

Inhalt

1. Einleitung	1
2. Grundlagen	5
2.1. Spin-Crossover-Effekt	5
2.1.1 Ligandenfeldtheorie	5
2.1.2 Berechnung der Gibbs Energie, Entropie und Enthalpie für einen Spinübergang eines Eisen(II)-Modellkomplexes	10
2.1.3 Mögliche Spinübergänge im Festkörper	13
2.1.4. Verwendung der Enthalpie, Entropie und Gibbs Energie zur Untersuchung intramolekularer kooperativer Effekte beim Spinübergang	14
2.2. Resonante Kernstreuung.....	15
2.2.1. Kohärenz der Synchrotronstrahlung.....	16
2.2.2. Nukleare Vorwärtsstreuung.	22
2.2.3. Nukleare inelastische Streuung	23
2.3. Simulation der pDOS mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie an Modellsystemen.....	25
2.3.1 Dichtefunktionaltheorie	25
2.3.2 Frequenzanalyse eines Modellsystems in Gaussian 09	31
3. Material und Methoden	33
3.1. Untersuchte Komplexverbindungen.....	33
3.2. Erzeugung von Synchrotronstrahlung für die resonante Kernstreuung36	
3.2.1. Aufbau und Funktion von Hohlraumresonatoren für die resonante Kernstreuung.	36
3.2.2 Aufbau und Funktionen von Undulatoren	37
3.2.3. Aufbau und Funktionen von Monochromatoren für die resonante Kernstreuung.	39
3.3. Detektoren zur Messung der kernresonant gestreuten Photonen	42
3.4. Versuchsaufbau für kernresonante Streuexperimente	44
3.5. Auswertung der experimentellen Daten.....	46
3 5.1. Aufnahme der NIS-Datensätze.....	46
3.5.2 Berechnung der Phononenzustandsdichtefunktion	47
3.5.3. Berechnung thermodynamischer Parameter aus der pDOS	50

3.6. Dichtefunktionaltheorie Rechnungen.....	53
3.6.1. Konvergenzparameter – Genauigkeit der DFT-Rechnungen	53
3.7. Versuchsaufbau zur simultanen Anwendung von IR-Spektroskopie und NRS	56
3.7.1. Messaufbau zur simultanen Messung von NIS/NFS und Infrarotspektroskopie.	57
3.8. FT-FIR-Spektrometer	60
3.9. Simultane AFM und NIS/NFS Charakterisierung mikrostrukturierter SCO-Filme	61
3.9.1. Präparation eines Probenträgers für simultane AFM- und NIS-Experimente einer mikrostrukturierten Komplexverbindung.....	62
3.9.2. Versuchsaufbau für simultane AFM- und NIS-Experimente	64
4. Ergebnisse und Diskussionen	69
4.1. NIS-Experimente an polynuklearen Eisen(II)-Aminotriazol-Komplexen	69
4.1.1. NIS-Experimente an Eisen(II)-Komplexen unterhalb 150 K.....	70
4.1.2. NIS-Experimente an HS Eisen(II)-Komplexen von 320-380 K.....	72
4.2. Charakterisierung der Molekülschwingungen mit DFT-Rechnungen an Modellen	75
4.2.1. Verwendete LS Modellsysteme.....	75
4.2.2. Vergleich der berechneten pDOS der verschiedenen LS Modellsysteme mit den experimentellen Daten	78
4.2.3. Charakterisierung der LS Markerbanden mit Hilfe der simulierten Modelle und deren berechneten pDOS.....	88
4.2.4. Vergleich der Markerbanden aus den kernresonanten Streuversuchen mit denen optischer Spektroskopieverfahren wie Raman- und IR-Spektroskopie	106
4.2.5. Verwendete HS Modellsysteme	115
4.2.6. Vergleich der berechneten pDOS der verschiedenen HS Modellsysteme mit den experimentellen Daten	117
4.2.7. Charakterisierung der HS Markerbanden mit Hilfe der simulierten Modelle und deren berechneten pDOS..	120
4.2.8. Vergleich der LS und der HS Schwingungsbanden	133
4.3. Bestimmung thermodynamischer Parameter aus der pDOS	136
4.3.1. Vergleich der thermodynamischen Parameter aus der pDOS verschiedener Komplexverbindungen.....	136
4.3.2. Vergleich der thermodynamischen Parameter aus der pDOS von Simulation und Experiment	140

4.4. Einfluss der intramolekularen Kooperativität auf die Moden in Spin-Mischsystemen.....	141
4 4.1. Untersuchung einer charakteristischen Mode in den pDOS verschiedener Modellsysteme mit unterschiedlichem Spinzustand der Eisen(II)-Ionen	142
4.4.2. Untersuchung des Einflusses des Spinzustands der Eisen(II)-Ionen auf die Schwingungen in der experimentellen pDOS	148
4.5. Quantifizierung der intramol. Kooperativität in 1D polynuklearen SCO-Systemen	153
4.5 1 Verwendete Modellsysteme zur Charakterisierung der intramolekularen Kooperativität.....	153
4.5.2. Das Modell des Eisen-Aminotriazol-Trimers	154
4 5.3 Das Modell des Eisen-Alkyltriazol-Trimers	161
4.5.4. Das Modell des Tetrazol-Trimers.....	170
4.5 5. Das Modell des Eisen-Aminotriazol-Pentamers	174
4.5 6. Temperaturabhängige intramolekulare Kooperativität	182
4.5.7. Zusammenfassung intramolekulare Kooperativität. . . .	187
5. Zusammenfassung und Ausblick.....	189