

# Inhaltsverzeichnis

|                                                                                               |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. Einleitung .....</b>                                                                    | <b>1</b>  |
| <b>2. Physikalische Grundlagen .....</b>                                                      | <b>3</b>  |
| 2.1 Ligandenfeldtheorie und <i>spin crossover</i> Effekt.....                                 | 3         |
| 2.2 <i>Light induced excited spin state trapping</i> (LIESST) .....                           | 8         |
| 2.3 Kooperativität in polynuklearen Metallkomplexen .....                                     | 9         |
| 2.4 Valenztautomerie .....                                                                    | 10        |
| 2.5 Resonante Kernstreuung am Synchrotron .....                                               | 13        |
| 2.5.1 Synchrotronstrahlung und Messaufbau .....                                               | 13        |
| 2.5.2 Kernresonante Streuprozesse .....                                                       | 15        |
| 2.6 Nukleare inelastische Streuung (NIS).....                                                 | 16        |
| 2.6.1 Partielle Zustandsdichte (pDOS).....                                                    | 18        |
| 2.7 Nukleare Vorwärtsstreuung (NFS) .....                                                     | 21        |
| 2.8 Dichtefunktionaltheorie (DFT) .....                                                       | 26        |
| 2.8.1 Funktionale und Basissätze .....                                                        | 28        |
| <b>3. Material und Methoden .....</b>                                                         | <b>31</b> |
| 3.1 Untersuchte Komplexe .....                                                                | 31        |
| 3.1.1 Dinukleare Fe(II)-SCO-Komplexe.....                                                     | 31        |
| 3.1.2 Trinukleare Eisen-Ferrocenkomplexe .....                                                | 34        |
| 3.1.3 Tetranukleare Eisenkomplexe .....                                                       | 36        |
| 3.2 Experimentelle Parameter am Synchrotron .....                                             | 38        |
| 3.2.1 Aufbau zur Durchführung von LIESST-Experimenten .....                                   | 39        |
| 3.2.2 Aufbau zur Durchführung von Kernstreuexperimenten an Einkristallen .....                | 40        |
| 3.3 Probenpräparation für Messungen am Synchrotron .....                                      | 43        |
| 3.4 Berechnung der partiellen Zustandsdichte aus den NIS-Daten .....                          | 44        |
| 3.5 <i>Motif</i> : Ein Softwarepaket zur Analyse von NFS-Spektren .....                       | 44        |
| 3.6 DFT-Rechnungen.....                                                                       | 44        |
| <b>4. Ergebnisse und Diskussion .....</b>                                                     | <b>47</b> |
| 4.1 Charakterisierung des temperaturinduzierten SCO von dinuklearen<br>Fe(II)-Komplexen ..... | 47        |

|                                                                                                                 |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.1.1 NIS-Experimente und DFT-Simulationen am Komplex Z1 .....                                                  | 47  |
| 4.1.1.1 NIS-Experimente an Z1 .....                                                                             | 47  |
| 4.1.1.2 Experimentelle pDOS von Z1 .....                                                                        | 48  |
| 4.1.1.3 DFT-Rechnungen zu Z1 .....                                                                              | 50  |
| 4.1.2 NIS-Experimente und DFT-Simulationen am Komplex Z2 .....                                                  | 64  |
| 4.1.2.1 NIS-Experimente an Z2 .....                                                                             | 64  |
| 4.1.2.2 Experimentelle pDOS von Z2 .....                                                                        | 65  |
| 4.1.2.3 DFT-Rechnungen zu Z2 .....                                                                              | 66  |
| 4.1.3 NIS-Experimente und DFT-Simulationen am Komplex Z3 .....                                                  | 80  |
| 4.1.3.1 NIS-Experimente an Z3 .....                                                                             | 80  |
| 4.1.3.2 Experimentelle pDOS von Z3 .....                                                                        | 81  |
| 4.1.3.3 DFT-Rechnungen zu Z3 .....                                                                              | 82  |
| 4.2 Vergleich der Komplexe in Bezug zur Kooperativität .....                                                    | 101 |
| 4.2.1 Unterschiede in den experimentellen Schwingungsmustern .....                                              | 101 |
| 4.2.2 Vergleich der simulierten pDOS und Untersuchung der zweifachen<br>energetischen Entartung von Moden ..... | 103 |
| 4.2.3 Bindungsabstände .....                                                                                    | 106 |
| 4.2.4 Entropie, Enthalpie und Gibbs Energie .....                                                               | 111 |
| 4.3 Winkelabhängige NIS-Experimente .....                                                                       | 116 |
| 4.3.1 NIS-Spektren aufgenommen am Einkristall von Z1 .....                                                      | 116 |
| 4.3.1.1 Winkelabhängige DFT-Simulationen .....                                                                  | 118 |
| 4.3.2 NIS-Spektren aufgenommen am Einkristall von Z2 .....                                                      | 124 |
| 4.3.2.1 Winkelabhängige DFT-Simulationen .....                                                                  | 125 |
| 4.4 Untersuchung von lichtinduzierten angeregten Zuständen .....                                                | 131 |
| 4.4.1 NFS-Spektren von Z3 nach Wechselwirkung mit Licht .....                                                   | 131 |
| 4.4.2 NIS-Daten und experimentelle pDOS von Z3 nach Wechselwirkung mit Licht ...                                | 132 |
| 4.4.3 Charakterisierung des LIESST-Zustands von Z3 mit DFT-Simulationen .....                                   | 135 |
| 4.5 Thermodynamische Parameter der dinuklearen Komplexe Z1, Z2 und Z3 .....                                     | 139 |
| 4.6 Trinukleare Eisen-Ferrocenkomplexe .....                                                                    | 143 |
| 4.6.1 NFS-Experimente an D1 und D2 .....                                                                        | 143 |
| 4.6.2 NIS-Daten und experimentelle pDOS von D1 und D2 .....                                                     | 144 |
| 4.6.3 DFT-Rechnungen zu D1 und D2 .....                                                                         | 146 |

|                                                                                   |            |
|-----------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.6.4 NFS-Experimente an D3 und D4 .....                                          | 150        |
| 4.6.5 NIS-Daten und experimentelle pDOS von D3 und D4 .....                       | 150        |
| 4.6.6 DFT-Rechnungen zu D3 und D4 .....                                           | 153        |
| 4.7 Tetranukleare Fe-Komplexe mit partieller $^{57}\text{Fe}$ -Substitution ..... | 159        |
| 4.7.1 NFS-Experimente .....                                                       | 159        |
| 4.7.2 NIS-Experimente .....                                                       | 161        |
| 4.7.3 Vergleich experimenteller NIS-Daten mit DFT-Simulationen .....              | 162        |
| 4.8 Tetranuklearer Fe(II)-Grid-Komplex .....                                      | 166        |
| 4.8.1 NFS-Experimente .....                                                       | 166        |
| 4.8.2 NIS-Experimente .....                                                       | 167        |
| 4.8.3 Vergleich experimenteller NIS-Daten mit DFT-Simulationen .....              | 168        |
| <b>5. Zusammenfassung .....</b>                                                   | <b>173</b> |
| <b>6. Literaturverzeichnis .....</b>                                              | <b>177</b> |
| <b>7. Anhang .....</b>                                                            | <b>185</b> |
| 7.1 NIS-Daten von Z1, Z2 und Z3 im Vergleich zu den DFT-Rechnungen .....          | 185        |
| 7.2 Vergleich verschiedener Basissätze und Funktionale von Z1, Z2 und Z3 .....    | 188        |
| 7.3 Vergleich der NIS-Daten von Z1, Z2 und Z3 .....                               | 191        |
| 7.4 Entropie, Enthalpie und Gibbs Energie bei Z1, Z2 und Z3 .....                 | 192        |
| 7.5 Winkelabhängige NIS-Experimente an Z1 und Z2 .....                            | 198        |
| 7.6 NFS-Spektrum von Z1 .....                                                     | 200        |
| 7.7 NFS-Spektren von Z1 vor und nach Bestrahlung mit Licht .....                  | 201        |
| 7.8 Vergleich des temperatur- und lichtinduzierten HS-Zustands von Z3 .....       | 201        |
| 7.9 Normierung LIESST-Differenzspektrum von Z3 .....                              | 202        |
| 7.10 NIS-Spektren von D2 bei 80 und 300 K .....                                   | 203        |
| 7.11 Experimentelles und simuliertes NIS-Spektrum von D1 .....                    | 203        |
| 7.12 Experimentelles und simuliertes NIS-Spektrum von D2 .....                    | 204        |
| 7.13 NFS-Experimente an D3 und D4 .....                                           | 204        |
| 7.14 Berechnete Spindichten von D3 und D4 .....                                   | 207        |
| 7.15 DFT-Simulationen von V1, V2 und V3 .....                                     | 211        |
| 7.16 DFT-Simulationen von V4 .....                                                | 211        |