



Dirk Schray (Autor)

Darstellung und Charakterisierung eisen- und lanthanoidhaltiger molekularer Nanomagnete



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/6472>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

1. Einführung

1.1 ÜM Komplexe

Seit *Alfred Werner* 1913 den Nobelpreis für die Aufklärung der Bindungsverhältnisse in Cobaltkomplexen erhalten hat, ist das Interesse an Übergangsmetallkomplexen stetig angewachsen. Insbesondere mehrkernige, sauerstoffverbrückte Mangan- und Eisenkoordinationscluster standen bald im Fokus der Forschung, nachdem man entdeckt hatte, dass die Verbindungen $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OAc})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ und $[\text{Fe}_8(\text{tacn})_6\text{O}_2(\text{OH})_{12}]\text{Br}_8 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ bei tiefen Temperaturen eine langsame Relaxation ihrer Magnetisierung zeigen^{[1][2]}. Innerhalb weniger Jahre waren zahlreiche solcher sogenannter Einzelmolekülmagnete (englisch: Single Molecule Magnets, SMMs) bekannt, unter anderem mit den Übergangsmetallen Chrom, Kobalt, und Nickel^[3]. Diese Verbindungen sind keine klassischen Magnete mit langreichweitiger Spinordnung, ihre magnetischen Eigenschaften sind vielmehr ein Resultat intramolekularer Wechselwirkungen zwischen den Metallzentren. Die meisten SMMs bestehen aus sauerstoff- oder stickstoffverbrückten Metallionen und sind von einer organischen Ligandenhülle umgeben. Solche Komplexe haben zum Teil beachtliche Nuklearitäten und können Größen von einigen Nanometern erreichen^[4]. Da aber alle Komplexe in einer Probe identisch sind, weisen sie, im Gegensatz zu klassischen Nanopartikeln, keine Form- oder Größendispersion auf. Die durch Messung einer makroskopischen Probe eines Koordinationskomplexes erhaltenen Daten spiegeln dabei die Eigenschaften eines einzelnen Moleküls wieder. Durch ihre organische Ligandenhülle sind viele Koordinationskomplexe in organischen Lösungsmitteln löslich und damit für chemische Arbeitstechniken zugänglich.

Mögliche technische Anwendungen von Einzelmolekülmagneten sind unter anderem magnetische Datenspeicher hoher Dichte^[5], Qubits in Quantencomputern^[6], medizinische Anwendungen^[7] oder als Precursor für Metalloxide genauer Stöchiometrie^[8]. Komplexe mit hohem Spingrundzustand eignen sich aufgrund des magnetokalorischen Effekts als Kühlmittel für tiefe Temperaturen^[9]. Vor einer technischen Anwendung im großen Stil stehen noch mehrere Herausforderungen: Zum einen zeigen heutige SMMs nur bei Kühlung mit flüssigem Helium eine langsame Relaxation ihrer Magnetisierung, zum anderen werden

sie fast ausschließlich mittels molekularer Selbstorganisation dargestellt. Dabei lässt man geeignete organische Liganden mit entsprechenden Koordinationsmöglichkeiten mit Metallsalzen oder Precursormolekülen in einem geeigneten Lösungsmittel reagieren. Das Produkt einer solchen Reaktion lässt sich, selbst mit viel Erfahrung und Kenntnis des Ligandensystems, kaum vorhersehen oder planen^[10]. Für technische Anwendungen, z.B. als Datenspeicher oder Qubits, müssen SMMs zudem einzeln adressierbar sein. Daher versucht man seit einiger Zeit mit unterschiedlichen Verfahren SMMs auf Oberflächen zu binden oder als Langmuir-Blodgett-Schichten zu organisieren^{[11]-[13]}.

1.2 Single Molecule Magnets

SMMs zeigen erst unterhalb einer charakteristischen Temperatur, der sogenannten blocking Temperatur T_b , eine langsame Relaxation ihrer Magnetisierung, d.h. nach Magnetisierung durch ein äußeres Feld bleibt ihre Magnetisierung auch nach Abschalten des äußeren Feldes erhalten. Verantwortlich für dieses Verhalten ist eine Energiebarriere U welche eine Gleichgewichtseinstellung der Spins verhindert. Sie ist proportional zu $U = S^2 |D|$ für ganzzahlige Spins und $U = (S^2 - \frac{1}{4}) |D|$ für halbzahlige Spins, wobei S die Grundspinmultiplizität des Komplexes und D der Nullfeldaufspaltungsparameter ist. Bei Verbindungen mit einem Spingrundzustand $S \geq 1$ und einer Spin-Bahn-Kopplung führt eine Verzerrung der Geometrie zu einer Aufspaltung des Grundzustandes. Obwohl diese Aufspaltung mit einigen cm^{-1} klein ist, trägt sie doch den Hauptteil zur magnetischen Anisotropie in Komplexen bei. Andere Ursachen dafür sind die anisotrope Austauschwechselwirkung und magnetische Dipolwechselwirkung. Bei negativem Nullfeldaufspaltungsparameter D trennt eine aus $|M_S| < S$ -Zuständen bestehende Energiebarriere die energetisch günstigen $M_S \pm S$ -Zustände (Abb.1.2.1).

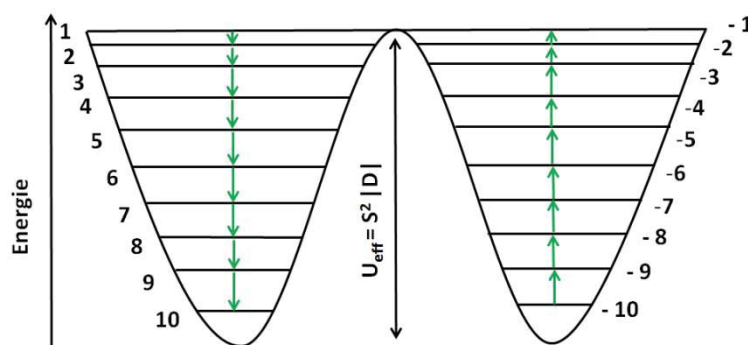


Abbildung 1.2.1: Energieniveaus für ein $S = 10$ System im Nullfeld.

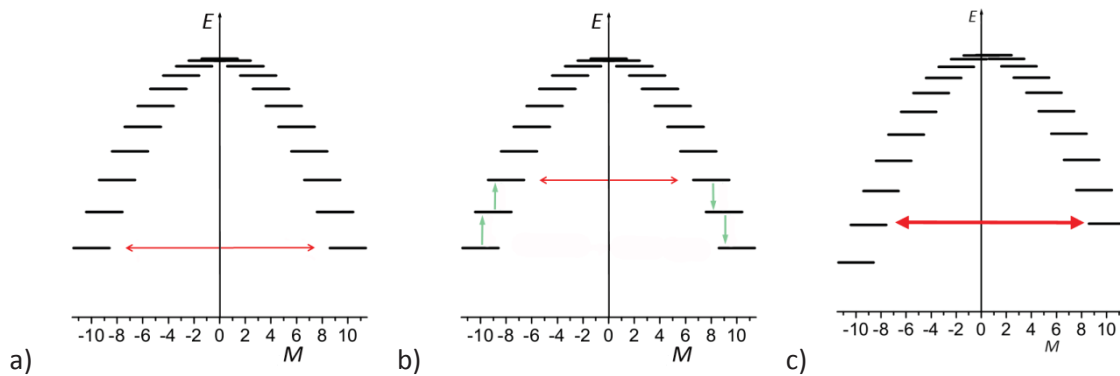


Abbildung 1.2.2: Verschiedene Möglichkeiten des Quantentunnels für ein $S = 10$ System, Quantentunneln im Grundzustand (a), thermisch angeregtes Quantentunneln (b) und Quantentunneln bei angelegtem Magnetfeld (c).

Bei einem angelegtem äußeren Feld und niedriger Temperatur werden die energetisch günstigeren Zustände mit $M_S = -S$ besetzt. Nach Abschalten des äußeren Feldes kehrt das System zum Gleichgewicht zurück. Die thermische Relaxation erfolgt hauptsächlich durch Spin-Phonon-Wechselwirkung (Abb. 1.2.1). Daneben beobachtet man in manchen Systemen noch verschiedene Arten von Quantentunneln. Durch eine Störung, z.B. eine Anisotropie in der xy -Ebene, wird die Orthogonalität der Wellenfunktionen des $M_S = -10$ und $M_S = +10$ Zustandes aufgehoben, wodurch resonantes Tunneln zwischen den beiden Zuständen ermöglicht wird (Abb. 1.2 (a)). Tunnelprozesse zwischen Paaren von angeregten Zuständen werden thermisch- oder phononenaktiviertes Tunneln genannt (Abb. 1.2.2 (b)). Die Anregung in die höheren Zustände erfolgt, wie bei der thermischen Relaxation, über Spin-Phonon-Wechselwirkungen. Durch ein parallel zur z -Achse angelegtes Magnetfeld wird die Entartung der $\pm M_S$ Spinzustände aufgehoben. Die $-M_S$ Zustände werden energetisch abgesenkt, die $+M_S$ Zustände angehoben. Dadurch ist bei einer bestimmten Feldstärke Quantentunneln zwischen $+M_S$ und $-M_S + n$ Zuständen möglich^[14] (Abb. 1.2 (c)). Wenn $k_B T$ viel kleiner als U ist, folgt die Relaxationszeit τ der Magnetisierung einem Arrhenius-Gesetz:

$$\tau = \tau_0 e^{\left(\frac{U}{k_B T}\right)} \tag{1}$$

Die Relaxationszeit τ lässt sich messen, indem man die zeitabhängige Magnetisierung nach abschalten des DC-Feldes misst. Häufiger verwendet man allerdings AC-Suszeptibilitätsmessungen, bei welchen man zeitgleich mit einem DC-Feld ein kleines oszillierendes Magnetfeld der Frequenz ν anlegt. Bei

$$\tau = (2\pi\nu)^{-1} \tag{2}$$

zeigt die out-of-phase Komponente χ'' der AC-Suszeptibilität ein Maximum, welches mit steigender Frequenz zu höherer Temperatur verschoben wird (Abb 1.2.3). Ursache dieses Maximums ist die Energiebarriere U , welche verhindert, dass die Spins dem äußeren angelegten AC-Feld schnell genug folgen können. Bei hinreichend kleiner Frequenz des angelegten AC-Feldes oder hoher Temperatur ist kein out-of-phase Signal detektierbar, da die Magnetisierung der Probe und des angelegten Feldes in Phase sind. Misst man die Temperaturabhängigkeit von χ'' , und trägt $\ln(\tau)$ über $1/T$ auf, ergeben sich U und τ_0 aus der Steigung der Geraden bzw. dem Schnittpunkt mit der Ordinatenachse (Abb. 1.2.4). Bei Temperaturen größer als T_b entspricht das in-phase Signal dem der DC-Suszeptibilität. Sobald die Messtemperatur unter die blocking Temperatur fällt, wird die Suszeptibilität der Probe scheinbar erniedrigt, da externes Feld und Magnetisierung der Probe sich nicht in Phase befinden. Als Folge davon fällt die Kurve des in-phase Signal bei höheren Frequenzen schneller ab.

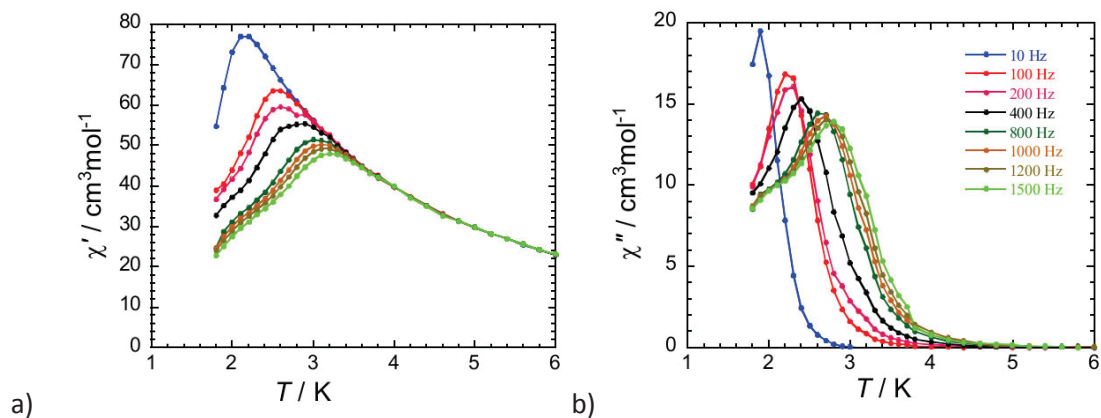


Abbildung 1.2.3: Beispiel einer AC-Suszeptibilitätsmessung als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Frequenzen, in-phase (a) und out-of-phase (b) Signale.

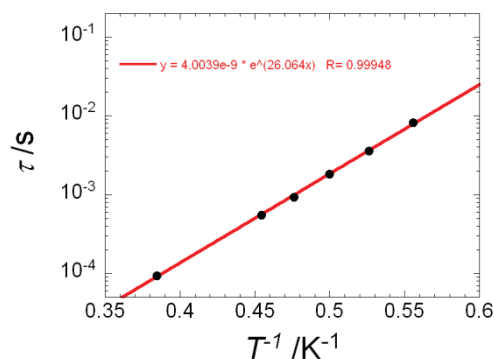


Abbildung 1.2.4: Beispiel eines τ über $1/T$ Diagramms zur Bestimmung von U und τ_0 .

Zwischenzeitlich wurden auch Einzelmolekülmagnete entdeckt, welche einen Spingrundzustand von $S = 0$ besitzen. So zeigt der von *Powell et al.* synthetisierte Dy_3 -Komplex $[Dy_3(\mu_3-OH)_2L_3Cl(H_2O)_5]Cl_3 \cdot 4H_2O \cdot 2MeOH \cdot 0.7MeCN$ (HL=o-vanillin) eine langsame Relaxation seiner Magnetisierung^[15]. Ohne externes Magnetfeld liegen die leichten Anisotropieachsen in der Ebene, die durch die drei Dysprosiumionen gebildet wird, und jeweils einen Winkel von 120° zueinander zeigen. Die antiferromagnetische Kopplung der Dysprosiumionen ist bei dieser Anordnung für einen diamagnetischen $S = 0$ Spingrundzustand verantwortlich. Bei angelegtem externem Feld werden paramagnetische, angeregte Zustände besetzt. Dies führt zu einer Änderung des Winkels zwischen den leichten Anisotropieachsen, und damit zu einem Spinzustand $S > 0$ und zu einer langsamen Relaxation der Magnetisierung.

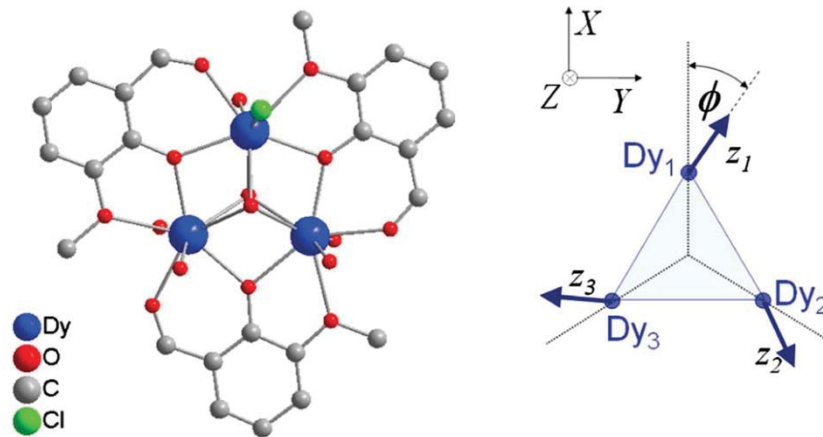


Abbildung 1.2.5: Molekülstruktur von $[Dy_3(\mu_3-OH)_2L_3Cl(H_2O)_5]Cl_3 \cdot 4H_2O \cdot 2MeOH \cdot 0.7MeCN$ (links) und schematische Anordnung der leichten Anisotropieachsen (rechts).

1.3 Van-Vleck-Gleichung

Bei Suszeptibilitätsmessungen wird die Probe einem statischen Magnetfeld ausgesetzt, was zu einer Aufspaltung der Elektronenniveaus führt. Ist die Aufspaltung durch das externe Magnetfeld klein im Vergleich zu den Multiplettständen, lässt sich die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität mittels der Van Vleck-Gleichung berechnen. Die Herleitung dieser Gleichung wird im folgenden Abschnitt kurz skizziert, eine ausführliche Behandlung findet man in den Werken von *Lueken* und *Kahn*^{[16]-[18]}.

Betrachtet man eine Probe in einem Magnetfeld H , so besteht zwischen der Magnetisierung und der Gesamtenergie folgender Zusammenhang:

$$M = \frac{-\partial E}{\partial H} \quad (3)$$

Das Gesamtsystem besteht dabei aus vielen einzelnen magnetischen Momenten:

$$\mu_N = \frac{-\partial E_N}{\partial H} \quad (4)$$

Betrachtet man N_A solcher magnetischen Momente, ergibt sich aus der Boltzmann-Verteilung für die Gesamtmagnetisierung M folgende Formel:

$$M = N_A \frac{\sum_N \left(\frac{\partial E_N}{\partial H} \right) e^{\left(\frac{-E_N}{k_B T} \right)}}{\sum_N e^{\left(\frac{-E_N}{k_B T} \right)}} \quad (5)$$

Van Vleck vereinfachte diese Gleichung unter der Annahme, dass die Suszeptibilität feldunabhängig ist und sich die Energien des i -ten Energieniveaus als Potenzreihe entwickeln lassen:

$$E_N = W_n^{(0)} + W_n^{(1)} + W_n^{(2)} H^2 + \dots \quad (6)$$

Auf der Basis der Störungstheorie 2.Ordnung^[16], lässt sich Gleichung (5) stark vereinfachen.

Mit den Zeeman-Koeffizienten erster und zweiter Ordnung, $W_n^{(1)}$ und $W_n^{(2)}$

$$W_n^{(1)} = \langle n | \hat{H}^1 | n \rangle \text{ und } W_n^{(2)} = - \sum_{m \neq n} \frac{|\langle n | \hat{H}^1 | m \rangle|^2}{W_m^{(0)} - W_n^{(0)}} \quad (7)$$

ergibt sich die mikroskopische Magnetisierung zu:

$$\mu_N = \frac{-\partial E_N}{\partial H} = -W_n^{(1)} H - W_n^{(2)} H^2 - \dots \quad (8)$$

Durch Einsetzen in Gleichung (5) erhält man:

$$M = N_A \frac{\sum_N (-W_n^{(1)} - W_n^{(2)} H^2 - \dots) e^{\left(\frac{-W_n^{(1)} H - W_n^{(2)} H^2 - \dots}{k_B T}\right)}}{\sum_N e^{\left(\frac{-W_n^{(1)} H - W_n^{(2)} H^2 - \dots}{k_B T}\right)}} \quad (9)$$

Nach weiterem Umformen und Vereinfachen erhält man die Van-Vleck-Gleichung:

$$X_{mol} = \frac{\mu_0 N_A \sum_N \left(\frac{(W_n^{(1)})^2}{k_B T} - 2 W_n^{(2)} \right) e^{\left(\frac{-W_n^{(0)}}{k_B T}\right)}}{\sum_N e^{\left(\frac{-W_n^{(0)}}{k_B T}\right)}} \quad (10)$$

Die Van-Vleck-Gleichung ist nur gültig bei kleinen Feldern und nicht zu tiefer Temperatur. Zur weiteren Vereinfachung werden die angeregten Multiplettzustände und die Zeeman-Koeffizienten zweiter Ordnung $W_n^{(2)}$ vernachlässigt. Setzt man für das Grundmultiplett $W_n^{(1)} = M_J g_J \mu_B$ erhält man folgende Gleichung:

$$X_{mol} = \mu_0 \frac{N_A g_J^2 J(J+1) \mu_B^2}{3 k_B T} \quad \text{mit } J = L + S \quad (11)$$

Bei einer $4f^5$ und $4f^6$ -Konfiguration sind die Multiplett-Abstände und die thermische Energie ($\Delta E(J, J-1) \approx k_B T$) von vergleichbarer Größe. In diesem Fall sind die angeregten Multipletts, gemäß einer Boltzmann-Verteilung, besetzt und dürfen nicht vernachlässigt werden. Die molare Suszeptibilität ergibt sich demnach zu:

$$X_{mol} = \mu_0 \frac{N_A \mu_B^2 \sum_{J=L-S}^{L+S} (2J+1) \Lambda_J e^{\left\{-\frac{\lambda_{LS} J(J+1)}{2 k_B T}\right\}}}{3 k_B T \sum_{J=L-S}^{L+S} (2J+1) e^{\left\{-\frac{\lambda_{LS} J(J+1)}{2 k_B T}\right\}}} \quad (12)$$

$$\text{Dabei ist } \Lambda_J = g_J^2 J(J+1) + 2(g_J - 1)(g_J - 2) \frac{k_B T}{\lambda_{LS}} \quad (13) \text{ mit } \lambda_{LS} = \pm \frac{\zeta}{2S} \quad (14)$$

$$\text{und } g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (15)$$

ζ ist dabei die Spin-Bahn-Kopplungskonstante. Mit Hilfe von Gleichung (11) bzw. (12) lassen sich gemessene Suszeptibilitäten mit theoretischen Werten vergleichen.

1.4 Verhalten bei magnetischer Sättigung, Brillouin-Funktion

Wird das magnetische Verhalten nur durch das Grundmultiplett bestimmt, lässt sich der thermische Verlauf der Magnetisierung durch eine Brillouin-Funktion beschreiben. Durch das äußere Feld wird die Entartung des $^{2S+1}L_J$ Grundspinmultipletts aufgehoben, die $M_J = J, J-1, \dots, -J$ -Niveaus sind gemäß einer Boltzmannverteilung besetzt. Mit der Komponente des magnetischen Moments in Feldrichtung $\bar{\mu} = -M_J g_J \mu_B$ erhält man mit Hilfe von Gleichung (9) folgenden Ausdruck für die Magnetisierung M:

$$M = N_A \frac{\sum_{M_J=-J}^J -M_J g_J \mu_B e^{\left(\frac{-M_J g_J \mu_B}{k_B T}\right)}}{\sum_{M_J=-J}^J e^{\left(\frac{-M_J g_J \mu_B}{k_B T}\right)}} \quad (16)$$

Nach umfangreicher Rechnung gelangt man zur sog. Brillouin-Funktion B_J :

$$M = M_S B_J(\alpha) \quad \text{mit} \quad (17)$$

$$B_J(\alpha) = \left\{ \frac{2J+1}{2J} \coth \left[\left(\frac{2J+1}{2J} \right) \alpha \right] - \frac{1}{2J} \coth \left(\frac{\alpha}{2J} \right) \right\}; \quad \alpha = \frac{g_J \mu_B}{k_B T}; \quad (18)$$

$$M_S = N_A g_J \mu_B \quad (19)$$

M_S ist dabei die Sättigungsmagnetisierung. Für die Grenzfälle $J = \frac{1}{2}$ und $J = \infty$ der Brillouin-Funktion erhält man:

$$B_{1/2}(\alpha) = 2 \coth(2y) - \coth y = \frac{1 + \coth^2 y}{\coth y} - \coth y = \tanh y \quad (20)$$

$$B_{\infty}(\alpha) = \coth y - \frac{1}{2J} \frac{2J}{y} = \coth y - \frac{1}{y} = L(y) \quad (21)$$

$L(y)$ nennt man Langevin-Funktion.

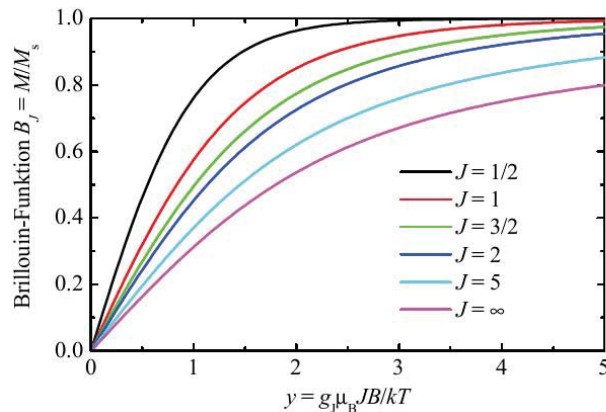


Abbildung 1.4.1: Brillouin-Funktionen für verschiedene J-Werte

1.5 Eisen/4f Komplexe

Da die Größe der Energiebarriere eines SMMs quadratisch zum Spingrundzustand des entsprechenden Moleküls ist, versuchte man lange Zeit Moleküle mit möglichst hoher Nuklearität und großen Spingrundzuständen herzustellen. Das Ergebnis waren Komplexe mit bis zu 84 Metallionen^[4]. Der Komplex mit dem bis dato höchsten Spingrundzustand von $S = 83/2$ ist ein von *Powell et al.* hergestellter $[\text{Mn}_{19}\text{O}_8(\text{N}_3)_8(\text{HL})_{12}(\text{MeCN})_6]\text{Cl}_2 \cdot 10\text{MeOH} \cdot \text{MeCN}$ Cluster [HL = 2,6-bis(hydroxymethyl)-4-methylphenol]. Durch ferromagnetische Kopplung weist das Molekül zwar einen hohen Spingrundzustand auf, besitzt aber eine extrem geringe magnetische Anisotropie mit einem positiven Nullfeldaufspaltungsparameter, und zeigt daher kein SMM-Verhalten^[20]. Ersetzt man jedoch das zentrale Mn^{II} -Ion durch ein anisotropes Dy^{III} -Ion, zeigt der resultierende $[\text{Mn}^{\text{III}}_{12}\text{Mn}^{\text{II}}_6\text{Dy}^{\text{III}}(\mu_4\text{-O})_8(\mu_3\text{-Cl})_{6.5}(\mu_3\text{-N}_3)_{1.5}(\text{HL})_{12}(\text{MeOH})_6]\text{Cl}_3 \cdot 25\text{MeOH}$ -Komplex eine langsame Relaxation seiner Magnetisierung^[21]. Ein Ansatz, die SMM-Eigenschaften von Komplexen zu verbessern, ist daher die Kombination von 3d- und 4f-Metallen. Insbesondere die Kombination von Mangan- oder Eisenionen mit 4f-Metallen ist erfolgversprechend, da deren zwei- bzw. dreiwertige high-spin Ionen mit $S = 5/2$ den höchstmöglichen Spin der 3d-Metallionen besitzen. Neben der oben genannten Mn_{18}Dy -Verbindung wurden zwischenzeitlich zahlreiche heterometallische 3d/4f-Einzelmolekülmagnete veröffentlicht^[22a-g]. Bisher sind jedoch nur wenige Fe/4f-Einzelmolekülmagnete bekannt. Ein Grund dafür könnte sein, dass sauerstoffverbrückte Fe^{III} -Ionen normalerweise antiferromagnetisch gekoppelt sind und keine magnetische Anisotropie aufweisen^[23]. Bestimmte räumliche Anordnungen von Eisenionen, z.B. spinfrustrierte Systeme, erlauben trotzdem den Aufbau von Eisenkomplexen

mit großem Spingrundzustand. Eine unsymmetrische Koordinationsumgebung der Fe^{III} -Ionen kann außerdem zu einer nicht unerheblichen Anisotropie führen.

Homometallische Komplexe der Lanthanoiden standen bisher hauptsächlich aufgrund ihrer Anwendung in der Medizin, ihren Fluoreszenzeigenschaften oder als NMR Shift-Reagenz im Fokus der Forschung^[7a,b]. In ihrer stabilsten Oxidationsstufe +3 besitzen die Lanthanoidionen bis zu sieben ungepaarte Elektronen, einige Lanthanoide können aber auch zwei- oder vierwertig vorliegen^[24]. Die Koordinationschemie der Lanthanoide unterscheidet sich von der der 3d-Metalle. Da 4f-Metallionen, im Gegensatz zu 3d-Metallionen, keine Ligandenfeldstabilisierungsenergie besitzen, können Lanthanoide drei- bis zwölffach koordiniert vorliegen. Durch den abnehmenden Ionenradius bevorzugen die frühen Lanthanoide eher neunfache Koordination, während die späten Lanthanoidionen eher achtfach koordiniert sind^[25]. Dreiwertige Ln^{III} -Ionen sind meist in Form eines quadratischen Antiprismas oder eines Trigondodekaeders koordiniert.

Y	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
101,9	116,0	114,3	112,6	110,9	109,3	107,9	106,6	105,3	104,0	102,7	101,5	100,4	99,4	98,5	97,7

Tab. 1.5.1: Ionenradien der dreiwertigen Lanthanoide und Yttrium bei achtfacher Koordination [in pm]^[26].

Der thermische Verlauf der Suszeptibilität eines heterometallischen Komplexes mit Ln^{III} - und Fe^{III} -Ionen hängt von zwei Faktoren ab: Zum einen von den magnetischen Kopplungen zwischen den paramagnetischen Zentren, das können sowohl Ln-Ln, Ln-Fe oder Fe-Fe- Wechselwirkungen sein. Zum anderen von der Spin-Bahn-Kopplung der Ln^{III} -Ionen. Das magnetische Verhalten der Ln^{III} -Ionen weicht, mit Ausnahme von Gd^{III} , Lu^{III} und Eu^{II} -Ionen, vom Curie-Verhalten ab. Der $4f^n$ -Grundzustand wird durch Elektron-Elektron-Abstoßung und Spin-Bahn-Kopplung in $^{2S+1}L_J$ Terme aufgespalten, wobei der Term mit der höchsten Spinmultiplizität ($2S+1$) der Grundterm ist. Jeder dieser Terme wird durch das Ligandenfeld in Stark-Sublevels aufgespalten, wobei die Aufspaltung relativ klein ist und nur wenige cm^{-1} beträgt. Die Anzahl der Sublevels ist abhängig von der Symmetrie der Verbindung ab. Mit Ausnahme von Sm^{III} - und Eu^{III} -Ionen sind bei Raumtemperatur nur die Stark-Sublevels des Grundtermes besetzt. Verringert man die Temperatur findet eine Depopulation dieser Zustände statt, was zu einer Verringerung der Suszeptibilität führt^{[25][27]}.