicht sinnvoll anpassen, um aus ihnen verlässliche Quanteneffizienzen berechnen zu können. Daher wurde auf die detaillierte Auswertung der Zeitserien weniger Wert gelegt. Eine detaillierte Auswertung erfordert außerdem Zeitserien-Spektren mit besserer Auflösung als die hier vorgestellten, die nur als erster Anknüpfungspunkt und generelle Möglichkeit verstanden werden.

Die hier vorgenommenen optischen Zeitserien lassen jedoch einige generelle Aussagen zu:

1. Die Photoisomerisation der Komplexe (und der Liganden) findet auch noch mit einer nicht vernachlässigbaren Quanteneffizienz bei tiefen Temperaturen von 120 K und eingebettet in Polymerfilme statt. Dies ist die Voraussetzung für die Beobachtung des LD-LISC-Effekts.
2. Die Zeitserien zeigen strukturell keinen Unterschied zwischen der Isomerisierung der Liganden und der Komplexe, beide verlaufen exponentiell. Mit der bisherigen Auflösung der Messungen liegt kein Hinweis auf eine Wechselwirkung der Liganden im Komplex untereinander vor. Die Messungen an den dünnen Filmen liefern einen ersten Hinweis auf reduzierte Quanteneffizienzen in koordinierten Liganden, bieten aber noch nicht die erforderliche Qualität, um quantitative Aussagen treffen zu können. Die reduzierten Quanteneffizienzen lassen sich mit der größeren Steifheit durch die Einbindung in den Komplex erklären. Die Liganden können sich nicht mehr gänzlich frei bewegen, wodurch die Quanteneffizienz abgesenkt wird.
3. Unbekannte weitere Spektren, die von Zwischenzuständen mit unvollständiger Isomerisierung, also Zuständen mit einer c^3t -, c^2t^2 oder ct^3 -Verteilung der Isomerisierung der Liganden oder aber von eventueller Zyklisierung herrühren könnten, sind von uns nicht beobachtet worden.

4. Eine Verbesserung des Messsystems mit höherer Auflösung, schnellerer Datenaufnahmen und besserem Signal-zu-Rausch-Verhältnis, sowie größerer Stabilität gegenüber Hintergrundschwankungen sollte die noch offen stehenden Fragen beantworten können.

9.2 Zusammenhang zwischen MCD-Signal und Grundzustandsmagnetisierung

Die Bestimmung magnetischer Parameter mittels MCD-Spektroskopie hängt kritisch von dem Zusammenhang des MCD-Signals mit der entsprechenden Magnetisierung χ des Grundzustands einer Probe mit zufällig verteilter Orientierung zusammen. Ist der Zusammenhang nicht gegeben, so disqualifiziert sich die Nutzung von MCD-Spektroskopie als optische Untersuchungsmethode für den magnetischen Zustand einer Probe.

Die Magnetisierung χ in Abhängigkeit von den thermisch gemittelten Erwartungswerten für S [96, 183] ist durch

$$\begin{aligned} \bar{\chi}_{av} = & - \frac{N_A \mu_0}{\sqrt{3} B_a} \frac{\sum_a^{x,y,z} \sum_i \langle i | \hat{Z}_a | i \rangle \exp(-\frac{\mathcal{E}_i^0}{k_B T})}{\sum_i \exp(-\frac{\mathcal{E}_i^0}{k_B T})} \\ & - \frac{N_A \mu_0}{\sqrt{3} B_a} \frac{\sum_a^{x,y,z} \sum_i (\sum_\nu \sum_\lambda C_{i\nu}^+(Z_a)_{\nu\lambda} C_{\lambda i}) \exp(-\frac{\mathcal{E}_i^0}{k_B T})}{\sum_i \exp(-\frac{\mathcal{E}_i^0}{k_B T})} \end{aligned} \quad (9.1)$$

gegeben. Sie wird aus der generalisierten van Vleck-Formel gewonnen.

Die Gleichung 5.105 beschreibt das MCD-Signal des \mathcal{C} -Terms ohne Erweiterung um den Term linear in B :

$$\frac{\Delta A}{\mathcal{E}} = a \left\langle \sum_{p=x,y,z} l_p M_p \langle \langle S_p \rangle \rangle \right\rangle_{\theta, \phi}, \quad (9.2)$$

wobei die Besetzungswahrscheinlichkeit des i -ten Unterniveaus mit der Energie \mathcal{E}_i durch

$$\langle \langle S_p \rangle \rangle = \sum_1^{2S+1} N_i \langle S_p \rangle_i \quad \text{und} \quad N_i = Z^{-1} \exp(-\mathcal{E}_i/k_B T) \quad (9.3)$$

gegeben ist (siehe Abschnitt 6.3.3).

Die Prüfung von Gleichung 5.105 bzw. der um einen linearen Term im Magnetfeld B erweiterten Gleichung 6.7 zeigt die Ähnlichkeit zu Gleichung 9.1 für die Magnetisierung. Der wesentliche Unterschied ist die Gewichtung der Polarisation \mathbf{M} durch die Summe über $p = x, y, z$. Diese tritt in der Summe an die Stelle der g -Tensor-Komponenten. Demzufolge entspricht das paramagnetische MCD-Signal der gewichteten Kombination der Magnetisierung der Probe über die intramolekularen Koordinatenachsen.

Als Resultat erhält man die starke Abhängigkeit des MCD-Signals von dem Übergangsdipolmoment. Eine Änderung der molekularen Geometrie oder der elektronischen Struktur,

die mit einer Änderung des Übergangsdipols einhergehen, könnten daher zu einer Änderung des MCD-Signals führen, ohne daß sich der Spinzustand verändert. Gleichfalls kann dadurch die Stärke des B-Term-Beitrags beeinflusst werden. Eine solche Änderung der Geometrie oder elektronischen Struktur könnte durch die Anregung mit Licht verursacht werden. Dadurch könnten Mehrdeutigkeiten bei der Auswertung von MCD-Spektrum während Anregung entstehen.

9.3 Diskussion des Aufbaus zum magnetischen zirkularen Dichroismus

Der von uns konzipierte und realisierte Aufbau zur Messung des magnetischen zirkularen Dichroismus bietet gegenüber kommerziellen Systemen¹ einige Vor- aber auch Nachteile. Ein wesentlicher Vorteil ist die Flexibilität des Aufbaus. So kann durch die fasergestützte Leitung des Lichts relativ einfach die Lichtquelle ausgewechselt werden. Insbesondere bietet der Aufbau die Möglichkeit, die Probe mit einem weiteren Lichtstrahl zu beleuchten. Der Übergang zu späteren zeitaufgelösten Messungen ist ebenfalls möglich, da die dafür notwendigen Strahlpfade bereits vorgesehen sind. Die Polarisationsoptiken sind für ein breites Wellenlängenspektrum ausgelegt.

Die Messungen an der Kontrollsubstanz (1R)-(-)-Campher-10-sulfonsäure als 0.06%ige Lösung in H₂O in Abbildung 6.8 haben gezeigt, daß wir das für das Material erwartete Signal gut auflösen können. Die spektrale Auflösung des Aufbaus hängt direkt mit der spektralen Auflösung des verwendeten Monochromators zur Auswahl der Wellenlänge zusammen. Hier wurden eine Breite des Spektrums von ~ 5 nm eingestellt, um noch eine ausreichende Intensität bei kleinen Wellenlängen zu erhalten. Sehr feine Strukturen wie die Oszillationen in dem MCD-Spektrum des Eisen-Granats in Abbildung 6.9 lassen sich ebenfalls sehr gut auflösen.

Der Aufbau verliert jedoch stark an Sensitivität bei der Messung bei sehr kleinen Wellenlängen. Bis zu 270 nm konnte mit dem vorhandenen Aufbau ein Signal gemessen werden, bei niedrigeren Wellenlängen wird die Intensität der verwendeten Lichtquelle sehr gering und damit steigt die Anfälligkeit des Systems auf kleine Störungen. Als Lösungsweg bleibt der Übergang von der schwachen Deuterium/Halogen-Lampe zu einer mit größerer Leistung. Bei der jetzt verwendeten Lampe erreicht die Probe eine Leistung von ~ 10 nW bei 300 nm in einem Fokus von $d = 1.5$ mm. Zum Vergleich wurden die rein optischen Experimente mit Anregung mit Anregungsleistungen von ~ 30 bis ~ 60 μ W gepulster Leistung vorgenommen, die dann zu einer *trans* \rightarrow *cis*-Konversion von ~ 60 % bei Raumtemperatur und ~ 25 % bei tiefen Temperaturen geführt haben. Eine Erhöhung der Intensität der Lampe zur Messung des MCD-Spektrums um einen Faktor 20-50 sollte daher nur einen sehr kleinen, vermutlich zu vernachlässigenden Effekt auf die Probe haben und den ursprünglichen Komplex-Zustand nicht verändern. Ebenfalls ist der Durchsatz des als Monochromator verwendeten Spektrometers nicht optimal, hier sind noch Verbesserungsmöglichkeiten offen.

¹Kommerzielle CD-Spektrometer sind beispielsweise von Jasco [184] erhältlich. Für MCD-Spektroskopie muss das Spektrometer um einen geeigneten Magnetkryostaten erweitert werden.

Der größte Nachteil des momentanen Aufbaus ist es, daß durch die Verwendung des AC-gekoppelten Photodetektors keine direkte Normierung des Signals stattfinden kann. Der Detektor überzeugt jedoch ansonsten durch schwaches Eigenrauschen und gute Sensitivität im ultraviolettem Wellenlängenbereich. Statt der gleichzeitigen Messung des AC-Signals für das modulierte MCD-Signal und des DC-Signals für die Gesamtintensität des auftretenden Lichts muss hier die Intensität mit einer separaten Messung bestimmt werden und anschließend das normierte Signal bestimmt werden. Dies hat entscheidende Nachteile, da nicht alle Aspekte des Signals sofort sichtbar werden. Dies wird deutlich am Vergleich der unskalierten und der normierten MCD-Spektren des *cis*-Komplexes in den Abbildungen 8.6 und 8.7. Die direkte Betrachtung des normierten Signals wird besonders bei Messungen wichtig, in denen über einen längeren Zeitraum gemessen wird, wie dies bei Messungen mit gleichzeitiger Anregung der Probe der Fall ist.

9.4 Natürlicher zirkularer Dichroismus

Das *trans*-Isomer des Komplexes zeigt im Wellenlängenbereich von 330 bis 500 nm im Gegensatz zum *cis*-Isomer ein Signal, daß von natürlichem zirkularem Dichroismus herrührt. Ein natürlicher zirkularer Dichroismus tritt auf, wenn ein Molekül chiral ist, das heißt, es besitzt keine Drehspiegelachse oder Inversionszentrum. Betrachtet man die Kristallstrukturen der beiden Isomere, $Pna2_1$ ($Z = 4$) für den *trans*-Komplex und $C2/c$ für den *cis*-Komplex, so fällt dabei auf, daß die Raumgruppe weder des *cis*- noch des *trans*-Komplexes zu den chiralen Sohncke Raumgruppen gehört [185, 186]. Weder der *cis* noch der *trans*-Komplex sollten daher einen natürlichen zirkularen Dichroismus zeigen.

Es gibt für das Auftreten von natürlichem zirkularem Dichroismus bei dem *trans*-Komplex, obwohl die Kristallstruktur keine Chiralität vorhersagt, zwei Erklärungsmöglichkeiten, die nur mit weitergehenden Untersuchungen ausgeschlossen oder bestätigt werden können. Zum Einen kann die Kristallstruktur fehlerhaft oder unpräzise sein. Nur eine genauere Kristallstrukturanalyse kann diese Frage klären. Zum Anderen kommen chirale Verunreinigungen in der Probe als Ursache für das Auftreten von natürlichem zirkularem Dichroismus in Frage. Die Stärke des Signals läßt dann jedoch auf eine recht starke Verunreinigung schließen, so daß dieser Erklärungsansatz unwahrscheinlich erscheint.

9.5 Magnetischer zirkularer Dichroismus des *cis*-Komplexes

Wir haben in dieser Arbeit die Algorithmen vorgestellt, die die Anwendung eines generellen numerischen Modells auf die experimentellen paramagnetischen VTVH-Daten ermöglicht. Sie sind für nicht-Bahndrehimpuls entartete Grundzustände mit orthorhombischer Symmetrie anwendbar. Das Modell stammt von F. Neese et. al [44], und benutzt einen Standard-Spin-Hamiltonian zur Anpassung der Daten und liefert Werte für die achsiale und rhombische Nullfeldaufspaltung (D und E) sowie die Orientierung des Übergangsdipols des MLCT-Übergangs. Im folgenden diskutieren wir die Ergebnisse der Anpassung der Daten an das Modell.

9.5.1 Auswertung der Spin-Hamiltonian-Parameter

In der Darstellung der VTVH-Daten des *cis*-Komplexes in Abbildung 8.12 erkennt man die gute Übereinstimmung mit dem Modell. Die angepaßten Werte sind in Tabelle 8.1 zusammengefaßt. Um diese Werte zu interpretieren, greifen wir auf die Kristallstruktur des Einzelkristalls von $\text{Fe}(\text{cis-stpy})_4(\text{NCSe})_2$ zurück, die in Auszügen in Abschnitt 6.1.2 gegeben wurde. Hier können allerdings Störungen in der Kristallpackung auftreten, die in den dotierten Polymer-Filmen nicht vorhanden sind.

Die beste Anpassung der Daten gelingt mit einer kleinen positiven achsialen Nullfeldaufspaltung ($D = 5.19 \text{ cm}^{-1}$), unabhängig von den Werten, die für den g-Tensor und die rhombische Nullfeldaufspaltung angenommen wurden. In der Kristallstruktur tritt ebenfalls eine achsiale Stauchung auf, die Bindungslängen des Eisens zu Stickstoffatomen, an denen ein stpy-Ligand gebunden ist liegen in zwischen 2.21 und 2.22 Å, während die Bindungslängen zu den achsialen Stickstoffatomen, an denen die CSe-Liganden liegen, 2.15 Å betragen.

Die Ligandenfeldtheorie sagt in Systemen mit $+D$ achsialer Nullfeldaufspaltung einen nicht-entarteten $^5\text{B}_2$ -Grundzustand voraus, bei dem das m_S -Unterniveau die niedrigste Energie besitzt [154, 157, 176]. Zur Betrachtung des effektiven Polarisationsvektors \mathbf{M} des $\text{Fe} \rightarrow \text{stpy}$ MLCT-Übergangs, der aus der Anpassung an die Meßdaten gewonnen werden konnte, wird der Grundzustand wichtig. Als Resultat für den effektiven Polarisationsvektor konnten wir $\mathbf{M} = [-2.19, 2.03, 1]$ erhalten. Ein dominanter Beitrag entsteht durch die Komponenten yz und xz , also beide Komponenten der z -Polarisation. Betrachtet man die Kristallstruktur, so sind die *cis-stpy*-Liganden in der xy -Ebene stark verzerrt, dies ist ebenfalls für *cis*- $\text{Fe}(\text{stpy})_4(\text{NCS})_2$ der Fall [31].

In dem Fall eines rein xy -polarisierten Übergangs in einem $+D$ -System wie beispielsweise $\text{Fe}(\text{II})\text{SiF}_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ [158] ist nur der achsiale Term $\langle S_z \rangle$ beteiligt. Dieser verschwindet für hinreichend tiefe Temperaturen, da nur das energetisch niedrigste $m_S = 0$ -Niveau besetzt ist. Es tragen jedoch auch die yz - und xz -Komponenten der Polarisation bei tiefen Temperaturen zu dem Signal bei, da die Terme $\langle S_x \rangle$ und $\langle S_y \rangle$ nicht verschwinden. Dies spricht für das existierende MCD-Signal bei tiefen Temperaturen, wie es in Abbildung 8.10 zu sehen ist.

9.5.2 Linearer Magnetfeld-Beitrag

Die Anpassung an das Model von Neese et al [44] gelingt nur durch eine Erweiterung um einen linearen Term bB . Dieser berücksichtigt nicht-paramagnetische Komponenten des Signals, die bei höheren Temperaturen an Stärke gewinnen.

Die Gewichtungparameter des \mathcal{C} -Term-Beitrags a und des linearen Magnetfeld-Beitrags b konnten zu $a = 30.9$ und $b = 0.05 \text{ T}^{-1}$ bestimmt werden. Damit haben wir einen Beitrag des linearen Magnetfeldbeitrags von $\sim 30\%$ bei $T = 220 \text{ K}$. Dieser recht große Beitrag des \mathcal{B} -Terms wäre in Anwesenheit von nahezu entarteten ^5E -Orbital-Zuständen verständlich, die durch die Variation von $\chi_M T$ in den Messungen der magnetischen Suszeptibilität des *cis*-Komplexes in Pulverform in Abbildung 6.2 angedeutet wird. Betrachtet man außerdem

den verwandten Komplex $\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCS})_2$ [187,188] so liefert eine Anpassung der Suszeptibilität $\chi_M T$ eine Abschätzung von gerade einmal 140 cm^{-1} ($\sim 200 \text{ K}$) für den Energieabstand zwischen den $^5\text{B}_2$ und ^5E Zuständen. Für eine Energielücke dieser Größe sollte bei hohen Temperaturen auch die Besetzung der ^5E Zustände in die Behandlung mit einbezogen werden. In diesem Fall müßte eine generellere Beschreibung beider Zustände, die zusätzliche Ligandenfeldparameter mit einschließt, entwickelt werden.

9.5.3 Simulation der Daten

Das Modell von Neese et. al., das von uns um den linearen Term bB erweitert wurde, erlaubt es, Daten anhand von vorher gegebenen Parametern zu simulieren. Für bereits bekannte Spin-Hamiltonian-Parameter eines Komplexes kann so das Verhalten der MCD-VTVH-Messungen für einen erweiterten Parameterraum berechnet werden. Dies ist nützlich, um den optimalen Parameterraum zu bestimmen, der möglichst eindeutige Daten zur Optimierung der Werte des Spin-Hamiltonians liefert.

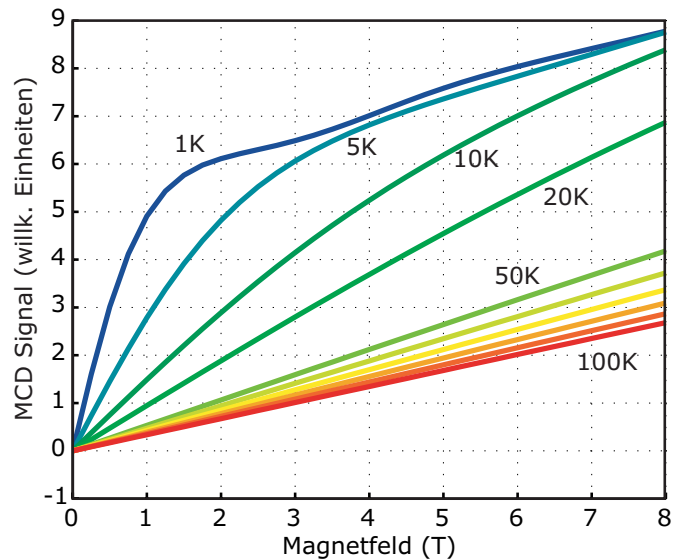


Abbildung 9.1: Simulierte VH-Daten des *cis*-Komplexes für verschiedene Temperaturen. Als Parameter wurden die in Abschnitt 8.2.1 bestimmten Parameter verwendet.

Die Abbildungen 9.1 und 9.2 zeigen die zu erwartenden Messkurven des *cis*-Komplexes für die in Abschnitt 8.2.1 bestimmten Parameter des Spin-Hamiltonians, zunächst gegen das Magnetfeld aufgetragen, in Abbildung 9.2 gegen den Zeeman-Faktor.

In beiden Graphen wird das Nesting-Verhalten des *cis*-Komplexes deutlich, das mit einer Nullfeldaufspaltung $\neq 0$ zusammenhängt. Daneben wird auch deutlich, daß sich die VTVH-Messungen speziell für sehr tiefe Temperaturen ($< 5 \text{ K}$) deutlich durch Nesting auszeichnen. Weitere Untersuchungen sollten daher insbesondere auch bei tieferen Temperaturen durchgeführt werden. Die so gewonnenen Daten sollten zu einer besseren Anpassung der Daten und damit einer genaueren Bestimmung der Parameter des Spin-Hamiltonians führen.

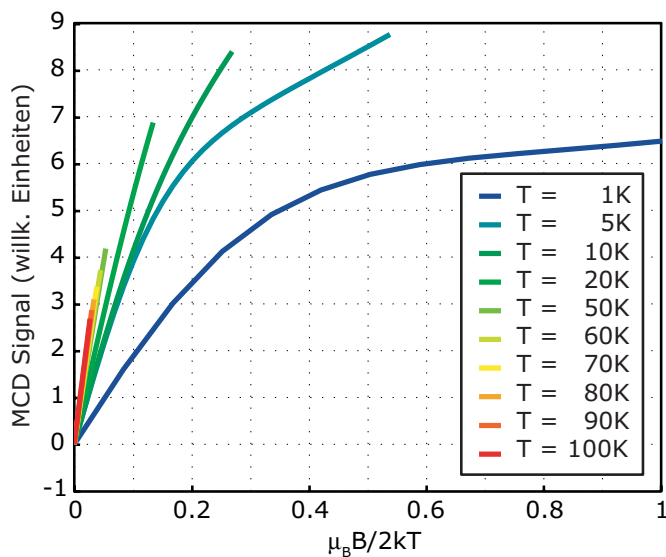


Abbildung 9.2: Simulierte VH-Daten des *cis*-Komplexes gegen den Zeeman-Faktor $\beta B / 2k_B T$.

Neben der Simulation der Daten kann so auch das Energie-Spektrum für die verschiedenen Orientierungen des Magnetfelds bezüglich der Molekülachsen berechnet werden. Das Ergebnis dieser Rechnungen ist in Abbildung 9.3 zu sehen.

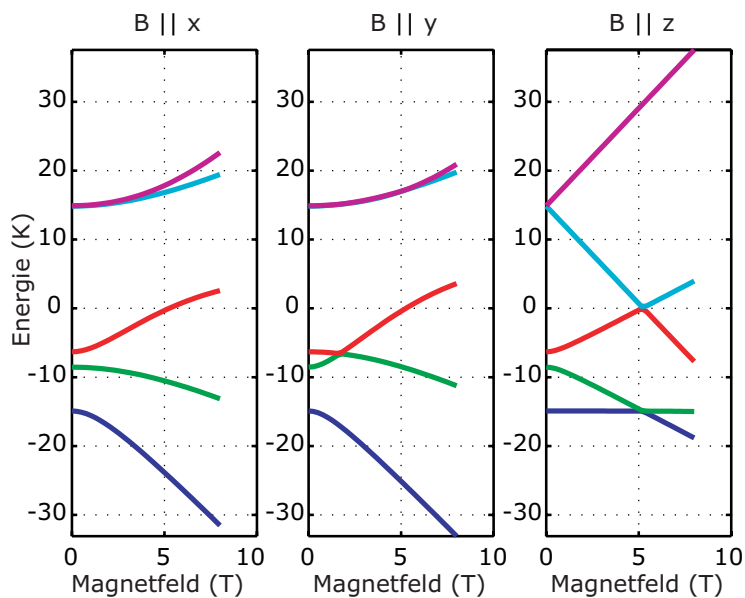


Abbildung 9.3: Simulation der Energie-Spektren des *cis*-Komplexes für verschiedene Orientierungen des Magnetfeldes.

Die Energie-Spektren sind für die verschiedenen Geometrien des Magnetfelds dargestellt, in der Orientierung parallel zu x , y oder z . Die unterschiedlichen Aufsplittings der Energie-Niveaus ist deutlich zu sehen, wobei die Orientierung des Magnetfeldes entlang der x und y -Richtung eine deutlich geringere Aufspaltung der höheren Energie-Niveaus bewirkt, als die Orientierung entlang der z -Richtung.

9.5.4 SQUID-Messungen bei tiefen Temperaturen

Eine Aufgabe, die nur extern vorgenommen werden kann, ist die weitere Untersuchung des Komplexes mit Hilfe eines SQUIDs. Ergänzende Messungen der Magnetisierung einer Pulverprobe im Sättigungsbereich wurden in der Gruppe von Dr. Boillot vorgenommen. Ergebnisse für den *cis*-Komplex als Pulverprobe sind in Abbildung 9.4 dargestellt.

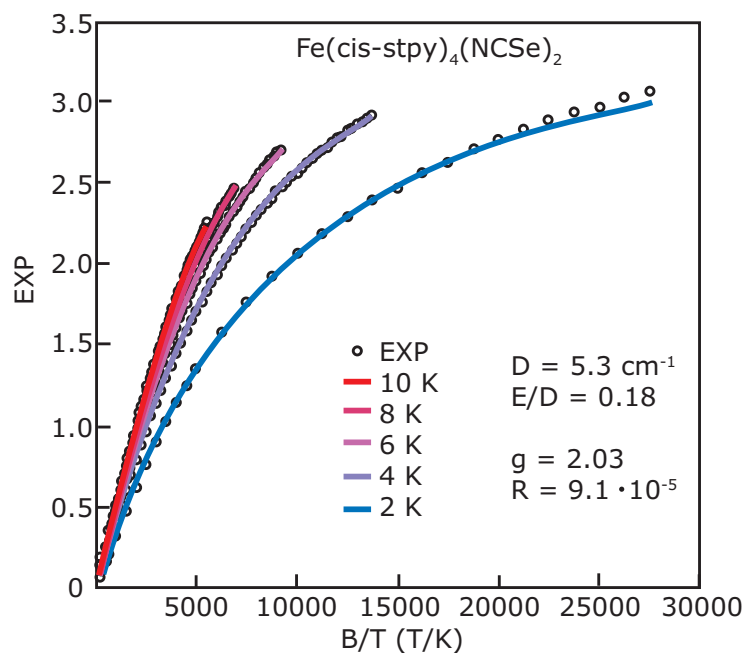


Abbildung 9.4: Magnetisierung des *cis*-Komplexes bei tiefen Temperaturen [30].

Die Meßdaten des SQUIDs an Pulverproben des *cis*-Komplexes bei tiefen Temperaturen zeigen ebenso wie die MCD-Spektren des verdünnten Systems ein starkes Nesting-Verhalten. Die damit erhaltenen Parameter des Spin-Hamiltonians, die achsiale und rhombische Nullfeldaufspaltung D und E sind in Abbildung 9.4 angegeben wobei D gut mit den für das verdünnte System mit MCD-Spektroskopie bestimmten Werten übereinstimmt. Die rhombische Nullfeldaufspaltung E ist gegenüber den Messungen an dem Dünnsfilm vergrößert ($E/D = 0.18$ für die Pulverprobe und $E/D = 0.05$ für den Dünnsfilm). Allerdings ist der Parameter E/D kein sehr kritischer Parameter in der Anpassung der experimentellen Daten und wurde nach einem ersten Anpassvorgang auf 0.05 festgehalten. Der g -Faktor wird in den MCD-Messungen etwas überschätzt.

9.6 Magnetischer zirkularer Dichroismus des *trans*-Komplexes

Im Folgenden greifen wir wichtige Aspekte der in Abschnitt 8.2.2 dargestellten Messergebnisse zur magneto-optischen Untersuchung des Spinübergangs des *trans*-Komplexes nochmals auf. Die Ergebnisse der SQUID-Messungen an der Pulverprobe des *trans*-Komplexes dienen als Vergleichsbasis.

9.6.1 Spinübergangsparameter

Aus der Literatur erhält man Werte für ΔS von $35 - 80 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ [27, 73]. Die hier bestimmten Werte für ΔS liegen mit $20\text{-}24 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ etwas unter diesen Werten. Zum besseren Vergleich zeigt Abbildung 9.5 die in dieser Arbeit erhaltenen Daten mit einer angepaßten Spinübergangskurve. Bei diesen wurde der Wert für ΔS fest auf $40 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ bzw. $80 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ eingestellt und nur die Übergangstemperatur angepaßt.

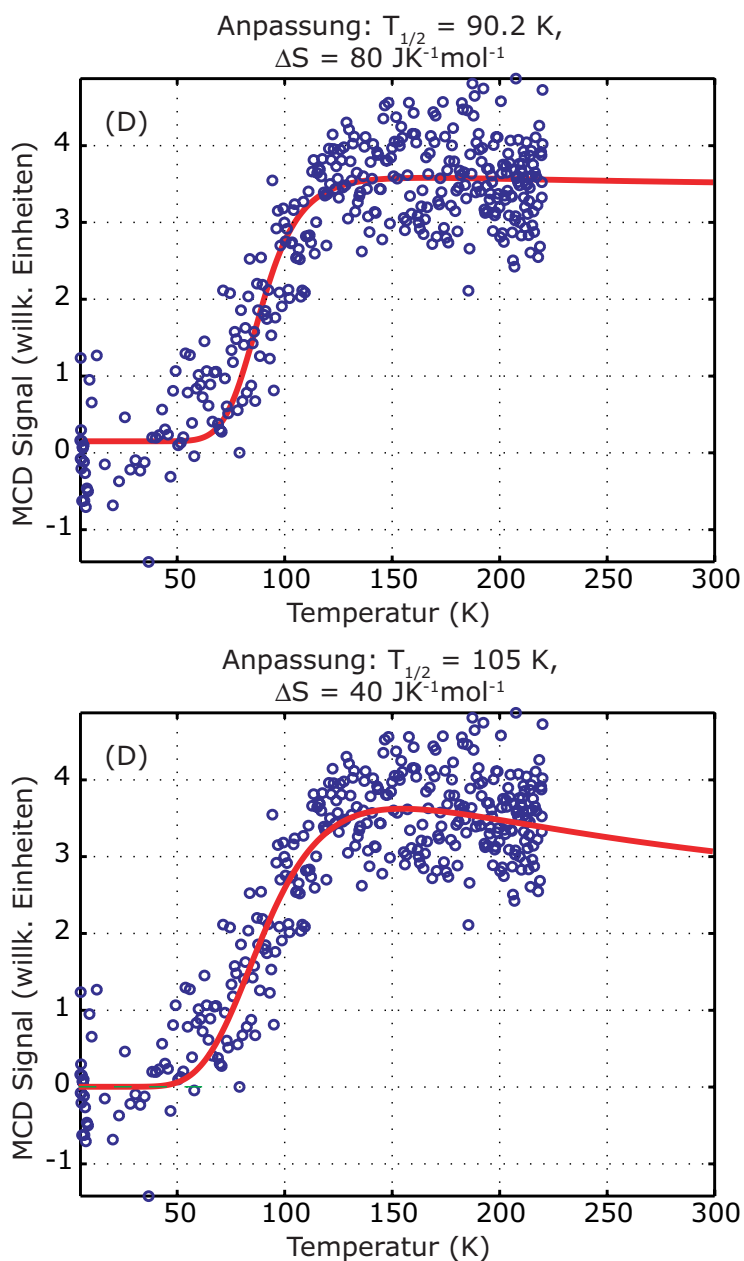


Abbildung 9.5: Anpassung der Spinübergangskurve mit literaturnahen Werten für ΔS . Im oberen Panel ist ΔS bei $80 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ fest vorgegeben, im unteren Panel bei $40 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, die Temperatur wird angepaßt.

9.6.2 Modelle des Spinübergangs

In der theoretischen Beschreibung des HS-LS-Übergangs wurden in Abschnitt 3.1.3 zwei Modelle zur Beschreibung des Spinübergangs vorgestellt, das Domänenmodell von Sorai und Seki [73] und das Modell mit Wechselwirkenden Zentren von Slichter und Drickamer [71]. Beide dienen der Bestimmung der Parameter von Spinübergangskomplexen und werden auf die Magnetisierungsdaten der Pulverprobe angewandt, die mit einem SQUID aufgenommen wurden.

Modell mit Wechselwirkenden Zentren

Im Modell von Slichter und Drickamer [71] mit einem Wechselwirkungsterm ist die Veränderung in der Gibbs'schen freien Energie, die mit dem LS \leftrightarrow HS-Übergang eines Ensembles von N Molekülen zusammenhängt, durch

$$\Delta G_{\text{HS}} = G_{\text{HS}} - G_{\text{LS}} = \Delta H_{\text{HS}} + \Gamma(1 - 2\gamma_{\text{HS}}) - T\Delta S_{\text{HS}} \quad (9.4)$$

gegeben. ΔH_{HS} und ΔS_{HS} sind dabei die Enthalpie- und Entropie-Änderungen; die Übergangstemperatur $T_{1/2}$ ist durch $T_{1/2} = \Delta H_{\text{HS}}/\Delta S_{\text{HS}}$ gegeben. Γ ist der Wechselwirkungsterm und γ_{HS} der Anteil der Moleküle in HS-Zustand (siehe auch Abschnitt 3.1.3.1). Die Gleichgewichtsbedingung ist durch die implizite Gleichung

$$\ln\left(\frac{1 - \gamma_{\text{HS}}}{\gamma_{\text{HS}}}\right) = \frac{\Delta S_{\text{HL}}(T_{1/2} - T) + \Gamma(1 - 2\gamma_{\text{HS}})}{k_{\text{B}}T} \quad (9.5)$$

gegeben.

Eine Anpassung aller Parameter mit minimierten Fehlerquadrat an die experimentell gewonnenen Daten der magnetischen Suszeptibilität des *trans*-Komplexes in Abbildung 6.2 liefert die in Abbildung 9.6 dargestellte Spinübergangskurve mit den in Tabelle 9.1 aufgeführten Werten.

ΔS	$91 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$
$T_{1/2}$	163 K
Γ	0.067 kJmol^{-1}
$(\chi_{\text{M}}T)_{\text{HS}}$	$3.57 \text{ cm}^3\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$

Tabelle 9.1: Spinübergangsparameter des *trans*-Komplexes mit der Slichter-Drickamer-Methode.

Der mit dieser Anpassung bestimmte Wert für ΔS liegt höher als die in der Literatur zu findenden, die zwischen 35 und $80 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ liegen [27, 73]. Nimmt man jedoch für $(\chi_{\text{M}}T)_{\text{HS}}$ den festen Wert $3.68 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ an und variiert alle anderen Parameter, so erhält man einen deutlich reduzierten Wert $\Delta S = 65 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, und $\Gamma = 1.3 \text{ kJmol}^{-1}$. Die Übergangstemperatur bleibt unverändert bei $T_{1/2} = 163 \text{ K}$. Die Spinübergangsparameter hängen also

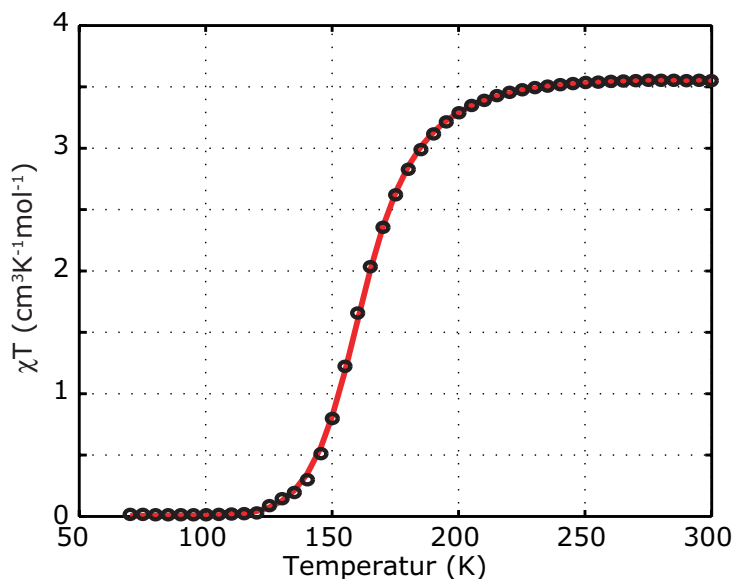


Abbildung 9.6: Angepaßte Spinübergangskurve des *trans*-Komplexes mit dem Slichter-Drickamer-Modell. Die offenen Kreise sind die experimentellen Daten, die rote Kurve wird durch die Anpassung an das Modell gewonnen.

kritisch von Suszeptibilität der Probe bei vollständigem HS-Zustand, $(\chi_M T)_{\text{HS}}$, ab. Dessen Bestimmung ist nicht immer eindeutig, da sie häufig leicht temperaturabhängig ist, wie man an den Daten des reinen *cis*-Komplexes in Abbildung 6.2 sieht. Dort variiert der Wert um $\sim 0.3 \text{ cm}^3\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$. Die Form und Stärke der Variation von $(\chi_M T)_{\text{HS}}$ in diesem Hochtemperaturbereich wurde auch schon für andere Fe(II)-Komplexe beobachtet (beispielsweise für den Fe(II)(py)₄(NCS)₂-Komplex, py = Pyridin [187, 188]). Diese Variation kann durch die Einbeziehung von höher liegenden nahezu entarteten Zuständen in einer gestörten oktaedrischen Umgebung erklärt werden. Die Analyse der Spinübergangsparameter sollte daher durch zusätzliche, unabhängige Messungen des Spinübergangs, beispielsweise durch Wärmekapazitätsmessungen unterstützt werden.

Domänenmodell

Das Domänenmodell von Sorai und Seki [65, 73] erlaubt die Anpassung experimenteller Daten an die Boltzmann-Funktion

$$\gamma_{\text{HS}}(T) = \left[1 + e^{\frac{\Delta S}{k_B(T_{1/2}/T-1)}} \right]^{-1}, \quad (9.6)$$

wobei der Übergang der thermodynamischen Parameter $\Delta S_{\text{eff}} \rightarrow n\Delta S$ und $\Delta H_{\text{eff}} \rightarrow n\Delta H$ vollzogen wird. Die Anpassung an die Boltzmann-Kurve ist in Abbildung 9.7 zu sehen.

Die Anpassung der Boltzmann-Kurve an die Meßdaten gelingt mit den Parametern $T_{1/2} = 163 \text{ K}$ und $\Delta S_{\text{eff}} = 117 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ sehr gut. Die Spinübergangstemperatur stimmt mit der aus dem Slichter-Drickamer-Modell gewonnenen überein. Die Entropieänderung ΔS von Eisen(II)-Spinübergangskomplexen liegt im Allgemeinen in dem Bereich zwischen 35 und $80 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ [27, 73]. Mit dem Domänenmodell und dem hier angepaßten Wert von $117 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ muß man auf signifikante Kooperativität mit einer effektiven Domänengröße von $n \sim 1.5 - 3.5$ schließen.

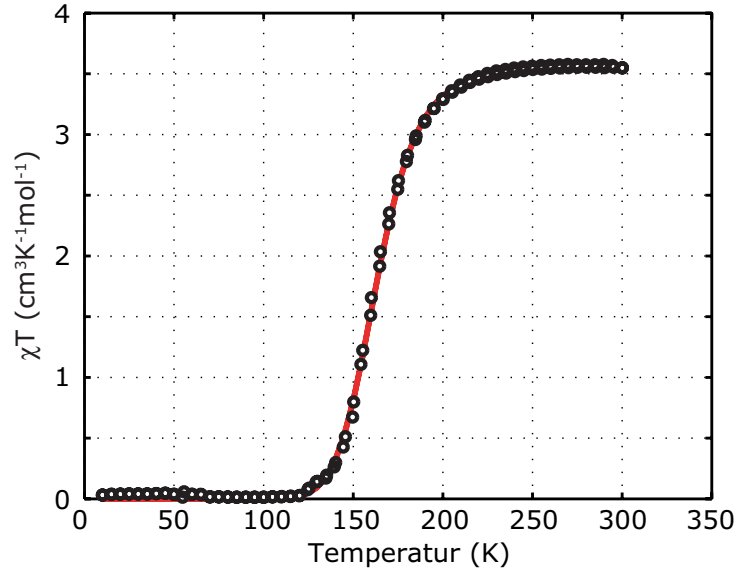


Abbildung 9.7: Angepaßte Spinübergangskurve des *trans*-Komplexes an eine Boltzmann-Kurve. Die offenen Kreise sind die experimentellen Daten, die rote Kurve wird durch die Anpassung gewonnen.

Vergleich der beiden Modelle

Beide Modelle liefern gute Anpassungen an die experimentellen Daten. Jedoch sind die Spinübergangsparameter aus dem Domänenmodell weiter von den in der Literatur für Eisen(II)-Komplexe erwarteten Werten für ΔS entfernt. Die Werte des Modells mit Wechselwirkenden Zentren sind auch erhöht, jedoch nicht so stark und erscheinen uns plausibler.

9.6.3 Gauss'sche Verteilung von Enthalpie-Änderungen ΔH

Wir haben einfache numerische Simulationen des erwarteten Spinübergangsverhaltens vorgenommen, die ein Ensemble von Molekülen mit einer Gausschen Verteilung von ΔH um einem Mittelwert berücksichtigt. Die Parameter basieren auf Werten, die für den betrachteten Fall geeignet sind, sowie einem fixierten Wert für ΔS . Mit dieser Simulation kann man die auftretenden Werte für ΔS und $T_{1/2}$ untersuchen, die aus der Anpassung der Spinübergangsdaten resultieren. Eine Gauss'sche Verteilungsfunktion von ΔH_n für jedes Molekül n nimmt die Form

$$p(\Delta H_n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(\Delta H_n - \Delta H_\mu)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (9.7)$$

an. Mit der Beziehung

$$\gamma_{\text{HS}}(T) = \left[1 + e^{\frac{\Delta S}{k_B(T_{1/2}/T-1)}}\right]^{-1} = \left(1 + \frac{1}{f}\right)^{-1} \quad (9.8)$$

kann man eine Mittelung über f vornehmen. Das Spinübergangsverhalten des beobachteten Ensembles μ ist dann durch

$$\langle f \rangle = \left\langle \exp \left(-\frac{\Delta H_n}{k_B T} + \frac{\Delta S}{k_B} \right) \right\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} d(\Delta H_n) p(\Delta H_n) \cdot \exp \left(-\frac{\Delta H_n}{k_B T} + \frac{\Delta S}{k_B} \right) \quad (9.9)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \int_{-\infty}^{\infty} d(\Delta H_n) \exp \left(-\frac{(\Delta H_n - \Delta H_\mu)^2}{2\sigma^2} \right) \exp \left(-\frac{\Delta H_n}{k_B T} + \frac{\Delta S}{k_B} \right) \quad (9.10)$$

$$= \exp \left(-\frac{\Delta H_\mu}{k_B T} + \frac{\Delta S}{k_B} \right) \exp \left(\frac{(\sigma/k_B T)^2}{2} \right) = f_\mu \exp \left(\frac{(\sigma/k_B T)^2}{2} \right) \quad (9.11)$$

gegeben, mit dem Index n für jedes einzelne Molekül im Ensemble. Das Resultat zeigt, daß das Spinübergangsverhalten dem des gemittelten Ensembles ΔH_μ multipliziert mit einem temperaturabhängigen Term $\exp(1/2(\sigma/k_B T)^2)$ entspricht.

Wie man direkt nachvollziehen kann, führt eine Verteilung der Werte von ΔH zu einer weniger abrupten Spinübergangskurve. Als Folge davon erhält man systematisch niedrigere Werte für die angepaßte Größe ΔS . Die Übergangstemperatur $T_{1/2}$ ist durch den linearen Zusammenhang mit ΔH deutlich weniger störanfällig auf die Verteilung. Für den konkreten Fall in dieser Untersuchung führt eine Standardabweichung in ΔH von $\sim 20\%$ um einen Mittelwert von 4.4 kJmol^{-1} und einem wahren Wert von $\Delta S = 33 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ und dazugehörend $T_{1/2} = 135 \text{ K}$, zu einer Anpassung der Spinübergangskurve mit einem Wert von $\Delta S = 24 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ und $T_{1/2} = 141 \text{ K}$. Der im Vergleich zu Literaturdaten [27, 73] niedrige Wert von ΔS , den wir durch die Anpassung des Modells an die Daten des magnetischen zirkularen Dichroismus des *trans*-Komplexes erhalten, kann daher plausibel durch eine statistische Verteilung von ΔH um einen Mittelwert verstanden werden. Als Folge davon sollte der Spinübergang für die gleiche Umgebung mit verschiedenen Methoden gemessen werden, d.h. durch Messung der Absorptionsänderung mit der Temperatur, sofern dies möglich ist. Gleichfalls kann der Einfluß verschiedener Umgebungen untersucht werden.

9.6.4 Vergleich der Pulverprobe und des Dünnsfilms

Weder das Slichter-Drickamer Modell [27, 71] noch das Domänen-Modell [73] sagen die beobachtete Änderung in $T_{1/2}$ beim Übergang von der pulverförmigen Probe zu dünnen Filmen, alleine aufgrund von intermolekularen kooperativen Effekten, voraus. Bei dem Slichter-Drickamer-Modell beziehen wir uns dabei auf das Regime mit schwacher Kopplung, in dem keine Hysterese vorhergesagt wird. Die Spinübergangstemperatur für die in eine Polymer-Matrix eingebettete Probe liegt mit $T_{1/2} \sim 140 \text{ K}$ deutlich unter der der mikrokristallinen Probe ($T_{1/2} = 163 \text{ K}$).

Ein wichtiger Einfluß auf die Spinübergangstemperatur kann durch die Abhängigkeit der Enthalpie-Änderung ΔH vom dem Arbeitsterm $p\Delta V$ herrühren. Die Polymer-Matrix ist einfacher zu deformieren, um die Zunahme der Volumens des Komplexes unterzubringen, die während des LS \rightarrow HS-Übergangs auftritt. Dabei tritt ein kleinerer effektiver Umgebungsdruck p auf. Dieser Umstand kann zu einem Beitrag zu dem reduzierten Wert von

$T_{1/2}$ bei der in einen Polymer-Film eingebetteten Probe gegenüber der mikrokristallinen Umgebung führen.

Weitere Beiträge zu einem anderen ΔH -Wert in der Polymer-Umgebung wie in der kristallinen Form entstehen wahrscheinlich durch Unterschiede in der molekularen Anordnung und elektronischen Effekten des Mediums. In Anbetracht der Tatsache, daß die Steifheit der Polymer-Umgebung von der Temperatur abhängt [100, 101], bleibt die Frage offen, ob eine Temperaturabhängigkeit von p in das Spinübergangsmodell mit eingebaut werden soll.

9.7 Magnetischer zirkularer Dichroismus mit gleichzeitiger Anregung

Das paramagnetische MCD-Signal ist nach Gleichung 6.7 direkt von der Orientierung des Übergangsmomentes \mathbf{M} abhängig. Jede Änderung in der Geometrie oder der elektronischen Struktur des Moleküls, die die Natur des Übergangsdipols oder des \mathcal{B} -Term-Beitrags verändert, hat damit einen direkten Einfluß auf das MCD-Signal, ohne daß sich der Spin des Moleküls ändert. Eine solche Änderung könnte auch photoinduziert sein.

Diese Umstände können Mehrdeutigkeiten in der Interpretation von MCD-Zeitserien Daten erzeugen. Dennoch kann eine spektrale Analyse des MCD-Signals dazu benutzt werden, die MCD-Signatur der verschiedenen HS-Konformationen zu unterscheiden. Die Möglichkeit, verschiedene magnetische Chromophore in einer Probe durch deren unterschiedliche spektralen Charakteristika zu unterscheiden und zuzuordnen ist ein wichtiger Vorteil der MCD-Spektroskopie gegenüber reinen Magnetisierungsmessungen. Für den hier untersuchten $\text{Fe(II)(stpy)}_4(\text{NCSe})_2$ -Komplex ist dies nicht nötig, es gibt nur ein magnetisches Ion in dem Molekül, der Übergang sollte nur zwischen einem einzelnen HS und LS-Zustand stattfinden. Die Anteile des Moleküls im HS (γ_{HS}) bzw. LS (γ_{LS}) sollten daher direkt mit dem differentiellen MCD-Signal verknüpft sein.

9.7.1 Diskussion der Messungen

Die hier vorgenommenen Zeitreihen zeigen keine Änderung der MCD-Spektren im Wellenlängenbereich zwischen 320 und 500 nm während der Anregung bei 120 K und +8 T. Bei Wellenlängen unterhalb von 350 nm, bei denen eine Änderung bei tiefen Temperaturen sowohl nach der Anregung des *trans*- und des *cis*-Komplexes (siehe Abbildung 8.24 und 8.28) zu sehen ist, blockiert der Hochpassfilter alles Licht, um den Detektor vor dem Anregelicht zu schützen. Für zukünftige MCD-Zeitserien muss also ein größeres Augenmerk auf die Blockierung des Anregelichts gelegt werden, ohne dadurch Signal zu verlieren. Statt des hier verwendeten breiten Filters müßte ein schmalbandiger Filter verwendet werden, der direkt auf die Wellenlänge des Anregepulses angepaßt ist.

Wegen des recht schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses der Messung beziehungsweise der sehr kleinen MCD-Signale der Komplexe wurde die Aufnahme der Spektren (beispielsweise in Abb. 8.6) jeweils über vier Messzyklen gemittelt. Trotz der Mittelung ist noch ein deutliches Rauschen zu erkennen. Bei den Zeitserien fehlt die Mittelung komplett, da bei

dem nächsten Durchgang durch den Messzyklus die Probe bereits einige Minuten beleuchtet wurde. Neben dem Punkt der Blockierung des Anregelichts ohne Filterung des eigentlichen Messlichts ist die Erhöhung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses ein wesentlicher Punkt zur zukünftigen Aufnahme von MCD-Zeitserien.

Nebeneffekte, die durch den Anregepuls auftreten können, sind ein Problem bei der Anregung von Änderungen in der Probe, die mit MCD abgefragt werden. Xie et al. [104] haben den Einfluß eines polarisierten Anregestrahls bei Zeitaufgelösten Messungen diskutiert. Sie fanden heraus, daß die optimale Anregesituation mit vollständig depolarisiertem Licht erfolgen sollte. Der hier verwendete Laserpuls ist jedoch linear polarisiert. Die Anregewahrscheinlichkeit des Moleküls mit linear polarisiertem Licht ist daher gegenüber unpolarisiertem Licht reduziert. Für weitere Messungen sollte daher unpolarisiertes Licht zur Anregung der Photoisomerisation verwendet werden.

9.7.2 Beleuchtungsbilanz der Probe

Für eine Beleuchtungsbilanz der Proben während der optischen Anregung wird die Anzahl der Moleküle in dem beleuchteten Volumen der Anzahl der auftreffenden ultravioletten Photonen gegenübergestellt. Die Anzahl der Moleküle im Volumen läßt sich über die optische Dichte der Probe, den Extinktionskoeffizienten und das beleuchtete Volumen bestimmen.

Für den *trans*-Komplex liegt der Extinktionskoeffizient ϵ bei $30 \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, die optische Dichte ist $OD = 0.3$ und die Dicke der Probe $d = 1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$. Damit erhält man über die Beziehung $c = OD/\epsilon/d$ die Moleküldichte in mol/cm^3 . Das beleuchtete Volumen beträgt $V = 1.13 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3$. Mit dem Molekulargewicht des Komplexes (990.73 g/mol) ergibt sich daraus die Anzahl der Moleküle im Volumen zu $6.68 \cdot 10^{15}$. Wie für den *trans*-Komplex läßt sich auch für den *cis*-Komplex aus der optischen Dichte des verwendeten Films bei der Maximalwellenlänge ($OD = 1$), dessen Dicke ($d = 0.9 \mu\text{m}$), dem Molekulargewicht des Komplexes (990.73 g/mol) sowie dem Extinktionskoeffizienten bei der Maximalwellenlänge ($\epsilon = 9000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) läßt sich die Anzahl der Moleküle in dem beleuchtetem Probenvolumen ($1.256 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3$) bestimmen. Es ergeben sich $9.36 \cdot 10^{15}$ Moleküle im Volumen.

Aus den eingestellten Parametern für die optische Anregung wie der mittleren Leistung des Laserpulses, der Zentralwellenlänge ergibt sich über die Beziehung $N_{\text{Photonen}} = P \cdot \lambda / (h \cdot c)$ die Anzahl der Photonen pro Sekunde.

Für den *trans*-Komplex ergibt sich mit $P = 25 \mu\text{W}$ und $\lambda = 326 \text{ nm}$ die Zahl von $4.11 \cdot 10^{13}$ Photonen pro Sekunde, die auf die Probe treffen. Bei einer Gesamtdauer der Anregung von $10\,000 \text{ s}$ entspricht dies einem Gesamtphotonenfluss von $4.11 \cdot 10^{17}$ Photonen. Es befinden sich $6.68 \cdot 10^{15}$ Moleküle in dem Volumen, die im Verlauf der Anregung von $4.11 \cdot 10^{17}$ Photonen getroffen werden. Für den *cis*-Komplex ergeben sich aus $P = 20 \mu\text{W}$ und $\lambda = 302 \text{ nm}$ und einer Dauer von $10\,000 \text{ s}$ eine Anzahl von $3.05 \cdot 10^{17}$ Photonen, die auf $9.36 \cdot 10^{15}$ Moleküle treffen.

	<i>trans</i> → <i>cis</i>	<i>cis</i> → <i>trans</i>
$N_{\text{Moleküle im angeregten Volumen}}$	$6.68 \cdot 10^{15}$	$9.36 \cdot 10^{15}$
N_{Photonen}	$4.11 \cdot 10^{17}$	$3.05 \cdot 10^{17}$
Photonen/Ligand	8.12	15.4
Prozent der geschalteten Moleküle	~ 50 %	18 %

Tabelle 9.2: Anregungs- und Moleküldichten für die Zeitserien

In Tabelle 9.2 sind diese Größen zusammengefaßt. Zusätzlich wird das Verhältnis der Photonen zu der Anzahl der photoschaltbaren Liganden in der jeweiligen Probe (jeweils vier pro Molekül) gebildet. Auf jeden photoschaltbaren Liganden in der Probe kommen für den *trans*-Komplex 8.12 Photonen, für den *cis*-Komplex 15.4 Photonen. Aus den optischen Absorptionsspektren lassen sich die Prozentzahlen der geschalteten Moleküle bestimmen (siehe Abschnitt 8.3.2.1), die ebenfalls in Tabelle 9.2 aufgeführt sind.

Neben der Lichtmenge, die während der Anregung auf die Proben trifft, wird durch jede Messung eines MCD-Spektrums weiteres Licht auf die Proben geleitet. Die Präparation der Proben verlief unter inaktivem Licht, die Proben wurden außerhalb der Messzeiten in Dunkelheit aufbewahrt, so daß alle Proben nur während der Messzeit mit ultraviolettem Licht bestrahlt wurden. Für eine vollständige Bilanz der auf den Proben aufgetroffenen Lichtmenge müssen daher die Zeitserien unter Beleuchtung sowie die Aufnahme reiner MCD-Spektren berücksichtigt werden.

An jeder Probe wurden ca. 20 Messungen von MCD-Spektren ohne Anregung vorgenommen, die durchschnittlich acht Stunden gedauert haben. Davon entfällt etwa eine Stunde in der Summe auf die Beleuchtung mit ultraviolettem Licht einer Leistung von $\sim 18 \text{ nW}$ bei einer Wellenlänge von 300 nm. Die Anzahl der ultravioletten Photonen, die während einer solchen Messung auf die Probe auftreffen, liegt daher bei $9.82 \cdot 10^{13}$ Photonen. In der Summe kommen daher durch die MCD-Spektren ohne Anregung $20 \times 9.82 \cdot 10^{13} = 1.96 \cdot 10^{15}$ Photonen zu der Anregungsbilanz dazu. Im Vergleich mit den Photonenzahlen durch den Anregepuls während der optischen Anregung liegt diese Zahl in der Summe um einen Faktor ~ 200 darunter.

Der größere Beitrag zu dem Schaltprozeß der Photoisomerisation sollte daher durch die gezielte Anregung zustande kommen, die geringe Beleuchtung während der Aufnahme von MCD-Spektren ohne Anregung spielt eine untergeordnete Rolle. Bei dem *trans*-Komplex führt eine Beleuchtung mit ca. 8 Photonen pro Liganden zu einer $\sim 50\%$ -igen Photoisomerisation der Moleküle, bei dem *cis*-Komplex werden 18% der Moleküle nach einer Beleuchtung mit ca. 15 Photonen pro Ligand in das andere Photoisomer umgewandelt.

9.7.3 Schaltvorgang der Photoisomere

Messungen der MCD-Spektren während Anregung tragen nicht nur zur Identifizierung der Anzahl der Zwischenzustände, deren MCD-Signaturen und ihr Spinübergangsverhalten bei, sondern sollen zeigen, ob die Photoisomerisation auch in kombinierten Schritten abläuft. Reine Absorptionsmessungen im $\pi - \pi^*$ -Band des *stpy* liefern nicht den gleichen Informationsgehalt. Hier kann man nicht unterscheiden, wie die Änderungen der Absorption des Ensembles über jedes einzelne Molekül in der Probe verteilt sind.

Der mögliche Schaltvorgang der Photoisomere wird durch Abbildung 9.8 verdeutlicht. Die Anzahl der verschiedenen Zwischenzustände $c^x t^y$ hängt wesentlich davon ab, ob die *cis-trans*-Photoisomerisierung sequentiell oder gemeinsam verläuft. Bei einer gemeinsamen Photoisomerisierung würde die Absorption eines einzelnen Photons zu einer Isomerisierung von mehr als einem Liganden führen.

Es ist dann eine nachvollziehbare Annahme, daß jeder Zwischenzustand einen HS-LS-Übergang bei einer Temperatur zwischen der des reinen *trans*- (t^4) und des reinen *cis*-Zustandes (c^4) vollziehen wird. Die Übergangstemperatur des *cis*-Komplexes ist negativ: $T_{1/2} < 0$. Das Auftreten solcher Zwischenzustände sollte daher zu einem stufenförmigen Verlauf in dem MCD-Signal bei variabler Temperatur führen; neben den unterschiedlichen spektralen MCD-Beiträgen. Ein solches Verhalten ist in Abbildung 9.9 schematisch dargestellt.

Die Analyse der Spektren zur Bestimmung der Konfigurationen und damit der Anzahl der verschiedenen Zustände in der Probe muss daher sowohl auf die Entmischung des MCD-Spektrums wie auf die Beiträge der unterschiedlichen Spinübergänge abzielen. Zur Entmischung sollte die Einzelwertentmischung (engl.: singular value decomposition, SVD) [189] benutzt werden. Die unterschiedlichen Spinübergänge sollten mit einer Boltzmann-basierten Verteilung der Spinübergangsparameter angepaßt werden. Die erzielten Messergebnisse lassen hier jedoch keine Analyse zu.

Solche Messungen adressieren neben der möglichen Anzahl der Zwischenzustände auch die Frage der gemeinsamen oder sequentiellen Photoisomerisationsschritte. Reine Absorptionsmessungen des $\pi - \pi^*$ -Bandes des *stpy* unter Anregung liefern nicht die gleiche Informationsfülle, da schwer unterschieden werden kann, wie die Absorptionsänderungen des Ensembles über jedes Molekül in der Probe verteilt ist.

9.8 Ausblick: Weiterführende Untersuchungen

Wie im Folgenden dargestellt, wurden im Rahmen dieser Arbeit außer den in den Kapiteln 7 und 8 beschriebenen Experimenten weitere Untersuchungen durchgeführt, die die Grundlage für weiterführende Studien zur Dynamik des Spinübergangs nach optischer Anregung durch den LD-LISC-Effekt bilden. Es handelt sich um zeitaufgelöste Untersuchungen mit Hilfe der Ultrakurzzeitspektroskopie der Photoisomerisierung sowohl der *stpy*-Liganden wie auch von Azobenzol. Auf dieser Basis ist die Erweiterung des MCD-Aufbaus für die Durchführung spektral aufgelöster zeitabhängiger MCD-Spektroskopie zur Untersuchung

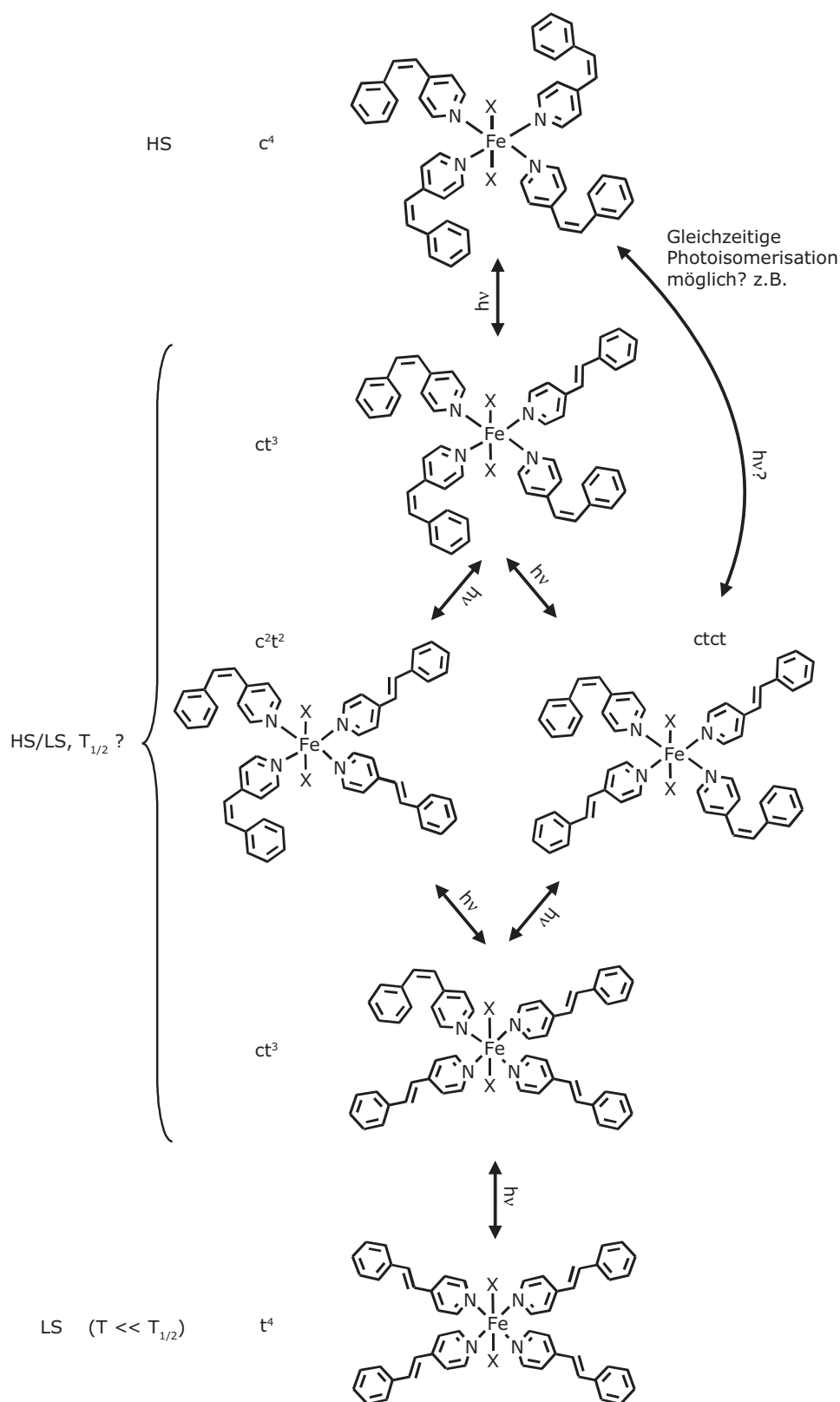


Abbildung 9.8: Verschiedene Isomer-Konstellationen.

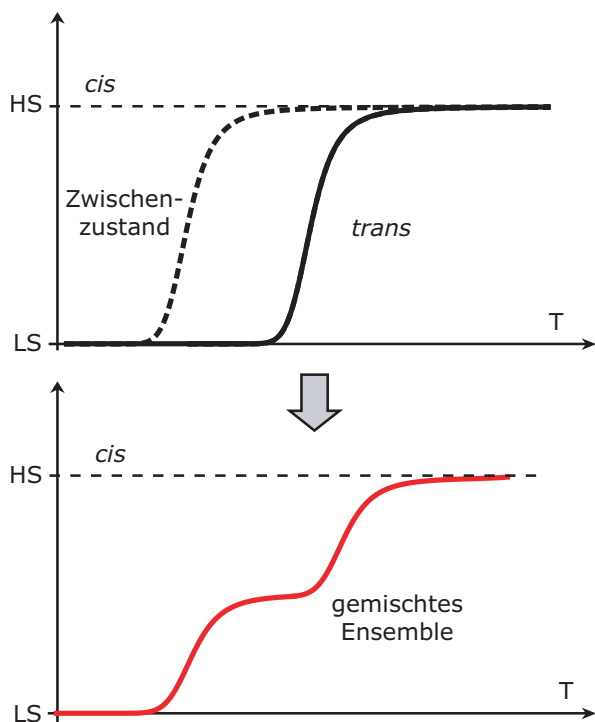


Abbildung 9.9: Mögliches schrittweises Spinübergangsverhalten für einen Fall mit *cis-trans*-Zwischenzuständen mit mittleren Werten für $T_{1/2}$.

des ultraschnellen Schaltvorgangs möglich. Die möglichen Experimente, Ansatzpunkte zur Realisierung sowie die dabei gestellten Fragen werden erörtert.

9.8.1 Erweiterung des Parameterraums

Die vorhandenen Resultate liefern eine zufriedenstellende qualitative Bestätigung der Ursprünge des MCD-Signals. Aus der Analyse der Daten lernt man, daß eine möglichst exakte Anpassung der Parameter des Spin-Hamiltonians so viele Daten wie möglich innerhalb des Sättigungsbereiches erfordert. Der Sättigungsbereich umschließt den Bereich sehr kleiner Temperaturen ($T < 10$ K) beziehungsweise hoher Magnetfelder ($B > 6$ T). Die Analyse hat außerdem gezeigt, daß bei hohen Temperaturen kein reines \mathcal{C} -Term-Verhalten vorliegt, so daß für eine möglichst allgemeine Betrachtung das theoretische Model erweitert werden sollte. Die hier vorgenommenen Messungen wurden an verdünnten Proben vorgenommen, die als dotierte Polymer-Filme präpariert wurden. Proben, die als Pulver-Mull² vorliegen, sollten eine stärkere Korrelation mit den SQUID-Messungen bei tiefen Temperaturen und hohen Magnetfeldern sowie den bestimmten Kristallstrukturen aufweisen.

9.8.2 Zeitaufgelöste Spektroskopie der Photoisomerisierung

Wir haben parallel zu der Untersuchung der Komplexe mit MCD-Spektroskopie die *cis-trans*-Photoisomerisation verschiedener Liganden untersucht. Diese ist für die spätere zeitaufgelöste Untersuchung des LD-LISC-Effekts notwendig. Um Ergebnisse des Schaltprozesses der Magnetisierung interpretieren zu können, sind Information über den Schaltprozess der

²Eingebettet in Polydimethylsiloxan [175]

Isomere grundlegend. Die Messungen unter Anregung der isolierten Isomere auf kurzen Zeitskalen wurden in Abschnitt 7.2.1 dargestellt. Des weiteren wurden mit Hilfe der Ultrakurzzeitspektroskopie das Verhalten des angeregten Zustands sowie die Relaxation in den Grundzustand beobachtet. Durch die starken $\pi - \pi^*$ -Absorptionsbänder, in denen die Anregung und die Abtastung stattfinden, hat man hier nicht die Schwierigkeiten mit sehr kleinen, schlecht aufgelösten Absorptionsbändern. Da diese Messungen rein optisch, absorptionsbasiert sind, und daher keine Informationen über magnetische Parameter liefern können, dienen sie eher zur Charakterisierung und als Basis zur Interpretation späterer zeitaufgelöster MCD-Daten. Die zeitaufgelösten Messungen konzentrieren sich auf die reinen Liganden Azobenzol und stpy, um die Prozedur und den Aufbau zu optimieren, sowie eine gute Datenbasis zum Vergleich zu erhalten.

Repräsentative transiente Absorptionsmessungen der *trans* \rightarrow *cis* Photoisomerisation sind in Abbildung 9.10(a) für Azobenzol und der *trans* \rightarrow *cis* und *cis* \rightarrow *trans*-Photoisomerisation für stpy in Abbildung 9.10 dargestellt.

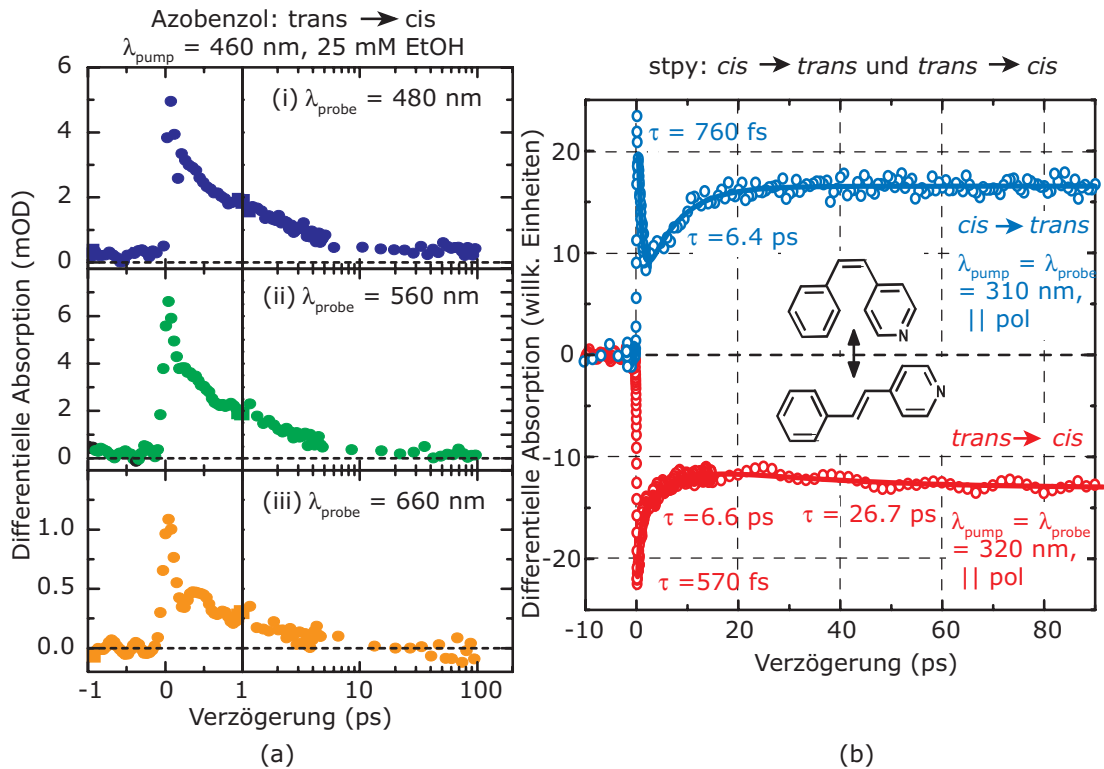


Abbildung 9.10: Transiente Absorptionsmessungen der *trans* \rightarrow *cis* Photoisomerisation für Azobenzol (a) und der *trans* \rightarrow *cis* und *cis* \rightarrow *trans*-Photoisomerisation für stpy (b).

Um die zeitliche Dynamik des Azobenzols zu verfolgen wird die Probe bei einer Wellenlänge von 460 nm angeregt und bei verschiedenen Wellenlängen (480 nm, 560 nm und 660 nm) mit

einem typischen Anrege/Abfrage-Aufbau [49,125] abgefragt. Die Anregewellenlänge 480 nm liegt in der $n\pi^*$ -Absorptionsbande des Azobenzols. Die anderen Wellenlängen liegen außerhalb der Grundzustandsabsorptionsbanden, so dass man direkt einen Einblick in das Verhalten der Moleküle im angeregten Zustand erhält.

Für das Azobenzol wie auch für das **stpy** in Abbildung 9.10(b), bei dem die Anpassungen an die Daten als durchgezogene Linie dem Graphen hinzugefügt wurden, findet die erste Dynamik innerhalb einer Pikosekunde statt, der isomerisierte Grundzustand entsteht im wesentlichen innerhalb einiger Pikosekunden.

Diese Informationen bieten die Basis, um zeitaufgelöste Daten von komplexeren Molekülen auszuwerten, die als Photoschalter diese Liganden verwenden. Die Struktur des Komplexes mit mehreren photoschaltbaren Liganden sowie die größeren Einschränkungen der Bewegung der Liganden machen es unumgänglich, neben der zeitaufgelösten Untersuchung des magnetischen Schaltprozesses auch den rein konformationalen Schaltprozess zu untersuchen. Erst eine genaue Kenntnis der Vorgänge in dem Molekül nach Anregung und Konversion in das andere Isomer mitsamt den Zeitskalen, auf denen der Vorgang abläuft erlaubt es, die Ergebnisse von zeitaufgelösten Untersuchungen der magnetischen Änderung zu interpretieren.

Ein besonderes Augenmerk sollte dabei auf der Untersuchung der Photoisomerisation sowohl der Komplexe wie auch der Liganden eingebettet in eine Polymer-Matrix sowie bei tiefen Temperaturen liegen. Da der LD-LISC-Effekt nur bei Temperaturen unterhalb des Spinübergangs auftreten kann, muß dementsprechend die Probe in den meisten Fällen gekühlt werden. Durch die größere Steifheit des Mediums ist dann allerdings die Quanteneffizienz reduziert und muss neu bestimmt werden.

9.8.3 MCD-Spektren während Anregung (Zeitserien)

Die in Abschnitt 8.3 vorgestellten Experimente zum magnetischen zirkularen Dichroismus mit Anregung wurden am Ende der Laborphase dieser Arbeit durchgeführt, sodass eine ausführlichere experimentelle Untersuchung im Rahmen dieser Arbeit nicht geleistet werden konnte. Es bieten sich daher noch einige Möglichkeiten für weiterführende Studien zur Verfolgung des Schaltprozesses der magnetischen Eigenschaften der Komplexe auf langsamen Zeitskalen.

So könnten ergänzend zu den in dieser Arbeit vorgestellten vorläufigen Experimenten entsprechende weitere Messungen durchgeführt werden, bei denen einige Probleme der ersten Messungen eliminiert werden. Die Frage der benötigten Photonen zum HS-LS-Übergang ist noch nicht geklärt. Wie bereits dargestellt wurde, konnte die Anzahl der Zwischenzustände der *cis-trans*-Konfiguration (siehe Abbildung 9.8) sowie deren spezielles Spinübergangsverhalten (siehe Abbildung 9.9) nicht aufgelöst werden.

Neben der Information über die Photoisomerisationsstufen liefern solche Messungen eine gute Referenzbasis für Messungen auf ultrakurzen Zeitskalen. Sie sollten die MCD-Spektren

der Zwischenzustände liefern; aufzeigen, welche Ausgangskonformation gewählt werden sollte und Parameter zur optimalen Anregung des HS-LS-Übergangs liefern. In den bisherigen Messungen konnte nur ein Datensatz pro Komplex-Isomer aufgenommen werden, so daß Informationen über die optimale Temperatur, die optimale Anregungswellenlänge wie auch den geeigneten Wellenlängenbereich zur Abfrage nur durch einen systematischen Satz von Daten zu gewinnen sind.

Hierfür sollte der bestehende, in Abbildung 6.10 gezeigte, Aufbau modifiziert werden. Er besitzt einige Schwachpunkte, die zur optimalen Durchführung sowohl von reinen spektroskopischen MCD-Untersuchungen, der Aufnahme von VTVH-Spektren und insbesondere für MCD-Messungen mit gleichzeitiger Anregung durch geeignetere Komponenten ersetzt werden sollten.

Der Aufbau bliebe prinzipiell der gleiche, aber um die in Abschnitt 9.3 erwähnten Komponenten erweitert. Zur besseren Durchstimmbarkeit des Anregelichts wurde in den Messungen, die in dieser Arbeit vorgestellt sind, ein Kurzpuls laser mit nachgeschaltetem NOPA verwendet. Es ergibt sich dadurch die Möglichkeit, die Wellenlänge in einem großen Bereich einzustellen und einen sauber präparierten Anregepuls zu erhalten. Die hohe Pulsintensität und die Pulsrate (1 kHz) des verwendeten Anregestrahls führen dazu, daß selbst Streulicht den AC-gekoppelten Photodetektor in die Sättigung treibt. Vor den Detektor muss aus diesem Grund ein Tiefpassfilter montiert werden. Dieser blockiert alles Licht mit einer Wellenlänge $< \sim 350$ nm. Wie die Messungen nach der Anregung sowohl des *trans*- als auch des *cis*-Komplexes in den Abbildungen 8.24 und 8.28 zeigen, findet die einzige (kleine) beobachtbare Änderung in den MCD-Spektren in diesem Bereich statt und kann nur in separaten Messungen vor und nach Anregung und ohne den Filter beobachtet werden können.

Die Umstellung auf eine kontinuierliche Quelle mit gleichzeitiger Verwendung des AC-gekoppelten Photodetektors wäre eine mögliche Lösung dieses Problems, bei der sich durch die Unempfindlichkeit des Detektors für das kontinuierliche Licht kein Einfluß durch Streulicht bemerkbar machen sollte. Dafür entsteht der Nachteil, daß direkt nur unnormierte Spektren erhalten werden. Bei der gleichzeitigen Ersetzung des Detektors durch einen DC-gekoppelten Detektor muss entsprechender Aufwand getrieben werden, um Streulicht von dem Detektor fernzuhalten ohne an Signalstärke in dem entsprechenden Wellenlängenbereich zu verlieren. Die Wellenlänge einer leistungsstarken Dauerstrich-Quelle würde durch geeignete Interferenzfilter ausgewählt werden.

Die VT-Messungen des *trans*-Komplexes und deren Auswertung durch Anpassung an ein theoretisches Model haben deutlich gezeigt, daß die Spinübergangstemperatur des thermischen HS-LS-Übergangs bei dem Übergang von pulverförmigen Proben zu den dotierten Polymer-Filmen reduziert wird sowie der Spinübergang gradueller ausfällt. Er setzt insbesondere schon bei recht tiefen Temperaturen (~ 50 K) ein. Dies hat zur Folge, daß vor jeglicher zeitaufgelösten Messtechnik, sei es auf langen kurzen Zeitskalen, eine sorgfältige, systematische Untersuchung der Quanteneffizienz in Abhängigkeit von der Temperatur stattfinden muss. Entsprechend muss für die MCD-Messungen während Anregung die Tem-

peratur gewählt werden, damit eine ausreichende Quanteneffizienz bei einer Temperatur vorhanden ist, die den *trans*-Komplex vorwiegend im LS-Zustand zeigt.

9.8.4 Ultraschnelle Anrege/Abtast MCD-Spektroskopie der HS-LS-Übergangsdynamik

Neben der Untersuchung des Schaltprozesses auf langen Zeitskalen, die durch die Messung der MCD-Spektren während der Anregung mit ultraviolettem Licht Aufschluß über das sukzessive oder gleichzeitige Schalten von einem oder mehreren photoaktiven Liganden und dem damit einhergehenden Schalten der Magnetisierung bringen soll, bräuchte eine Untersuchung der Zeitskalen des Schaltprozesses auf ultrakurzen Zeitskalen weitere Informationen zu Tage. Die Photoschaltprozesse der Liganden selber laufen bekanntermaßen auf sehr kurzen Zeitskalen ab [101, 123, 125]. Die Verknüpfung der Zeitskala der Magnetisierungsänderung, die bei LD-LISC-Komplexen mit der geometrischen Änderung der Liganden einhergeht, mit der Zeitskala der geometrischen Änderung steht noch aus.

Wie schon in der Literatur auch für andere photomagnetische metalorganische Systeme berichtet [190] wird auch für den hier untersuchten Komplex erwartet, daß der Spinübergang auf der Piko- oder der Femtosekundenzeitskala ablaufen wird. Dies kann man aus der Tatsache ableiten, daß der HS-LS-Übergang zum Teil durch direkte elektronische Einflüsse des π -Orbital-Systems getrieben wird. Zusätzlich kennt man die sehr effiziente Rate des Intersystem-Crossings in vergleichbaren metalorganischen Komplexen.

Diese Untersuchungen erfordern einige Vorarbeiten. Zunächst Messungen, die erst die Interpretation der dann zu gewinnenden Experimente dienen wie die MCD-Zeitserien, die schon beschrieben wurden. Weiterhin muss der dafür notwendige Aufbau konzipiert, realisiert und getestet werden. Das Messprinzip selber ist nicht wesentlich verändert. Die Dauerstrichquelle zur Anregung und Abtastung wird durch ultrakurze Lichtpulse ersetzt, die mit einem Strahlteiler aufgeteilt werden und einen definierten zeitlichen Versatz haben. Es wird das transiente MCD-Signal der Probe gemessen, nachdem mit dem einen kurzen ultraviolettem Lichtpuls die Photoisomerisation angeregt wird. Die günstigste Probenkonfiguration (reiner *cis*-Komplex, reiner *trans*-Komplex oder ein Zwischenzustand), Anregeparameter wie Leistung und Wellenlänge des Anregepulses, die optimale Wellenlänge zum Abtasten der Änderung und die Proben temperatur müssen separat in Dauerstrich-MCD-Messungen bestimmt werden. In Abhängigkeit von der Zeitverzögerung zwischen dem Anrege- und dem Abtastpuls sollte so eine eindeutige Signatur des HS-LS-Übergangs im MCD-Signal gefunden werden.

Ein an Abbildung 9.11 angelegter Aufbau für die zeitaufgelöste Messung der MCD-Transienten sollte das Signal über eine Zeitskala unterhalb einer Pikosekunde bis zu einigen Nanosekunden monitorisieren können. Die Zeitauflösung wird im wesentlichen von der Pulsdauer der verwendeten Laserpulse abhängen und sollte bei den Pulsdauern des vorhandenen Lasersystems mit ~ 40 fs bei unter 100 fs liegen.

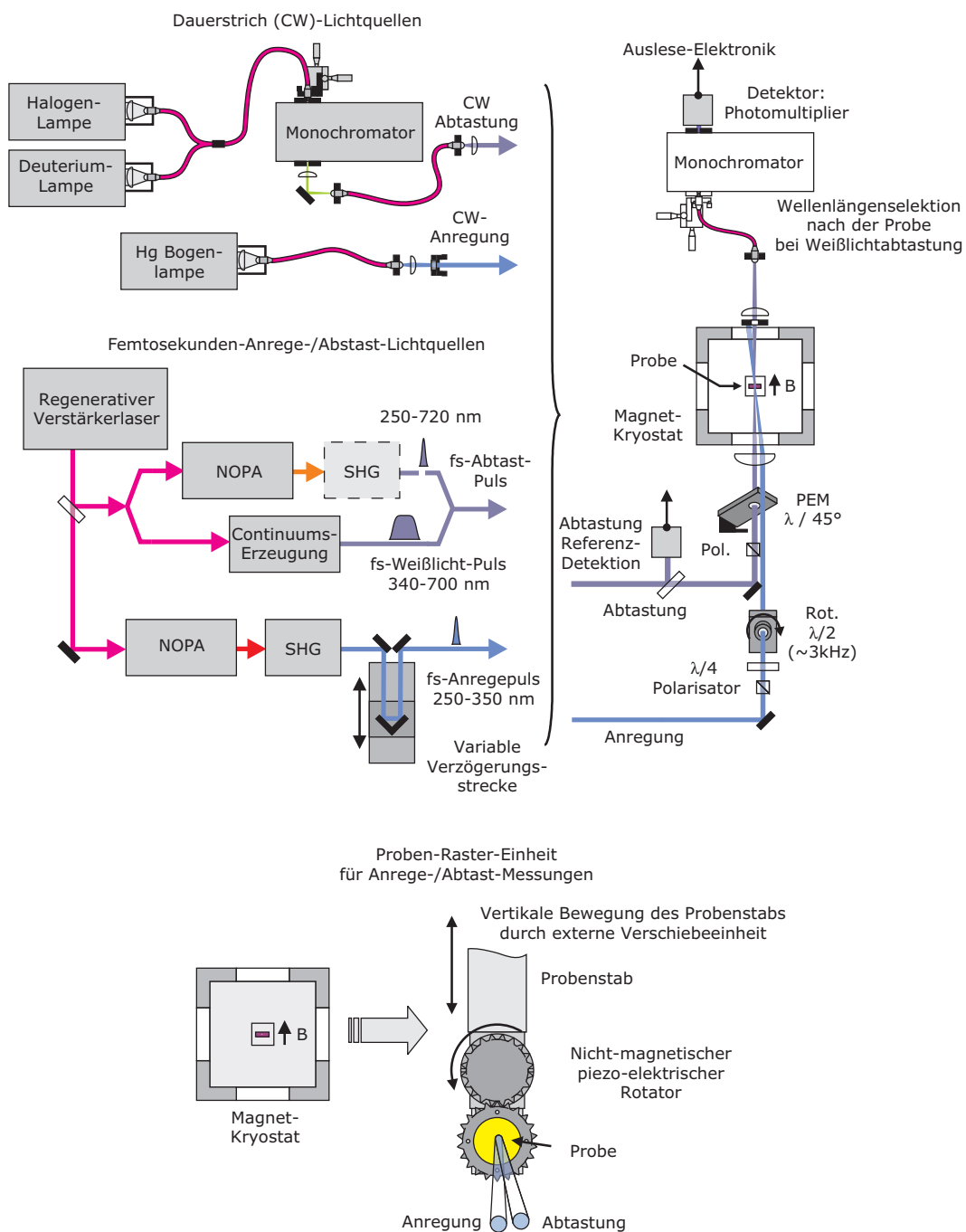


Abbildung 9.11: Schematische Darstellung eines möglichen Anrege/Abtast-MCD-Aufbaus.

Mit dem Übergang zu zeitaufgelöster MCD-Spektroskopie gewinnt man nicht nur Grundzustandsinformationen sondern auch Kenntnisse über die Eigenschaften des angeregten Zustands wie beispielsweise dessen Lebensdauer. Die Entwicklung der zeitaufgelösten MCD-Spektroskopie in den letzten Jahren hat zu der Beobachtung der Photodissoziation der Liganden von Häm-Proteinen und der Proteinfaltung [103] geführt. Die Flash-Photolyse-Technik, die schon in Abschnitt 5.5 eingeführt wurde, ist durch die elektronische Detektion in der Zeitauflösung auf Nanosekunden und damit auf die Untersuchung von nur moderat schnellen Prozessen reduziert. Gleichfalls wird durch die Platzierung der Probe zwischen zwei gekreuzte Polarisatoren und die Messung der Drehung der Polarisations Ebene durch das Magnetfeld – anstatt der Verwendung eines Photoelastischen Modulators und der Differenzmessung zwischen rechts- und links-zirkular polarisiertem Licht – das Signal anfällig für Effekte, die nicht durch den magnetischen zirkularen Dichroismus der Probe herrühren, sondern durch Effekte des Fensters oder lineare Effekte. Xie und Simon [39,104] lieferten durch ihren Ansatz des Anrege-/Abtast-Verfahrens die Möglichkeit, kürzere MCD-Signaturen aufzulösen und Signale mit weniger Artefakten zu erhalten. An dieser Methode sollte sich ein Aufbau für zeitaufgelöste MCD-Spektroskopie orientieren, der in Abbildung 9.11 schematisch gezeigt wird.

Ein wesentlicher Punkt ist hierbei die Rückkehr zu der Modulation der Polarisation mittels eines PEMs oder elektro-optischen Modulators und die Kopplung der Polarisationsmodulation mit der Wiederholrate des verwendeten Lasersystems. Die Abtast-Pulse treffen so mit nacheinander unterschiedlichen zirkularen Polarisationszuständen auf die Probe.

Ein wesentlicher Punkt, der bei dem Übergang von Dauerstrich-Messungen zu zeitaufgelösten Messungen beachtet werden muss, ist die Veränderung der Probe. Bei reinen optischen Messungen der Photoisomerisation in Lösung wird immer ein neues Probenvolumen beleuchtet und abgefragt, um für alle Messzeiten gleiche Ausgangsbedingungen vorzufinden. Dies wird durch Austauschen der Lösung mittels eines Kreislaufsystems und einer Pumpe gewährleistet. Für den Fall der zeitaufgelösten MCD-Messungen ist dieses Verfahren nicht mehr möglich, da die Probe nicht mehr als Lösung, sondern eingebettet in einem Polymer-Film vorliegt und auf tiefe Temperaturen gebracht werden muss. Hier kann man entweder die Probe als ganzes bewegen, was durch die Abmessungen des Proberaums nur eingeschränkt möglich ist. Eine Translationsbewegung ist möglich, eine weitere Variante wäre es, die Probe zu drehen. Als weitere Methode bliebe die Möglichkeit, die zwei Linsen, die das Licht auf die Probe fokussieren und das Licht nach der Probe bündeln, gekoppelt in der Linsen-Ebene zu bewegen. Dazu müßte dann aber gewährleistet werden, daß der Detektor zu jeder Zeit gleich gut getroffen wird. Das System ist dadurch etwas anfälliger auf äußere Störungen. Das Beispiel mit einer rotierenden Probe ist in Abbildung 9.11 aufgegriffen worden.

Ein weiterer wichtiger Aspekt bei zeitaufgelösten MCD-Messungen, auf den schon in Abschnitt 5.5 eingegangen wurde, ist die Polarisation des Anregepulses. Wie schon erwähnt sollte ein vollständig depolarisierter Laserstrahl zur Anregung verwendet werden, um linearen Dichroismus oder lineare Doppelbrechung zu vermeiden. Aus praktischen Erwägungen verwenden Xie und Simon [104] eine rotierende $\lambda/2$ -Verzögerungsplatte im zirkular pola-

risierten Anrege-Puls. Dies hat eine periodische Veränderung (Rotation) der Achsen des elliptisch polarisierten Lichts an der Probe zur Folge.

9.8.5 Andere Molekülklassen

Komplex mit LD-LISC-Effekt

In dieser Arbeit wurden nur Moleküle mit vier photoschaltbaren Liganden untersucht, die jeweils vor einer Anregung als reine Zustände präpariert wurden. In einer idealen Situation zur Untersuchung des LD-LISC-Prozesses sollte ein einzelner Photoisomerisationsprozeß ausreichen, um den HS-LS-Übergang zu induzieren. Da nicht abschließend geklärt werden konnte, ob das bei den untersuchten Komplexen der Fall ist, stellt die Präparation einer solchen Probe eine weitere Möglichkeit dar. Für solche Untersuchungen stünde die Präparation von Komplexen mit einer unterschiedlichen Anzahl von photoisomerisierbaren Liganden an. Ein Beispielkomplex wäre hierzu der in Abbildung 9.12 dargestellte Eisen(II)-Komplex $\text{Fe(II)(4-R-4'-stpy-bpy)}_2(\text{NCS}^-)_2$.

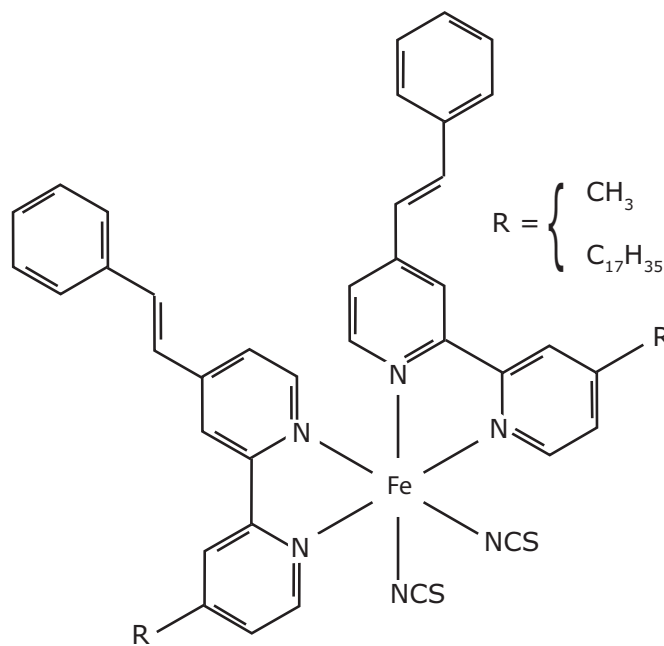


Abbildung 9.12: Möglicher Komplex mit LD-LISC-Effekt und zwei photoisomerisierbaren Liganden.



Bei diesem Komplex sind nur drei *cis-trans*-Konfigurationen möglich, so daß eine einzelne Photoisomerisation ausreichen sollte, um den HS-LS-Übergang zu induzieren. Dieser Komplex wird als reiner *trans*-Komplex synthetisiert und kann durch Anregung in den *cis*-Komplex überführt werden. Durch die geringere Anzahl der photoschaltbaren Liganden sollte es mit diesem Komplex einfacher möglich sein, Aussagen aus MCD-Zeitserien über den Schaltprozeß zu gewinnen.

Komplex mit LIESST-Effekt

Löst man sich von der Gattung der Moleküle, die einen LD-LISC-Effekt aufweisen, so gibt es eine weitere Klasse von Molekülen, für die ebenfalls die Untersuchung mittels MCD-Spektroskopie anbietet. Die von Gütlich und vielen anderen untersuchten Moleküle, die einen LIESST-Effekt aufweisen gehören zweifellos dazu. Einige Charakteristika dieser Moleküle unterstreichen die Eignung der Proben zur Untersuchung mit MCD-Spektroskopie.

Der Spinübergang findet ohne geometrische Änderung des Moleküls statt, wie das bei dem LD-LISC-Effekt der Fall ist. Nach den bisherigen Erkenntnissen [88] führt die Anregung in den charakteristischen Absorptionsbändern eines low-Spin-Komplexes zu einer Lichtinduzierten Besetzung des high-Spin-Zustandes. Bei tiefen Temperaturen wird der high-Spin → low-Spin Relaxationsprozess signifikant verlangsamt, so daß es möglich wird, einige Komplex in dem high-Spin-Zustand einzufangen. Ein Beispiel dafür ist der Eisen(II)-Komplex $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ [88]. Die Änderung des Spinzustandes ist mit einer starken Farbänderung von rot zu farblos verbunden [40, 82, 191, 192].

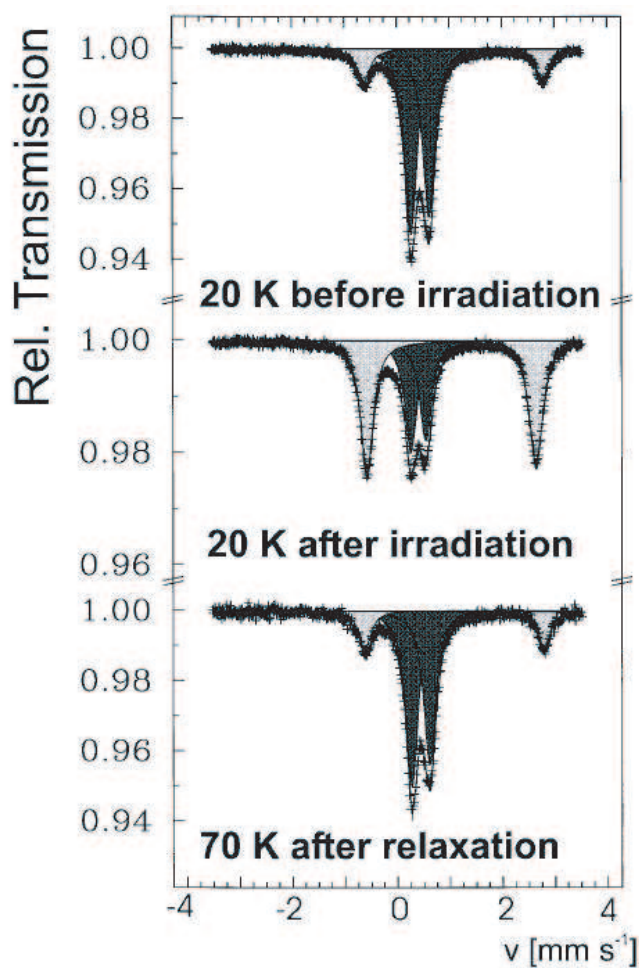


Abbildung 9.13: Beobachtung des LIESST-Effekts mit Mössbauer-Spektroskopie [22].

Die bisherigen Untersuchungen des LIESST-Effekts haben sich bislang hauptsächlich auf optische Untersuchungen, Messungen der Magnetisierung mit einem SQUID oder Mössbauer-Spektroskopie beschränkt. Zu den optischen Untersuchungen zählten bislang keine zeitaufgelösten Absorptionsspektren auf sehr kurzen Zeitskalen. Abbildung 9.13 zeigt ein Beispiel des LIESST-Effekts, bei dem mit Mössbauer-Spektroskopie der Spinübergang und die anschließende Relaxation bei Erwärmen der Probe verfolgt.

Neben reinen optischen Untersuchungen, die durch die stärker separierten Absorptionsbänder bei diesem Material einfacher durchzuführen sein sollten, sind auch MCD-Spektren bei diesem Typ von Komplexen eine sinnvolle Ergänzung der Untersuchungsmöglichkeiten. Durch die Tatsache, daß das Schalten der Magnetisierung ohne geometrische Änderung bei tiefen Temperaturen stattfindet, wird es möglich, bei großen MCD-Signalen zu messen, die im wesentlichen aus \mathcal{C} -Term-Beiträgen bestehen, ohne signifikante Beimischung von \mathcal{A} - oder \mathcal{B} -Term-Beiträgen. Der Spinübergang ist auf eine reine elektronische Änderung zurückzuführen, die schematisch in Abbildung 3.7 dargestellt wurde.

Die Wellenlängen des MLCT-Bandes dieser Komplexe liegen im sichtbaren Wellenlängenbereich, zum Teil sogar im infraroten Wellenlängenbereich [88], was die Untersuchungsmöglichkeiten mit zeitaufgelöster Absorptionsspektroskopie, sowohl linearer sowie auch MCD-Spektroskopie experimentell erleichtert.

Die High-Spin \rightarrow Low-Spin Relaxation wurde schon ausführlich untersucht und ist als sehr schneller Prozess bekannt [190], dies läßt das Material für zeitaufgelöste MCD-Messungen besonders interessant werden. Man könnte hier durch die bessere Realisierbarkeit von reinen optischen, zeitaufgelösten Messungen durch zeitaufgelöste MCD-Messung Vergleiche der Meßtechniken anstellen. Bei übereinstimmenden Ergebnissen der rein auf die elektronische Absorption abzielenden Messungen (lineare zeitaufgelöste Spektroskopie) mit den die magnetische Struktur abbildenden Messungen (MCD-Spektroskopie) erreicht man eine direkte Verknüpfung der beiden Eigenschaften.

Der LIESST-Effekt tritt inzwischen bei einer Reihe von Molekülkomplexen auf, unter denen einige starke kooperative Effekt zeigen, unter anderem zeigen einige ein Hystereseverhalten. Die Untersuchung des kooperativen Verhaltens dieser Komplexe mit MCD-Spektroskopie, insbesondere der zeitaufgelösten MCD-Spektroskopie bietet ein weites, interessantes Forschungsgebiet.

10 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Anwendung einer optischen Detektionsmethode zur Messung der magnetischen Eigenschaften eines verdünnten Systems angewandt und zur Untersuchung von High-Spin – Low-Spin-Komplexen etabliert. Die von uns abgewandte MCD-Spektroskopie vereint eine optische Messtechnik, die auf die Messung ultraschneller Effekte erweiterbar ist, mit einer direkten Messmethode für die magnetischen Eigenschaften einer verdünnten Probe des LD-LISC-Komplexes $\text{Fe}(\text{stpy})_4(\text{NCS})_2$ ($\text{stpy} = 4\text{-Styrylpyridin}$).

Es wurden optische Absorptionsmessungen durchgeführt, die auf die zeitliche Verfolgung der Absorptionsspektren auf einer langsamen Zeitskala sowie auf die Messung temperaturabhängiger Spektren abzielen. Die Messung der optischen Absorptionseigenschaften liefern erste Hinweise auf den Schaltvorgang in den Komplexen. Optische Methoden sind nur eingeschränkt zur Untersuchung magnetischer Materialien geeignet, da nur indirekte Schlüsse auf den Spinzustand des untersuchten Moleküls gezogen werden können.

Die Verfolgung der linearen Absorptionsspektren während der Anregung zeigt eine nicht vernachlässigbare Quanteneffizienz der Photoisomerisation der Komplexe (und der Liganden) bei tiefen Temperaturen von 120 K. Dies ist die Voraussetzung für die Beobachtung des LD-LISC-Effekts. Ein Vergleich der Photoisomerisierung der Liganden und der Komplexe zeigt keinen strukturellen Unterschied, eine starke Wechselwirkung der Liganden untereinander kann daher ausgeschlossen werden. Die Komplexe zeigen reduzierte Quanteneffizienzen gegenüber den isolierten Liganden, die durch die vergrößerte Steifheit durch die Koordinierung begründet werden kann. Temperaturabhängige Absorptionsspektren zeigen kein Absorptionsband des trans-Komplexes, das mit einem MLCT-Band des Eisen(II)-Ions verknüpft werden kann und damit Informationen über den Spinzustand liefern kann. Optische Absorptionsspektren liefern damit nicht genügend Informationen zur Bestimmung des Spinzustandes.

Mit MCD-Spektroskopie haben wir die Magnetisierung des Grundzustands des $\text{Fe(II)}(\text{stpy})_4(\text{NCS})_2$ -Komplexes in der *trans*- und der *cis*-Konfiguration in verdünnten dotierten Polymerfilmen untersucht. Diese magneto-optische Spektroskopie-Technik ermöglicht die Identifizierung von MLCT-Bändern des Eisen-Komplexes, die in optischen Spektren durch stärkere Ligandenabsorptionsbänder überlagert sind und sich nur schlecht auflösen lassen. Das untersuchte System dient als Beispiel für eine Reihe von Verbindungen, die photoschaltbare magnetische Eigenschaften besitzen.

Zeigt die Probe bei tiefen Temperaturen einen Spinzustand $S \neq 0$, so sind die \mathcal{C} -Terme des MCD-Signals ein Maß für die Magnetisierung des Grundzustands. \mathcal{C} -Terme sind ein Hinweis auf Spin-Orbit-Kopplung in dem Material. Entsprechende Signaturen sind an ihrer Magnetfeldabhängigkeit (steigendes Signal mit größerem Magnetfeld) und ihrer Temperatu-

abhängigkeit (sinkendes Signal mit ansteigender Temperatur) zu erkennen. Die Anpassung der Parameter eines existierenden Modells für die \mathcal{C} -Terme an die Daten bei ausgewählten Wellenlängen liefert den Spinzustand, den g -Tensor und die Übergangspolarisierung \mathbf{M} . Eine achsiale und rhombische Verzerrung der oktaedrischen Geometrie des Moleküls wirkt sich durch die dann auftretende Nullfeldaufspaltung auf das MCD-Signal aus.

Die für das *cis*-Isomer des $\text{Fe(II)}(\text{stpy})_4(\text{NCS})_2$ -Komplexes mit MCD-Spektroskopie aufgenommenen Daten weisen ein \mathcal{C} -Term-artiges Verhalten bei Wellenlängen zwischen 380 und 420 nm auf. Das *cis*-Isomer ist im gesamten untersuchten Temperaturbereich im High-Spin-Zustand mit $S = 2$. Die MCD-Messungen im Sättigungsbereich liefern Informationen über die magnetische Umgebung des Eisen(II)-Kerns des Komplexes. Die Daten aus Messungen mit variabler Temperatur (VT) und variablem Magnetfeld (VH) des *cis*-Komplexes überlagern sich nicht mehr beim Auftragen gegen den Zeeman-Faktor $\mu_B B / 2k_B T$, sondern zeigen mit dem sogenannten Nesting einen Hinweis auf Nullfeldaufspaltung.

Die Anpassung an ein existierendes Modell zur Auswertung der VT- und VH-Daten liefert die achsialen und rhombischen Nullfeldaufspaltungsparameter D und E . Eine so gewonnene positive achsiale Nullfeldaufspaltung $D = 5.19 \text{ cm}^{-1}$ sowie ein kleiner Wert für das Verhältnis der rhombischen zur achsialen Nullfeldaufspaltung $E/D = 0.05$ ist in guter Übereinstimmung mit aus SQUID-Messungen an Pulver-Proben bestimmten Parametern. In der Kristallstruktur der Einzelkristalle tritt eine achsiale Stauchung im Molekül vor, die sich als achsiale Nullfeldaufspaltung in den Magnetisierungsdaten manifestiert. Die angepassten Modellparameter stimmen mit der elektronischen Umgebung des Fe(II)-Kerns in gestörter oktaedrischer Struktur überein. Die Fe(II)-stpy-MLCT-Übergänge haben einen nicht-planaren Charakter. Aus Kristallstrukturanalysen ergibt sich eine achsiale Stauchung des Moleküls. Die Stauchung entspricht der positiven achsialen Nullfeldaufspaltung und bewirkt das Nesting der VT und VH-Messdaten.

In dieser Arbeit konnte erstmals der Unterschied im Spinübergangsverhalten zwischen einer verdünnten Probe und einer konzentrierten Pulverprobe mit einem High-Spin – Low-Spin-Übergangskomplex gezeigt werden. Mit MCD-Spektroskopie konnten die Spinübergangsparameter $T_{1/2}$ und ΔS für die verdünnten Proben bestimmt werden, die mit SQUID-Magnetometrie nur unzureichend untersucht werden können. Mit diesen Parametern läßt sich die Spinübergangskurve in Abhängigkeit von der Temperatur beschreiben.

Der High-Spin – Low-Spin-Übergang des *trans*-Komplexes in der verdünnten Polymer-Umgebung ist durch Messungen mit variabler Temperatur deutlich festzustellen. Quantitative Spinübergangsparameter sind aus den vorhandenen Datensätzen nur mit großer Ungenauigkeit zu gewinnen. Der Unterschied zwischen den Spinübergangskurven einer verdünnten, in ein Wirtspolymer eingebetteten Probe gegenüber mikrokristallinen Proben ist deutlich zu sehen und äußert sich in einer Reduktion sowohl der Temperatur, bei der der Spinübergang einsetzt, als auch in der Temperatur $T_{1/2}$, bei der der Spinübergang zur Hälfte vollzogen ist. Der Beginn des Spinübergangs ist für die Beobachtung des LD-LISC-Effekts von großer Bedeutung. Hierbei möchte man von einem Zustand ausgehen, in dem sich die Probe des *trans*-Komplexes möglichst vollständig in dem Low-Spin-Zustand befindet, um durch An-

regung der Photoisomerisation die Umwandlung in den *cis*-Komplex mit einer möglichst großen Spinänderung zu erreichen. Dieser Fall liegt bei Temperaturen unterhalb des Beginns des Spinübergangs vor. Der Spinübergang beginnt bei ~ 120 K für mikrokristalline Proben und bei ~ 50 K für verdünnte Proben. Da die Temperatur aufgrund der sinkenden Quanteneffizienzen der Photoisomerisation nicht beliebig niedrig gewählt werden kann, muss die optimale Temperatur zur Beobachtung des LD-LISC-Effekts sorgsam gewählt werden.

Erste Messungen der MCD-Spektren während gleichzeitiger optischer Anregung zur Beobachtung des LD-LISC-Effekts auf langsamen Zeitskalen zeigen keine Änderung der MCD-Spektren trotz ausreichender Anregungsleistung, die zu einer Photoisomerisation von ~ 50 bzw. $\sim 18\%$ des jeweiligen Ausgangsisomers geführt hat. Bei einer Temperatur von 120 K ist der *trans*-Komplex bereits zu einem großen Teil im High-Spin-Zustand, so daß der Unterschied zwischen den Spinzuständen des *cis*- und des *trans*-Zustandes nicht sehr groß ist und unterhalb der Auflösung des verwendeten Aufbaus liegt. Zudem verhindert ein Filter zur Ausblendung des Anrege-Lichts die Messung bei kleinen Wellenlängen. Bei Wellenlängen um 310 nm, im Blockierungsbereich des Filters, beobachten wir bei Kontrollmessungen ohne Filter direkt vor und nach der Anregung Unterschiede im MCD-Spektrum.

Die in dieser Arbeit erzielten Resultate demonstrieren, daß die MCD-Spektroskopie eine geeignete Technik zur Messung des magnetischen Zustands von LD-LISC-Komplexen (oder anderen Komplexen) in verdünnten, zufällig orientierten Proben ist. Eine weitergehende Verbesserung des experimentellen Aufbaus sollte auch die Messung von MCD-Spektren während einer optischen Anregung ermöglichen.

In weiterführenden Messungen zum LD-LISC-Effekt soll zum einen die vorhandene Datenbasis aus der MCD-Spektroskopie durch systematische Messungen der MCD-Spektren unter gleichzeitiger Anregung ausgebaut werden. Zum anderen erlaubt die optische Messmethode der MCD-Spektroskopie die Erweiterung zu zeitaufgelösten Studien des Schaltprozesses auf den kurzen Zeitskalen der angeregten Zustände. Auf Basis des vorgestellten und realisierten Messkonzepts lassen sich auch weiterführende Untersuchungen an verschiedenen anderen Molekülkomplexen durchführen, die auf die Bestimmung der Nullfeldaufspaltungsparameter, den *g*-Tensor und die Übergangsorientierungen der paramagnetischen Moleküle abzielen.

A Anhang

Anmerkungen

- Fettgedruckte Zeichen entsprechen einer vektoriellen Größe (z. B. \mathbf{B}). Dasselbe Zeichen in Kursivdruck aber mit normaler Zeichenstärke entspricht dagegen dem Betrag des Vektors (z. B. $|\mathbf{B}| = B$).
- Im Rahmen der Arbeit wird oft vom *Magnetfeld* \mathbf{B} gesprochen, obwohl \mathbf{B} eigentlich die *magnetische Flussdichte* und \mathbf{H} das *magnetische Feld* bezeichnet. Im Kontext dieser Arbeit ist allerdings eine Unterscheidung nicht nötig, da die Permeabilität μ der untersuchten Proben in guter Näherung Eins ist. Es gilt daher $\mathbf{B} \approx \mu_0 \mathbf{H}$.
- Im Rahmen der gesamten Arbeit wird, wie im angelsächsischen Sprachraum üblich, der Dezimalpunkt anstelle des Kommas verwendet.
- Es ist teilweise nicht zu vermeiden, ähnliche Zeichen für verschiedene Größen zu verwenden, da ein neues Zeichen aller gängigen Literatur zuwidersprechen würde und die Verständlichkeit darunter leiden würde. In den meisten Fällen wurde daher versucht, durch *kursive*, romanische oder kalligraphische Schreibweise die Größen zu unterscheiden, wie das z. B. bei Spin S und Entropie S geschehen ist.
- Zeichen mit Index $-$, z.B. n_- stehen für die jeweilige Größe nur für linkszirkular polarisiertes Licht, mit dem Index $+$ für rechtszirkular polarisiertes Licht.
- Differentielle Größen, häufig für den Unterschied zwischen rechts- und linkszirkular polarisiertem Licht, werden mit Δ geschrieben, beispielsweise Δk für $k_- - k_+$.
- Größen mit einem Index wie q_i bezeichnen die Größe q für das i -te Teilchen.
- Chemische Elemente werden zur besseren Hervorhebung in Sansserif gesetzt, also beispielsweise Fe für Eisen. Die Abkürzung *stpy* wird ebenfalls in sanserif gesetzt.

Liste der verwendeten Abkürzungen

BO	Born-Oppenheimer-Näherung
<i>cis</i>	<i>cis</i> -Konfiguration, d.h. es existiert ein Winkel zwischen den zwei Pyridin-Gruppen
$C_c ; C_t$	Komplex in der <i>cis</i> - und der <i>trans</i> -Konfiguration
CCD	Charge-coupled Device
CD	Circular Dichroism, Zirkularer Dichroismus
CT	Charge Transfer, Ladungstransfer
DSC	Differential Scanning Calorimetrie, Differentielle Abtast-Kalorimetrie
EPR	Electron Paramagnetic Resonance, Elektronenspinresonanz
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure, Röntgenabsorptionsspektroskopie
FC	Franck-Condon-Näherung
Fe(II)	Eisen in der 2. Oxidationsstufe
Fe(III)	Eisen in der 3. Oxidationsstufe
FWHM	Full Width Half Maximum, Volle Breite bei halber Höhe
HS	High-Spin, Zustand mit hohem Spin
IC	Intersystem Crossing, Übergang zwischen verschiedenen Systemen
LCP	Left Circular Polarised, Linkszirkular Polarisiert
LD-LISC	Ligand-driven-light-induced-spin-change, Ligand-getriebener Licht-induzierter Spin-Übergang
LIESST	Light-induced-excited spin state trapping, licht-induziertes Einfrieren des angeregter Spin-Zustand
LS	Low-Spin, Zustand mit niedrigem Spin
LSFE	Ligandenfeldstabilisierungsenergie
MCD	Magnetic Circular Dichroism, magnetischer zirkularer Dichroismus
MLCT	Metal to ligand charge transfer, Ladungstransfer vom Metall zum Liganden
MOR	Magnetische Optische Rotation
MuSR	Myon Spin Rotation
NMR	Nuclear magnetic resonance, Kernresonanzspektroskopie
NOPA	Noncolinear optical Parametric Amplifier, Nicht-kollearer optischer parametrischer Verstärker

OD	Optical Density, optische Dichte
PAS	positron annihilation spectroscopy, Positronenauslöschungsspektroskopie
PEM	Photo-elastischer Modulator
PMMA	Polymethylmethacrylat
RCP	Right Circular Polarised, Rechtszirkular Polarisiert
ROI	Region of Interest, Interessanter Bereich
RS	Rigid Shift, Starre Verschiebung
RT	Raumtemperatur
SC	Spin Crossover, Spinübergang
SCO	Spin Crossover, Spinübergang
SOC	Spin Orbit Coupling, Spin-Orbit-Kopplung
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device, Supraleitendes Quanteninterferenz Gerät
ST	Spin Transition, Spinübergang
stpy	Styrylpyridin-Liganden
SVD	singular value decomposition: Einzelwertentmischung
<i>trans</i>	<i>trans</i> -Konfiguration, d.h. die zwei Pyridin-Gruppen sind linear angeordnet
VH	Variable H-Field, Variables Magnetfeld
VT	Variable Temperature, Variable Temperatur
XAS	X-Ray Absorption Spectroscopy, Röntgenstrahlungs-Absorptionsmessungen
ZFS	Zero Field Splitting, Nullfeldaufspaltung

Liste der verwendeten Symbole

$3d^n$	3d-Schale, die mit n Elektronen gefüllt ist
a	Faktor des \mathcal{C} -Term-Beitrags in der Auswertung der Daten
a, j	Anfangs- und Endzustände
A	(1) Absorption, optische Dichte; (2) Konstanter Faktor
A, J	elektronische Zustände mit Komponenten α, g und λ, j
$ A $	elektronische Entartung des Zustands A
${}^1A_{1g}$	Zustand mit $t_{2g}^6 e_g^0$ -Konfiguration in oktaedrischer Umgebung
$\mathcal{A} ; \mathcal{B} ; \mathcal{C}$	Verschiedene Beiträge des magnetischen zirkularen Dichroismus
\mathcal{A}_0	Beitrag des \mathcal{A} -Terms des magnetischen zirkularen Dichroismus
\mathcal{A}_i	um Magnetfeld erweitertes Vektorpotential
\mathbf{A}	Transformationsmatrix zwischen Labor- und Molekülfixierten Koordinaten
\mathbf{A}_i	vektorielles Potential des Feldes am i -ten Partikel
\mathbf{A}^0	vektorielle Amplitude des Potentials
α	(1) Konstante, die die mikroskopischen und makroskopischen Felder miteinander verknüpft $\alpha = (n^2 + 2)/3$; (2) Feinstrukturkonstante; (3) Isothermer Ausdehnungskoeffizient
b	Faktor des B-Term-Beitrags in der Auswertung der Daten
B	Racah-Parameter der Abstoßung zwischen den Elektronen
B_S	Brillouin-Funktion für den Spin S
\mathcal{B}_0	Beitrag des \mathcal{B} -Terms des magnetischen zirkularen Dichroismus
\mathbf{B}	Magnetischer Fluss
β	(1) Isotherme Kompressibilität; (2) Korrekturfaktor
c	Konzentration
c	Lichtgeschwindigkeit
c_{aj}	Entwicklungskoeffizienten der Eigenfunktionen
C	Racah-Parameter der Abstoßung zwischen den Elektronen
$C_1; C_2; C_3$	konstante Faktoren
$C_{p(T)}$	Wärmekapazität bei konstantem Druck
C_{iv}	Proportionalitätskonstanten der Eigenvektoren
\mathcal{C}	Beitrag des \mathcal{C} -Terms des magnetischen zirkularen Dichroismus

χ	Suszeptibilität
χ_M	Molare Suszeptibilität
χ_g	Schwingungsfunktion in BO-Näherung
d	Durchmesser der Suprasil-Substrate
$d_{x^2-y^2}$; d_{z^2}	d-Orbital, zwischen den Verbindungsachsen des oktaedrischen Komplexes gelegen
d_{xy} ; d_{xz} ; d_{yz}	d-Orbital, auf den Verbindungsachsen des oktaedrischen Komplexes gelegen
D	axiale Verzerrung
\mathcal{D}_0	Dipolstärke
\mathbf{D}	Verschiebungsfeld
\mathbf{D}^{AJ}	Übergangsdipolmomente zwischen A und J , $\mathbf{D}^{AB} = \langle ASS \mathbf{m} BSS\rangle_0$
δ	Isomere Verschiebung
δ_{ij}	Kronecker-Symbol, Deltafunktion
Δ	achsiale Aufspaltung von d_{xy} zu d_{yz} und d_{xz}
Δ_0	Aufspaltung der e_g und t_{2g} -Niveaus, $\Delta_0 = 10Dq$
$\Delta A_{\pm}^{\text{HS}}$	MCD-Signal des HS-Zustandes
ΔE_{HL}°	Ligandenfeldstabilisierungsenergie
ΔE_Q	Quadropol-Aufspaltung
ΔH_M	Magnetische Dipol-Aufspaltung
ΔS_{el}	Elektronischer Beitrag zur Entropie
$\Delta S_{\text{vib,mol}}$	Vibronischer Beitrag zur Entropie durch Intramolekulare Schwingungen
$\Delta S_{\text{vib,lat}}$	Vibronischer Beitrag zur Entropie durch Intermolekulare oder Gitterschwingungen
e	Ladung
e_g	irreduzible Darstellung in einer oktaedrischen Symmetrie
E	rhombische Verzerrung
\mathbf{e}_x ; \mathbf{e}_y ; \mathbf{e}_z	Einheitsvektor in x-, y- und z-Richtung
\mathbf{E}	Elektrisches Feld
E_0	Elektrisches Feld des Lichts
\mathcal{E}	Energie
ϵ	(1) Dehnung; (2) Extinktionskoeffizient

ϵ_{uvw}	Levi-Civita-Symbol, Epsilon-Tensor
ζ	Einelektronen Spin-Orbit-Kopplungsparameter
η	(1) Grenzflächenenergie; (2) Viskosität
$f(\mathcal{E})$	Linienform
F	Kraft
ϕ	(1) Drehung der Polarisationssebene; (2) skalares Potential; (3) Winkel zwischen der Projektion der Lichtausbreitung auf die x,y-Ebene und der molekularen y-Achse
$\hat{\phi}$	Komplexe Drehung der Polarisationssebene
ϕ_i	skalares Potential des Feldes am i -ten Partikel
$\phi_{A\alpha}$	elektronische Wellenfunktion in BO-Näherung
Φ_{ij}	Quanteneffizienz für den Übergang von Zustand i in Zustand j
Φ_f	Quanteneffizienz der Fluoreszenz
Φ_c	Quanteneffizienz der Photoisomerisierung von <i>cis</i> \rightarrow <i>trans</i>
Φ_t	Quanteneffizienz der Photoisomerisierung von <i>trans</i> \rightarrow <i>cis</i>
Φ_{cycl}	Quanteneffizienz der Zyklisierung
g	(1) g-Faktor; (2) Komponente der Schwingungsfunktion von A
g	g-Tensor
\tilde{g}	effektiver g-Faktor
G	Gibbs Freie Energie
Γ	(1) Wechselwirkungskonstante für 5T_2 -Ionen (2) Linienbreite
γ_{HS} , γ_{LS}	Anteil der Moleküle im HS-Zustand und im LS-Zustand
γ	Sammlung von Konstanten
h	Plancksches Wirkungsquantum
h_i	Standard-Komponente des Spin-Orbit-Vektor-Operators
H	Enthalpie
H_z	Magnetfeld in z -Richtung
H_{eff}	Fermi-Kontakt-Feld
\mathcal{H}	Hamilton-Funktion
\mathcal{H}_0	Hamilton-Funktion des ungestörten Systems
\mathcal{H}_1	Hamilton-Funktion der zeitabhängigen Störung
H	Magnetfeld

I	Intensität des Lichts
\Im	Imaginärteil von allem, was rechts des Zeichens steht
J_n	Besselfunktion n -ter Ordnung
J	Makroskopischer Strom
k	Absorptionskoeffizient
$k_- ; k_+$	Absorptionskoeffizient für linkszirkular und rechtsszirkular polarisiertes Licht
k_B	Boltzmann-Konstante
k_F	Federkonstante
K	(1) Gleichgewichtskonstante; (2) Zustand zwischen A und J
κ	(1) Absorptionskoeffizient, $\kappa = 4\pi\nu k/c$; (2) Komponente des Zustands K
l	(1) Pfadlänge, (2) Dicke der Filme
l	Richtung des Magnetfeldes relativ zu den molekülfixierten Koordinaten
$\mathbf{l}_N(i)$	Bahndrehimpuls des i -ten Elektrons relativ zum Kern N
L	Bahndrehimpuls-Operator
λ	(1) Wellenlänge; (2) Komponente des Zustands J ; (3) Spin-Orbitkopplungsparameter
m	Masse
m	elektrischer Dipol-Operator
$m(0)$	Spindichte am Kern
$m_+ ; m_-$	elektrische Dipol-Operatoren
m_S	Spin-Multiplizität
M	(1) Magnetisierung, (2) Dipolübergangspolarisation
$\boldsymbol{\mu}$	magnetische Dipol-Operator, um Spin des Elektrons erweitert
$\hat{\mu}$	Magnetische Permeabilität
$\mu_+ ; \mu_-$	Komponente magnetischen Dipol-Operators
μ_B	Bohrsches Magneton
μ_z	z -Komponente des magnetischen Dipol-Operators
μ_{eff}	Effektives Magnetisches Moment
\hat{n}	Komplexer Brechungsindex
\bar{n}	Klassischer Brechungsindex eines Gases verdünnter Oszillatoren

$n_- ; n_+$	Brechungsindex für linkszirkular und rechtsszirkular polarisiertes Licht
n_0	Gesamt moleküldichte
n_1	Moleküldichte für das Ausgangsisomer
$N; N_a; N_j$	Anzahl der Moleküle, Teilchenzahl im Zustand a/j
N_A	Avogadro-Zahl
N_G	$N_G \equiv \sum_g N_{A\alpha g} \equiv \sum_g N_g$
ν	Frequenz
$\xi_+ ; \xi_-$	Beiträge zum magnetischen Dipol-Wechselwirkungsterm für links- und rechtsszirkular polarisiertes Licht
$\xi_+ ; \xi_-$	Beiträge zum magnetischen Dipol-Wechselwirkungsterm für links- und rechtsszirkular polarisiertes Licht
ξ	Magnetischer Dipol-Wechselwirkungsterm
O_h	Oktaedrische Konfiguration
p	Druck
\mathbf{p}	Operator des linearen Drehimpulses
Π	Spinpaarungsenergie
P	Mittlere Leistung
P_0	Pumpleistung der Anregung
P	Wahrscheinlichkeit
\mathbf{P}	(1) Polarisation, (2) Poynting-Vektor
π	Kreiskonstante
$\boldsymbol{\pi}$	$\boldsymbol{\pi} = e_z \pi_1 + e_y \pi_2$, Polarisationsrichtung des Lichtes
q	(1) Ladung, (2) elektronische Koordinaten
$q_+ ; q_-$	Quadropolmoment Operatoren
Q	normierte Koordinaten der Kerne
Q_{ij}	Komponente des Quadropolmoment Operators
θ	(1) Elliptizität; (2) Winkel zwischen der Lichtausbreitungsrichtung und der molekularen y-Achse
\mathbf{r}	Orsvektor
\mathbf{r}_i	Orsvektor des (1) i -ten Moleküls; (2) i -ten Elektrons, wenn zwischen Kernen und Elektronen unterschieden wird
r_{LS}	Bindungslänge im LS-Zustand

r_{ij}	Abstand zwischen den Teilchen i und j
R	Universelle Gaskonstante
\Re	Realteil von allem, was rechts des Zeichens steht
\mathbf{R}_N	Position des N-ten Kerns
ρ_{aj}	Zustandsdichte-Funktion
\mathbf{s}	Operator des Elektronen-Spin Drehmoments
\mathbf{S}	Gesamtspin-Operator
S	(1) Gesamtspin eines Ions oder Moleküls; (2) Signal
S_0	Potentialfläche des Grundzustands
S_1	Potentialfläche des angeregten Zustands
$\langle S \rangle$	Spinerwartungswert
S	Entropie
σ	Breite der Verteilungsfunktion
σ_i	Wechselwirkungsquerschnitt
σ_{mix}	Beitrag der Entropie zum HS-LS-Übergang
t	Zeit
t_{2g}	irreduzible Darstellung in einer oktaedrischen Symmetrie
T	Temperatur
T_0	Anfangstemperatur des Spinübergangs
$T_{1/2}$	Temperatur, bei der der Spinübergang zur Hälfte vollständig ist
T_1	Relaxationszeit
${}^5T_{2g}$	Mehrelektronen-Zustand mit $t_{2g}^4 e_g^2$ -Konfiguration in oktaedrischer Umgebung
U	Innere Energie
\mathbf{U}	Komplexe Einheitsmatrix
\mathbf{v}	Geschwindigkeit
v_0	kritisches Volumen
v_f	freies Volumen
V	(1) Volumen, (2) Verdet-Konstante, (3) Potential
ω	Kreisfrequenz $\omega = 2\pi\nu$
ω_0	Eigenfrequenz
$\omega_{\text{HS}} ; \omega_{\text{LS}}$	Spin-Multiplizität für den HS- und den LS-Zustand

$\Psi_i^0(t)$	Zeitabhängige Eigenfunktionen
Y	Reduziertes Matrixelement
z	Ausbreitungsrichtung des Lichts und Magnetfeldrichtung
z_k	Position des k -ten Moleküls in z -Richtung
Z_N	Ladung des N -ten Kerns
Z_N^{eff}	Semiempirische effektive Ladung des N -ten Kerns
\hat{Z}_n	Proportionalitätskonstanten des Magnetfeldabhängigen Hamiltonians

Liste der verwendeten Konstanten

Symbol	Wert	Referenz
e	$1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	[150]
h	$6.6261 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$	[150]
$\hbar = h/2\pi$	$1.0546 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$	[150]
R	$8.3145 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$	[193]
k	$1.3807 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$	[150]
m_e	$9.1095 \cdot 10^{-31}$	[193]
$\mu_B = e\hbar/(2m_e)$	$9.2741 \cdot 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$	[193]
g_0	2.0023	[150]
N_A	$6.0221 \cdot 10^{23}$	[193]
c	$2.9979 \cdot 10^8 \text{ m/s}$	[193]

Literaturverzeichnis

- [1] J. S. Miller and A. J. Epstein, "Organische und metallorganische molekulare magnetische Materialien : Designer-Magnete.", *Angew. Chemie* **106**, 399 (1994).
- [2] J. S. Miller and A. J. Epstein, "Molecule-based Magnets – An Overview.", *MRS Bulletin* **11**, 21 (2000).
- [3] J. S. Miller, "Organic- and Molecule-based Magnets.", *Electro. Chem. Soc. Interface* **11**, 22 (2002).
- [4] Aus: „The IMST White Book on Innovativ Mass Storage Technologies“. Die pdf-Datei kann von der Homepage der ISMT-Konferenz heruntergeladen werden: <http://www.projects.ex.ac.uk/IMST2002/2002workshop.htm> (2002).
- [5] O. Kahn and C. J. Martinez, "Spin-Transition Polymers: From Molecular Materials Toward Memory Devices.", *Science* **279**, 44 (1998).
- [6] F. Varret, M. Noguès, and A. Goujon, "Photomagnetic Properties of Some Inorganic Solids.", vol. II of *Magnetism: Molecules to Materials*, 257, Wiley-VCH (2001).
- [7] P. Gütlich, Y. Garcia, and T. Woike, "Photoswitchable coordination compounds.", *Coord. Chem. Rev.* **219-221**, 839 (2001).
- [8] R. W. Teale and D. W. Temple, "Photomagnetic Anneal, a new magneto-optic effect, in Si-Doped Yttrium Iron Garnet.", *Phys. Rev. Lett.* **19**, 904 (1967).
- [9] Y. Garcia, P. J. van Komingsbruggen, E. Codjovi, R. Lapouyade, O. Kahn, and L. Rabardel, "Non-classical Fe^{II} spin-crossover behaviour leading to an unprecedented extremely large apparent thermal hysteresis of 270 K: application for displays.", *J. Mater. Chem.* **7(6)**, 857 (1997).
- [10] I. Radu, "Ftir spectroscopy of the photophobic sensory rhodopsin ii/transducer complex from natronabacterium pharaonis." (2006). Dissertaton, Universität Freiburg.
- [11] <http://www.uni-leipzig.de/~biophys/vision/Vision5ok.PDF#search='Photo%20isomerisation%20von%20Rhodopsin'> (2006).
- [12] <http://www.biologie.uni-erlangen.de/botanik1/photobiologie/index.html> (2006).
- [13] J. Wachtveitl, T. Nägele, B. Puell, W. Zinth, M. Krüger, S. Rudolph-Böhner, D. Oesterhelt, and L. Moroder, "Ultrafast photoisomerization of azobenzene compounds.", *Photchem. Photbiol.* **105**, 283 (1997).
- [14] H. Shin, W. Joo, C. Oh, P. Kim, and Y. Han, "Determination of the transition rate constants of trans-cis isomerization in a poly(malonic ester) containing disperse red 1.", *J. Phys. Chem.* **117**, 1677 (2002).

- [15] S. Hahn and G. Stock, "Ultrafast cis-trans photoswitching: A model study.", *J. Chem. Phys.* **116**, 1085 (2002).
- [16] O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, and K. Haschimoto, "Photoinduced Magnetization of a Cobalt-Iron Cyanide.", *Science* **272**, 704 (1996).
- [17] A. Bleuzen, C. Lomenech, V. Escax, F. Villain, F. Varret, C. C. d. Moulin, and M. Verdaguer, "Photoinduced Ferrimagnetic Systems in Prussian Blue Analogues $C_x^I Co_4 [Fe(CN)_6]_y$ ($C^I =$ Alkali Cation) 1. bis 4.", *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 6648 (2000).
- [18] M. Verdaguer, "Molecular Electronics Emerges from Molecular Magnetisation.", *Science* **272**, 698 (1996).
- [19] M. Verdaguer, A. Bleuzen, V. Marvaud, J. Vaissermann, M. Seuleiman, C. Desplanches, A. Sculler, C. Train, R. Garde, G. Gelly, C. Lomenech, I. Rosenman, P. Veillet, C. Cartier, and F. Villain, "Molecules to build solids: high T_C molecule-based magnets by design and recent revival of cyano complexes chemistry.", *Coord. Chem. Rev.* **190-192**, 1023 (1999).
- [20] R. Sessoli, D. Gatteschi, and A. Caneschi, "Magnetic bistability in a metal-ion cluster.", *Nature* **365**, 141 (1993).
- [21] D. Gatteschi and R. Sessoli, "Quantum Tunneling of Magnetization and Related Phenomena in Molecular Materials.", *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 268 (2003).
- [22] Y. Garcia, V. Ksenofontov, and P. Gütlich, "Spin Transition Molecular Materials: New sensors.", *Hyper. Interactions* **139/140**, 543 (2002).
- [23] P. Gütlich, K. L. Haselbach, A. Hauser, and H. Spiering, "Spincrossover und LIESST: thermisch und optisch schalte Eisen(II)-Komplexmoleküle.", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **33**, 2024 (1994).
- [24] P. Rosa, A. Debay, L. Capes, G. Chastanet, A. Bousseksou, P. L. Floch, and J.-F. Létard, "Heat- and Light-Induced Spin-Transition of a Iron(II) Polymer Containing the 1,2,4,5-Tetrakis(diphenylphosphanyl)benzene Ligand.", *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3017 (2004).
- [25] M.-L. Boillot, C. Roux, J.-P. Audière, A. Dausse, and J. Zarembowitch, "Ligand-Driven Light-Induced Spin Change in Transition-Metal Complex: Selection of an Appropriate System and First Evidence of the Effect, in $FeII(4\text{-styrylpyridine})_4(NCBPh_3)_2$.", *Inorg. Chem.* **35**, 3975 (1996).
- [26] M.-L. Boillot, J. Zarembowitch, and A. Sour, "Ligand-Driven Light-Induced Spin Chang (LD-LISC): A Promising Photomagnetic Effect.", *Topics in Current Chemistry* **234**, 261 (2005).
- [27] O. Kahn, "Molecular Magnetism.", VCH, New York (1993).
- [28] B. L. Feringa, W. F. Jager, and B. de Lange, "Organic Materials for Reversible Optical Data Storage.", *Tetrahedron* **49**, 8267 (1993).

- [29] M.-L. Boillot, S. Chantraine, J. Zarembowitch, J.-Y. Lallemand, and J. Prunet, "First ligand-driven light-induced spin change at room temperature in a transition-metal molecular compound.", *New. J. Chem.* **23**, 179 (1999).
- [30] M.-L. Boillot, "Private Mitteilung." (2005). Laboratoire de Chimie Inorganique, Université Paris-Sud.
- [31] C. Roux, J. Zarembowitch, B. Gallois, T. Granier, and R. Claude, "Toward Ligand-Driven Light-Induced Spin Change. Influence of the Configuration of (4-styrylpyridine) (stpy) on the Magnetic Properties of $\text{Fe}^{\text{II}}(4\text{-stpy})_4(\text{NCS})_2$ Complexes. Crystal Structures of the Spin-Crossover Species $\text{Fe}(\text{trans-stpy})_4(\text{NCS})_2$ and of the High-Spin Species $\text{Fe}(\text{cis-stpy})_4(\text{NCS})_2$.", *Inorg. Chem.* **33**, 2273 (1994).
- [32] A. Sour, M.-L. Boillot, E. Rivière, and P. Lesot, "First Evidence of a Photoinduced Spin Change in an Fe^{III} Complex Using Visible Light at Room Temperature.", *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2117 (1999).
- [33] M.-L. Boillot, A. Sour, P. Delhès, C. Mingotaud, and H. Soyer, "A photomagnetic effect for controlling spin states of iron(ii) complexes in molecular materials.", *Coord. Chem. Rev.* **190/192**, 47 (1999).
- [34] M.-L. Boillot and H. Soyer, "Spin-crossover in an amphiphilic iron(II) complex with photoisomerizable ligands: a magnetiv investigation.", *New. J. Chem.* **21**, 889 (1997).
- [35] H. Soyer, C. Mingotaud, M.-L. Boillot, and P. Delhaès, "Spin crossover of a langmuir-blodgett film based on an amphiphilic iron(ii) complex.", *Langmuir* **14**, 5890 (1998).
- [36] S. B. Piepho and P. N. Schatz, "Group Theory in Spectroscopy.", John Wiley & Sons (1983).
- [37] P. J. Stephens, "Magnetic Circular Dichroism.", *Ann. Rev. Chem. Phys.* **25**, 201 (1974).
- [38] R. A. Goldbeck, D. B. Kim-Shapiro, and D. S. Kliger, "Fast Natural and Magnetic Circular Dichroism Spectroscopy.", *Annu. Rev. Phys. Chem.* **48**, 453 (1997).
- [39] X. Xie and J. D. Simon, "Picosecond Magnetic Circular Dichroism Spectroscopy.", *J. Phys. Chem.* **94**, 8014 (1990).
- [40] A. Hauser, "Intersystem crossing in the $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ spin crossover system (ptz=1-propyltetrazole).", *J. Chem. Phys.* **94**, 2741 (1991).
- [41] A. Hauser, A. Vef, and P. Adler, "Intersystem crossing dynamics in Fe(II) coordination compounds.", *J. Chem. Phys.* **95**, 8710 (1991).
- [42] A. Vef, U. Manthe, P. Gülich, and A. Hauser, "Intersystem crossing dynamics in the spin crossover systems $[\text{M}:\text{Fe}(\text{pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{Sol}$ (M = Mn or Zn, Sol = MeOH or TtOH).", *J. Chem. Phys.* **94**, 2741 (1991).
- [43] S. Schenker, A. Hauser, W. Wang, and I. Y. Chan, "High-Spin \rightarrow Low-Spin relaxation in $[\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(6\text{-mepy})_{3-y}(\text{py})_y\text{tren}](\text{PF}_6)_2$.", *J. Chem. Phys.* **94**, 2741 (1991).

- [44] F. Neese and E. I. Solomon, "MCD C-Term Signs, Saturation Behavior, and Determination of Band Polarizations in Randomly Oriented Systems with Spin $S = 1/2$. Applications to $S = 1/2$ and $S = 5/2$.", *Inorg. Chem.* **38**, 1847 (1999).
- [45] M. Novosel, "Eigenschaften von Styrylpyridine als Photoschalter." (2005). Diplomarbeit, Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt.
- [46] G. Marconi, G. Bartocci, U. M. abd A. Spaletti, F. Abbate, L. Angeloni, and E. Castellucci, "Role of internal conversion on the excited state properties of trans-styrylpyridine.", *Chem. Phys.* **196**, 383 (1995).
- [47] G. Bartocci and U. Mazzucato, "Conformational equilibria and photophysical behaviour of styrylpyridines; excitation energy effects in fluid and rigid solutions.", *J. Lumin.* **27**, 163 (1982).
- [48] P. Bortolus, G. Bartocci, and U. Mazzucato, "Excited state reactivity of aza aromatics. Quenching of fluorescence and photoisomerization of azastilbenes by inorganic anions.", *J. Phys. Chem* **79**, 21 (1975).
- [49] M. Thomson, "Photophysics, electronic structure and picosecond excited-state dynamics of boron-nitrogen-bridged ferrocene-donor organic-acceptor charge-transfer compounds." (2004). Dissertation, Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt.
- [50] H. Haken and H. C. Wolf, "Molekülphysik und Quantenchemie.", Springer (2002).
- [51] H. L. Schläfer and G. Gliemann, "Einführung in die Ligandenfeldtheorie.", Akademische Verlagsgesellschaft (1967).
- [52] A. Hauser, "Ligand Field Theoretical Considerations.", *Topics in Current Chemistry* **233**, 49 (2004).
- [53] P. W. Atkins, "Physikalische Chemie.", Wiley-VCH (1996).
- [54] Riedel, "Anorganische Chemie.", Gruyter (2004).
- [55] B. N. Figgis and M. A. Hitchman, "Ligand field theory and its Application.", Wiley-VCH, New York (2000).
- [56] P. Gütlich, "Spin Crossover – An Overall Perspective.", vol. **233** of *Topics in Current Chemistry*, ch. 1, 1, Springer (2004).
- [57] D. Reinen, C. Friebel, and V. Propach, "High- und Low-Spin-Verhalten des Ni^{3+} -Ions in oktaedrischer Koordination. (A) NiD_6^{3-} -Polyeder.", *Z. Anorg. Allg. Chemie* **408**, 187 (1974).
- [58] E. König, G. Ritter, and S. K. Kulshreshtha, "The Nature of Spin-State Transitions in Solid Complexes of Iron(II) and the Interpretation of Some Associated Phenomena.", *Chem. Rev.* **85**, 219 (1985).
- [59] E. König and S. Kremer, "Exact Spin-Pairing energies at the Crossovers in Octahedral d^4 , d^5 , d^6 , and d^7 Transition Metal Complexes .", *Theor. Chim Acta* **23**, 12 (1971).

- [60] P. Gütlich, Y. Garcia, and H. A. Goodwin, "Spin crossover phenomena in Fe(II) complexes.", *Chem. Soc. Rev.* **29**, 419 (2000).
- [61] P. Gütlich and H. A. Goodwin, eds., "Spin Crossover in Transition Metal Compounds I.", vol. **233** of *Topics in Current Chemistry*, Springer (2004).
- [62] P. Gütlich and H. A. Goodwin, eds., "Spin Crossover in Transition Metal Compounds II.", vol. **234** of *Topics in Current Chemistry*, Springer (2004).
- [63] P. Gütlich and H. A. Goodwin, eds., "Spin Crossover in Transition Metal Compounds III.", vol. **235** of *Topics in Current Chemistry*, Springer (2004).
- [64] R. Zimmermann and E. König, "A Model for High-Spin/Low-Spin Transitions in Solids including the Effect of Lattice Vibrations.", *J. Phys. Chem. Solids* **38**, 779 (1977).
- [65] M. Sorai and S. Seki, "Phonon coupled cooperative low-spin 1A_1 high-spin 5T_2 transition in $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ and $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2]$ crystals.", *J. Phys. Chem. Solids* **35**, 555 (1974).
- [66] S. K. Kulshreshtha and R. M. Iyer, "Nature of the High-Spin (5T_2) \rightleftharpoons Low-Spin (1A_1) Transition in $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{NCS})_2]$.", *Chem. Phys. Lett.* **108**, 501 (1984).
- [67] S. K. Kulshreshtha, R. M. Iyer, E. König, and G. Ritter, "The Nature of Spin-State Transitions in Fe(II) Complexes.", *Chem. Phys. Lett.* **110**, 201 (1984).
- [68] P. Ehrenfest, *Proc. Amsterdam Acad.* **36**, 153 (1933).
- [69] A. R. Ubbelohde, "Thermal Transformations in Solids.", *Quart. Rev. (London)* **11**, 246 (1957).
- [70] R. Zimmermann, "A Model for High-Spin/Low-Spin Transitions with an Interpretation of Thermal Hysteresis Effects.", *J. Phys. Chem. Solids* **44**, 151 (1983).
- [71] C. P. Slichter and H. G. Drickamer, "Pressure-Induced Electronic Changes in Compounds of Iron.", *J. Chem. Phys.* **56**, 2142 (1972).
- [72] H. G. Drickamer and C. W. Frank, "Electronic Transitions and the High Pressure Chemistry and Physics of Solids.", Chapman and Hall, London (1973).
- [73] M. Sorai, "Heat capacity studies of spin crossover systems.", *Topics in Current Chemistry* **235**, 153 (2005).
- [74] N. N. Greenwood and T. C. Gibb, "Mössbauer spectroscopy.", Chapman and Hall Ltd (1971).
- [75] P. Gütlich, R. Link, and A. X. Trautwein, "Mössbauer spectroscopy and transition metal chemistry.", *Inorganic Chemistry Concepts*, Springer (1978).
- [76] S. Blügel, H. Akai, R. Zeller, and P. H. Dederichs, "Hyperfine fields of 3d and 4d impurities in nickel.", *Phys. Rev. B* **35**, 3271 (1987).

- [77] P. Adler, H. Spiering, and P. Gülich, "Investigation of the $^1A_1 \rightleftharpoons ^5T_2$ Intersystem Crossing Dynamics of an Iron(II) Spin-Crossover Complex in the Solid State by Mossbauer Spectroscopy.", *Inorg. Chem.* **26**, 3840 (1987).
- [78] M. Blume, "Stochastic Theory of Line Shape: Generalization of the Kubo-Anderson Model.", *Phys. Rev.* **174**, 351 (1968).
- [79] M. Blume and J. A. Tjon, "Mössbauer Spectra in a Fluctuating Environment.", *Phys. Rev.* **165**, 446 (1968).
- [80] J. A. Tjon and M. Blume, "Mössbauer Spectra in a Fluctuating Environment II. Randomly Varying Electric Field Gradients.", *Phys. Rev.* **165**, 456 (1968).
- [81] A. Hauser, J. Adler, and P. Gülich, "Light-induced excited spin state trapping (LIESST) in $[\text{Fe}(\text{2-mephen})_3]^{2+}$ embedded in polymer matrices.", *Chem. Phys. Lett.* **152**, 468 (1988).
- [82] S. Decurtins, P. Gülich, K. M. Hasselbach, A. Hauser, and H. Spiering, "Light-Induced Excited-Spin-State Trapping in Iron(II) Spin-Crossover Systems. Optical Spectroscopic and Magnetic Susceptibility Study.", *Inorg. Chem.* **24**, 2174 (1985).
- [83] M. Sorai and S. Seki, "Magnetic Heat Capacity Due to Cooperative Low-Spin $^1A_1 \rightleftharpoons$ High-Spin 5T_2 Transition in $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ Crystal.", *J. Phys. Soc. Jpn* **33**, 575 (1972).
- [84] E. König, *Struc. Bond.* **76**, 51 (1991).
- [85] E. W. Müller, J. Ensling, H. Spiering, and P. Gülich, "High-Spin \rightleftharpoons Low-Spin Transition in Hexacoordinate Complexes of Iron(II) with Monodentate 1-Alkyltetrazole Ligands: A Variable-Temperature Mossbauer, Magnetic Susceptibility, and Far-Infrared Study.", *Inorg. Chem.* **22**, 2074 (1983).
- [86] A. Bousseksou, J. J. McGarvey, F. Varret, J. A. Reald, J.-P. Tuchagues, A. C. Dennis, and M. L. Boillot, "Raman spectroscopy of the high- and low-spin states of the spin crossover complex $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$: an initial approach to estimation of vibrational contributions to the associated entropy change.", *Chem. Phys. Lett.* **318**, 409 (2000).
- [87] S. Alvarez, "Relationships between Temperature, Magnetic Moment, and Continuous Symmetry Measures in Spin Crossover Complexes.", *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 6795 (2003).
- [88] A. Hauser, "Light-Induced Spin Crossover and the High-Spin \rightarrow Low-Spin Relaxation.", *Topics in Current Chemistry* **234**, 155 (2004).
- [89] G. Sankar, J. M. Thomas, V. Varma, G. U. Kulkarni, and C. N. R. Rao, "An investigation of the first-order spin-state transition in $\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2$ EXAFS and infrared spectroscopy.", *Chem. Phys. Lett.* **251**, 79 (1996).
- [90] J. Zarembowitch, *New J. Chem.* **16**, 255 (1992).

- [91] C. Butzlaff, E. Bill, W. Meyer, H. Winkler, A. X. Trautwein, T. Beissel, and K. Wieghardt, "Mössbauer, magnetic susceptibility, EPR, and EXAFS investigations of the vibrationally-induced low-spin/high-spin transition in a biomimetic Fe(III) complex.", *Hyperfine Interact.* **90**, 453 (1994).
- [92] B. Maiti, B. R. McGarvey, P. S. Rao, and L. Stubbs, "A Study of the Low Spin \rightleftharpoons High Spin Transitions in $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2]$, $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{NCS})_2]$ and $[\text{Fe}(\text{isoaxazole})_6(\text{ClO}_4)_2]$ Complexes Using ^1H Nuclear Magnetic Resonance.", *J. Mag. Res.* **54**, 99 (1983).
- [93] A. Ozarowski, Y. Shunzong, B. R. McGarvey, A. Mislankar, and J. E. Drake, "EPR and NMR Study of the Spin-Crossover Transition in $\text{Fe}(4,4\text{-bi-}1,2,4\text{-triazole})_2(\text{SCN})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Fe}(4,4\text{-bi-}1,2,4\text{-triazole})_2(\text{SeCN})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$. X-ray Structure Determination of $\text{Fe}(4,4\text{-bi-}1,2,4\text{-triazole}) (\text{SeC})$.", *Inorg. Chem* **30**, 3167 (1991).
- [94] P. S. Rao, A. Reuveni, B. R. McGarvey, and P. Gütllich, "Electron Spin Resonance and Mossbauer Study of the High-Spin-Low-Spin Transition in $[\text{Fe}(\text{plen})_2(\text{NCS})_2]$ and $[\text{Fe}(\text{pic})_3]\text{Cl}_2\cdot\text{EtOH}$.", *Inorg. Chem* **20**, 204 (1981).
- [95] W. Vreugdenhil, J. G. Haasnoot, O. Kahn, P. Thuéry, and J. Reedijk, "A Copper(II) Dope as a Detector for the High-Spin \rightleftharpoons Low-Spin Transition in the Two-Dimensional Compound $[\text{trans-Bis}(\text{thiocyanato}) \text{bis}(4,4'\text{-bi-}1,2,4\text{-triazole})\text{iron}]\text{Hydrate}$.", *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 5272 (1987).
- [96] R. Boča, "Zero-field splitting in metal complexes.", *Coord. Chem. Rev.* **248**, 757 (2004).
- [97] J. Kröber, E. Coddjovi, O. Kahn, F. Grolière, and C. J. Martinez, "A spin transition system with a thermal hysteresis at room temperature.", *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 9810 (1993).
- [98] Y. Garcia, P. J. van Komingsbruggen, R. Lapouyade, L. R. L. Fournès, O. Kahn, V. Ksenofontov, G. Levchenko, and P. Gütllich, "Influences of Temperature, Pressure, and Lattice Solvents on the Spin Transition Regime of the Polymeric Compound $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3]\text{A}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (hyetrz = 4-(2'-hydroxyethyl)-1,2,4-triazole and A = 3-nitrophenylsulfonate).", *Chem. Mater.* **10**, 2426 (1998).
- [99] Y. Garcia, J. Moscovici, A. Michalowicz, V. Ksenofontov, G. Levchenko, G. Bravic, D. Chasseau, and P. Gütllich, "A Spin Transition Molecular Material with a Wide Bistability Domain.", *Chem. Eur. J.* **8**, 4992 (2002).
- [100] S. Malkin and E. Fischer, "Temperature Dependence of Photoisomerization. III. Direct and Sensitized Photoisomerization of Stilbenes.", *J. Phys. Chem.* **68**, 1153 (1964).
- [101] Y.-P. Sun, J. Saltiel, N. S. Park, E. A. Hoburg, and D. H. Waldeck, "Application of the Medium-Enhanced Barrier Model to the Photoisomerization Dynamics of Substituted Stilbenes in n-Alkane Solvents.", *J. Phys. Chem.* **95**, 10336 (1991).
- [102] R. A. Goldbeck and D. S. Kliger, "Nanosecond Time-Resolved Absorption and Polarization Dichroism Spectroscopies.", *Meth. Enzm.* **226**, 147 (1993).

- [103] E. Chen, R. A. Goldbeck, and D. S. Kliger, "Nanosecond Time-resolved Spectroscopy of Biomolecular Processes.", *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **26**, 327 (1997).
- [104] X. Xie and J. D. Simon, "Picosecond time-resolved circular dichroism spectroscopy: experimental details and applications.", *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 2614 (1989).
- [105] X. Xie, "Picosecond circular dichroism spectroscopy: a Jones matrix analysis.", *J. Opt. Soc. Am. B* **7**, 1673 (1990).
- [106] A. Simeonov, M. Matsushita, and E. Juban, "Blue-florescent antibodies.", *Science* **290**, 307 (2000).
- [107] L. Antonov, K. Kamada, K. Ohta, and F. S. Kamounah, "A systematic femtosecond study on the two photon absorbing d - π - a molecules π bridge nitrogen insertion and strength of the donor and acceptor groups.", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 1193 (2003).
- [108] C. A. van Walree, O. Franssen, A. W. Marsman, M. C. Flipse, and L. W. Jenneskens, "Second-order nonlinear optical properties of stilbene benzyldeneaniline and azobenzen derivatives. The effect of the p-bridge nitrogen insertipn on the first hypolarizability.", *J. Chem. Soc. Perkin. Trans.* **4**, 799 (1997).
- [109] X. Wang, D. Wang, G. Y. Zhou, W. Yu, and Y. Zhou, "Symmetric and asymmetric charge transfer process of two-photon absorbing chromophore.", *J. Mater. Chem. Soc. Perkin. Trans.* **11**, 1600 (2001).
- [110] G. Y. Zhou, D. Wang, Y. P. Tian, Z. S. Shao, and M. H. Jiang, "Two-photon fluorescence properties of a styrylpyridinium derivative organic chromophore in different solvents.", *Appl. Phys. B* **78**, 397 (2004).
- [111] dft2005.unige.ch/Abstracts/S2/P339.pdf (2006).
- [112] S. T. Repinec, R. J. Sension, A. Z. Szarka, and R. M. Hochstrasser, "Femtosecond laser studis of the cis-stilbene photoisomerization reactions.", *J. Phys. Chem* **95**, 10380 (1991).
- [113] R. J. Sension, S. T. Repinec, A. Z. Szarka, and R. M. Hochstrasser, "Femtosecond laser studis of the cis-stilbene photoisomerization reactions.", *J. Chem. Phys.* **98**, 6291 (1993).
- [114] D. H. Waldeck, "Photoisomerization dynamics of stilbenes.", *Chem. Rev.* **91**, 415 (1991).
- [115] H. Stegemeyer, *Z. Naturforsch.* **17b**, 153 (1962).
- [116] H. Stegemeyer and H.-H. Perkampus, *Z. Phys. Chem* **39**, 125 (1963).
- [117] M. V. Sargent and C. J. Timmon, "The Photochemical Conversions of Stilbenes to 9,10-Dihydrophenanthrenes.", *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2186 (1963).
- [118] X. Wang, Y. Z. G. Zhou, W. Jiang, and M. Jiang, "Symmetric and asymmetric charge transfer process of substituted stilbene or its analogues and the one-photon/two-photon-excited emission.", *Bull. Chem. Soc. Jpn* **75**, 1847 (2002).

- [119] U. Mazzucato and F. Momicchioli, "Rotational isomerism in trans-1,2-diarylethylenes.", Chem. Rev. **91**, 1679 (1991).
- [120] G. Bartocci, U. Mazzucato, and F. Massetti, "Excited state reactivity of aza aromatics. Fluorescent and photoisomerization of planar and hindered styrylpyridines.", J. Phys. Chem. **84**, 847 (1980).
- [121] F. D. Lewis, R. S. Kalgutkar, and J. S. Yang, "Highly regioselective anaerobic photocyclation of 3-styrylpyridine.", J. Am. Chem. Soc. **123**, 3878 (2001).
- [122] W. Zinth, S. Spörlein, H. Carstens, C. Renner, R. Behrendt, L. Moroder, P. Tavan, and J. Wachtveitl, "Real time observation of conformational dynamics in peptide folding.", Ultrafast Phenomena XIII, 614 (2003).
- [123] T. Nägele, R. Hoche, W. Zinth, and J. Wachtveitl, "Femtosecond photoisomerization of *cis*-Azobenzene.", Chem. Phys. Lett. **272**, 489 (1997).
- [124] I. K. Lednev, T.-Q. Ye, R. E. Hester, and J. N. Moore, "Femtosecond Time-Resolved UV-Visible absorption Spectroscopy of *trans*-Azobenzene in Solution.", J. Phys. Chem. **100**, 13338 (1996).
- [125] T. Nägele, "Ultraschnelle Photoisomerisierung von Azobenzolen." (1997). Dissertation, Ludwig Maximilians-Universität München.
- [126] D. Gegiou, K. A. Muszkat, and E. Fischer, "Temperature Dependence of Photoisomerization. VI. The Viscosity Effect.", J. Am. Chem. Soc. **90**, 12 (1968).
- [127] E. Fischer, "Temperature Dependence of Photoisomerization Equilibria. I. Azobenzene and the Azonaphthalenes.", J. Am. Chem. Soc. **82**, 3249 (1960).
- [128] S. Malkin and E. Fischer, "Temperature Dependence of Photoisomerization. II. Quantum Yields of *cis* \leftrightarrow *trans* Isomerizations in Azo-Compounds.", J. Phys. Chem. **68**, 1153 (1962).
- [129] F. Bargelletti, S. Dellonte, and G. Orlandi, "Effect of Temperature on the Photophysical Properties of Styrylpyridines.", J. Chem. Soc. Farad. Trans. **80**, 1123 (1984).
- [130] C. D. Berweger, W. F. van Gunsteren, and F-Müller-Plathe, "Viscosity dependence and solvent effects in the photoisomerization of *cis*-stilbene: Insight from a molecular dynamics study with an ab initio potential-energy function.", J. Chem. Phys. **111**, 8987 (1999).
- [131] L. Nikowa, D. Schwarzer, J. Troe, and J. Schroeder, "Viscosity and solvent dependence of low-barrier processes: Photoisomerization of *cis*-Stilbene in compressed liquid solvents.", J. Chem. Phys. **97**, 4827 (1992).
- [132] A. K. Doolittle, "Studies in Newtonian Flow. II. The Dependence of the Viscosity of Liquids on Free-Space.", J. Appl. Phys. **22**, 1471 (1951).
- [133] D. Gegiou, K. A. Muszkat, and E. Fischer, "Temperature Dependence of Photoisomerization. V. The Effect of Substituents on the Photoisomerization of Stilbenes and Azobenzenes.", J. Am. Chem. Soc. **90**, 3907 (1968).

- [134] M. Faraday, "Experimental Results in Electricity.", *Phil. Trans. Roy. Soc. London* **1**, 1 (1846).
- [135] A. D. Buckingham and P. J. Stephens, "Magnetic Optical Activity.", *Ann. Ref. Phys. Chem.* **17**, 399 (1966).
- [136] P. J. Stephens, "Theory of Magnetic Circular Dichroism.", *J. Chem. Phys.* **52**, no. 1, 3489 (1970).
- [137] D. J. Caldwell and H. Eyring, "The Theory of Optical Activity.", Wiley-Interscience (1971).
- [138] C. J. F. Böttcher, "Theory of Electric Polarization.", Elsevier, Amsterdam (1952).
- [139] H. Becquerel, *Compt. Rend.* **125**, 679 (1897).
- [140] Jensen, Schellman, and Troxell, "Modulation Techniques in Polarization Spectroscopy.", *Applied Spectroscopy* **32**, 192 (1978).
- [141] P. J. Stephens, "Magnetic circular dichroism.", *Adv. Chem. Phys.* **35**, 197 (1976).
- [142] W. Nolting, "Grundkurs: Theoretische Physik 5: Quantenmechanik.", Zimmermann-Neufang, Ulmen (2004).
- [143] P. N. Schatz and A. J. McCaffery, "The Faraday Effect.", *Quart. Rev.* **23**, 522 (1969).
- [144] J. C. Slater, "Quantum Theory of Atomic Structure, Vol. II.", McGraw-Hill, New York (1960).
- [145] F. Neese and E. I. Solomon, "Calculation of zero-field splittings, g-values, and the relativistic nephelauxetic effect in transition metal complexes. application to high-spin ferric complexes.", *Inorg. Chem.* **37**, 6568 (1998).
- [146] S. P. McGlynn, L. G. Vanquickenborne, M. Kinoshita, and D. Carroll, "Introduction to Applied Quantum Chemistry.", Holt, Rinehart and Winston Inc., New York (1972).
- [147] A. Abraham and B. Bleaney, "Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions.", Clarendon Press, Oxford (1970).
- [148] W. E. Blumberg, "Magnetic Resonance in Biological Systems.", Pergamon Press, Oxford (1967).
- [149] W. R. Browett, A. F. Fucaloro, T. V. Morgan, and P. J. Stephens, "Magnetic circular dichroism determination of zero-field splitting in chloro(meso-tetraphenylporphinato)iron(III).", *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 1868 (1983).
- [150] C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics.", Wiley & Sons, New York (1986).
- [151] R. G. Graham, "Magnetic Circular Dichroism Saturation Behaviour of Species with Spherically Symmetrical Ground States.", *Chem. Phys. Lett.* **133**, 193 (1987).

- [152] B. R. Hollebone, S. F. Mason, and A. J. Thomson, "Magnetic Circular Dichroism of Charge-Transfer and Coupled-Chromophore Systems.", Symp. Faraday Soc. **3**, 146 (1970).
- [153] <http://www.stanford.edu/group/solomon/> (2006).
- [154] E. I. Solomon, T. C. Brunhold, M. I. Davis, J. N. Kemsley, S.-K. Lee, N. Lehnert, F. Neese, A. J. Skulan, Y.-S. Yang, and J. Zhou, "Geometric and Electronic Structure/Function Correlations in Non-Heme Iron Enzymes.", Chem. Rev. **100**, 235 (2000).
- [155] E. I. Solomon, E. G. Pavel, K. E. Loeb, and C. Campochiaro, "Magnetic circular dichroism spectroscopy as a probe of the geometric and electronic structure of non-heme ferrous enzymes.", Coord. Chem. Rev. **144**, 369 (1995).
- [156] E. I. Solomon, A. Decker, and N. Lehnert, "Non-heme iron enzymes: Contrasts to heme catalysis.", PNAS **100**, 3589 (2003).
- [157] J. W. Whittaker and E. I. Solomon, "Spectroscopic Studies on Ferrous Non-Heme Iron Active Sites: Magnetic Circular Dichroism of Mononuclear Fe Sites in Superoxide Dismutase and Lipoyxygenase.", J. Am. Chem. Soc. **110**, 5329 (1988).
- [158] C. Campochiaro, E. G. Pavel, and E. I. Solomon, "Saturation Magnetization Magnetic Circular Dichroism Spectroscopy of Systems with Positive Zero-Field Splittings: Application to $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.", Inorg. Chem. **34**, 4669 (1995).
- [159] A. L. Companion and M. A. Komarynsky, "Crystal field splitting diagrams.", J. Chem. Educ. **41**, 257 (1964).
- [160] C. Corliss and J. Sugar, "Energy Levels of Iron, Fe I Through Fe XXVI.", J. Phys. Chem. Ref. Data **11**, 135 (1982).
- [161] T. Hofmann, "Erprobung und Optimierung verschiedener Magnetfelddetektionsverfahren im Hinblick auf ihre Eignung als ultraschnelle Messtechnik." (2003). Dissertation, Fachbereich Physik, Universität Frankfurt.
- [162] P. M. Bayley and M. Anson, "Stopped-Flow Circular Dichroism: A New Fast-Kinetic System.", Biopolymers **13**, 401 (1974).
- [163] F. A. Ferrone, J. J. Hopfield, and S. E. Schnatterly, "The measurement of transient circular dichroism: A new kinetic technique.", Rev. Sci. Instrum. **45**, 1392 (1974).
- [164] K. E. Rönnburg, "Spindynamik optisch angeregter Ladungsträger in $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ -Volumenhalbleitern." (2006). Dissertation, Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt.
- [165] P. B. Richter, "Physik der Ladungsträger- und Spindynamik an Übergangsmetalloxiden mit Perowskitstruktur." (2003). Dissertation, Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt.
- [166] T. Bauer, "Kohärenter Hall-Effekt in einem Halbleiterübergitter." (2002). Dissertation, Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt.

- [167] J. L. R. Williams, R. E. Adel, J. M. Carlson, G. A. Reynolds, D. G. Borden, and J. A. Ford, Jr. *J. Org. Chem.* **28**, 381 (1963).
- [168] C. E. Mortimer, "Chemie.", Georg Thieme Verlag (1996).
- [169] <http://www.oceanoptics.com/Products/px2.asp> (2005).
- [170] D. Caldwell, J. M. Thorne, and H. Eyring, "Magnetic circular dichroism.", *Ann. Rev. Phys. Chem.* **22**, 259 (1971).
- [171] J. S. Kolb, M. D. Thomson, M. Novosel, K. Sénéchal, E. Rivière, M.-L. Boillot, and H. G. Roskos, "Characterization of Fe(II) complexes exhibiting the ligand-driven light-induced spin-change effect using SQUID and magnetic circular dichroism.", *Comptes Rendues Chimie.* (2006).
- [172] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery, "Numerical Recipes in C.", Cambridge University Press (1992).
- [173] M. Lawson, J. Linarès, and M.-L. Boillot, "Theoretical Study of the trans and cis Isomers of 4- styrylpyridine, work in progress."
- [174] M. Klessinger and J. Michl, "Excited states and photochemistry of organic molecules.", VCH Publishers Inc., New York (1995).
- [175] S. Piligkos, "Private Mitteilung." (2004). MPI für Bioinorganische Chemie, Mülheim an der Ruhr.
- [176] E. G. Pavel, N. Kitajima, and E. I. Solomon, "Magnetic Circular Dichroism Spectroscopic Studies of Mononuclear Non-Heme Ferrous Model Complexes. Correlation of Excited- and Ground-State Electronic Structure with Geometry.", *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 3949 (1998).
- [177] F. Neese, "Private Mitteilung." (2005). MPI für Bioinorganische Chemie, Mülheim an der Ruhr.
- [178] N. Moliner, L. Salmon, L. Capes, M. C. M. noz, J.-F. Létard, A. Bousseksou, J.-P. Tuchagues, J. J. McGarvey, A. C. Dennis, M. Castro, R. Burriel, and J. A. Real, "Thermal and Optical switching of Molecular Spin States in the FeL[H₂B(pz)₂]₂ Spin-Crossover System (L= bpy, phen).", *J. Phys. Chem.* **106**, 4276 (2002).
- [179] D. F. Evans, "The determination of the paramagnetic susceptibility of substances in solution by nuclear magnetic resonance.", *J. Chem. Soc.*, 2003 (1959).
- [180] J. W. Turner and F. A. Schultz, "Solution Characterization of the Iron(II) Bis(1,4,7-Triazacyclononane) Spin-Equilibrium Reaction.", *Inorg. Chem.* **40**, 5296 (2001).
- [181] S. Ohta, C. Yoshimura, N. Matsumoto, H. Okawa, and A. Ohyoshi, "The Synthesis, Magnetic and Spectroscopic Properties of Binuclear Iron(III) Complexes Bridged by Pyrazine, 1,1'-Tetramethylene-bis(imidazol), or Bis(Pyridine) Compounds Exhibiting a Spin-Equilibrium Behavior.", *Bull. Chem. Soc Jpn.* **59**, 155 (1986).

- [182] A. Ohyoshi, J. Honbo, N. Matsumoto, and S. Ohta, "Spin-Equilibrium Behavior of an Iron(III) Complex [Bis-[3-(3-methoxysalicylideneamine)propyl]amino-*O,N,N',N'*](pyridine)-iron(III) Tetraphenylborate.", *Bull. Chem. Soc Jpn.* **59**, 1611 (1986).
- [183] R. Boča, "Theoretical Foundations of Molecular Magnetism.", Elsevier Science, Lausanne (1999).
- [184] <http://www.jasco-europe.com/spectropolarimeter.htm> (2006).
- [185] http://www.ruppweb.org/Xray/comp/space_instr.htm.
- [186] http://www.ccdc.cam.ac.uk/support/documentation/conquest/portable/conquest_portable-3-325.html.
- [187] B. N. Figgis, J. Lewis, F. E. Mabbs, and G. A. Webb, "The Magnetic Behaviour of Cubic Field $^5T_{2g}$ Terms in Lower Symmetry.", *J. Chem. Soc. A*, 442 (1967).
- [188] B. F. Little and G. J. Long, "Mossbauer, Electronic, and Structural Properties of Several Bis- and Tetrakis(pyridine)iron(II) Complexes.", *Inorg. Chem.* **17**, 3401 (1978).
- [189] V. V. Volkov, "Separation of Additive Mixture Spectra by a Self-Modeling Method.", *Appl. Spect.* **50**, 320 (1996).
- [190] A. Hauser. <http://www.unige.ch/sciences/chifi/Hauser/welcome.html>.
- [191] S. Decurtins, P. Gütllich, C. P. Köhler, H. Spiering, and A. Hauser, "Light-induced excited spin state trapping in a transition-metal complex: The hexa-1-propyltetrazole-iron (ii) tetrafluoroborate spin-crossover system s.", *Chem. Phys. Lett.* **104**, 1 (1984).
- [192] A. Hauser, "Reversibility of light-induced excited spin state trapping in the $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$, and the $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ spin-crossover systems.", *Chem. Phys. Lett.* **124**, 543 (1986).
- [193] E. R. Cohen and B. N. Taylor, "The 1973 Least-Squares Adjustment of the Fundamental Constants.", *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2**, 663 (1973).

Eigene Arbeiten und Publikationen

1. J. S. KOLB, *Elektrische Feldabschirmung in GaAs/AlGaAs-Übergittern und Optische Eigenschaften eines neuartigen dichroitischen Strahlteilers für den THz-Frequenzbereich*, Diplomarbeit, Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main (2001)
2. T. BAUER, J. KOLB, A. B. HUMMEL, H. G. ROSKOS, Y. KOSEVIC, AND K. KÖHLER, *The Coherent Hall Effect in a Semiconductor Superlattice*, Phys. Rev. Lett. **88** 86801 (2002)
3. T. BAUER, J. S. KOLB, T. LÖFFLER, E. MOHLER, H. G. ROSKOS, AND U. C. PERNISZ, *Indium-Tin-Oxide-Coated Glass as Dichroic Mirror for Far-Infrared Electromagnetic Radiation*, J. Appl. Phys. **92** 2210 (2002)
4. T. BAUER, A. B. HUMMEL, J. S. KOLB, H. G. ROSKOS, YU. A. KOSEVIC, AND K. KÖHLER, *The Hall Current of Coherent Electron Wavepackets*, Proceedings of Ultrafast Phenomena XIII, Springer Series in Chemical Physics, 353 (2002)
5. T. BAUER, J. S. KOLB, A. B. HUMMEL, H. G. ROSKOS, YU. A. KOSEVIC, AND K. KÖHLER, *The Coherent Hall Effect: Evolution of the hall current of charge-carrier wavepackets in a semiconductor superlattice*, Proc. 26th Intern. Conf. on the Physics of Semiconductors, ICPS-26, paper N2-3 (2002)
6. T. BAUER, J. S. KOLB, E. MOHLER, H. G. ROSKOS, AND K. KÖHLER, *Terahertz Optical Properties of Ultrathin Doped Contact Layers in GaAs Device Structures*, Semicond. Sci. Tech. **18** 28 (2003)
7. M. REUFER, M. J. WALTER, P. G. LAGOUDAKIS, A. B. HUMMEL, J. S. KOLB, H. G. ROSKOS, U. SCHERF, AND J. M. LUPTON, *Spin-conserving carrier recombination in conjugated polymers*, Nature Mat. **4**, 340 (2005)
8. J. S. KOLB, M. D. THOMSON, M. NOVOSEL, K. SÉNÉCHAL, E. RIVIÈRE, M.-L. BOILLOT AND H. G. ROSKOS, *Characterisation of Fe(II) complexes exhibiting the ligand-driven light-induced spin-change effect using SQUID and magnetic circular dichroism*, angenommen in Comptes Rendues Chimie



Danksagung

Zu dieser Doktorarbeit haben viele Menschen auf unterschiedliche Weise beigetragen, denen ich an dieser Stelle meinen ganz persönlichen Dank aussprechen möchte.

Ich danke meinem Doktorvater Prof. Dr. Hartmut G. Roskos für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe als wissenschaftliche Mitarbeiterin und die Betreuung meiner experimentellen Arbeiten zur MCD-Spektroskopie an Molekülkomplexen. Seine stete Begeisterung für die Physik und die Bereitschaft, Neuland zu betreten, sind vorbildmäßig.

Ich schulde Dr. Marie-Laure Boillot vom Laboratoire de Chimie Inorganique der Université Paris-Sud vielen Dank für die Synthese der Proben und deren magnetische Charakterisierung. Ihre früheren Arbeiten und Publikationen lieferten den Anstoß zu dieser Arbeit. Sie hatte immer ein offenes Ohr für die Fragen einer Physikerin. Die langjährige, fruchtbare Zusammenarbeit hat erst den Erfolg dieser Arbeit ermöglicht. *Merci beaucoup pour tout!*

Ein sehr herzliches Dankeschön geht an Dr. Frank. Neese, Dr. Stergios Piligkos und Andreas Göbels vom MPI für Bioinorganische Chemie in Mülheim an der Ruhr. Ihre Bereitschaft, mich in die experimentellen Geheimnisse der MCD-Spektroskopie bei meinem Besuch in ihrem Labor einzuführen, hat wesentlich zu dem Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Sie hatten jederzeit ein offenes Ohr für meine Fragen. Insbesondere Dr. Neese gilt mein Dank, der uns sein Programm zur Auswertung der MCD-Spektren zur Verfügung gestellt hat und uns somit die Arbeit erleichtert hat.

Bei Prof. Dr. Josef Wachtveitl möchte ich mich für seine Unterstützung und die Anlaufhilfe bei unseren zeitaufgelösten Messungen der Photoisomerisation, sowie für die Übernahme des Zweitgutachtens bedanken.

Dr. Mark Thomson danke ich für die Beantwortung meiner Fragen zur Chemie, zu zeitaufgelösten Messungen, zu Matlab und allem möglichem anderen. Vielen Dank für die Umsetzung des Auswerteprogramms in Matlab, bei mir hätte es wohl etwas länger gedauert!

Ein herzliches Dankeschön gebührt Dipl. Ing. Marcus Abt und Bernhard Klug für den Aufbau des Reinraums, die Beschaffung der Chemikalien und ihre Hilfestellung im Reinraum. Ohne ihre hilfsbereite und zupackende Art hätte auch die Installation der Labore im Neubau (und speziell des Magnetkryostaten) viel länger gedauert. Vielen Dank für das frühmorgendliche Anstellen der Temperaturregelung am Kryostaten, das hat mir viel Zeit erspart!

Ich danke meiner langjährigen Zimmergenossin Dr. Anne Beate Hummel für die schöne Zeit und die viele unkomplizierte Hilfe! Ich werde nie die gute Zusammenarbeit an den Kryostaten, beim Aufdampfen und bei vielen anderen Gelegenheiten vergessen. Durch alle Probleme (insbesondere Freitags abends mit den Kryostaten, wenn wirklich alles schief ging) konnten wir uns gegenseitig mit einem Lachen helfen, so daß wir nie verzweifeln mußten! Wir teilen die Erinnerung an viele gemeinsame Laborstunden, Diskussionen über Physik und anderes bei einem Kaffee oder Eis.

Ein riesiges Dankeschön geht an Dr. Kai Rönnburg, der mir einen guten Start mit der magneto-optischen Messtechnik ermöglicht und anschließend weitere Hilfe wahr gemacht hat. Außerdem vielen Dank für die ab und zu mal nötige Rettung meines Computers und die Lösung auftretender Druckprobleme. Sein gutes Händchen im Labor und seine hilfsbereite Art (wenn man einen kleinen Ausflug zum nächstgelegenen Bäcker gemacht hat) haben das Leben im Labor und Büro bereichert.

Dipl. Phys. Miljenko Novosel hat mit seiner Diplomarbeit über die Photoisomerisation der Styrylpyridin-Liganden einen wichtigen Beitrag zu dieser Arbeit geleistet. Für die Konstruktion des Aufbaus für die Messung der optischen Zeitserien, die erste Präparation von dünnen Filmen sowie die allgemeine Hilfe im Labor möchte ich ihm danken. Vielen Dank auch für die Betreuung der Rechner, der Drucker und der sonstigen Ausrüstung, die für einen reibungslosen Arbeitsablauf notwendig sind.

Ein großes Lob und vielen Dank geht an alle eifrigen Stickstoff-Nachfüller am Wochenende: Cand. Phys. Volker Blank, Dipl. Phys. Claudia Blöser, Dr. Anne Beate Hummel, Dr. Alvydas Lisauskas, M. Sc. Gabriel Loata, Dipl. Phys. Markus Kress, Dr. Kai Rönnburg, Dr. Robert Sachs und Dipl. Phys. Robert Wipf. Ich habe hoffentlich keinen vergessen. Ihr wart alle klasse!

Ganz herzlich danke ich allen Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt unter der Leitung von Herbert Hassenpflug und Knut Pfeiffer für die Anfertigung diverser Probenhalter und anderer Werkstücke. Ihre guten Ideen zur Umsetzung der Komponenten für meine experimentellen Aufbauten, ihr Verständnis für die Eile, mit der wir irgendwas gebraucht haben und ihre Bereitschaft, uns auch noch nach Dienstschluss zu helfen sind für eine solche experimentelle Arbeit unerlässlich. Nie werde ich außerdem den Tag vergessen, am dem Knut Pfeiffer und Frank Schaun mir mehrere Stunden beim Aufbau des Magnetkryostaten geholfen haben und mich damit, als sonst keiner die Schrauben aufgekriegt hat, gerettet haben.

Ein riesiges Dankeschön geht an Siegfried „Sigi“ Rapphahn, der für eine stetige Versorgung mit kalten Flüssigkeiten gesorgt hat und bei Problemen mit den Kryostaten jederzeit zur Stelle war. Das schönste Geschenk war es, morgens im Labor festzustellen, daß ein nettes Heinzelmännchen schon den Kryostaten mit Helium und Stickstoff versorgt hat und ich gleich richtig loslegen konnte!

Frau Marion Jordan möchte ich ganz herzlich für die vielen Gespräche und ihre Anteilnahme an allen Problemen, ihre unermüdliche Hilfe in verwaltungstechnischen Angelegenheiten

und viele Kaffeerunden danken.

Ich danke der gesamten Arbeitsgruppe Roskos mit allen ehemaligen und aktuellen Mitarbeitern für alle Unterstützung und die vielen schönen, bei Kuchen oder Eis zusammen verbrachten Stunden und das angenehme Klima beim Arbeiten.

Nicht vergessen werde ich auch die restlichen Mitarbeiter des Physikalischen Instituts, insbesondere Kerstin Keller, Florian Roth und Gabriele Blendin aus der Gruppe von Prof. Michael Huth. Ihnen und allen Mitgliedern der Forschergruppe danke ich für das nette Arbeitsklima mit einer stetigen Bereitschaft, einander zu helfen, wo es nur geht.

Meinen lieben Kommilitonen Dr. Thorsten Auth, Dr. Claudia Sorg, Dr. André Staudte und Dipl. Geophys. Daniela Polag danke ich für viele nette Gespräche und immer einem offenen Ohr für mich.

Ein herzliches Dankeschön geht an die Korrekturleser dieser Arbeit, an Claudia Sorg, Hedwig Ulrich-Kolb, Roland Bramm und Anne Beate Hummel, sowie allen anderen, die einen Blick hinein geworfen haben.

Vielen herzlichen Dank schulde ich Roland Bramm für die Ablenkung, die Unterstützung und die Geduld mit meiner manchmal schlechten Laune. Vielen Dank für Deine Hilfe in Matlab, die Hilfe mit meinem Rechner und alles andere.

Meinen Eltern, Großeltern und Geschwistern möchte ich für die vielfältige Unterstützung danken. Sie standen immer zu mir und haben mich immer wieder ermutigt. Ohne Euch wäre das alles nicht möglich gewesen!



Curriculum Vitae

Persönliche Daten

Name: Johanna Sophie Kolb
geboren am 18. September 1977 in Heidelberg

Schulbildung

1982 – 1983 Vorschule; Hillside School, Berkeley, California, USA
1983 – 1985 Grundschule; Cragmont School, Berkeley, California, USA
1985 – 1987 Grundschule; Martin Buber Schule, Frankfurt
1987 – 1996 Gymnasium; Schillerschule, Frankfurt
06/1996 Abitur mit der Gesamtnote 1,3

Studium

10/1996 Johann Wolfgang Goethe–Universität, Diplomstudiengang Physik
31.07.1998 Diplom–Vorprüfung in Physik mit der Note „gut“
Nebenfach: Numerische Mathematik
05.2001 Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe *Ultrakurzzeitspektroskopie und Terahertzphysik* bei Prof. Dr. Hartmut G. Roskos: „Elektrische Feldabschirmung in GaAs/AlGaAs–Übergittern und Optische Eigenschaften eines neuartigen dichroitischen Strahlteilers für den THz-Frequenzbereich “
05.09.2001 Diplomprüfung in Physik mit der Note „gut“
Nebenfach: VWL
10/2001 – 08/2006 Johann Wolfgang Goethe–Universität: Promotionsstudium in Physik als Doktorandin in der Arbeitsgruppe *Ultrakurzzeitspektroskopie und Terahertzphysik* bei Prof. Dr. Hartmut G. Roskos

Berufserfahrung

08/1997 – 10/1997 EDV-Hilfskraft bei der Dresdner Bank AG
02/1998 – 04/1998 EDV-Hilfskraft bei der Dresdner Bank AG
04/1999 – 07/2001 Studentische Hilfskraft im Physikalischen Institut:
Anfängerpraktikum
10/2001 – 08/2006 Wissenschaftliche Mitarbeiterin im Physikalischen Institut:
Übungsgruppen und Anfängerpraktikum, Verantwortung für Magnetkryostat- und Kurzpulslasersysteme
seit 09/2006 Philips Technologie GmbH Forschungslaboratorien:
Wissenschaftliche Mitarbeiterin