

Diss. ETH Nr. 9717

**Neutronendiffraktionsstudien
lichtinduzierter Strukturänderungen in
Natriumnitrosylprussiat
und in verwandten Systemen**

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von
Martin Rüdlinger
Dipl. Phys. ETH
geboren am 17. September 1963
von Alt St. Johann (SG)

angenommen auf Antrag von:
Prof. Dr. A. Furrer, Referent
Prof. Dr. R. Nesper, Korreferent

1992



ZUSAMMENFASSUNG

$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{D}_2\text{O}$ (NaNP) kann mit Licht der Wellenlängen $350 \text{ nm} < \lambda < 580 \text{ nm}$ in zwei elektronisch angeregte Zustände gebracht werden. Diese metastabilen Zustände sind unterhalb von 200 K (MS_I), bzw. 160 K (MS_II) extrem langlebig ($\tau > 10^7 \text{ s}$) und unterscheiden sich in einigen ihrer physikalischen Eigenschaften. Das NaNP kommt für zwei Anwendungszwecke in Frage. Bei tiefen Temperaturen kann es zur holographischen Informationsspeicherung und bei Raumtemperatur als schnelles optisches Schaltelement eingesetzt werden.

In dieser Arbeit wurde sowohl die chemische Struktur des elektronischen Grundzustandes als auch die der angeregten Zustände mit Neutronendiffraktion an Einkristallen bestimmt. Es gelang hier zum ersten Male, die chemische Struktur eines elektronisch angeregten Moleküles direkt zu bestimmen. Zusätzlich wurde das zeitliche Verhalten der Erzeugung der angeregten Zustände mit Neutronendiffraktion an Einkristallen bestimmt. Wir konnten zeigen, dass der Populierungsprozess über ein Zwei-Niveau-System erfolgt. Erst wenn der metastabile Zustand MS_II erzeugt ist, kann der angeregte Zustand MS_I populiert werden.

Das NaNP-Molekül hat eine fast perfekte Oktaederform mit dem Eisenion im Zentrum. Die Grundebene wird von vier Cyanidliganden gebildet. Senkrecht auf dieser Ebene stehen sich ein weiterer Cyanid- und ein Nitrosyligand gegenüber. Alle Änderungen in der Struktur der angeregten Zustände finden sich in dieser ausgezeichneten Cyanid-Eisen-Nitrosyl-Bindungsachse. Es konnten Verlängerungen der Bindungslängen innerhalb des Nitrosyliganden sowie zwischen ihm und dem Eisen nachgewiesen werden. Im Gegensatz dazu wurde für die Eisen-Cyanid-Bindung eine Verkürzung für die angeregten Zustände gefunden. Die Verlängerungen konnten mit der Regel von Badger/Herschbach/Laurie (BHL) mit Raman- und Infrarotmessungen quantitativ verglichen werden. Es wurde eine brauchbare Übereinstimmung der Bindungslängen in beiden Messmethoden gefunden. Die Verkürzung Eisen-Cyanid-Bindung wurde zuerst im Rahmen dieser Arbeit entdeckt und konnte später in optischen Messungen ebenfalls nachgewiesen werden. Auch hier konnte die BHL-Regel erfolgreich angewandt werden.

Es konnte gezeigt werden, dass die optisch angeregten Zentren auf den einzelnen Molekülen lokalisiert sind und keinen Einfluss auf das Kristallgitter haben. Diese Lokalisierung der optischen Anregung auf die einzelnen

Moleküle ist von grosser Bedeutung für die Anwendung als holographisches Speichermedium. Unsere Messungen zeigten klar, dass nicht die veränderte chemische Struktur sondern die geänderte elektronische Konfiguration für die Stabilität der angeregten Zustände verantwortlich ist.

In einer weiteren Messung wurde die chemische Struktur des elektronischen Grundzustandes von $\text{K}_2[\text{RuCl}_5\text{NO}]$ (PCNR) temperaturabhängig bestimmt. Wir konnten Bindungslängenänderungen nachweisen, wie sie auch die elektronisch angeregten Zustände des NaNP zeigten. Diese Untersuchung war als Vorstudie zur Untersuchung der elektronisch angeregten Zustände im PCNR gedacht.

SUMMARY

Sodiumnitroprusside (SNP, $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{D}_2\text{O}$) can be transformed into extremely long-lived ($\tau > 10^7$ s) electronically excited states (MS_I , MS_II) at temperatures below 200 K and 160 K, respectively, using polarized light of wavelengths $350 \text{ nm} < \lambda < 580 \text{ nm}$. These metastable states have different physical properties, e.g. concerning optical absorption. There are two possible applications for SNP: At low temperatures SNP can be used for holographic information storage and at room temperature as a fast optical switch.

In this work the chemical structure of the electronic ground state, the two metastable states and the time dependence of the excitation process were investigated by means of neutron diffraction on single crystals. For the first time the chemical structure of an electronic excited molecule was determined directly. We showed the population process to be a two step excitation where the metastable state MS_I can not be populated unless some molecules are in the excited state MS_II .

The SNP molecule is of octahedral shape with the iron ion in the centre. The basic plane is put up by four cyanidligands. Perpendicular to this plane lies a special bond axis composed of an additional cyanid and a N-O-ligand. All changes in the chemical structure of the metastable states are localized on this bond axis. An increase in the bondlengths of the N-O-ligand as well as between it and the iron was found. A decrease in the iron cyanid bond occurred. The changes found in the diffraction experiments have been compared with data derived from Raman and infrared measurements using the rule of Badger/Herschbach/Laurie. Reasonable agreement was found. The decrease in the iron cyanid bond was first found by neutron diffraction experiments and later was confirmed by reexamination of optical measurements.

It is shown by this study that the origin of the electronic excitations are localized on the molecules. This localization is of great importance for a future application in holographic information storage. We clearly showed that the metastable states are stabilized by the change of the electronic structure rather than by the change of the chemical structure.

In an additional experiment the temperature dependence of the chemical structure of $\text{K}_2[\text{RuCl}_5\text{NO}]$ (PCNR) was investigated by neutron powder diffraction. We found changes in the bondlengths which resemble the changes

found for the electronically excited states in SNP. These measurements are prestudies of planned investigations of the chemical structure of the excited states of PCNR.