



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

Institut für Festkörperforschung

Differentialkalorimetrische und
absorptionsspektroskopische
Untersuchungen an strahlungsinduzierten
langlebigen Zuständen im $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$

von

Hartmut Zöllner

Jül - 2332

Dezember 1989

ISSN 0366-0885

1944

1944-1945

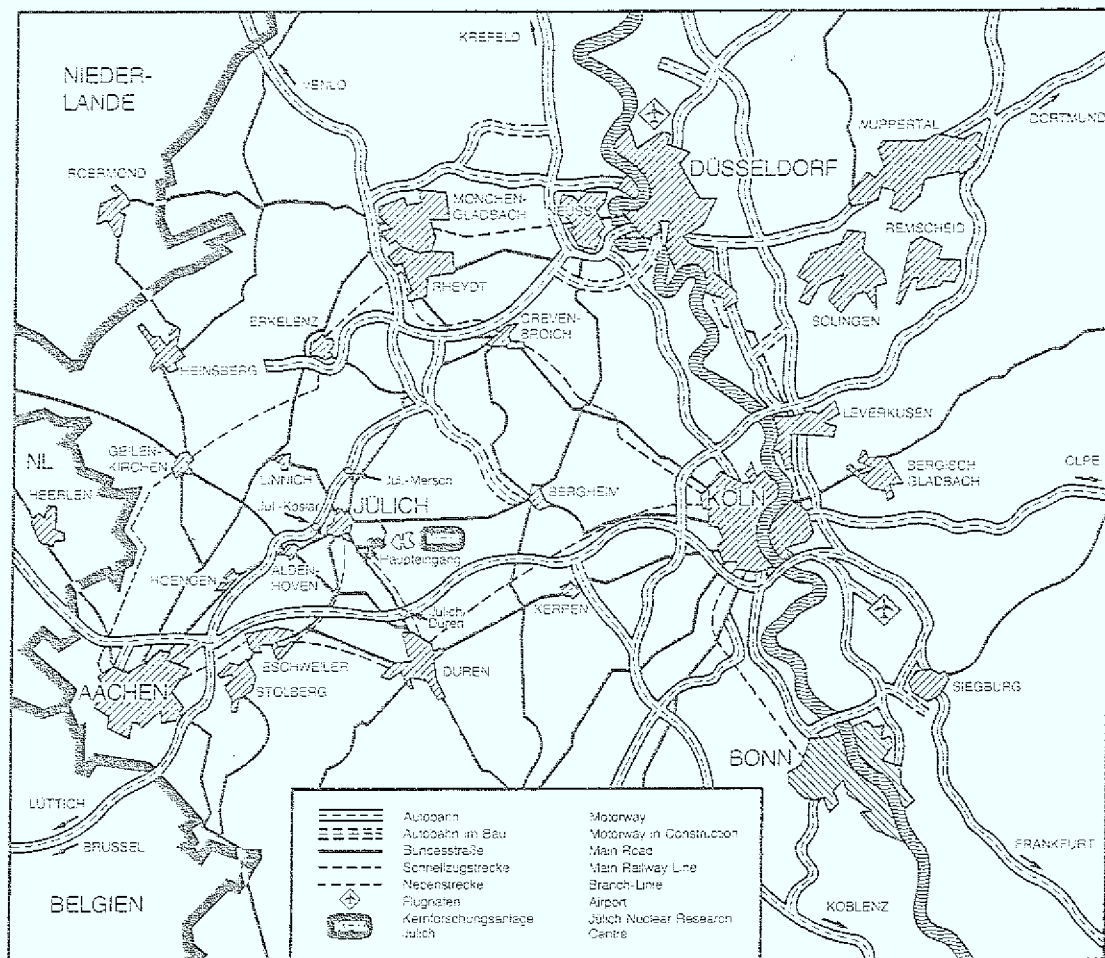
1944-1945

1944-1945

1944

1944

1944



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 2332

Institut für Festkörperforschung Jül-2332

D 38 (Diss. Uni. Köln)

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: 02461/61-0 · Telex: 833556 kfa d

1. The first part of the document is a list of names and addresses, which are arranged in a columnar format. The names are written in a cursive script, and the addresses are written in a more formal, printed style. The list appears to be a directory or a roster of some kind.

2. The second part of the document is a series of short, handwritten notes or entries. These are written in a cursive script and are arranged in a columnar format. The notes appear to be a list of items or a series of observations.

3. The third part of the document is a series of short, handwritten notes or entries. These are written in a cursive script and are arranged in a columnar format. The notes appear to be a list of items or a series of observations.

4. The fourth part of the document is a series of short, handwritten notes or entries. These are written in a cursive script and are arranged in a columnar format. The notes appear to be a list of items or a series of observations.

5. The fifth part of the document is a series of short, handwritten notes or entries. These are written in a cursive script and are arranged in a columnar format. The notes appear to be a list of items or a series of observations.

6. The sixth part of the document is a series of short, handwritten notes or entries. These are written in a cursive script and are arranged in a columnar format. The notes appear to be a list of items or a series of observations.

7. The seventh part of the document is a series of short, handwritten notes or entries. These are written in a cursive script and are arranged in a columnar format. The notes appear to be a list of items or a series of observations.

8. The eighth part of the document is a series of short, handwritten notes or entries. These are written in a cursive script and are arranged in a columnar format. The notes appear to be a list of items or a series of observations.

9. The ninth part of the document is a series of short, handwritten notes or entries. These are written in a cursive script and are arranged in a columnar format. The notes appear to be a list of items or a series of observations.

10. The tenth part of the document is a series of short, handwritten notes or entries. These are written in a cursive script and are arranged in a columnar format. The notes appear to be a list of items or a series of observations.

**Differentialkalorimetrische und
absorptionsspektroskopische
Untersuchungen an strahlungsinduzierten
langlebigen Zuständen im $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$**

von

Hartmut Zöllner

Inhalt

	Seite
I. Einleitung	1
II. Kristallphysikalische Eigenschaften	8
III. Kalorimetrische Untersuchungen des thermisch induzierten Zerfalls	
1. Der thermisch induzierte Zerfall	11
2. Die DSC- Meßmethode	12
3. Bestimmung der reaktionskinetischen Parameter	13
4. Energetische Lagen der strahlungsinduzierten Zustände	22
IV. Absorptionsspektroskopische Messungen	
1. Elektronische Absorption im sichtbaren Spektralbereich	25
2. Schwingungsspektroskopie im nahen IR-Spektralbereich	39
V. Abhängigkeit der Besetzungszahl von verschiedenen Bestrahlungsparametern	46
1. Populationsdynamiken und Sättigungsverhalten	47
2. Temperaturabhängigkeit der Sättigungspopulation	52
3. Strahlungsinduzierte Deexcitationen und Besetzungszahlaustauschverhalten	56
VI. Abhängigkeit der lichtinduzierten Zustände von der Struktur	
1. Untersuchung der lichtinduzierten Zustände in verschiedenen $X_n [Fe(CN)_5NO] \cdot yH_2O$ - Kristallen, Kristallpulvern und Lösungen.	60
2. Untersuchung der lichtinduzierten Zustände in $K_3 [Co(CN)_6]$ -, $K_3 [Fe(CN)_6]$ -, $K_4 [Fe(CN)_6]$ -, $K_3 [Ni(CN)_4]$ - und $K_2 [RuCl_5NO]$.	66

VI. Molekülorbitalschemata als Modell zur Beschreibung der strahlungsinduzierten Zustände 68

Zusammenfassung 81

Literaturverzeichnis 83

Anhang 86

I. Einleitung

Als Photochromie bezeichnet man nach Ref.1 den reversibelen strahlungsinduzierten Übergang einer Substanz zwischen zwei Zuständen, die sich voneinander durch ihr Absorptionsverhalten deutlich unterscheiden. Hierbei ist speziell eine strahlungsinduzierte Farbänderung im sichtbaren Spektralbereich gemeint. Das heißt aber, daß sich strahlungsinduziert die elektronische Struktur der photochromen Substanz ändert, da diese in diesem Spektralbereich die Absorption bestimmt. Die chemische Zusammensetzung der Substanz bleibt dabei unverändert. Dies ist in Abb.1 schematisch durch ein Vierniveauschema illustriert.

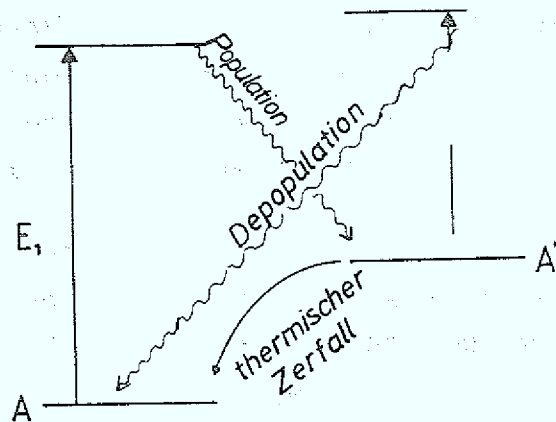


Abb.1: Vierniveauschema zur schematischen Beschreibung der Photochromie.

Hierbei nimmt die Substanz A durch Bestrahlung mit Licht der Energie E_1 den Zustand A^* ein. Grundzustand A und metastabiler Zustand A^* haben die gleiche chemische Zusammensetzung. Der Grundzustand A wird durch Bestrahlung von A^* mit Licht der Energie E_2 oder durch Temperaturerhöhung (thermische Aktivierung) erreicht.

Die Eigenschaft der lichtinduzierten reversiblen Farbänderung kann sowohl bei anorganischen (z.B. Alkali- und Erdalkalihalogennide, Photochromglas) als auch bei organischen Substanzen (z.B. Spiropyrane, Aniline, Azofarbstoffe) beobachtet werden. Solche photochromen Materialien sind aus zwei Gründen von großem Interesse:

- Sie bieten zum einen die Möglichkeit lichtinduzierte elektronische und strukturelle Eigenschaften zu untersuchen.

- Zum anderen sind sie wegen ihrer Anwendung als optische Speichermaterialien und sehr schnelle optische Schalter von großer technologischen Bedeutung.

Zur technologischen Anwendung eignen sich besonders photochrome Materialien, bei denen der metastabile Zustand A^* eine hinreichend lange Lebensdauer in der Größenordnung von Monaten besitzt, sodaß ein solcher optischer Speicher für diesen Zeitraum als permanenter Schreib/Lesespeicher benutzt werden kann. Sind die lichtinduzierten Änderungen molekularer Natur, so gelangt man zu einer extrem hohen Speicherdichte, die nur noch von der Fokussierung des Schreib/Lesestrahls abhängt. Ein weiterer Vorteil hinsichtlich der parallelen Datenspeicherung und Datenauslese ergibt sich durch die Anwendung holographischer Techniken /2,3/. Hier sind besonders die Volumenholographie basierend auf photochromen Speichermaterialien zu nennen.

1977 wurden von Hauser et al. zwei zusätzliche Resonanzlinien im Mössbauerspektrum von bestrahlten Natriumnitrosylprussiat-Einkristallen $[Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O]$ entdeckt /4,5,6/. Im folgenden wird das $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ -Ion als NP-Ion bezeichnet. Durch Bestrahlung von $Na_2NP \cdot 2H_2O$ -Einkristallen mit Licht im Wellenlängenbereich von 350nm bis 580nm (E_1) wird ein Teil der NP-Ionen in einen angeregten Zustand (NP^*) überführt. (Abb.1) Während dieser angeregte Zustand bei Temperaturen unterhalb 165K über Monate stabil ist, beginnt oberhalb 165K der thermisch induzierte Zerfall /22,26/. Durch Bestrahlung mit Licht im Wellenlängenbereich von 620nm bis 850nm (E_2) gelangt man wieder reversibel zum Grundzustand /8/. Dieser photochromatische Effekt wurde in Ref.8 und 9 erstmals als Speichermedium für optische Informationen vorgeschlagen und eine Anwendungsmöglichkeit im Rahmen eines Patentes /46/ schutzrechtlich gesichert.

Von den zahlreichen Untersuchungen, die bisher am metastabilen Zustand des $Na_2NP^* \cdot 2H_2O$ durchgeführt wurden, sollen hier nur einige aufgeführt werden:

- Mössbauerspektroskopie am Fe-Kern des angeregten NP-Ions zeigt eine größere Quadrupolaufspaltung und eine kleinere Isomerieverschiebung im Vergleich zum Grundzustand /4/. Die

Richtung des elektrischen Feldgradienten am Ort des Fe- Kerns bleibt bei Erzeugung des metastabilen Zustandes erhalten, es ändert sich nur dessen Betrag /7/.

- Ramanspektroskopische Messungen am metastabilen Zustand zeigen eine drastische Verschiebung aller intramolekularer Schwingungen zu kleineren Energien, Veränderungen der Gitterschwingungen sind nicht nachweisbar. Der lichtinduzierte Zustand des $\text{Na}_2\text{NP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist intramolekularer Natur /8,9,10,11/.
- ESR- Messungen beweisen, daß das $\text{Na}_2\text{NP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ auch im metastabilen Zustand diamagnetisch ist /12/.

Es ist bisher noch nicht bekannt, ob und wodurch sich der angeregte Zustand vom Grundzustand strukturell unterscheidet und wie seine Elektronenkonfiguration aussieht. Strukturuntersuchungen durch Röntgenbeugung scheitern daran, daß Röntgenbestrahlung in hohem Maße den angeregten Zustand depopuliert /13/, was auch Messungen (XPS, EXAFS und XANES) zeigen, die mittels Synchrotronstrahlung durchgeführt wurden /48/. Dadurch hat man die Röntgenbeugung eines Mischkristalls auszuwerten, der aus der Grundzustandsmodifikation A und der metastabilen Modifikation A* besteht. Während der strukturanalytischen Untersuchung wechselt jedoch die prozentuale Zusammensetzung der beiden Komponenten A und A* durch die Depopulation ständig, was das Gelingen einer solchen Röntgenstrukturanalyse sehr erschwert. Experimente zur Strukturbestimmung durch Neutronenstreuung wurden am ILL in Grenoble von Schefer und Rüdinger durchgeführt /14/. Über die Elektronenkonfiguration des angeregten Zustandes ist bisher nur die Besetzung energetisch höher liegender, im Grundzustand unbesetzter, MO- Orbitale als erster Schritt zur Erzeugung des metastabilen Zustandes bekannt. Hierbei spielt das antibindend wirkende π^* -NO Orbital eine wichtige Rolle /8,9,10 /.

Interpretationen des lichtinduzierten Zustandes, die auf der Kohärenz des erzeugenden Lichtes basieren /5,6/, können als Modell nicht weiterverfolgt werden, da der Zustand durch Bestrahlung mit einer einfachen Hg- Lampe mit einer hohen Besetzungszahl erzeugbar ist, die durch Mössbauerspektroskopie gemessen wurde /47/.

Für das Verständnis des Wesens des strahlungsinduzierten Zustandes ist es unabdingbar, neben den "direkten" Strukturuntersuchungen durch Neutronenstreuung, Messungen vorzunehmen, die Kenntnisse über seine Elektronenkonfiguration vermitteln. Neben den o.g. bisher vorliegenden experimentellen Daten sind hierzu folgende Kenntnisse entscheidend:

- Die energetische Lage des Zustandes bzgl. des Grundzustandes.
- Das Potential bzgl. des thermisch induzierten Zerfalls, bestimmt durch die Aktivierungsenergie und den Frequenzfaktor.
- Die Übergangswahrscheinlichkeiten der höheren unbesetzten Elektronenorbitale.
- Die Harmonizität der Schwingungspotentiale des angeregten Zustandes.

Die energetische Lage des strahlungsinduzierten Zustandes kann nur durch die Messung der Rekombinationsenergie ermittelt werden, die während des thermisch induzierten Zerfalls als Lumineszenzstrahlung oder strahlungslos abgegeben wird. Erste Versuche, die strahlungslos abgegebene Rekombinationsenergie kalorimetrisch zu messen, zeigten zwar eine deutliche Erwärmung des $\text{Na}_2\text{NP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Kristalls beim thermischen Zerfall /8/, sie waren aber zur genaueren quantitativen Analyse nicht zu benutzen. Erst die in Kapitel III vorgestellten Messungen mit einer höchstauflösenden differentialkalorimetrischen Apparatur geben unter der Berücksichtigung möglicher Lumineszenzen beim Zerfall die gewünschten genauen Auskünfte über die energetischen Verhältnisse. Während der durch diese kalorimetrischen Untersuchungen detektierte thermische Zerfall eindeutig den oben erwähnten mössbauer- und ramanspektroskopisch erlangten Zustandsänderungen zugeordnet werden kann, zeigten schon die ersten Vorversuche mit dieser Apparatur als unerwartetes Ergebniss den thermisch induzierten Zerfall eines weiteren strahlungsinduzierten Zustandes, der sich wegen seiner weitaus größeren Populations- und strahlungsinduzierten Depopulationseffizienz als optimaler photochromatischer Schalter und Speicher eignet. Details wurden als Teil dieser Arbeit neben einigen Veröffentlichungen /17,33,36/ schon ausführlich auf den DPG- Frühjahrsta-

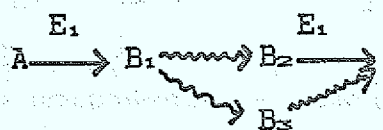
gungen 1988 und 1989 vorgetragen. Wie in Kapitel V gezeigt wird, gibt es zwischen dem bisher bekannten und dem in dieser Arbeit gefundenen strahlungsinduzierten Zustand Wechselwirkungen bezüglich des Populationsprozesses beider Zustände. Es wird somit deutlich, daß jeder Versuch einer Klärung der strahlungsinduzierten Vorgänge im $\text{Na}_2\text{NP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ohne die Berücksichtigung beider Zustände fehlschlagen wird. Besondere Bedeutung gewinnen die in dieser Arbeit erlangten Ergebnisse durch die jüngst fertiggestellten Dissertationen von H.Zellmer und M.Wessel /44,45/. Während die Messungen, die insbesondere in Ref.44 vorgestellt werden, in guter Übereinstimmung mit denen dieser Arbeit sind, kann deren Interpretationen nicht mit den in dieser Arbeit und den in Ref.8, 9, und 10 erlangten Messergebnissen in Übereinstimmung gebracht werden. Im einzelnen wird auf diese Diskrepanz im Verlauf dieser Arbeit eingegangen. Besonders hervorzuheben ist jedoch die in Ref.44 und 45 angestellte Interpretation einer der lichtinduzierten Zustände als strahlungsinduzierte Ligan-deninversion des axialen CN- Liganden im NP- Ion. Gemeint ist hier eine lichtinduzierte Ligandenreaktion im NP- Ion der Form $\text{CN-Fe-NO} \rightleftharpoons \text{NC-Fe-NO}$. Dies steht im Widerspruch zu den oben erwähnten ramanspektroskopisch gemessenen strahlungsinduzierten Verschiebungen aller intramolekularer Schwingungen zu kleineren Energien. Selbst unter Berücksichtigung der in Ref.44 und 45 vorgeschlagenen sogenannten "Photochemischen Randerscheinungen" müssen in einem $\text{Na}_2\text{NP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Kristall, dessen NP- Ionen zu ca.50% im (Fe-NC)- invertierten Zustand vorliegen, ramanspektroskopisch strahlungsinduzierte Veränderungen beispielsweise der $\delta(\text{Fe-C-N})_{\text{axial}}$ - Biegeschwingung in die $\delta(\text{Fe-N-C})_{\text{axial}}$ - Biegeschwingung zu messen sein. Zudem muß eine neue (Fe-N)- Streck-schwingung an Stelle der (Fe-C)- Streckschwingung des Grundzustandes auftreten, die jedoch nicht gemessen wurde. Hingegen können anstelle der vier (Fe-C)- Streckschwingungen exakt vier strahlungsinduzierte (Fe-C)- Streckschwingungen, die um bis zu 10cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben sind, beobachtet werden. Darüber hinaus müßte eine solch drastische strukturelle Veränderung des NP- Ions wie die Inversion des axialen CN- Liganden einen Einfluß auf die Gitterschwingungen nehmen.

Weiterhin können durch die differentialkalorimetrischen Messungen die reaktionskinetischen Parameter (Reaktionsordnung, Akti-

vierungsenergie E_a und Frequenzfaktor Z) beider thermisch induzierter Zerfälle angegeben werden, da der vollständige thermische Zerfall detektiert wird /17/. Die in Ref.22 und 26 vorliegenden diesbezüglichen Daten des bisher bekannten Zustandes können messtechnisch bedingt nur den thermischen Zerfall im Bereich hoher Lebensdauern liefern, was zu relativ großen Fehlern in der Bestimmung von E_a und Z führt. Aufgrund dieses eingeschränkten Messbereichs kann die Frage, ob der Zerfall im Bereich hoher Lebensdauern durch Tunnelprozesse bestimmt wird, nicht beantwortet werden, da hierzu die Messung der Zerfallskinetik im gesamten Zerfallsbereich nötig ist.

Die Detektion des zweiten strahlungsinduzierten Zustandes macht die nochmalige Betrachtung und Messung verschiedener optischer Messungen wie Raman- und Absorptionsspektroskopie nötig, da durch die Kenntnis der in dieser Arbeit erlangten Ergebnisse nunmehr eine Entfaltung der verschiedenen Eigenschaften der Zustände möglich ist. Hierzu werden Absorptionsmessungen im sichtbaren und nahen IR- Spektralbereich in Kapitel IV vorgestellt. So gelangt man zu den energetischen Lagen und Übergangswahrscheinlichkeiten der metastabilen Zustände. Die auf den Ergebnissen dieser Arbeit basierenden theoretischen MO- Berechnungen der strahlungsinduzierten Elektronenkonfigurationen sind zur Zeit im Gange /15/.

Bisher sind nur der Anfangszustand A vor der Bestrahlung und der Endzustand A^* nach der Bestrahlung spektroskopisch untersucht worden. Der in Abb.1 schematisch gezeigte Populationsprozeß kann aber durchaus mehrstufig stattfinden. Das heißt, daß der Grundzustand A strahlungsinduziert weitere, unter Umständen sehr kurzlebige Zustände B einnehmen kann, über die der metastabile Zustand A^* bevölkert wird. Beispielsweise kann dies folgendermaßen aussehen:



Um den photochromatischen Prozeß von A nach A* in dem obigen Beispiel zu verstehen, muß das Populationsverhalten mittels zeitaufgelöster Spektroskopie (Kurzzeitspektroskopie) untersucht werden. In dieser Arbeit soll festgestellt werden, ob solche Zwischenzustände beim Populationsprozeß beteiligt sind.

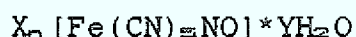
Ein weiteres Ziel dieser Arbeit besteht darin, den Einfluß des Kristallfeldes auf die lichtinduzierten Zustände des NP- Ions zu untersuchen. Hierzu werden in den Messungen, die in Kapitel VI bzw. in Ref.33 vorgestellt werden, die beide Zustände in Kristallen untersucht, die durch Substitution verschiedener Kationen unterschiedliche Kristallfeldsymmetrie und somit eine verschiedene Lage der NP- Ionen im Kristallverband erhalten. Durch die hier verwendete differentialkalorimetrische Messmethode können strahlungsinduzierte Besetzungszahlen in der Größenordnung von 0,1% aller NP- Ionen noch sicher detektiert werden. Deshalb eignet sich diese Messmethode zum Beispiel besonders als Voruntersuchungsmethode bezüglich strahlungsinduzierter Zustände in Kristallpulvern und Lösungen, ohne in jedem Falle die mühsame Prozedur der Kristallzüchtung durchführen zu müssen. Daher konnten in dieser Arbeit neben einundzwanzig verschiedenen Einkristallproben weitere fünfzehn Kristallpulverproben und drei gefrorene Lösungen erfolgreich auf photochrome Eigenschaften untersucht werden. Neben der allgemeinen Bedeutung für das Verständnis der photochromen Eigenschaften des NP- Ions ist dies für die Suche nach Substanzen, deren thermische Zerfallstemperaturen möglichst hoch liegen, für technologische Anwendungen wichtig. Im Vergleich zum $\text{Na}_2\text{NP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ konnte so das Tl_2NP gefunden werden, bei dem die Zerfallstemperatur zumindest für einen der beiden Zustände um 20K höher liegt als beim $\text{Na}_2\text{NP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Wie in Kapitel VI beschrieben, konnten erstmalig beide strahlungsinduzierte Zustände an $\text{K}_2(\text{RuCl}_5\text{NO})$ - Kristallen nachgewiesen werden. Dies gibt im Zusammenhang mit ramanspektroskopischen Messungen /36/ einen ersten Hinweis darauf, daß dieses photochrome Verhalten kein spezielle Eigenschaft des NP- Ions ist. Der Nachweis der völlig analogen Zustände in $\text{K}_2(\text{RuCl}_5\text{NO})$ - Kristallen beweist, daß die in Ref.44 und 45 vorgeschlagenen

Fe-N-C- Inversion nicht dazu geeignet ist, die hier diskutierten lichtinduzierten Zustände zu erklären.

II. Kristallphysikalische Eigenschaften

Im Rahmen dieser Arbeit werden Substanzen mit folgender allgemeiner Summenformel bzgl. strahlungsinduzierter metastabiler Zustände untersucht:



mit X - Kation

n - Anzahl der Kationen

Y - Anzahl der Kristallwassereinheiten.

Folgende Kationen wurden betrachtet:

- Alle Ionen der Alkali- und Erdalkalielemente.
- Weiterhin NH_4^+ , Tl^+ , Pb^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} und ZrO^{2+} .
- Organische Kationen wie Guanidinium $(CN_3H_4)^+$, Betain, Tetramethylammonium $[(CH_3)_4N]^+$, Methylammonium $(CH_3N)^+$, Acetamidinium $(C_2H_7N)^+$, Tetrabutylammonium $(C_{16}H_{36}N)^+$.
- Hinzu kommen die weiteren Substanzen $K_3[Fe(CN)_6]$, $K_4[Fe(CN)_6]$, $K_3[Ni(CN)_4]$, $K_3[Co(CN)_4]$ und Eisenacetoacetonat.

An dieser Stelle soll nur auf die Kristallstruktur von $Na_2NP \cdot 2H_2O$ eingegangen werden, da die meisten Messungen in dieser Arbeit an dieser Substanz als Modellsubstanz unternommen werden. Eine Zusammenstellung aller untersuchten Substanzen mit Angabe der Punktsymmetriegruppen ist in Tabelle 1 (Kap.VI) angegeben.

$Na_2NP \cdot 2H_2O$ kristallisiert in der rhombischen Raumgruppe Pnnm. Die Einheitszelle enthält vier NP- Ionen. Da der photochromatische Effekt durch eine Anregung des NP- Ions erfolgt, ist in Abb.1 die Struktur des NP- Ions dargestellt /16/.

Das NP- Ion erfüllt nur näherungsweise die ideale $4m$ - Symmetrie, da sich das Fe- Zentralatom nicht exakt innerhalb der Ebene befindet, die durch die äquatorieell angeordneten CN- Liganden gebildet wird. Es ist um $(0,183 \pm 0,001)\text{\AA}$ in NO- Richtung verschoben. Eine weitere Abweichung der $4m$ - Symmetrie besteht darin, daß die Verbindungslinie Fe-N-O um $7,6^\circ$ von der $4m$ - Symmetrieachse abweicht, da der Winkel Fe-N-O $175,7^\circ$ und der Winkel C_1 -Fe-N $176,7^\circ$ betragen /16/. Dieses Abknicken wird durch NMR- Messungen am ^{14}N des NO^+ bestätigt /40/. Eine genauere Analyse der in Ref.16 angestellten Strukturbestimmung zeigt, daß dieses Abknicken nicht durch den Einfluß der positiv geladenen Na^+ - Ionen zu erklären ist, da der Abstand $\text{Na}^+ - \text{O}(\text{vom NO})$ ca. $4\text{\AA}$ beträgt, hingegen der Abstand $\text{Na}^+ - \text{N}(\text{vom CN})$ zu allen CN^- - Ligan- den immer ca. $2,5\text{\AA}$ ist. Daher wird das NP- Ion über die $(\text{CN})^-$ - Liganden an die Na^+ - Kationen gebunden, die ihrerseits mit einem Abstand von ca. $2,5\text{\AA}$ an den Sauerstoff des H_2O herankommen. Da die $(\text{NO})^+$ - Gruppe auch vom Sauerstoff des H_2O ca. $4\text{\AA}$ entfernt ist, besitzt sie einen relativ großen Raum der Bewegungsfrei- heit. Das aber bedeutet, daß das Abknicken der Fe-N-O- Achse durch interne elektronische Bindungseigenschaften [back donation (Kap.VII)] hervorgerufen wird.

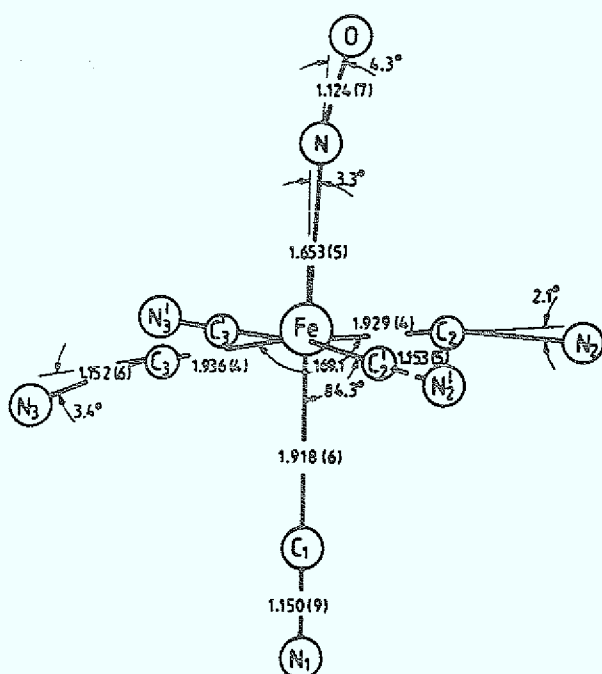


Abb.2: Das NP- Ion nach Ref.16.

Da die Lage der 4m- Symmetrieachse des NP- Ion relativ zur Schwingungsrichtung des elektrischen Feldstärkevektors des Lichtes von entscheidender Bedeutung für die Erzeugung des zu untersuchenden Zustandes ist, sind in Abb.3 die Lagen der N-C-Fe-N-O- Quasi-4m- Symmetrieachsen der NP- Ionen in der Einheitszelle gezeigt. Hierbei werden die Abweichungen von der 4m- Symmetrie vernachlässigt. Die Achsen der Einheitszelle werden nach der internationaler Konvention bezeichnet. Zusätzlich sind in Abb.3 die Lagen der Na⁺- Kationen eingezeichnet. Sie liegen in der Spiegelebene senkrecht zur b- Achse und trennen damit in dieser Richtung die NP- Ionen voneinander.

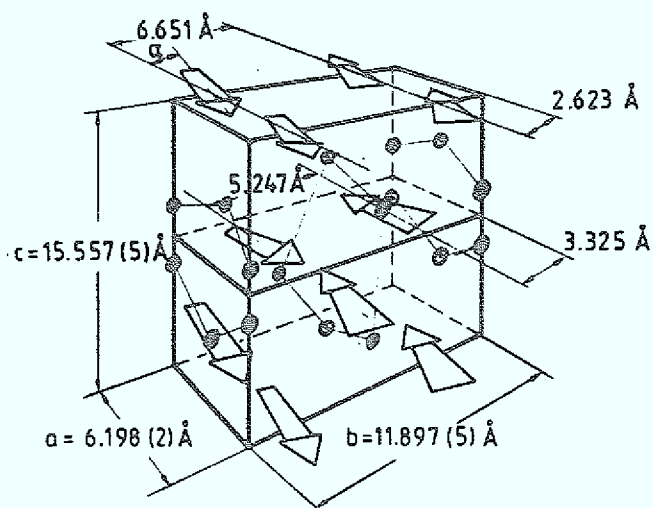


Abb.3: Lagen der Quasi-4m- Symmetrieachsen der NP- Ionen und der Na⁺-Kationen in der Einheitszelle von Na₂NP*2H₂O nach Ref.16.

III. Reaktionskinetische Parameter beim thermisch induzierten Zerfall

Ziel der in diesem Kapitel beschriebenen Messungen und Auswertungen ist es, durch die quantitative Analyse des thermisch induzierten Zerfalls des lichtinduzierten Zustandes folgende für ein Modell unerläßliche Informationen zu erhalten:

- Das statistische Verhalten, repräsentiert durch die Reaktionsordnung, gibt Aufschluß über die Wechselwirkungen der einzelnen metastabilen Zentren untereinander bzw. mit dem Grundzustand.
- Die reaktionskinetischen Parameter wie Frequenzfaktor und Aktivierungsenergie des thermisch induzierten Zerfalls beschreiben den Potentialverlauf und geben Hinweise auf das Wesen des Zustandes und dessen Beeinflussung durch das Kristallfeld.
- Durch die in diesem Kapitel erlangte energetische Lage E_1 des metastabilen Zustandes bezüglich des Grundzustandes kann ein umfassendes Molekülorbitalschema vorgestellt werden. Weiterhin ermöglicht die Kenntnis von E_1 kalorimetrische Untersuchungen der Abhängigkeiten der Besetzungszahl von unterschiedlichen Bestrahlungsparametern. Diese Messungen sind einerseits zum Verständnis der Problematik strahlungsinduzierter Molekülzustände von allgemeiner Bedeutung, und erlauben andererseits die Anwendung dieses Effekts zur optischen Informationsspeicherung (Einleitung) zu optimieren.

1. Der thermisch induzierte Zerfall

Die Depopulation, d.h. die reversible Rückführung des angeregten Zustandes $(\text{Na}_2\text{NP} \cdot 2\text{H}_2\text{O})^*$ kann auf zwei Arten erfolgen:

- Bestrahlung des $(\text{Na}_2\text{NP} \cdot 2\text{H}_2\text{O})^*$ mit Licht im Wellenlängenbereich von 620nm bis 780nm. Hierbei wird der Grundzustand durch elektronische Absorptionsprozesse erreicht (siehe Kap. IV/V).
- Erwärmung des $(\text{Na}_2\text{NP} \cdot 2\text{H}_2\text{O})^*$ über die Zerfallstemperatur, wobei die Rekombinationsenergie entweder durch Lumineszenzstrahlung oder durch Erwärmung des Gitters abgegeben wird.

In diesem Kapitel soll der zuletzt erwähnte thermisch induzierte Zerfall untersucht werden.

Lumineszenzmessungen während des thermisch induzierten Zerfalls zeigen keine Strahlungsabgabe im Energiebereich von 0,4eV bis 5eV. Zur Messung der Strahlung werden folgende Detektoren benutzt:

- Ein gekühlter GaAs- Photomultiplier für den Bereich von 200nm bis 900nm.
- Eine gekühlte Ge- Diode für den Bereich von 900nm bis 1,8 μ m.
- Eine gekühlte PbS- Zelle im Bereich von 1,8 μ m bis 3,3 μ m.

Somit gibt es drei Möglichkeiten für die Abgabe der Rekombinationsenergie E_r während des thermisch induzierten Zerfalls:

- E_r ist kleiner als 0,4eV.
- E_r wird durch mehrere Strahlungsquanten abgegeben, deren Energien kleiner als 0,3eV sind.
- E_r wird vollständig an das Phononenbad abgegeben. Der strahlungslos ablaufende thermisch induzierte Zerfall bewirkt eine Erwärmung des Kristalls.

Um den thermisch induzierten Zerfall zu untersuchen, ist es daher notwendig, die Erwärmung des Kristalls während des Zerfalls zu detektieren. An dieser Stelle sei auf Ref.17 hingewiesen, die als Teil dieser Arbeit erschienen ist.

2. Die DSC Messmethode

Die Erwärmung des Kristalls während des thermisch induzierten Zerfalls kann kalorimetrisch bestimmt werden. Hierzu wird die Methode der Differential Scanning Calorimetry (DSC) angewendet.

Nachdem die zu untersuchende Probe in einen Al- Tiegel eingebettet wurde, kann die Erwärmung des Probetiegels relativ zu einem leeren gleichartigen Tiegel durch mehrere in Differenz geschaltete hochempfindliche Au/Ni- Thermoelemente gemessen

werden. Für Messung höchster Präzession kann zusätzlich das Spektrum der beiden leeren Tiegel (Leermessung) verrechnet werden. Das ganze System befindet sich in einem kontaktgasgekühlten Kryostaten und kann entweder linear mit einer Heizgeschwindigkeit $q = dT/dt = \text{const.}$ aufgeheizt werden (dynamische Messungen) oder es kann eine bestimmte Temperatur $T = \text{const.}$ eingestellt werden (isotherme Messung).

Da es sich bei der benutzten DSC- Apparatur um ein kommerzielles Gerät der Firma Mettler handelt, soll hier nicht weiter auf apparative Details eingegangen werden. Die in Ref.49 näher beschriebene DSC 30 mit dem Prozessor TA3000 wird für die Messungen in dieser Arbeit in folgender Weise modifiziert:

Die Kryostatendeckel der Standardapparatur werden durch zwei Quarzfenster ersetzt, um den Kristall im Al- Tiegel mit Licht zu bestrahlen. Das äußere Fenster wird mit Superisolationsfolie als Wärmeschild umwickelt. Als Kontaktgas wird hochreiner Stickstoff verwendet. Daß die Änderungen der Apparatur keinen Einfluß auf deren Temperatur- und Wärmestromkalibrierung haben, wird durch die Messung bekannter fest- flüssig Phasenübergänge von In, Ga, Hg und Hexan überprüft. Die tiefste erreichbare Temperatur beträgt 106K.

Das DSC- Meßsignal ist die zeitliche Ableitung der Enthalpie der Probe, dH/dt , in mW. Mit der konstanten Heizgeschwindigkeit $q = dT/dt$ erhält man mit $T = T_0 + q \cdot t$ die Ableitung der Enthalpie nach der Temperatur, $dH/dt = q \cdot dH/dT$. Das Integral des DSC-Signals über der Temperatur ist die gesamte Zerfallsenthalpie H_{Zerfall} . Die kleinste Enthalpieänderung, die mit dieser Apparatur gemessen werden kann, beträgt ca. 3mJ.

3. Bestimmung der reaktionskinetischen Parameter.

Abb.4 zeigt ein typisches DSC- Spektrum von $\text{Na}_2\text{NP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Der 8mg schwere und 332 μm dicke Kristall wird vor der in Abb.4 dargestellten Messung bei $T = 106\text{K}$ mit der 457,9nm Linie eines Ar^+ -Lasers 12 Stunden mit einer Intensität von 140mW/cm² bestrahlt. Der elektrische Feldstärkevektor E des Lichtes ist parallel zur kristallographischen c - Achse polarisiert, also senkrecht zur

N-C-Fe-N-O- Achse des NP- Ions, die Ausbreitungsrichtung k verläuft parallel der b - Achse.

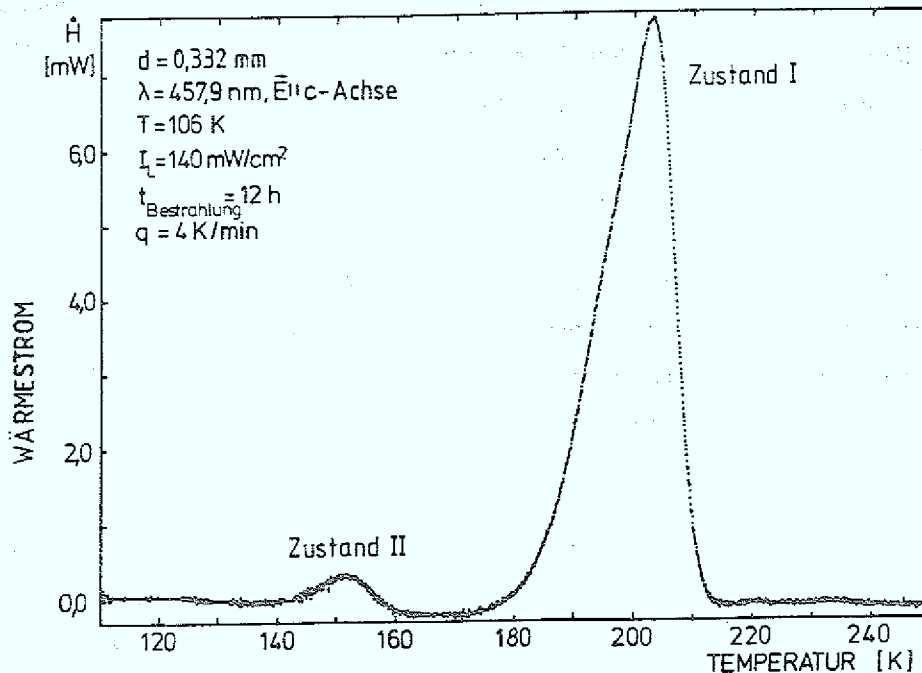


Abb.4: DSC- Spektrum eines bestrahlten $\text{Na}_2\text{NP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Einkristalls.

Nach der Bestrahlung wird der Kristall mit einer Heizgeschwindigkeit $q = 4\text{K/min}$ erwärmt und die abgegebene Erwärmung gemessen. Abb.4 zeigt das mit der oben beschriebenen Leermessung verrechnete DSC- Spektrum. Aufgrund der temperaturdynamischen Messmethode sind die Temperaturen in Abb.4 von der Heizgeschwindigkeit q abhängig. Die durch isotherme Messungen erlangten Temperaturwerte werden im nächsten Abschnitt vorgestellt.

Während man in allen bisherigen Untersuchungen am $\text{Na}_2\text{NP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nur einen einzigen strahlungsinduzierten Zustand untersuchte, zeigt Abb.4 deutlich den thermischen Zerfall zweier strahlungsinduzierter Zustände im betrachteten Temperaturbereich. Im folgenden ist der Zustand, der die höhere Zerfallstemperatur besitzt, als Zustand I bezeichnet, der zweite als Zustand II. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden beide Zustände gleichzeitig auf ihre physikalischen Eigenschaften hin untersucht.

Bezeichnet man den Anteil der angeregten NP- Ionen nach der Bestrahlung mit α , so erfolgt deren Abnahme während des Zerfalls nach

$$d\alpha/dt = k(T) * f(\alpha), \quad (1)$$

wobei $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$ und

$$k(T) = Z * \exp(-E_a/k_B T) \quad (\text{Arrhenius- Gesetz}) \quad (2)$$

ist. Hierbei bedeuten n die Reaktionsordnung, Z der Frequenzfaktor, E_a die Aktivierungsenergie und k_B die Boltzmannkonstante /19,20,21,23/.

Zunächst wird die Reaktionsordnung n durch isotherme Messungen bei verschiedenen konstanten Temperaturen im Zerfallsbereich bestimmt. Da alle diese Messungen für beide Zustände immer exponentielle Verläufe zeigen, ist die Reaktionsordnung n gleich 1. Zum gleichen Ergebnis gelangt man für Zustand I durch temperaturabhängige Mössbauerspektroskopie /22,26/. Die Interpretation der mössbauerspektroskopisch erlangten Daten wird in Kap.V. diskutiert.

Das exponentielle Zerfallsverhalten zeigt, daß es während der thermisch induzierten Zerfälle keine Wechselwirkung zwischen den NP- Ionen im angeregten Zustand und im Grundzustand gibt. Dies ist neben den schon erwähnten raman- und mössbauerspektroskopischen Messungen /8,10,22,26/ ein weiterer Beweis dafür, daß beide Zustände intramolekularer Natur sind. Somit kann der thermisch induzierte Zerfall formal gemäß Gleichung (2) als unimolekulare chemische Reaktion beschrieben werden.

Die Rekombinationsenergie E_R der beiden Zustände führen unabhängig voneinander zu Anregungen molekülinterner Vibrationsmoden. Die Energien dieser Vibrationsmoden werden dann durch Anregung von Gitterschwingungen abgeführt.

Der Kurvenverlauf der gemessenen DSC- Spektren kann als Reaktion 1.Ordnung mit einem Arrhenius- Prozess beschrieben werden. Aus Gleichung (1) und (2) folgt

$$d\alpha/dt = Z (1-\alpha) \exp[-E_a/(k_B T)] \quad (3).$$

Mit $T = T_0 + q*t$ erhält man

$$d\alpha/dT = Z/q (1-\alpha) \exp[-E_a/(k_B T)] \quad (4),$$

wobei die Umsatzfunktion α durch die gemessene Enthalpie H durch

$$\alpha(T_1) = \Delta H(T_1)/H_{tot} \quad (5)$$

gegeben ist. Hierbei ist $\Delta H(T_1) = \int_{T_0}^{T_1} dH/dT dT$, mit T_0 als Temperatureinsatzpunkt des DSC-Signals und H_{tot} als gesamte Fläche unter dem jeweiligen DSC-Signal.

Damit folgt

$$dH/dT = H_{tot} Z/q (1-\alpha) \exp[-E_a/(k_B T)] \quad (6).$$

Logarithmieren führt zu folgender linearen Funktion bzgl. $1/T$

$$\ln(dH/dT) = \ln H_{tot} + \ln Z - \ln q + \ln(1-\alpha) - E_a/(k_B T) \quad (7).$$

So erhält man aus dem DSC-Signal dH/dT durch eine lineare Regression die reaktionskinetischen Parameter Z und E_a .

Das oben beschriebene Verfahren ist als Standardmethode zur Auswertung der reaktionskinetischen Parameter anzusehen. Neben den Fehlern für E_a und Z aus der linearen Regression nach Gleichung (7) kann die Güte der so gewonnenen Parameter graphisch deutlich gemacht werden, indem man die berechneten Parameter in Gleichung (6) einsetzt und die so erlangte Kurve mit dem gemessenen DSC-Spektrum vergleicht. Hierbei wird folgendes festgestellt:

- Für Zerfallsenthalpien $H_{tot} \leq 10 \text{ kJ/mol}$ findet man, wie exemplarisch in Abb. 5a,b gezeigt, eine sehr gute Übereinstimmung der nach Gleichung (7) berechneten Kurven [durchgezogene Linien] mit den gemessenen DSC-Kurven [Punkte]. Die so ermittelten reaktionskinetischen Parameter betragen:

für Peak I: $E_a = (0,70 \pm 0,01) \text{ eV}$ und $Z = (5 \pm 2) \cdot 10^{15} / \text{s}$
mit $H_{tot} = (6 \pm 0,5) \text{ kJ/mol}$

für Peak II: $E_a = (0,52 \pm 0,01) \text{ eV}$ und $Z = (5 \pm 2) \cdot 10^{15} / \text{s}$
mit $H_{tot} = (10 \pm 0,5) \text{ kJ/mol}$

- Für Zerfallsenthalpien $H_{\text{tot}} > 10 \text{ kJ/mol}$ beschreiben die nach obigen Verfahren ermittelten Kurven die Messungen nicht mehr befriedigend, wie in Abb.6a,b gezeigt wird.

Die Erzeugung der jeweiligen Zustände mit verschiedenen Zerfallsenthalpien wird in Kap. V ausführlich beschrieben.

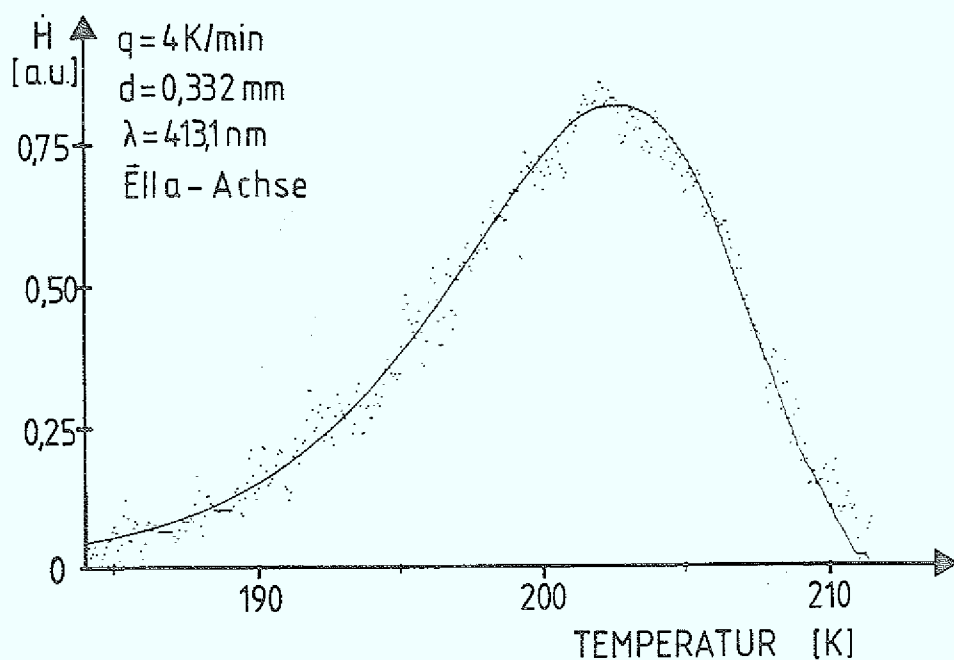


Abb.5a: Vergleich des gemessenen DSC- Spektrums (Punkte) mit dem berechneten (durchgezogene Linie) für Peak I mit $H_{\text{tot}} = 6 \text{ kJ/mol}$.

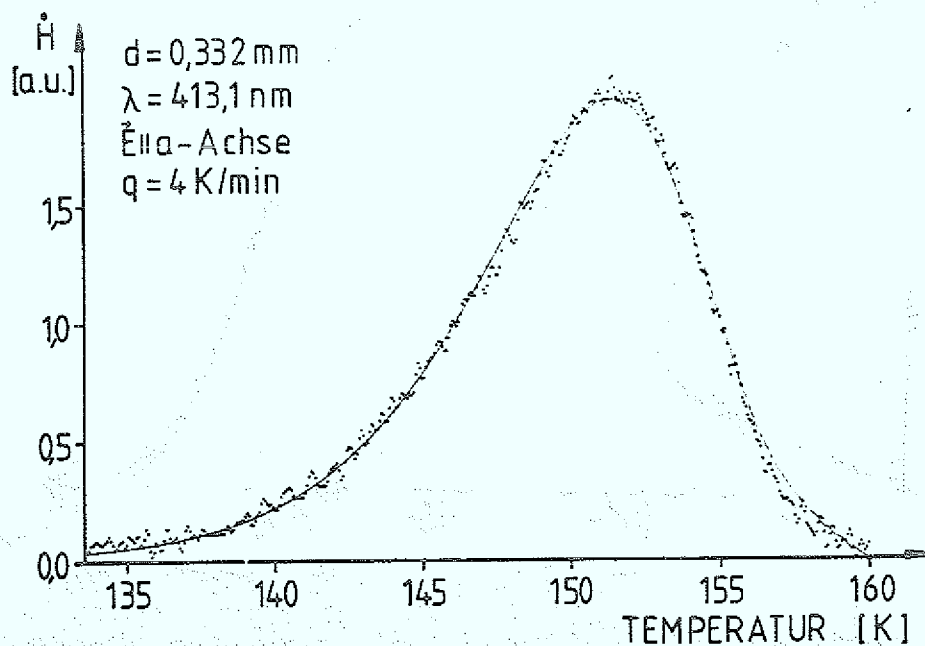


Abb.5b: Vergleich des gemessenen DSC- Spektrums (Punkte) mit dem berechneten (durchgezogene Linie) für Peak II mit $H_{\text{tot}} = 10 \text{ kJ/mol}$.

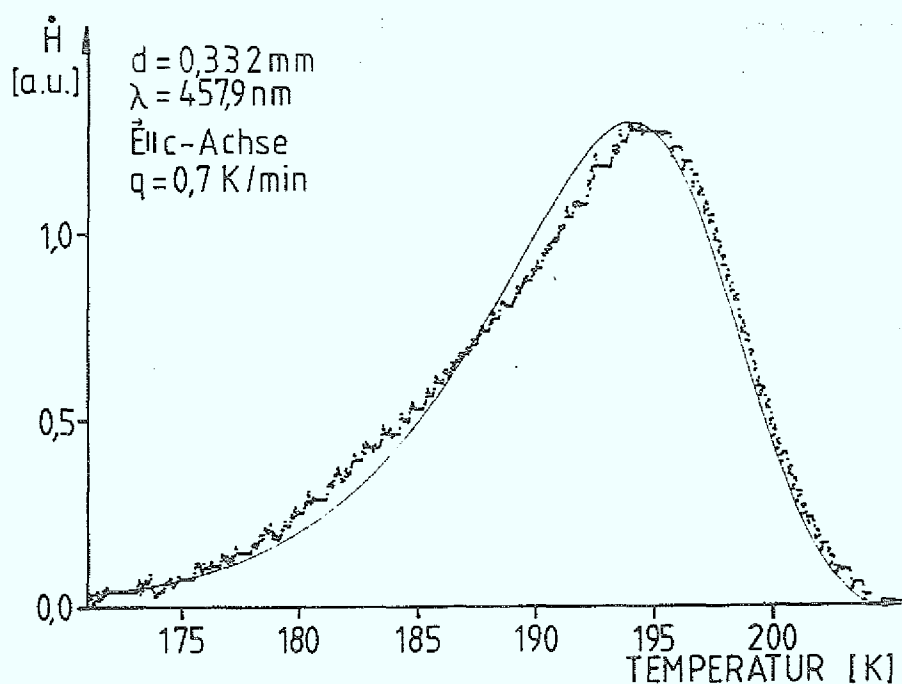


Abb.6a: Vergleich des gemessenen DSC- Spektrums (Punkte) mit dem berechneten (durchgezogene Linie) für Peak I mit $H_{\text{tot}} = 50 \text{ kJ/mol}$.

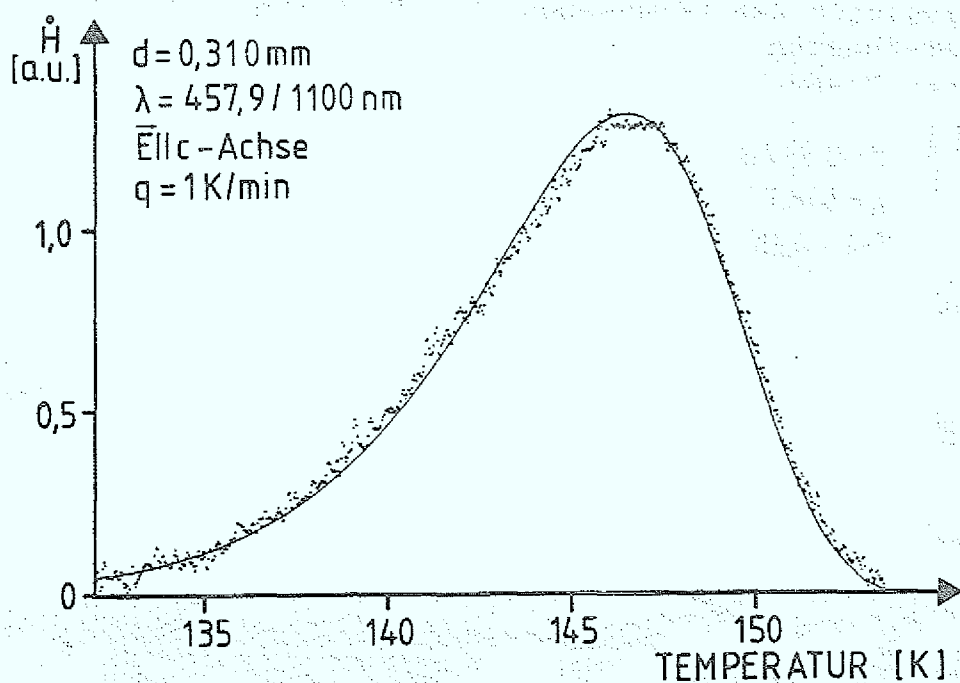


Abb.6b: Vergleich des gemessenen DSC- Spektrums (Punkte) mit dem berechneten (durchgezogene Linie) für Peak II mit $H_{\text{tot}} = 23 \text{ kJ/mol}$.

Die in Abb.6a,b gezeigten Abweichungen können drei Ursachen haben:

1. Eine Temperaturabhängigkeit des Frequenzfaktors $Z = Z(T)$ im Arrhenius- Ansatz (2), wie sie mit Hinweisen auf weiterführende Literatur in Ref.23 beschrieben ist.
2. Die Existenz jeweils zweier thermisch induzierter Zerfälle im Temperaturbereich von Peak I und II.
3. Tunnelprozesse, die bei hohen H_{akt} - Werten eine so große Erwärmung des Kristalls in der linken Flanke der Peaks zur Folge haben, daß sie durch die DSC- Apparatur (Empfindlichkeit ca. 3mJ) detektiert werden.

Zu 1.: Als Temperaturabhängigkeit des Frequenzfaktors wird im allgemeinen $Z(T) \sim T^m$ angesetzt /23/. Eine solche Abhängigkeit kann jedoch ausgeschlossen werden, da keine rationale Zahl m gefunden werden kann, die die Messkurven hinreichend gut beschreibt. Weiterhin fällt insbesondere in Abb.6a deutlich eine Schulter in der linken Flanke der Messkurve auf. Dies könnte nur durch eine ansteigende Funktion für Z mit Maximum und anschließenden Abfall zu höheren Temperaturen hin erklärt werden, was als unwahrscheinlich anzusehen ist.

Zu 2.: Geht man von zwei unabhängigen thermischen Zerfällen im Temperaturbereich der beiden Peaks aus, so müssen diese bzgl. ihrer reaktionskinetischen Parameter und ihrer Zerfallsenthalpien so gewählt werden, daß ihre Summe das gemessene DSC- Signal wiedergibt. Hierzu müssen die beiden α - Umsatzfunktionen für die beiden Zerfälle im Bereich von Peak I und Peak II berechnet werden. Eine Umformung von Gleichung (3) ergibt:

$$\int_0^{\alpha(T_1)} \frac{d\alpha}{1-\alpha} = \frac{Z}{q} \int_{T_a}^{T_1} \exp(-E_a/k_B T) dT \quad (8)$$

wobei T_a die Einsatztemperatur des jeweiligen DSC-Signals ist. Das analytisch nicht lösbare Integral (8)

wird durch eine Näherung von J.P.Elder /24/ berechnet. Es werden nun für Peak I und Peak II jeweils zwei Sätze reaktionskinetischer Parameter und H_{tot} -Werte so bestimmt, daß die Summe der nach (8) und (6) berechneten Kurven die gemessenen DSC-Daten ergeben. Man gelangt so zu vier voneinander unabhängigen thermischen Zerfällen, die von der höchsten Zerfallstemperatur beginnend als Zustände 1,2,3,4 bezeichnet werden. Abb.7a,b zeigt eine gute Übereinstimmung der so berechneten Summenkurven mit den gemessenen DSC-Signalen.

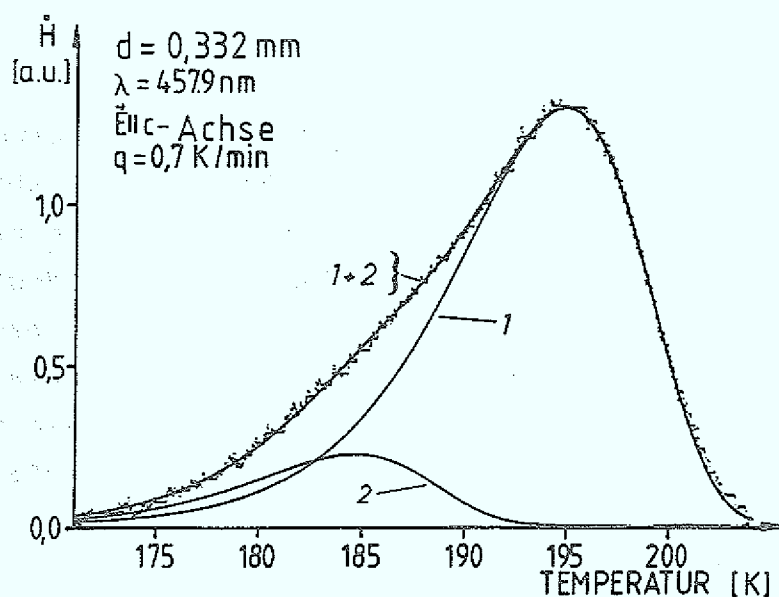


Abb.7a: Entfaltung von Peak I mit $H_{tot} = 50 \text{ kJ/mol}$.

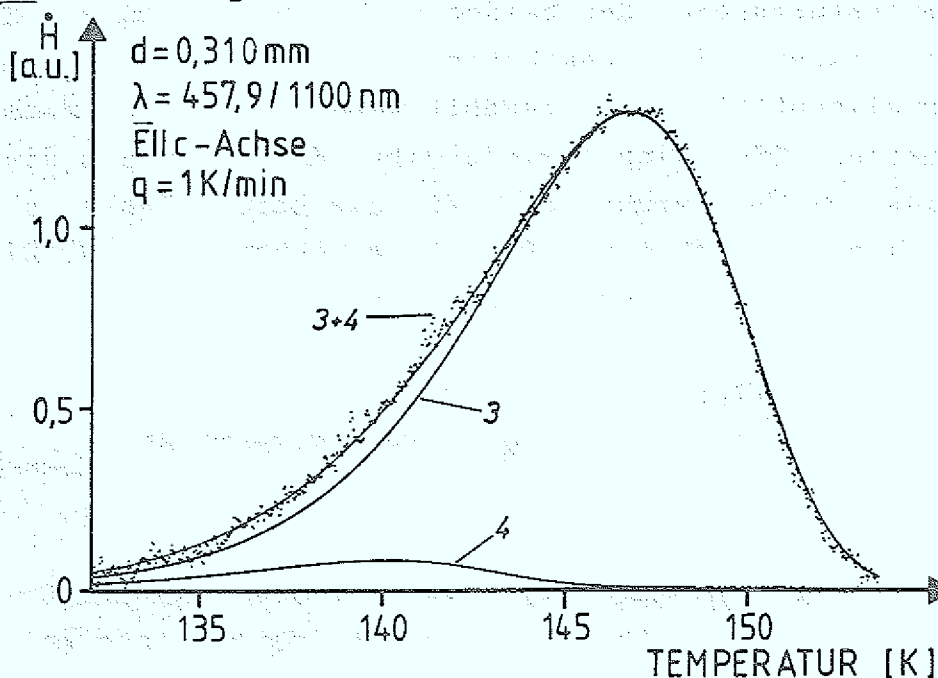


Abb.7b: Entfaltung von Peak II mit $H_{tot} = 23 \text{ kJ/mol}$.

Die zugehörigen Parameter und H_{tot} -Werte der vier Zustände, die in den Abbildungen 7a,b gezeigt sind, betragen:

für Peak I: $E_{a1} = (0,70 \pm 0,01) \text{ eV}$, $Z_1 = (5 \pm 2) \cdot 10^{15} / \text{s}$
 und $H_{\text{tot}} = (43 \pm 0,5) \text{ kJ/mol}$
 $E_{a2} = (0,67 \pm 0,01) \text{ eV}$, $Z_2 = (5 \pm 2) \cdot 10^{15} / \text{s}$
 und $H_{\text{tot}} = (7 \pm 0,5) \text{ kJ/mol}$

für Peak II: $E_{a3} = (0,52 \pm 0,01) \text{ eV}$, $Z_3 = (5 \pm 2) \cdot 10^{15} / \text{s}$
 und $H_{\text{tot}} = (22 \pm 0,5) \text{ kJ/mol}$
 $E_{a4} = (0,50 \pm 0,01) \text{ eV}$, $Z_4 = (5 \pm 2) \cdot 10^{15} / \text{s}$
 und $H_{\text{tot}} = (1 \pm 0,5) \text{ kJ/mol}$.

Es ist somit die Möglichkeit der Existenz jeweils zweier Zustände gezeigt, die im Temperaturbereich von Peak I und Peak II thermisch zerfallen. Gegen die Existenz von vier strahlungsinduzierten Zuständen in diesem Temperaturbereich sprechen jedoch folgende experimentellen Ergebnisse:

- Raman- und IR- spektroskopisch können drastische Verschiebungen interner Molekülschwingungen zu kleineren Energien hin gemessen werden /10,25/. Insbesondere wird in dieser Arbeit (Kap.IV) gezeigt, daß die N-O- Streckschwingung strahlungsinduziert gerade zwei neue Energielagen aufweist. Eine dieser neuen Linien verschwindet genau im Temperaturbereich von Peak I, die andere im Temperaturbereich von Peak II.
- Absorptionsmessungen im sichtbaren Bereich (Kap.IV) zeigen deutlich die Absorptionsbanden zweier strahlungsinduzierter Zustände, die wiederum in den entsprechenden Temperaturbereichen zerfallen. Die Interpretation von drei strahlungsinduzierten Zuständen im Zerfallstemperaturbereich von Peak I, die in Ref.44 angestellt wird, kann, wie in Kap.VII gezeigt wird, nicht übernommen werden.
- Mössbauerspektroskopisch wird lediglich eine einzige strahlungsinduzierte Quadrupolaufspaltung sowie zugehörige Isomerieverschiebung am Fe- Kern beobachtet.

Jede bisher angewandte Messmethode detektiert also höchstens zwei strahlungsinduzierte Zustände, was die Existenz weiterer Zustände als unwahrscheinlich erscheinen läßt.

Zu 3.: Wesentlich sinnvoller erscheint die Annahme, daß die Asymmetrie im Tieftemperaturbereich der Peaks durch Tunnelprozesse verursacht werden. Die Flächenverhältnisse der entfalteten Zerfälle in Abb.7a,b geben in diesem Falle die Verhältnisse der durch Tunnelprozesse thermisch zerfallenden Moleküle zu den Molekülen an, die über den Potentialberg von 0,70 bzw. 0,52 eV zerfallen. Während die Existenz solcher Tunnelprozesse für Peak I bereits in Ref.22 diskutiert wurde, zeigen neuere mössbauerspektroskopische Untersuchungen /26/, daß solche Prozesse auszuschließen sind. Hierbei ist jedoch zu bemerken, daß diese Messungen des thermisch induzierten Zerfalls lediglich bis 182 K angestellt wurden. Die so untersuchten Zerfälle sind also überwiegend Ergebnisse der möglichen Tunnelprozesse. Die in Ref.26 angegebenen reaktionskinetischen Parameter $E_a = (0,63 \pm 0,06) \text{ eV}$ und $Z = (10^{13} - 10^{15})/\text{s}$ entsprechen den Daten, die man erhält, wenn ausschließlich die Tunnelprozesse analysiert werden. Die Reaktionsordnung ist in beiden Fällen gleich 1, da auch Tunnelprozesse statistisch unabhängig voneinander erfolgen.

4. Energetische Lagen der strahlungsinduzierten Zustände

Aus den in dieser Arbeit gemessenen DSC Daten können nun erstmals die energetischen Lagen E_i ($i=I,II$) der strahlungsinduzierten Zustände I und II bezüglich des Grundzustandes bestimmt werden.

Die durch DSC- Messungen erlangten totalen Zerfallsenthalpien H_{tot} sind Funktionen der energetischen Lagen E_i und der Besetzungszahlen N_i der jeweiligen Zustände,

$$H_{tot} = H_{tot}(N_i, E_i) \text{ mit } i=I,II.$$

Da durch Raman- und IR- spektroskopische Messungen /10/ gezeigt werden kann, daß die Frequenzlagen der strahlungsinduzierten

Verschiebungen intramolekularer Schwingungen unabhängig von der Bestrahlungswellenlänge sind, kann davon ausgegangen werden, daß auch die energetischen Lagen E_i davon unabhängig sind. Während durch DSC- Messungen die totalen Zerfallsenthalpien bekannt sind, geben mössbauerspektroskopische Untersuchungen /4,5,6/ die Besetzungszahlen an. So ergeben mössbauerspektroskopische Messungen in Ref.7, daß ungefähr 45% der Moleküle eines $\text{Na}_2\text{NP}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Einkristalls durch Bestrahlung mit der 457,9 nm Linie eines Ar^+ - Lasers in einen metastabilen Zustand überführt werden können.

Aus folgenden zwei Gründen kann davon ausgegangen werden, daß sich die mössbauerspektroskopisch erreichten Besetzungszahlen auf Zustand I beziehen:

- Der mössbauerspektroskopisch gemessene strahlungsinduzierte Zustand zerfällt im gleichen Temperaturintervall wie der Zustand I (DSC), während im Zerfallstemperaturbereich von Zustand II (DSC) mössbauerspektroskopisch keine signifikanten Änderungen zu erkennen sind (Vergleich von Fig.3 in Ref.5. mit den in Abb.25 gezeigten isothermen DSC- Messungen). Weiterführende quantitative Analysen der mössbauerspektroskopischen Messungen bezüglich der Zerfallskinetik /22,26/ ergeben unter Berücksichtigung der Tunnelprozesse (s.Seite 22) gleiche reaktionskinetische Parameter wie die von Zustand I (DSC).
- Weiterhin ist die ausgeprägte Abhängigkeit der totalen Zerfallsenthalpie H_{tot} des Zustandes I (DSC) von der Bestrahlungswellenlänge (Abb.22 in Kap.V) direkt proportional zu den entsprechenden mössbauerspektroskopisch ermittelten Besetzungszahlen N_i , soweit diese vorliegen /6,18/. Die Abweichungen zwischen den mössbauerspektroskopisch ermittelten Besetzungszahlen N_{moss} und den differentialkalorimetrisch gemessenen bei Bestrahlung im violetten Spektralbereich wird in Kapitel VII unter Berücksichtigung neuerer N_{moss} - Daten in Ref.44 erklärt.

Im Falle der Bestrahlungswellenlänge 457,9 nm ist für Zustand I $H_{\text{tot}}=50\text{kJ/mol}$, während sich mössbauerspektroskopisch ermittelt $45\pm 2\%$ der Moleküle im bestrahlten $\text{Na}_2\text{NP}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Einkristall im

Zustand I befinden. Daraus folgt für die energetische Lage von Zustand I:

$$E_g = (1,1 \pm 0,1) \text{ eV}$$

über dem Grundzustand. Man gelangt zu der gleichen energetischen Lage, wenn man die verfügbaren mössbauerspektroskopisch ermittelten Besetzungszahlen mit den entsprechenden H_{Lose} - Werten (DSC) für verschiedene Bestrahlungswellenlängen vergleicht.

Da die Besetzung von Zustand II durch Mössbauermessungen zum einen nur nach der Bestrahlung mit violetterem Licht und zum anderen nur ungenau zu detektieren ist, kann dessen energetische Lage nicht auf diese Weise ermittelt werden. In Kap.VI geschieht dies durch absorptionsspektroskopische Messungen.

Das Ergebnis dieses Kapitels läßt sich nun wie folgt zusammenfassen:

Es kann im Rahmen dieser Arbeit erstmals gezeigt werden, daß im Temperaturbereich von 108K bis 300K zwei strahlungsinduzierte extrem langlebige Zustände im $\text{Na}_2\text{NP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ existieren. Der thermisch induzierte Zerfall dieser Zustände kann formal als Reaktion 1.Ordnung beschrieben werden, woraus die statistische Unabhängigkeit der einzelnen Zustände voneinander folgt. Die Erzeugung und die Depopulation dieser Zustände kann somit nicht als Phasenübergang interpretiert werden. Die reaktionskinetischen Parameter des Zerfalls der beiden Zustände betragen:

für Zustand I : $E_a = (0,70 \pm 0,01) \text{ eV}$ und $Z = (5 \pm 2) \cdot 10^{15} / \text{s}$

für Zustand II: $E_a = (0,52 \pm 0,01) \text{ eV}$ und $Z = (5 \pm 2) \cdot 10^{15} / \text{s}$.

Bemerkenswert ist die Höhe des Frequenzfaktors. Wegen der hohen Frequenz von $5 \cdot 10^{15} / \text{s}$ können Kernbewegungen als Reaktionskoordinate ausgeschlossen werden, da sich Kerne mit Frequenzen von höchstens $10^{12} / \text{s} - 10^{13} / \text{s}$ bewegen. Es können sich somit in den strahlungsinduzierten Zuständen die Kernabstände nur als Wirkung einer elektronischen Umstrukturierung ändern.

Die energetische Lage relativ zum Grundzustand kann für Zustand I mit $(1,1 \pm 0,1) \text{ eV}$ angegeben werden.

IV. Absorptionsspektroskopische Messungen

Die Existenz zweier strahlungsinduzierter Zustände im $\text{Na}_2\text{NP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ erfordert nun eine nochmalige Betrachtung aller bisher unternommenen Untersuchungen am $\text{Na}_2\text{NP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, da alle Interpretationen dieser Messungen von einem einzigen lichtinduzierten Zustand ausgegangen sind. Durch die DSC-Messungen in dieser Arbeit ist es nun möglich, die beiden Zustände gezielt zusammen oder einzeln zu besetzen, indem man entweder Zustand II thermisch zerfallen läßt ohne Zustand I zu depopulieren (s.Kap.III) oder die Bestrahlungsparameter bei der Erzeugung der Zustände variiert (s.Kap.V).

Das Ziel aller weiteren Untersuchungen muß nun darin bestehen, diese beiden Zustände näher zu charakterisieren. Ein erster wesentlicher Schritt dahin ist die Kenntnis des Absorptionsverhaltens der Zustände. Dadurch erhält man direkt Aufschluß über die elektronischen Übergänge ausgehend von den strahlungsinduzierten Zuständen in energetisch höherliegende unbesetzte Niveaus und über die Änderungen der Schwingungsmoden.

Zur Messung des Absorptionsverhaltens wurde ein Zweistrahlexperiment aufgebaut. Das Licht einer Halogenlampe wird durch einen Einmeter-Einfachgittermonochromator monochromatisiert. Die Probe befindet sich in einem temperaturregelbaren, kontaktgasgekühlten He-Kryostaten. Probe- und Referenzstrahl werden durch Lock-in Technik in einem Detektor gemessen, wobei die Datenaufnahme und die Monochromatorsteuerung rechnergesteuert geschieht.

1. Elektronische Absorption im sichtbaren Spektralbereich

Erste Untersuchungen der Absorption im sichtbaren Spektralbereich [8,9,10] geben keinen Hinweis darauf, welche lichtinduzierten Absorptionsänderungen mit welchem der beiden Zustände korreliert sind, da sie die Summe des Absorptionsverhaltens beider zeigen. Die Messungen in dieser Arbeit werden im wesentlichen wie folgt durchgeführt:

1. Messung des Absorptionsspektrums des Grundzustandes bei $T=7\text{K}$.

2. Erzeugung beider Zustände durch geeignete Bestrahlungsparameter (s. Kap V) bei $T=107\text{K}$. Ein Teil der Moleküle bleibt im Grundzustand.
3. Messung des Absorptionsspektrums bei $T=7\text{K}$ (Grundzustand, Zustand I und Zustand II)
4. Aufheizen der Probe auf $T=150\text{K}$, während der thermische Zerfall von Zustand II in den Grundzustand verfolgt wird.
5. Messung des Absorptionsspektrums bei $T=7\text{K}$ (Grundzustand und Zustand I)
6. Aufheizen der Probe auf $T=210\text{K}$, während der thermische Zerfall von Zustand I in den Grundzustand verfolgt wird.
7. Messung des Absorptionsspektrums bei $T=7\text{K}$ (Grundzustand)

Die Grundzustandsabsorptionen vor und nach diesem Meßzyklus erweisen sich als identisch, was in Übereinstimmung mit allen bisher vorliegenden Messungen die vollständige Reversibilität dieser photochromatischen Effekte bestätigt.

Abb. 8a, b zeigen die nach obigem Verfahren aufgenommenen Absorptionsspektren eines $68\mu\text{m}$ dicken $\text{Na}_2\text{NP}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Einkristalls.

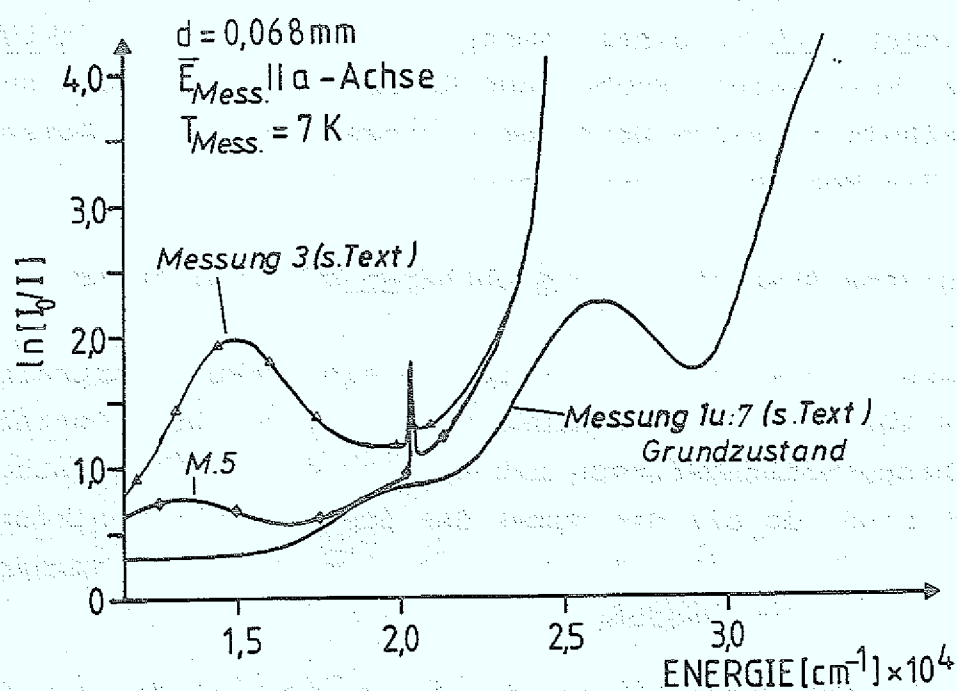


Abb. 8a: Absorptionsspektrum von $\text{Na}_2\text{NP}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei $T = 7\text{K}$.
Polarisation des Messtrahls parallel zur a-Achse.

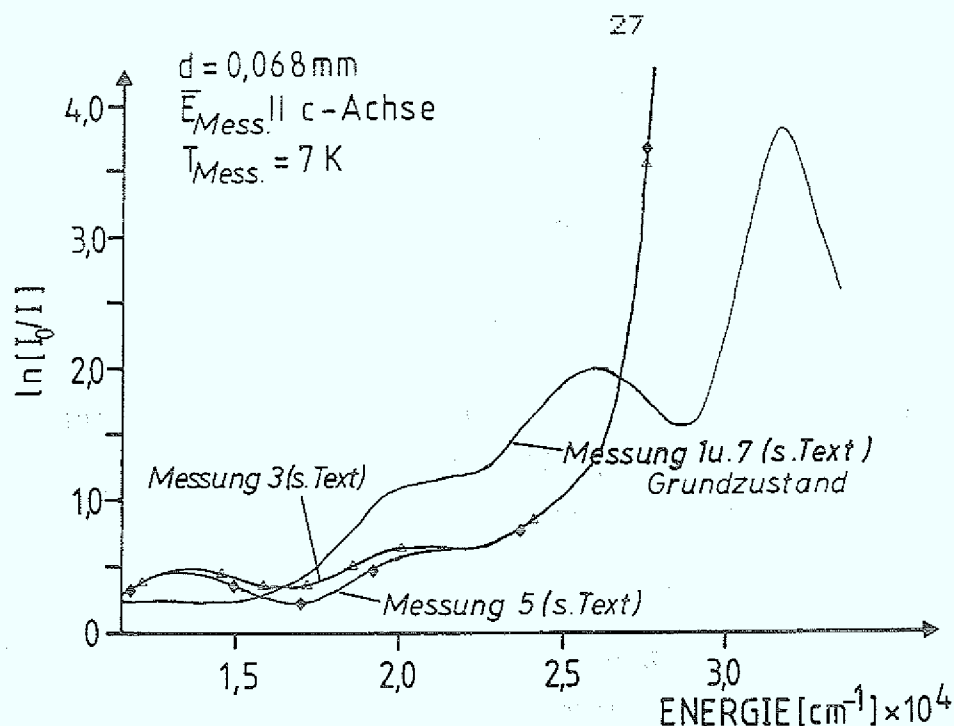


Abb.8b: Absorptionsspektrum von $\text{Na}_2\text{NP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei $T = 7\text{ K}$.
Polarisation des Messtrahls parallel zur c- Achse.

Der Kristall wird, wie in Punkt 2. beschrieben, mit der 457,9 nm Linie eines Ar^+ - Lasers 14 Stunden mit einer Intensität von 95 mW/cm^2 bestrahlt. Der elektrische Feldvektor $\vec{E}$ des Lasers ist parallel zur kristallographischen c- Achse polarisiert, die Ausbreitungsrichtung $\vec{k}$ verläuft parallel zur b- Achse.

Man erkennt in Abb.8a,b deutlich Absorptionsänderungen, die mit den beiden Zuständen korreliert sind. Auf die in Ref.44 vorgestellte Zuordnung der Absorptionsbanden zu vier strahlungsinduzierten langlebigen Zuständen wird in Kap.VII eingegangen. Um nun die strahlungsinduzierten Absorptionsbanden der beiden Zuständen quantitativ zu analysieren, soll hier das elektronische Absorptionsverhalten näher beschrieben werden:

Nach dem Lambert- Beerschen Gesetz gilt für die Extinktion (Absorbance) $A(\nu)$:

$$A(\nu) = \ln(I_0/I) = \alpha(\nu) \cdot k \cdot x \quad (9).$$

wobei: I_0 - einfallende Intensität

I - Intensität des transmittierten Strahls

x - Dicke der Probe [cm]

ν - Frequenz der absorbierten Strahlung [cm^{-1}]

α - Absorptionskoeffizient [$\text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]

k - molare Konzentration des absorbierenden Stoffes
[mol l⁻¹]

Differentiell ausgedrückt ist dies:

$$-dI = \alpha(v) * I * k * dx \quad (10).$$

Da sich i.a. Absorptionsprozesse, insbesondere elektronische, in Festkörpern über einen großen Frequenzbereich erstrecken, beschreibt der integrale Absorptionskoeffizient A den gesamten Intensitätsverlust der Absorptionsbande:

$$A = \int_{\text{gesamte Bande}} \alpha(v) * dv \quad (11).$$

Theoretische Berechnungen /27/ des Einsteinkoeffizienten B_{1m} für die induzierte Absorption von 1 nach m liefern:

$$B_{1m} = 8\pi^3 / (3h^2) * |\overline{\mu_{1m}}|^2 \quad (12),$$

wobei $\overline{\mu_{1m}}$ das mittlere Übergangsmoment ist:

$$|\overline{\mu_{1m}}| = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_1^* * \mu * \Phi_m * dx \quad (13),$$

$\Phi_{1,m}$ sind die Wellenfunktionen in den Zuständen 1 und m.

Somit kann als Abnahme der Intensität der Strahlung in der absorbierenden Probe

$$-dI = B_{1m} * \sigma * h * \nu_{1m} * N' * dx \quad (14)$$

angesetzt werden. Hierbei sind:

$B_{1m} * \sigma$: Transfer- Rate der Moleküle von Zustand 1 nach m, wobei $\sigma = I/c$ die Energiedichte der einfallenden Strahlung ist.

$h * \nu_{1m}$: Energieanteil, der bei jedem induzierten Übergang absorbiert wird.

N' : Anzahl der absorbierenden Moleküle pro cm³.

Der Vergleich von Gleichung (14) mit Gleichung (10) liefert für den integralen Absorptionskoeffizienten (11) mit $N' = L \cdot k \cdot 10^{-3}$ (L = Loschmidtsche- Konstante):

$$\bar{A} = 8\pi^3 L \cdot (3hc)^{-1} \cdot 10^{-3} \cdot |\overline{\mu_{1m}}|^2 \cdot \nu_{1m} \quad (15),$$

wobei ν_{1m} das Maximum der jeweiligen Absorptionsbande ist.

Da die Absorptionsmessung den integralen Absorptionskoeffizienten liefert (Gleichung 11), ist das mittlere Dipolmoment für jeden gemessenen Übergang l nach m bekannt.

Zur Auswertung der Absorptionsspektren in Abb. 8a, b müssen also die Absorptionsbanden der einzelnen Zustände entfaltet werden. Da die Linienform der Banden durch Gaußfunktionen hinreichend gut beschrieben werden können /28, 29/, werden an die Absorptionsspektren Kurven mit folgender Funktionsvorschrift angepasst:

$$\ln(I_0/I)(\nu) = A_{\max} \cdot \exp[-B \cdot (\nu_{1m} - \nu)^2] \quad (16),$$

Hierbei bedeuten: $A_{\max}$ - der Wert der maximalen Absorbance,
 ν - die Frequenz des Messtrahls [cm^{-1}],
 ν_{1m} - die Frequenz der maximalen Absorbance [cm^{-1}],
 $B = \ln 2 \cdot (\text{HWB})^{-2}$, mit HWB als Bandenhalbwertsbreite.

Für das mittlere Dipolmoment $|\overline{\mu_{1m}}|^2$ gilt somit nach den Gleichungen 11, 15 und 16:

$$|\overline{\mu_{1m}}|^2 = 3 \cdot h \cdot c \cdot 10^3 \cdot (8\pi^3 \cdot L \cdot \nu_{1m})^{-1} \cdot \int_{\text{gesamte Bande}} \alpha(\nu) \cdot d\nu$$

bzw. $|\overline{\mu_{1m}}|^2 = 8,49 \cdot 10^{-49} \cdot A_{\max} \cdot \text{HWB} \cdot (k \cdot x \cdot \nu_{1m})^{-1} \quad [\text{Jm}^2] \quad (17).$

Zur Entfaltung der Absorptionsspektren müssen auch die Intensitätsverluste an den Kristalloberflächen berücksichtigt werden.

Absorptionsmessungen an unbestrahlten $\text{Na}_2\text{NP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Kristallen verschiedener Dicken von $68\mu\text{m}$ bis $458\mu\text{m}$ zeigen, daß unabhängig von der Wellenlänge des Messtrahls und der Dicke des Kristalls ein Intensitätsverlust von $(24 \pm 2)\%$ auftritt. Dies ist somit Verlusten an den Kristalloberflächen zuzuordnen. Dickenabhängige Absorptionsmessungen an bestrahlten $\text{Na}_2\text{NP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Kristallen zeigen nun, daß zusätzlich zu diesen Oberflächenverlusten eine weitere von der Wellenlänge des Messtrahls unabhängige Absorption strahlungsinduziert eintritt. Diese ist jedoch stark von der Polarisation des elektrischen Feldvektors $\vec{E}$ des Messtrahls abhängig. Während $\vec{E}$ parallel zur kristallographischen c - Achse keinerlei strahlungsinduzierte Absorptionserhöhung zeigt, ist sie für $\vec{E}$ parallel zur a - Achse beträchtlich. Sie beträgt 16% für den betrachteten $68\mu\text{m}$ dicken Kristall, der mit der $457,9\text{nm}$ Linie eines Ar^+ - Lasers bis zur Sättigung bestrahlt wird. Hier- auf wird näher in Kap.IV/2 eingegangen.

Da die rein elektronischen Absorptionsbanden ausgewertet werden sollen, müssen die in Abb.8a,b gezeigten Messungen bezüglich der Oberflächenverluste und der strahlungsinduzierten wellenlängen- unabhängigen Absorptionen korrigiert werden. Abb.9a,b zeigen die entfalteten Spektren des Grundzustandes eines $68\mu\text{m}$ dicken $\text{Na}_2\text{NP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Kristalls.

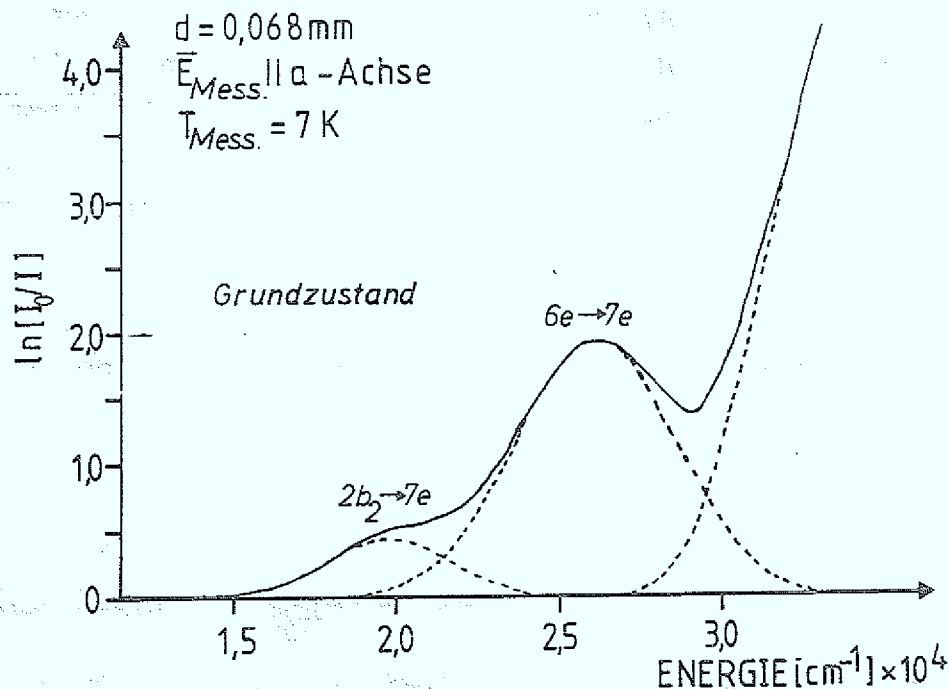


Abb.9a: Entfaltetes Absorptionsspektrum von $\text{Na}_2\text{NP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Grundzustand) bei $T = 7\text{K}$. Polarisation des Messtrahls parallel zur a - Achse.

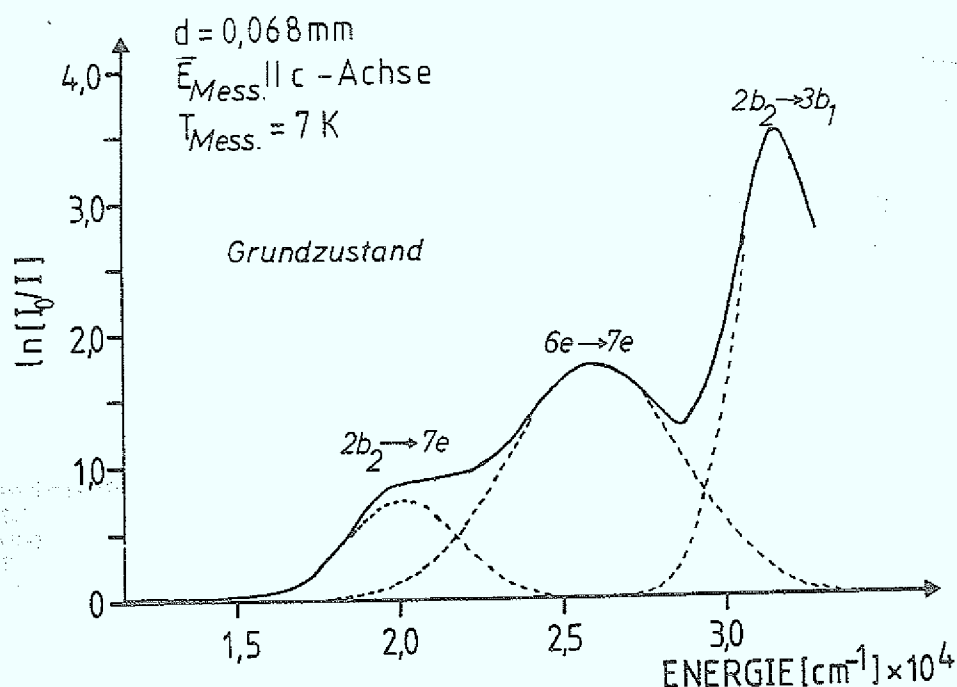


Abb.9b: Entfaltetes Absorptionsspektrum von $\text{Na}_2\text{NP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Grundzustand bei $T = 7\text{ K}$. Polarisation des Messtrahls parallel zur c -Achse.

Die Absorptionsmessungen des Grundzustandes sind in guter Übereinstimmung mit den Messungen in Ref.8 und 10. Wie in Ref.8. diskutiert, beschreiben die Molekülorbitalberechnungen von Manoharan und Gray /30,31/, basierend auf der Self-Consistent-Charge and Configuration Method (SCCCM), und die Berechnungen von Braga et al./41/, basierend auf MSX α -Berechnungen, die Absorptionsmessungen sehr gut. In Kap.VII wird in Anlehnung an Ref.30 und 31 ein erweitertes MO-Schema vorgeschlagen. Folgende Tabelle enthält die mittleren Übergangsmomente der in Abb.9a,b gezeigten Spektren und deren Zuordnungen nach Ref.30 und 31.

Polarisation	$2b_2-7e$	$6e-7e$	$2b_2-3b_1$
parallel a-Achse	$1,1 \pm 0,1$	$4,6 \pm 0,2$	-
	HWB= 4520 cm^{-1}	5740 cm^{-1}	
parallel c-Achse	$1,5 \pm 0,1$	$4,5 \pm 0,2$	$3,5 \pm 0,2$
	HWB= 4080 cm^{-1}	6180 cm^{-1}	3160 cm^{-1}

hierbei sind die $|\overline{\mu_{im}}|^2$ -Werte in 10^{-40} Jm^3 .

Die Grundzustandsabsorptionsbanden mit $A_{\text{max}} = 20000\text{ cm}^{-1}$ und $A_{\text{max}} = 26000\text{ cm}^{-1}$ sind als charge-transfer-Banden sehr breit, hingegen ist der d-d-Übergang bei 31600 cm^{-1} wesentlich schmaler.

Durch die auf Seite 25/26 beschriebene Messprozedur gelangt man für jede gemessene Polarisationsrichtung zu drei Spektren:

- nach Punkt 1.: Spektrum A zeigt alle Moleküle im Grundzustand,
- nach Punkt 3.: Spektrum B zeigt Moleküle im Grundzustand, im Zustand I und im Zustand II,
- nach Punkt 5.: Spektrum C zeigt Moleküle im Grundzustand und im Zustand I.

Aus der energetischen Lage von Zustand I über dem Grundzustand (Kap. III/4.) können die Besetzungszahlen N durch DSC-Messungen angegeben werden. Im Falle der Bestrahlung des Kristalls mit der 457,9 nm Linie ist $N=45\%$ für Zustand I. Subtraktion der Spektren A und C liefert die

$$\text{Absorption von Zustand I} = \text{Spektrum C} - (0,55 \cdot \text{Spektrum A}).$$

Die so erlangte Absorption von Zustand I ist in Abb. 10a, b dargestellt.

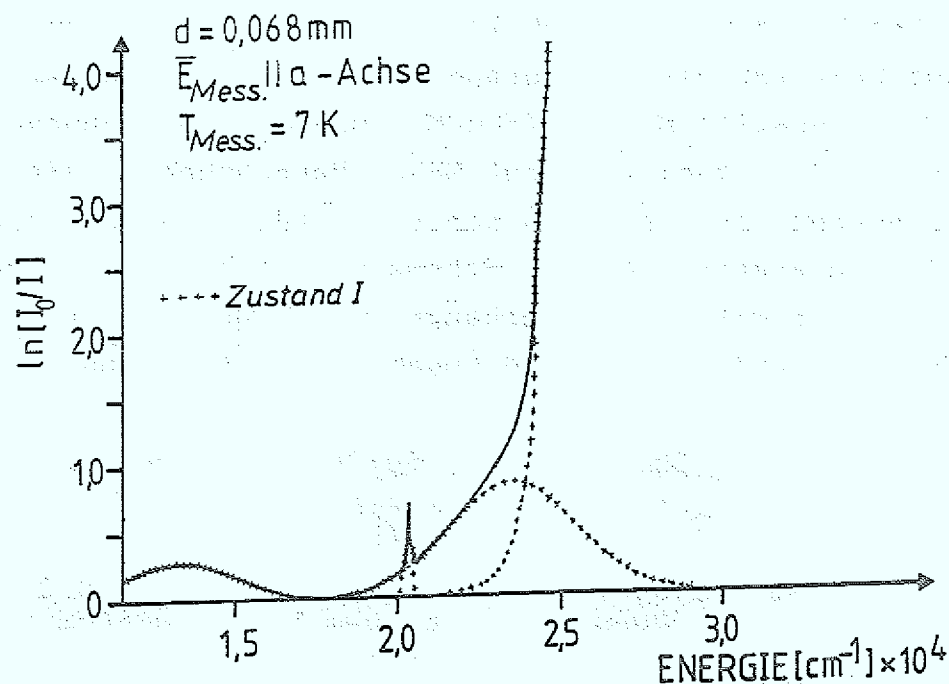


Abb. 10a: Entfaltetes Absorptionsspektrum von $\text{Na}_2\text{NP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Zustand I) bei $T = 7 \text{ K}$. Polarisation des Messtrahls parallel zur a-Achse.

Weiterhin ist die

Absorption von Zustand II = Spektrum B - Spektrum C.

Die Besetzungszahlen des Grundzustandes in Spektrum B und C unterscheiden sich genau um die bisher unbekannte Besetzungszahl von Zustand II in Spektrum B. Die obige Gleichung ist daher nur näherungsweise richtig. Die Auswertung der Absorptionsmessungen im Zusammenhang mit kalorimetrisch gemessenen Besetzungen (Kap.VII) zeigt jedoch, daß die energetische Lage von Zustand II 0,3eV kleiner als die von Zustand I ist. Damit ergibt sich im Falle der Bestrahlung mit 457,9 nm eine Sättigungspopulation von $3 \pm 0,5\%$ für Zustand II. Dieser in den Besetzungszahlen des Grundzustandes fehlende Anteil kann angesichts der anderen Fehlerquellen bei der Anwendung der Absorptionsmessungen näherungsweise vernachlässigt werden. Abb.11a,b zeigen die so erlangten Absorptionen von Zustand II.

Folgende Tabelle führt die mittleren Übergangsmomente aus den Spektren der Abbildungen 10a,b und 11a,b auf.

Polarisation	Zustand I		Zustand II		[cm-1]
	$\nu_{1m} =$ 13300	$\nu_{1m} =$ 23500	$\nu_{1m} =$ 14900	$\nu_{1m} =$ 17500	
a- Achse	$1,9 \pm 0,2$	$3,8 \pm 0,2$	102 ± 10	49 ± 4	
c- Achse	$1,8 \pm 0,2$	$0,4 \pm 0,1$	-	18 ± 2	

mit $|\overline{\mu_{1m}}|^2$ - Werte in 10^{-40} Jm².

Hierbei ist zu beachten, daß die verschiedenen Besetzungszahlen der Spektren mit unterschiedlichen molaren Konzentrationen verbunden sind (Gleichung 17). Auffallend sind die sehr hohen mittleren Übergangsmomente des Zustandes II.

In Abb.12a,b sind die entfalteten Absorptionsbanden für Zustand I und Zustand II nochmals dargestellt, wobei die Absorptionsanteile des Grundzustandes der Übersichtlichkeit wegen subtrahiert sind:

Absorption in Abb.12a,b = Spektrum B - (0,55*Spektrum A).

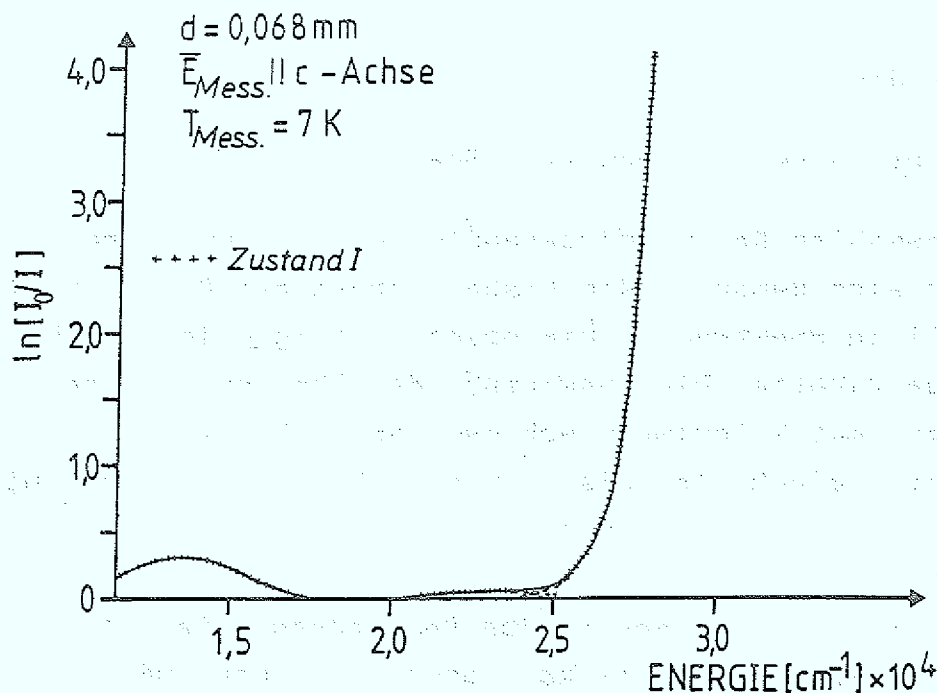


Abb.10b: Entfaltetes Absorptionsspektrum von $\text{Na}_2\text{NP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 (Zustand I) bei $T = 7 \text{ K}$. Polarisation des Messtrahls
 parallel zur c-Achse.

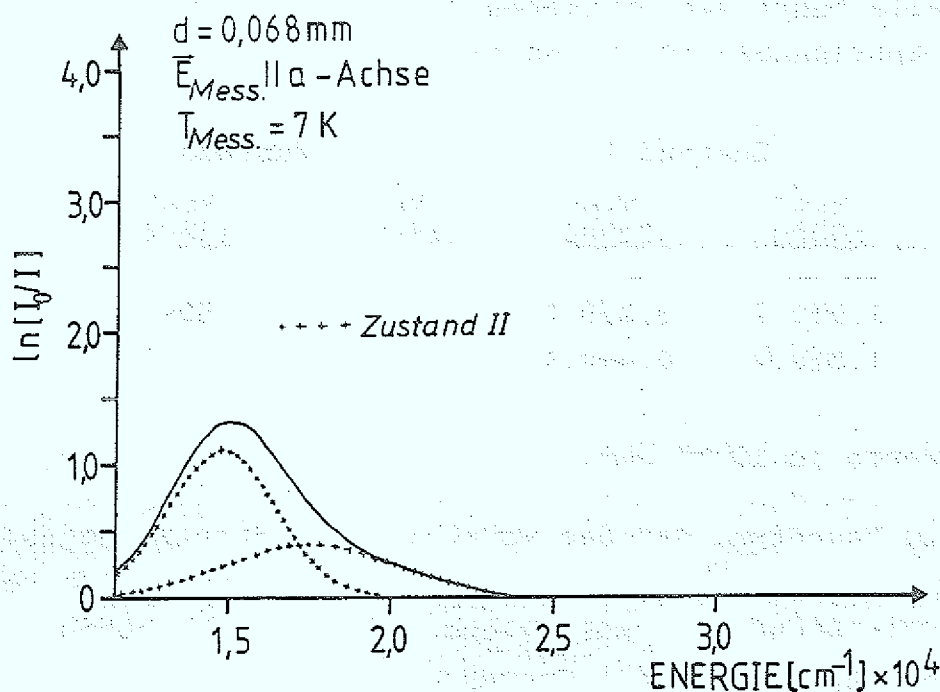


Abb.11a: Entfaltetes Absorptionsspektrum von $\text{Na}_2\text{NP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 (Zustand II) bei $T = 7 \text{ K}$. Polarisation des Messtrahls
 parallel zur a-Achse.

Die großen Breiten der strahlungsinduzierten Absorptionsbanden
 weisen auf eine starke Delokalisierung der Elektronen in diesen
 Zuständen hin.

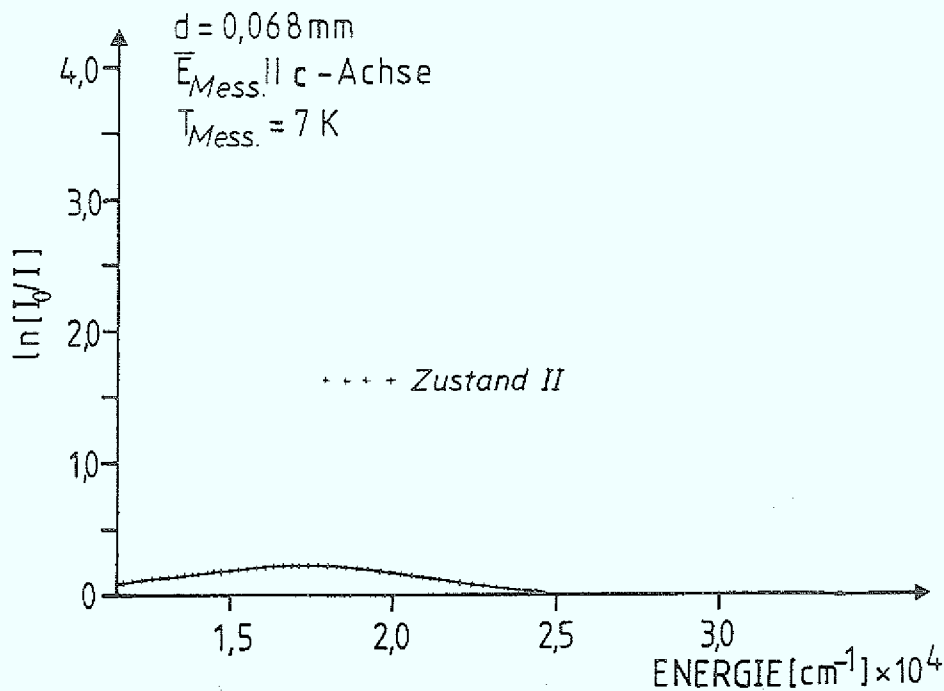


Abb.11b: Entfaltetes Absorptionsspektrum von $\text{Na}_2\text{NP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Zustand II) bei $T = 7 \text{ K}$. Polarisation des Messtrahls parallel zur c-Achse.

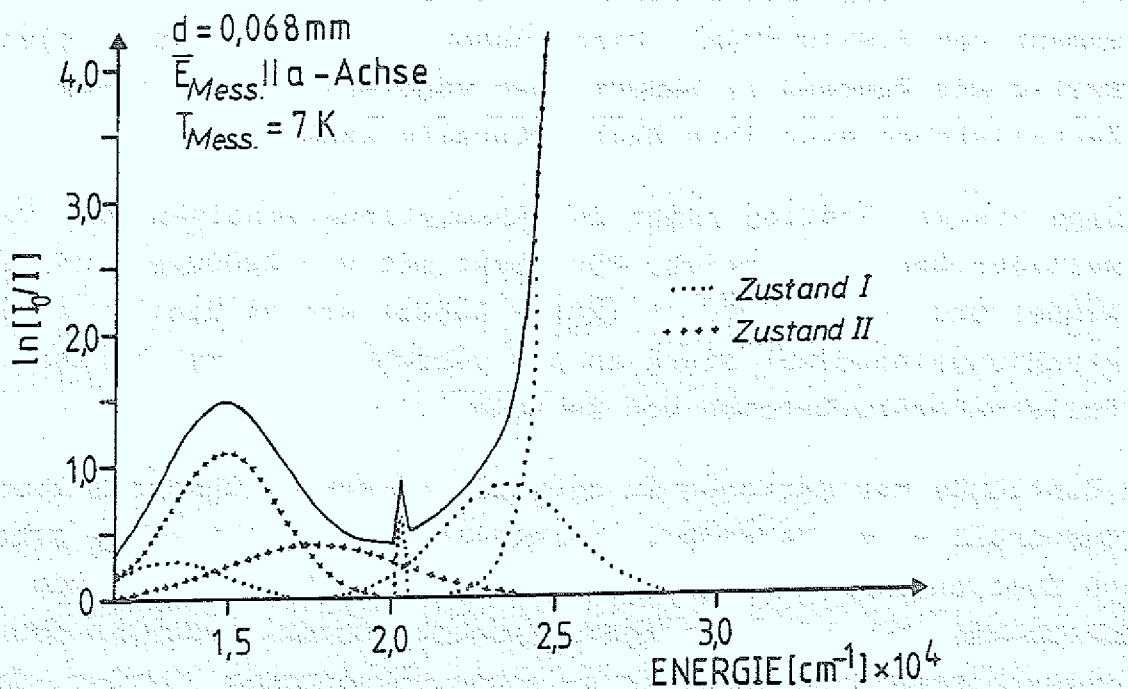


Abb.12a: Entfaltetes Absorptionsspektrum von $\text{Na}_2\text{NP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Zustand I + Zustand II) bei $T = 7 \text{ K}$. Polarisation des Messtrahls parallel zur a-Achse.

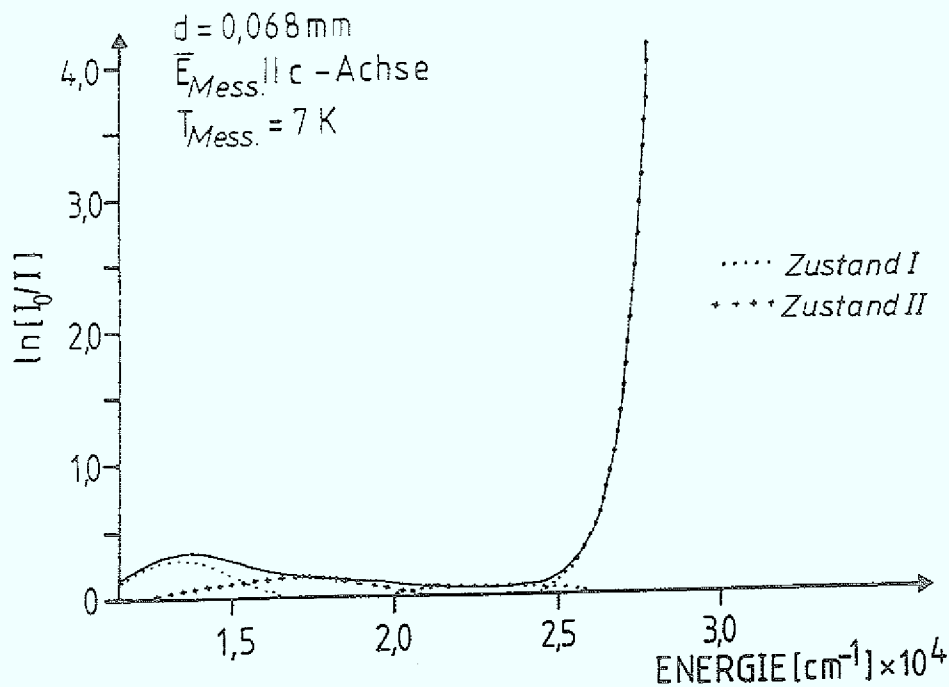


Abb.12b: Entfaltetes Absorptionsspektrum von $\text{Na}_2\text{NP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Zustand I + Zustand II) bei $T = 7\text{ K}$. Polarisation des Messtrahls parallel zur c-Achse.

Weiterhin sind noch zwei weitere Eigenschaften hervorzuheben:

- Eine strahlungsinduzierte, stark polarisierte und sehr schmale Absorption liegt bei 20300 cm^{-1} mit einem mittleren Übergangsmoment von $8,8 \cdot 10^{-30} \text{ Jm}^3$. Diese Absorption verschwindet gleichzeitig mit Zustand I, ändert aber von $T=7\text{ K}$ bis zur thermischen Zerfallstemperatur ihre Halbwertbreite kaum.
- Ein starker Anstieg prägt das Absorptionsverhalten im kurzwelligen Spektralbereich. Für Licht mit $\nu > 22000\text{ cm}^{-1}$ ($\vec{E} \parallel \text{a-Achse}$) bzw. $\nu > 24000\text{ cm}^{-1}$ ($\vec{E} \parallel \text{c-Achse}$) steigt die Absorption strahlungsinduziert stark an und verschwindet erst im Zerfallstemperaturbereich von Zustand I.

Um Einflüsse der Kationen zu detektieren wurde, auch das Absorptionsverhalten an $\text{BaNP} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -Kristallen untersucht. Dort gibt es auch zwei analoge strahlungsinduzierte metastabile Zustände (Ref.33 bzw. Kap.VI). Die Absorptionsmessungen wurden an Kristallschnitten senkrecht zur b-Achse vorgenommen [32,34]. Die Schwingungsrichtung des elektrischen Feldvektors liegt dann immer senkrecht zur N-C-Fe-N-O-Achse des NP-Ions.

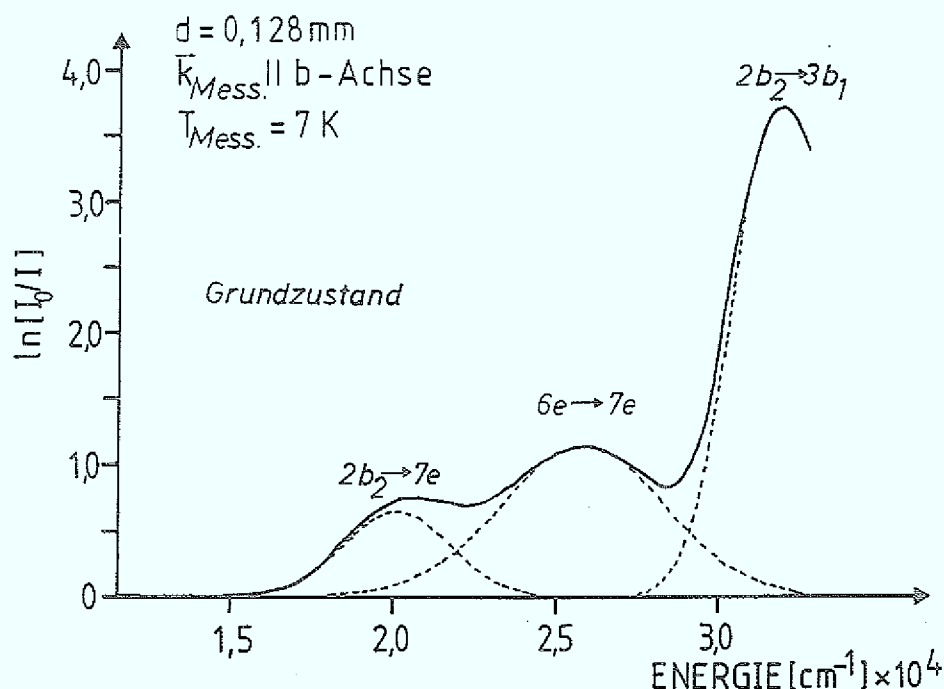


Abb.13: Entfaltetes Absorptionsspektrum von $\text{BaNP} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Grundzustand bei $T = 7\text{ K}$. Polarisation des Messtrahls senkrecht zur N-C-Fe-N-O- Molekülachse.

Die Messungen am Grundzustand eines $\text{BaNP} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - Kristalls (Abb.13) zeigen die gleichen Frequenzlagen der Bandenmaxima wie beim $\text{Na}_2\text{NP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Das heißt, daß das Kristallfeld keinen wesentlichen Einfluß auf die energetischen Lagen der Molekülorbitale nimmt. Deswegen kann davon ausgegangen werden, daß auch die energetischen Lagen der beiden Zustände bzgl. des Grundzustandes wie beim $\text{Na}_2\text{NP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,8eV (Zustand II) und 1,1eV (Zustand I) betragen.

Folgende Tabelle führt die quadratischen mittleren Übergangsmomente $|\overline{\mu_{lm}}|^2$ [$10^{-4} \text{ eV} \cdot \text{m}^2$] des in Abb.13 gezeigten Spektrums auf:

Polarisation	$2b_2-7e$	$6e-7e$	$6e-3b_1$
senkrecht zur			
N-C-Fe-N-O- Achse	$0,8 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,2$	$2,3 \pm 0,3$

Das entfaltete Absorptionsspektrum eines $128\mu\text{m}$ dicken $\text{BaNP} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - Kristalls nach Subtraktion der Absorptionsanteile des Grundzustandes ist in Abb.14 wiedergegeben.

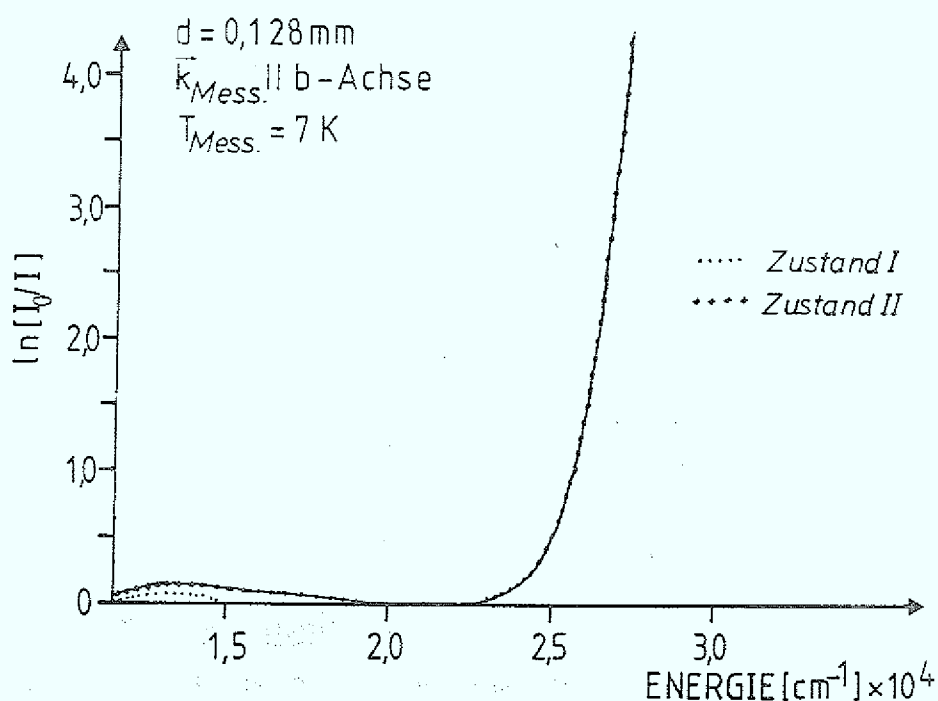


Abb.14: Entfaltetes Absorptionsspektrum von $\text{BaNP} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Zustand I und Zustand II) bei $T = 7\text{K}$. Polarisation des Messtrahls senkrecht zur N-C-Fe-N-O- Molekülachse.

Der Kristall wurde 12 Stunden mit $457,9\text{nm}$ und einer Intensität von $120\text{mW}/\text{cm}^2$ bei $T=107\text{K}$ bestrahlt. Aus der energetischen Lage der Zustände im $\text{BaNP} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und den Ergebnissen der DSC- Messungen können die Besetzungszahlen der strahlungsinduzierten Zustände mit 18% für Zustand I und 1% für Zustand II ermittelt werden. Die Entfaltung der Zustände geschieht analog zu der beim $\text{Na}_2\text{NP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Die quadratischen mittleren Übergangsmomente $|\overline{\mu_{1m}}|^2$ [10^{-40}Jm^2] des Spektrums der Abb.14 sind $0,6 \pm 0,1$ (Zustand I, bei 13100cm^{-1}) und 24 ± 2 (Zustand II, bei 14900cm^{-1}).

Wie im Absorptionsspektrum des Grundzustandes erkennt man auch hier, daß die Frequenzlagen der Bandenmaxima unbeeinflußt vom Kristallfeld bleiben, während sich die mittleren Übergangsmomente deutlich von denen beim $\text{Na}_2\text{NP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ unterscheiden.

2. Schwingungsspektroskopie im nahen IR- Spektralbereich

Raman- und IR- spektroskopisch können strahlungsinduzierte Verschiebungen intramolekularer Schwingungsmoden zu kleineren Energien hin im $\text{Na}_2\text{NP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nachgewiesen werden /8,9,10,25/. Die größte Verschiebung zeigt die (NO)- Streckschwingung, die sich von 1950cm^{-1} (Grundzustand) nach 1832cm^{-1} (bestrahlter Kristall) verschiebt. Durch temperaturabhängige Ramanspektroskopie kann gezeigt werden, daß die strahlungsinduzierte 1832cm^{-1} - Linie bei $(200 \pm 20)\text{K}$ verschwindet /11/. Dagegen wird IR- spektroskopisch über eine Zerfallstemperatur T_z dieser Linie von ca. 140K berichtet /25/. Des weiteren kann Raman- und IR- spektroskopisch eine strahlungsinduzierte Linie bei 1664cm^{-1} detektiert werden, die die gleichen Polarisationsseigenschaften wie die oben erwähnte (NO)- Streckschwingung aufweist, aber bei $T_z = (150 \pm 20)\text{K}$ /11/ bzw. bei ca. 90K /25/ verschwindet. Ähnliche Ergebnisse liefern IR- spektroskopische Messungen /34/ am $\text{BaNP} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, in dem beide Zustände nachgewiesen werden konnten (s. Kap. VI). Allerdings verschwindet die niederenergetische strahlungsinduzierte Linie hier bei ca. 60K /34/. Aufgrund ihres Temperaturverhaltens und ihrer Polarisation sollte die 1664cm^{-1} - Linie dem Zustand II als (NO)-Streckschwingung zugeordnet werden.

Das Ziel der in diesem Abschnitt beschriebenen Messungen bestand darin, höhere Progressionen dieser strahlungsinduzierten Schwingungsmoden im nahen IR- Spektralbereich von $0,9\mu\text{m}$ bis $2,5\mu\text{m}$ zu detektieren, um daraus die Zerfallstemperaturen der Linien bei 1664cm^{-1} und 1832cm^{-1} bzw. ihre Progressionen eindeutig zu bestimmen und den Zuständen I und II zuzuordnen. Aus ihren Frequenzlagen war eine Auskunft über die Harmonizität der Schwingungspotentiale zu erwarten.

Die Abbildungen 15, 16, 17 und 18 zeigen die Absorptionsspektren bestrahlter Kristalle. Die strahlungsinduzierten Linien sind in den Abbildungen unterstrichen. Der $\text{Na}_2\text{NP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Kristall hat eine Dicke von $458\mu\text{m}$, die Bestrahlung erfolgte mit der Wellenlänge $457,9\text{nm}$ (Abb. 15, 16, 17) bzw. $413,1\text{nm}$ (Abb. 18), wobei die Schwingungsrichtung des elektrischen Feldstärkevektors E parallel zur kristallographischen c - Achse (Abb. 15, 16, 17) bzw. parallel zur a - Achse (Abb. 18) polarisiert war. Die Ausbreitungsrichtung des Lichtes verlief parallel zur b - Achse, die Bestrahlungstempera-

tur betrug 100K, die Temperatur während der Absorptionsmessungen 7K.

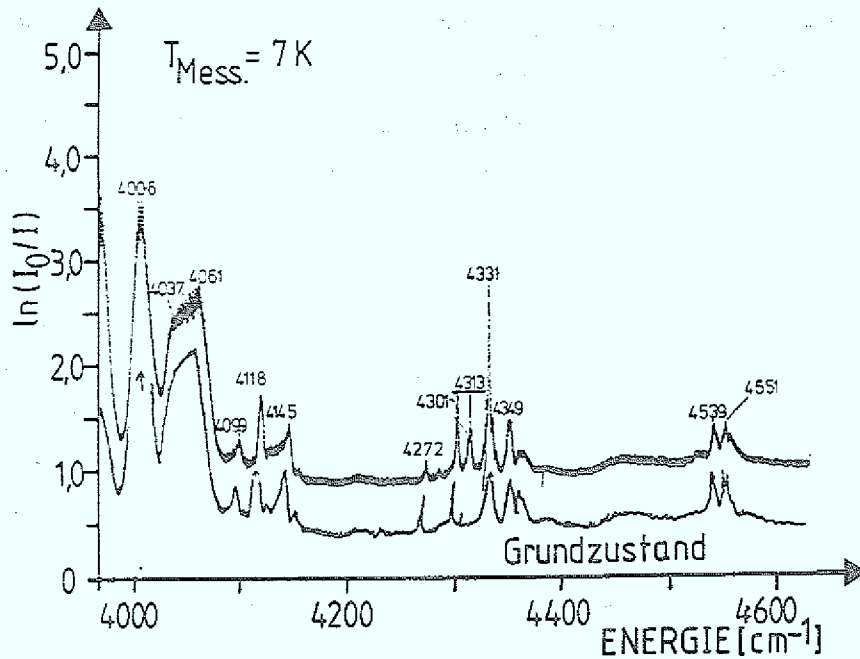


Abb.15a: Absorptionsspektrum eines $\text{Na}_2\text{NP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Kristalls ($d=458\mu\text{m}$)
 $E_{\text{mess}} \parallel a\text{-Achse; populiert: } E \parallel c\text{-Achse mit } 413,1\text{nm bei } 100\text{K}$

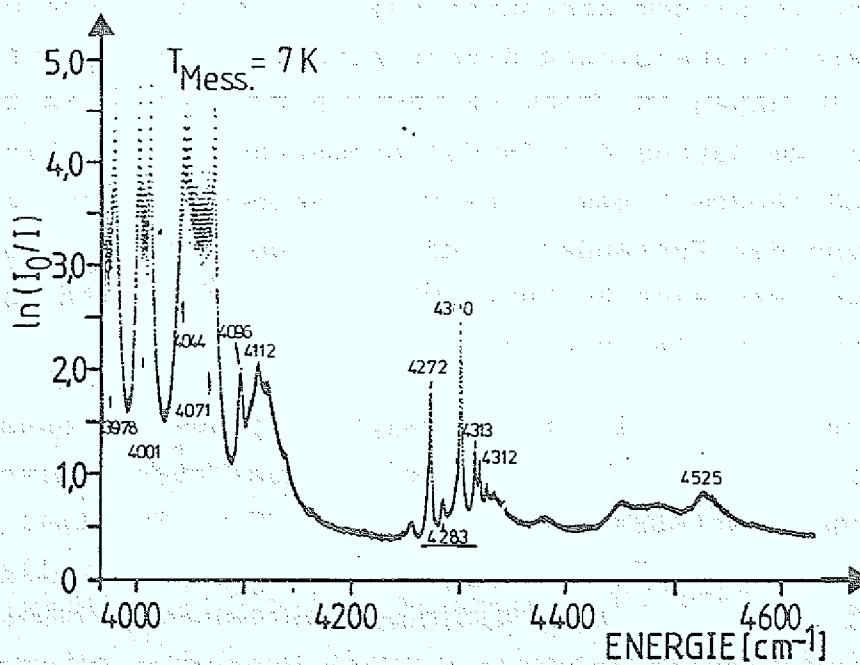


Abb.15b: Absorptionsspektrum eines $\text{Na}_2\text{NP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Kristalls ($d=458\mu\text{m}$)
 $E_{\text{mess}} \parallel c\text{-Achse; populiert: } E \parallel c\text{-Achse mit } 413,1\text{nm bei } 100\text{K}$

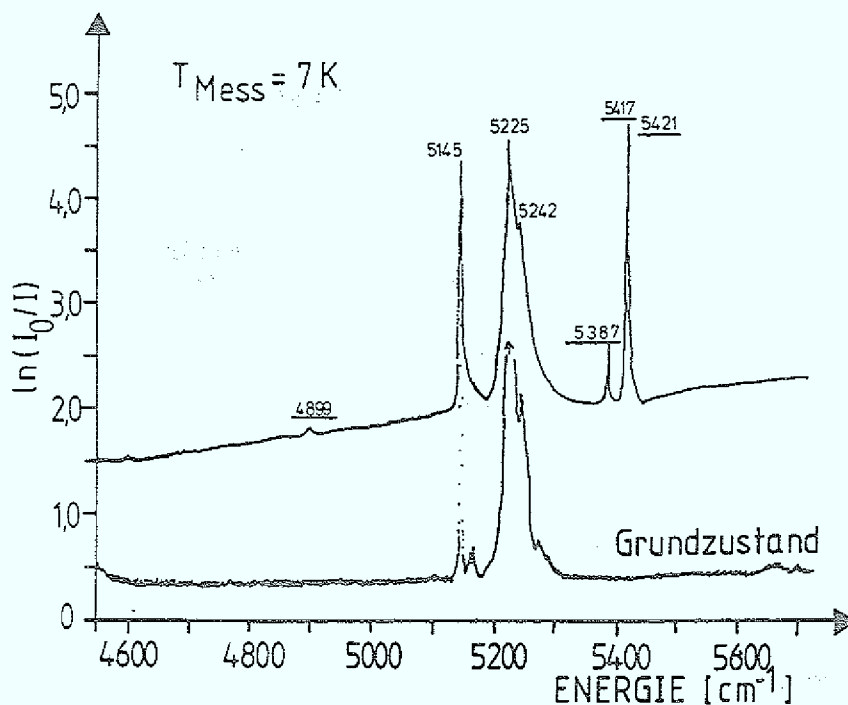


Abb.16a: Absorptionsspektrum eines $\text{Na}_2\text{NP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Kristalls ($d=458\mu\text{m}$)
 $E_{\text{mess}} = \parallel a$ -Achse; populiert: $E \parallel c$ -Achse mit 413,1nm bei 100K

Durch die Temperaturabhängigkeit der Absorption kann festgestellt werden, bei welchen Temperaturen die Intensitäten der strahlungsinduzierten Linien kleiner werden und verschwinden. Alle in den obigen Spektren gezeigten strahlungsinduzierten Linien verschwinden genau in den Zerfallstemperaturbereichen der Zustände I und II.

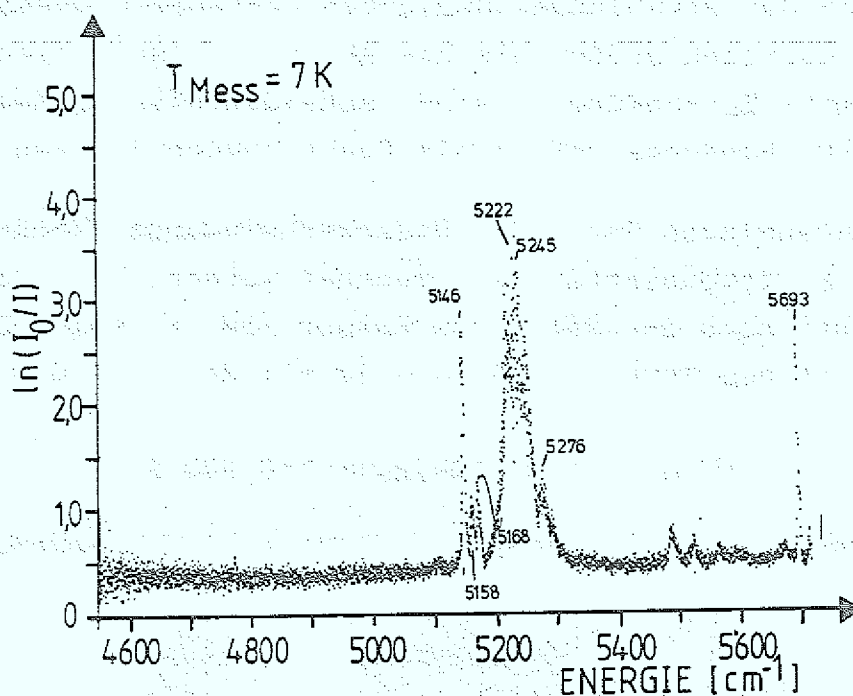


Abb.16b: Absorptionsspektrum eines $\text{Na}_2\text{NP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Kristalls ($d=458\mu\text{m}$)
 $E_{\text{mess}} = \parallel c$ -Achse; populiert: $E \parallel c$ -Achse mit 413,1nm bei 100K

In der folgenden Tabelle sind die beobachteten strahlungsinduzierten Linien und ihre Zuordnungen aufgeführt.

Frequenz [cm ⁻¹]	Polarisation	Zustand	Zuordnung	Abweichung von der Harmonizität
5417	a	I	3*v(NO) ^I	79cm ⁻¹
7163	a	I	4*v(NO) ^I	165cm ⁻¹
8872	a	I	5*v(NO) ^I	288cm ⁻¹
4899	a	II	3*v(NO) ^{II}	93cm ⁻¹
Vgl. 5797	a	Grundzustand	3*v(NO)	53cm ⁻¹
Vgl. 7683	a	Grundzustand	4*v(NO)	117cm ⁻¹

mit $v(\text{NO})^{\text{I}} = 1832\text{cm}^{-1}$: (NO)- Streckschwingung von Zustand I,
 $v(\text{NO})^{\text{II}} = 1664\text{cm}^{-1}$: (NO)- Streckschwingung von Zustand II,
 $v(\text{NO}) = 1950\text{cm}^{-1}$: (NO)- Streckschwingung des Grundzustandes.

Wegen ihrer Frequenzlage und Polarisation wird die Linie bei 4899cm^{-1} der dritten Progression der $v(\text{NO})$ - Streckschwingung des Zustandes II zugeordnet. Allgemein zeigen die Schwingungspotentiale der strahlungsinduzierten Zustände und des Grundzustandes eine hohe Harmonizität der (NO)- Streckschwingungspotentiale. Da Progressionen der strahlungsinduzierten Zustände gemessen wurden, die deutlich größer als die Aktivierungsenergien ($E_{\text{a}}^{\text{II}}=4194\text{cm}^{-1}$, $E_{\text{a}}^{\text{I}}=5646\text{cm}^{-1}$) sind, scheiden diese Schwingungen sowie der N-O- Bindungsabstand als Reaktionskoordinaten aus.

Aus den Frequenzlagen der (NO)- Streckschwingungen können die zugehörigen Kraftkonstanten k_0 berechnet werden. Die Kraftkonstanten stehen nach der Regel von Badger /38/ in folgendem Zusammenhang mit dem Kernabstand $r_{\text{N-O}}$ [g/s²] der N- und O- Kerne:

$$r_{\text{N-O}} = [1,86 \cdot 10^8 / k_0]^{1/3} \cdot 0,680 \text{ \AA}.$$

Hieraus ergeben sich für jeden Molekülzustand verschiedene Kernabstände:

$r_{\text{N-O}}$ im Grundzustand	: 1,124Å
$r_{\text{N-O}}$ für Konfiguration I	: 1,143Å
$r_{\text{N-O}}$ für Konfiguration II	: 1,176Å

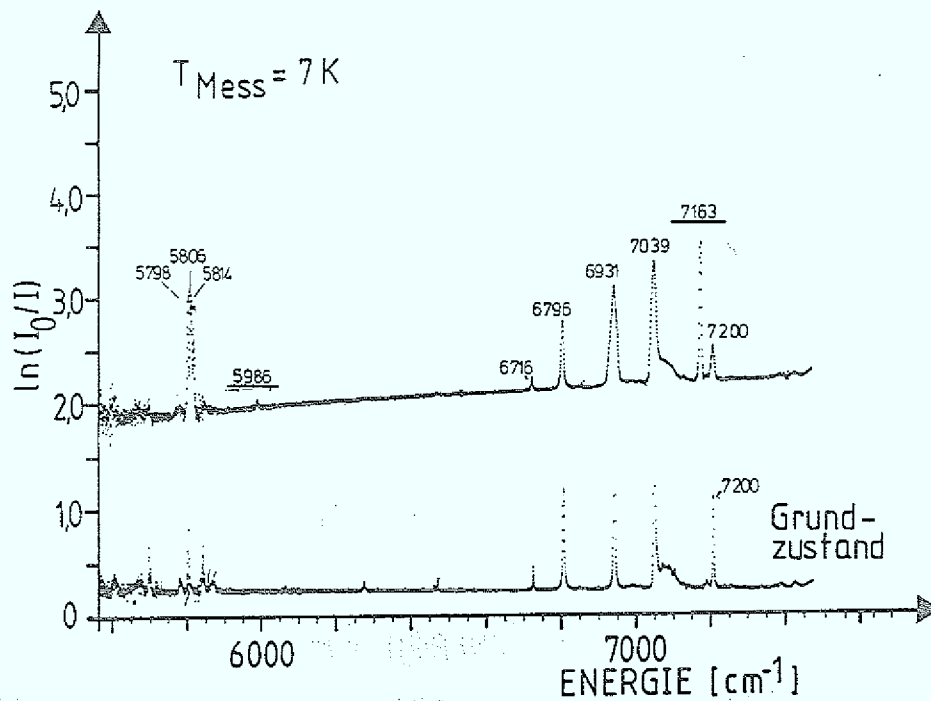


Abb.17a: Absorptionsspektrum eines $\text{Na}_2\text{NP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Kristalls ($d=458 \mu\text{m}$)
 $E_{\text{mess}} = ||a\text{-Achse; populiert: } E||c\text{-Achse mit } 457,9 \text{ nm bei } 100 \text{ K}$

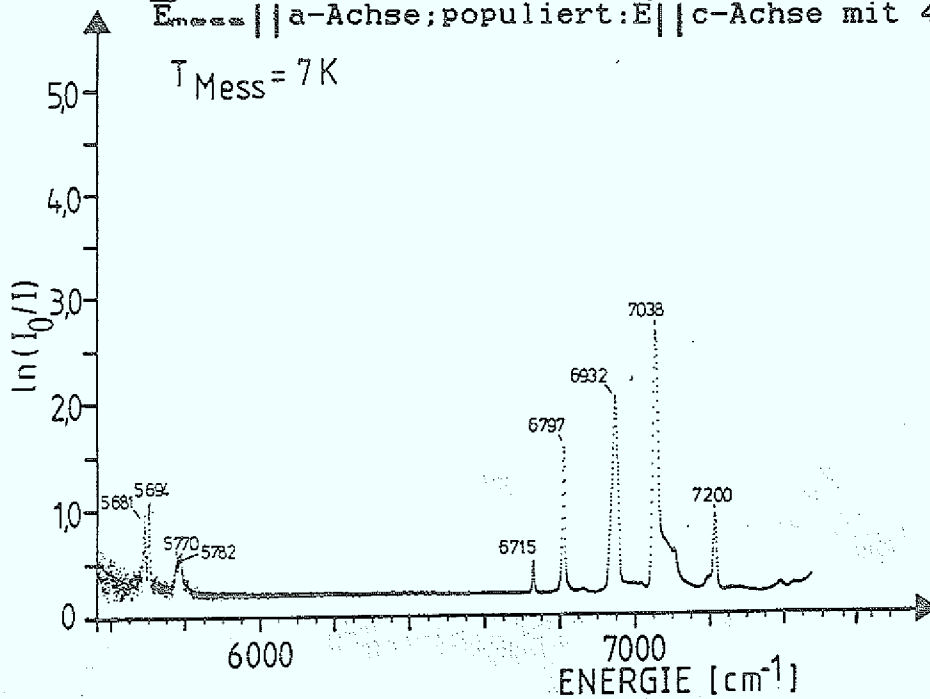


Abb.17b: Absorptionsspektrum eines $\text{Na}_2\text{NP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Kristalls ($d=458 \mu\text{m}$)
 $E_{\text{mess}} = ||c\text{-Achse; populiert: } E||c\text{-Achse mit } 457,9 \text{ nm bei } 100 \text{ K}$

Der durch die Regel von Badger erhaltene Wert für den Grundzustandskernabstand stimmt exakt mit dem der Röntgenstrukturuntersuchung /16/ bzw. (Abb.2) überein.

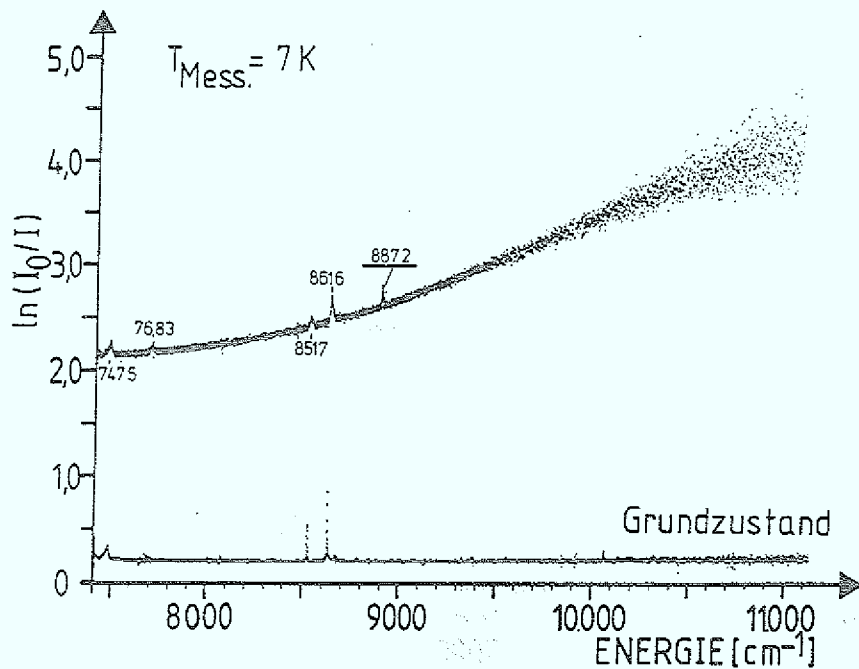


Abb.18a: Absorptionsspektrum eines $\text{Na}_2\text{NP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Kristalls ($d=458 \mu\text{m}$)
 $\vec{E}_{\text{mes}} \parallel \text{a-Achse; populiert: } \vec{E} \parallel \text{c-Achse mit } 457,9 \text{ nm bei } 100 \text{ K}$

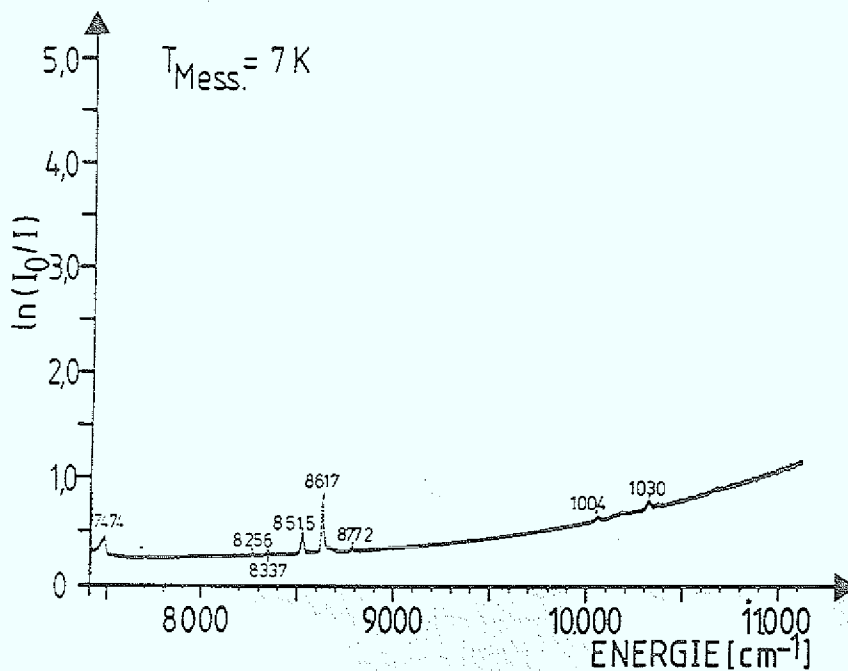


Abb.18b: Absorptionsspektrum eines $\text{Na}_2\text{NP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Kristalls ($d=458 \mu\text{m}$)
 $\vec{E}_{\text{mes}} \parallel \text{c-Achse; populiert: } \vec{E} \parallel \text{c-Achse mit } 457,9 \text{ nm bei } 100 \text{ K}$

In den Abbildungen 15a, 16a, 17a, und 18a ($\vec{E} \parallel \text{a-Achse}$) sind zusätzlich zu den Absorptionsspektren der bestrahlten Kristalle auch die der unbestrahlten eingezeichnet. Man erkennt deutlich eine strahlungsinduzierte frequenzunabhängige Absorptionserhöhung (Untergrunderhöhung). Berücksichtigt man die dickenunabhängigen Oberflächenverluste von 24% (s.S.30), so beträgt diese Untergrunderhöhung ca.46% für einen $458 \mu\text{m}$ dicken Kristall. Für

$\bar{E}||c$ - Achse sind die Grundzustandsspektren bis auf die strahlungsinduzierten Linien gleich den Spektren der bestrahlten Kristalle. Entlang dieser Achse ist also keine solche Untergrunderhöhung zu sehen.

Die strahlungsinduzierte sehr stark polarisationsabhängige Untergrunderhöhung kann im Moment nicht erklärt werden. Es bedarf daher weiterer Messungen. Interessant wären in diesem Zusammenhang Brillouin- Messungen, da hierdurch eine etwaige Streuung des Lichtes an elektronischen Fluktuationen durch eine Verbreiterung der Rayleighlinie nachgewiesen werden kann.

Zusammenfassend kann man als Ergebnis dieses Abschnitts festhalten, daß die Existenz der mit den Zuständen I und II korrelierten (NO)- Streckschwingungen auf die intramolekulare Natur beider Zustände hinweisen. Dabei wirkt die Konfiguration des Zustandes II offensichtlich mehr bindungslockernd bezüglich der N-O- Bindung als die des Zustandes I.

V. Abhängigkeit der Besetzungszahl von verschiedenen Bestrahlungsparametern

Mit der in Kap.III/3. gemessenen Reaktionsordnung $n=1$ des thermisch induzierten Zerfalls der Zustände I und II ist die statistische Unabhängigkeit der Zustände bei ihrem Zerfall nachgewiesen. Weiterhin kann durch die in Kap.IV beschriebenen absorptionsspektroskopischen Messungen und durch den Nachweis der Zustände in kationssubstituierten Kristallen und Lösungen (s.Kap.VI) gezeigt werden, daß es sich bei beiden Zuständen um strahlungsinduzierte Neuordnungen der Elektronenkonfiguration des NP- Moleküls handelt. Aus der statistischen Unabhängigkeit der thermisch induzierten Zerfälle folgt nun, daß beim Zerfall eines jeden strahlungsinduzierten NP- Molekülzustandes jeweils die gleiche Rekombinationsenergie E_{RI} bzw. E_{RII} frei wird. Das heißt aber, daß die kalorimetrisch gemessenen totalen Zerfallsenthalpien H_{tot} direkt proportional zu den Besetzungszahlen N der Zustände sind. Dies wird zusätzlich durch den Vergleich der kalorimetrisch erlangten H_{tot} - Werten von Zustand I mit mössbauer-spektroskopisch detektierten Besetzungszahlen bestätigt. (Kap.III/4) Durch die Kenntnis der energetischen Lage von Zustand I bezüglich des Grundzustandes (Kap.III/4) können durch DSC- Messungen direkt Besetzungszahlen von Zustand I gemessen werden. Die entsprechende energetische Lage von Zustand II wird in Kap.VI angegeben.

Es ist das Ziel dieses Kapitels, die beiden Zustände während ihrer Besetzung zu untersuchen. Hieraus folgen wichtige Kenntnisse über ihre möglichen Wechselwirkungen untereinander. Dies ist für ein Molekülorbitalschema als tragfähiges Modell für die strahlungsinduzierten Zustände von besonderer Bedeutung.

Verschiedene Besetzungszahlen werden durch Variation verschiedener Bestrahlungsparameter erreicht, wie

- die Bestrahlungszeit t_B ,
- die Bestrahlungsintensität I_B ,
- die Bestrahlungstemperatur T_B ,
- die Bestrahlungswellenlänge λ_B und

- die Schwingungsrichtung des elektrischen Feldstärkevektors $\vec{E}_B$ des Bestrahlungslichtes relativ zur N-C-Fe-N-O- Achse des NP-Moleküls.

1. Populationsdynamiken und Sättigungsverhalten

Wie schon in Ref.6 für Zustand I beschrieben, zeigen auch die Messungen in dieser Arbeit an Zustand I und II, daß die Besetzungszahlen der Zustände vom integralen Energiefluß

$$Q_B = \int_{t_{\text{Anfang}}}^{t_{\text{Ende}}} I \cdot dt \quad (17)$$

des Bestrahlungslichtes abhängt. Für die totale Zerfallsenthalpie der Zustände gilt somit für konstante T_B und λ_B :

$$H_{\text{tot}} = H_{\text{tot}}(I_B \cdot t_B = Q_B) \quad (18)$$

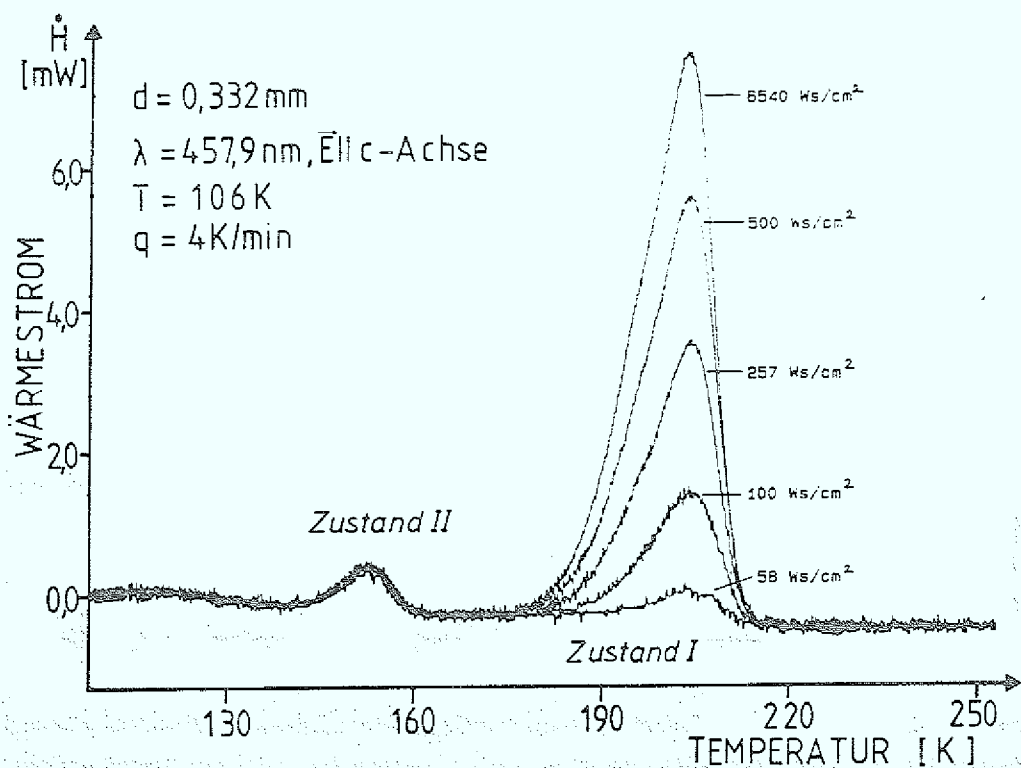


Abb.19: Zusammenfassung von DSC- Spektren verschiedener integraler Energieflüsse Q_B mit $T_B=107\text{K}$, $\lambda_B=457,9 \text{ nm}$ und $\vec{E}_B$ senkrecht zur N-C-Fe-N-O- Achse.

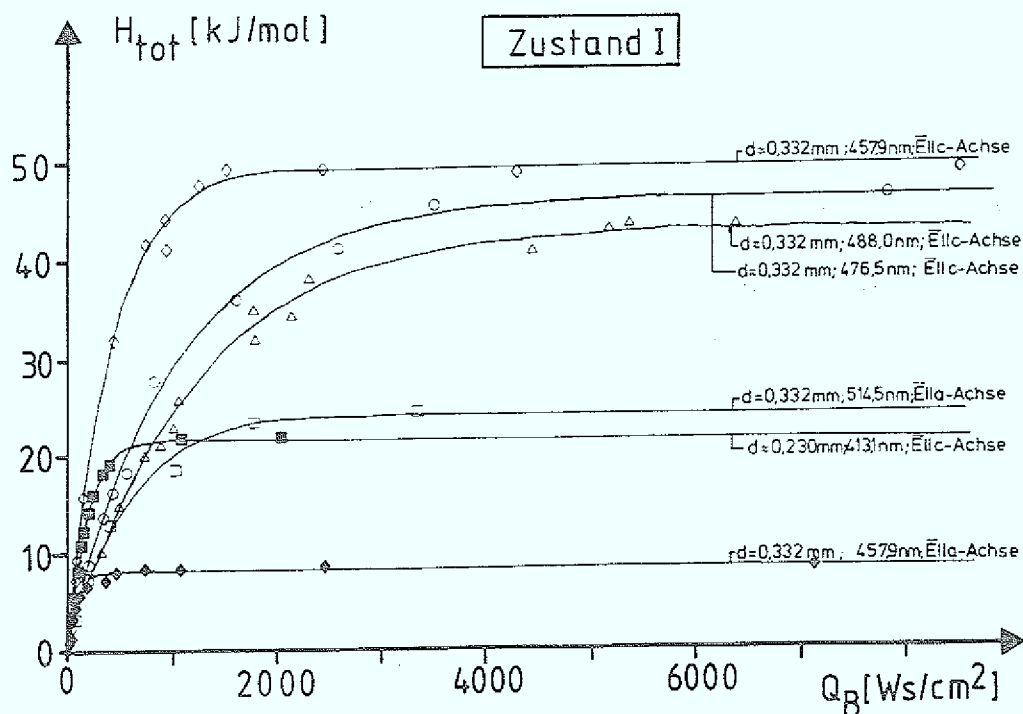


Abb. 20: Totale Zerfallsenthalpien von Zustand I in Abhängigkeit vom integralen Energiefluß für verschiedene Bestrahlungswellenlängen. $T_B=107\text{K}$

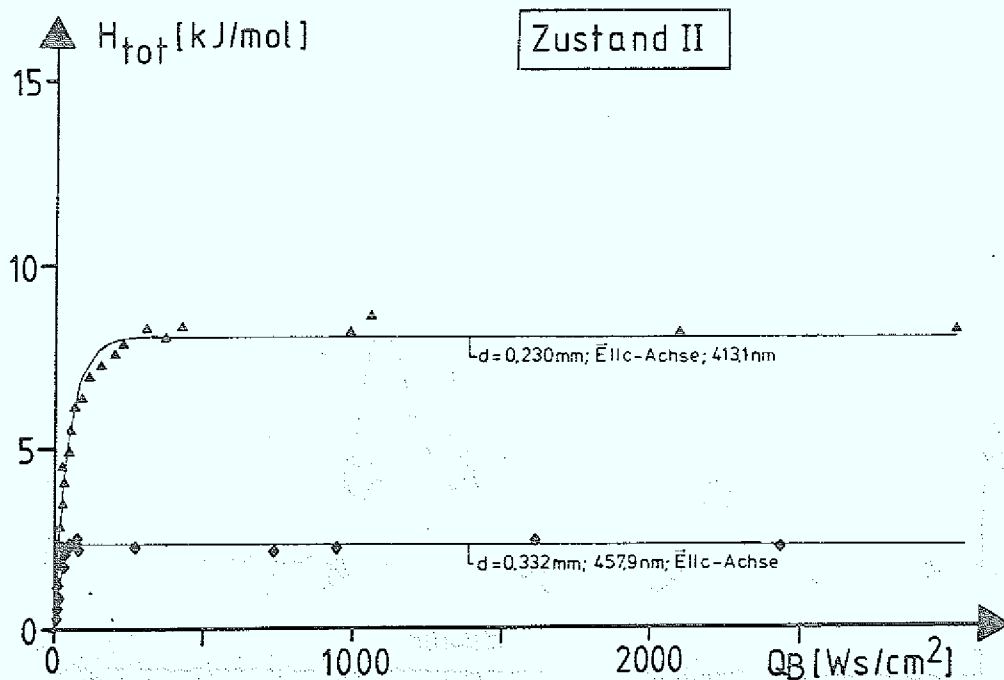


Abb. 21: Totale Zerfallsenthalpien von Zustand II in Abhängigkeit vom integralen Energiefluß für verschiedene Bestrahlungswellenlängen. ($T_B=107\text{K}$, $\vec{E}_B$ senkrecht zur N-C-Fe-N-O-Achse)

In Abb.19 sind die DSC- Spektren der thermisch induzierten Zerfälle eines $\text{Na}_2\text{NP}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Kristalls zusammengefaßt, der mit unterschiedlichen integralen Energieflüssen Q_B bestrahlt wurde, bei $T_B=107\text{K}$, $\lambda_B=457,9\text{ nm}$ und $\vec{E}_B$ senkrecht zur N-C-Fe-N-O- Achse. Die Integration der einzelnen Spektren liefert verschiedene H_{tot} -Werte. Diese sind für unterschiedliche Bestrahlungswellenlängen in Abhängigkeit von Q_B in Abb.20 und 21 aufgetragen.

Wie schon in vorhergehenden Arbeiten /4,5,6/ beschrieben, kann auch in dieser Arbeit keine Kombination der oben genannten Bestrahlungsparameter gefunden werden, mit der ein einziger der beiden Zustände zu 100% in einem $\text{Na}_2\text{NP}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Kristall zu besetzen ist. Somit müssen also gleichzeitig mit der Besetzung der Zustände während der Bestrahlung strahlungsinduzierte Rückprozesse in den Grundzustand stattfinden. Die einfachste Funktion, die die in dieser Arbeit gemessenen Populationsverläufe gut beschreibt, besteht aus einer Wachstumsfunktion mit Rückkopplungsglied, das mit steigendem Photonenfluß abnimmt. So gelangt man zu dem in Abb.20 und 21 gezeigten typischen Sättigungsverhalten.

$$H_{\text{tot}}(Q_B) = A - B \cdot \exp(-Q_B/Q_0) \quad (19)$$

Wegen der Nebenbedingung $H_{\text{tot}}(Q_B=0)=0$ und $H_{\text{tot}}(Q_B=\infty)=H_\infty$ kann die dreiparametrische Funktion(19) reduziert werden zu:

$$H_{\text{tot}}(Q_B) = H_\infty \cdot [1 - \exp(-Q_B/Q_0)] \quad (20).$$

Eine Anpassung dieser Funktion(20) an die gemessenen H_{tot} - Werte liefert also die Sättigungsenthalpie H_∞ und den die Steigung bestimmenden Energiefluß Q_0 . Die mit Gleichung 20 erhaltene Fitkurven sind in Abb.20 und 21 (durchgezogene Linien) exemplarisch für verschiedene Bestrahlungswellenlängen dargestellt.

Aus Abb.20 und 21 ist zu erkennen, daß die Sättigungsenthalpien H_∞ stark von der Bestrahlungswellenlänge abhängig sind. Dies ist in Abb.22 und 23 gezeigt, indem die H_∞ - Werte für verschiedene Bestrahlungswellenlängen dargestellt werden mit $T_B=107\text{K}$ und E_B senkrecht bzw. parallel zur N-C-Fe-N-O- Achse. Man erkennt, daß die H_∞ - Werte für Zustand I eine ausgeprägtes Maximum im blauen

Spektralbereich für $\bar{E}_{||c}$ - Achse und ein weniger ausgeprägtes im grünen Spektralbereich für $\bar{E}_{||a,b}$ - Achse besitzen. Für Zustand II sind die H_{∞} - Werte achsenunabhängig im violetten Spektralbereich maximal.

Wie in Abb.20 und 21 zu erkennen, ist der Sättigungswert H_{∞} von Zustand II durch weitaus geringere integrale Energieflüsse zu erreichen als der von Zustand I. Abb. 24 zeigt nun das Populationsverhalten der beiden Zustände bei sehr kleinen integralen Energieflüssen mit $T_B=107K$, $\lambda_B=457,9$ nm und $\bar{E}_B$ senkrecht zur N-C-Fe-N-O- Achse. Während die Besetzung $N(\sim H_{\infty})$ von Zustand II steil ansteigt, setzt die von Zustand I deutlich verzögert ein. Man kann deswegen vermuten, daß die Besetzung von Zustand II in engem Zusammenhang mit der von Zustand I steht und zwar in der Art, daß die Besetzung von Zustand II notwendig ist für die Besetzung von Zustand I. Dies wird im folgenden Abschnitt weiter erhärtet.

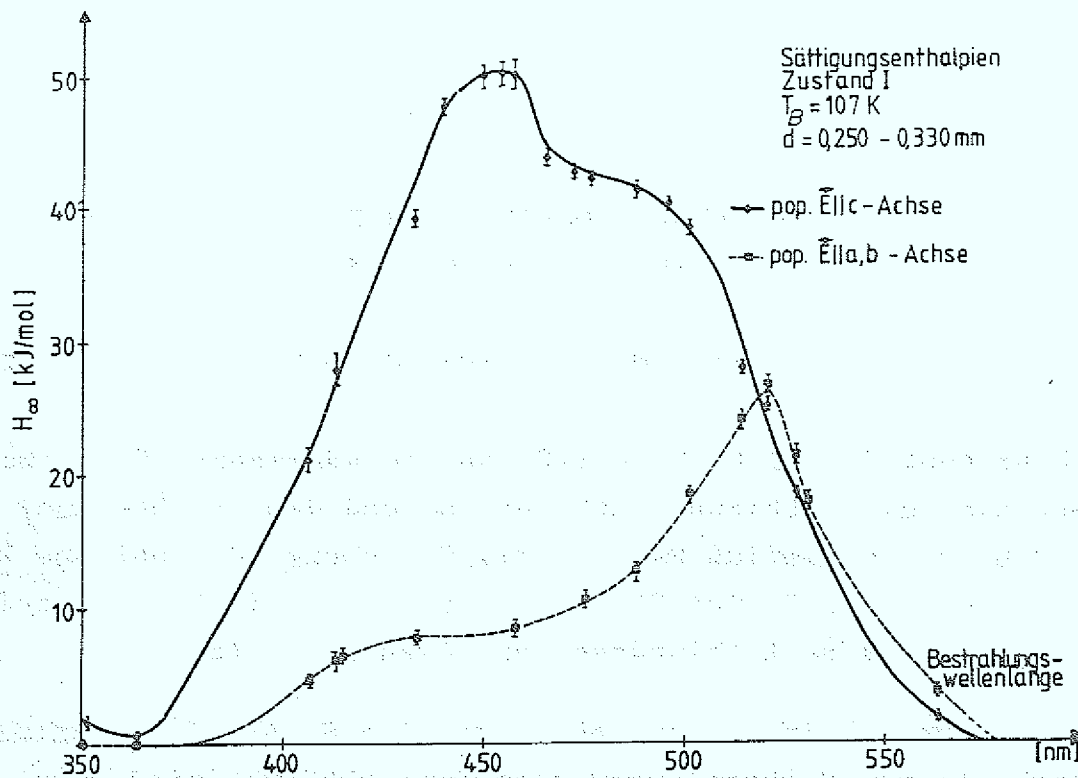


Abb. 22: Sättigungsenthalpienwerte von Zustand I bei verschiedenen Bestrahlungswellenlängen bei $T_B=107K$.

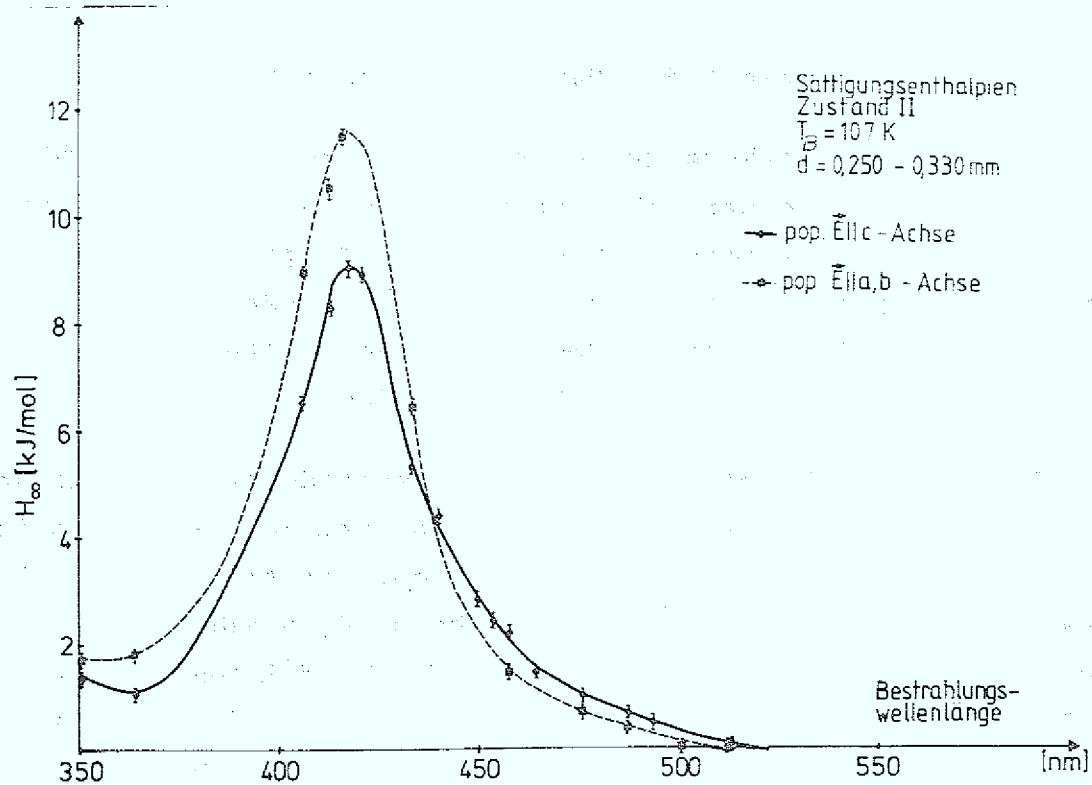


Abb.23: Sättigungsenthalpienwerte von Zustand II bei verschiedenen Bestrahlungswellenlängen bei $T_B = 107 \text{ K}$.

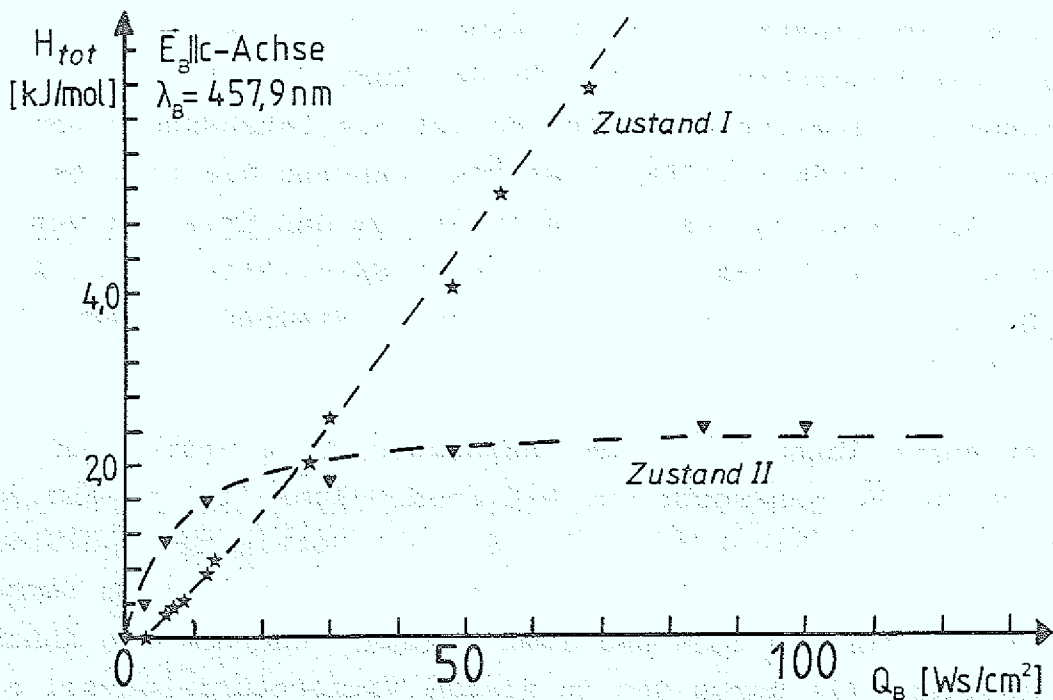


Abb.24: Vergleich der H_{tot} -Werte von Zustand I und II für kleine integrale Energieflüsse mit $\lambda_B = 457,9 \text{ nm}$, $T_B = 107 \text{ K}$ und $\vec{E}_B$ senkrecht zur N-C-Fe-N-O-Achse.

2. Temperaturabhängigkeit der Sättigungspopulation

Um nun die Wechselwirkung zwischen den beiden Zuständen während des Populationsprozesses näher zu untersuchen, wird die Bestrahlungstemperatur T_B variiert. Wegen der niedrigeren Zerfallstemperatur von Zustand II kann somit erreicht werden, daß der Zustand I ohne gleichzeitige Population des Zustandes II besetzt wird. Dies wird durch folgende Messprozedur erreicht:

- Der $\text{Na}_2\text{NP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Kristall wird bei verschiedenen, während der Bestrahlung jedoch konstanten Temperaturen T_B bis zur Sättigung populiert. Um sicherzustellen, daß der Kristall durch die Bestrahlung nicht zu sehr aufgeheizt wird, werden Bestrahlungsleistungen von 30mW/cm^2 für $107\text{K} < T_B < 155\text{K}$ und 17mW/cm^2 für $155\text{K} < T_B < 200\text{K}$ gewählt. Die so benötigten Bestrahlungszeiten betragen 20 bzw. 30 Stunden. Nach der Bestrahlung wird der Kristall sofort auf 107K heruntergekühlt und seine Zerfallsenthalpie durch Aufheizen mit $q=4\text{K/min}$ ermittelt. Der Fehler, den man durch den einsetzenden thermischen Zerfall im Temperaturbereich zwischen 120K und 150K (Zustand II) bzw. zwischen 165K und 200K (Zustand I) macht, kann als klein abgeschätzt werden. Die Lebensdauern $\tau=1/k(T)$ der Zustände können nach Gleichung (2) ermittelt werden. So ist die Lebensdauer von Zustand I bei 186K $\tau_z(186\text{K})=1,8 \cdot 10^{-3}\text{s}$, während die hier benutzte DSC- Apparatur nur ca. 50s benötigt, um den Kristall von $T=186\text{K}$ nach $T=178\text{K}$ abzukühlen, wo $\tau_z(178\text{K})=1,3 \cdot 10^{-4}\text{s}$ ist. Analoge Betrachtungen gelten für den Zerfallstemperaturbereich von Zustand II.

Die so erlangte Abhängigkeit der Bestrahlungstemperatur für $\lambda_B=457,9\text{nm}$ und $\vec{E}_B$ senkrecht zur N-C-Fe-N-O-Achse ist in Abb.25 dargestellt. Man erkennt deutlich, daß die Sättigungspopulation H_B von Zustand I in Korrelation zu der von Zustand II im Temperaturbereich zwischen 125K und 150K abnimmt. Während die Abnahme von H_B (Zustand II) durch den in diesem Temperaturintervall einsetzenden thermisch induzierten Zerfall zu erklären ist, kann die Abnahme von H_B (Zustand I) nur durch eine besetzungszahlerhöhende Wirkung von Zustand II auf Zustand I erklärt werden.

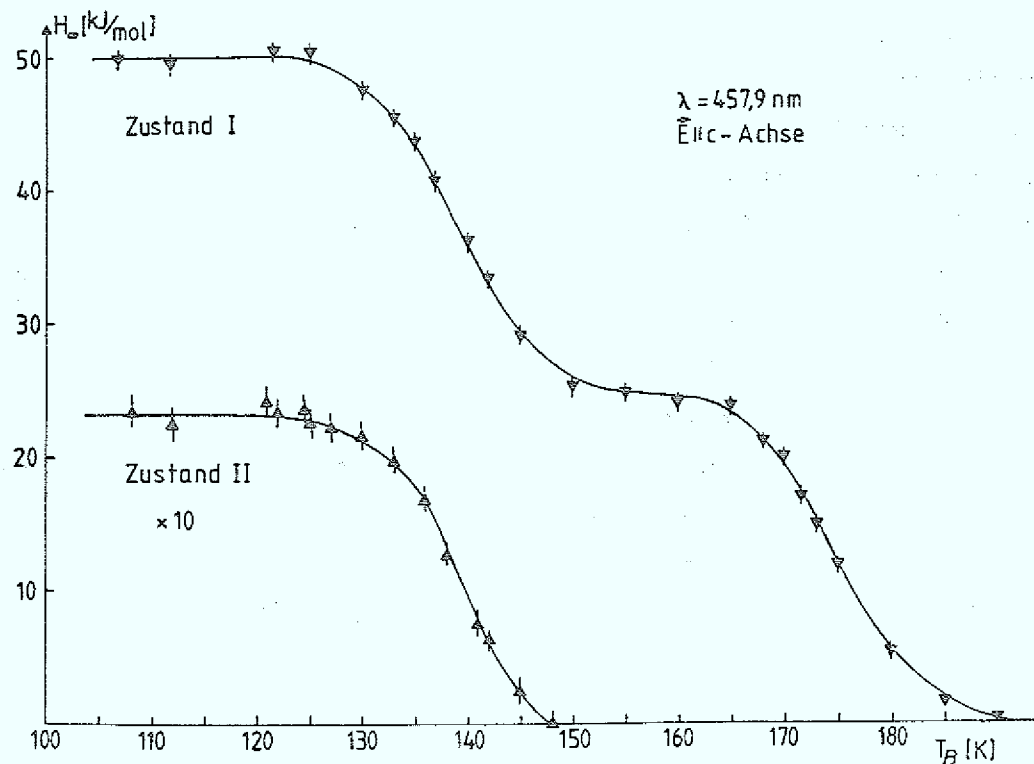


Abb. 25: Abhängigkeit der Sättigungsenthalpien H_{∞} des Zustand I und II von der Bestrahlungstemperatur mit $\lambda_B = 457,9 \text{ nm}$ und $\vec{E}_B$ senkrecht zur N-C-Fe-N-O-Achse.

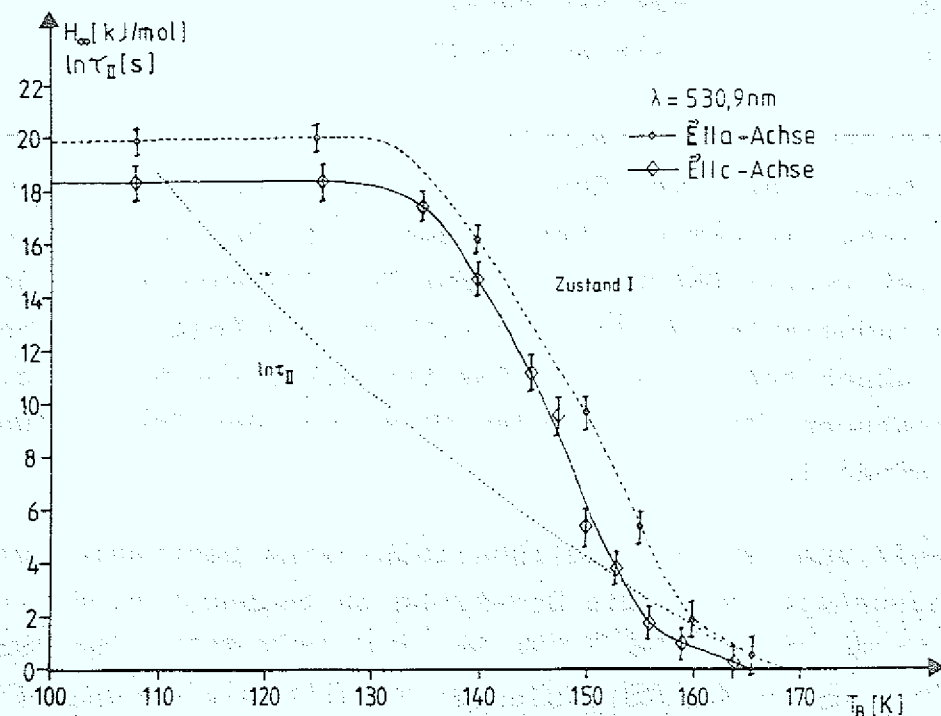


Abb. 26: Abhängigkeit der Sättigungsenthalpien H_{∞} des Zustand I von der Bestrahlungstemperatur mit $\lambda_B = 530,9 \text{ nm}$.

Dies kann durch die Wahl einer Bestrahlungswellenlänge im grünen Spektralbereich noch deutlicher gemacht werden (Abb.26). Da bei der gewählten Wellenlänge von 530,9nm der Zustand II kaum messbar erzeugt wird (siehe Abb.23), ist in Abb.26 die aus den reaktionskinetischen Daten (Kap.III/3) ermittelte Lebensdauer für Zustand II eingezeichnet.

Um sicherzustellen, daß die in Abb.25 und 26 vorgeführten ausgeprägten Abhängigkeiten der Sättigungsenthalpien von der Bestrahlungstemperatur keine Besonderheit in $\text{Na}_2\text{NP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Kristallen darstellen, sondern eine allgemeine Eigenschaft der strahlungsinduzierten Zustände im NP^- Ion sind, wurden analoge Untersuchungen an $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2\text{NP}^-$ Kristallen vorgenommen. Wie in Kapitel VI gezeigt wird, liegen die Zerfallstemperaturen von Zustand II in $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2\text{NP}^-$ Kristallen um 23K tiefer als in $\text{Na}_2\text{NP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Kristallen, während der Zustand I bei um 8K tieferen Temperaturen zerfällt. Die Messungen an $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2\text{NP}^-$ Kristallen ergeben die gleichen Besetzungszahlkorrelationen wie beim $\text{Na}_2\text{NP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Damit ist nachgewiesen, daß die Abnahme der Sättigungspopulation von Zustand I eindeutig mit der Besetzung von Zustand II zusammenhängt.

Die experimentell erlangten Ergebnisse dieses Abschnitts können folgendermaßen zusammengefaßt werden. Die hier aufgeführten Temperaturen beziehen sich auf $\text{Na}_2\text{NP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

Die im untersuchten Temperaturintervall $T_B \in [107\text{K}; 300\text{K}]$ maximale Besetzung $N_{\text{max}}^I (\sim H_{\text{max}}^I)$ von Zustand I wird in dem Temperaturbereich erreicht, in dem die Lebensdauer des Zustandes II größer als 10^{-4}s ist ($\tau_{II}(130\text{K}) = 3 \cdot 10^{-4}\text{s}$). Für $T_B > 130\text{K}$ wird wegen des thermisch induzierten Zerfalls $\tau_{II} < 10^{-4}\text{s}$. Als Folge hiervon nimmt N_{max}^I mit abnehmendem τ_{II} ab. Das Verhalten von N_{max}^I bei höheren Temperaturen ist in folgender Weise von der Bestrahlungswellenlänge abhängig:

- Bei $\lambda_B = 457,9\text{nm}$ ist für $T_B \in [150\text{K}; 165\text{K}]$ eine bestrahlungstemperaturunabhängige maximale Besetzung zu beobachten, die ungefähr halb so hoch ist wie die bei $T_B \in [107\text{K}; 125\text{K}]$ (horizontaler Kurvenverlauf in Abb.25). Die bei $T_B > 165\text{K}$ einsetzende Abnahme von N_{max}^I ist durch den thermischen Zerfall von Zustand I zu erklären.

- Bei $\lambda_B = 530,9 \text{ nm}$ gibt es für $T_B > 125 \text{ K}$ keinen Bereich, in dem $N_{\max}^{-1}$ temperaturunabhängig ist (kein horizontaler Kurvenverlauf wie in Abb.25). Bei Temperaturen $T_B > 168 \text{ K}$, bei denen die Lebensdauer von Zustand I sehr hoch ist ($\tau_I(168 \text{ K}) = 2 \cdot 10^{-5} \text{ s}$), wird der Zustand II nicht mehr messbar besetzt.
- Analoge Messungen der Temperaturabhängigkeit für $\lambda_B = 413,1 \text{ nm}$ ergeben, daß bei dieser Wellenlänge praktisch keine Besetzungszahlkorrelationen zu messen sind.

Diese experimentellen Ergebnisse können folgendermaßen interpretiert werden:

Es existieren zwei Populationskanäle für die Besetzung von Zustand I:

1. Zustand I kann durch Bestrahlung mit Licht "direkt" vom Grundzustand aus durch elektronische Absorption und anschließende Relaxation besetzt werden. Bei $T_B = 107 \text{ K}$ ist die durch diesen "direkten" Kanal erzielte Besetzung von Zustand I für $\lambda_B = 413,1 \text{ nm}$ fast 100%, für $\lambda_B = 457,9 \text{ nm}$ beträgt sie 50% und für $\lambda_B = 530,9 \text{ nm}$ 0%. Hierbei ist $N_{\max}^{-1}(107 \text{ K}) = 100\%$ gesetzt worden. Bisher /8,9,10/ wurde angenommen, daß die Absorption in das $7e(\pi^*NO)$ -Orbital bei hinreichend tiefen Temperaturen eine Besetzung beider Zustände zur Folge hat. Die Tatsache, daß der hier beschriebene "direkte" Populationskanal für $\lambda_B = 530,9 \text{ nm}$ nicht zur Besetzung von Zustand I beiträgt, obwohl eine Besetzung des $7e(\pi^*NO)$ -Orbitals stattfindet (Abb.9a,b), ist ein erster Hinweis darauf, daß dieses bisherige Modell zur Beschreibung des Temperaturverhaltens nicht ausreicht. Ein weiterführendes Modell wird in Kap.VI vorgestellt.

2. Zum anderen existiert ein weiterer Populationskanal durch elektronische Absorption vom Zustand II aus in höhere unbesetzte Elektronenniveaus und anschließender Relaxation in Zustand I. Durch diesen "indirekten" Populationskanal werden bei $T_B = 107 \text{ K}$ für $\lambda_B = 457,9 \text{ nm}$ ca.50%, für $530,9 \text{ nm}$ 100% und für $413,1 \text{ nm}$ ca.0% besetzt. Auch hierbei ist $N_{\max}^{-1}(107 \text{ K}) = 100\%$ gesetzt worden. Durch diesen "indirekten" Populationskanal ist auch der verzögerte Anstieg in der Populationsdynamik von Zustand I (Abb.24) zu erklären. Das heißt aber, daß eine mit

Zustand II korrelierte elektronische Absorption existieren muß, die im blau- violetten Spektralbereich abnimmt. Die hier angeführten Erklärungen werden durch die Existenz der in Abb.12a,b gezeigten Absorptionsbande des Zustandes II mit $\lambda_{\text{max}} = 17500 \text{ cm}^{-1}$ bestätigt.

Als Ergebnis dieses Abschnitts ist somit festzuhalten, daß durch Absorptionen im Bereich der strahlungsinduzierten Absorptionsbande des Zustandes II mit $\lambda_{\text{max}} = 17500 \text{ cm}^{-1}$ der Zustand II zu besetzen ist. Weiterhin zeigt die Abhängigkeit von der Bestrahlungstemperatur im grünen Spektralbereich, daß die Besetzung des $7e(\pi^* \text{NO})$ - Orbitals als einzige Bedingung für die Population der Zustände nicht ausreicht.

3. Strahlungsinduzierte Deexcitationen und Besetzungszahl- tauschverhalten

Im letzten Abschnitt dieses Kapitels werden die Wechselwirkungen der strahlungsinduzierten Zustände mit Licht im Bereich von 16000 cm^{-1} (625nm) bis 9100 cm^{-1} (1,1µm) untersucht.

Als erstes experimentelles Ergebnis kann festgestellt werden, daß keiner der beiden Zustände in $\text{Na}_2\text{NP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Kristallen mit Licht dieser Wellenlängen erzeugt werden kann. Wie in den Abb.9a,b zu sehen ist, kann durch diese Wellenlängen keine Absorption in das $7e(\pi^* \text{NO})$ - Orbital erreicht werden. Dies heißt, daß die Besetzung dieses elektronischen Niveaus als erster Schritt zur Population der strahlungsinduzierten Zustände notwendig ist.

Durch geeignete Bestrahlung eines populierte Kristalls können beide Zustände vollständig in den Grundzustand überführt werden. Diese Deexcitation hängt genau wie die Population vom integralen Energiefluß $Q = I \cdot t$ (s. Gleichung 17) ab. Abb.27 und 28 zeigen das Deexcitationverhalten der beiden Zustände bei Bestrahlung mit einem He-Ne- Laser (632,8nm). Man erkennt deutlich, daß die strahlungsinduzierte Deexcitation von Zustand II bedeutend schneller zu erreichen ist als die von Zustand I (verschiedene Maßstäbe der x- Achsen!).

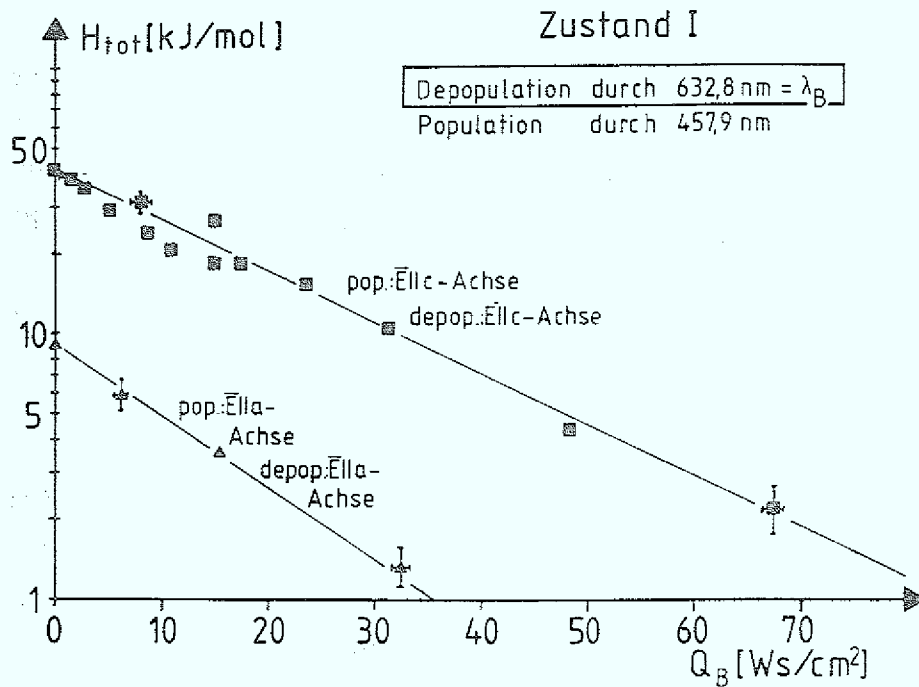


Abb.27: Deexcitationsverhalten von Zustand I bei Bestrahlung eines populierte $\text{Na}_2\text{NP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Kristalls ($\lambda_B = 457,9\text{ nm}$, $T_B = 107\text{ K}$ und $\bar{E}_B$ senkrecht zur N-C-Fe-N-O- Achse) mit $632,8\text{ nm}$.

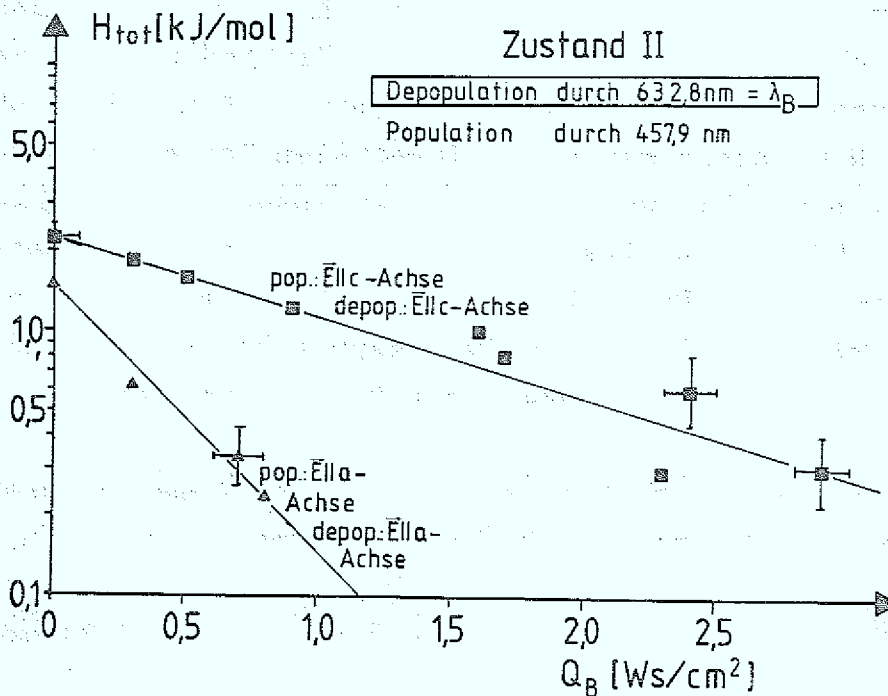


Abb.28: Deexcitationsverhalten von Zustand II bei Bestrahlung eines populierte $\text{Na}_2\text{NP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Kristalls ($\lambda_B = 457,9\text{ nm}$, $T_B = 107\text{ K}$ und $\bar{E}_B$ senkrecht zur N-C-Fe-N-O- Achse) mit $632,8\text{ nm}$.

Neben der effizienteren Population (Abb.24) von Zustand II zeichnet dieses Deexcitationsverhalten den Zustand II als besonders geeignet für optische Schalter (s.Einleitung) aus. Die Begründung für dieses Verhalten ist in den Abb.12a,b zu erkennen. Strahlungsinduziert sind dort elektronische Absorptionsbanden im hier betrachteten roten Spektralbereich zu sehen. Bei 632,8nm (15800cm^{-1}) liegen Absorptionsbanden des Zustandes II mit sehr großen mittleren Übergangsmomenten (s.KapIV/1), während die Banden des Zustandes I relativ geringe mittlere Übergangsmomente aufweisen.

Bestrahlung eines populierte $\text{Na}_2\text{NP}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Kristalls mit der 799,9nm Linie eines Kr^+ -Lasers (12500cm^{-1}) lässt eine deutliche Zunahme der Besetzung des Zustandes II erkennen, während die des Zustandes I abnimmt. Dieser Effekt des Besetzungszahlaustausches wird noch deutlicher bei Bestrahlung eines populierte Kristalls mit der $1,09\mu\text{m}$ Linie eines Ar^+ -Lasers (9170cm^{-1}). Abb.29a zeigt das DSC- Spektrum eines $310\mu\text{m}$ dicken $\text{Na}_2\text{NP}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Kristalls, der mit $\lambda_{\text{B}}=457,9\text{nm}$, $T_{\text{B}}=107\text{K}$ und $\vec{E}_{\text{B}}$ senkrecht zur N-C-Fe-N-O- Achse bis zur Sättigung bestrahlt wurde. Die durch Integration erlangten totalen Zerfallsenthalpien H_{Zerf} betragen für Zustand I 50kJ/mol und für Zustand II $2,2\text{kJ/mol}$. Abb.29b stellt das Zerfallsspektrum desselben Kristalls dar, der jedoch nach der oben beschriebenen Bestrahlung zusätzlich mit $1,09\mu\text{m}$ ($\vec{E}_{\text{B}}$ senkrecht zur N-C-Fe-N-O- Achse mit einem integralen Energiefluß von $Q=50\text{Ws/cm}^2$) bestrahlt wurde. Die jetzt ausgewerteten H_{Zerf} - Werte betragen $6,1\text{kJ/mol}$ für Zustand I und $23,3\text{kJ/mol}$ für Zustand II. Durch Absorption im Bereich der in Abb.12a,b entfalteten Bande des Zustandes I mit $\lambda_{\text{max}}=13300\text{cm}^{-1}$ kann also der Zustand II um mindestens eine Größenordnung höher besetzt werden.

Als Ergebnis dieses Abschnitts ist somit zusammenzufassen, daß durch Absorptionen im Bereich der strahlungsinduzierten Absorptionsbanden im roten Spektralbereich neben Deexcitationen auch Besetzungszahlaustausch von Zustand I nach Zustand II möglich ist.

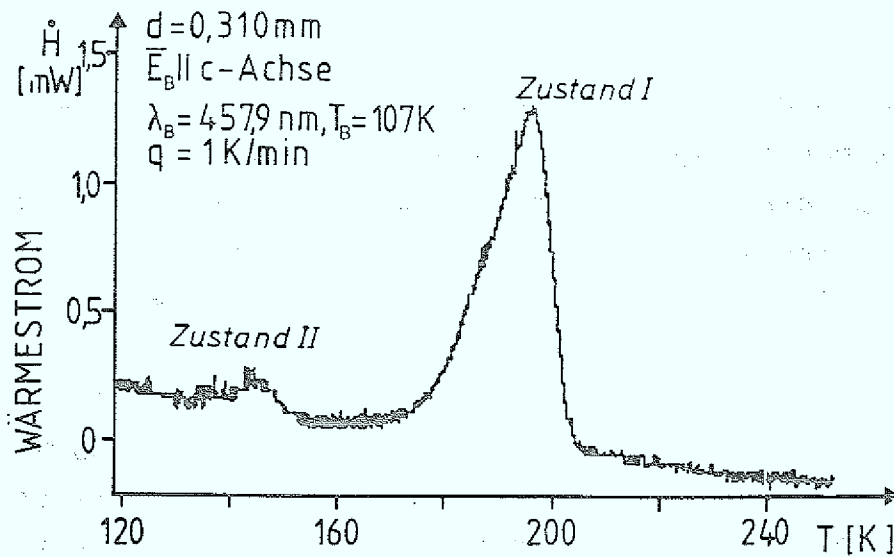


Abb.29a: DSC- Spektrum eines $310 \mu\text{m}$ dicken $\text{Na}_2\text{NP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Kristalls. Bestrahlt mit $\vec{E}_B$ senkrecht zur N-C-Fe-N-O- Achse, $\lambda_B = 457,9 \text{ nm}$ bei $T_B = 107 \text{ K}$.

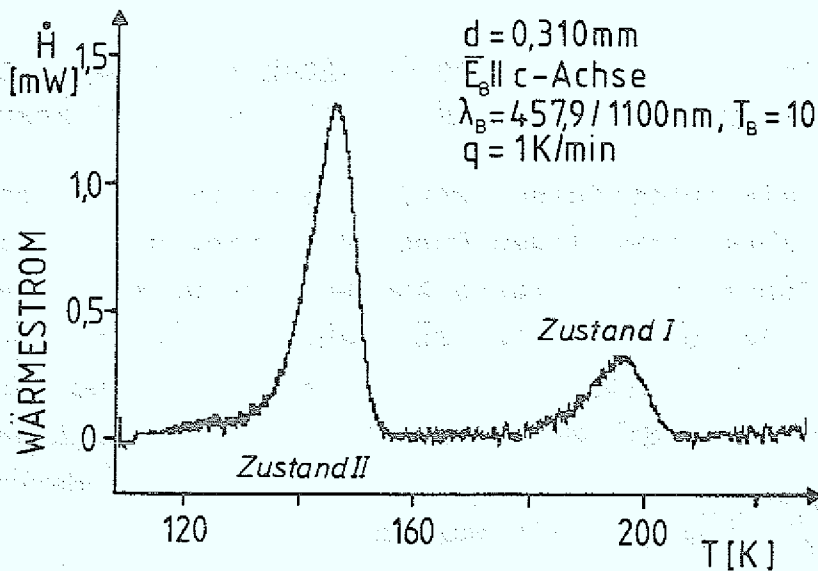


Abb.29b: DSC- Spektrum eines $310 \mu\text{m}$ dicken $\text{Na}_2\text{NP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Kristalls. Bestrahlt mit $\vec{E}_B$ senkrecht zur N-C-Fe-N-O- Achse, $\lambda_B = 457,9 \text{ nm}$ bei $T_B = 107 \text{ K}$ und danach mit $\lambda_B = 1,1 \mu\text{m}$.

VI. Abhängigkeit der lichtinduzierten Zustände von der Struktur

In diesem Kapitel werden Ergebnisse vorgestellt, die als Teil dieser Arbeit in Ref.33 und Ref.36 veröffentlicht sind bzw. werden. Es soll an dieser Stelle der Einfluß des Kristallfeldes auf die lichtinduzierten Zustände in den NP- Molekülen durch die Substitution verschiedenster Kationen untersucht werden. Substitutionen des Fe- Zentralatoms und der CN- Liganden am NP- Ion geben Hinweise darauf, ob dieser photochromatische Effekt eine spezielle Eigenschaft des NP- Ions darstellt oder von allgemeinerer Natur ist. Weiterhin soll die Möglichkeit der Erzeugung der Zustände in gefrorenen Lösungen und Kristallpulvern betrachtet werden. Durch Bestrahlung und anschließende DSC- Messungen von Kristallpulvern soll über die Abhängigkeit der Zustände vom Kristallfeld hinaus eine einfache Möglichkeit gefunden werden, um Substanzen im Rahmen von Vorversuchen auf ihre photochromatische Eigenschaften zu untersuchen.

1.Untersuchung der lichtinduzierten Zustände in verschiedenen $X_n [Fe(CN)_5NO] \cdot yH_2O$ - Kristallen, Kristallpulvern und Lösungen.

Die Kationen X, die substituiert werden, sind im einzelnen in Kap.II bzw. mit ihrer jeweiligen Punktsymmetriegruppe in Tabelle 1a und 1b aufgeführt. Detaillierte Angaben zur Darstellung und Kristallzüchtung der untersuchten Substanzen werden in Ref.33, 36 und 32 gegeben und sollen an dieser Stelle nicht weiter beschrieben werden, da die Substanzen im Institut für Kristallographie der Universität zu Köln hergestellt bzw. von Herrn Dr.Woike zur Verfügung gestellt wurden.

Ein typisches DSC- Spektrum einer solchen durch Kationsubstitution erlangten Substanz zeigt die Abb.30. Der 12,5mg schwere und 350 μ m dicke $(CN_5H_6)_2NP$ - Kristall (Guanidiniumnitrosylprussiat) wurde vor der in Abb.30 dargestellten Messung bei T=106K mit violettem Laserlicht der Wellenlänge 413,1nm 8 Stunden mit einer Intensität von 45mW/cm² bestrahlt (integraler Energiefluß $Q_{\Sigma}=1300Ws/cm^2$). Der elektrische Feldvektor $\vec{E}$ des Lichtes ist parallel zur kristallographischen a- Achse polarisiert, also senkrecht zur N-C-Fe-N-O- Achse des NP- Ions. Nach dieser

Bestrahlung wurde der Kristall mit einer konstanten Heizgeschwindigkeit $q=5\text{K/min}$ erwärmt und die abgegebene Wärmemenge gemessen. Wie beim $\text{Na}_2\text{NP}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ erkennt man auch hier deutlich die thermisch induzierten Zerfälle zweier strahlungsinduzierter Zustände mit den totalen Zerfallsenthalpien (s.Kap.III)

$H_{\text{Zust I}} = 9,6\text{kJ/mol}$ und $H_{\text{Zust II}} = 2,4\text{kJ/mol}$. Alle untersuchten Substanzen liefern DSC- Spektren, die dem der Abb.30 und Abb.4 ähnlich sind. Ausnahmen hiervon bilden die Kristalle mit H, K, Rb, Mg, Sr,Pb und einige der organischen Kationen und die meisten Kristallpulver. In diesen Substanzen konnte der thermisch induzierte Zerfall des Zustandes II nicht nachgewiesen werden. Vermutlich liegen die Zerfallstemperaturen des Zustandes II in diesen Substanzen außerhalb des Meßbereichs der hier benutzten DSC- Apparatur ($T_{\text{min}}=106\text{K}$).

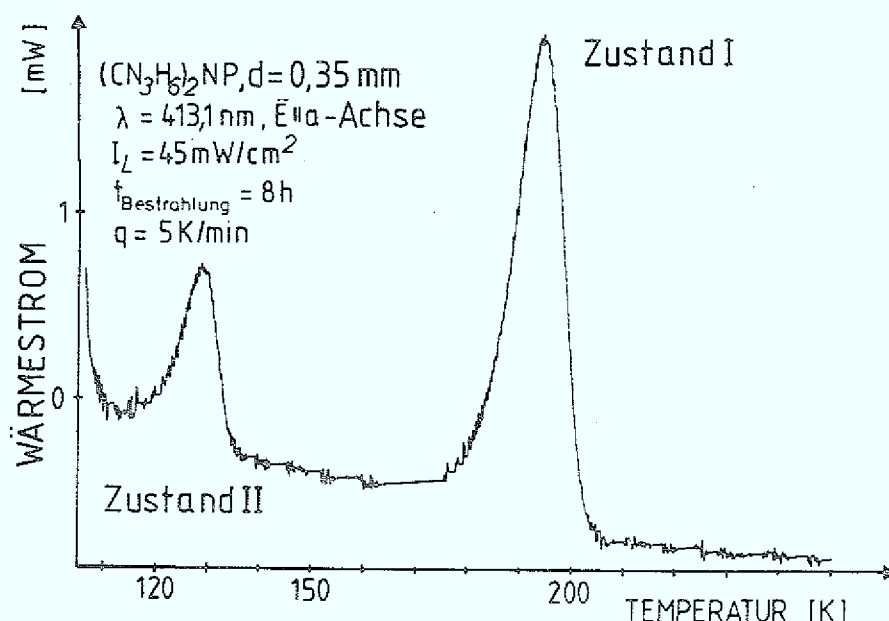


Abb.30: DSC-Spektrum eines bestrahlten $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2\text{NP}$ - Einkristalls.

Aufgrund der temperaturdynamischen Messmethode sind die Temperaturen (T_{max}), bei denen der gemessene Wärmestrom maximal ist, von der Heizgeschwindigkeit q abhängig. So beträgt im Falle des $\text{Na}_2\text{NP}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ der mit $q=5\text{K/min}$ gemessene T_{max} - Wert des Zustandes I ($203\pm 1\text{K}$). Vergleicht man diesen Wert mit der isotherm gemessenen Einsatztemperatur des Zustandes I von ($194\pm 2\text{K}$) (s.Kap.V/2/Abb.25), so gelangt man zu einer Abweichung von ($9\pm 2\text{K}$). Diese Abweichung ist für alle in Tabelle 1a aufgeführten mit $q=5\text{K/min}$ erlangten T_{max} - Werte der kationsubstituierten Kristalle gültig, da alle ähnliche thermische Eigenschaften, wie Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität, besitzen. Der thermisch

induzierte Zerfall des Zustandes I kann sowohl in Gläsern und Kristallpulverproben als auch in gekühlten Lösungen von $(\text{CN}_3\text{H}_4)_2\text{NP}$ in Methanol und n- Propanol bzw. von $\text{Na}_2\text{NP}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Methanol und Dimethylformamid (DMF) nachgewiesen werden. Der Zustand I kann unterhalb des Schmelzpunktes in der gefrorenen Lösungsphase als auch oberhalb des Schmelzpunktes in der flüssigen Phase erzeugt werden. Dies macht deutlich, daß die Möglichkeit der Erzeugung des Zustandes I nicht von der strukturellen Umgebung des NP- Ions abhängt. Allerdings differieren die Zerfallstemperaturen je nach struktureller Umgebung um bis zu 42K.

Tab.1a: Zerfallstemperaturen der kationssubstituierten Einkristalle und ihre Punktsymmetriegruppen (PSG).

Einkristalle	T_{max}^{12} [K]	T_{max}^2 [K]	q [K/min]	PSG
$\text{H}_2\text{NP}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	*	207	5	2
$\text{Li}_2\text{NP}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	133	204	5	mmm
$\text{Na}_2\text{NP}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	151	203	5	mmm
$\text{K}_2\text{NP}\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	*	218	5	2/m
$\text{Rb}_2\text{NP}\cdot \text{H}_2\text{O}$	*	203	5	2/m
$\text{Cs}_2\text{NP}\cdot \text{H}_2\text{O}$	146	203	5	2/m
$\text{BeNP}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	143	222	5	*
$\text{MgNP}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	*	219	5	mmm
$\text{CaNP}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	*	209	5	2/m
$\text{SrNP}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	*	215	5	2/m
$\text{BaNP}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	144	213	5	mmm
$\text{BaNP}\cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$	146	212	5	mm2
$(\text{NH}_4)_2\text{NP}\cdot \text{H}_2\text{O}$	135	209	5	mmm
Tl_2NP	132	223	5	m
PbNP	*	209	5	mmm
$(\text{CN}_3\text{H}_4)_2\text{NP}$	128	195	5	mmm
$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{NP}\cdot \text{H}_2\text{O}$	*	186	5	2/m
$(\text{CH}_3\text{N})_2\text{NP}\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	*	192	5	*
Betain-NP $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	*	191	5	1
Acetamidinium-NP	139	194	5	mmm
$(\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N})_2\text{NP}$	133	182	5	*

* bisher nicht bekannt (s.Text)

Tab.1b: Zerfallstemperaturen der kationsubstituierten Kristallpulver, Gläser und Lösungen.

Substanzen	$T_{\max}^{I+}$ [K]	$T_{\max}^I$ [K]	q [K/min]	PSG
Ag ₂ NP	*	204	5	Pulver
ZnNP*2H ₂ O	*	201	5	Pulver
HgNP	*	186	5	Pulver
MnNP*2H ₂ O	*	193	5	Pulver
CoNP*2H ₂ O	*	193	5	Pulver
NiNP*2H ₂ O	*	192	5	Pulver
CuNP	*	222	5	Pulver
Na ₂ NP*2H ₂ O	151	203	5	Pulver
Na ₂ NP	151	203	5	Pulver
Betain-NP	*	184	5	Pulver
Al ₂ (NP) ₃ *H ₂ O	*	195	5	Glas
ZrONP*H ₂ O	*	201	10	Glas
Na ₂ NP in DMF	*	181	5	Lösung
(CN ₃ H ₃) ₂ NP in C ₃ H ₅ OH	*	185	5	Lösung
(CN ₃ H ₃) ₂ NP in CH ₃ OH	*	188	5	Lösung

* bisher nicht bekannt (s.Text)

Obwohl mit der vorhandenen DSC- Apparatur in etlichen Fällen der Zustand II nicht detektiert werden konnte, ist von der Existenzmöglichkeit beider Zustände in Proben, die das NP- Ion enthalten, aus folgenden Gründen auszugehen:

- Beide Zustände konnten zum Beispiel sowohl in BaNP*6,5H₂O- als auch in BaNP*3H₂O- Kristallen nachgewiesen werden. Während in BaNP*6,5H₂O- Kristallen die den Populationsprozeß wesentlich bestimmenden (Kap.V) N-C-Fe-N-O- Achsen der NP- Ionen parallel zueinander ausgerichtet sind /35/, sind diese z.B in BaNP*3H₂O- Kristallen antiparallel zueinander angeordnet /32/. Deshalb ist die Kristallumgebung des NP- Ions in beiden Substanzen sehr verschieden, was aber, wie in der Tabelle 1a

zu sehen ist, kaum Einfluß auf die Zerfallstemperaturen der beiden Zustände nimmt.

- Ein weiterer Hinweis auf die Unabhängigkeit der Existenz beider Zustände vom Kristallfeld ist die Erzeugung der Zustände in $\text{Li}_2\text{NP} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - Kristallen, die einen kalorimetrisch detektierbaren Phasenübergang bei ca. 178K aufweisen (Abb.31). Die Zustände können unterhalb der Phasenübergangstemperatur erzeugt werden. Zustand II zerfällt bei $T_{\text{max}}=133\text{K}$ in der Tieftemperaturphase, Zustand I hingegen zeigt seinen thermisch induzierten Zerfall in der Hochtemperaturphase bei $T_{\text{max}}=204\text{K}$.

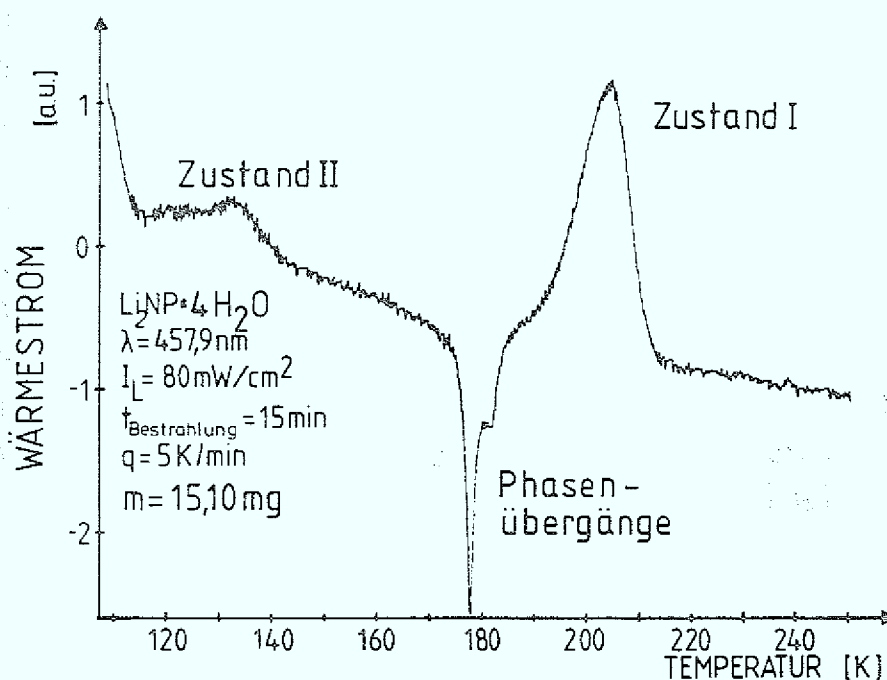


Abb.31: DSC-Spektrum eines bestrahlten $\text{Li}_2\text{NP} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - Einkristalls.

Wie in Kap.III/3 beschrieben wurde, können die reaktionskinetischen Parameter (Reaktionsordnung, Aktivierungsenergie E_a und Frequenzfaktor Z) der thermisch induzierten Zerfälle angegeben werden. Da bei isothermen Messungen die Besetzungen beider Zustände zeitlich exponentiell abnehmen, ist die Reaktionsordnung $n=1$. Dies ist in Übereinstimmung mit Ref.26, wo der thermisch induzierte Zerfall von $\text{Na}_2\text{NP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -, $\text{BaNP} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - Kristallen und Lösungen von $\text{Na}_2\text{NP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Glyzerin und Dimethylformamid untersucht wurde. Beispielsweise lauten die reaktions-

kinetischen Parameter des Zustandes I für folgende vier Kristalle:

BaNP*3H ₂ O:	$E_a^I = (0,73 \pm 0,01) \text{ eV}$	$Z^I = (5 \pm 2) \cdot 10^{15} / \text{s}$
(CN ₅ H ₄) ₂ NP:	$E_a^I = (0,67 \pm 0,01) \text{ eV}$	$Z^I = (5 \pm 2) \cdot 10^{15} / \text{s}$
Na ₂ NP*2H ₂ O:	$E_a^I = (0,70 \pm 0,01) \text{ eV}$	$Z^I = (5 \pm 2) \cdot 10^{15} / \text{s}$
(C ₁₄ H ₃₄ N) ₂ NP:	$E_a^I = (0,63 \pm 0,01) \text{ eV}$	$Z^I = (5 \pm 2) \cdot 10^{15} / \text{s}$

Die Ergebnisse dieses Abschnittes sind:

- Der strahlungsinduzierte Zustand I kann in allen untersuchten Nitrosylpentacyanoferraten (Einkristallen, Kristallpulvern und Lösungen) erzeugt werden. Ähnliches gilt vermutlich auch für Zustand II.
- Die Zerfallstemperaturen T_{max} sind nur schwach mit der Kristallstruktur oder der Symmetrie korreliert.
- Die Anzahl der Kristallwassereinheiten pro Elementarzelle hat keinen signifikanten Einfluß auf die Zerfallstemperaturen der Zustände.
- Da Zustand I sowohl in Gläsern als auch in gefrorenen Lösungen nachgewiesen werden kann, ist die Existenz des Zustandes I nicht von der kristallinen Umgebung der NP- Moleküle abhängig.
- Die Existenz des Zustandes II wird nicht durch die relative Lage der N-C-Fe-N-O- Achse des NP- Moleküls beeinflusst. Dies ist ein Hinweis, daß auch dieser Zustand von seiner kristallinen Umgebung unabhängig ist.
- Es gibt eine schwache aber deutliche Korrelation zwischen der Gitterenergie und der Zerfallstemperatur des Zustandes I. Die kleinste Gitterenergie findet man in den Proben mit großen anorganischen Kationen und hohem Kristallwassergehalt. Tl₂NP besitzt die größte Gitterenergie und somit die höchste Zerfallstemperatur.
- Die Erzeugung strahlungsinduzierter Zustände in Kristallpulvern bedeutet eine erhebliche Erleichterung zukünftiger Untersuchungen neuer Substanzen auf etwaige photochromatische

Effekte hin. So können beispielsweise die thermisch induzierten Zerfälle beider Zustände in Kristallpulvern aus $\text{Na}_2\text{NP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und Na_2NP (entwässert) bei den gleichen Zerfallstemperaturen gemessen werden (Tab.1b).

2. Untersuchung der lichtinduzierten Zustände in $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ -, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -, $\text{K}_3[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ -, und $\text{K}_2(\text{RuCl}_5\text{NO})$ -Kristallen.

Während in $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ -, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ - und $\text{K}_3[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ - Kristallen keine strahlungsinduzierten Zustände nachgewiesen werden können, konnte in bestrahlten $\text{K}_2(\text{RuCl}_5\text{NO})$ - Kristallen deutlich die Existenz zweier strahlungsinduzierter Zustände beobachtet werden. Die Abbildungen 32a und 32b zeigen DSC- Kurven eines 22mg schweren $\text{K}_2(\text{RuCl}_5\text{NO})$ - Kristalls, der vor diesen Messungen bei $T=106\text{K}$ mit gelbem Laserlicht der Wellenlänge 568,2nm (Abb.32a) bzw. mit violetter Laserlicht der Wellenlänge 413,1nm (Abb.32b) bestrahlt wurde. Nach der Bestrahlung wurde der Kristall mit einer konstanten Heizgeschwindigkeit $q=4\text{K/min}$ bzw. $q=7\text{K/min}$ erwärmt und die abgegebene Erwärmung gemessen.

In den DSC- Kurven des bestrahlten $[\text{RuCl}_5\text{NO}]^{2-}$ - Komplexes sind also genau wie beim $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ - Komplex zwei strahlungsinduzierte Zustände zu erkennen. Während die maximale Besetzung von Zustand I im $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ - Komplex durch Bestrahlung im blauen Spektralbereich zu erreichen ist, sind im $[\text{RuCl}_5\text{NO}]^{2-}$ - Komplex die höchsten Populationen im gelben Spektralbereich zu erreichen. In beiden Komplexen kann der Zustand II durch Bestrahlung mit violettem Licht maximal besetzt werden.

In Ref.52 werden Molekülorbitalberechnungen vorgestellt, die mit der Self- Consistent- Charge and Configuration Methode (SCCCM) basierend auf Absorptionsmessungen an wässrigen Lösungen ausgeführt wurden. Wie beim $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ liegt das unbesetzte anti-bindende $\pi^*(\text{NO})$ - Orbital auch beim $[\text{RuCl}_5\text{NO}]^{2-}$ zwischen den im wesentlichen d- Orbitalen $2b_2$ (d_{xy}) und $4b_1$ ($d_{x^2-y^2}$) des Rutheniums. Das $2b_2$ - Orbital ist hierbei das energetisch am höchsten liegende besetzte Orbital (HOMO). Auch beim $[\text{RuCl}_5\text{NO}]^{2-}$ ist offensichtlich die Besetzung des $\pi^*(\text{NO})$ - Orbitals der erste Schritt zur Erzeugung der strahlungsinduzierten Zustände. Wie in

Ref.36 beschrieben ist, sind die ramanspektroskopisch ermittelten strahlungsinduzierten Verschiebungen der intramolekularen Schwingungen zu kleineren Energien vergleichbar mit denen beim $[\text{Fe}(\text{CN})\equiv\text{NO}]^{2-}$.

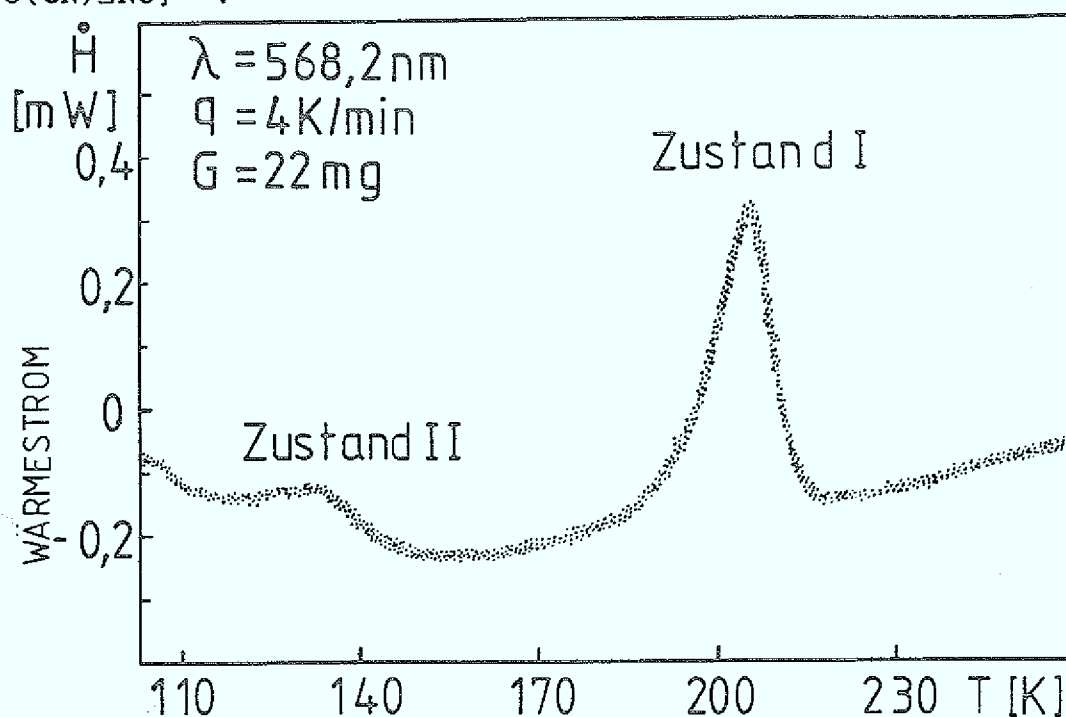


Abb.32a: DSC-Spektrum eines bestrahlten $\text{K}_2(\text{RuCl}\equiv\text{NO})$ Einkristalls. (Bestrahlungswellenlänge 568,2nm)

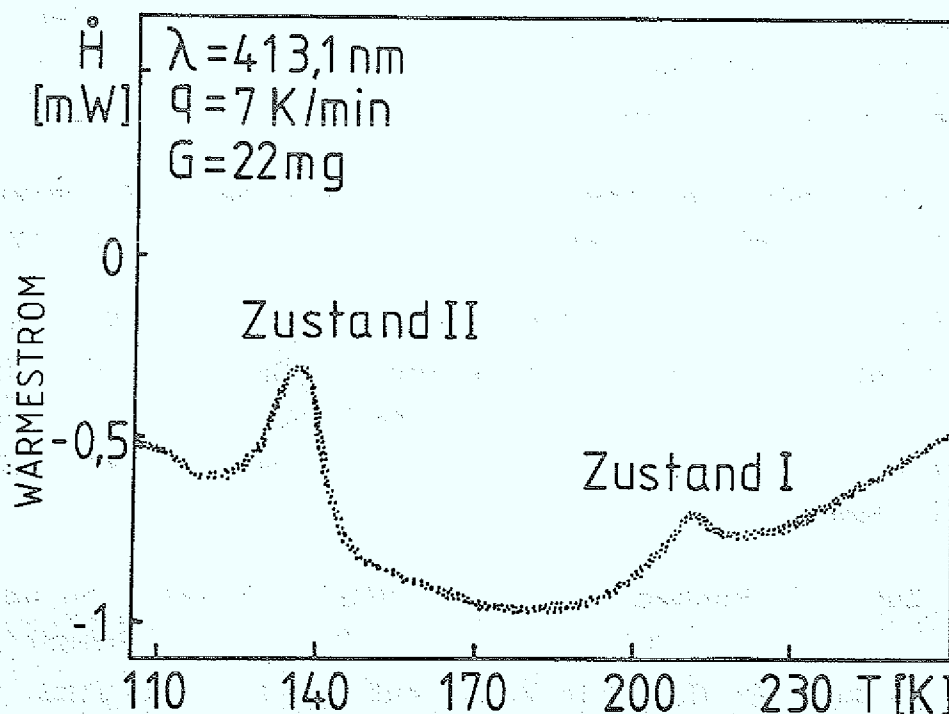


Abb.32b: DSC-Spektrum eines bestrahlten $\text{K}_2(\text{RuCl}\equiv\text{NO})$ Einkristalls. (Bestrahlungswellenlänge 413,1nm)

Es sind aber, wie beim $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$, keine Veränderungen der Gitterschwingungen im bestrahlten Zustand zu detektieren. Die reaktionskinetischen Parameter (Aktivierungsenergie E_a , Frequenzfaktor Z und Reaktionsordnung n) für die thermisch induzierten Zerfälle der beiden Zustände (Kap.III/3) sind:

Zustand I: $n = 1$, $E_a = (0,71 \pm 0,02) \text{ eV}$ und $Z = (3 \pm 2) \cdot 10^{15} / \text{s}$

Zustand II: $n = 1$, $E_a = (0,47 \pm 0,02) \text{ eV}$ und $Z = (5 \pm 2) \cdot 10^{15} / \text{s}$.

VII. Molekülorbitalschemata als Modell zur Beschreibung der strahlungsinduzierten Zustände

Die Ergebnisse der in dieser Arbeit durchgeführten Messungen werden in diesem Kapitel in einem Modell zur Beschreibung der strahlungsinduzierten Zustände zusammengefaßt. Da jedes bisher vorgestellte Modell von nur einem einzigen strahlungsinduzierten Zustand ausging, konnten diese die strahlungsinduzierten Vorgänge nicht befriedigend beschreiben, zumal, wie in Kap.V gezeigt wurde, die strahlungsinduzierten Wechselwirkungen zwischen diesen Zuständen sehr gravierend sind.

Aus folgenden Gründen kann zunächst festgestellt werden, daß beide Zustände strahlungsinduzierte intramolekulare Umstrukturierungen der Elektronenkonfigurationen im NP^- Ion sind.

- Beiden Zuständen ist jeweils eine zu kleineren Energien hin verschobene $\nu(\text{NO})$ - Streckschwingung zuzuordnen (Kap.IV/2).
- Die Existenz beider Zustände ist unabhängig vom Kristallfeld, da zum Beispiel beide Zustände auch in $\text{BaNP} \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$ - Kristallen nachzuweisen sind, bei denen die N-C-Fe-N-O - Achsen der NP^- Moleküle alle parallel zueinander ausgerichtet sind. (Kap.VI bzw.Ref.35)
- Beide Zustände können auch in $\text{K}_2\text{RuCl}_5\text{NO}$ - Kristallen nachgewiesen werden, was ein Hinweis darauf ist, daß sie nicht nur intramolekularer Natur in Bezug auf das NP^- Ion sind, sondern allgemein in Komplexen mit spezieller Metall- NO- Liganden-Konstellation auftreten (Kap.VI bzw.Ref.36). Durch den Nachweis beider Zustände in $\text{K}_2\text{RuCl}_5\text{NO}$ - Kristallen können Oxidati-

onsprozesse als Modell für die Zustände ausgeschlossen werden, da in Ref.37 beschrieben wird, daß eine Oxidation des $[\text{RuCl}_5\text{NO}]^{2-}$ zu $[\text{RuCl}_5\text{NO}]^-$ eine Verschiebung der (N-O)-Schwingungen zu höheren Energien hin bewirkt. Wie in Kap.VI/2 bzw. in Ref.36 beschrieben wird, ist keine solche Verschiebung zu höheren Energien hin in dem bestrahlten $\text{K}_2\text{RuCl}_5\text{NO}$ zu detektieren. Das heißt, daß hier keine Elektronen strahlungsinduziert das Molekül verlassen, um Farbzentren zu bilden.

- Wie durch Ramanspektroskopie nachgewiesen /11,36/, ist die Existenz der strahlungsinduzierten Zustände weder in $\text{Na}_2\text{NP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ noch in $\text{K}_2\text{RuCl}_5\text{NO}$ mit einer meßbaren Verschiebung von Gitterschwingungen verbunden.
- Die Reaktionsordnung $n=1$ (Kap.III/3 und Ref.22,26) zeigt, daß die Zustände als voneinander isolierte Systeme zu betrachten sind.
- Wegen des hohen Frequenzfaktors für beide Zustände scheiden Kernbewegungen als Reaktionskoordinaten aus, da sich Kerne mit Frequenzen von höchstens $10^{13}/\text{s}$ bewegen (Kap.III/3). Die Interpretation der Zustände als elektronische Umstrukturierung ist mit dem gemessenen Frequenzfaktor von $5 \cdot 10^{13}/\text{s}$ in guter Übereinstimmung.

Es ist somit davon auszugehen, daß nach einer geeigneten Bestrahlung eines $\text{Na}_2\text{NP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Kristalls (Kap.V/1) ein Teil der NP^- Ionen die elektronische Konfiguration I, ein weiterer Teil die elektronische Konfiguration II einnimmt, während sich immer eine gewisse Anzahl der Ionen in der elektronischen Grundzustandskonfiguration befinden.

Der nächste Schritt in der Entwicklung eines Modells besteht darin, die drei oben erwähnten elektronischen Konfigurationen durch drei Molekülorbitalschemata zu beschreiben, die die energetisch höchsten besetzten Orbitale und die energetisch niedrigsten unbesetzten Orbitale darstellen. Die Energieabstände zwischen diesen Molekülorbitalen sind durch die Entfaltung der elektronischen Absorptionsbanden der Zustände in Kap.IV/1

bekannt. Es fehlen lediglich die energetischen Relationen zwischen den Konfigurationen. Die energetischen Lagen des energetisch höchsten besetzten Orbitals (HOMO) der beiden strahlungsinduzierten Konfigurationen bezüglich des HOMO der Grundzustandskonfiguration beträgt für Zustand I 1,1eV (Kap.III/4). Die analoge energetische Lage des Zustandes II ist zunächst unbekannt, da Besetzungszahlmessungen dieses Zustandes nicht vorliegen. Die Messungen, die in Kap.V diskutiert wurden, belegen, daß durch elektronische Absorptionen die Konfigurationen ineinander überführt werden können. Durch diese Messungen (Kap.V/2) ist sichergestellt, daß Bestrahlung von Licht im Frequenzbereich der Bande mit $A_{\max}=17500\text{cm}^{-1}$ (Konfiguration II) eine Besetzung des Zustandes I bewirkt. Weiterhin haben Absorptionsprozesse im Frequenzbereich der Bande mit $A_{\max}=13300\text{cm}^{-1}$ (Konfiguration I) eine Besetzung des Zustandes II zur Folge. Geht man nun davon aus, daß diese "Überführungsbanden" die gleichen energetischen Lagen auf einer gemeinsamen Energieskala besitzen, so gelangt man zu den in Abb.33 dargestellten Molekülorbitalschemata.

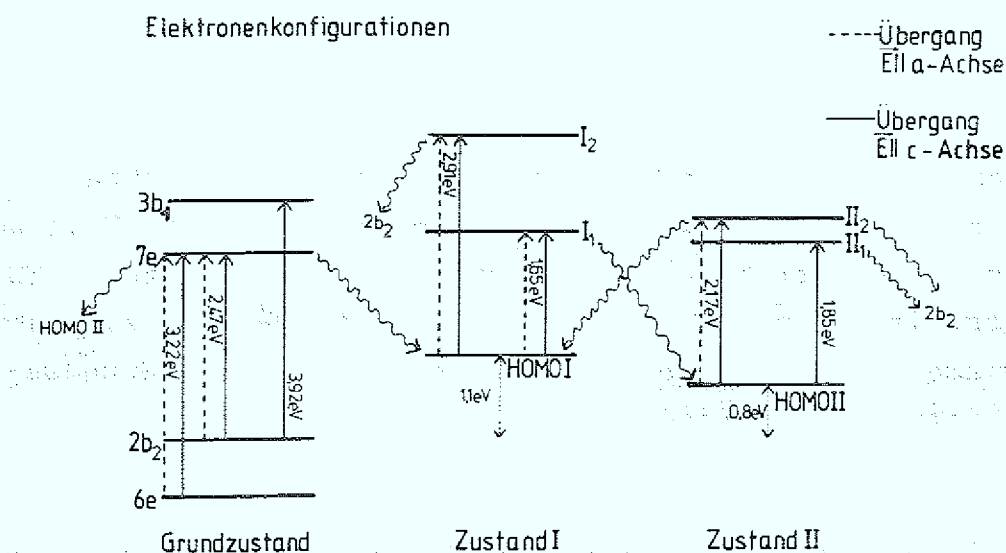


Abb.33: MO-Schemata des Grundzustandes und der Zustände I und II.
 Grundzustandskonfiguration nach Ref.30 und 31.

Die energetische Lage des Zustandes II bezüglich des Grundzustandes ergibt sich somit als $(0,8 \pm 0,1) \text{ eV}$. Als elektronische Grundzustandskonfiguration werden die auf der Self Consistent-Charge and Configuration Method (SCCCM) basierenden Molekülorbitalrechnungen von Manoharan und Gray /30,31/ benutzt, da sie, wie schon in Ref.8. und 10. diskutiert, mit den Absorptionsmessungen bezüglich des Grundzustandes am besten übereinstimmen.

Die Populations- und Deexcitationsprozesse können folgendermaßen qualitativ erklärt werden:

- Einstrahlung von Licht im Spektralbereich von grün bis ultraviolett bewirkt Absorptionsprozesse in das $7e(\pi^*NO)$ - Niveau, von wo es entweder in das HOMO (Grundzustand), in HOMO I oder HOMO II relaxieren kann.
- Licht im grün- blauen Spektralbereich induziert nun Absorptionsprozesse in das II_2 - Niveau, von wo neben der Relaxation in HOMO (Grundzustand) ein Übergang zu Konfiguration I (Besetzung von HOMO I) möglich ist. Dies erklärt qualitativ die in Kap.V/2 aufgezeigten Temperaturabhängigkeiten.
- Bestrahlung eines populierte Kristalls (HOMO I und HOMO II sind besetzt) mit Licht von 633nm bis $1,1 \mu\text{m}$ bewirkt Absorptionen von HOMO I nach I_1 und von HOMO II nach $II_{1,2}$. Von I_1 aus kann der Übergang zur Konfiguration II stattfinden. Für Wellenlängen größer 800nm ist die deexcitierende Wirkung der Niveaus $II_{1,2}$ so gering, daß eine Besetzungszahlerhöhung detektiert wird. (Kap.V/3)
- Da die Sättigungspopulationen des Zustandes I für Licht mit $\vec{E}_\parallel$ parallel zur kristallographischen a- Achse im grünen Spektralbereich ein ausgeprägtes Maximum zeigt (Abb.22), müssen Absorptionen in I_2 eine Überführung in die Grundzustandskonfiguration bewirken.

Folgende drei in Kap.V beschriebene experimentelle Ergebnisse können jedoch quantitativ nicht mit dem obigen Modell erklärt werden:

1. Die Abhängigkeit der Sättigungsenthalpie des Zustandes I von der Bestrahlungstemperatur für 530,9nm (Abb.26) lässt erkennen, daß der Zustand I bei dieser Bestrahlungswellenlänge nicht "direkt" besetzt wird, obwohl nach Abb.9a,b Absorptionen vom Grundzustand in das $7e(\pi^*NO)$ - Niveau im gleichen Maße wie bei 450nm stattfinden (Schulter in Abb.9a,b).
2. Das in Abb.22 gezeigte Sättigungspopulationsverhaltens für $\bar{E}_z$ senkrecht zur N-C-Fe-N-O- Achse weist ein deutliches Maximum bei 450nm auf. Dieses Maximum müsste nach obigem Modell im grünen Spektralbereich liegen wie das für $\bar{E}_z$ parallel zur a-Achse, da zum einen im Bereich von 500nm bis 450nm das $7e$ - Niveau von den $2b_z$ - bzw. $6e$ - Niveaus wellenlängenunabhängig stark besetzt wird (Schulter in Abb.9b) und zum anderen im grünen Spektralbereich der "indirekte" Populationskanal (Kap.V/2) von Zustand I über die Konfiguration II größer wird.
3. Die maximale Sättigungspopulation von Zustand II müsste nach obigem Modell nicht, wie in Abb.23 zu sehen, bei 410nm ein scharfes Maximum zeigen, sondern sollte bei ca.380nm ein breites Maximum aufweisen, da zum einen hier die Absorption ins $7e$ - Niveau maximal (Abb.9a,b) ist, und zum anderen in Abb.11a,b keine Absorption des Zustandes II zu erkennen ist.

Das unter 1. aufgeführte experimentelle Ergebnis schließt eine Besetzung des Zustandes I durch einen $2b_z$ - $7e$ - Übergang aus, während derselbe Übergang für die Besetzung des Zustandes II nötig ist. Andererseits ist durch den $6e$ - $7e$ - Übergang eine "direkte" Besetzung des Zustandes I möglich, was die Schulter in Abb.25 andeutet. Das unter 3. erwähnte Resultat legt die Vermutung nahe, daß eine "direkte" Besetzung des Zustandes II durch einen $6e$ - $7e$ - Übergang weitaus weniger wahrscheinlich ist als durch den $2b_z$ - $7e$ - Übergang.

Damit ist klargestellt, daß das bisher angenommene Modell (Abb.33), das von der Besetzung des $7e$ - Niveaus als erstem Schritt zur Erzeugung beider Zustände ausgeht, nicht ausreicht. Um alle experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit zu beschreiben, muß nun näher auf die strahlungsinduzierten Elektronenkonfigurationen des Grundzustandes eingegangen werden.

In Abb.34 sind die möglichen Grundzustandskonfigurationen nach der Absorption eines die Zustände populierenden Photons dargestellt. Obwohl in jedem Falle das $7e$ - Niveau besetzt wird, gelangt man zu unterschiedlichen Elektronenkonfigurationen mit verschiedenen Symmetrien. Die elektronische Konfiguration des unbestrahlten Grundzustandes kann mit $A_1 [(2b_2)^2 (6e)^4]$ angegeben werden. Wird nun ein Elektron durch Absorption vom $2b_2$ - ins $7e$ - Niveau transferiert, so erhält man die Konfiguration $E[(2b_2)^1 (6e)^4 (7e)^1]$. Die Absorptionen eines $6e$ - Elektrons führen zu vier Elektronenkonfigurationen, da das direkte Produkt unter Annahme der C_{4v} - Symmetrie des NP- Ions (s.Kap.II) $E \times E = A_1 + A_2 + B_1 + B_2$ ist /50/.

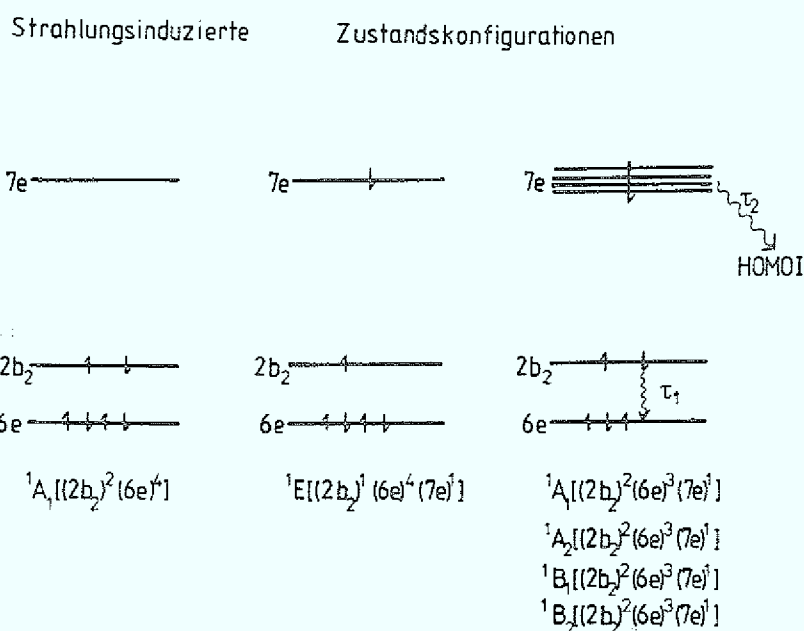


Abb.34: Strahlungsinduzierte Zustandskonfigurationen des NP- Moleküls in Anlehnung an Ref.30 und 31.

Um das Phänomen der verschiedenen Populationskanäle (Kap.V/2) in die Zustände I und II befriedigend zu beschreiben, muß davon ausgegangen werden, daß die Einnahme der Konfiguration $E[(2b_2)^1 (6e)^4 (7e)^1]$ notwendig ist für die Besetzung von Zustand II, während durch diese Konfiguration Zustand I nicht zu besetzen ist. Analog wird Zustand I nur über eine oder alle der möglichen vier Konfigurationen nach dem Transfer eines $6e$ - Elektrons erreicht. Daraus folgt aber direkt eine Aussage über die

Relaxationszeit τ_1 (Relaxation vom $2b_2$ - ins $6e$ - Niveau) und über τ_2 (Relaxation vom $7e$ - in HOMO I oder weitere Zwischenkonfigurationen). τ_1 muß die gleiche Größenordnung wie τ_2 haben, da für $\tau_1 \ll \tau_2$ die vier Konfigurationen in die $E[(2b_2)^1(6e)^2(7e)^1]$ -Konfiguration übergehen, ohne Zustand I besetzt zu haben. Nähere Informationen beziehungsweise eine Überprüfung des hier angeführten Modells könnten durch kurzzeitspektroskopische Messungen während des Populationsvorganges erhalten werden.

Eine weitere Erklärung der Existenz zweier Populationskanäle kann in der näheren Betrachtung der Besetzungen der einzelnen Niveaus gefunden werden. Wie in Ref.8 dargelegt, ergibt eine Besetzungsanalyse basierend auf den Berechnungen von Manoharan und Gray /30,31/ folgendes:

für das $6e$ - Niveau: 60,7% d_{xz}, yz und 24,79% π^* (NO)

für das $2b_2$ -Niveau: 84,5% d_{xy} , 13,9% π (CN) und 1,58% π^* (CN)

für das $7e$ - Niveau: 72,5% π^* (NO) und 22,9% d_{xz}, yz .

Der hohe Anteil des antibindenden NO- Orbitals am $6e$ - Niveau ist durch die 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.35 skizziert.

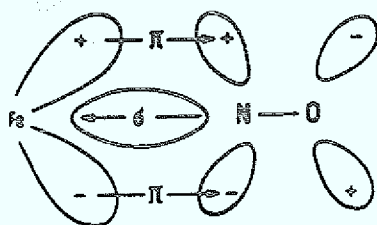


Abb.35: Schematische Darstellung der Dreifachbindung $Fe=NO$ nach Ref.8.

Das heißt also, daß das $6e$ - Niveau einen relativ grossen Überlapp mit dem $7e$ - Niveau besitzt. Eine elektronische Anregung vom $6e$ - ins $7e$ - Niveau wird somit eine weit weniger starke antibindende Änderung zur Folge haben wie der $2b_2$ - $7e$ - Übergang. Hierin kann der Grund gesehen werden, daß bei der Besetzung des $7e$ - Niveaus vom $6e$ - Niveau die gesamte Elektronenkonfiguration des

NP- Ions eine andere ist als bei der Besetzung vom $2b_2$ - Niveau aus.

Das vervollständigte Modell zur Beschreibung der strahlungsinduzierten Zustände berücksichtigt also, daß Relaxationen in den Zustand I nur durch $6e-7e$ - Absorptionsprozesse und Relaxationen in den Zustand II überwiegend durch $2b_2-7e$ - Absorptionen möglich sind. Es ist damit wahrscheinlich gemacht, daß das NP- Ion nach der Bestrahlung ein oder mehrere Zwischenzustände einnimmt, bevor die bisher spektroskopierten langlebigen Endzustände I und II besetzt werden.

Als weitere Eigenschaften der strahlungsinduzierten Zustände sind als Ergebnis dieser Arbeit folgende Punkte anzuführen:

- Strukturell treten nach der Regel von Badger /38/ strahlungsinduziert zwei verschiedene Änderungen des Bindungsabstands ein (Kap.IV/2).

Abstand N-O im Grundzustand	: 1,124Å
Abstand N-O für Konfiguration I	: 1,143Å
Abstand N-O für Konfiguration II	: 1,176Å

Diese Bindungslängenänderungen können nicht als Reaktionskoordinaten angesehen werden, da zum einen (NO)- Schwingungsprogressionen mit höheren Energien als die jeweilige Aktivierungsenergie gemessen werden, und zum anderen wegen des hohen Frequenzfaktors von $5 \cdot 10^{13}$ /s Kernbewegungen als Reaktionskoordinaten auszuschließen sind. Die Vergrößerungen der N-O-Bindungsabstände sind lediglich Folgen der elektronischen Umstrukturierungen. Wie in Kap.II diskutiert wird, hat die NO-Gruppe im Kristallverband relativ viel Raum zur Verfügung, was erklären kann, daß die oben aufgeführten Änderungen der Bindungsabstände keine nachweisbaren Verschiebungen der Gitterschwingungen zur Folge haben.

- Der Nachweis beider strahlungsinduzierter Zustände im K_2RuCl_6NO sowie die Nichtexistenz strahlungsinduzierter Zustände in $K_3Co(CN)_6$, $K_3Fe(CN)_6$, $K_4Fe(CN)_6$ und $K_3Ni(CN)_6$ beweist die bedeutende Rolle des NO- Liganden für die Erzeu-

gung dieser Zustände, während die anderen CN- und Cl- Liganden offensichtlich diesbezüglich keine wesentliche Funktion besitzen.

An dieser Stelle muß aus zwei Gründen genauer auf die in jüngster Zeit entstandene Dissertation von H.Zellmer eingegangen werden. Zum einen führt die dortige Interpretation der Messergebnisse bezüglich der Berechnung der energetischen Lagen in dieser Arbeit zu Widersprüchen, und zum anderen befinden sich die dort vorgestellten Messungen mit denen in dieser Arbeit in guter Übereinstimmung und können sogar das hier diskutierte Modell bestätigen.

In Ref.44 wird von insgesamt vier strahlungsinduzierten metastabilen, bei Temperaturen kleiner als 130K jedoch praktisch stabilen, Zuständen in $\text{Na}_2\text{NP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Kristallen ausgegangen. Diese vier Zustände sollen im folgenden kurz angeführt werden:

1. Das "photochemische Randprodukt Spezies B". Dies ist aufgrund seines Absorptionsverhaltens und seiner Zerfallscharakteristik (Aktivierungsenergie, Frequenzfaktor und Reaktionsordnung) zweifelsfrei dem in dieser Arbeit vorgestellten Zustand II (DSC) zuzuordnen. Die in Ref.44 getätigte Interpretation dieses Zustandes als photochemisch erzeugtes $[\text{Fe}(\text{CN})_4\text{NO}]^{2-}$ kann aufgrund ramanspektroskopisch erlangter Daten /10/ im violetten Spektralbereich ausgeschlossen werden. Obwohl in diesem Spektralbereich der Zustand II (DSC) bzw. Species B mit hoher Besetzung (ca.9%) erzeugt wird (S.77), sind weder Verschiebungen der intramolekularen Schwingungen noch Verschiebungen der Gitterschwingungen zu messen, die auf $[\text{Fe}(\text{CN})_4\text{NO}]^{2-}$ hinweisen.
2. Der (NP)*- Zustand, der mössbauerspektroskopisch mit Besetzungszahlen bis zu 50% detektiert wird.
3. Das "photochemische Randprodukt Spezies A", das eine lichtinduzierte Absorptionsbande bei 23000cm^{-1} für Licht besitzt, das parallel zur kristallographischen a- Achse polarisiert ist. Dieser Zustand zerfällt auch im Zerfallsbereich des Zustandes I (DSC).

4. Das "photochemische Randprodukt Spezies C" besitzt eine Absorptionsbande bei 14600cm^{-1} und zerfällt ebenfalls im Zerfallstemperaturbereich des Zustandes I (DSC).

Es soll hier der Frage nachgegangen werden, ob die unter 2., 3. und 4. angeführten strahlungsinduzierten Eigenschaften vier unterschiedlichen Zustände zuzuordnen sind. Hierzu muß zunächst auf die in Ref.44 gemessene Veränderung des Mößbauerspektrums durch das "photochemische Randprodukt Spezies B" eingegangen werden:

Obwohl deutlich sichtbare Linienverbreiterungen im Mössbauer-spektrum einer mit violetterem Licht bestrahlten Probe in Ref.44 bemerkt werden, wird davon ausgegangen, daß dies nicht durch zusätzliche Linien von Species B verursacht wird. Das Ergebnis der so durchgeführten Betrachtungen führt zu einer maximalen Konzentration N_{max} von Species B bei Violettbestrahlung von $N_{\text{max}}=0,5\%$. Differentialkalorimetrische Untersuchungen in dieser Arbeit (Kap.V/1/Abb.23) zeigen eine totale Zerfallsenthalpie H_{tot} dieses Zustandes von ca.8 bis 10 KJ/mol je nach Polarisierung des Bestrahlungslichtes. Da nun für die Rekombinationsenergie E_R gilt:

$$H_{\text{tot}} [\text{kJ/mol}] = N[\%] * E_R [\text{eV}] * 0,965$$

ergibt sich für die Rekombinationsenergie des Species B mindestens 16eV, was in Anbetracht einer Erzeugungsenergie von ca.3eV (400nm) unmöglich ist. Es ist also davon auszugehen, daß die Erzeugung von Zustand II (DSC) bzw. Species B zusätzliche Linien im Mössbauerspektrum zur Folge hat. Dies wird auch in Ref.51 diskutiert. Somit kann dies als erster Hinweis darauf gedeutet werden, daß die mössbauerspektroskopisch ermittelte Besetzungszahl N_{MBS} die Summe der Besetzungszahlen von Zustand I (DSC) N_I und Zustand II (DSC) N_{II} ist. Eine Bestätigung hierfür ist die in Ref.44 erwähnte mössbauerspektroskopisch ermittelte Population $N_{\text{MBS}}=(27\pm1)\%$ für die Bestrahlungswellenlänge 406nm. In der vorliegenden Arbeit ergeben sich aus den totalen Zerfallsenthalpien (Kap. V/1/Abb.22 und 23) und den energetischen Lagen der beiden Zustände die Besetzungen $N_I=(20\pm1)\%$ und $N_{II}=(8\pm1)\%$. Das bestätigt die oben gemachte Annahme

$N_{\text{Möss}} = N_I + N_{\text{II}}$. Nach Aufheizen der Probe auf 150K, das heißt über die Zerfallstemperatur des Zustandes II (DSC) bzw. Species B, sollte hiernach die mössbauerspektroskopisch ermittelbare Population $N_{\text{Möss}} = N_I = (20 \pm 1)\%$ betragen. In Ref.44 wird $N_{\text{Möss}}$ nach Tempern der Probe auf 150K mit $(20 \pm 1)\%$ angegeben. Für diese Populationsabnahme wird in Ref.44 eine Wärmetönung verantwortlich gemacht, die durch den Zerfall von Zustand I (DSC) bzw. Species B verursacht werden soll. Gegen diese Hypothese sprechen zahlreiche DSC- Messungen beider Zustände mit unterschiedlichen konstanten Heizgeschwindigkeiten von 0,1 bis 30K/min. Die totalen Zerfallsenthalpien hängen nur von den in Kap.V vorgestellten Bestrahlungsparametern ab und nicht von der Heizgeschwindigkeit. Das heißt aber, daß die Erwärmung des Kristalls während des thermisch induzierten Zerfalls des Zustandes II (DSC) bzw. Species B keinen Einfluß auf die Zustände hat, die im Hochtemperaturbereich des Zustandes I (DSC) zerfallen. Wie in den Abbildungen 4,19 und 25 zu sehen ist, müßte der gesamte Kristall beim thermischen Zerfall des Zustandes II um ca.30K aufgeheizt werden. Lokale Erwärmungen scheiden als Argument für wärmetönungsinduzierte Zerfälle gänzlich aus. In diesem Falle würden die Zustände II (DSC) bzw. Species B nicht mit der Reaktionsordnung $n=1$ zerfallen, da die Aktivierungsenergie des Zustandes II (DSC) bzw. Species B deutlich kleiner ist als die des Zustandes I bzw. des NP*- Zustandes, während der Frequenzfaktor für beide Zustände in der gleichen Größenordnung liegt. Dies ist in dieser Arbeit und in Ref.44 übereinstimmend festzustellen. Beeinflussen sich die NP- Ionen in diesem Tieftemperaturzustand nicht ($n=1$), so werden sie erst recht nicht den Zustand II (DSC) bzw. den NP*- Zustand depopulieren, dessen Aktivierungsenergie ja wiederum in guter Übereinstimmung mit Ref.44, 22 und 26 deutlich größer ist.

Somit ist die in Ref.44/S.42 dargelegte fehlende Korrelation zwischen den detektierten Absorptionsbanden und den Mössbauerbesetzungszahlen erklärt. Obwohl $N_{\text{Möss}}$ bei der in Ref.44 beschriebenen Bestrahlung mit 488nm und 406nm gleiche Werte aufweist, ist die Zusammensetzung der Zustände im $\text{Na}_2\text{NP}^*\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Kristall und somit die strahlungsinduzierten Absorptionsbanden je nach Bestrahlungswellenlänge beträchtlich verschieden, da die Zustände I (DSC) und II (DSC) bzw. Species B und der NP*-

Zustand mössbauerspektroskopisch nicht entfaltet werden. Weil die Besetzungszahl von Zustand II (DSC) bzw. Species B nach der Bestrahlung mit Licht im blau- grünen Spektralbereich unter 2% liegt (Abb.23), stimmen die mössbauerspektroskopisch ermittelten Besetzungszahlen $N_{\text{Möss}}$ in diesem Bereich mit denen des Zustandes I (DSC) gut überein. Weiterführende mössbauerspektroskopische Untersuchungen werden zur Zeit in Zusammenarbeit mit der Universität Sofia unternommen /47/.

Als weiteres Argument dafür, daß die sowohl in Ref.44 als auch in dieser Arbeit detektierten strahlungsinduzierten Absorptionen nicht mit dem NP^* - Zustand korrelieren, wird in Ref.44(S.50,51 und 91) angeführt, daß die Zerfallscharakteristik dieser Absorptionen nicht mit den reaktionskinetischen Parametern $E_a=0,64\text{eV}$ (Aktivierungsenergie) und $Z=1,6 \cdot 10^{14}/\text{s}$ (Frequenzfaktor) beschrieben werden kann. Wie in Kap.III/3 gezeigt, liegen die Fehler der durch DSC- Messungen erlangten reaktionskinetischen Parameter für die Aktivierungsenergie E_a bei ca.0,01eV, während für den Frequenzfaktor $Z=(5 \pm 2) \cdot 10^{15}/\text{s}$ ausgewertet wird. Die Messergebnisse in Ref.26, auf die in Ref.44 Bezug genommen wird, weisen messtechnisch bedingt beträchtlich größere Fehler auf. Daher kann durch die Wahl der E_a - und Z - Werte im angegebenen Fehlerintervall jeder bisher gemessene Zerfall angepaßt werden. Das zeigt also, daß diese Methode ungeeignet ist, um Zerfälle zu entfalten, deren reaktionskinetische Parameter innerhalb der oben erwähnten Fehlergrenzen liegen.

Es kann somit kein Hinweis gefunden werden, daß die Zustände im Hochtemperaturbereich, die mössbauerspektroskopisch, differentialkalorimetrisch und absorptionsspektroskopisch detektiert werden, unterschiedlicher Natur sind.

Als Ausblick sollen an dieser Stelle weitere experimentell erlangte Ergebnisse erwähnt werden, deren weitere Untersuchungen wahrscheinlich eine Modifizierung des in dieser Arbeit vorgestellten Modells zur Folge haben wird.

- Das Wesen der in Kap.IV/2. gezeigten strahlungsinduzierten stark polarisationsabhängigen Untergrunderhöhung im gesamten

untersuchten Spektralbereich (sichtbarer Bereich bis $2,5\mu\text{m}$) ist bisher noch nicht geklärt.

- Es existiert eine strahlungsinduzierte, stark polarisierte und sehr schmale Absorption mit $A_{\text{max}} = 20300\text{cm}^{-1}$ (Kap.IV/1). Diese Absorption verschwindet gleichzeitig mit Zustand I, ändert aber von $T=7\text{K}$ bis zur thermischen Zerfallstemperatur ihre Halbwertbreite kaum. Die Erklärung hierfür könnte ein excitonischer Zustand unterhalb des I_2 - Niveaus (Abb.33) sein.
- NMR Messungen /42/ am ^{14}N des NO^+ - Liganden des NP^- Ions zeigen, daß die NMR- Linien während der Bestrahlung des $\text{Na}_2\text{NP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Kristalls verschwinden.
- Neuere Messungen des Faraday- Effekts in bestrahlten $\text{Na}_2\text{NP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Kristallen liessen markante Wechselwirkungen eines Magnetfeldes mit den strahlungsinduzierten Zuständen erkennen /43/.

Zusammenfassung

Der bisher in $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ba}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ untersuchte photochromatische Effekt konnte in verschiedenen, den $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ -Komplex enthaltenden Einkristallen, Kristallpulvern und gefrorenen Lösungen differentialkalorimetrisch nachgewiesen werden. Die Reaktionskinetik des thermischen Zerfalls zweier ähnlicher, jedoch deutlich trennbarer lichtinduzierter Zustände wurde an diesen Materialien analysiert und mit absorptionsspektroskopischen Messungen im sichtbaren und nahen IR-Spektralbereich ergänzt.

Im einzelnen wurden folgende Ergebnisse erzielt:

In allen, den $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ -Komplex enthaltenden, Einkristallen, Kristallpulvern und gefrorenen Lösungen können die lichtinduzierten Zustände erzeugt werden. Die Reaktionskinetik kann als Reaktion erster Ordnung beschrieben werden und folgt dem Arrhenius-Gesetz. Die Zerfallstemperaturen sind mit der Gitterenergie korreliert. Die Aktivierungsenergien liegen bei den hier untersuchten Substanzen zwischen 0,45 eV und 0,74 eV, die Frequenzfaktoren in der Größenordnung von $10^{15}/\text{s}$.

Die energetischen Lagen der beiden Zustände im $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, bezogen auf den Grundzustand, können mit $(1,1 \pm 0,1) \text{ eV}$ und $(0,8 \pm 0,1) \text{ eV}$ angegeben werden.

Aus der Abhängigkeit der Population der Zustände von verschiedenen Bestrahlungsparametern ist auf eine Wechselwirkung zwischen den Zuständen während des Populationsprozesses zu schließen. Der im Rahmen dieser Arbeit gefundene zweite Zustand weist eine bedeutend höhere Effizienz der Population und auch der strahlungsinduzierten Depopulation auf als der bisher bekannte. Seine gezielte Anwendung als optischer Schalter wird vorgeschlagen.

Aus absorptionsspektroskopischen Betrachtungen an beiden Zuständen im sichtbaren und nahen IR-Spektralbereich liess sich ein verbessertes Molekülorbitalschema als Modell zur Beschreibung

der Photochromie in $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ -Komplexen ableiten, das fast alle mössbauerspektroskopischen, differentialthermoanalytischen und optisch-spektroskopischen Befunde der lichtinduzierten Zustände beschreibt.

Ganz analoge lichtinduzierte Zustände konnten erstmals auch in $\text{K}_2[\text{RuCl}_5\text{NO}]$ -Einkristallen nachgewiesen werden. Die Erzeugung extrem langlebiger lichtinduzierter Zustände ist somit nicht auf den $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ -Komplex beschränkt und insbesondere auch nicht an die CN-Liganden gebunden, wie dies in einigen neueren Arbeiten angenommen wird. Der erste Schritt zur Erzeugung der metastabilen Zustände ist ein charge transfer-Übergang vom Zentralatom Fe bzw. Ru ins antibindende $\pi^*(\text{NO})$ -Orbital. Aus diesem erfolgt die Besetzung der metastabilen Zustände durch strahlungslose Relaxation.

Literaturverzeichnis

- /1/ Brown, G.H. (Editor): Photochromism, J.Wiley&Sons, (1971)
- /2/ Smith, H.M. (Editor): Holographic Recording Materials, Topics in Appl. Physics Vol. 20, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, (1977)
- /3/ Lee, S.H. (Editor): Optical Information Processing, Topics in Appl. Physics Vol. 48, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, (1981)
- /4/ Hauser, U., Oestreich, V., Rohrweck, H.D., Z. Physik, A280 (1977) 17
- /5/ Hauser, U., Oestreich, V., Rohrweck, H.D., Z. Physik, A280 (1977) 125
- /6/ Hauser, U., Oestreich, V., Rohrweck, H.D., Z. Physik, A284 (1978) 9
- /7/ Timmermann, A., Dissertation Köln (1981)
- /8/ Woike, Th., Dissertation Köln (1984)
- /9/ Woike, Th., Krasser, W., Bechthold, P.S., Haussühl, S., Phys. Rev. Lett. 53 (1984) 1767
- /10/ Krasser, W., Woike, Th., Haussühl, S., Kuhl, J., Breitschwerdt, A., J. Raman Spectrosc. 17 (1986) 83
- /11/ Woike, Th., private Mitteilung
- /12/ Kruschel, G., Dissertation Darmstadt (1984)
- /13/ Zöllner, H., Diplomarbeit Köln (1986)
- /14/ Rüdlinger, M., Dissertation ETH Zürich, in Vorbereitung
- /15/ Grutzikzy, M., persönliche Mitteilung
- /16/ Bottomley, F., White, P.S., Acta Crystallogr. B35 (1979) 2193
- /17/ Zöllner, H., Woike, Th., Krasser, W., Haussühl, S., Z. für Kristallographie 188 (1989) 139

- /18/Rohrweck,H.D., Dissertation Köln (1977)
- /19/Wendlandt,W.: Thermal analysis, 3edition, New York, J.Wiley& Sons, (1986)
- /20/Lindenmeyer,P.H.,Paul,G., Analytical Calorimetry Vol.5, New York and London: Plenum Press (1983)
- /21/Skavara,F.,Satava,V.,J.Therm.Anal. 2 (1970) 325
- /22/Mester,W., Dissertation Köln (1980)
- /23/Chen,R.,Kirsh,Y.: Analysis of thermally stimulated processes, 1st edition, Pergamon Press (1981)
- /24/Elder,J.P., Analytical Calorimetry Vol.5, New York and London: Plenum Press (1983)
- /25/Guida,J.A.,Piro,O.E.,Aymonino,P.J., Solid State Commun. 57 (1986) 175
- /26/Heuer,F., Dissertation Köln (1988)
- /27/Barrow,G.M.: Molecular Spectroscopy, Mac Graw-Hill, (1962)
- /28/Birks,J.B.: Photophysics of Aromatic Molecules, John Wiley&Sons, (1979)
- /29/Ballhausen,C.J. in: Spectroscopy in Inorganic Chemistry, Rao,C.N.R. and Ferraro,J.R.(Editors), Academic Press, New York and London, (1970)
- /30/Manoharan, P.T.,Gray,H.B.,J.Am.Chem.Soc. 87 (1965) 3340
- /31/Manoharan, P.T.,Gray,H.B.,Inorg.Chem. 5 (1966) 823
- /32/Retzlaff,C., Dissertation Köln (1987)
- /33/Zöllner,H.,Woike,Th.,Krasser,W.,Haussühl,S., J.Chem.Phys. Lett. 161 (1989) 497
- /34/Guida,J.A.,Piro,O.E.,Aymonino,P.J., Solid State Commun. 66 (1988) 1007

- /35/Haussühl,S., Klüfers,P., Z. für Kristallographie 170 (1985) 289
- /36/Woike,Th., Zöllner,H., Krasser,W., Haussühl,S., Solid State Commun. (1989), in Druck
- /37/Coombe,V., Heath,G.A., Stephenson,T.A., Tocher,D.A., J.Chem. Soc.Chem.Comm. (1983) 303
- /38/Badger,R.M., J.Chem.Physics 2 (1934) 128
- /39/Kaufmann,F., Diplomarbeit Köln (1986)
- /40/Groß,D., Pislewski,N., Haeberlen,U., Hausser,K.H., J.Magn.Res. 54 (1983) 236
- /41/Braga,M., Pavao,A.C., Leite,J.R., Phys.Rev.B 23 (1981) 4328
- /42/Groß,D., Dissertation Heidelberg (1985)
- /43/Kaminsky,W., Dissertation Köln, in Vorbereitung
- /44/Zellmer,H., Dissertation Köln (1989)
- /45/Wessel,M., Dissertation Köln (1989)
- /46/US- Patent No. 4,713,795 (1987)
- /47/Angelov,V., Rusanov,V., Bonchev,T.S., Woike,Th., Haussühl,S., Angelova,W., in Vorbereitung
- /48/Gädeke,W., Koch,E.E., Dräger,G., Frahm,R., Saile,V., Chem.Phys. 124 (1988) 113
- /49/Benzler,B., Chemie für Labor und Betrieb, (1982) Heft 1,2,4
- /50/Wilson,E.B., Decius,J.C., Cross,P.C.: Molecular Vibrations, McGraw-Hill, New York Toronto London (1955)
- /51/Minai,Y., Obayashi,C., Watanabe,T., Tominaga,T., Radiochim. Acta 39 (1986) 215
- /52/Guenzburger,D., Garnier,A., Danon,J., Inorg.Chim.Acta 21 (1977) 119

... ..
... ..

... ..
... ..

... ..
... ..

... ..
... ..

... ..
... ..

... ..
... ..

... ..
... ..

... ..
... ..

... ..
... ..

... ..
... ..

... ..
... ..

... ..
... ..

... ..
... ..

... ..
... ..

... ..
... ..

Anhang:

Präparation der Proben

Die in dieser Arbeit untersuchten 50µm bis 600µm dicken Einkristallproben werden zunächst mit einer Fadensäge vom gewachsenen Kristall als etwa 1mm dicke Platte abgeschnitten. Danach wird diese Platte mit Korund- Pulver geschliffen, wobei durch wiederholtes Messen der gleichmäßigen Dicke auf Planparallelität zu achten ist. Das Schleifmittel wird mit Propanol (reinst) gemischt. Danach wird der Kristall in einem Gemisch aus destilliertem Wasser und Propanol (reinst) (Mischungsverhältnis 1:3 bis 1:10) auf die gewünschte Dicke abgeätzt. Für die optischen Messungen wird ein Teil der Proben mit Cr_2O_3 poliert, was keinen Einfluß auf die Messergebnisse hat. Nach dem Ätztvorgang und nach der Politur der Kristalle müssen glänzende Kristalloberflächen zu sehen sein. Die Probenfläche für die differentialkalorimetrischen Messungen beträgt ca. 15mm², die für die optischen Messungen ca. 150mm².

Die Kristallpulverproben werden direkt nach der entsprechenden Fällungsreaktion mehrmals mit destilliertem Wasser gereinigt und an Luft getrocknet. Sie werden in den Al- Tiegel der DSC- Apparatur so gestreut, daß der Boden des Tiegels gut bedeckt ist. Weiterhin können aber auch vorhandene Einkristalle zu Pulver zerkleinert werden. Zu diesen Messungen reichen Probenmengen im Milligrammbereich aus, um die photochromatischen Effekte nachzuweisen.

Die Lösungen werden in verschiedenen Konzentrationen gemessen. Die bei Zimmertemperatur gesättigten Lösungen werden auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs abgekühlt und eine kleine Menge in den Al- Tiegel überführt. Somit ist gesichert, daß die Lösungen im Temperaturbereich, in dem die Zustände erzeugt werden (106K), nicht übersättigt sind.

1. *Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steud.