

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	4
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
3	Material und Methoden	42
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
4	Eisenhaltige Spin-Crossover-Komplexe mit dem Liganden $L-N_4Me_2$	60
4.1	Einleitung	60

4.2	Komplex $[Fe(L-N_4Me_2)(pyc)](ClO_4)$ (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 $[(Fe(L-N_4Me_2))_2(pndc)](ClO_4)_2 \cdot H_2O$ (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 $[(Fe(L-N_4Me_2))_2(BiBzIm)](ClO_4)_2 \cdot 2EtCN$ (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 $[(Fe(L-N_4Me_2))_2(BzImCOO)](ClO_4)_2 \cdot 0,5(CH_3)_2CO$ (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
5	Eisen-Platin Spin-Crossover-Komplex	125
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
	Zusammenfassung und Ausblick	142

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