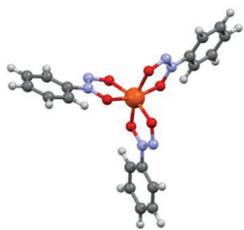
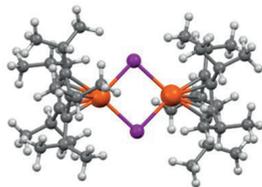


# Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften und der molekularen Schwingungsmoden von mono- und polynuklearen Eisenkomplexen

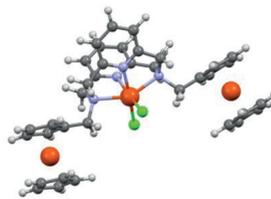
Andreas Omlor



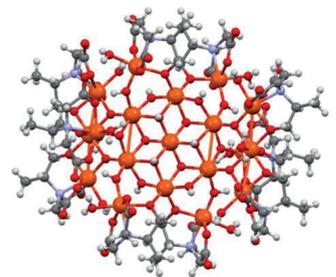
1



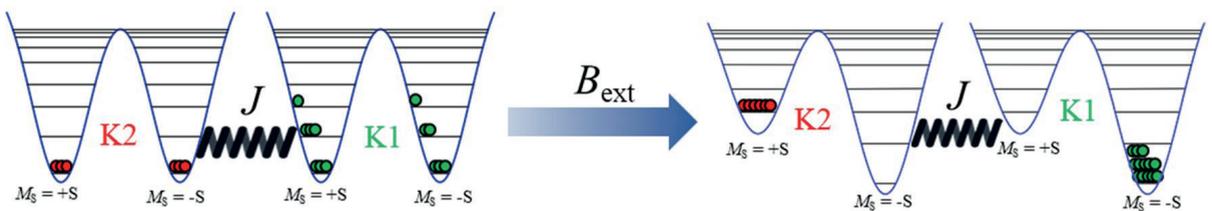
2



3



19



# Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften und der molekularen Schwingungsmoden von mono- und polynuklearen Eisenkomplexen

Dissertation

Andreas Omlor

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

Betreuer: Prof. Dr. V. Schünemann  
Zweitgutachter: Prof. Dr. H. Sitzmann

Datum der wissenschaftlichen Aussprache: 11.12.2020

D386



Berichte aus der Physik

**Andreas Omlor**

**Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften  
und der molekularen Schwingungsmoden von  
mono- und polynuklearen Eisenkomplexen**

D 386 (Diss. Technische Universität Kaiserslautern)

Shaker Verlag  
Düren 2021

**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., 2020

Copyright Shaker Verlag 2021

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

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-7900-5

ISSN 0945-0963

Shaker Verlag GmbH • Am Langen Graben 15a • 52353 Düren

Telefon: 02421 / 99 0 11 - 0 • Telefax: 02421 / 99 0 11 - 9

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

THERE IS NO SUBJECT, HOWEVER COMPLEX,  
WHICH, IF STUDIED WITH PATIENCE AND  
INTELLIGIENCE WILL NOT BECOME MORE COMPLEX

D. Gordon Rohman



---

# Abstract

The development of new storage media and quantum computers has been strongly pushed forward in recent years, due to the limited maximum storage density of conventional storage media. Therefore, research on single-molecule magnets, i.e. molecules that possess intrinsic magnetic properties due to their electronic structure, is being encouraged. Iron is characterized by its unfilled 3d shell and is therefore able to adopt different electronic states, resulting in diverse magnetic properties. In the present work the magnetic and vibrational properties of mono- and polynuclear iron complexes are investigated by spectroscopic methods based on the Mößbauer effect. Conventional Mössbauer spectroscopy allows the analysis of hyperfine interactions and thus provides insight into magnetic properties such as the internal hyperfine field and the magnetic relaxation behavior of iron centers. As molecular vibrations are directly related to the relaxation behavior, a consideration of the vibrational properties using the method of nuclear inelastic scattering (NIS) is also of interest. Theoretical calculations based on density functional theory (DFT) supplement and confirm the respective experimental results. Thus, a deeper understanding and optimization of the magnetic properties is possible.

As exemplified by the studies on the mononuclear iron complex  $\text{Fe}(\text{O}_2\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$ , the change in temperature of the system can have an influence on the relaxation time and thus also on the internal hyperfine field registered by the  $^{57}\text{Fe}$  core, but also on the vibrational properties. Between  $T = 4.2\text{ K}$  and  $T = 40\text{ K}$  the transition between intermediate and fast relaxation takes place on the nanosecond time scale of Mössbauer spectroscopy. Even though an increase of the thermal energy should not have any effect on the vibrational density of states, differences can be observed. The small number of different molecular vibrations, an effect which is due to the small number of atoms in the molecule, allows a detailed analysis of the band shape of the individual modes.

The investigations on dinuclear iron complexes of the series  $[\text{}^5\text{CpFeX}]_2$  ( $\text{X} = \text{OH}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ,  ${}^5\text{Cp} = \text{Pentaisopropylcyclopentadienyl}$ ) allow a deeper understanding of the coupling of the neighboring spin-bearing iron centers. It is shown that both the structural properties, such as the distance between the spin centers, and the bridging ligand exert an influence on the type and intensity of the spin coupling. For these dimeric complexes, the experiments in external magnetic fields indicate that the contribution of spin-orbit coupling exceeds the contribution of the Fermi

---

contact term to the internal hyperfine field. In fact, the systems under study are rare examples of iron(II) high-spin complexes exhibiting a positive internal hyperfine field.

For the trinuclear iron-ferrocene complex  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L-N}_4(\text{CH}_2\text{Fc})_2\text{Cl}_2)]^+$  an electron-transfer interaction between the ligand and the central ion due to a UV/Vis band in the typical range for ligand-to-metal charge transfer (LMCT) reactions was suspected, but could not be confirmed in this work by Mössbauer spectroscopy and NIS experiments. Nevertheless, there are indications that light-induced excitation of the ligand could lead to changes in the vibrational behavior.

The polynuclear iron complex  $[\text{Fe}_{19}(\text{methedi})_{10}(\text{OH})_{14}(\text{O})_6(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{NO}_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$  has 19 iron centers and is similar in structure, but on a much smaller scale, to the iron storage protein ferritin known from the human body. This complex shows properties of a single-molecule magnet at temperatures near absolute zero. The experiments carried out at  $T = 4.2 \text{ K}$  show slowly relaxing coupled spin systems, which produce an unusual behavior of the internal hyperfine fields. Two hyperfine fields with different signs could be identified in this molecule. Furthermore, a model was developed to explain the antiparallel coupling of the two spin components. Taking advantage of the fact that this coupling is also maintained at  $T = 40 \text{ K}$ , despite the reached limit case of fast relaxation, the magnetic moment of this system was determined as  $\mu = 40,2 \mu_{\text{B}}$  by Mössbauer spectroscopy at different external magnetic fields.

---

# Kurzfassung

Die Entwicklung neuer Speichermedien und Quantencomputer wird in den letzten Jahren stark vorangetrieben, da die maximale Speicherdichte konventioneller Speichermedien limitiert ist. Daher wird die Forschung an Einzelmolekülmagneten, also Molekülen, die aufgrund ihrer elektronischen Struktur, intrinsisch magnetische Eigenschaften besitzen, forciert. Eisen zeichnet sich durch seine nicht voll besetzte 3d-Schale aus und ist somit in der Lage, verschiedene elektronische Zustände anzunehmen, was in unterschiedlichen magnetischen Eigenschaften resultiert. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die magnetischen und vibronischen Eigenschaften von mono- und polynuklearen Eisenkomplexen mit Hilfe von spektroskopischen Methoden, die auf dem Mößbauer-Effekt basieren, untersucht. Die konventionelle Mössbauer-Spektroskopie ermöglicht dabei eine Analyse der Hyperfeinwechselwirkungen und gibt damit einen Einblick in magnetischen Eigenschaften, wie das interne Hyperfeinfeld und das magnetische Relaxationsverhalten der Eisenzentren. Da Molekülschwingungen direkt mit dem Relaxationsverhalten verknüpft sind, ist zudem eine Betrachtung der vibronischen Eigenschaften mit der Methode der inelastischen Kernstreuung (NIS) von Interesse. Die jeweiligen experimentellen Ergebnisse werden durch theoretische Berechnungen auf Grundlage der Dichte-Funktional-Theorie (DFT) ergänzt und bestätigt. Somit sind ein tieferes Verständnis und eine Optimierung der magnetischen Eigenschaften möglich.

Am Beispiel des mononuklearen Eisenkomplexes  $\text{Fe}(\text{O}_2\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$  wird gezeigt, dass die Änderung der Temperatur des Systems einen Einfluss auf die Relaxationszeit und somit auf das interne Hyperfeinfeld, das vom  $^{57}\text{Fe}$ -Kern registriert wird, aber auch auf die vibronischen Eigenschaften haben kann. Zwischen  $T = 4,2\text{ K}$  und  $T = 40\text{ K}$  findet der Übergang zwischen intermediärer und schneller Relaxation auf der im Nanosekundenbereich liegenden Zeitskala der Mössbauer-Spektroskopie statt. Eine Erhöhung der thermischen Energie sollte allerdings keine Auswirkung auf die vibronische Zustandsdichte haben, dennoch sind Unterschiede zu erkennen. Die geringe Anzahl an unterschiedlichen Molekülschwingungen, ein Effekt der auf die kleine Atomanzahl im Molekül zurückzuführen ist, ermöglicht eine detaillierte Analyse der Bandenform der einzelnen Moden.

Die Untersuchungen an zweikernigen Eisenkomplexen der Reihe  $[\text{}^5\text{CpFeX}]_2$  ( $\text{X} = \text{OH}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{}^5\text{Cp} = \text{Pentaisopropylcyclopentadienyl}$ ) ermöglichen ein tieferes Verständnis der Kopplung der benachbarten Spin tragenden Eisenzentren. Dabei wird gezeigt,

---

dass sowohl die strukturellen Eigenschaften, wie der Abstand der Spinzentren, als auch der Brückenligand einen Einfluss auf die Art und die Intensität der Spin-Kopplung haben. Experimente in externen Magnetfeldern weisen darauf hin, dass bei diesen dimeren Komplexen der Beitrag der Spin-Bahn-Kopplung den Anteil des Fermi-Kontakt-Terms am internen Hyperfeinfeld übersteigt. In der Tat sind die untersuchten Systeme seltene Beispiele für Eisen(II) *high-spin* Komplexe mit einem positiven internen Hyperfeinfeld.

Für den trinuklearen Eisen-Ferrocen-Komplex  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L-N}_4(\text{CH}_2\text{Fc})_2\text{Cl}_2)]^+$  wurde eine elektronenübertragende Wechselwirkung zwischen dem Liganden und dem Zentrallion aufgrund einer UV/Vis Bande im typischen Bereich für *ligand-to-metal charge transfer* (LMCT) Reaktionen vermutet, welche aber im Rahmen dieser Arbeit durch Mössbauer-Spektroskopie- und NIS Experimente nicht bestätigt werden konnte. Dennoch gibt es Hinweise darauf, dass eine lichtinduzierte Anregung des Liganden zu Veränderungen im Schwingungsverhalten führen könnte.

Der polynukleare Eisenkomplex  $[\text{Fe}_{19}(\text{metheidi})_{10}(\text{OH})_{14}(\text{O})_6(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{NO}_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$  besitzt 19 Eisenzentren und ähnelt im Aufbau, allerdings im weitaus kleineren Maßstab, dem aus dem menschlichen Körper bekannten Eisenspeicherprotein Ferritin. Dieser Komplex zeigt bei Temperaturen nahe des absoluten Nullpunkts Eigenschaften eines Einzelmolekülmagneten. Die durchgeführten Experimente bei  $T = 4,2 \text{ K}$  zeigen langsam relaxierende gekoppelte Spinsysteme, die ein ungewöhnliches Verhalten der internen Hyperfeinfelder erzeugen. So konnten in diesem Molekül zwei Hyperfeinfelder mit unterschiedlichen Vorzeichen identifiziert werden. Weiterhin wurde ein Modell entwickelt, mit dem die antiparallele Kopplung der beiden Spinkomponenten erklärt werden kann. Unter Ausnutzung der Tatsache, dass diese Kopplung auch bei  $T = 40 \text{ K}$ , trotz des erreichten Grenzfalles der schnellen Relaxation, erhalten ist, wurde mittels Mössbauer-Spektroskopie bei verschiedenen externen Magnetfeldern das magnetische Moment dieses Systems als  $\mu = 40,2 \mu_{\text{B}}$  bestimmt.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1. Elektronische Effekte in Eisenkomplexen . . . . .	5
2.1.1. Ligandenfeld . . . . .	5
2.1.2. Spin-Hamilton-Formalismus . . . . .	7
2.1.3. Spinkopplungen . . . . .	8
2.1.4. Magnetisches Moment . . . . .	9
2.1.5. Relaxation in Systemen mit hohem Spin . . . . .	10
2.2. Mössbauer-Spektroskopie . . . . .	14
2.2.1. Mößbauer-Effekt . . . . .	14
2.2.2. Isomerieverschiebung . . . . .	16
2.2.3. Quadrupolaufspaltung . . . . .	17
2.2.4. Magnetische Aufspaltung . . . . .	18
2.2.5. Relaxationseffekte . . . . .	21
2.3. Resonante Kernstreuung am Synchrotron . . . . .	24
2.3.1. Nukleare Vorwärtsstreuung (NFS) . . . . .	25
2.3.2. Nukleare Inelastische Streuung (NIS) . . . . .	27
2.4. Dichtefunktionaltheorie (DFT) . . . . .	28
2.4.1. Funktionale und Basissätze . . . . .	28
2.4.2. <i>Broken-symmetry</i> Methode . . . . .	30
<b>3. Material und Methoden</b>	<b>33</b>
3.1. Untersuchte Komplexe . . . . .	33
3.1.1. Mononuklearer Eisenkupferron-Komplex $\text{Fe}(\text{O}_2\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$ . . . . .	33
3.1.2. Dinukleare Eisencyclopentadienyl-Komplexe $[\text{}^5\text{CpFeX}]_2$ . . . . .	34
3.1.3. Trinuklearer Eisen-Ferrocen-Komplex $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L-N}_4(\text{CH}_2\text{Fc})_2\text{Cl}_2)^+$ . . . . .	35
3.1.4. Polynuklearer Eisen-Komplex $\text{Fe}_{19}\textit{metheidi}$ . . . . .	37
3.2. Konventionelle Mössbauer-Spektroskopie . . . . .	38
3.2.1. Aufbau zur Durchführung von Mössbauer-Spektroskopie Ex- perimenten . . . . .	38
3.2.2. Probenpräparation für die Mössbauer-Spektroskopie . . . . .	41
3.2.3. Auswertung von Mössbauerspektren . . . . .	41

3.3.	Synchrotron-basierte Kernstreuexperimente . . . . .	43
3.3.1.	Aufbau zur Durchführung von Experimenten an der PETRA III <i>high resolution dynamics beamline</i> P01 am Forschungszen- trum DESY in Hamburg . . . . .	44
3.3.2.	Probenpräparation für NFS und NIS Experimente . . . . .	44
3.3.3.	Auswertung experimenteller Daten . . . . .	45
3.4.	Dichtefunktionaltheorie (DFT) Rechnungen . . . . .	46
3.4.1.	Strukturoptimierung und Frequenzrechnung . . . . .	46
3.4.2.	Mössbauerparameter, Nullfeldaufspaltung und Hyperfeinkopp- lungstensor . . . . .	47
3.4.3.	Kopplungskonstanten . . . . .	48
<b>4.</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>49</b>
4.1.	Mononuklearer Eisen(III)kupferron-Komplex ( $\text{Fe}(\text{O}_2\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ) . . . . .	49
4.1.1.	Temperaturabhängige Mössbauer-Spektroskopie am Komplex $\text{Fe}(\text{O}_2\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$ . . . . .	49
4.1.2.	Mössbauer-Spektroskopie mit externem Magnetfeld . . . . .	51
4.1.3.	Temperaturabhängige NIS Experimente zur Untersuchung der molekularen Schwingungsmoden . . . . .	53
4.1.4.	Fazit . . . . .	60
4.2.	Dinukleare Eisen(II)cyclopentadienyl-Komplexe . . . . .	61
4.2.1.	Mössbauer Experimente zur Bestimmung des Hyperfeinfeldes $B_{\text{hf}}$ und der Relaxationszeit $\tau$ . . . . .	61
4.2.2.	NFS Experimente . . . . .	82
4.2.3.	Untersuchung der vibronischen Eigenschaften . . . . .	83
4.2.4.	Fazit . . . . .	91
4.3.	Trinuklearer Eisen(III)-Ferrocen-Komplex . . . . .	92
4.3.1.	Temperaturabhängige Mössbauer-Spektroskopie am Komplex $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L}-\text{N}_4(\text{CH}_2\text{Fc})_2\text{Cl}_2)^+$ . . . . .	92
4.3.2.	Mössbauer-Spektroskopie mit externem Magnetfeld . . . . .	96
4.3.3.	NFS Experimente . . . . .	99
4.3.4.	Untersuchung der vibronischen Eigenschaften . . . . .	102
4.3.5.	Diskussion und Fazit . . . . .	111
4.4.	Polynuklearer Eisen(III)-Komplex $\text{Fe}_{19}$ <i>metheidi</i> . . . . .	113
4.4.1.	Temperaturabhängige Mössbauer-Spektroskopie . . . . .	113
4.4.2.	Mössbauer-Spektroskopie mit externem Magnetfeld . . . . .	114

4.4.3. Bestimmung des magnetischen Moments $\mu$ . . . . .	120
4.4.4. Fazit . . . . .	125
<b>5. Zusammenfassung</b>	<b>127</b>
<b>6. Literaturverzeichnis</b>	<b>131</b>
<b>A. Anhang</b>	<b>139</b>
A.1. Anhang zum Kapitel Material und Methoden . . . . .	139
A.2. Anhang zum Kapitel Mononuklearer Eisen(III)kupferron-Komplex . .	140
A.3. Anhang zum Kapitel Dinukleare Eisen(II)cyclopentadienyl-Komplexe	147
A.4. Anhang zum Kapitel Trinuklearer Eisen(III)-Ferrocen-Komplex . . .	153
A.5. Anhang zum Kapitel Polynuklearer Eisen(III)-Komplex $\text{Fe}_{19}$ <i>metheidi</i>	159
A.6. Veröffentlichungen . . . . .	167
A.7. Lebenslauf . . . . .	171