



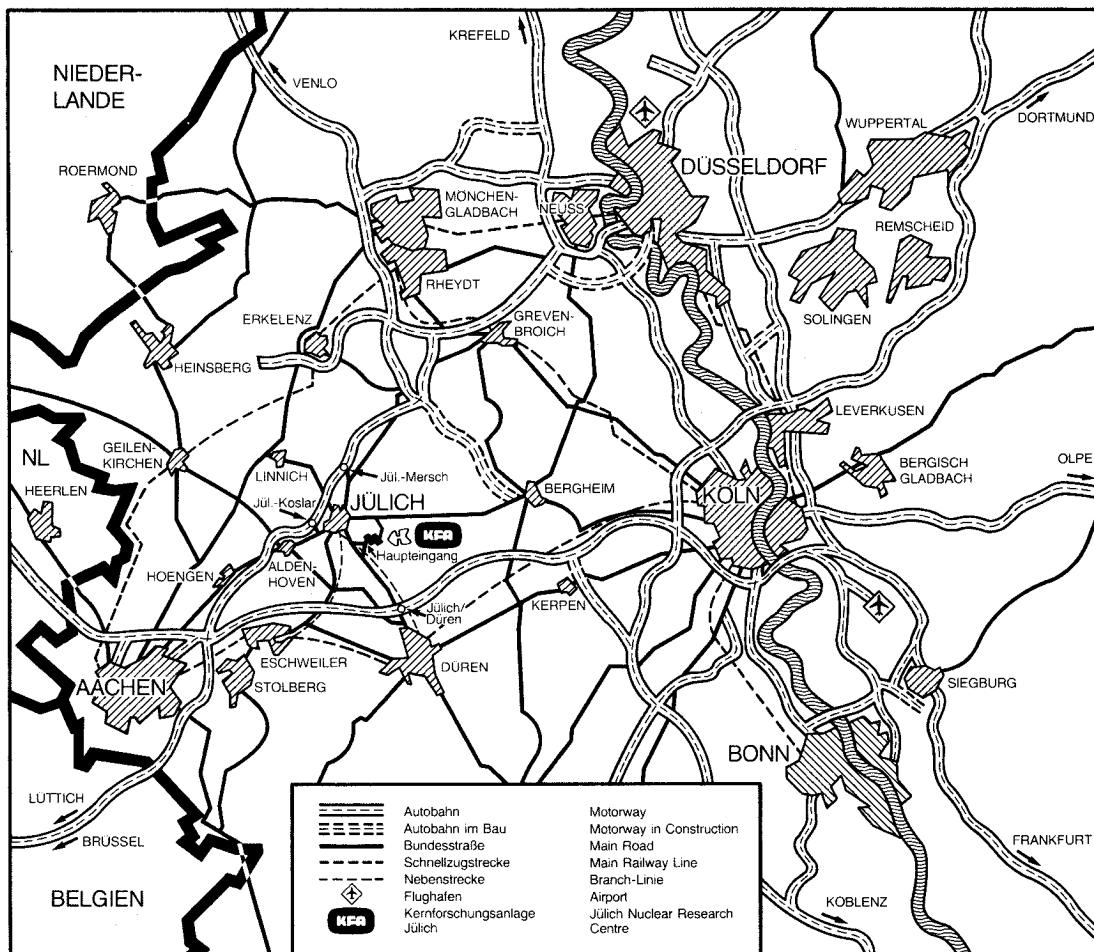
KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH
Institut für Festkörperforschung

**Optisch-spektroskopische
Untersuchungen des durch Bestrahlung
mit Licht erzeugten metastabilen
Zustandes in Natriumnitrosylprussiat-
Einkristallen $\text{Na}_2(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**

von

T. Woike

Jül - 1922
Mai 1984
ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 1922

Institut für Festkörperforschung Jülich – 1922

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: 02461/610 · Telex: 833 556-0 kf d

**Optisch-spektroskopische
Untersuchungen des durch Bestrahlung
mit Licht erzeugten metastabilen
Zustandes in Natriumnitrosylprussiat-
Einkristallen $\text{Na}_2(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**

von

T. Woike

D 38 (Diss. Uni. Köln)

1. The first part of the paper discusses the importance of the study of the history of the English language. It is noted that the English language has a long and rich history, and that the study of its history is essential for a full understanding of the language. The paper then discusses the various factors that have influenced the development of the English language, including the influence of other languages, the influence of social and cultural changes, and the influence of technological advances.

Zusammenfassung:

Der bisher nur aus mößbauerspektroskopischen Untersuchungen und einigen wenigen optischen Messungen bekannte metastabile Zustand in $\text{Na}_2 (\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Einkristallen wurde mit fünf sich in ihren Aussagen ergänzenden Methoden untersucht, nämlich der Absorptions-, Transmissions-, Raman- und Lumineszenzspektroskopie sowie mittels einer Differentialthermoanalyse. Damit konnte erstmals auf der Basis eines neu erstellten Molekülorbital-schemas sein Erzeugungsmechanismus, seine extrem lange Lebensdauer und sein energetischer Aufbau erklärt werden.

Diese Ergebnisse werden durch ESR-Messungen von Elschner und Kruschel sowie durch NMR-Messungen von Haeberlen und Groß bestätigt.

Das Ergebnis dieser Arbeit läßt sich in allgemeiner Form folgendermaßen angeben:

Metastabile Zustände in Übergangsmetallkomplexen treten immer dann auf, wenn ein antibindender "Liganden-zustand" zwischen zwei "Zentralionenzuständen" liegt. Nach einem charge transfer Übergang ($d \rightarrow \pi^*$) wird der Rückprozeß bei hinreichend tiefen Temperaturen durch eine Potentialbarriere verhindert.

Auf Grund dieser Kenntnisse kann das Auftreten des metastabilen Zustandes an weiteren Komplexmolekülen vorausgesagt werden. Eine Anwendung zur Speicherung von Signalen durch lokal begrenzte Erzeugung bzw. Löschung des neuen Zustandes wird vorgeschlagen.

I n h a l t

S e i t e

Zusammenfassung	
1. Einleitung	1
2. Kristallphysikalische Eigenschaften	4
3. Zusammenfassung der wichtigsten mößbauer- spektroskopischen Messungen bezüglich des alten und neuen Zustandes	8
4. Absorptionsverhalten des alten und neuen Zustandes	15
5. Untersuchung der zeitlichen Entwicklung des neuen Zustandes durch Transmissions- spektroskopie	27
6. Lokalisierung der Bindungsänderungen mittels Ramanspektroskopie	36
7. Messung der an das Gitter abgegebenen Energie beim Zerfall des neuen Zustandes durch eine Differentialthermoanalyse	54
8. Schlußdiskussion	57
Anhang	63
Literaturverzeichnis	

1. Einleitung

Untersuchungen an elektronisch metastabilen Niveaus in Molekülen bieten die Möglichkeit, Veränderungen der Elektronenzustände und damit der Bindungseigenschaften nach einem Elektronenübergang zu messen. Daraus kann die für theoretische Betrachtungen wichtige Frage nach der Gültigkeit eines Modells-etwa in einer LCAO-Berechnung-beantwortet werden. Ideal hierfür sind Moleküle, deren angeregte Niveaus eine nahezu unendlich lange Lebensdauer besitzen.

Das Komplexmolekül Natriumnitrosylprussiat (NNP) erfüllt diese Bedingung. Entdeckt wurde dieses Phänomen von Hauser et al. /1,2,3/. Bestrahlt man $\text{Na}_2(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Einkristalle mit intensivem polarisiertem Licht im sichtbaren Spektralbereich ($4000 \text{ \AA} - 5400 \text{ \AA}$) bei Temperaturen unter 160 K, so läßt sich ein neuer elektronischer Zustand erzeugen, der länger als 4 Monate bestehen kann, also extrem langlebig ist. Oberhalb von 160 K zerfällt der Zustand mit einer exponentiellen Zeitabhängigkeit. Der Zyklus Erzeugung-Zerfall ist beliebig oft wiederholbar. Der Kristall erfährt dadurch keine strukturellen oder chemisch-irreversiblen Veränderungen.

Ziel dieser Arbeit ist die Interpretation des neuen Zustandes, zu dem bereits eine Reihe von Publikationen vorliegen /1-3, 11-17/. Die dort dargelegte Annahme, daß die Erzeugung vom Kohärenzgrad des eingestrahlten Lichtes abhängt, kann nach neueren Messungen von Timmermann und Woike /4/ nicht aufrecht erhalten werden. Sie weisen mittels Mößbauerspektroskopie nach, daß der neue Zustand in der gleichen Weise wie mit Laserlicht auch mit dem polarisierten Licht einer Quecksilber-Lampe erzeugbar ist, wenn die Bestrahlung des Kristalls im Intervall $4000 \text{ \AA} - 5400 \text{ \AA}$ erfolgt.

Um eine klare Beschreibung des vorliegenden Phänomens geben zu können, wird zunächst neben den schon bekannten mößbauerspektroskopischen Untersuchungen die Absorptionsspektroskopie angewandt. Dabei wird deutlich, daß die elektronischen Eigenschaften des Nitrosylliganden die entscheidende Rolle am Zustandekommen der Metastabilität spielen. Die Beobachtung der zeitlichen Entwicklung während der Erzeugung des neuen Zustandes mittels zeitaufgelöster Transmissionsspektroskopie zeigt das Vorhandensein eines Mehrniveau-Systems, welches erst nach Stunden ein dynamisches Gleichgewicht erreicht. Durch Ramanspektroskopie kann die Bindung bestimmt werden, an der sich im Molekül die entscheidenden Veränderungen vollziehen. Es ist wiederum der NO-Ligand. Zum Abschluß wird mittels einer Differentialthermoanalyse (DTA) der thermische Zerfall des neuen Zustandes untersucht.

Anhand dieser Messungen wird sukzessive ein Modell entwickelt, mit dem die gewonnenen Ergebnisse erklärt werden können. Zur Diskussion dieser Meßergebnisse werden zuerst die schon von anderen Autoren veröffentlichten Ergebnisse zusammengestellt. Außer im Falle der Transmissionsspektroskopie und der DTA wird von einer Beschreibung des apparativen Aufbaues abgesehen, da es sich um bereits bekannte kommerzielle Apparaturen handelt, an denen keine Veränderungen vorgenommen wurden. Die Präparation der von Haussühl gezüchteten Einkristalle wird im Anhang beschrieben. Dort wird auch das Absorptionsverhalten im neuen und alten Zustand für unterschiedliche Kristalldicken gezeigt.

Simultan zu den eigenen Untersuchungen haben Elschner und Kruschel ESR-Messungen /5/ und Haeberlen und Groß NMR-Messungen am ^{14}N durchgeführt /6/.

2. Kristallphysikalische Eigenschaften

Natriumnitrosylprussiat (NNP) Einkristalle erscheinen bei Tageslicht dunkelrot und kristallisieren in der rhombischen Raumgruppe Pnnm. Sie besitzen die in Abb. 1 dargestellte Morphologie.

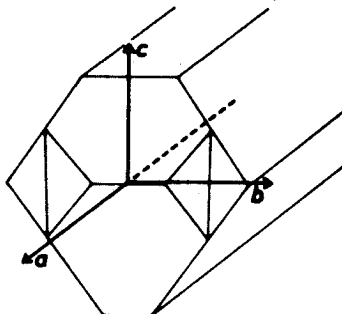


Abb. 1: Form eines NNP-Einkristalls mit internationaler Achsenbezeichnung

Die Bruttoformel von NNP lautet: $\text{Na}_2(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Das Natriumion ist formal einfach positiv Na^+ , das Nitroprussiat-Ion zweifach negativ $(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO})^{2-}$ geladen. Im oktaedrisch aufgebauten Nitroprussiat-Ion wird das formal zweiwertige Eisen $\text{Fe}(\text{II})$ als Zentralion von fünf CN^- -Liganden und einem NO^+ -Liganden umgeben.

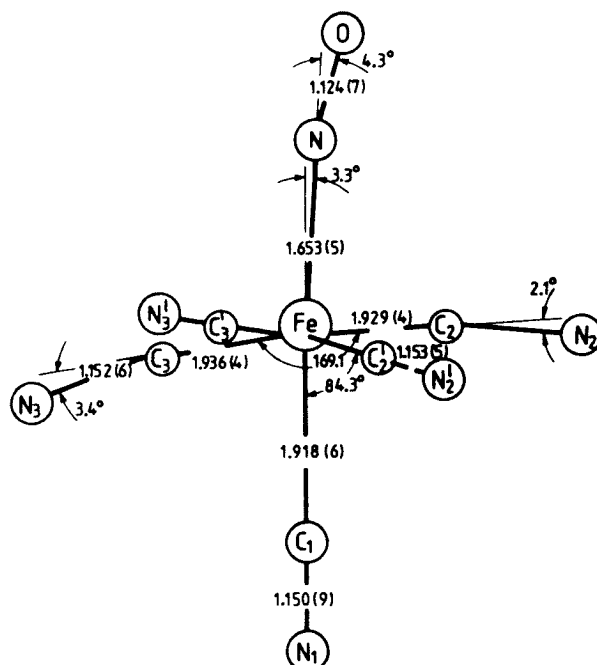


Abb. 2: Struktur des Nitroprussiat-Ions nach /7/

Das Nitroprussiat-Ion erfüllt nur näherungsweise die ideale $4m$ Symmetrie /7/. Erstens befindet sich das Zentralion Fe(II) nicht innerhalb der Ebene, die durch die äquatorialen C-Atome gebildet wird ($0,183 \text{ \AA}$ außerhalb in Richtung NO^+), wobei der Winkel $\text{C}_2\text{-Fe-C}_3$ $169,1^\circ$ beträgt. Zweitens weicht die Verbindungslinie N-O um $7,6^\circ$ von der $4m$ -Symmetrieachse ab, da der Winkel Fe-N-O $175,7^\circ$ und der Winkel $\text{C}_1\text{-Fe-N}$ $176,7^\circ$ beträgt. Dieses Abknicken wird durch Kernspinresonanzmessungen am ^{14}N des NO^+ bestätigt /8/. Hier beträgt die Richtung des Feldgradienten $3,8^\circ$, was mit der durch Röntgenstrukturanalyse gemessenen Abweichung des Sauerstoffs ($4,3^\circ \pm 0,5^\circ$) sehr gut übereinstimmt. Auffallend sind auch die unterschiedlichen Bindungslängen in der Äquatorialebene, sowie die sehr kurze Fe-N Bindung, die sich auch in den Schwingungsspektren deutlich bemerkbar macht.

Sieht man einmal von dieser Symmetrieabweichung ab, so liegen im NNP-Einkristall die Moleküle mit ihren $\text{N}_1\text{-C}_1\text{-Fe-N-O}$ Achsen antiparallel zueinander in der a - b Ebene.

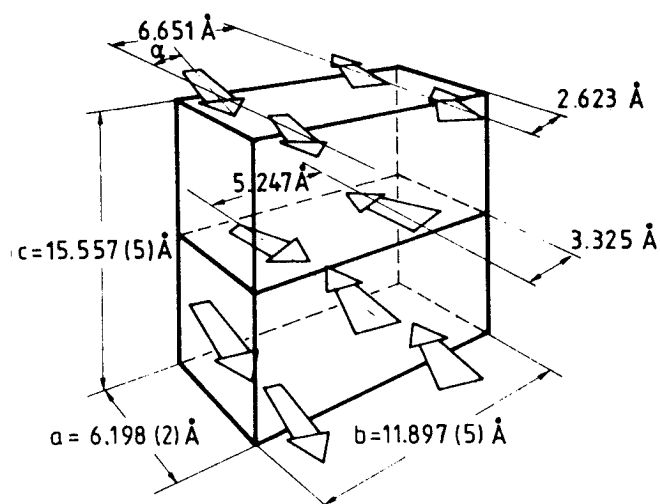


Abb. 3: Schematische Darstellung der Lage der Moleküle in der Einheitszelle

Die rhombische Einheitszelle enthält 4 Nitroprussiat-Moleküle. Sie kristallisiert in der Raumgruppe Pnnm, d.h. der NNP Einkristall besitzt drei aufeinander senkrecht stehende ungleiche Achsen $a \neq b \neq c$, $a \leq b \leq c$. Parallel zur a- und zur b-Achse verlaufen die Normalen auf Gleit-spiegelebenen, parallel zur c-Achse eine zweizählige Achse, senkrecht darauf eine gewöhnliche Spiegelebene.

Die Moleküle besitzen entlang der N_1C_1 -Fe-NO Achse ein permanentes statisches Dipolmoment $((CN)^--Fe^{2+}-(NO)^+)$. Das gesamte statische Dipolmoment verschwindet aber aus Symmetriegründen.

Die Natriumatome sind in Ebenen zwischen den $(Fe(CN)_5NO)^{2-}$ Molekülonen angeordnet. Das Kristallwasser führt eine Flip-Bewegung um 180° mit einer Frequenz von mehr als 200 kHz aus /8/. Mittels Differentialthermoanalyse wurde die Bindungsenthalpie des H_2O zu 27,65 kcal/Mol bestimmt, was einer Energie von 1,2 eV/ H_2O entspricht.

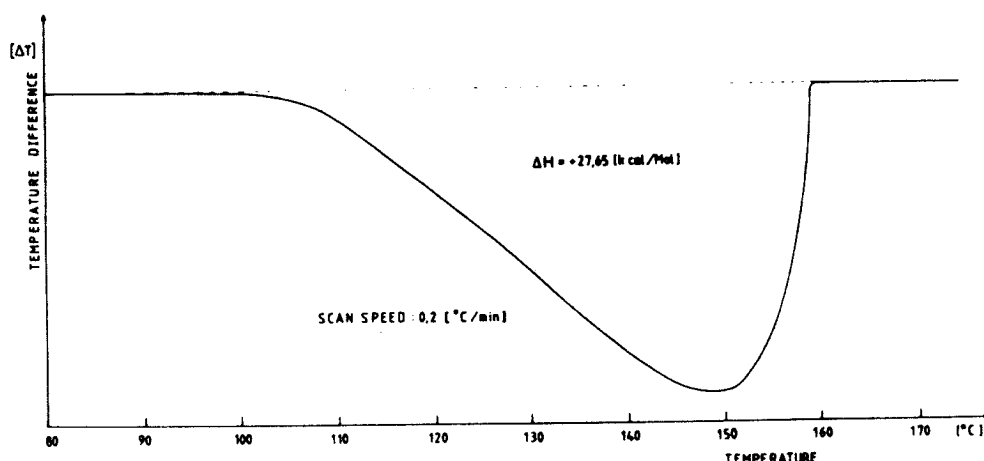


Abb. 4: Differentialthermoanalyse von NNP-Einkristallen
(Abgabe des Kristallwassers)

Aus Abb. 4 entnimmt man, daß ab ca. 95°C das H_2O anfängt, den Kristall zu verlassen und bei 159°C nicht mehr vorhanden ist. Zurück bleibt eine grau-rosa gefärbte, sehr stark hygroskopische Substanz. Aus dem Gewichtsverlust folgt eindeutig, daß 2 H_2O den Kristallverband verlassen haben. Weitere kristallphysikalische Daten - die elastischen Konstanten, die piezooptischen, elastooptischen und elektrostriktiven Konstanten, der quadratische elektro-optische Effekt, die Elektrogyration und der zirkulare Elektrodichroismus - wurden von Haussühl /9/ und Oberscheven /10/ gemessen.

3. Zusammenfassung der wichtigsten mößbauerspektroskopischen Messungen bezüglich des alten und neuen Zustandes

Hauser et al. zeigten, daß im Mößbauerspektrum des NNP eine zusätzliche Quadrupolaufspaltung und Isomerieverschiebung auftritt, wenn man NNP Einkristalle bei Temperaturen unter 160 K mit dem polarisierten Licht eines Argon-Ionenlasers bestrahlt.

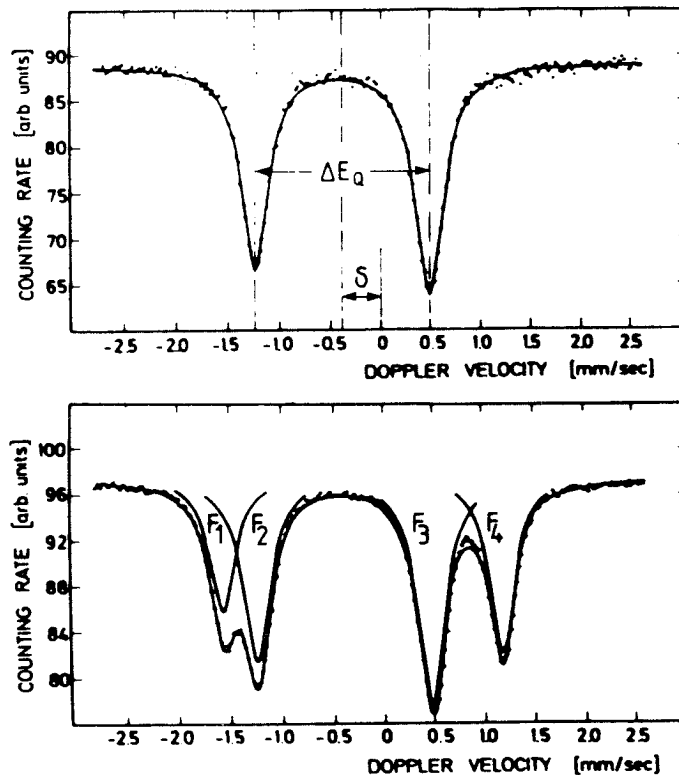


Abb. 5: Quadrupolaufspaltung und Isomerieverschiebung (gegen eine Quelle von ^{57}Co in Pd) bei $T=100\text{ K}$ für die (100)-Ebene (a-Schnitt). Der neue Zustand wurde erzeugt mit $\lambda = 4545\text{ \AA}$, $I_L = 100\text{ mW/cm}^2$, $\vec{E}_L \parallel c\text{-Achse } /11/$.

Die Isomerieverschiebung, gemessen gegen eine Quelle von ^{57}Co in Rh, beträgt im Grundzustand bei 100 K/12/:

$$\delta_{\text{gs}} = -0,3004 \text{ mm/sec}$$

und im neuen Zustand bei 100 K:

$$\delta_{\text{ns}} = -0,1189 \text{ mm/sec}$$

Sie berechnet sich aus der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte $|\Psi_{(0)}|^2$ der s-Elektronen am Ort des Kerns bezüglich der Quelle $|\Psi_{(0)}|_Q^2$ und des Absorbers $|\Psi_{(0)}|_A^2$

$$\delta = -\text{const.} (|\Psi_{(0)}|_A^2 - |\Psi_{(0)}|_Q^2)$$

Damit folgt, wegen $\delta_{\text{gs}} < \delta_{\text{ns}}$ und $|\Psi_{(0)}|_{Q,\text{gs}}^2 = |\Psi_{(0)}|_{Q,\text{ns}}^2$ (die Parameter der Quelle bleiben konstant),

$$|\Psi_{(0)}|_{A,\text{ns}}^2 < |\Psi_{(0)}|_{A,\text{gs}}^2$$

so daß die s-Elektronendichte am Ort des Eisenkerns im neuen Zustand drastisch verringert wird.

Die Quadrupolaufspaltung ΔE_Q der unbestrahlten Probe beträgt bei 100 K /12/ :

$$\Delta E_{Q,\text{gs}} = 1,7112 \text{ mm/sec}$$

die der bestrahlten Probe:

$$\Delta E_{Q,\text{ns}} = 2,7439 \text{ mm/sec}$$

Sie ist also um einen Faktor 1,6 im neuen Zustand größer.

Die große Quadrupolaufspaltung des NNP im alten Zustand wird durch die Nitrosylgruppe (NO^+) hervorgerufen, die die Symmetrie des elektrischen Feldes am Eisenzentrum beträchtlich stört, was auch in den unterschiedlichen Bindungslängen von Stickstoff N und Kohlenstoff C zum Zentrum (s. Abb. 2) zum Ausdruck kommt. Dieses inhomogene elektrische Ligandenfeld verursacht einen elektrischen Feldgradienten $q = 1/e \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$ in Rich-

tung der $N_1-C_1-Fe-N-O$ Achse und wechselwirkt daher mit dem Kernquadrupolmoment $Q_{3/2}$ des angeregten ^{57}Fe Kerns (14,4 keV, Kernspin $I=3/2$). Die Größe der Quadrupolaufspaltung ΔE_Q ist gegeben durch

$$\Delta E_Q = 1/2 e^2 q Q_{3/2} (1 + 1/3 \eta^2)^{1/2}$$

Darin ist η der Asymmetrieparameter ($\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$), der die Asymmetrie des elektrischen Feldes am Kernort, senkrecht zum Feldgradienten, beschreibt.

Von Timmermann /13/ wurde nachgewiesen, daß η sowohl im alten als auch im neuen Zustand gleich ist. Es kann daher im neuen Zustand keine asymmetrische strukturelle Veränderung der CN-Ebene - senkrecht zur $N_1C_1-Fe-NO$ Achse gelegen - auftreten. Es wurde ferner gezeigt, daß die Schwerpunkte und Halbwertsbreiten der Mößbauerlinien bei einer festen Temperatur im alten und neuen Zustand gleich sind, lediglich die Flächen der alten Linien nehmen bei der Bestrahlung in dem Maße ab, wie die der neuen Linien zunehmen, so daß der elektrische Feldgradient nur seinen Betrag, nicht aber seine Richtung ändert.

Berechnet man aus dem Flächenverhältnis der Mößbauerlinien $\frac{F_1}{F_1 + F_2}$ bzw. $\frac{F_4}{F_3 + F_4}$ (Bezeichnung s. Abb. 5) die Anzahl der Moleküle im neuen Zustand, normiert auf die Gesamtzahl der Moleküle $\frac{N_{ns}(t)}{N_{tot}}$, und trägt dies gegen die Zeit auf, so erhält man die zeitliche Entwicklung des neuen Zustands. Um dabei von der einfallenden Lichtintensität I_L unabhängig zu sein, ist in Abb. 6 nicht die Zeit als Variable gewählt, sondern der totale elektromagnetische Fluß $Q = \int I_L dt'$.

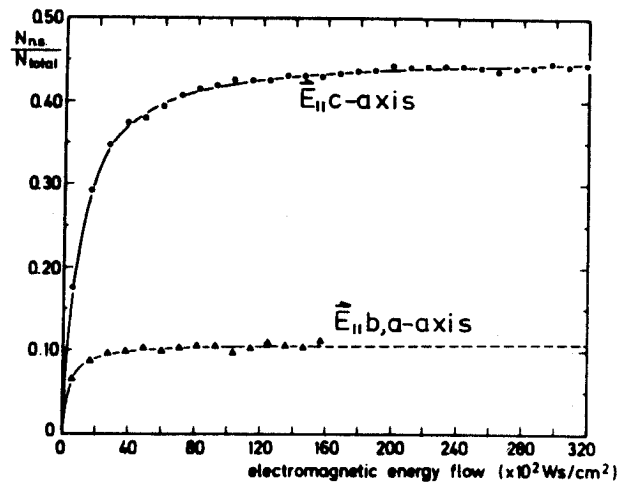


Abb. 6: Entwicklung des neuen Zustandes bei Bestrahlung mit Laserlicht ($\lambda = 4579 \text{ \AA}$, $I_L = 90 \text{ mW/cm}^2$) für verschiedene Polarisationsrichtungen /13/

Die Bestrahlung erfolgte mit der Wellenlänge $\lambda = 4579 \text{ \AA}$, wobei der elektrische Feldvektor $\vec{E}$ jeweils entlang der kristallographischen Achsen a, b oder c schwingt.

Die Wellenlängenabhängigkeit der Sättigungswerte $\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{N_{ns}(t)}{N_{tot}}$ bei Bestrahlung entlang der c- oder b-Achse ist in Abb. 7 gezeigt.

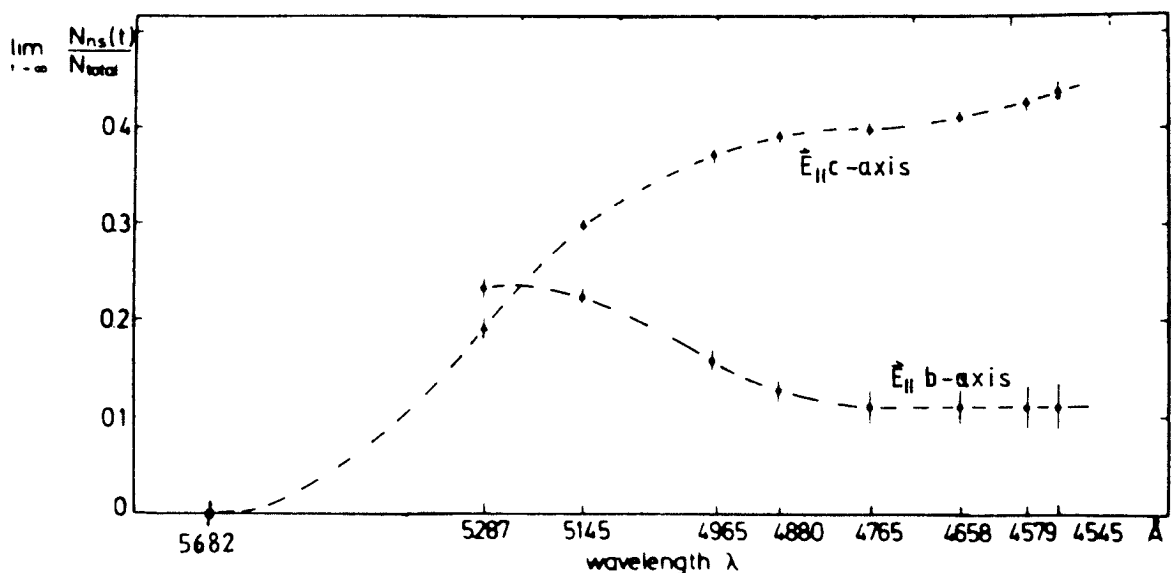


Abb. 7: Wellenlängenabhängigkeit der Sättigungswerte des neuen Zustandes für zwei Polarisationsrichtungen des einfallenden Lichtes /14/

Die Abb. 7 wurde um den Meßpunkt bei 5682 Å erweitert, indem der neue Zustand durch Bestrahlen mit 4579 Å ($\vec{E}_{||}$ c-Achse) erzeugt und dann die zeitliche Abnahme des Mößbauerspektrums bei Bestrahlen mit $\lambda = 5682 \text{ Å} / 18 /$ gemessen wurde. Da bisher unterhalb von 4545 Å keine Meßwerte aufgenommen wurden, ist die Frage, ob mehr als 50 % der Moleküle in den neuen Zustand transferiert werden können, noch offen.

Den Abbau des neuen Zustands erreicht man durch Erwärmen des Kristalls auf Temperaturen oberhalb von ca. 160 K, oder durch Bestrahlen mit Licht oberhalb von ca. 5600 Å (s. Kap. 5). Dabei zerfällt der neue Zustand, wie in Ref. /17/ nachgewiesen, exponentiell. Die Lebensdauer des neuen Zustands erhält man aus der Abnahme der Resonanzflächen bzw. aus der Anzahl der Moleküle im neuen Zustand

$$\frac{F_4}{F_3 + F_4} \Big|_T = \frac{N_{ns}(t)}{N_{tot}} \Big|_T = \exp(t/\tau) \Big|_T$$

Analysiert man weiterhin, wie in Ref./17/ durchgeführt, den Zerfall des neuen Zustands nach dem Arrhenius-Gesetz

$$k_{(T)} = A \exp(-E_a / k_B T)$$

wobei die temperaturabhängige Zerfallskonstante $k_{(T)}$ gleich der reziproken Lebensdauer $k_{(T)} = 1/\tau$ bei fester Temperatur T ist und A der Frequenzfaktor, so erhält man beim Übergang vom neuen zurück zum alten Zustand eine Aktivierungsenergie E_a im Intervall von

$$0,48 \text{ eV} \leq E_a \leq 0,72 \text{ eV}$$

das heißt, der neue Zustand ist durch eine Potentialbarriere

dieser Größenordnung vom Grundzustand oder von einem Zustand, der in den Grundzustand zerfällt, getrennt. Daß lediglich ein Intervall für die Aktivierungsenergie angegeben werden kann, liegt daran, daß die Zerfallskonstante nicht exakt das Arrheniusgesetz erfüllt, $\log k_{(1/T)}$ demnach keine Gerade ergibt.

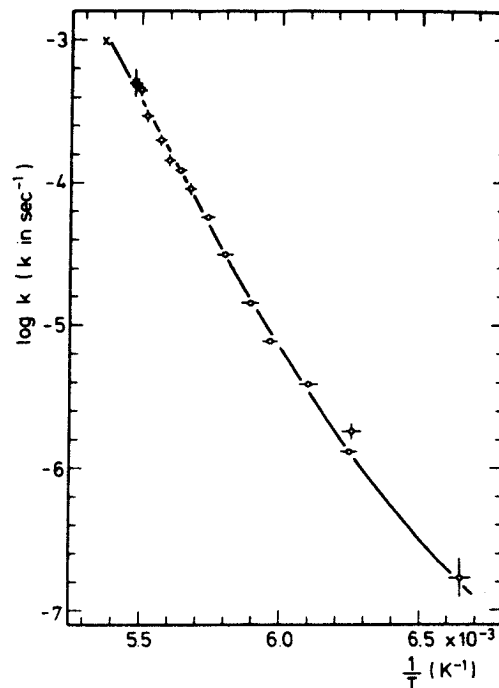


Abb. 8: Abhängigkeit der Zerfallskonstanten $k = 1/\tau$ von der reziproken Temperatur $1/T$

Das Problem dieser Messung und ihrer Interpretation liegt darin, daß lediglich ein Temperaturintervall von 30 K ausgemessen werden kann, wobei dann auch noch die $\log k$ - Werte nicht auf einer Geraden liegen. Zudem wurde angenommen, daß der Frequenzfaktor A von der Temperatur unabhängig ist. Die Größenordnung der von Mester angegebenen Aktivierungsenergie ist daher mit großem Vorbehalt zu betrachten,

denn die Gültigkeit eines reinen Arrheniusgesetzes ist nicht gesichert.

In diesem Zusammenhang wurden auch die Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltung und Isomerieverschiebung gemessen, die in Abb. 9,10 wiedergegeben sind /12/.

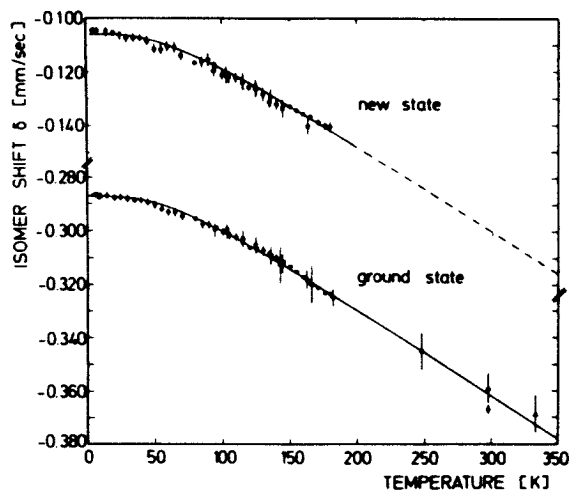


Abb. 9: Temperaturabhängigkeit der Isomerieverschiebung gegen eine Quelle von ^{57}Co in Rh

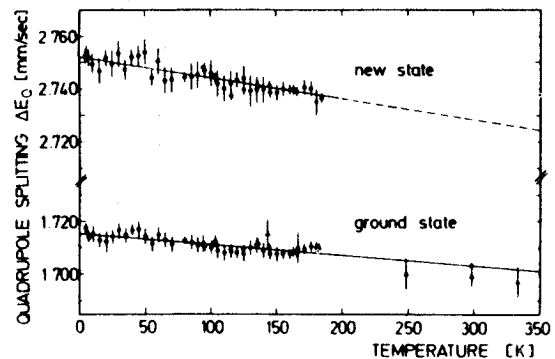


Abb. 10: Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltung

Die Temperaturabhängigkeit der Isomerieverschiebung ist in beiden Zuständen gleich, während bei der Quadrupolaufspaltung der Temperaturgradient $\frac{dE_Q}{dT}$ im neuen Zustand um 46,8 % größer ist als im alten.

4. Absorptionsverhalten des alten und neuen Zustandes

Umfangreiche Molekülorbital-Berechnungen wurden von Manoharan und Gray /19,20/, Fenske und DeKock /21/, sowie Bottomley und Grein /22/ mit unterschiedlichen Näherungsmethoden durchgeführt. Dabei zeigt sich, daß die Self-Consistent-Charge and Configuration Method (SCCCM), entwickelt von Ballhausen und Gray/23/, unter Einschluß der 3d, 4s, 4p Eisenorbitale und der symmetrieangepaßten Ligandenorbitale, die Absorptionsspektren von Lösungen und Einkristallen sowie die energetischen Lagen der mittels Photoelektronenemission vermessenen Valenzniveaus /24, 25/ am besten beschreibt. Während Fenske und DeKock mit einem modifizierten CNDO (complete neglect of differential overlap) Verfahren zwar die gleiche Reihenfolge der Energieniveaus erhalten, liegen die Energiewerte um ca. einen Faktor 3-4 bei zu großen Energien. Hingegen erhalten Bottomley und Grein mit einem INDO (intermediate neglect of differential overlap) Verfahren gänzlich andere Orbital-lagen und sehr viel schlechtere Energiewerte. Es ist daher in Abb. 11 der für alles Weitere wichtige Ausschnitt des Molekülorbitalschemas von Manoharan und Gray dargestellt:

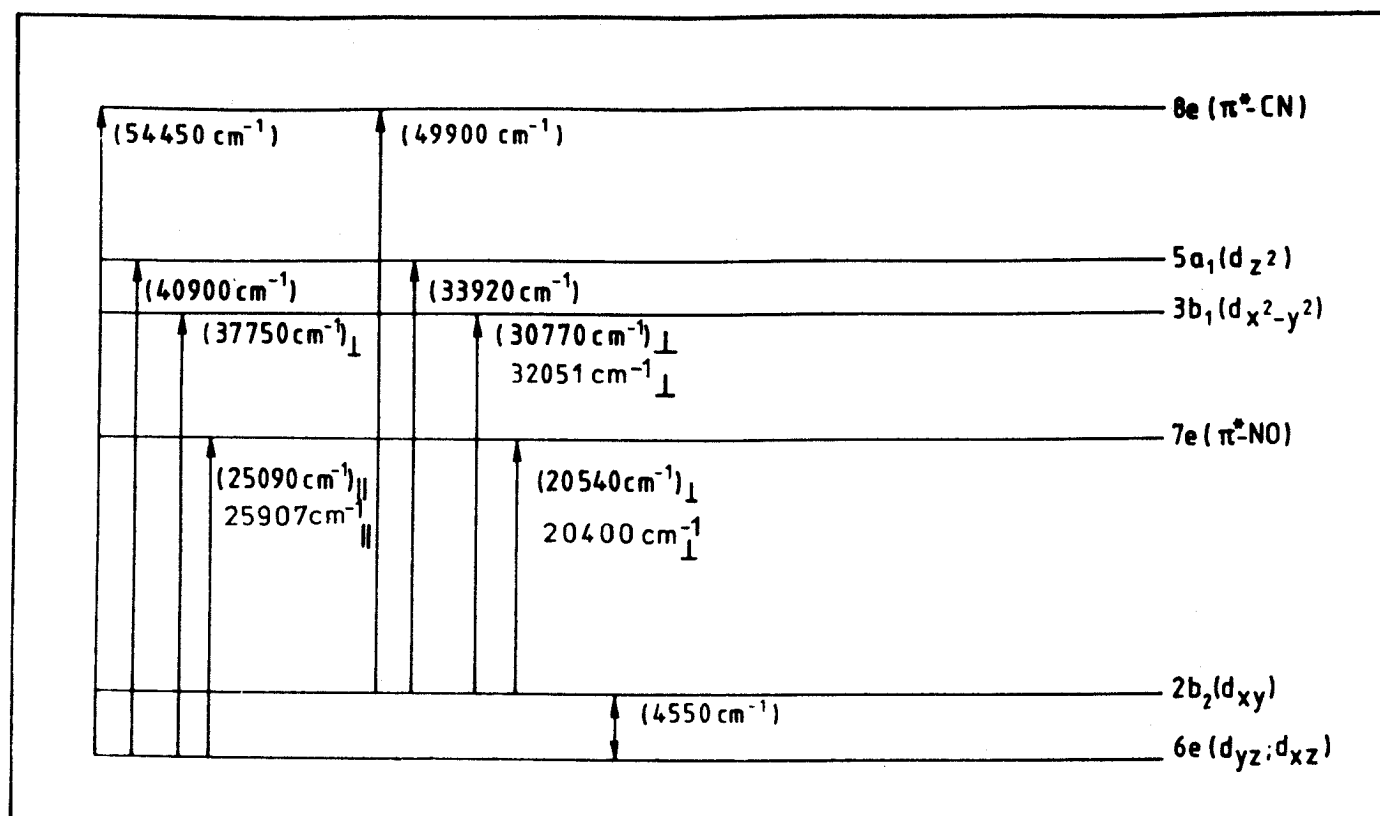


Abb. 11: Ausschnitt aus dem Molekülorbitalschema
des $(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO})^{2-}$ -Ions

Charakteristisch und für dieses Molekül kennzeichnend ist die Lage des $7e (\pi^* \text{NO})$ -Orbitals. Es liegt als Ligandenorbital zwischen den im wesentlichen d-Orbitalen $2b_2 (d_{xy})$ und $3b_1 (d_{x^2-y^2})$ des Eisens, so daß bei einem elektronischen Übergang vom $2b_2 (d_{xy})$ - Niveau in das $7e (\pi^* \text{NO})$ -Orbital ein charge transfer vom Eisen in das antibindende Orbital des NO-Liganden stattfindet, was eine Oxidation des Eisenzentralions bewirkt.

Der Grundzustand, das $2b_2$ -Orbital, ist mit 2 Elektronen besetzt, das zweifach entartete $6e$ -Niveau enthält 4 Elektronen. Dies stimmt mit den diamagnetischen Suszeptibilitäten überein, die zu diesem Zweck entlang den kristallographischen Achsen gemessen wurden:

$$\chi_g^a = - 3,628 \cdot 10^{-7}$$

$$\chi_g^b = - 3,445 \cdot 10^{-7}$$

$$\chi_g^c = - 3,700 \cdot 10^{-7}$$

Angegeben sind die mit einem Squid gemessenen, unkorrigierten Grammsuszeptibilitäten zwischen 40 K und 200 K. Der maximale Fehler beträgt 2 %.

Die in Abb. 11 in Klammern angegebenen Werte sind die theoretisch berechneten, die ungeklammerten wurden im Rahmen dieser Arbeit an NNP-Einkristallen mit einem Carry Spektrometer bei 80 K mit polarisiertem Licht gemessen. Die Angaben $\parallel$ und $\perp$ beziehen sich auf die NC-Fe-NO Achse. Abb. 12 zeigt das Absorptionsverhalten des NNP im Bereich von 300 nm bis 2500 nm bei 80 K. Die Kristalldicke beträgt 41μ . Die Polarisationsrichtung wurde senkrecht ($\vec{E} \parallel c$ -Achse) und nahezu parallel ($\vec{E} \parallel a$ -Achse) zur NC-Fe-NO Achse des Moleküls gewählt. Der Vergleich zwischen den gerechneten und gemessenen Werten zeigt eine gute Übereinstimmung.

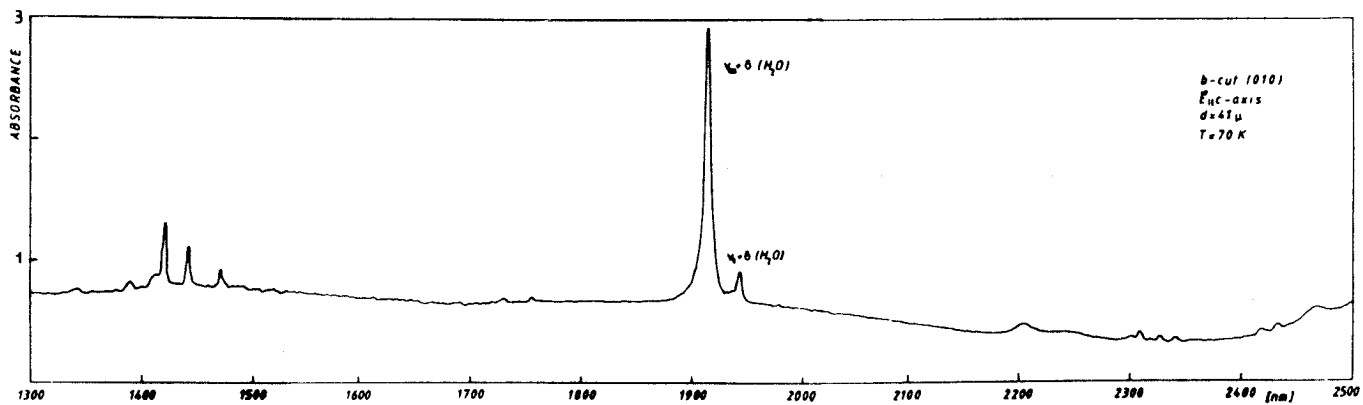
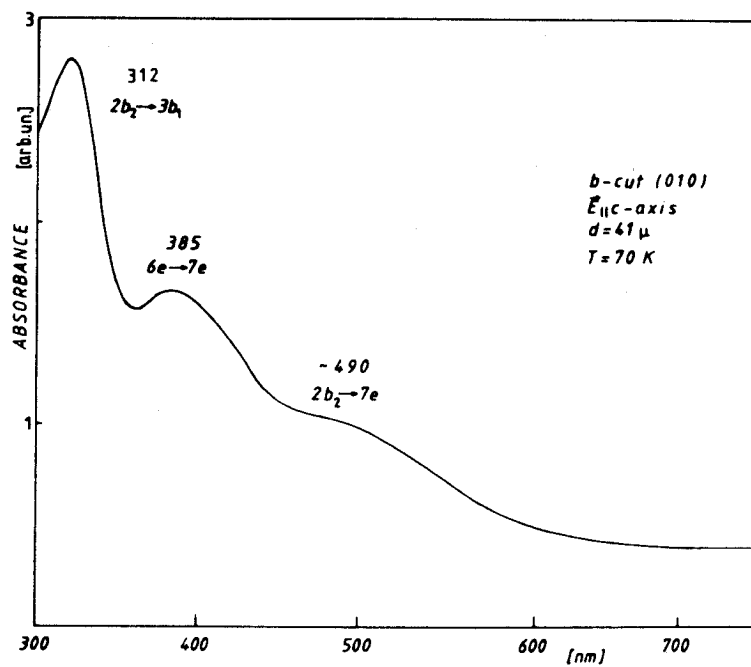


Abb. 12 a: Absorptionsspektrum von NNP-Einkristallen
im Bereich von 300 nm bis 2500 nm bei 70 K
für $\vec{E}_{||c}$.

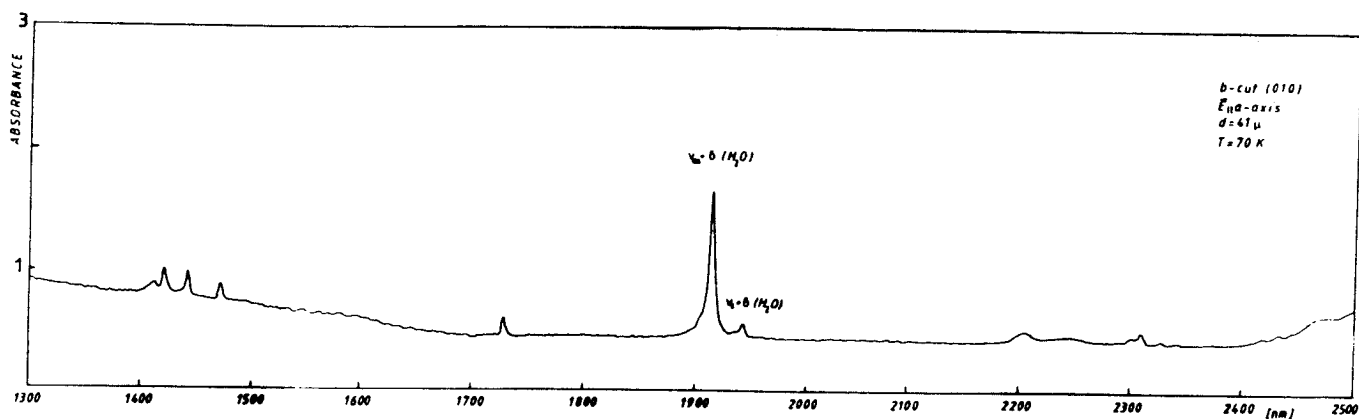
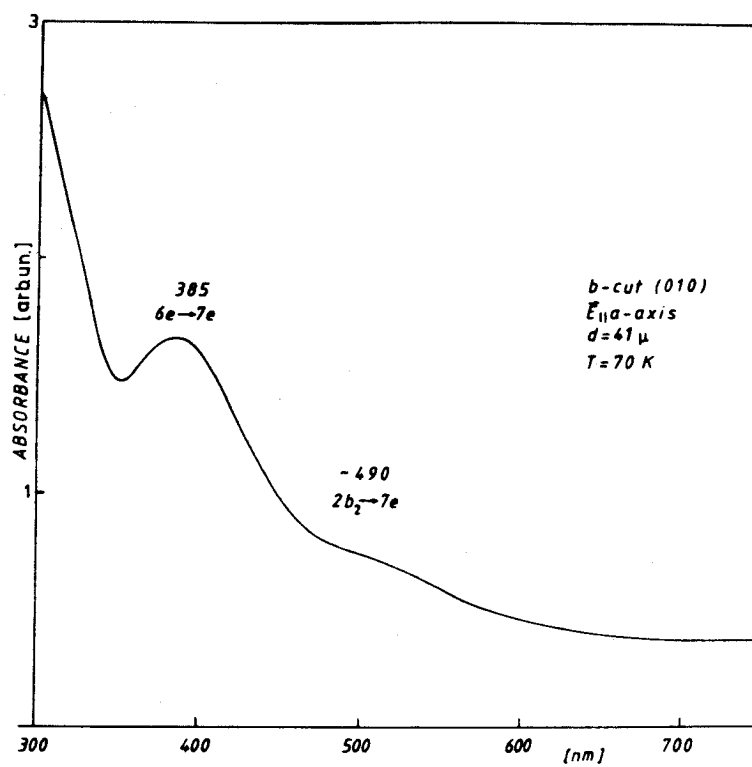


Abb. 12 b: Absorptionsspektren von NNP-Einkristallen im Bereich von 300 nm - 2500 nm bei 70 K für $\vec{E}_{||a}$.

Die charge transfer Banden $6e \rightarrow 7e$, $2b_2 \rightarrow 7e$ sind, wie bekannt, sehr breit ($\sim 1000 \text{ \AA}$). Ihre Zuordnung ist im MO-Schema angegeben. Im Vergleich dazu ist der "d $\rightarrow$ d Übergang" $2b_2 \rightarrow 3b_1$ bei 312 nm wesentlich schmaler. Die starken Absorptionen im Infrarot bei 1942,8 nm (5147 cm^{-1}) und 1913,8 nm (5225 cm^{-1}) sind H_2O -Summenbanden, die sich aus den symmetrischen $\tilde{\nu}_s$ und asymmetrischen Streck-schwingungen $\tilde{\nu}_{as}$ sowie der Biegeschwingung δ zusammen-setzen:

$$\begin{aligned}\tilde{\nu}_s(\text{H}_2\text{O}) + \delta(\text{H}_2\text{O}) &= 3550 \text{ cm}^{-1} + 1597 \text{ cm}^{-1} = 5147 \text{ cm}^{-1} \\ \tilde{\nu}_{as}(\text{H}_2\text{O}) + \delta(\text{H}_2\text{O}) &= 3628 \text{ cm}^{-1} + 1597 \text{ cm}^{-1} = 5225 \text{ cm}^{-1}\end{aligned}$$

Die übrigen schwachen Banden sind Oberschwingungen oder Summenbanden, die bisher nicht zugeordnet werden konnten.

Aus den SCCCM-Berechnungen erhält man für die Ladungs-konfiguration des Eisens: $3d^{6,983}$, $4s^{0,449}$, $4p^{0,251}$.

Die Ladungsverteilung bezüglich des Moleküls lautet:

$$(\text{Fe})^{0,3166} (\text{CN})^{-2,200} (\text{CN})^{-0,5809} (\text{NO})^{0,4643}.$$

Eine Mulliken-Besetzungsanalyse der $6e$, $2b_2$, $7e$ Zustände ergibt:

$$6e = 60,71 \% d_{xz, yz}; 24,79 \% \pi^* \text{NO}$$

$$2b_2 = 84,5 \% d_{xy}; 13,89 \% \pi \text{CN}; 1,58 \% \pi^* \text{CN}$$

$$7e = 72,53 \% \pi^* \text{NO}; 22,9 \% d_{xz, yz}; 0,4 \% \pi \text{CN äqu.}; 0,33 \% \pi^* \text{CN äqu.}$$

Der hohe Anteil des antibindenden NO-Orbitals am $6e$ -Niveau ist durch die sehr starke Rückbindung (back donation) vom Eisen

zum NO-Liganden bedingt. Dabei wird ein Teil der Ladung, die das Eisen mit der σ -Bindung erhalten hat, über zwei π -Bindungen an den NO-Liganden wieder zurückgegeben; dies ist in Abb. 13 schematisch gezeigt.

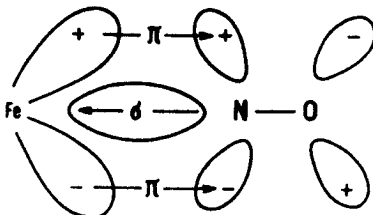


Abb. 13: Schematische Darstellung der Dreifachbindung $\text{Fe} \equiv \text{NO}$

Die Bindung besteht aus dem einsamen Elektronenpaar des Stickstoffs und den σ -Metallorbitalen. Die beiden π -Bindungen setzen sich zusammen aus den gefüllten Metall d_{π} -Orbitalen d_{xz} , d_{yz} und dem leeren π^* -Orbital des NO, so daß insgesamt eine Dreifachbindung zwischen Fe und NO vorliegt. Diese sehr starke Rückbindung kommt auch in dem nur 1,653 Å betragenden Abstand zwischen Fe und N zum Ausdruck.

Diese detaillierte Kenntnis der elektronischen Eigenschaften des Normalzustandes des NNP macht einen genauen Vergleich mit den elektronischen Eigenschaften des neuen Zustandes möglich. Dieser wird im Folgenden durchgeführt. Dazu wurde der Kristall mit dem polarisierten Licht eines Argon-Ionenlasers bei 80 K bestrahlt und daran anschließend das polarisierte Absorptionsverhalten des neuen Zustandes mit einem Carry Spektrometer bei 80 K gemessen. Die Polarisation wurde jeweils entlang der kristallographischen a- oder c-Achsen gewählt, um einmal nahezu parallel zur NC-Fe-NO Achse und zum anderen senkrecht zu dieser Achse den neuen Zustand zu erzeugen und zu messen. Abb. 14 zeigt das Absorptionsverhalten entlang dieser beiden Achsen.

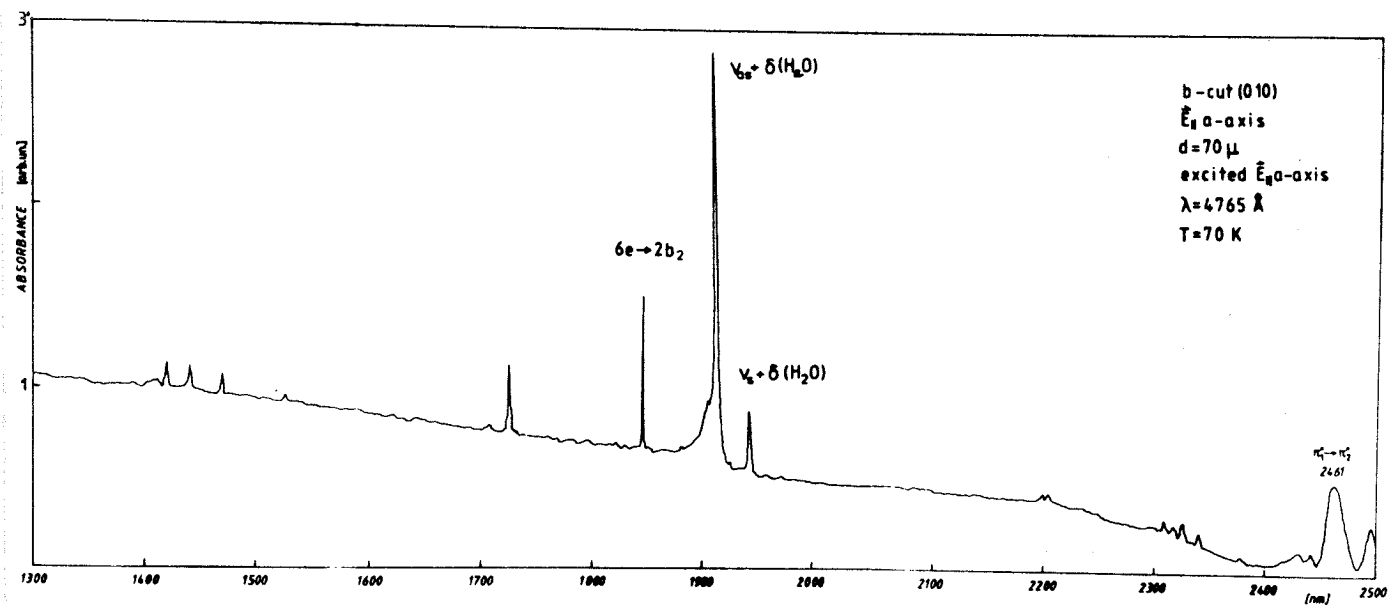
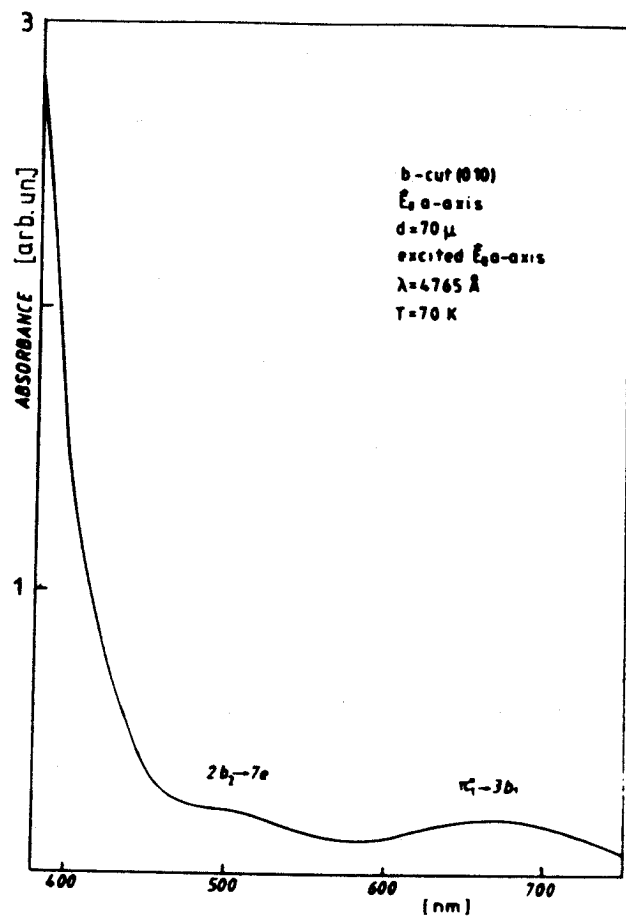


Abb. 14 a: Absorptionsspektrum von NNP-Einkristallen
im neuen Zustand von 300 nm - 2500 nm für
 $\vec{E}_{||}$ a.

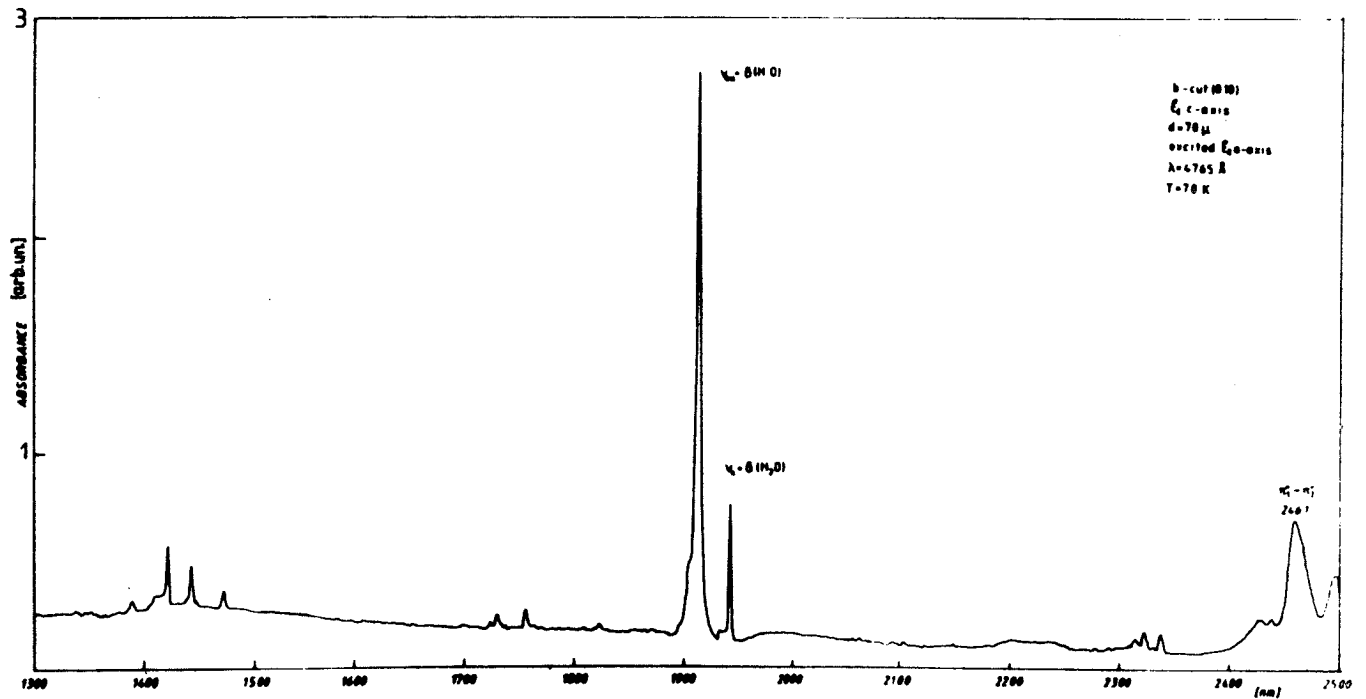
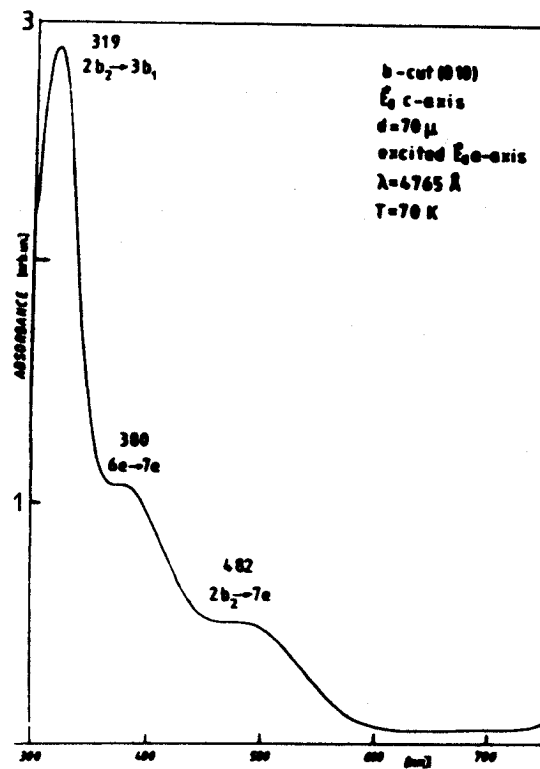


Abb. 14 b: Absorptionsspektrum von NNP-Einkristallen
im neuen Zustand von 300 nm - 2500 nm für
 $\vec{E} \parallel c$.

Das Auffallendste an diesen Spektren ist die neue Absorptionsbande im Roten , die Absorptionszunahme im Ultravioletten sowie die Absorptionsabnahme im sichtbaren Spektralbereich. Ferner treten neue Absorptionslinien bei 1846,7 nm und 2461,4 nm auf. In Tabelle 1 sind die Werte für den alten und neuen Zustand aufgeführt.

Tabelle 1: Vergleich der Absorptionslinien im neuen und alten Zustand

a l t e r Zustand		n e u e r Zustand	
$\vec{E}_{ } \text{ c - Achse}$	$\vec{E}_{ } \text{ a - Achse}$	$\vec{E}_{ } \text{ c - Achse}$	$\vec{E}_{ } \text{ a - Achse}$
312 nm		319 nm	
385 nm	385 nm	380 nm	
490 nm	490 nm	482 nm	500 nm
			680 nm
			1846,7 nm
1913,8 nm	1913,8 nm	1913,8 nm	1913,8 nm
1942,8 nm	1942,8 nm	1942,8 nm	1942,8 nm
		2461,4 nm	2461,4 nm

Einen ersten Hinweis zur Erklärung der neu auftretenden Banden erhält man aus dem Absorptionsspektrum des $(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO})^{3-}$ -Komplexes, bei dem das zusätzliche Elektron im $7e (\pi^* \text{NO})$ -Orbital eingebaut ist, was auch durch ESR-Messungen bestätigt wird /26-31/. Auch hier liegt eine Absorption bei ca. 6700 Å vor, die als Übergang vom $7e (\pi^* \text{NO})$ - zum $3b_1(d_{x^2-y^2})$ -Niveau interpretiert wird. Da zudem im neuen Zustand die

Absorption bezüglich des charge-transfer-Übergangs

$2b_2(d_{xy}) \rightarrow 7e (\pi^* NO)$ abnimmt, was noch deutlicher in den Transmissionsspektren (Kap. 5) zum Ausdruck kommt, liegt die Annahme nahe, daß bei der Erzeugung des neuen Zustandes mit Licht im Intervall $4000 \text{ \AA} - 5400 \text{ \AA}$ ein charge-transfer-Übergang vom $6e$ - oder $2b_2$ -Zustand in das antibindende Ligandenorbital $7e (\pi^* NO)$ des NO stattfindet, und daß dann die transferierten Ladungen in diesem Orbital bleiben.

Bei einer elektronische Besetzung des zweifach entarteten $7e$ Niveaus, dies betonen Manoharan und Gray ausdrücklich /19/, spaltet dieses in die beiden Orbitale π_1^* und π_2^* auf.

Folglich kann die Absorptionsbande im roten Spektralbereich dem Übergang $\pi_1^* \rightarrow 3b_1$ zugeordnet werden.

Dies hat aber zur Folge, daß bei diesem Übergang der neue Zustand wieder abgebaut wird, da das $3b_1(d_{x^2-y^2})$ -Niveau überwiegend Eisen-3d-Anteile und daher die größte Übergangswahrscheinlichkeit in den $2b_2(d_{xy})$ -Grundzustand besitzt ($d \rightarrow d$ Übergang wegen Orbitalmischung erlaubt), wie in der Ligandenfeldtheorie gezeigt /32/. Dies kann zum gezielten Abbau des neuen Zustandes genutzt werden, indem man z.B. mit den beiden roten Linien eines Krypton-Lasers den Kristall bestrahlt (siehe Kap. 5). Die Absorption bei $2461,4 \text{ nm}$ (4063 cm^{-1}) wird wegen ihrer Linienbreite dem Ligand-Ligand-Übergang $\pi_1^* \rightarrow \pi_2^*$ zugeordnet; dementsprechend kann die sehr schmale Absorptionsbande bei $1846,7 \text{ nm}$ dem Eisen $d-d$ -Übergang $6e(d_{xz}, yz) \rightarrow 2b_2(d_{xy})$ zugeordnet werden. Dieser wird möglich, da im neuen Zustand das $2b_2(d_{xy})$ -Niveau entvölkert wird. Die beiden Linien bei $1942,8 \text{ nm}$ und $1913,8 \text{ nm}$ sind wiederum

die Summenbanden des H_2O .

Zum Abschluß dieses Kapitels sei noch auf ein Ergebnis hingewiesen, welches Haeberlen und Groß /6/ mittels Kernspinresonanzmessungen erzielten. Wenn das π_1^* -Orbital das metastabile Niveau sein soll, so kann nach einem Ladungstransfer vom $2b_2$ - zum π_1^* -Orbital der zunächst diamagnetische Kristall im neuen Zustand paramagnetisch werden. Da die paramagnetischen Zentren statistisch im Kristall entstehen, konnten Haeberlen et al. während der Bestrahlung die Linienverbreiterung der NMR-Signale solange feststellen, bis sie unmeßbar breit und damit verschwunden waren. Bei der anschließenden Bestrahlung des neuen Zustandes mit einem He-Ne-Laser (632,8 nm) konnten sie das Wiedererscheinen der NMR-Signale verfolgen.

Dies ist ein weiterer Hinweis auf die Gültigkeit der obigen Annahme, daß das π_1^* -Niveau besetzt wird und metastabil ist. Messungen zur zeitlichen Entwicklung des Überganges vom Diamagnetismus zum Paramagnetismus werden demnächst an einem Squid (MPI-Stuttgart) erfolgen können.

5. Untersuchung der zeitlichen Entwicklung des neuen Zustandes durch Transmissionsspektroskopie

Während mittels Absorptionsspektroskopie lediglich gezeigt werden konnte, daß nach der Bestrahlung mit Licht eine Veränderung der Ladungsverteilung im $(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO})^{2-}$ Molekül-Ion stattgefunden hat, kann mit Hilfe der Transmissionsspektroskopie auch die zeitliche Entwicklung der Erzeugung des neuen Zustandes untersucht werden. Zudem kann noch einmal die Reversibilität bezüglich Erzeugung und Vernichtung des neuen Zustandes belegt werden, da durch Einstrahlen von Licht im Bereich der neuen Absorptionsbande im roten Spektralbereich der neue Zustand vollständig abgebaut werden kann. Die Depopulation kann daher auch am abgekühlten Kristall erfolgen.

Um dies zu messen, wurde während der Bestrahlung die durch den Kristall transmittierte Intensität $I_{(t)}$ und die Laserintensität I_L mit je einer Photodiode registriert, und das Verhältnis $\frac{I_{(t)}}{I_L} = T_{(t)}$, die Transmission mit einem x,t-Schreiber dargestellt. Die Kühlung des Kristalles erfolgte mit einem Heliumverdampferkryostaten. Mit dieser Anordnung wurde die Transmission für verschiedene Wellenlängen λ und unterschiedliche Kristalldicken $d = (30\mu - 600\mu)$ jeweils in den drei Kristallachsen derart gemessen, daß der elektrische Feldvektor $\vec{E}_L$ parallel zur a-, b, oder c-Achse des Kristalles polarisiert war.

In Abb. 15 ist die typische Zeitabhängigkeit der Transmission für $\lambda = 4765 \text{ \AA}$ und $d = 106 \mu$ gezeigt:

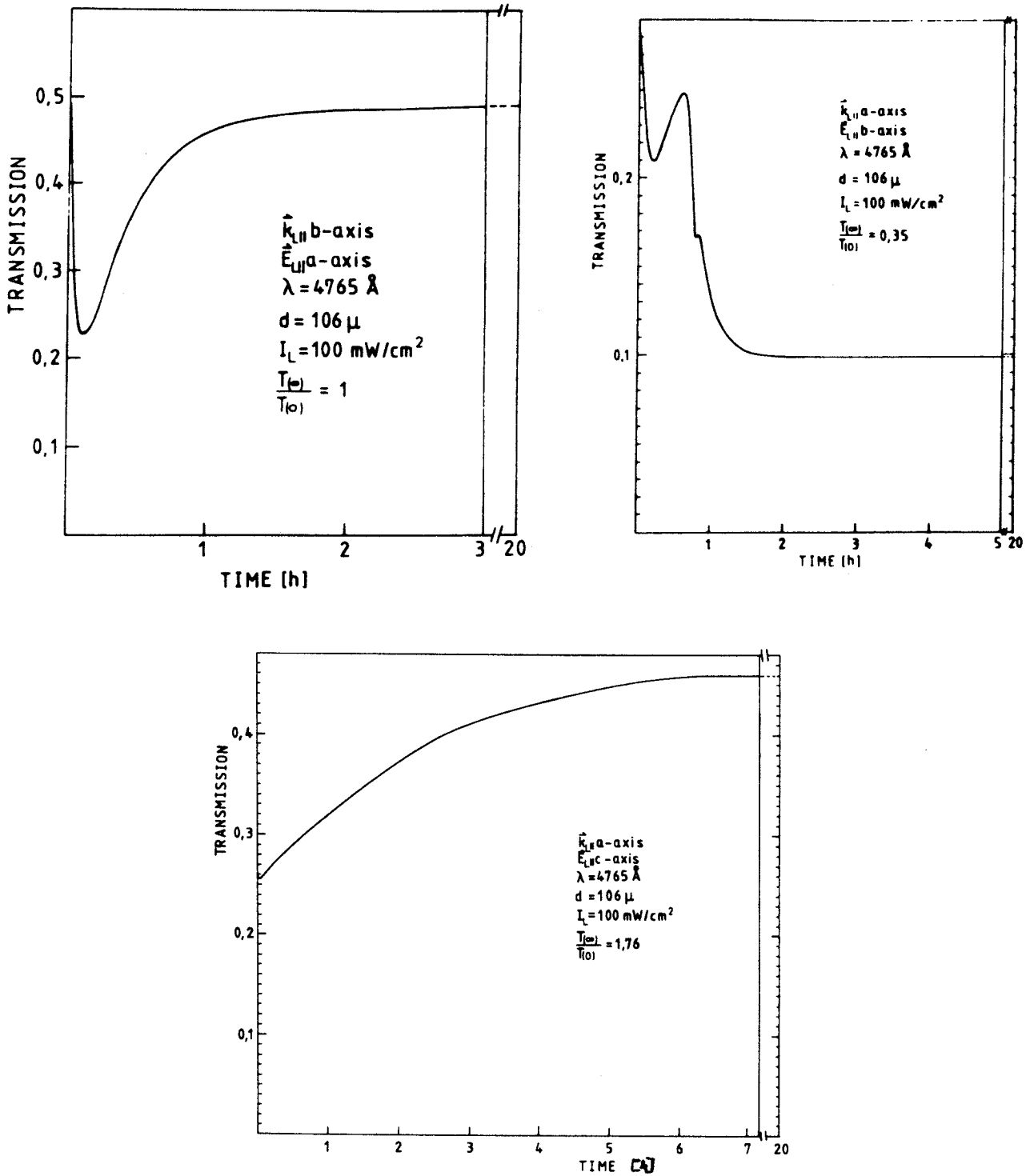


Abb. 15: Zeitabhängigkeit der Transmission während der Erzeugung des neuen Zustandes mit $\lambda = 4765 \text{ \AA}$ für $\vec{E}_{||} \parallel \text{a, b oder c}$.

Auffallend sind die großen Zeiträume, in denen die Population erfolgt, d.h. die Transmission einem Sättigungswert zustrebt, ferner die unterschiedlichen Sättigungswerte sowie die charakteristischen Strukturen bezüglich $\vec{E}_L \parallel a$ - und $\vec{E}_L \parallel b$ -Achse. Für die Erzeugung bezüglich $\vec{E}_L \parallel c$ -Achse braucht man generell je nach Kristalldicke einen Faktor 2-5 länger als bei den beiden anderen Kristallachsen. Bei dünneren Kristallen z.B. $d = 55 \mu$ ist die schwache Schulter für $\vec{E}_L \parallel b$ -Achse sehr viel ausgeprägter.

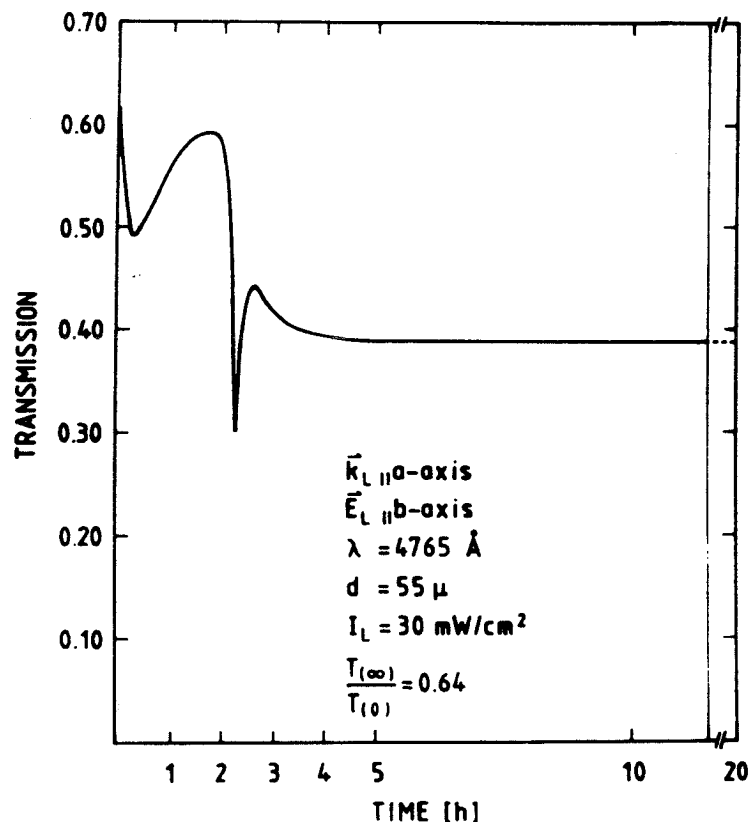


Abb. 16: Zeitabhängige Transmission während der Erzeugung des neuen Zustandes. Die Kristalldicke beträgt 55μ

Als Bestrahlungsintensität wurde 30 mW/cm^2 gewählt, um das zeitliche Verhalten besser aufzulösen; denn die Populationsgeschwindigkeit ist proportional zum Produkt aus der Bestrahlungsintensität und Zeit ($I_L \cdot t$). Das Zeitverhalten ist daher in Abb. 16 um einen Faktor 3,3 gedehnt im Vergleich zu Abb. 15. Die obere Grenze der Bestrahlungsintensität liegt bei ca. $1,5 \text{ W/cm}^2$, wenn der Kristall im Heliumkryostaten mit Kontaktgas auf 10K gekühlt ist. Bei größeren Intensitäten tritt das Kristallwasser aus, und der Kristall zerfällt. Das zeitliche Verhalten bei Bestrahlung $\vec{E}_L \parallel a$ - und $\vec{E}_L \parallel c$ -Achse kann beschrieben werden mit einem Funktionsansatz der Form

$$T(t) = [A - B \exp(-t/\tau_1)] + C \exp(-t/\tau_2)$$

Darin sind A, B und C Kurvenparameter mit $T(\infty) = A$ und $T(0) = A - B + C = T(\infty) - B + C$. Die Größen τ_1 und τ_2 sind die für die Population charakteristischen Zeiten; sie liegen je nach Kristalldicke und Wellenlänge im Bereich von Stunden für τ_1 und Minuten für τ_2 . Man erhält z.B. bei einer Bestrahlung mit $\lambda = 4765 \text{ \AA}$, $\vec{E}_L \parallel c$ -Achse, $d = 351 \mu$ und $I_L = 100 \text{ mW/cm}^2$ die Zeiten $\tau_1 = 4,2 \text{ Std.}$ und $\tau_2 = 19 \text{ min.}$ Physikalisch bedeutet dies, und das ist das entscheidende Ergebnis dieser Messung, daß ein Mehrniveau-System vorliegt, welches im wesentlichen durch 2 Zeitkonstanten charakterisiert werden kann.

Daß dies auch wirklich der Fall ist, zeigt das MO-Schema von Manoharan und Gray. Nimmt man an, wie in Kap. 4 angedeutet, daß das zweifach entartete 7e-Orbital durch Spin-Bahn-Kopplung oder dynamischen bzw. statischen Jahn-Teller-Effekt in die beiden Orbitale π^*_1 und π^*_2 aufspaltet, so befinden sich oberhalb des neuen Zustandes weitere Niveaus, die durch Einstrahlen von Licht im sichtbaren Spektralbereich besetzt werden können, auch wenn durch die elektronische Umbesetzung ihre energetische Lage verändert werden sollte; denn charge-transfer-Übergänge haben sehr große Halbwertsbreiten. Man wird daher den neuen Zustand mit der gleichen eingestrahnten Energie be- und entvölkern. Es wird hier angenommen, daß die Depopulation durch den Übergang $\pi^*_1 \rightarrow 5a_1(d_z^2)$ erfolgt, da diese beiden Orbitale wegen der schon im Grundzustand vorhandenen Abweichung von der 4 m-Symmetrie eine Linearkombination miteinander eingehen können /33/. Vom $5a_1$ Niveau aus sind dann verschiedene Zerfallskanäle in den Grundzustand möglich, so daß der neue Zustand durch ein dynamisches Gleichgewicht eines Mehrniveau-(5-Niveau)-Systems beschrieben werden muß. Da hierzu die Einsteinkoeffizienten im alten und neuen Zustand bekannt sein müssen, kann eine vollständige Beschreibung erst nach einer Messung der Lebensdauern der einzelnen Niveaus erfolgen. Solche Messungen werden zur Zeit in Zusammenarbeit mit dem MPI-Stuttgart durchgeführt /34/.

Zudem lassen sich die Ergebnisse der NMR-Messungen /6/ als Übergang vom Dia- zum Paramagnetismus deuten. D.h. bei der Be- und Entvölkerung des neuen Zustandes muß ein Spin-Umklapp, also jeweils ein Singulett-Triplett- oder Triplett-Singulett-Übergang stattfinden. Dies aber macht das gesamte Zeitverhalten derart unüberschaubar, daß es ohne genaue Kenntnis der einzelnen Lebensdauern nicht interpretiert werden kann. Vergleicht man das zeitabhängige Transmissionsverhalten des Kristalls mit seiner zeitlichen Entwicklung bezüglich der Mößbauerspektroskopie (Abb. 6), so fällt auf, daß zwischen den Ergebnissen der beiden Meßmethoden kein linearer Zusammenhang besteht. Während im Mößbauerspektrum eine stetige Zunahme der Population des neuen Zustandes registriert wird, zeigen die Transmissionen je nach der Polarisierung des einfallenden Lichtes ein deutlich anderes Verhalten. Obwohl eine Besetzung des π_1^* -NO-Niveaus erfolgt und damit das d_{xy} -Orbital entvölkert wird, steigt die Transmission nur bezüglich $\vec{E}_L \parallel c$ -Achse an, ansonsten kehrt sie auf ihren Ausgangswert zurück oder nimmt ab. Bei diesem Vergleich muß man berücksichtigen, daß mit den beiden Meßmethoden an unterschiedlichen Orten des Moleküls seine Veränderungen registriert werden. Zum einen ist mit einer Integrationszeit von ca. 50 min. pro Meßpunkt die Wirkung der Ladungsveränderung zwischen dem Zentralion und dem NO-Liganden gemessen worden, zum anderen wird mit einer Integrationszeit von ca. 1/10 sec. der Einfluß dieser Ladungsumverteilung durch die Transmission direkt aufgezeichnet. Eine Antwort auf diese Diskrepanz

kann erst befriedigend gegeben werden, wenn durch eine Strukturanalyse und eine Analyse der Gitterdynamik sichergestellt ist, ob und welche Veränderungen sowohl im Molekül als auch am Gitter durch die Besetzung des π_1^* -Niveaus auftreten. Denn eine Strukturänderung ist immer auch begleitet von einer Änderung des Übergangsmatrixelementes. Dies würde auch das zweite Minimum bezüglich $\vec{E}_L \parallel b$ erklärbar machen. Diese Messungen zur Strukturanalyse sowie die Berechnungen zur Gitterdynamik werden zur Zeit durchgeführt /35, 36/.

Ein weiteres Phänomen, das möglicherweise mit der Strukturanalyse gelöst werden kann, zeigt Abb. 17.

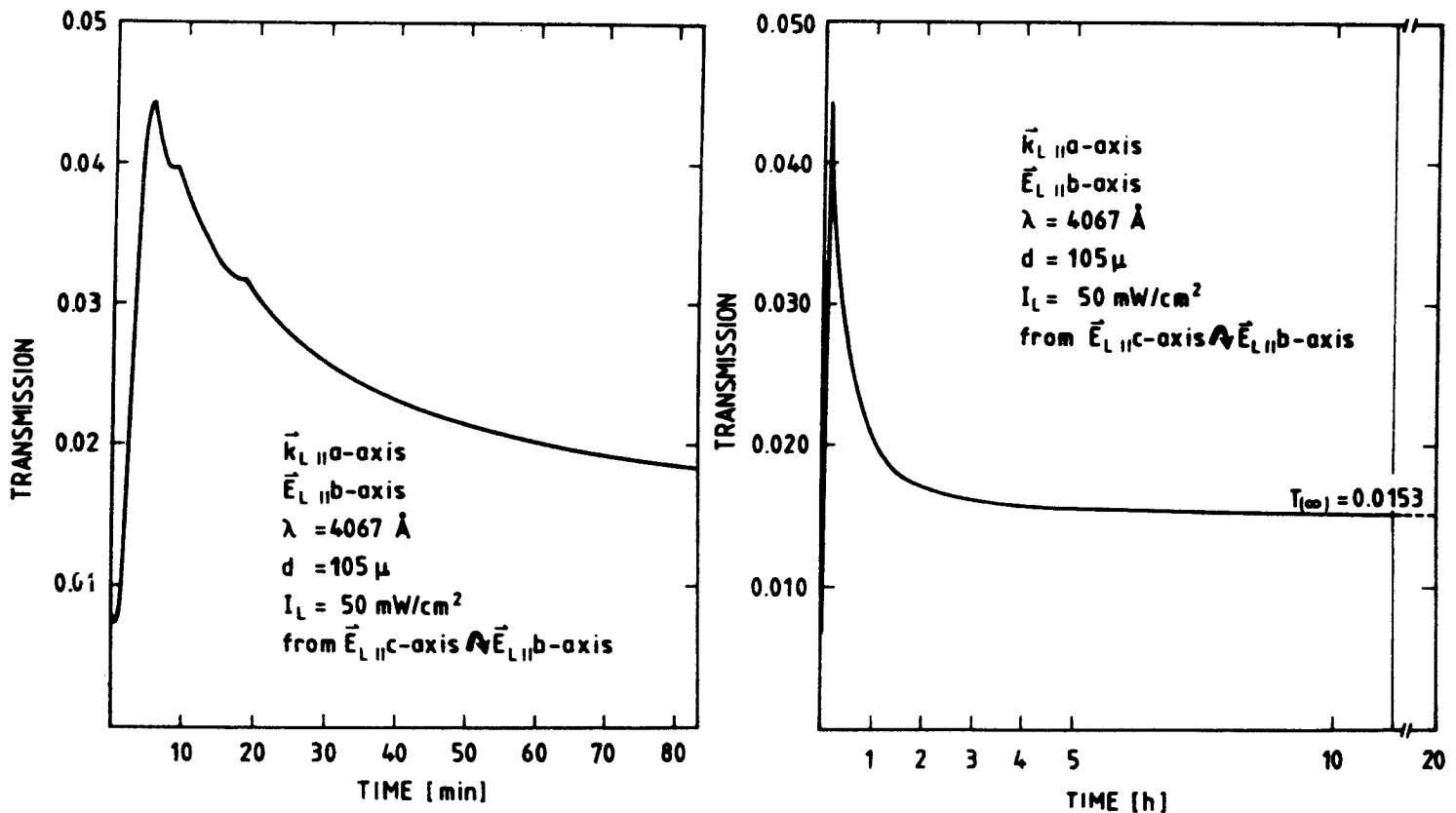


Abb. 17: Zeitliche Entwicklung der Transmission nach Änderung der Polarisation des einfallenden Lichtes

Bestrahlt man einen Kristall mit $\vec{E}_L \parallel c\text{-Achse}$,

$\lambda = 4067 \text{ \AA}$, $d = 105 \mu$ und $I_L = 50 \text{ mW/cm}^2$ bis zur

Sättigung, ändert dann die Polarisationsrichtung des einfallenden

Lichtes - hier auf $\vec{E}_L \parallel b\text{-Achse}$ -, so erreicht die Trans-

mission nach einer Art Einschwingungsverhalten einen neuen

Sättigungswert. Genau dieser Sättigungswert wäre auch erreicht

worden, wenn man den "jungfräulichen" Kristall mit $\vec{E}_L \parallel b\text{-Achse}$

bestrahlt hätte. Da zudem die Transmission genau an dem Wert

stehen bleibt, bei dem die Bestrahlung gestoppt wird, kann mittels

der Strukturanalyse die zeitliche Entwicklung der möglichen

Strukturänderung verfolgt werden.

Ändert man hingegen nicht die Polarisation des Lichtes, sondern

die Wellenlänge z.B. von Violett ($\lambda = 4131 \text{ \AA}$) auf Rot ($\lambda = 6764 \text{ \AA}$)

so steigt, wie in Abb. 18 gezeigt, die Transmission von einem

Startwert auf den Endwert $T(\infty) = 0,96$, was auch die Trans-

mission des Kristalles im Grundzustand ist.

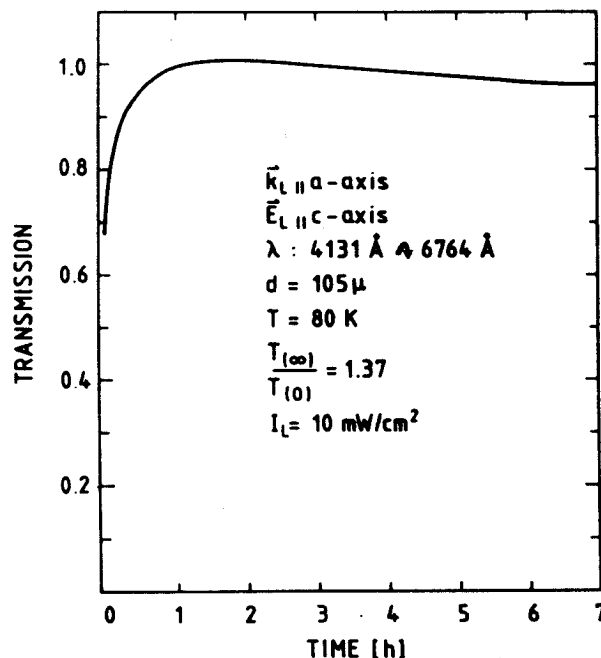


Abb. 18: Zeitliche Entwicklung der Transmission bei Änderung der Wellenlänge des eingestrahltten Lichtes

Das heißt, durch Bestrahlen mit Licht im Bereich der neuen Absorptionsbande im roten Spektralbereich (Maximum bei 6800 Å) kann der neue Zustand gänzlich abgebaut werden. Da dies verglichen mit der Erzeugung wesentlich schneller abläuft, wurde eine Laserintensität von 10 mW/cm^2 gewählt. Bei dieser Vernichtung des neuen Zustandes erfolgt zunächst ein charge-transfer-Übergang vom $\pi_1^*(\text{NO})$ zum $3b_1(d_{x^2-y^2})$ -Niveau (neue Absorptionsbande im roten Spektralbereich) und von dort in den Grundzustand $2b_2(d_{xy})$. Damit besitzt man die Möglichkeit, den neuen Zustand gezielt abzubauen, ohne den aufwendigen und langwierigen Weg über die Temperaturerhöhung beschreiten zu müssen, was bei einer denkbaren technischen Anwendung, etwa als Lichtspeicher, einen großen Vorteil darstellt.

6. Lokalisierung der Bindungsänderungen mittels Ramanspektroskopie

Bisher wurde gezeigt, daß sich im $(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO})^{2-}$ -Ion durch Bestrahlung mit Licht eine neue stabile elektronische Konfiguration einstellt, deren zeitliche Entwicklung untersucht wurde. In diesem Kapitel soll nun dargelegt werden, ob dieser metastabile Zustand eine Eigenschaft des Zentralions oder der Liganden ist, und in welcher Weise dabei die Gittereigenschaften von Bedeutung sind. Denn eine Veränderung der elektronischen Struktur ist immer auch begleitet von einer Änderung der Kraftkonstanten des Moleküls. Mit Hilfe der Ramanspektroskopie erhält man Auskunft darüber, wo die elektronische Struktur geändert wird, und in welcher Größenordnung dies auftritt. Daraus kann man auf den Mechanismus rückschließen, wie der metastabile Zustand sich aufbaut, und welche Bedingungen für seinen Erhalt erfüllt sein müssen.

Alle Ramanmessungen wurden an dünnen Kristallplatten in Vorwärtsstreuung ausgeführt, da die starken Absorptionen in dem Wellenlängenintervall $4000 \text{ \AA} - 5400 \text{ \AA}$ eine 90° -Streuung unmöglich machten. Die Meßzeiten betrugen ca. 24 Stunden pro Spektrum, um ein gutes Signal-zu-Rauschverhältnis zu erhalten. Es konnten zum ersten Mal eine Vielzahl von Gittermoden bis hinunter zu 20 cm^{-1} gemessen werden.

Da der alte Zustand von vielen Autoren /37 - 62/ mit Raman- und Infrarotspektroskopie hinreichend gut untersucht worden ist, soll hier keine neue Zuordnungsanalyse der einzelnen Schwingungen vorgenommen werden, sondern es werden die Schwingungen des alten und neuen Zustandes einander gegenübergestellt und diskutiert.

Das $(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO})^{2-}$ -Ion besteht aus 13 Atomen und hat daher $3N - 6 = 33$ interne Schwingungen. Bezüglich der 4m-Symmetrie verteilen sich diese Schwingungen auf:

$$\Gamma = 8 A_1 + A_2 + 4 B_1 + 2 B_2 + 9 E$$

R,IR R R R,IR

(R = Ramanaktiv , IR = Infrarotaktiv, A_2 = inaktiv)

Mit der Ramanspektroskopie können daher 23 Moden gemessen werden und mit Infrarot 17 Moden. Die Koordinatenänderungen dieser Schwingungen sind in Abb. 19 skizziert:

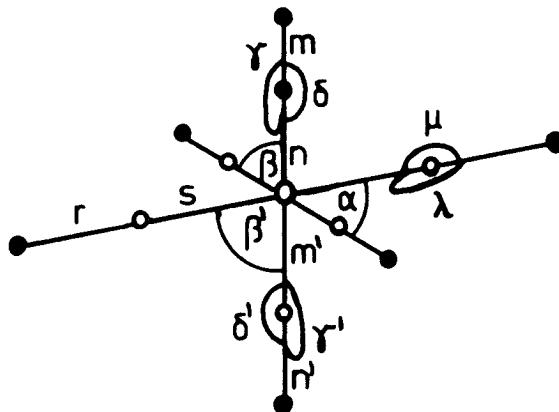


Abb. 19: Koordinaten der internen Schwingungen des $(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO})^{2-}$ -Ions

Darin bedeuten: α = Biegeschwingung C-Fe-C in der Ebene
 β = Biegeschwingung N-Fe-C_{radial}
 β' = Biegeschwingung C_{axial}-Fe-C_{radial}
 γ = Biegeschwingung Fe-N-O aus der Ebene
 δ = Biegeschwingung Fe-N-O in der Ebene
 γ' = Biegeschwingung Fe-C-N_{axial} aus der Ebene
 δ' = Biegeschwingung Fe-C-N_{axial} in der Ebene
 λ = Biegeschwingung Fe-C-N radial in der Ebene
 μ = Biegeschwingung Fe-C-N radial aus der Ebene
m,n,m',n',r,s = Streckschwingungen

Mit dieser Koordinatenwahl zerfallen die einzelnen Schwingungen in folgende irreduzible Darstellungen:

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{CN}} &= 2A_1 + B_1 + E \\ \Gamma_{\text{Fe-N}} &= A_1 \\ \Gamma_{\text{N-O}} &= A_1 \\ \Gamma_{\text{Fe-C}} &= 2A_1 + B_1 + E \\ \Gamma_{\text{Fe-NO}} &= E \\ \Gamma_{\text{Fe-CN}} &= E \\ \Gamma_{\text{C-Fe-C}} &= B_2 + E \\ \Gamma_{\text{N-Fe-C}} &= A_1 + B_1 + E \\ \Gamma_{\text{C-Fe-C}} &= E \\ \Gamma_{\text{Fe-C-N}} &= A_1 + B_1 + E \\ \Gamma_{\text{Fe-C-N}} &= A_2 + B_2 + E \end{aligned}$$

Eine eindeutige Zuordnung der gemessenen Schwingungen konnte bisher nur für die unterstrichenen Darstellungen erfolgen, da die Deformationsmoden des Ions bis in den Frequenzbereich der Gittermoden reichen.

Da sich 4 Moleküle in der Einheitszelle befinden, können insgesamt 252 Bewegungsarten auftreten. Diese verteilen sich auf

- 132 interne Schwingungen der 4 $(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO})^{2-}$ -Ionen
- 24 interne Schwingungen der 4 H_2O Moleküle
- 36 rotatorische Gittermoden (Librationen)
- 57 translatorische Gittermoden
- 3 akustische Moden

Mit Hilfe der Korrelationsmethode zerfallen die 36 Librationen in

$$\Gamma_{\text{Röt}}^{\text{H}_2\text{O}} = 3A_g + 3B_{1g} + 3B_{2g} + 3B_{3g} + 3A_u + 3B_{1u} + 3B_{2u} + 3B_{3u} \quad 24$$

$$\Gamma_{\text{Rot}}^{\text{Ion}} = 1A_g + 1B_{1g} + 2B_{2g} + 2B_{3g} + 2A_u + 2B_{1u} + 1B_{2u} + 1B_{3u} \quad 12$$

Die Natriumatome tragen als Punkte nichts zur Libration bei.

Die 57 Translationen zerfallen in

$$\Gamma_{\text{Trans}}^{\text{Na}} = 2A_g + 2B_{1g} + 4B_{2g} + 4B_{3g} + 2A_u + 2B_{1u} + 4B_{2u} + 4B_{3u} \quad 24$$

$$\Gamma_{\text{Trans}}^{\text{H}_2\text{O}} = 3A_g + 3B_{1g} + 3B_{2g} + 3B_{3g} + 3A_u + 3B_{1u} + 3B_{2u} + 3B_{3u} \quad 24$$

$$\Gamma_{\text{Trans}}^{\text{Ion}} = 2A_g + 2B_{1g} + 1B_{2g} + 1B_{3g} + 1A_u + 1B_{1u} + 2B_{2u} + 2B_{3u} \quad 12$$

Von diesen 60 Translationen sind noch die drei akustischen

Moden $\Gamma_{\text{akust}} = 1B_{1u} + 1B_{2u} + 1B_{3u}$ zu subtrahieren.

Die 3 akustischen Moden wurden von Haussühl /9/ im Grundzustand gemessen, im neuen Zustand werden sie zur Zeit mittels Brillouinspektroskopie gemessen. Dazu wird, um einen hinreichend guten Kontrast zu erhalten, ein Fünfpfaß-Interferometer benutzt. Von den optischen Gittermoden sind die geraden ramanaktiv, die ungeraden infrarotaktiv. Normalerweise lassen sich die externen und internen Moden unterscheiden durch die Temperaturabhängigkeit der Frequenzen der externen Moden. Dies wird hier dadurch erschwert, daß ein Teil der internen Moden ebenfalls eine Temperaturabhängigkeit aufweist; die Frequenzen verschieben sich bei Abkühlung auf ca. 160K um $(5-6)\text{cm}^{-1}$ zu höheren Werten. Auf dieses Verhalten weist auch schon Tosi hin /53/, die Ramanmessungen bei 300 und 20 K durchgeführt hat. Da im Temperaturbereich zwischen 150 K und 170 K auch die Transmission (ohne den neuen Zustand zu erzeugen) geändert wird /62/, scheint hier eine schwache Umorientierung im Kristallverband stattzufinden, es konnte aber bisher kein Phasenübergang mittels Differentialthermoanalyse nachgewiesen werden. Dazu paßt auch die Beobachtung, daß der Beitrag der inneren Schwingungen zum Debye-Waller-Faktor relativ zu den Gitterschwingungen bei 77 K abnimmt /13/. Ihre Frequenzen steigen bei Abkühlung, wodurch sich der Einfluß auf den Debye-Waller-Faktor abschwächt. Eine genaue Zuordnung ist erst durch eine Untersuchung der Gitterdynamik z.B. mittels Neutronenstreuung zu erwarten /36/.

Die höchsten im $(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO})^{2-}$ -Ion auftretenden Schwingungen sind die $\tilde{\nu}(\text{CN})$ -Streckschwingungen. Wegen der $4m$ -Symmetrie können im Ramanspektrum 4 Schwingungen beobachtet werden, eine von ihnen ist entartet.

Abb. 20 zeigt für alle drei Kristallschnitte und alle möglichen Polarisationsrichtungen des einfallenden Lichtes die $\tilde{\nu}(\text{CN})$ -Streckschwingungen des populierte Kristalls. Die Auflösung beträgt $0,5 \text{ cm}^{-1}$.

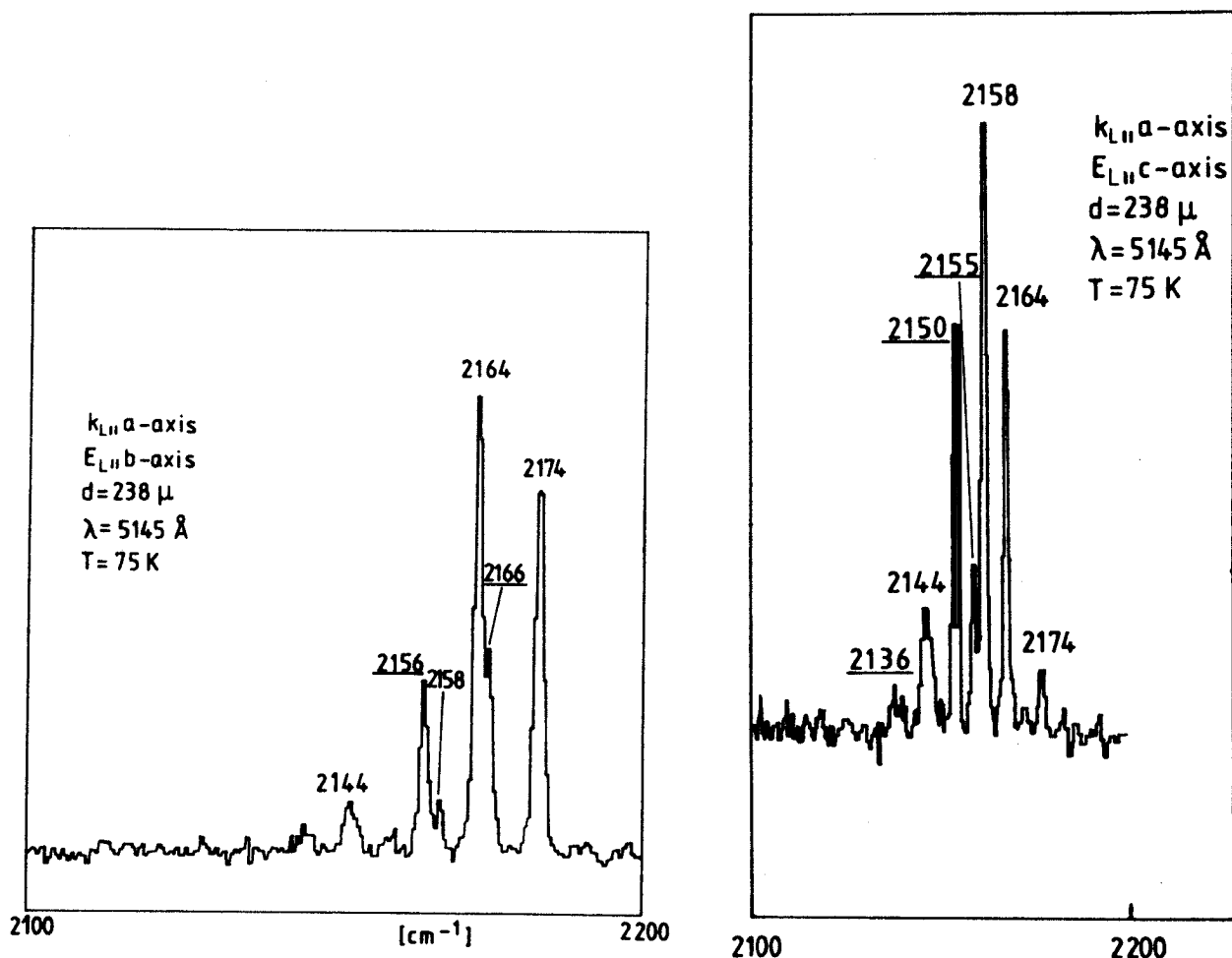


Abb. 20 a: $\tilde{\nu}(\text{CN})$ Streckschwingungen des populierte Kristalls

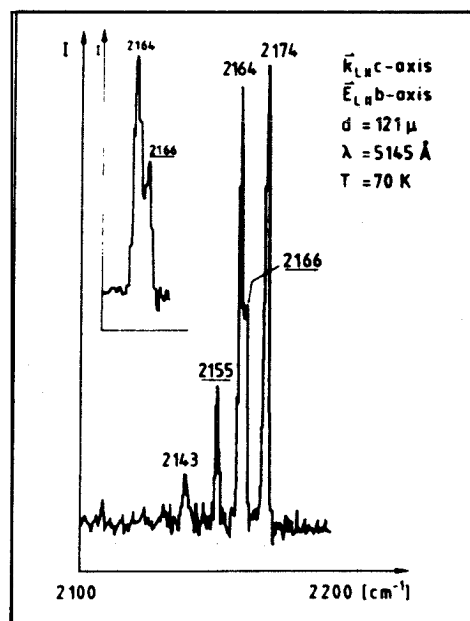
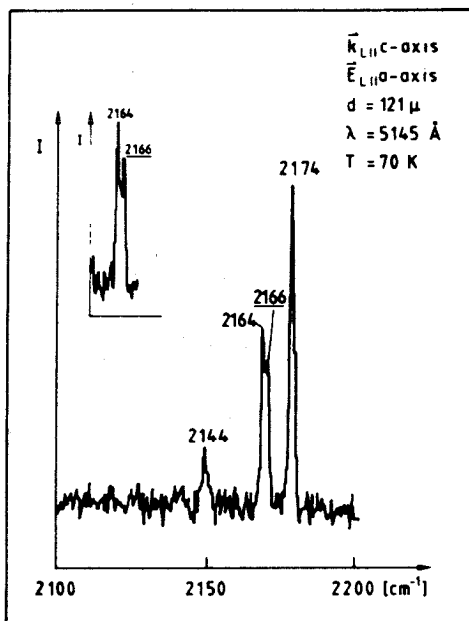
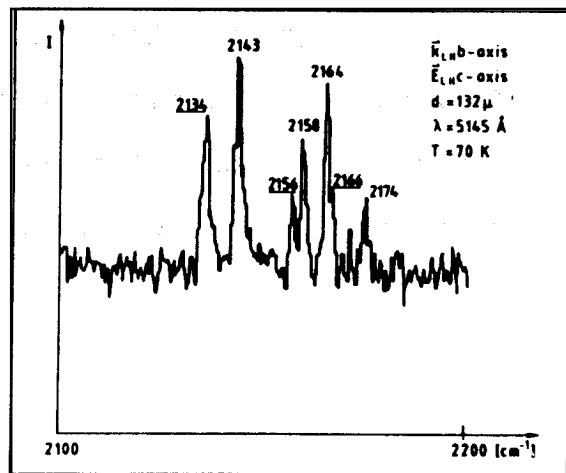
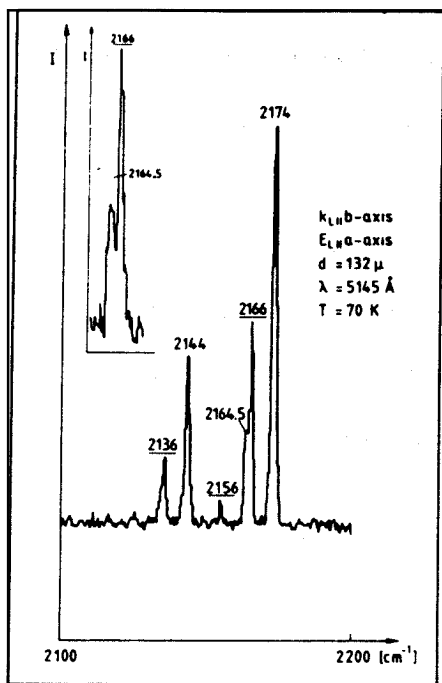


Abb. 20 b: $\tilde{\nu}(\text{CN})$ Streckschwingungen des popultierten Kristalls

Dabei fällt auf, daß neben den neuen Linien (unterstrichen) auch noch die des alten Zustandes vorhanden sind. Demnach existieren alter und neuer Zustand nebeneinander.

Stellt man in einer Tabelle die alten und neuen Schwingungen gegenüber, so zeigt sich, daß im neuen Zustand alle 4 $\tilde{\nu}(\text{CN})$ -Streckschwingungen um 8 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben sind.

Tabelle 2: Vergleich der $\tilde{\nu}(\text{CN})$ Streckschwingungen des alten und neuen Zustandes

$\tilde{\nu}(\text{CN})$ alt	$\tilde{\nu}(\text{CN})$ neu	Zuordnung
2174	2166	A_1 $\tilde{\nu}(\text{CN})$ axial
2164	2156	A_1
2158	2150	B_1 $\tilde{\nu}(\text{CN})$ radial
2144	2136	E $\tilde{\nu}(\text{CN})$ radial

Es werden daher alle $\text{C}\equiv\text{N}$ Bindungen um den gleichen Anteil geschwächt.

Dies läßt sich erklären, wenn man auf die LCAO-Berechnung von Manoharan und Gray zurückgreift. Der $2b_2$ -Grundzustand und der $7e$ -Zustand setzen sich zusammen aus

$2b_2$: $84,5\% d_{xy}$; $13,89\% \pi \text{ CN}$; $2,58\% \pi^* \text{ CN}$

$7e$: $72,53\% \pi^*(\text{NO})$; $22,9\% d_{xz,yz}$; $0,4\% \pi \text{ CN}$; $0,33\% \pi^* \text{ CN}$

Bei einem Ladungstransfer vom $2b_2$ - zum $7e$ -Niveau, also bei der Erzeugung des neuen Zustandes, wird im wesentlichen das antibindende Orbital des NO ($\pi^* \text{NO}$) stärker besetzt und u.a. das bindende $\pi(\text{CN})$ -Orbital entvölkert. Damit werden alle $\text{C}\equiv\text{N}$ Bindungen um den gleichen Anteil gelockert, d.h. die Streckschwingungsfrequenz verschiebt zu kleineren Wellenzahlen, wie in Abb. 20 zu sehen ist. Deshalb ist auch der aus Mößbauerspektroskopischen Messungen bestimmte Asymmetrieparameter im neuen- und alten Zustand Null /13/, denn in der CN-Ebene tritt keine Asymmetrie auf.

Eine weitere schwerwiegende Konsequenz dieser Erklärung des neuen Zustandes liegt darin, daß durch den Ladungstransfer vom $2b_2$ - oder $6e$ -Zustand zum $7e$ -Orbital der antibindende Zustand des NO-Liganden ($\pi^* \text{NO}$) sehr stark bevölkert wird. Dadurch müßte die N-O-Bindung drastisch geschwächt werden und sich die Streckschwingungsfrequenz im neuen Zustand deutlich zu kleineren Frequenzen verschieben; dies ist nach Abb. 21 tatsächlich der Fall.

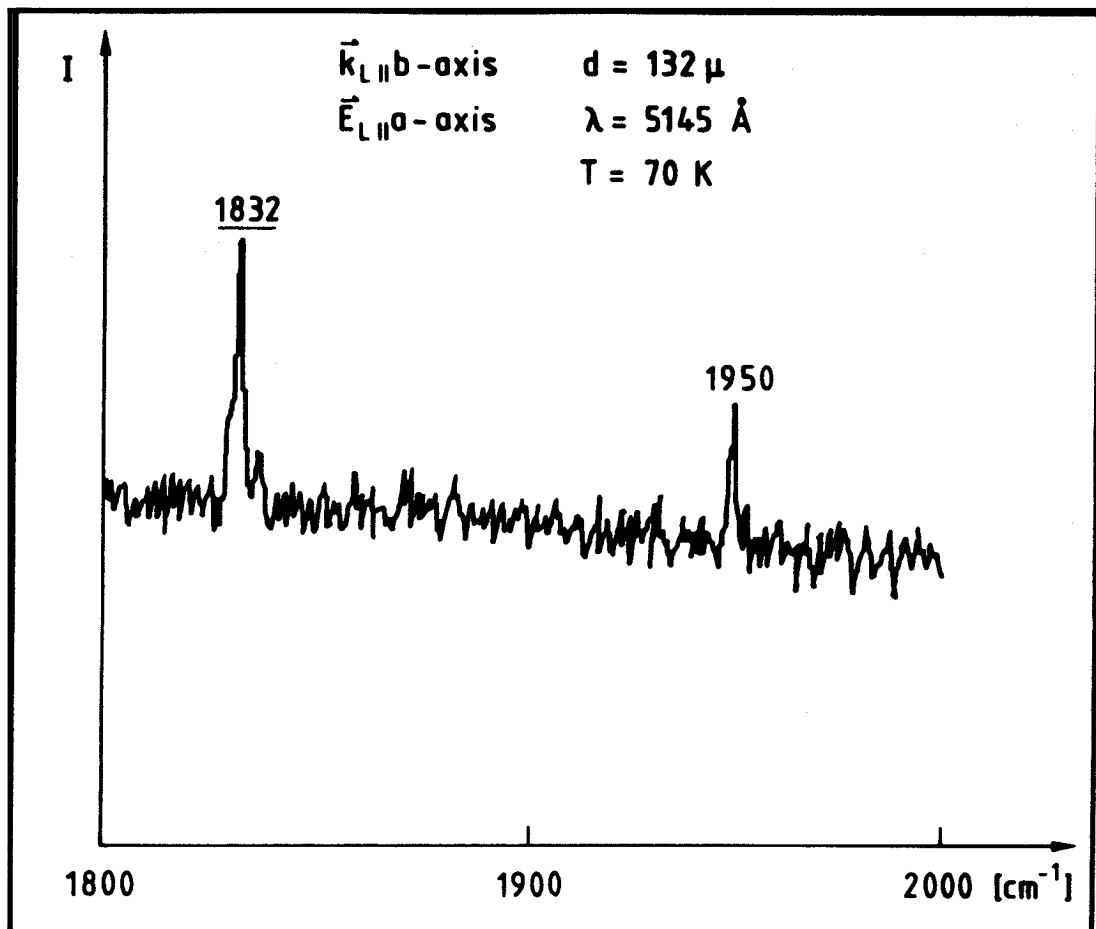


Abb. 21: $\tilde{\nu}(\text{NO})$ Streckschwingung im popultierten Zustand
Auflösung 1 cm^{-1} .

Im neuen Zustand liegt die $\tilde{\nu}(\text{NO})$ -Streckschwingung bei 1832 cm^{-1} und ist daher um 117 cm^{-1} zu kleineren Wellen-Zahlen verschoben. Dies zeigt deutlich die Schwächung der N—O-Bindung und daher die Besetzung des $\pi^*\text{NO}$ -Orbitals. Daß dies auch wirklich der Fall ist, geht aus einem Experiment von Danon und Tosi /29,63/ hervor. Sie bestrahlten $\text{Na}_2(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit 2 MeV-Elektronen,

wiesen mittels Elektronenspinresonanzmessungen nach, daß dadurch der $\pi^* \text{NO}$ -Zustand einfach besetzt ist und fanden im IR-Spektrum eine zusätzliche Linie bei 1850 cm^{-1} , was nur um 18 Wellenzahlen von dem oben angegebenen Wert abweicht. Dabei muß berücksichtigt werden, daß hierbei auch noch der $2b_2$ -Zustand vollständig besetzt ist, da der Komplex $(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO})^{3-}$ erzeugt wurde. Der Hinweis von Danon /31/, daß die Hyperfeinwechselwirkung mit dem Stickstoff des NO und dem Kohlenstoff ^{13}C des CN nahezu isotrop ist, und daher das zusätzliche Elektron sich nicht in einem reinen $\pi^*(\text{NO})$ -Zustand befindet, bedeutet, daß eine zusätzliche Überlappung des π^* -Orbitales mit dem $5a_1(d_{z^2})$ -Orbital vorliegt, da letzteres einen beträchtlichen Anteil $\sigma^*(\text{CN})$ besitzt.

Eine weitere Konsequenz aus der Annahme, daß sich im neuen Zustand ein Elektron im $\pi^* \text{NO}$ -Orbital befindet, wäre eine Veränderung der Eisen-Stickstoff $\text{Fe} \equiv \text{NO}$ Bindung, die schematisch in Abb. 16 dargestellt ist. Diese besteht, wie in Kap. 4 dargelegt, aus einer σ -und 2 π -Bindungen, die sich aus den Metall d_{π} -Orbitalen und dem $\pi^* \text{NO}$ -Orbital zusammensetzen. Durch den Ladungstransfer erfolgt eine Oxidation des Eisen vom Fe(II) zum Fe(III); dabei hat das Elektron eine größere Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Stickstoff, da er weniger elektronegativer ist als der Sauerstoff /64/. Auf Grund der starken Rückbindung (back donation) des 7e ($\pi^* \text{NO}$)-Orbitals mit dem 6e ($d_{xz,yz}$)-Orbital wird ein Teil der Ladung von dem Donorliganden (NO)

wieder zurück an das Eisen transferiert, so daß die Fe $\equiv$ NO-Bindung im wesentlichen unverändert bleibt, was auch an der unveränderten Lage der $\tilde{\nu}$ (Fe-N) Schwingung bei 660 cm⁻¹ zu sehen ist. Hingegen wird die Biegeschwingung δ (Fe-N-O) von 668 cm⁻¹ auf 565 cm⁻¹ um $\Delta = 103$ cm⁻¹ zu kleineren Wellenzahlen verschoben, wie in Abb. 22 zu sehen ist. Die Auflösung beträgt 1 cm⁻¹.

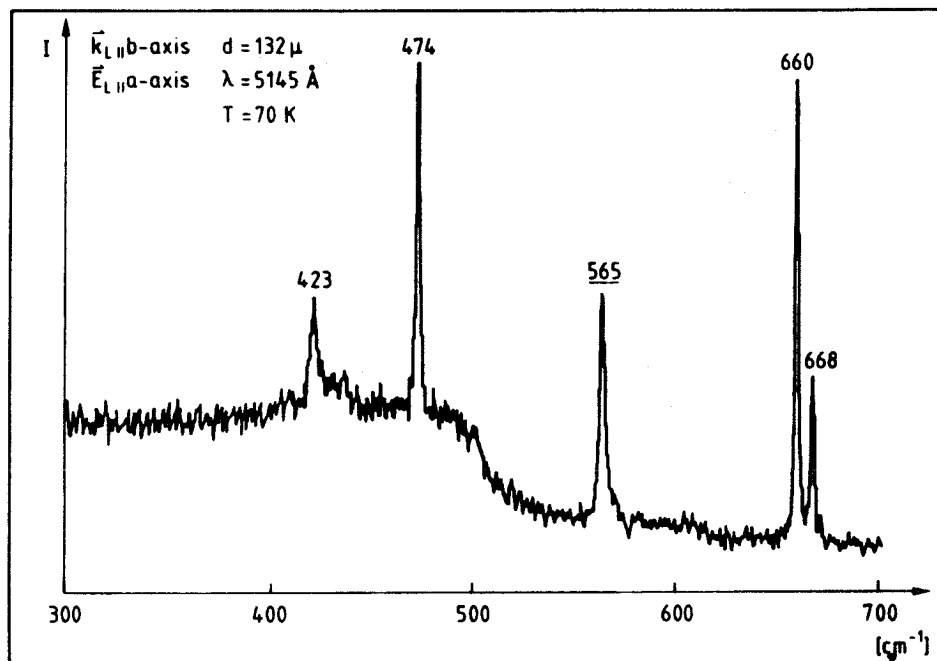


Abb. 22: Ramanspektrum des popultierten Kristalls im Bereich von 300 cm⁻¹ bis 700 cm⁻¹.

Für diese Zuordnung sprechen zwei weitere Gründe. Erstens nimmt die Intensität der alten δ (Fe-N-O)-Mode im neuen Zustand ab, und zweitens ist die neue Linie bei 565 cm⁻¹

keine totalsymmetrische Schwingung, da sie unpolarisiert ist. Die $\tilde{\nu}(\text{Fe-N})$ Streckschwingung hingegen ist eine A_1 -Mode. Diese drastische Verschiebung erfolgt, weil durch die Besetzung des $\pi^*\text{NO}$ -Orbitals der Bindungsabstand N-O größer wird. Dies zeigen auch die beiden folgenden Abbildungen, die der Arbeit von Vannerberg und Jagner /66/ entnommen sind. Dabei sind nicht die absoluten Zahlen entscheidend, sondern der ersichtliche Trend nach Eintragung der hier gewonnenen Daten.

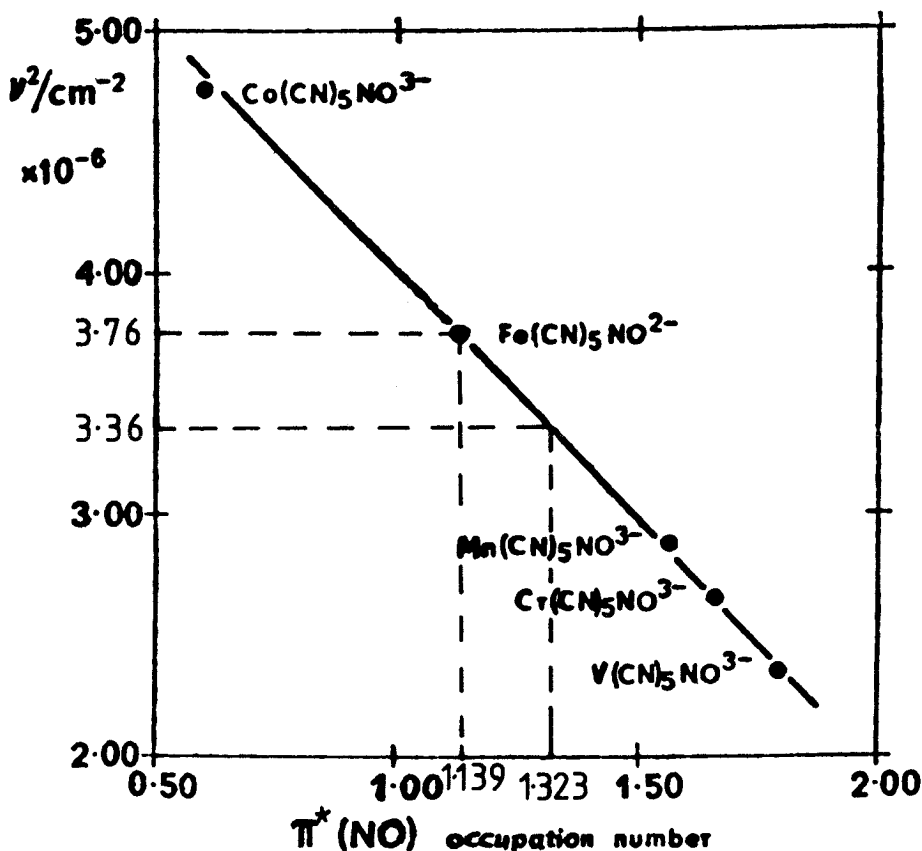


Abb. 23: Das Quadrat der $\tilde{\nu}(\text{N-O})$ Streckschwingungsfrequenz als Funktion der $\pi^*(\text{NO})$ -Orbital-Besetzungszahl.

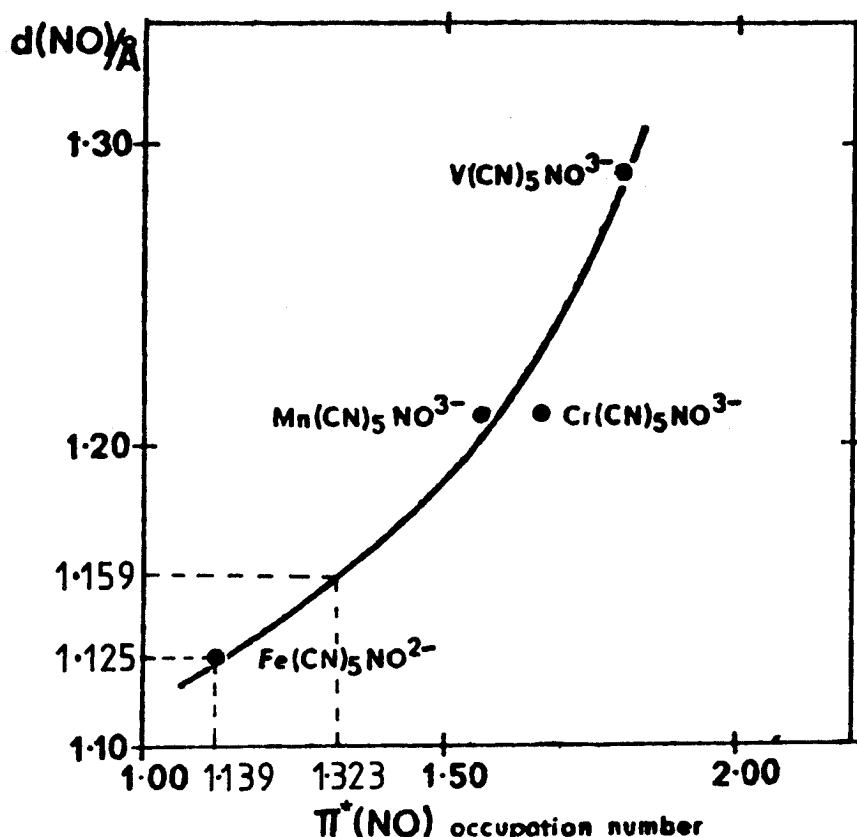


Abb. 24: Die N-O Bindungslänge als Funktion der $\pi^*(\text{NO})$ - Orbital-Besetzungszahl

In der ersten Abbildung ist das Quadrat der $\tilde{\nu}(\text{NO})$ Streckschwingung gegen die Besetzungszahlen des $\pi^*\text{NO}$ -Orbitals (gerechnet von Fenske, DeKock/21/) für verschiedene Übergangsmetallkomplexe aufgetragen. Zusätzlich eingetragen wurde das Quadrat der Streckschwingungsfrequenz des NO im neuen Zustand. Man erhält eine um 14% stärkere Besetzung des $\pi^*\text{NO}$ -Zustandes. Trägt man diesen neuen Wert in die zweite Abbildung ein, in der die Länge des N-O Liganden gegen die Besetzungszahl des $\pi^*\text{NO}$ -Orbitals aufgetragen ist, so erhält man eine Vergrößerung der Bindungslänge um ca. 3%.

Der Anteil, der durch eine mögliche Änderung des Winkels bezüglich der $4m$ -Symmetrieachse und der Fe-N-O Achse oder nur durch das Abknicken des Sauerstoffs allein die $\delta(\text{Fe-N-O})$ Schwingung verschiebt, wird in Kap. 8 diskutiert.

Weitere Linienverschiebungen bei kleineren Wellenzahlen wurden bisher nicht gefunden; gemessen wurde dabei bis 20 cm^{-1} . Noch näher an die Rayleigh-Linie konnte nicht gemessen werden, da auf Grund der Absorptionseigenschaften des Kristalls in Vorwärtsstreuung gemessen werden mußte.

Abb. 23 zeigt ein typisches Spektrum für die Schwingungen von 20 cm^{-1} bis 300 cm^{-1} mit einer Auflösung von $0,4 \text{ cm}^{-1}$.

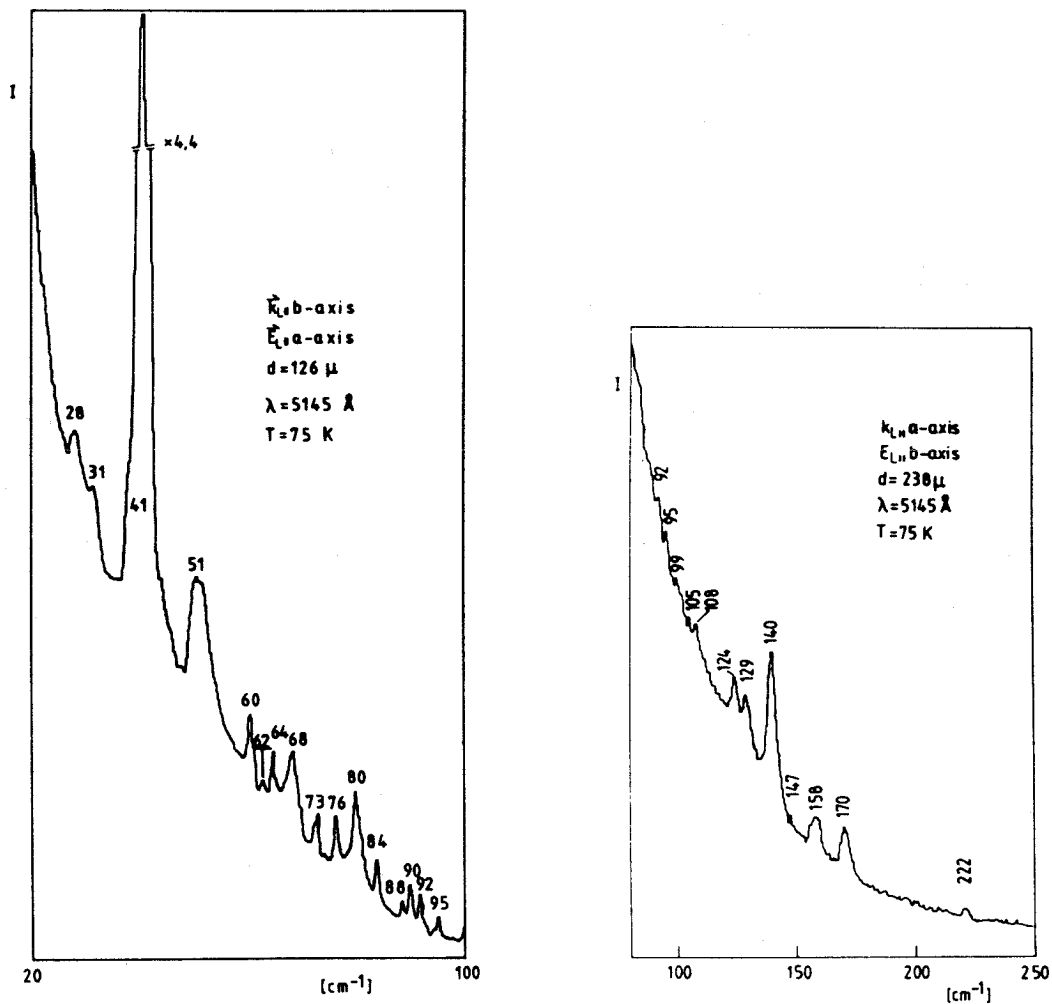


Abb. 25: Ramanspektrum des populierten Kristalls von 20 cm^{-1} bis 300 cm^{-1} .

Die extrem intensive Schwingung bei 40 cm^{-1} und die Linie bei 50 cm^{-1} treten sowohl im alten als auch im neuen Zustand auf und haben Polaritonencharakter. Dies wurde nachgewiesen durch Variation des Wellenvektors $\vec{k}_0$ des einfallenden Lichtes in einem Kleinwinkel-Streuexperiment. Bei einem Wellenvektor $\vec{k}_0 = 1,01 \times 10^{-5}\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ tritt eine Anomalie in der Lage des Polaritons auf. Diese Anomalie kann als ein Sprung vom oberen in den unteren Polaritonen-zweig interpretiert werden. Weitere Messungen zu diesem Problemkreis werden zur Zeit durchgeführt.

Da nur ein kleiner Teil der gemessenen Spektren als Abbildung gezeigt werden konnte, um den Gang der Darstellung nicht zu unterbrechen, sind in Tab. 3 alle an einer Vielzahl von Einkristallen gewonnenen ramanaktiven Schwingungen aufgeführt. Daneben sind die IR-aktiven Schwingungen eingetragen, die mit einem Fourierspektrometer bei Zimmertemperatur an KBr, Nujol und Polyäthylen-Proben gemessen wurden. In beiden Fällen liegt die Auflösung zwischen $0,4\text{ cm}^{-1}$ und 1 cm^{-1} . Eine mögliche Zuordnung ist angegeben. Das Auftreten von $4\tilde{V}(\text{CN})$ -Streckschwingungen im IR-Spektrum zeigt noch einmal, daß das $(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO})^{2-}$ -Molekül schon im Grundzustand keine exakte $4m$ -Symmetrie besitzt, da nämlich in dieser Symmetrie die B_1 -Mode infrarot inaktiv sein sollte.

Tabelle 3: Schwingungen des $\text{Na}_2(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

<u>R a m a n</u>	<u>I R</u>	<u>Z u o r d n u n g</u>
	3871	$2 \cdot \tilde{\nu}(\text{NO})$
3627	3629	$B_1 \quad \tilde{\nu}_{as}(\text{H}_2\text{O})$
3547	3546	$A_1 \quad \tilde{\nu}_s(\text{H}_2\text{O})$
2174	2174	$A_1 \quad \tilde{\nu}(\text{CN})$
<u>2166</u>		
2164	2162	$A_1 \quad \tilde{\nu}(\text{CN})$
2158	2157	$B_1 \quad \tilde{\nu}(\text{CN})$
<u>2156</u>		
<u>2150</u>		
2144	2144	$E \quad \tilde{\nu}(\text{CN})$
<u>2136</u>		
1949	1941	$A_1 \quad \tilde{\nu}(\text{NO})$
<u>1832</u>		
1585	1623	
1582	1617	$A_1 \quad \delta(\text{H}_2\text{O})$
1581	1612	
668	663	$E \quad \delta(\text{Fe-NO})$
660	652	$A_1 \quad \tilde{\nu}(\text{Fe-N})$
<u>565</u>		
	498	$(\text{H}_2\text{O}) - \text{Gitter}$
474	468	$E \quad \delta(\text{Fe-CN})$
438	432	$A_1 \quad \tilde{\nu}(\text{Fe-C})$
433	424	$A_1 \quad \tilde{\nu}(\text{Fe-C})$
423	418	$E \quad \tilde{\nu}(\text{Fe-C})$
411		$B_1 \quad \tilde{\nu}(\text{Fe-C})$
(371)		
	321	
222		$E \quad \delta(\text{C-Fe-C})$
	189	$E \quad \delta(\text{C-Fe-C})$
170		$B_2 \quad \delta(\text{C-Fe-C})$
158		$B_1 \quad \delta(\text{N-Fe-C})$
147	146	$E \quad \delta(\text{N-Fe-C})$
140	137	$A_1 \quad \delta(\text{N-Fe-C})$

Fortsetzung der Tabelle 3:

<u>R a m a n</u>	<u>I R</u>	<u>Z u o r d n u n g</u>
129		A ₁
124		B ₁
121	117	E
		A ₂
108		B ₂
105		E
100		
95		
92	92	
90		
88		
83		
80	80	
76		
73	73	
67	68	G i t t e r - M o d e n
64	65	
62		
60	61	
	57	
51		
	49	
	45	
41	41	
	38	
36		
31		
28		

7. Messung der an das Gitter abgegebenen Energie beim Zerfall des neuen Zustandes durch eine Differentialthermoanalyse

In den bisherigen Kapiteln wurde der Erzeugungsmechanismus und die Folgen des neuen metastabilen Zustandes im Natrium-nitrosylprussiat untersucht.

Da der neue Zustand energetisch über dem Grundzustand liegt, ist zu erwarten, daß beim thermischen Zerfall Strahlung emittiert wird. Diese konnte bisher im Spektralbereich von $2000 \text{ \AA}$ - $8000 \text{ \AA}$ nicht nachgewiesen werden. Nimmt man an, daß der neue Zustand strahlungslos zerfällt, muß die gesamte Energie an das Gitter abgegeben werden und sollte mittels Differential-Thermoanalyse nachweisbar sein.

Es wurde eine Thermosäule, bestehend aus jeweils fünf in Differenz geschalteten, auf einer Saphirplatte aufgedampften Gold-Nickel-Thermoelementen, in einen Heliumkryostaten eingebaut. Von den beiden Kristallen wurde einer bestrahlt, der andere diente als Referenzstandard. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug $0,33 \text{ Grad/Minute}$. Die Temperatur der Saphirplatte wurde mit einem PT 100 Widerstand gemessen. Die Messung wurde mit drei unterschiedlich dicken Kristallpaaren wiederholt. Das Ergebnis zeigt Abb. 26.

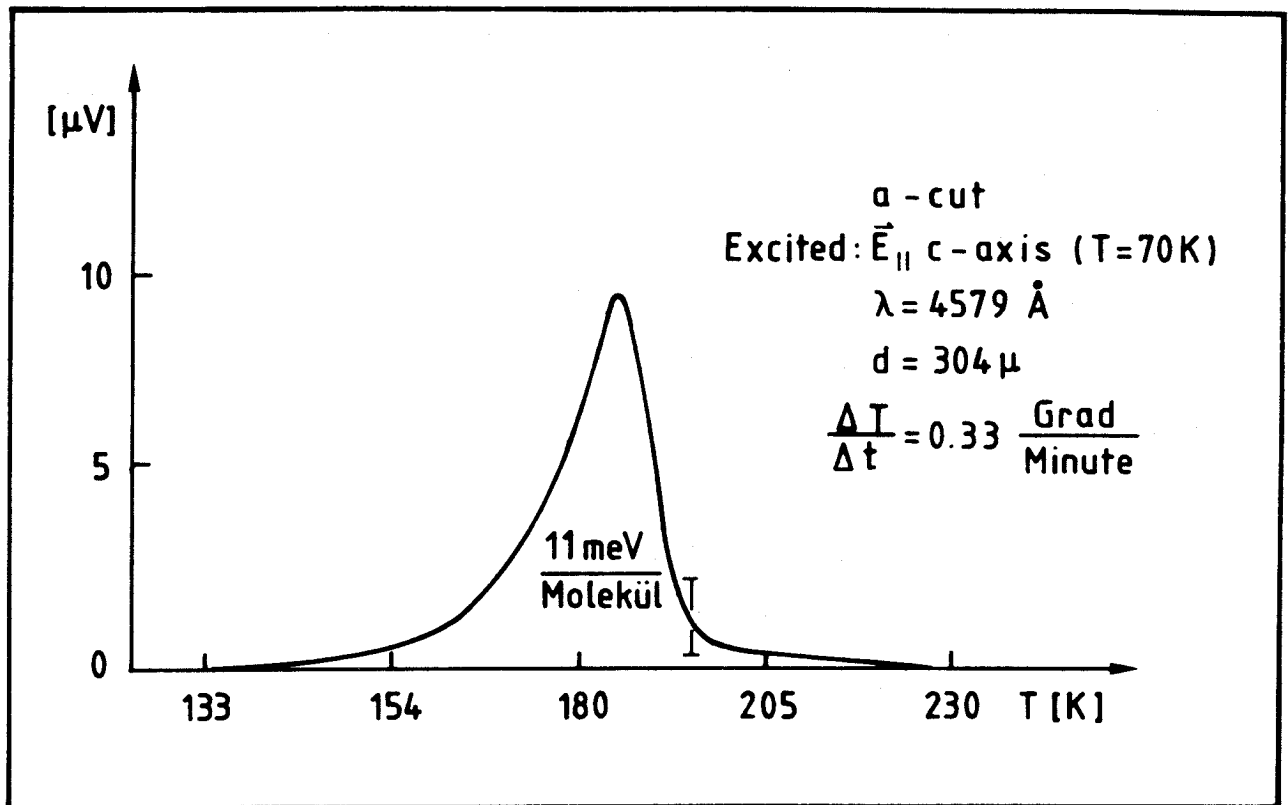


Abb. 26: DTA-Signal beim Zerfall des neuen Zustandes

Aufgetragen ist die Spannungsdifferenz zwischen den beiden Thermosäulen, die dann von Null verschieden ist, wenn einer der beiden Kristalle Wärme abgibt (exothermer Prozeß) oder Wärme aufnimmt (endothermer Prozeß). Nach einer Eichmessung konnte aus der Fläche unter der Kurve die an das Gitter abgegebene Energie zu $(11 \pm 4) \text{ meV/Molekül}$ bestimmt werden. Der große Fehler von ca. 40% ist durch einen Temperaturgradienten im Kryostaten bedingt, der

auch mittels einer Leermessung nicht gänzlich behoben werden konnte. Dies ist in Abb. 26 durch den Fehlerbalken angedeutet. Da die abgegebene Energie aus der Fläche unter der Kurve berechnet wurde, potenziert sich ein Fehler im Kurvenverlauf entsprechend.

Der Zerfall des neuen Zustandes beginnt bei ca. 140 K und endet bei ca. 215 K; der maximale Zerfall erfolgt bei 185 K. Dies wurde für 6 verschiedene Kristalle unterschiedlicher Dicke gemessen.

Die energetische Lage des metastabilen Niveaus kann nur dann eindeutig angegeben werden, wenn geklärt ist, ob der Kristall im fernen roten Spektralbereich (oberhalb von 8000 Å) beim Zerfall des neuen Zustandes Licht emittiert oder nicht. Dies soll mit einer stickstoffgekühlten PbS-Zelle demnächst geprüft werden.

8. Schlußdiskussion

Die bisher gewonnenen Meßergebnisse sowie die aus der Literatur bekannten Daten über den Grundzustand des Komplexmoleküls sind schon in den vorangehenden Abschnitten diskutiert und interpretiert worden. Das daraus folgende neue Molekül-Orbitalschema, das in Anlehnung an Manoharan und Gray entwickelt wurde, ist in Abb. 27 vorgestellt.

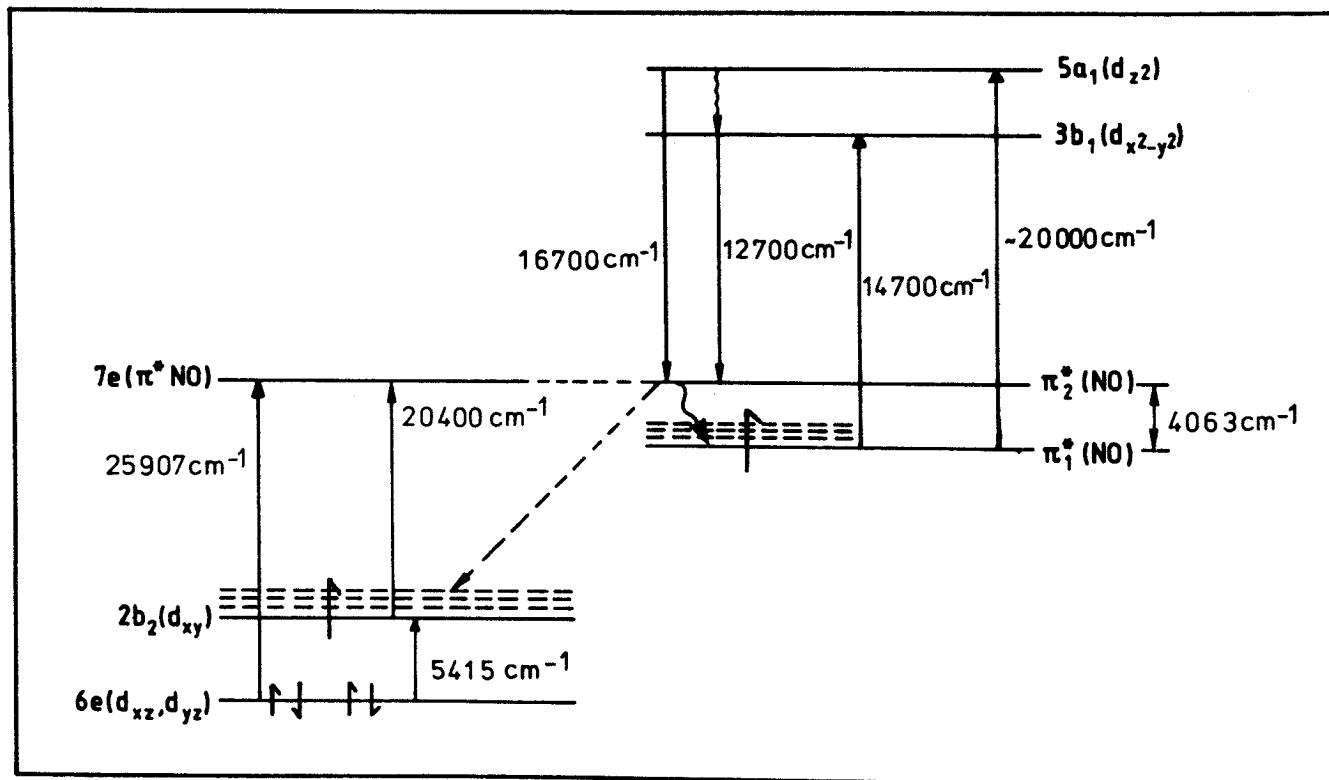


Abb. 27: Ausschnitt aus dem alten und neuen MO-Energieschema für die letzten besetzten und ersten unbesetzten Zustände

Der neue Zustand entsteht nur, wenn in einem ersten Schritt ein Elektronenübergang in das $7e- (\pi^*NO)$ -Niveau stattfindet. Dies belegen die Mößbauerspektroskopiemessungen und die Ergebnisse der Transmissionsspektroskopie.

Das $7e$ -Niveau kann durch ein niedersymmetrisches Kristallfeld, Spin-Bahn-Kopplung und dynamischen oder statischen Jahn-Teller-Effekt in die beiden Zustände π_1^* und π_2^* aufspalten. Mit seiner elektronischen Besetzung wird eine schwache sterische Veränderung im Molekül hervorgerufen, wie eine Vielzahl von Berechnungen an ähnlichen Komplexmolekülen z.B. $Co(NH_3)_5NO$ belegt /33, 67-72/. In einem zweiten Schritt kann eine Besetzung des $\pi_1^*(NO)$ -Zustandes eintreten. Dabei soll das Sauerstoffatom weiter von der Fe-N-O Achse abknicken in die Richtung auf einen CN-Liganden in der äquatorialen Ebene. In dieser Konfiguration können die Orbitale π_1^* und d_{z^2} eine Linearkombination bilden, und ihre Überlappung bewirkt die Zustände $\pi_1^* + \lambda d_{z^2}$, $d_{z^2} - \lambda \pi_1^*$ mit λ als Mischungsparameter. Da hierdurch die Rückbindung geändert wird, kann auch das zweifach entartete $6e$ -Niveau schwach aufspalten. Diese innermolekulare Strukturänderung besitzt ein Energieminimum, so daß der neue Zustand eine unendlich lange Lebensdauer besitzt.

Die langsame zeitliche Entwicklung des neuen Zustandes bis hin zu seiner Gleichgewichtskonfiguration wird durch die Beteiligung mehrerer Niveaus bedingt, da die eingestrahlte

Energie ausreicht, um über höherliegende Zustände das π_1^* -Niveau wieder zu entvölkern. Dies belegen die Transmissionsspektren. Zudem tritt beim Übergang ein Spin-Umklappprozess auf, also ein Singulett-Triplett Übergang, wenn der Kristall im neuen Zustand paramagnetisch wird. Durch Einstrahlen von Licht im roten Spektralbereich (Maximum bei 14700 cm^{-1} , $\approx 6800 \text{ \AA}$) bzw. thermischer Aktivierung kann der neue Zustand depopuliert werden. Dabei wird zum einen die Ladung über das $3b_1$ -Niveau in den Grundzustand transferiert, zum anderen braucht die thermische Energie lediglich auszureichen, um das Elektron über eine Potentialbarriere zu heben. Da der maximale thermische Zerfall bei 185 K erfolgt, liegt die Höhe dieser Barriere bei ca. 16 meV.

Aus den Absorptionsspektren des alten und neuen Zustandes geht hervor, daß der energetische Abstand zwischen den beiden Niveaus π_1^*, π_2^* 4063 cm^{-1} beträgt und das $6e$ - und $2b_2$ -Orbital 5415 cm^{-1} voneinander entfernt sind. Ferner konnten im roten Spektralbereich zwei Lumineszenzbanden des neuen Zustandes beobachtet werden /73/, die den Übergängen $5a_1 \rightarrow \pi_2^*$ (16700 cm^{-1}) und $3b_1 \rightarrow \pi_2^*$ (12700 cm^{-1}) zugeordnet werden. Dies zeigt erneut, daß während der Erzeugung der metastabile Zustand über energetisch höherliegende Niveaus auch wieder teilweise depopuliert wird.

Die drastischen Veränderungen in den Mößbauerspektren lassen sich in Anlehnung an Raynor /74/ durch den Vergleich zwischen $(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO})^{2-}$ und $(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO})^{3-}$ erklären. Die Quadrupolaufspaltung wird größer, da durch die Besetzung des π_1^* -Orbitals der elektrische Feldgradient vergrößert wird. Die Isomerieverschiebung wird größer, d.h. die s-Elektronendichte wird verringert bzw. stärker abgeschirmt, da die Rückbindung (back donation) zunimmt. Nach Berechnungen von Danon /75/ hat dies zur Folge, daß die Besetzung des 4s-Orbitales, die im $(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO})^{2-}$ den Wert 0,5 besitzt, im $(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO})^{3-}$ nur noch 0,1 beträgt. Die Besetzung des π_1^* -Niveaus bewirkt daher über die Rückbindung eine Umverteilung der Elektronendichte am Eisen. Die Verringerung der 4s-Elektronendichte zeigt somit, daß auch die gemessenen Mößbauerparameter mit obigem Modell zu verstehen sind; wenn auch die hier angegebenen Zahlenwerte wegen der unterschiedlichen Besetzung des $2b_2$ -Niveaus nur eine Richtung zeigen können.

Damit liegt durch die vollständige Zuordnung aller gewonnenen Daten ein Modell zur Erklärung des neuen extrem langlebigen Zustandes im Natriumnitrosylprussiat vor. Die Angaben über die absolute energetische Lage der neuen Orbitale sind mit Hilfe von photoelektronen-emissions-spektroskopischen Messungen zu erwarten. Erste Probenmessungen sind bereits durchgeführt worden /76/.

Diese Darlegungen werden durch ESR-Messungen von Elschner und Kruschel /5/ in eindrucksvoller Weise bestätigt, die durch Bestrahlung des Kristalls mit Röntgenstrahlen ($\text{Cu}_{K\alpha}$) zunächst den Komplex $(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOH})^{3-}$ erzeugten. Das zusätzliche Proton stammt vom Kristallwasser, das als OH-Radikal zurückbleibt. Der neue Komplex ist paramagnetisch. Das vom Proton mitgebrachte Elektron befindet sich im π_1^* -Niveau. Es konnte die N-Hyperfeinstruktur und das ESR-Signal vom OH-Radikal gemessen werden. Die gleiche Messung wurde mit deuterierten Kristallen durchgeführt. Am OD-Radikal konnte die D-Hyperfeinstruktur gemessen werden.

Nach Bestrahlen mit Licht bei ca. 50 K wird eine deutlich reduzierte N-Hyperfeinstruktur registriert. Es wird der Komplex $(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO})^{3-}$ gebildet. Das ESR-Signal des OH-Radikals verschwindet. Das Proton ist zum OH-Radikal gewandert und bildet das Molekül H_2O^+ . D.h. es befinden sich nach der Bestrahlung mit Licht zwei Elektronen im π_1^* -Niveau, eines vom H_2O , das zweite durch die Bestrahlung, so daß dort kein ESR-Signal mehr auftreten kann. Lediglich das im $2b_2$ -Orbital verbleibende Elektron zeigt eine kleine N-Hyperfeinstruktur, da es sich vorwiegend am Eisen aufhält. Auch diese Konfiguration - das zweifach besetzte π_1^* -Niveau - ist metastabil!

Da der metastabile Zustand immer dann auftreten kann, wenn ein zwischen den beiden d-Zuständen des Zentralions liegendes antibindendes Ligandenorbital elektronisch besetzt wird, ist er auch in anderen Nitrosylprussiaten nachweisbar. Ziel weiterer Untersuchungen wird es sein, Kristalle zu finden, bei denen der neue Zustand bereits in der Nähe der Zimmertemperatur erzeugbar ist. Diese könnten als Speicherelemente eine interessante technische Anwendung finden. Da die Transmission vom Populationsgrad des neuen Zustandes abhängt, können nicht nur, wie in der Digitaltechnik üblich, zwei Werte (0,1) abgespeichert werden, sondern je nachdem welchen Wert man einem Transmissionsgrad zuordnet, beliebig viele. Damit wäre eine extrem hohe Packungsdichte möglich.

Die noch offenen Fragen nach der absoluten energetischen Lage des π_1^* -Niveaus, der Lebensdauer der höherliegenden Zustände (π_2^* , $3b_1$, $5a_1$) und der sterischen Veränderung des Moleküls nach der Besetzung des π_1^* -Orbitals sowie die Änderung der Suszeptibilität während der Bestrahlung werden mit den vorgeschlagenen Meßmethoden zu beantworten versucht. Dabei muß sich dann auch das hier entwickelte Modell von neuem bewähren.

A n h a n g:

Präparation der Kristalle

Die Präparation der NNP-Einkristalle erfolgt in zwei Schritten. Zunächst wird die etwa 1 mm dicke, vom gewachsenen Kristall mit einer Fadensäge abgeschnittene Platte bis auf ca. 50 μm über der gewünschten Dicke mit Korund-Pulver(M3) abgeschliffen. Dabei ist durch wiederholtes Messen der Dicke auf Planparallelität zu achten. Das Schleifmittel wird mit Propanol (reinst) gemischt.

Danach wird der Kristall in einem Gemisch aus Propanol (reinst) und destilliertem Wasser auf die gewünschte Dicke abgeätzt; jedoch beim a-Schnitt nur maximal 50 μm , da sonst die Oberflächen abgerundet werden und die Planparallelität verloren geht. (Beim b- und c-Schnitt maximal 10 μm). Das Mischungsverhältnis Wasser:Propanol kann zwischen 1:3 bis 1:10 liegen, je nach gewünschter Ätzgeschwindigkeit. Am Ende dieses Vorganges müssen glänzende Kristalloberflächen zu sehen sein.

Abweichung der Absorption vom Lambert-Beer-Gesetz

Um sicher zu sein, daß alle verwendeten Kristalle erstens populierbar sind und zweitens je nach Versuchsbedingung auch den maximalen Sättigungsgrad erreicht haben, ist

jedesmal bei der Erzeugung des neuen Zustandes die Transmission gemessen worden. Damit kann, da verschieden dicke Kristalle benutzt wurden, die Gültigkeit des Lambert-Beer-Gesetzes geprüft werden. Es konnte eine deutliche Abweichung festgestellt werden, bei Kristallen, die entlang der b-Achse ($\vec{E}_{\parallel} b$) bestrahlt wurden, da hier die Transmission T sehr stark abnimmt. In Abb. 28 ist jeweils der Logarithmus des Startwertes $\ln T(0)$ und des Sättigungswertes $\ln T(\infty)$ der Transmission gegen die Kristalldicke aufgetragen.

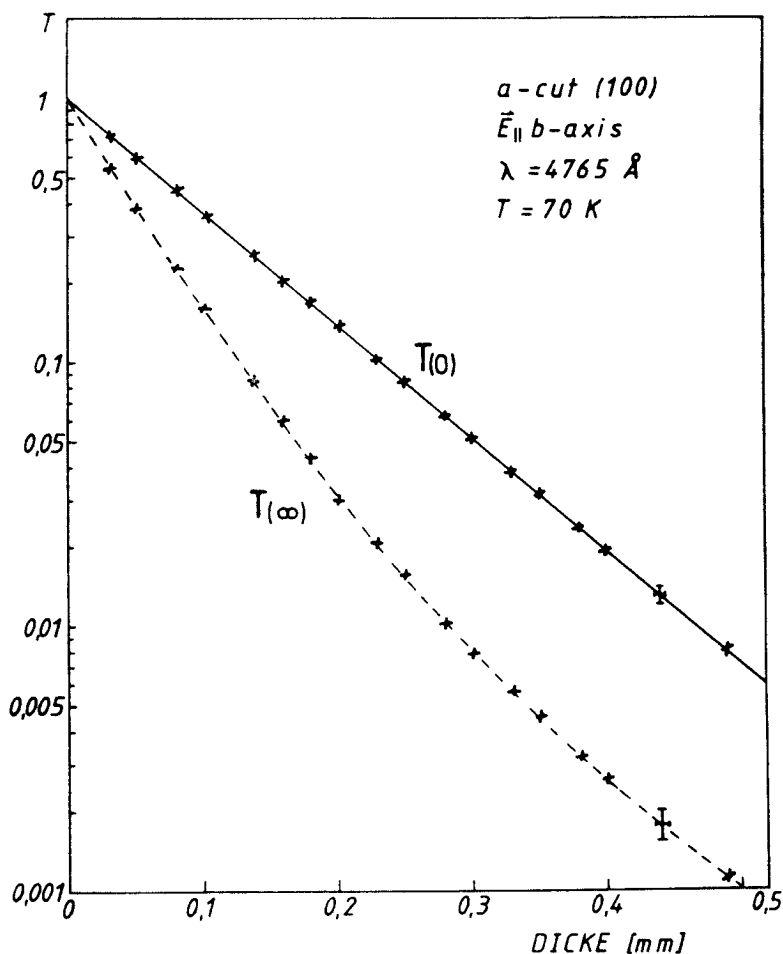


Abb. 28: Nicht-lineare Absorption im neuen Zustand bei Bestrahlung mit $\vec{E}_{\parallel} b$ -Achse

Es wurde ein typisches Spektrum für die Bestrahlungswellenlänge $\lambda = 4765 \text{ \AA}$ ausgewählt. Ähnliche Verhalten gelten auch für andere Wellenlängen. Der Fehler der Einzelmessungen beträgt ca. 3%.

Zur Beschreibung der nicht-linearen Absorption im neuen Zustand muß der Kristall in verschieden dicke Intervalle unterteilt werden, in denen dann jeweils die Transmission exponentiell abfällt. Dieses Modell ist von H. Thon /77/ ausgeführt worden.

Nach eigenen Erfahrungen ist der neue Zustand an NNP-Einkristallen unter folgenden Bedingungen reproduzierbar herzustellen:

- Abkühlen des präparierten Kristalles auf Temperaturen unter 160K

- Bestrahlungsintensität nicht über $1,5 \text{ W/cm}^2$

Bei dieser hohen Intensität sollte auf 10K-20K abgekühlt und ein Kryostat mit Kontaktgaskühlung benutzt werden.

- Die Bestrahlung muß mit polarisiertem Licht

($\vec{E}_{||}$ a,b oder c-Achse) im Intervall $4000\text{\AA} - 5400\text{\AA}$ erfolgen.

Literaturverzeichnis

- /1/ U. Hauser, V. Oestreich, H.D. Rohrweck
Z. Physik A280 (1977) 17
- /2/ U. Hauser, V. Oestreich, H.D. Rohrweck
Z. Physik A280 (1977) 125
- /3/ U. Hauser, V. Oestreich, H.D. Rohrweck
Z. Physik A284 (1978) 9
- /4/ A. Timmermann, Th. Woike, wird veröffentlicht
- /5/ B. Elschner, Kruschel, Private Mitteilung
- /6/ U. Haeberlen, D. Groß, private Mitteilung
- /7/ F. Bottomley, P.S. White
Acta Cryst. B35 (1979) 2193
- /8/ D. Groß, N. Pislewski, U. Haeberlen, K.H. Hausser
J. Magn. Res. 54 (1983) 236
- /9/ S. Haussühl, private Mitteilung
- /10/ H. Oberscheven, Dissertation Köln (1979)
- /11/ V. Oestreich, Dissertation Köln (1977)
- /12/ M. Klimm, Dissertation Köln (1980)
- /13/ A. Timmermann, Dissertation Köln (1981)
- /14/ H.D. Rohrweck, Dissertation Köln (1977)
- /15/ J. Krause, Diplomarbeit Köln (1979)
- /16/ M. Bester, Diplomarbeit Köln (1981)
- /17/ W. Mester, Dissertation Köln (1980)
- /18/ A. Timmermann, Th. Woike, private Mitteilung
- /19/ P.T. Manoharan, H.B. Gray
J. Am. Chem. Soc. 87 (1965) 3340
- /20/ P.T. Manoharan, H.B. Gray
Inorg. Chem. 5 (1966) 823

- /21/ R.L. Fenske, R.L. DeKock
Inorg. Chem. 11 (1972) 437
- /22/ F. Bottomley, F. Grein,
J.C.S. Dalton (1980) 1359
- /23/ C.J. Ballhausen, H.B. Gray
Molecular Orbital Theory Benjamin (1964)
- /24/ A. Calabrese, R.G. Hayes
J. Am. Chem. Soc. 96 (1974) 5054
- /25/ V.I. Nefedov, Ya.V. Salyn, A.P. Sadovski, L. Beyer
J. El. Spectr. Rel. Phen. 12 (1977) 121
- /26/ I. Bernal, E.F. Hockings
Proc. Chem. Soc. (1962) 361
- /27/ E.F. Hockings, I. Bernal
J. Chem. Soc. (1964) 5029
- /28/ D.A.C. McNeil, J.B. Raynor, M.C.R. Symons
Proc. Chem. Soc. (1964) 364
- /29/ J. Danon, R.P.R. Muniz, H. Panepucci
J. Chem. Phys. 41 (1964) 3651
- /30/ J.D.W. van Voorst, P. Hemmerich
J. Chem. Phys. 45 (1966) 3914
- /31/ J. Danon, R. P. A. Muniz, A.O. Caride
J. Chem. Phys. 46 (1967) 1210
- /32/ Schläfer, Gliemann
Einführung in die Ligandenfeldtheorie, Frankfurt (1980)
- /33/ D.M.P. Mingos
Inorg. Chem. 12 (1973) 1209
- /34/ Kuhl, Veith, Woike, wird veröffentlicht
- /35/ Schäfer, Woike, Krasser, Bechthold, Haussühl
wird veröffentlicht
- /36/ Link, Woike, Krasser, Bechthold, Haussühl
wird veröffentlicht
- /37/ E.F.G. Herington, W. Kynaston
Chem. Soc. (1955) 3555

- /38/ J. Lewis, R.J. Irving, G. Wilkinson
J. Inorg. Nucl. Chem. 7 (1958) 32
- /39/ F.A. Miller, G.L. Carlson, F. Bentley, W.H. Jones
Spectrochim. Acta 16 (1960) 135
- /40/ G. Bor
J. Inorg. Nucl. Chem. 17 (1961) 174
- /41/ L. Tosi, J. Danon
Inorg. Chem. 3 (1964) 150
- /42/ W. Beck, H.S. Smedal
Z. Naturforschung 20b (1965) 109
- /43/ F. Gesmundi, G. Randi
Ann. Chim. (Rome) 56 (1966) 1218
- /44/ P. Gans, A. Sabatini, L. Sacconi
Inorg. Chem. 5 (1966) 1877
- /45/ W. Krasser, H.W. Nürnberg
Naturwissenschaften 54 (1967) 134
- /46/ A. Sabatini
Inorg. Chem. 6 (1967) 1756
- /47/ L. Tosi
Comptes rendus B264 (1967) 1313
- /48/ L. Tosi
Comptes rendus B265 (1967) 1020
- /49/ L. Tosi, H. Poulet, J.P. Mathieu
Comptes rendus B268 (1969) 249
- /50/ R.K. Khanna, C.W. Brown, L.H. Jones
Inorg. Chem. 8 (1969) 2195
- /51/ J.B. Bates, R.K. Khanna
Inorg. Chem. 9 (1970) 1376
- /52/ W. Krasser
Berichte d. Bunsen-Gesellschaft 74 (1970) 476

- /53/ L. Tosi
Spectrochim. Acta 26A (1970) 1675
- /54/ L. Tosi
Comptes rendus B270 (1970) 688
- /55/ L. Tosi
Spectrochim. Acta 29A (1973) 353
- /56/ G.Paliani, A. Poletti, A. Santucci
J. Mol. Structure 8 (1971) 63
- /57/ A. Klopsch, E. Hellner, K. Dehnicke
Berichte der Bunsen-Gesellschaft 80 (1976) 500
- /58/ R.A. Nyquist, R.O. Kagel
Infrared Spectra of inorganic compounds
Academic Press, New York 1971
- /59/ Nakamoto
Infrared and Raman Spectra of inorganic and
coordination compounds (1978)
- /60/ J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke
Schwingungsspektroskopie
Thieme Verlag Stuttgart (1982)
- /61/ B.N. Cyvin, S.J. Cyvin, A. Zabokrzycka, B.B. Kedzia
Spectroscopy Letters 16 (1983) 249
- /62/ Woike, Krasser, Bechthold, Haussühl
wird veröffentlicht
- /63/ L. Tosi, J. Danon
Comptes rendus B263 (1966) 970
- /64/ H.B. Gray
Elektronen und chemische Bindung
De Gruyter (1973)
- /65/ H.B. Gray
Structural chemistry and molecular biology
Freeman (1968)

- /66/ N.G. Vannerberg, S. Jagner
Chemica Scripta 6 (1974) 19
- /67/ J.O. Noell, K. Morokuma
Inorg. Chem. 18 (1979) 2774
- /68/ C.G. Pierpont, R. Eisenberg
J. Amer. Chem. Soc. 93 (1971) 4905
- /69/ D.L. Dubois, R. Hoffmann
J. Amer. Chem. Soc. 1 (1977) 479
- /70/ R. Hoffmann, M. Chen, M. Elian, A.R. Rossi, M.P. Mingos
Inorg. Chem. 13 (1974) 2666
- /71/ T.H. Whitesides
J. Amer. Chem. Soc. 91 (1969) 2395
- /72/ P.M. Mingos
Nature Physical Science 229 (1971) 193
- /73/ Woike, Krasser, Bechthold, Haussühl
Solid State Commun. 45 (1983) 503
- /74/ J.B. Raynor
J. inorg. nucl. Chem. 33 (1971) 735
- /75/ J. Danon
J. chem. Phys. 41 (1964) 3378
- /76/ Koch, Saile, Woike, Krasser, Bechthold, Haussühl
in Vorbereitung
- /77/ H. Thon, Diplomarbeit Köln (1978)

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. H.H. Stiller, der mich als Gast in der KFA - Jülich aufnahm und in allen Belangen sehr unterstützte.

Sehr herzlich danken möchte ich auch Herrn Prof. Dr. M. Campagna für sein großes Interesse und die intensive Förderung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. S. Haussühl danke ich ganz besonders. Ohne die Bereitstellung der Einkristalle, seine Ratschläge und sein persönliches Engagement in schwierigen Situationen wäre diese Arbeit nie zustande gekommen. Seine Ratschläge haben immer den richtigen Weg gewiesen.

Bei Herrn Dr. Siegert bedanke ich mich für die vielen Hinweise und Anleitungen zur Kristallpräparation.

Ich danke Herrn Dr. W.J.K. Klein, der auch dann noch ein treuer Freund blieb, als viele sich abwandten.

Unvergessen sind die schönen Tage in Heidelberg und die gemeinsame Arbeit mit Herrn Prof. Dr. U. Haeberlen sowie Herrn Dipl. Phys. D. Groß. Ich wünsche mir, daß dies noch lange anhalten wird.

Herrn Prof. Dr. B. Elschner und Herrn Dipl. Phys. Kruschel danke ich für die angenehme Überraschung, die sie mit ihren Experimenten bereiteten. Hoffentlich werden wir in unserer weiteren Zusammenarbeit noch recht viele dieser Ereignisse erleben.

Bei all den Mitarbeitern des MPI - Stuttgart, mit denen ich sehr schöne Tage in Büsnau verbringen durfte, bedanke ich mich sehr herzlich.

Ein besonderes Erlebnis aber waren die Messungen zusammen mit Herrn Prof. Dr. A. Simon und Herrn Breitschwerdt sowie Frau Röckle.

Meinem Kollegen, Herrn Dr. K.H. Link, danke ich für die vielen Gespräche über Gitterdynamik und Molekülberechnungen, ferner für die Zusammenarbeit, die sich aus diesem Problemkreis ergab.

Herrn Dr. P.S. Bechthold bin ich sehr zu Dank verpflichtet für die unermüdlichen Diskussionen und unsere langjährige Zusammenarbeit.

Ich danke Herrn H. Ervens für die vielen apparativen und experimentellen Details, die ich bei ihm erlernen durfte.

Zuletzt und vor Allen gilt mein ganz besonderer Dank Herrn Dr. W. Krasser für die fruchtbare und ergebnisreiche Zusammenarbeit.