

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen</b>	<b>4</b>
2.1 Komplexchemie und Spin-Crossover-Effekt . . . . .	4
2.1.1 Ligandenfeldtheorie . . . . .	4
2.1.2 Elektronenbesetzung der Orbitale im oktaedrischen Ligandenfeld . . . . .	9
2.1.3 Thermischer Spinübergang in Fe(II)-Komplexen . . . . .	13
2.1.4 LIESST (Light-Induced Excited Spin State Trapping) Effekt . . . . .	15
2.2 Konventionelle Mössbauer-Spektroskopie . . . . .	17
2.2.1 Grundlagen der Mössbauer-Spektroskopie . . . . .	17
2.2.2 Elektrische Hyperfeinwechselwirkungen . . . . .	19
2.2.3 Magnetische Hyperfeinwechselwirkungen/Spin-Hamilton-Konzept	25
2.2.4 Grundlagen der Dichte-Funktional-Theorie . . . . .	35
<b>3 Material und Methoden</b>	<b>42</b>
3.1 Konventionelle Mössbauer-Spektrometer/Konstruktionen . . . . .	42
3.1.1 Konstruktion und Aufbau eines Mössbauer-Spektroskopie-Messplatzes mit Lichteinkopplung . . . . .	44
3.1.2 Closed-Cycle-Kryostat für die Hochfeld-Mössbauer-Spektroskopie	49
3.1.3 Konstruktion eines Probenhalters für die Hochfeld-Mössbauer-Spektroskopie mit Lichteinkopplung . . . . .	49
3.1.4 Auswertung der Messungen und Präparation der Proben . . . . .	55
3.1.5 Verwendete Leuchtmittel . . . . .	55
3.2 Dichte-Funktional-Theorie . . . . .	57
3.2.1 Basis-Sätze und Funktionale . . . . .	57
3.2.2 Bestimmung der Kohn-Sham-Molekülorbitale mit starkem 3d-Atomorbital Charakter . . . . .	58
<b>4 Eisenhaltige Spin-Crossover-Komplexe mit dem Liganden <i>L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub></i></b>	<b>60</b>
4.1 Einleitung . . . . .	60

---

4.2	Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$ (1) . . . . .	61
4.2.1	Grundlagen . . . . .	61
4.2.2	Charakterisierung des elektronischen Grundzustandes . . . . .	61
4.2.3	Untersuchung des Komplexes nach Einwirkung von Licht verschiedener Wellenlängen . . . . .	63
4.3	Komplex $[(\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2))_2(\text{pndc})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2) . . . . .	67
4.3.1	Grundlagen . . . . .	67
4.3.2	Charakterisierung des elektronischen Grundzustandes . . . . .	68
4.3.3	Untersuchung des Komplexes nach Einwirkung von Licht verschiedener Wellenlängen . . . . .	70
4.3.4	Diskussion: Untersuchung des Komplexes nach Einwirkung von Licht verschiedener Wellenlängen . . . . .	79
4.3.5	Charakterisierung des lichtangeregten Zustandes an Komplex 2 . . . . .	84
4.3.6	Diskussion: Charakterisierung des lichtangeregten Zustandes . . . . .	89
4.4	Diskussion: LIESST-Eigenschaften von Komplex 1 und Komplex 2 . . . . .	92
4.5	Komplex $[(\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2))_2(\text{BiBzIm})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtCN}$ (3) . . . . .	95
4.5.1	Grundlagen . . . . .	95
4.5.2	Charakterisierung des elektronischen Grundzustandes . . . . .	95
4.5.3	Diskussion: Charakterisierung des elektronischen Grundzustandes . . . . .	101
4.5.4	Untersuchung des Komplexes nach Bestrahlung von Licht verschiedener Wellenlängen . . . . .	102
4.6	Komplex $[(\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2))_2(\text{BzImCOO})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,5(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (4) . . . . .	107
4.6.1	Grundlagen . . . . .	107
4.6.2	Charakterisierung des elektronischen Grundzustandes . . . . .	107
4.6.3	Diskussion: Charakterisierung des elektronischen Grundzustandes . . . . .	113
4.6.4	Untersuchung des Komplexes nach Einwirkung von Licht verschiedener Wellenlängen . . . . .	113
4.7	Dichte-Funktional-Theorie-Untersuchungen an <i>high spin</i> Eisenzentren . . . . .	116
4.8	Zusammenfassung und abschließende Diskussion . . . . .	122
<b>5</b>	<b>Eisen-Platin Spin-Crossover-Komplex</b>	<b>125</b>
5.1	Einleitung und Grundlagen . . . . .	125
5.2	Charakterisierung des elektronischen Grundzustandes . . . . .	129
5.3	Untersuchung des Komplexes nach Einwirkung von Licht verschiedener Wellenlängen . . . . .	133
<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>		<b>142</b>

<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>145</b>
<b>Anhang A: Formeln</b>	<b>154</b>
<b>Anhang B: Ergänzende Mössbauer-Messungen</b>	<b>155</b>
<b>Anhang C: Molekülorbitale und Strukturparameter</b>	<b>162</b>
<b>Anhang D: Konstruktionszeichnungen und Geräteeigenschaften</b>	<b>167</b>