





# **Intramolekulare Kooperativität und vibronische Eigenschaften von polynuklearen Eisen(II)- Spin-Crossover-Systemen**

Dissertation

Sergej Rackwitz

Vom Fachbereich Physik der Technischen Universität  
Kaiserslautern zur Verleihung des akademischen Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“ genehmigte Dissertation

Betreuer: Prof. Dr. V. Schünemann  
zweiter Bericht: Prof. Dr. R. Diller

Datum der wissenschaftlichen Aussprache: 14.Oktober.2014

D 386



Berichte aus der Physik

**Sergej Rackwitz**

**Intramolekulare Kooperativität und  
vibronische Eigenschaften von  
polynuklearen Eisen(II)-  
Spin-Crossover-Systemen**

D 386 (Diss. Technische Universität Kaiserslautern)

Shaker Verlag  
Aachen 2014

**Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: Kaiserslautern, TU, Diss., 2014

Copyright Shaker Verlag 2014

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-3235-2

ISSN 0945-0963

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: [www.shaker.de](http://www.shaker.de) • E-Mail: [info@shaker.de](mailto:info@shaker.de)

## Abstract

One of the most fascinating properties of some transition metal complexes with a  $d^4$ - $d^8$  electron configuration is the thermally induced reversible change of the spin state of the metal ion. By the occupation of higher energy level d-orbitals the metal ion switches from the low spin to the high spin state. This is followed by changes of the optical and magnetic properties of these complexes, by which the spin change, also called spin-crossover, can be followed. In addition due to these changes of the properties such complexes are promising candidates for the development of electronic displays or memory devices.

One class of such complexes are the polynuclear iron(II)-aminotriazole-compounds. They show an anion dependent spin-crossover around room temperature and also some of them show hysteretic behaviour. Thus there is a temperature range, in which both the low spin and the high spin state are stable. For the development of memory devices this is a major requirement. Cooperative behaviour between the switching sites is known as the major cause for the occurrence of a hysteresis during the spin-crossover of these complexes. It is the influence of the spin-crossover of the central ion by neighbouring centres. In this context the investigation of the intramolecular cooperativity between the iron(II)-ions of the polynuclear iron-aminotriazole-complexes is of particular interest. It is transmitted by the ligand, which connects two iron(II)-ions together. The investigation of the iron-ligand-vibrations therefore allows a deeper understanding of the intramolecular cooperativity.

By means of nuclear inelastic scattering (NIS) experiments these iron-ligand-vibrations of different iron-aminotriazole-compounds with varying spin states of the iron(II)-ions are studied. The comparison with simulated vibrational spectra, obtained by density functional theory (DFT) calculations of different model complexes, results in additional information about those vibrations, for example the displacements of the participating atoms or the changes of energy of the vibrations due to the spin switching of the central ion. The comparison of the marker bands of the low spin respectively high spin state of the iron(II)-ions shows, that due to the cooperative behaviour only separated parts of the polynuclear iron(II)-aminotriazole-chain under-

go the spin change, which is why the marker bands change their position and relative energy in the vibrational spectra.

Additional DFT enthalpy calculations on model complexes reveal that the stiffness of the bridging ligand has a substantial influence on the strength of the intramolecular cooperativity. Additionally the normal modes of different pentameric model complexes with varying total spin are also calculated. By means of these modes the temperature dependent enthalpy and entropy differences can be determined for the spin-crossover of the central iron(II)-ion with varying spin states of the neighbouring iron ions. In this way, in connection with the Gibbs energy, predictions about the temperature dependent spin-crossover of these iron-aminotriazole-complexes are made.

As a step forward to the realisation of building memory devices based upon these spin-crossover complexes, it is shown by means of nuclear resonant scattering experiments with synchrotron radiation, that micro structured films of the iron-aminotriazole-compounds do undergo a thermally induced spin change. The surface of these microstructures are analysed with an atomic force microscope (AFM), which is part of a new experimental setup for simultaneous nuclear resonant scattering and AFM experiments at a synchrotron.

## Zusammenfassung

Eine der faszinierendsten Eigenschaften einiger Übergangsmetallkomplexe mit einer  $d^4$ - $d^8$ -Elektronenkonfiguration ist die thermisch induzierbare reversible Spinzustandsänderung des Metallions. Durch die Besetzung energetisch höher liegender d-Orbitale schaltet das Metallion vom *low spin* in den *high spin* Zustand. Die Folge sind Änderungen der optischen und magnetischen Eigenschaften dieser Komplexe, wodurch der Spinwechsel, auch Spin-Crossover genannt, sehr gut verfolgt werden kann. Zudem sind solche Komplexe auf Grund dieser Eigenschaftsänderungen vielversprechende Kandidaten für die Entwicklung von elektronischen Displays oder von Speichermedien.

Zu dieser Klasse von Komplexen zählen auch die polynuklearen Eisen(II)-Aminotriazol-Verbindungen. Diese zeigen in Abhängigkeit vom verwendeten Anion einen Spin-Crossover im Bereich der Raumtemperatur und zudem zeigen einige von ihnen auch eine Hysterese beim Spinwechsel. Somit existiert ein Temperaturbereich, in dem sowohl der *low spin* als auch der *high spin* Zustand stabil vorliegen können. Für die Entwicklung von Speichermedien ist das eine Grundvoraussetzung. Als Ursache für das Auftreten einer Hysterese in solchen Komplexverbindungen gilt kooperatives Verhalten zwischen den schaltenden Zentren, also die Beeinflussung des Spin-Crossovers eines Zentralions durch die benachbarten Zentren. Besonders interessant ist in diesem Zusammenhang die Untersuchung der intramolekularen Kooperativität zwischen den Eisen(II)-Ionen der polynuklearen Eisen-Aminotriazol-Komplexe. Diese wird durch die von je zwei Eisen(II)-Ionen gemeinsam gebundenen Liganden vermittelt. Die Untersuchung der Eisen-Ligand-Schwingungen ermöglicht ein besseres Verständnis der intramolekularen Kooperativität.

In dieser Arbeit werden Eisen-Ligand-Schwingungen verschiedener Eisen-Aminotriazol-Verbindungen bei unterschiedlichen Spinzuständen der Eisen(II)-Ionen mit kerninelastischen Streuexperimenten (NIS) untersucht. Der Vergleich mit durch Dichtefunktionaltheorie (DFT) Rechnungen simulierten Schwingungsspektren ergibt weitere Informationen über diese Schwingungen, wie z.B. die Art der Auslenkungen der beteiligten Atome oder die Änderung der Energie der

Schwingungen durch den Spinwechsel des Zentralions. Der Vergleich der Markerbanden für den *low spin* bzw. *high spin* Zustand des Eisen(II)-Ions zeigt zudem, dass auf Grund des kooperativen Verhaltens nur einzelne Abschnitte der polynuklearen Eisen-Aminotriazol-Kette einen Spinwechsel durchführen, wodurch sich die Positionen und die relativen Intensitäten der Markerbanden in den Schwingungsspektren ändern.

Weitere DFT-Berechnungen zur Enthalpie an Modellkomplexen zeigen, dass die Steifigkeit des brückenden Liganden wesentlichen Einfluss auf die Stärke der intramolekularen Kooperativität hat. Zudem werden die Normalmoden verschiedener pentanuklearer Modellkomplexe mit unterschiedlichem Gesamtspin berechnet. Mit deren Hilfe können die temperaturabhängigen Enthalpie- und Entropiedifferenzen für den Spin-Crossover des zentralen Eisen(II)-Ions mit unterschiedlichem Spinzustand der benachbarten Eisen(II)-Ionen bestimmt werden. Zusammen mit der Gibbs Energie werden so Vorhersagen über den temperaturabhängigen Spin-Crossover dieser Eisen-Aminotriazol-Komplexe gemacht.

Um der Realisierung von Speichermedien auf Basis dieser Spin-Crossover-Komplexe näher zu kommen, wird zusätzlich mit Hilfe resonanter Kernstreuexperimente am Synchrotron gezeigt, dass mikrostrukturierte Filme der Eisen-Aminotriazol-Verbindungen einen thermisch induzierten Spinwechsel durchführen. Die Oberfläche dieser Mikrostrukturen wird mit Hilfe eines Rasterkraftmikroskops (AFM) analysiert, das Bestandteil eines neuen Messaufbaus für simultane Kernstreuexperimente und AFM-Analysen am Synchrotron ist.

# Inhalt

<b>1. Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2. Grundlagen.....</b>	<b>5</b>
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
<b>3. Material und Methoden .....</b>	<b>33</b>
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
<b>4. Ergebnisse und Diskussionen .....</b>	<b>69</b>
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-Alkyltriaazol-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
<b>5. Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>189</b>