

Die Rolle der Ligandenfeldzustände im ultraschnellen photo-physikalischen Zyklus der Eisen(II)-Spinübergangsverbindung $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2^{**}$

Andrea Marino, Pradip Chakraborty, Marina Servol, Maciej Lorenc, Eric Collet und Andreas Hauser*

Abstract: Der LIESST-Effekt („light-induced excited spin state trapping“) in Eisen(II)-Spinübergangsverbindungen, das heißt, die lichtinduzierte Population des High-spin-Zustands ($S=2$) unterhalb der thermischen Übergangstemperatur, wurde vor 30 Jahren entdeckt. Für die Einstrahlung in Metall-Ligand-Charge-Transfer (MLCT)-Banden der Low-spin-Spezies ($S=0$) geht die anerkannte Relaxationskaskade in etwa 150 fs vom ursprünglich angeregten $^1\text{MLCT}$ -Zustand über den $^3\text{MLCT}$ -Zustand direkt in den High-spin-Zustand, wobei die tiefeenergetischen Ligandenfeld (LF)-Zustände umgangen werden. Die Beobachtung von LIESST und reverse-LIESST mittels Einstrahlung direkt in die LF-Banden in Systemen mit nur hochenergetischen MLCT-Zuständen zeigt, dass diese dennoch eine Rolle spielen. Hier identifizieren wir den ersten angeregten $S=1$ -LF-Zustand als Zwischenzustand mit einer Lebensdauer von 39 ps in der Kaskade von reverse-LIESST, die auf die Anregung in den spinerlaubten LF-Übergang der high-spin Spezies im NIR folgt.

Im Jahr 1982 beobachteten McGarvey und Lawthers, dass durch Einstrahlen in die intensiven, paritäts- und spinerlaubten Metall-Ligand-Charge-Transfer (MLCT)-Banden der Low-spin (LS)-Spezies das Gleichgewicht zwischen den Spinzuständen von Eisen(II)-Spinübergangskomplexen in Lösung und bei Raumtemperatur photophysikalisch gestört werden kann.^[1] Kurz darauf folgte die Entdeckung des LIESST-Effekts („light-induced excited spin state trapping“) im Festkörper, bei dem bei tiefen Temperaturen der High-spin (HS)-Zustand als langlebiger, metastabiler Zustand über Bestrahlung sowohl in die oben erwähnten $^1\text{MLCT}$ -Banden als auch über Ligandenfeld (LF)-Banden erfolgt.^[2] Damit konnte unter anderem die $\text{HS}(^5\text{T}_2(t_{2g}^4 e_g^2)) \rightleftharpoons \text{LS}(^1\text{A}_1(t_{2g}^6))$ -Relaxationsdynamik sowohl in Lösung^[3] als auch im Festkörper

mit seinen kooperativen Effekten im Detail untersucht werden.^[4]

Ultraschnelle optische und strukturaufklärende Spektroskopie sowohl an Eisen(II)-Spinübergangs^[5] als auch LS-Komplexen^[6] in Lösung mit tiefeenergetischen MLCT-Zuständen zeigte, dass das doppelte Intersystem Crossing vom ursprünglich angeregten $^1\text{MLCT}$ -Zustand zum HS-Zustand mit einer Quantenausbeute von nahezu 1 und in nur etwa 150 fs lediglich über den $^3\text{MLCT}$ -Zustand erfolgt. Dabei werden die tiefliegenden Singulett und Triplett-LF-Zustände umgangen. Die theoretischen Grundlagen für dieses Verhalten wurden von Chang et al.^[7] gelegt. Collet et al.^[8] zeigten, dass diese Abfolge auch im Festkörper bei tiefen Temperaturen gültig ist, dass jedoch die elastischen Wechselwirkungen in diesem Fall zu weiteren dynamischen Effekten führen. Kürzlich zeigten zudem Gallé et al., dass Einstrahlung in die schwächere $^5\text{MLCT}$ -Bande eines HS-Komplexes ebenfalls über MLCT-Intersystem-Crossing zu einer ultraschnellen Umwandlung zum LS-Zustand führt.^[9]

Dass die LF-Zustände für die photophysikalischen Eigenschaften von d^6 -Übergangsmetallkomplexen dennoch eine wichtige Rolle spielen, zeigt die Entdeckung von LIESST über die Einstrahlung in die spinerlaubten LF-Banden der Spinübergangsverbindung $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ ($\text{ptz} = 1$ -Propyltetrazol) im LS-Zustand eindrucklich.^[4] In Abbildung 1 sind sowohl die spinerlaubten als auch die spinver-

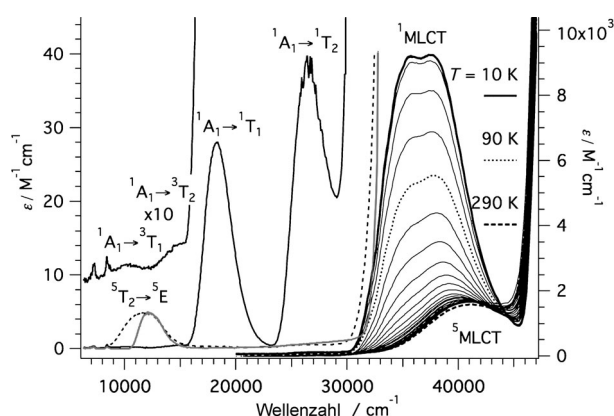


Abbildung 1. Einkristall-Absorptionsspektren von $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ bei 10 K (—), 290 K (---) und nach Bestrahlung bei 530 nm (—*) mit der Zuordnung der LF-Übergänge im LS- und im HS-Zustand (links; nach Lit. [4]). T-abhängige Absorptionsspektren von $[\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ mit $x=0.01$ in der Region der MLCT-Übergänge (rechte Achse; Messung in 10-K-Intervallen).

[*] A. Marino,^[4] Dr. M. Servol, Dr. M. Lorenc, Prof. E. Collet
Institut de Physique de Rennes, UMR CNRS 6251
Université de Rennes 1, 35042 Rennes (Frankreich)

Dr. P. Chakraborty,^[4] Prof. A. Hauser
Département de Chimie physique, Université de Genève
30 Quai Ernest-Ansermet, 1211 Genève 4 (Schweiz)
E-Mail: andreas.hauser@unige.ch

[†] Diese Autoren haben zu gleichen Teilen zu der Arbeit beigetragen.

[**] Diese Arbeiten wurden durch den Schweizerischen Nationalfonds (Projekt No. 200020_137567), den CNRS, Région Bretagne, die ANR (09-BLAN-0212), und Europa (FEDER) finanziell unterstützt. ptz = 1-Propyltetrazol.

botenen LF-Übergänge für die LS- und die HS-Spezies in den zugehörigen Spektren zugeordnet.^[4] Die entsprechende Studie zeigte auch, dass die thermische Relaxation des lichtinduzierten metastabilen HS Zustands bei ungefähr 50 K einsetzt, und dass die Verbindung auch unterhalb dieser Temperatur durch Einstrahlung in die spinerlaubte LF-Bande der HS-Spezies im NIR zurück in den LS-Zustand befördert werden kann (reverse-LIESST).

Aufgrund der Quantenausbeuten von LIESST und reverse-LIESST bei 10 K von 0.8 beziehungsweise 0.1 für $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ und der Tatsache, dass LIESST auch bei direkter Einstrahlung in die spinverbotenen Banden der LS-Spezies beobachtet wird, wurde das Schema in Abbildung 2 vorgeschlagen und ein Wert von 4:1 für das $(^3\text{T}_1 \rightarrow ^5\text{T}_2)/(^3\text{T}_1 \rightarrow ^1\text{A}_1)$ -Verhältnis ermittelt.^[4]

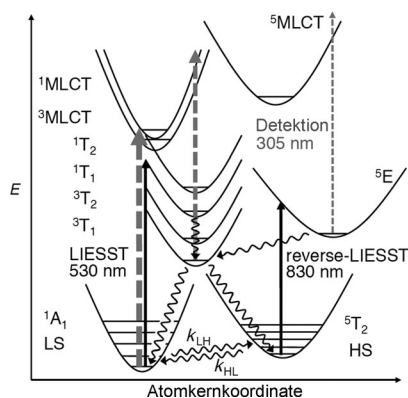


Abbildung 2. Die elektronische Struktur von Eisen(II)-Spinübergangsverbindungen mit nur hochenergetischen MLCT-Zuständen. LIESST ($\lambda_{\text{ex}} = 530 \text{ nm}$) und reverse-LIESST ($\lambda_{\text{ex}} = 830 \text{ nm}$) über die LF-Zustände wie in $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ sind mit gewellten Pfeilen eingezeichnet. Mit der Detektionswellenlänge 305 nm (---) werden die MLCT-Übergänge verfolgt.

Für die Titelverbindung ist der spektrale Bereich vom NIR bis ins Sichtbare von den schwachen LF-Banden dominiert. Der Anstieg zur intensiven MLCT-Bande erfolgt erst oberhalb von 30000 cm^{-1} . Letztere wird vorzugsweise im verdünnten $[\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ mit $x = 0.01$ untersucht. Das entsprechende, stark temperaturabhängige Absorptionsspektrum ist in Abbildung 1 wiedergegeben. Die intensive Bande bei tiefen Temperaturen kann dem $^1\text{MLCT}$ -Übergang der LS-Spezies zugeordnet werden. Mit der thermischen Population des HS-Zustands verliert diese an Intensität. Bei Raumtemperatur ist sie vollständig durch die schwächere $^5\text{MLCT}$ -Bande der HS-Spezies bei ein wenig höherer Energie ersetzt. Die Intensität der $^1\text{MLCT}$ -Bande kann zur Bestimmung des HS-Anteils γ_{HS} herangezogen werden. Abbildung 3 stellt die thermischen Spinübergangskurven mit einem graduellen Übergang bei $T_{1/2} = 92 \text{ K}$ für das verdünnte System und bei $T_{1/2} = 125 \text{ K}$ für die kristallographische Hochsymmetriephase^[10] der reinen Titelverbindung dar. Infolge kooperativer Effekte ist letztere wesentlich steiler.^[4]

LIESST und reverse-LIESST können zur Messung der in Abbildung 4a,b gezeigten $\text{HS} \rightleftharpoons \text{LS}$ -Relaxationskurven für Einstrahlung bei 488 nm (20500 cm^{-1}) und 104 K , bzw. bei

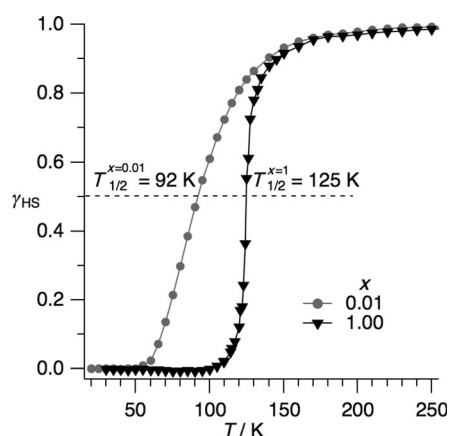


Abbildung 3. Spinübergangskurven für $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ in der Hochtemperaturphase (\blacktriangledown) und für $[\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ mit $x = 0.01$ (\bullet).

830 nm (12050 cm^{-1}) und 120 K in $[\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ mit $x = 0.1$ herangezogen werden. Für erstere wurde die Ausbleichung der spinerlaubten LF-Bande der LS-Spezies bei 530 nm (18800 cm^{-1}) verfolgt. Für letztere ermöglichte die transiente Absorption der $^1\text{MLCT}$ -Bande bei 305 nm (32790 cm^{-1}) die Bestimmung der lichtinduzierten LS-Population. Abbildung 4c zeigt die unterhalb 120 K mittels LIESST und oberhalb 100 K mittels reverse-LIESST bestimmten Geschwindigkeitskonstanten der $\text{HS} \rightleftharpoons \text{LS}$ -Relaxation $k_{\text{obs}} = k_{\text{HL}} + k_{\text{LH}}$ auf einer logarithmischen Skala gegen T^{-1} aufgetragen. Oberhalb 160 K nimmt die Quantenausbeute von reverse-LIESST schnell ab. Im zugänglichen Temperaturintervall geht die beobachtete Geschwindigkeitskonstante über 12 Größenordnungen. Bei hohen Temperaturen ist die Relaxation thermisch aktiviert, bei tiefen Temperaturen tendiert sie gegen einen quantenmechanischen Tunnelprozess mit $k_{\text{HL}}(T \rightarrow 0) < 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.^[4]

Damit können als optimale Bedingungen für ein ultraschnelles Pump-Probe-Experiment eine Temperatur von 125 K und für den Mischkristall ein Wert von $x = 0.1$ festgelegt werden. Bei dieser Temperatur beträgt der HS Gleichgewichtsanteil ungefähr 85% , und die Quantenausbeute von reverse-LIESST ist immer noch genügend groß, sodass die Anregung („pump“) mit 830 nm möglichst effizient erfolgt. Gleichzeitig findet die $\text{HS} \rightleftharpoons \text{LS}$ -Relaxation innerhalb von etwa 0.3 ms statt, sodass man mit der vollen Repetitierrate des Lasersystems von 1 kHz arbeiten kann.^[8c] Für den verhältnismäßig großen Wert von x reicht bereits ein sehr kleiner lichtinduzierter LS-Anteil um ein deutliches Signal im Maximum der intensiven $^1\text{MLCT}$ -Absorption zu erzeugen. So wird der sehr kleine Absorptionsquerschnitt bei der Anregungswellenlänge durch die hohe Konzentration und der hohen Empfindlichkeit der Detektion der lichtinduzierten LS-Population bei 300 nm aufgewogen. Da bei 125 K der LS-Anteil immer noch 15% beträgt, kann man unter denselben Bedingungen und Bestrahlung bei 530 nm auch den LIESST-Prozess untersuchen.

Abbildung 5 a zeigt $\Delta\text{OD}(t)$ bei 300 nm nach gepulster 100-fs -Anregung von $[\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ mit $x = 0.1$ in die spinerlaubte $^3\text{T}_2 \rightarrow ^5\text{E}$ -LF-Bande des HS-Zustands bei 830 nm ($\epsilon_{830} = 5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Unmittelbar nach dem Anregungspuls

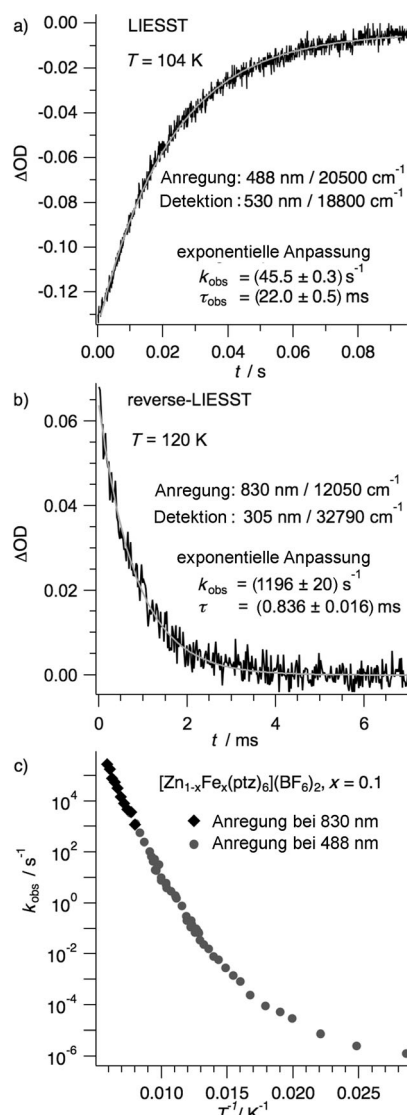


Abbildung 4. Die $\text{HS} \rightleftharpoons \text{LS}$ -Relaxation in $[\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ mit $x=0.1$: a) transiente Absorption bei 530 nm , $\lambda_{\text{ex}}=488 \text{ nm}$ und 104 K (LIESST). b) Transiente Absorption bei 305 nm , $\lambda_{\text{ex}}=830 \text{ nm}$ und 120 K (reverse-LIESST). c) Beobachtete Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{obs}} = k_{\text{HL}} + k_{\text{LH}}$, logarithmisch aufgetragen gegen T^{-1} (●) $\lambda_{\text{ex}}=488 \text{ nm}$ (nach Lit. [4]) und (◆) $\lambda_{\text{ex}}=830 \text{ nm}$.

wird eine scharfe und starke transiente Absorption beobachtet, die mit einer Zeitkonstante von $\tau_1 = 1.7(2) \text{ ps}$ zu einem Minimum zerfällt. Von diesem nimmt die Absorption mit einer Zeitkonstanten von $\tau_2 = 39(3) \text{ ps}$ wieder zu. Das Plateau am Ende des Anstiegs zerfällt innerhalb des gemessenen Zeitintervalls nicht. Es entspricht demzufolge der Absorption der lichtinduzierten $\text{LS}(^1\text{A}_1)$ -Population („excited state population“, ESA), die mit der oben angegebenen Zeitkonstante von 0.3 ms zerfällt. Der Anstieg zum Plateau mit 39 ps entspricht demzufolge dem Aufbau der $\text{LS}(^1\text{A}_1)$ -Population. Da die instrumentelle Auflösung („instrumental response function“, IRF) 150 fs beträgt, ist der Zerfall des Anfangssignals mit 1.7 ps aufgelöst. Das Minimum im transienten Signal entspricht demzufolge der Population eines Zwischenzustands. Bei der Detektionswellenlänge („probe“) von

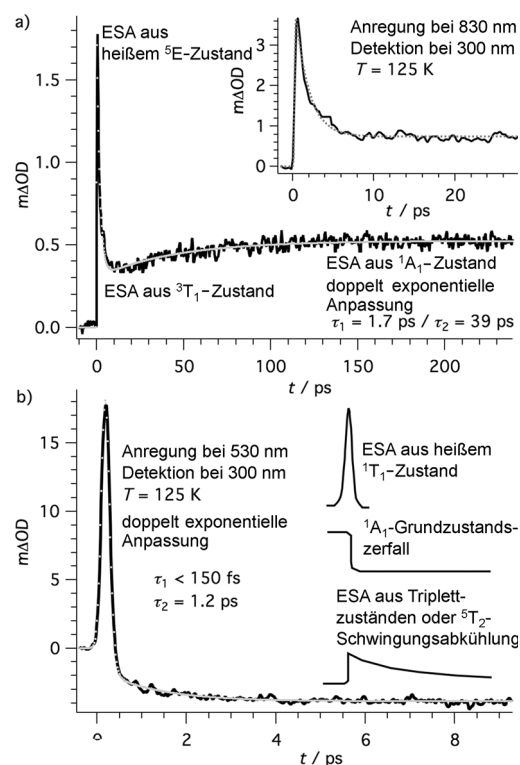


Abbildung 5. Ultraschnelle transiente Absorption für $[\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ mit $x=0.1$ bei 125 K : a) für $\lambda_{\text{ex}}=830 \text{ nm}$ (12050 cm^{-1}) und b) für $\lambda_{\text{ex}}=530 \text{ nm}$ (18800 cm^{-1}), für beide bei 300 nm (33330 cm^{-1}). In (b) sind die verschiedenen Beiträge zum Signal schematisch dargestellt.

300 nm hat die $^1\text{MLCT}$ -Bande des $\text{LS}(^1\text{A}_1)$ -Zustands den größten Extinktionskoeffizienten, da dieser Zustand die kürzeste Metall-Ligand-Bindung aufweist. Da die Quantenausbeute für reverse-LIESST ziemlich tief ist, ist auch die zugehörige Amplitude des Plateaus nicht sehr groß. Der ursprünglich durch den Laserpuls angeregte Zustand ist der $^5\text{E}(t_{2g}^3 e_g^3)$ -LF-Zustand. In der Franck-Condon-Region bei $t=0$, kann man von ihm ausgehend eine MLCT-Bande erwarten, die in der Intensität in etwa der $^5\text{MLCT}$ -Bande des $\text{HS}(^5\text{T}_2)$ -Zustands entspricht, aber sich bei tieferen Energien als diese befindet (siehe Abbildungen 1 und 2), das heißt, bei ungefähr 30000 cm^{-1} , und deshalb durch die Detektionswellenlänge erfasst wird. Der ^5E -Zustand fällt entweder über Internal Conversion zurück in den $\text{HS}(^5\text{T}_2)$ -Zustand oder in den Zwischenzustand. Aufgrund energetischer und geometrischer Überlegungen kann der Zwischenzustand bei tieferer Energie nur dem $^3\text{T}_1(t_{2g}^5 e_g^1)$ -LF-Zustand zugeordnet werden.^[11] Das transiente Signal bei sehr kurzen Zeiten muss demzufolge der ESA des heißen ^5E Zustands zugeordnet werden, dessen schneller Zerfall einer Kombination von Schwingungsrelaxation, Internal Conversion und Intersystem Crossing entspricht. Nur letzteres trägt zur transienten ESA im Minimum bei. Die Absorption im Minimum entspricht demnach der $^3\text{MLCT}$ -Absorption vom $^3\text{T}_1$ -Zustand aus, die spinierlaubt ist und einen etwas kleineren Extinktionskoeffizienten als derjenige des $^1\text{MLCT}$ -Übergangs besitzt. Die 39 ps sind viel länger als typische Schwingungsrelaxationszeiten im Fest-

körper, der zweite Schritt in der Kaskade erfolgt deshalb vom thermalisierten 3T_1 -Zustand aus.

Abbildung 5a zeigt $\Delta OD(t)$ bei 300 nm nach gepulster 100-fs-Anregung von $[Zn_{1-x}Fe_x(ptz)_6](BF_4)_2$, $x=0.1$ bei 530 nm in die spinerlaubte $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$ -LF-Bande der LS-Spezies ($\epsilon_{530} = 25 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Das ESA-Signal bei $t=0$ kann der Absorption des heißen 1T_1 -Zustands zugeordnet werden. Es zerfällt mit einer Zeitkonstanten $\tau_1 < \text{IRF}$ und wird durch ein negatives Signal ersetzt. Dieses muss der Abnahme des LS-Anteils vom Gleichgewichtswert von 15% bei 125 K zugeordnet werden, da die LS(1A_1)-Spezies die am stärksten absorbierende Spezies ist, mit Ausnahme der Absorption der heißen 1T_1 -Spezies. Ein zweiter etwas langsamerer Prozess mit einer Zeitkonstante von $\tau_2 = 1.2(2) \text{ ps}$ resultiert in einem noch negativeren Signal. Dieses bleibt während der Dauer des Experiments bestehen und zerfällt ebenfalls mit der Zeitkonstante von 0.3 ms der HS \rightleftharpoons LS-Relaxation bei 125 K. Die Frage ist, ob der langsamere Prozess die Population eines Zwischenzustands anzeigt oder lediglich der Schwingungsrelaxation im HS-Zustand als Endzustand der schnellen Relaxationskaskade entspricht. Unter Berücksichtigung der Tatsache dass 1) die $^5\text{MLCT}$ -Intensität bei der Detektionswellenlänge viel kleiner als die $^1\text{MLCT}$ -Intensität ist, 2) die $^3\text{MLCT}$ -Intensität der Triplettzustände zwischen den beiden liegt, 3) die globale Quantenausbeute der lichtinduzierten LS \rightarrow HS-Umwandlung bei nahezu 1 liegt, ist ersteres eher wahrscheinlich. Die 1.2 ps sind jedoch viel kürzer als die 39 ps der Lebensdauer des 3T_1 -Zustands bei reverse-LIESST. Der 3T_1 -Zustand kann also nicht dem Zwischenzustand für LIESST entsprechen. Gemäß Ordejon et al.^[11] ist direktes $^1T_1 \rightarrow ^5T_2$ -Intersystem-Crossing mit $\Delta S=2$ unwahrscheinlich, denn die Spin-Bahn-Kopplung zwischen diesen Zuständen ist sehr klein. Jedoch koppelt die Spin-Bahn-Kopplung zusammen mit vibronischer Kopplung über eine nichtsymmetrische Schwingungsmoden den 1T_1 -Zustand stark an den 3T_2 -Zustand.^[11] Letzter ist seinerseits stark an den 5T_2 -Zustand gekoppelt. Er ist demzufolge der natürliche Kandidat als Zwischenzustand für LIESST über LF-Anregung.

Bestätigen diese Resultate das in Lit. [4] vorgeschlagene Schema? Qualitativ bleibt es gültig, die tiefliegenden Triplett-LF-Zustände spielen eine Rolle im photophysikalischen Zyklus von $[\text{Fe}(ptz)_6](\text{BF}_4)_2$, und für reverse-LIESST verläuft das doppelte Intersystem Crossing in der Tat sequentiell. Die individuellen Quantenausbeuten und das Verzweungsverhältnis vom 3T_1 -Zustand aus müssen jedoch kritisch betrachtet werden. Diese wurden aus den beobachteten, globalen Quantenausbeuten hergeleitet unter der Annahme, dass alle Intersystem-Crossing-Prozesse Fermis Goldene Regel folgen. Dies ist gleichbedeutend mit der Annahme, dass die Schwingungsrelaxation in jedem Zustand schneller als seine Lebensdauer ist, und dass deshalb sein Schicksal nicht davon abhängt, wie er bevölkert wurde. Dies ist richtig für den 3T_1 -Zustand, wenn er mit wenig Überschussenergie durch reverse-LIESST vom 5E -Zustand aus bevölkert wird. Seine Lebensdauer ist länger als die Schwingungsrelaxation und man erwartet, dass das Verzweungsverhältnis dem halb-klassischen Modell der nichtadiabatischen Mehrphononenrelaxation zwischen definierten Born-Oppenheimer-Zuständen folgt,^[12] wie dies für die HS \rightarrow LS-Relaxation selbst

der Fall ist. Die Tatsache, dass das Aktionsspektrum von reverse-LIESST der $^5T_2 \rightarrow ^5E$ -Absorption folgt,^[4] weist darauf hin, dass auch die Wahrscheinlichkeiten des ersten Schritts klar definiert sind. Dies ist nicht mehr der Fall für die Einstrahlung in die spinerlaubte $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$ -LF-Bande der LS-Spezies. Die Relaxation vom ursprünglich angeregten 1T_1 - zum 5T_2 -Zustand ist genau so schnell wie diejenige für Anregung in die $^1\text{MLCT}$ -Bande der in der Einleitung erwähnten Systeme. Infolge vibronischer Kopplung zwischen angeregten Zuständen ist die Born-Oppenheimer-Näherung nicht mehr gültig. Die elektronischen und die Schwingungswellenfunktionen sind stark gekoppelt. Die Triplettzustände können nicht mehr als definierte Zwischenzustände betrachtet werden, sie dienen nur als Mediatoren in der zeitlichen Entwicklung der elektronischen Wellenfunktion. Für weitergehende Aussagen müssen die Temperaturabhängigkeit und das Verhalten bei anderen Detektionswellenlängen untersucht werden.

Zusammenfassend haben wir die Rolle der LF-Zustände im Photozyklus von Eisen(II)-Spinübergangsverbindungen untersucht und gezeigt, dass auch für Anregung in diese die Intersystem-Crossing-Prozesse ultraschnell ablaufen. Die Resultate sind von allgemeiner Bedeutung, zum Beispiel im Vergleich mit den häufig untersuchten Chrom(III)-Verbindungen,^[13] oder für Ruthenium(II)-Komplexe, welche in der Photovoltaik^[14] oder der Krebsphototherapie^[15] genutzt werden. In Bezug auf letztere ist der Vergleich mit $[\text{Ru}(6\text{-Methyl-2,2'-bipyridin})_3]^{2+}$ interessant, in dem der entsprechende 3T_1 -Zustand kürzlich als Zwischenzustand mit einer Lebensdauer von 450 ps im ultraschnellen Löschen der $^3\text{MLCT}$ -Lumineszenz identifiziert werden konnte.^[16]

Experimentelles

$[\text{Fe}(ptz)_6](\text{BF}_4)_2$ sowie $[\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ mit $x=0.01$ und 0.1 wurden synthetisiert und Kristalle (ca. $3 \times 3 \times 0.2 \text{ mm}^3$) wurden gemäß Lit. [17] gezüchtet. Einkristall-Absorptionsspektren bei variablen Temperaturen wurden mit einem Cary 5000 Spektrometer mit der Probe auf dem Kaltfinger eines Kryostaten (Janis-Sumitomo) für Temperaturen bis 4 K aufgenommen. Bestrahlungsexperimente und HS \rightleftharpoons LS-Relaxationsmessungen im Bereich von Nanosekunden bis Tagen wurden nach Lit. [4] durchgeführt. Dabei wurde für die Anregung bei 830 nm (reverse-LIESST) und $T > 120 \text{ K}$ das Licht von einem mit der dritten Harmonischen eines Nd:YAG-gepumpten (Quantel Brillant) OPO (Opotek-Magic-Prism) verwendet. Ultraschnelle Pump-Probe-Experimente an Kristallen von $[\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ mit $x=0.1$ wurden wie in Lit. [8c] beschrieben und mit 5 μJ Pulsenergie fokussiert auf etwa 200 μm zur Anregung und $< 0.1 \mu\text{J}$ fokussiert auf ca. 50 μm im Detektionsstrahl durchgeführt. Die Proben temperatur wurde mit einem N_2 -Gasstrahl (Oxford Instruments Cryojet) eingestellt. Für die Datenverarbeitung wurde eine iterative Anpassungsmethode mit Konvolution einer doppelt exponentiellen Testfunktion und einer Gauß-Funktion mit 150 fs FWHM für die IRF genutzt.

Eingegangen am 16. Dezember 2013
Online veröffentlicht am 11. März 2014

Stichwörter: Intersystem Crossing · LIESST · Ligandenfeldzustände · Spinübergang · Ultraschnelle Spektroskopie

- [1] J. J. McGravey, I. J. Lawthers, *Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 906.
- [2] S. Decurtins, P. Gütllich, C. P. Köhler, H. Spiering, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, 105, 1.
- [3] C. Brady, J. J. McGravey, J. K. McCusker, H. Toftlund, D. N. Hendrickson, *Top. Curr. Chem.* **2004**, 235, 1.
- [4] A. Hauser, *Top. Curr. Chem.* **2004**, 234, 155, zit. Lit.
- [5] a) N. Huse, H. Cho, K. Hong, L. Jamula, F. M. F. de Groot, T. K. Kim, J. K. McCusker, R. W. Schoenlein, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, 2, 880; b) N. Huse, T. K. Kim, L. Jamula, J. K. McCusker, F. M. F. de Groot, R. W. Schoenlein, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 6809; c) A. L. Smeigh, M. Creelman, R. A. Mathies, J. K. McCusker, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 14105; d) E. A. Juban, A. L. Smeigh, J. E. Monat, J. K. McCusker, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 1783; e) A. Lapini, P. Foggi, L. Bussotti, R. Righini, A. Dei, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, 361, 3937.
- [6] a) M. Chergui, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 13022; b) G. Vankó, P. Glatzel, V.-T. Pham, R. Abela, D. Grolimund, C. N. Borca, S. L. Johnson, C. J. Milne, C. Bressler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 5910; c) A. Cannizzo, C. G. Milne, C. Consani, W. Gawelda, C. Bressler, F. van Mourik, M. Chergui, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 2677; d) C. Bressler, C. Milne, V.-T. Pham, A. ElNahhas, R. M. van der Veen, W. Gawelda, S. Johnson, P. Beaud, D. Grolimund, M. Kaiser, C. N. Borca, G. Ingold, R. Abela, M. Chergui, *Science* **2009**, 323, 489; e) J. Tribollet, G. Gallé, G. Jonusauskas, D. Deldicque, M. Tondusson, J. F. Létard, E. Freysz, *Chem. Phys. Lett.* **2011**, 513, 42.
- [7] J. Chang, A. J. Fedro, M. van Veenendaal, *Phys. Rev. B* **2010**, 82, 075124.
- [8] a) R. Bertoni, M. Lorenc, A. Tissot, M. Servol, M.-L. Boillot, E. Collet, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 7603; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 7485; b) E. Collet, N. Moisan, C. Balde, R. Bertoni, E. Trzop, C. Laulhe, M. Lorenc, M. Servol, H. Cailleau, A. Tissot, M.-L. Boillot, T. Graber, R. Henning, P. Coppens, M. Buron-Le Cointe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 6192; c) M. Lorenc, C. Balde, W. Kaszub, A. Tissot, N. Moisan, M. Servol, M. Buron-Le Cointe, H. Cailleau, P. Chasle, P. Czarnecki, M.-L. Boillot, E. Collet, *Phys. Rev. B* **2012**, 85, 054302; d) A. Marino, M. Servol, R. Bertoni, M. Lorenc, C. Mauriac, J.-F. Létard, E. Collet, *Polyhedron* **2013**, 66, 123.
- [9] G. Gallé, G. Jonusauskas, M. Tondusson, C. Mauriac, J. F. Létard, E. Freysz, *Chem. Phys. Lett.* **2013**, 556, 82.
- [10] J. Kusz, P. Gütllich, H. Spiering, *Top. Curr. Chem.* **2004**, 234, 129.
- [11] B. Ordejón, C. de Graaf, C. Sousa, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 13961.
- [12] E. Buhks, G. Navon, M. Bixon, J. Jortner, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 2918.
- [13] a) J. N. Schrauben, K. L. Dillman, W. F. Beck, J. K. McCusker, *Chem. Sci.* **2010**, 1, 405; b) E. A. Juban, J. K. McCusker, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 6857.
- [14] a) M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 6841; b) M. Grätzel, *Nature* **2001**, 414, 338.
- [15] a) B. S. Howerton, D. K. Heidary, E. C. Glazer, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 8324; b) E. Wachter, D. K. Heidary, B. S. Howerton, S. Parkin, E. C. Glazer, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 9649; c) S. L. H. Higgins, K. J. Brewer, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 11584; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 11420.
- [16] Q. Sun, S. Mosquera-Vasquez, L. M. L. Daku, L. Guénée, H. A. Goodwin, E. Vauthey, A. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 13660.
- [17] a) P. L. Franke, J. G. Haasnoot, A. P. Zuur, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, 59, 5; b) J. Jung, G. Schmitt, L. Wiehl, A. Hauser, K. Knorr, H. Spiering, P. Gütllich, *Z. Phys. B* **1996**, 100, 523.