



1 Allgemeine Einleitung

1.1 Moleküle in der Informationstechnologie

Die moderne Informationstechnologie ist eines der bestimmenden Elemente für die gesellschaftliche Entwicklung der heutigen Zeit. Mit der Erfindung des Transistors und der daran anschließenden Produktion integrierter Schaltkreise auf Halbleiterbasis wurde die Informationstechnologie revolutioniert und in der Vergangenheit wurden in diesem Zusammenhang immer wieder neue Rekorde in Bezug auf Rechenleistung, Geschwindigkeit und Speicherdichte erzielt.^[1,2] Bis heute ist dieser Trend ungebrochen und der Bedarf an immer kleiner werdenden elektronischen Bauteilen bestimmt nach wie vor die Forschung in diesem Bereich.

Es ist allerdings davon auszugehen, dass diese Miniaturisierung in absehbarer Zeit an ihre Grenzen stoßen wird. Gängige Transistoren haben heute nur noch eine Gatelänge von wenigen Nanometern und steuern daher auf Bereiche zu, in denen quantenmechanische Effekte nicht mehr zu vernachlässigen sind. Darüber hinaus könnten zunehmende Probleme in Zusammenhang mit der Energiedissipation und die ständig steigenden Anforderungen an den lithographischen Herstellungsprozess das Limit für diesen Ansatz nach dem *top-down* Prinzip aufzeigen.^[3-6]

Ein *bottom-up* Ansatz, ausgehend von einzelnen Molekülen, könnte eine mögliche Alternative zur bisherigen Herangehensweise darstellen. Indem Moleküle mit geeigneten Eigenschaften synthetisiert und für die Herstellung von neuen Materialien verwendet werden, ist zum Beispiel eine Überwindung des superparamagnetischen Limits (der minimalen Korngröße für magnetische Nanopartikel) möglich und Speicherdichten jenseits der konventionellen Grenze werden erreichbar.^[7]

Grundvoraussetzung für molekülbasierte Schalter ist zu aller erst eine Bistabilität bzw. Multistabilität. Das heißt, es müssen mindestens zwei stabile und unterscheidbare Zustände vorhanden sein, zwischen denen durch einen gegebenen äußeren Einfluss geschaltet werden kann. Darüber hinaus muss die Adressierbarkeit der Moleküle sichergestellt werden, um eine gezielte Manipulation einzelner Zustände in einem oder mehreren verbundenen Molekülen zu ermöglichen. Ein weiteres wichtiges Kriterium ist zudem die Reversibilität des Schaltvorgangs, die für die Verwendung von Molekülen zur Informationsverarbeitung unbedingt gegeben sein sollte. Insbesondere für die Konstruktion von nicht flüchtigen Speicherbausteinen auf molekularer Basis ist eine Hysterese notwendig, so dass der geschaltete Zustand auch nach dem Entfernen der externen Stimulation noch erhalten bleibt.^[7]



Es sind zahlreiche Möglichkeiten bekannt, eine derartige Bistabilität in Molekülen zu implementieren und für molekülbasierte Schaltvorgänge zu nutzen. Auf chemischem Weg ist zum Beispiel ein lichtinduzierter Wechsel zwischen zwei Konformationsisomeren möglich, auch über Schaltvorgänge zwischen verschiedenen Redoxzuständen wurde berichtet.^[8-11] Häufig wird auch eine intramolekulare Ladungsumverteilung zum Schalten genutzt, das Prinzip der Valenztautomerie ist in diesem Zusammenhang sehr vielversprechend.^[12,13] Multistabilität kann außerdem durch Spin-Crossover Verbindungen erhalten werden. Deren Schaltbarkeit durch eine Vielzahl von äußeren Einflüssen wie etwa Temperatur, Licht und Druck ist seit langem bekannt und wird kontinuierlich erforscht.^[7,11,14,15] Ebenfalls von Interesse sind weitere schaltbare magnetische Eigenschaften.^[16,17] Die Bistabilität von Einzelmolekülmagneten stellt hier einen Spezialfall dar, der im nächsten Kapitel diskutiert werden soll (siehe Kapitel 1.2.1).

Die beiden letztgenannten Beispiele zeigen, dass insbesondere Wechselwirkungen zwischen Elektronenspins, die auch die magnetischen Eigenschaften maßgeblich bestimmen, für die Entwicklung neuer Konzepte in der Informationsverarbeitung von Bedeutung sind. Ein interessanter Ansatz, der sich daraus entwickelt hat, und der mittlerweile ein eigenes Forschungsfeld bildet, beschäftigt sich mit der sogenannten *Spintronic*, der Nutzung des Elektronenspins als neuen Freiheitsgrad anstelle der konventionellen, auf Ladungstransport basierenden Schalter oder Speicher. Die Vorteile liegen hierbei vor allem in schnelleren Schaltprozessen, die zudem auch mit einer sehr viel geringeren Energieaufnahme verbunden sind. Unter Laborbedingungen konnten so bereits einzelne, auf der Orientierung von Elektronenspins basierende, logische Elemente und Spin-Transistoren realisiert werden, deren Adressierbarkeit mit tunnelmikroskopischen Techniken erreicht wurde.^[18-22]

Noch einen Schritt weiter geht die Entwicklung von Quantencomputern, die nicht nur zwei diskrete Zustände zum Schalten nutzen, wie es in binären Systemen der Fall ist, sondern eine Überlagerung und Verschränkung mehrerer Quantenzustände. Zumindest in der Theorie sind dadurch extrem schnelle und effiziente Datenbankabfragen oder die Faktorisierung extrem großer Zahlen möglich, womit unter anderem Probleme aus dem Bereich der Kryptographie gelöst werden könnten.^[3,23-26]

Ohne Zweifel werden diese neuen Konzepte der Informationsverarbeitung, die hier nur in aller Kürze angesprochen wurden, in der Zukunft immer stärker an Bedeutung gewinnen. Um hieraus jedoch technisch nutzbare Geräte zu erhalten, sind nicht nur genaue Kenntnisse über die relevanten Wechselwirkungen in der Materie nötig, es muss auch die ‚Hardware‘ für eine molekülbasierte Informationstechnologie auf synthetischem Weg geschaffen und optimiert werden.

1.2 Magnetismus

Die Geschichte des Magnetismus beginnt, wie allgemein angenommen wird, bereits viele hundert Jahre vor Christi Geburt im antiken Griechenland. Die Berichte darüber, dass ein „Magnetstein“ Ringe aus Metall anziehen kann und diesen sogar selbst die Fähigkeit verleiht, andere metallische Gegenstände anzuziehen, mag mit dem heutigen Stand der Wissenschaft zwar erklärbar sein, der Faszination die von diesem Phänomen ausgeht, kann sich damals wie heute wohl kaum jemand entziehen.^[27-29]

Diesem klassischen Magnetismus-Begriff, der heute im Alltag synonym für ferromagnetisches Verhalten benutzt wird, wurden im Laufe der Jahre mit wachsendem Verständnis weitere Bedeutungen beigelegt und Magnetismus in Form von Diamagnetismus als fundamentale Eigenschaft jeglicher Materie erkannt.^[28] Der Weg von der erstmaligen Erwähnung dieses Phänomens lässt sich bis in die Gegenwart weiter verfolgen und es ist bekannt, inwiefern Magnetismus die Entwicklung der Menschheit auf diesem Weg beeinflusst hat und welche großen Entdeckungen in der nahen und fernen Vergangenheit darauf zurückzuführen sind. Im Zeitalter moderner Informationstechnologie konzentriert sich die Forschung vor allem auf die magnetischen Eigenschaften einzelner Atome oder Moleküle, wobei sich ein eigenes Forschungsgebiet zum molekularen Magnetismus etabliert hat. Der Fokus liegt hier vor allem auf magnetischen Wechselwirkungen innerhalb der Materie und intramolekularen Austauschkopplungen in paramagnetischen Systemen mit mehreren ungepaarten Elektronen. Nicht zuletzt mit der Absicht, ausgehend von einem molekularen Ansatz, gezielt neue Materialien mit interessanten und steuerbaren magnetischen Eigenschaften zu entwickeln, die über konventionelle Techniken nicht zugänglich sind.^[30-32]

Übergangsmetallkomplexe mit mehreren paramagnetischen Metallionen, die über geeignete organische Liganden miteinander verknüpft sind, zeigen häufig sehr effektive magnetische Wechselwirkungen zwischen den einzelnen paramagnetischen Zentren. Gleichzeitig stehen alle Möglichkeiten der Synthesechemie bereit, um diese Komplexe anzupassen und zu variieren, wodurch nicht nur besonders flexible Modellsysteme zur Untersuchung von magnetischen Wechselwirkungen entstehen, sondern auch Moleküle mit hohen Spin-Grundzuständen oder magnetischer Bistabilität realisiert werden können.

Für das magnetische Verhalten von Übergangsmetallkomplexen oder Clusterverbindungen mit mehreren paramagnetischen Zentren lassen sich verschiedene Arten von Wechselwirkungen identifizieren, die hierbei eine Rolle spielen. Zum einen sind magnetische Dipol-Dipol Wechselwirkungen durch den Raum



möglich, die jedoch meist sehr klein und in diesem Zusammenhang daher häufig zu vernachlässigen sind. Zum anderen kommen elektrostatische Spin-Spin Wechselwirkungen zum Tragen, die über Bindungen bzw. über Orbitale vermittelt werden und in der Regel die größten Beiträge leisten. Geht man hierbei von einer direkten Überlappung einfach besetzter d-Orbitale der Metalle aus, spricht man vom direkten Austausch, der in vielen Fällen zu einer starken antiferromagnetischen Wechselwirkung führt.

Sind die Orbitale von Brückenliganden an der Kopplung beteiligt, wird dies als indirekter Austausch bezeichnet, der auch Superaustausch genannt wird.^[29] Es existieren hier verschiedene Ansätze, mit denen sich die auftretenden Wechselwirkungen beschreiben und abschätzen lassen, wobei hier vor allem das Konzept der orthogonalen Orbitale von Bedeutung ist. Werden im einfachsten Fall von zwei miteinander verbrückten Metallen nur die einfach besetzten und damit spintragenden Orbitale betrachtet, die sogenannten ‚magnetischen‘ Orbitale,^[33] hängt die resultierende magnetische Kopplung der Metalle im Wesentlichen von der Überlappung dieser Orbitale ab. Ein von Null verschiedenes Überlappungsintegral führt hierbei zu einer antiparallelen Ausrichtung der Spins, die als antiferromagnetische Kopplung bezeichnet wird, wobei ein größeres Überlappungsintegral auch zu einer stärkeren Kopplung führt. Sind die überlappenden Orbitale zueinander orthogonal, ergibt sich ein Überlappungsintegral von Null und es wird eine ferromagnetische Wechselwirkung zwischen den Metallen vermittelt, die zu einer parallelen Ausrichtung der Spins führt.

Ist die Orthogonalität hierbei symmetriebedingt, wird von strikter Orthogonalität gesprochen, in anderen Fällen handelt es sich um zufällige Orthogonalität,^[29] wobei die resultierende Winkelabhängigkeit zum Beispiel anhand von zweikernigen Kupferkomplexen bereits von *Kahn et al.* beschrieben wurde.^[33,34]

Eine über dieses stark vereinfachte Schema hinausgehende Beschreibung ist komplex. Bereits wenn mehr als nur ein Brückenligand beteiligt ist, müssten hierfür alle relevanten Molekülorbitale und deren Symmetrie betrachtet werden.^[35] Eine Vorhersage über die erwartete Kopplung in realen Systemen ist daher oftmals schwierig oder sogar unmöglich und bis heute ist keine allgemeingültige Theorie zur Erklärung von Superaustausch bekannt.

Phänomenologisch kann die isotrope Wechselwirkung zwischen benachbarten Spins durch einen effektiven Spin-Hamilton-Operator ausgedrückt werden, der die Kopplung lokaler Spin-Operatoren \hat{S}_i und \hat{S}_j über eine Kopplungskonstante J beschreibt (Formel 1.1). Positive Werte von J stehen hierbei für eine ferromagnetische Kopplung und negative Werte entsprechend für eine antiferromagnetische Kopplung der beteiligten Spins. Ein derartiger Operator wird

nach den Entdeckern *W. Heisenberg*, *P. A. M. Dirac* und *J. H. Van-Vleck* häufig auch als *Heisenberg-Dirac-Van-Vleck-Operator* bezeichnet.^[36]

$$\hat{H} = -2J \sum_{i < j} \hat{S}_i \hat{S}_j$$

Formel 1.1: Spin-Hamilton-Operator für den Austausch zwischen benachbarten Spins.

Dieses Modell ist in der Lage, die Wechselwirkung zwischen benachbarten Spins zu beschreiben und in entsprechenden Parametern auszudrücken, ohne hierbei jedoch eine Erklärung für das beobachtete Verhalten zu liefern. Eine direkte Aussage über den Mechanismus der Wechselwirkung oder über eine magnetostrukturelle Beziehung ist auf diese Weise nicht möglich. Darüber hinaus ist zu beachten, dass in dieser Form weder Bahn-Beiträge noch magnetische Anisotropie Beachtung finden. Eine entsprechende Erweiterung des Spin-Hamilton-Operators auf mehrere unabhängige Kopplungskonstanten, sowie die Berücksichtigung von *Zeeman*-Aufspaltung und Nullfeldaufspaltung über zusätzliche Terme (Formel 1.2), ermöglicht dennoch eine weitläufige Anwendung des Spin-Hamilton-Formalismus und die ausreichende Beschreibung der Wechselwirkungen in den in dieser Arbeit betrachteten Systemen.

$$\hat{H} = -2 \sum_{i < j} J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j + g \mu_B \vec{B} \sum_i \vec{S}_i + D \sum_i (\hat{S}_{zi}^2 - S_i(S_i + 1)/3)$$

Formel 1.2: Spin-Hamilton-Operator für mehrere unabhängige Kopplungskonstanten, *Zeeman*- und Nullfeldaufspaltung.

Vor allem in Anbetracht der weitreichenden quantenmechanischen Beschreibungen, die dem molekularen Magnetismus zu Grunde liegen, wird deutlich, dass es sich hierbei um ein komplexes und in höchstem Maße interdisziplinäres Forschungsfeld handelt, das zahlreiche Fachbereiche beschäftigt. Während sich die entsprechenden Teilbereiche der Physik und Mathematik vor allem mit den theoretischen Grundlagen sowie der Interpretation und Erklärung der magnetischen Eigenschaften beschäftigen, stehen für den Synthesechemiker in erster Linie die Darstellung und Charakterisierung neuer Verbindungen im Vordergrund, welche wiederum die Grundlage für weiterreichende Untersuchungen bieten können.

Im Folgenden sollen zwei spezielle Teilbereiche des molekularen Magnetismus näher betrachtet werden, die nicht nur aus synthetischer Sicht besonders interessant sind,

sondern auch direkten Bezug zu den in der vorliegenden Arbeit diskutierten Verbindungen haben und in den entsprechenden Kapiteln stets wieder aufgegriffen werden.

1.2.1 Einzelmolekülmagnete (SMM)

Einzelmolekülmagnete (*single-molecule-magnets*, SMM) bilden eine Klasse von Koordinationsverbindungen, die im Bereich des molekularen Magnetismus aufgrund ihrer speziellen Eigenschaften von besonderem Interesse ist. Unterhalb einer charakteristischen Temperatur, der *blocking-temperature* T_B , zeigen Verbindungen mit SMM-Eigenschaften eine langsame Relaxation der Magnetisierung, die einen vollständig molekularen Ursprung hat. Das heißt, ein derartiges Molekül kann durch ein externes Magnetfeld magnetisiert werden und zeigt auch nach Entfernen des externen Feldes, aufgrund einer Energiebarriere für die Spinumkehr, noch eine verbleibende Restmagnetisierung. Es entsteht eine magnetische Hysterese und damit auch eine Bistabilität.

Diese Eigenschaften resultieren dabei aus dem Molekül selbst und sind nicht von Wechselwirkungen mit anderen Molekülen oder magnetischen Ordnungsprozessen mit langer Reichweite abhängig. Die kleinste zu betrachtende Einheit ist folglich ein einzelnes Molekül bzw. ein einzelner Cluster, was bereits den größten Unterschied zu konventionellem Bulk-Magnetismus zeigt, der eine magnetische Ordnung über größere Domänen voraussetzt.

Dieser Unterschied ermöglicht eine gänzlich neue Art von Anwendungen, da Moleküle mit einzelmolekülmagnetischem Verhalten sowohl mit konventionellen chemischen Methoden in Lösung weiter umgesetzt, als auch auf Oberflächen fixiert, oder für die Herstellung neuer Materialien in einer geeigneten Matrix dispergiert werden können, wobei im Idealfall die magnetischen Eigenschaften vollständig erhalten bleiben.

Generell werden Einzelmolekülmagnete zu der Verbindungsklasse der austauschgekoppelten Cluster gezählt, sie enthalten in der Regel eine kleinere Anzahl von paramagnetischen Metallen (3 bis 30, im Extremfall sogar bis zu 84),^[37] die durch einfache Linker wie O^{2-} , OH^- , OCH_3^- , F^- , Cl^- oder $RCOO^-$ miteinander verbrückt sind. Die hierdurch vermittelten isotropen magnetischen Austauschwechselwirkungen liegen in der Größenordnung von 1 bis 100 cm^{-1} , wobei sowohl ferromagnetische als auch antiferromagnetische Kopplungen auftreten können. Nach Außen sind die Cluster oft durch eine Hülle aus organischen Liganden oder durch organische Reste der Linker (z.B. R bei $RCOO^-$) abgeschirmt, was Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Clustern unterdrückt.^[38–40]



Eine mit den Einzelmolekülmagneten eng verwandte Stoffklasse bilden die kettenförmigen molekularen Magneten, die *single-chain-magnets* (SCM), die vergleichbare magnetische Eigenschaften und eine langsame Relaxation der Magnetisierung zeigen, aber aus eindimensional aneinander gereihten Molekülen bestehen und als eindimensionales Koordinationspolymer betrachtet werden können.^[41-43] Als kleinste mögliche Einheit von Molekülen mit SMM-Eigenschaften werden derzeit auch *single-ion-magnets* (SIM) diskutiert, die nur ein einziges paramagnetisches Metallion enthalten.^[44-46]

Mn₁₂-Acetat

Die gezielte Entwicklung von Verbindungen mit SMM-Eigenschaften begann 1993 mit der Entdeckung einer magnetischen Hysterese mit offenbar molekularem Ursprung in Mangan-Clustern von *Sessoli et al.*^[47,48] und wurde durch die Beschreibung einer Koexistenz von quantenmechanischen Phänomenen und klassischem Verhalten in derartigen makroskopischen Systemen weiter vorangetrieben.^[49-53] Um hier eine Abgrenzung zu klassischen Bulk-Magneten oder dreidimensionalen magnetischen Materialien zu schaffen, wurde die Bezeichnung *single-molecule-magnet* (SMM) eingeführt und ist seitdem fester Bestandteil der Literatur.^[54-57]

Mittlerweile ist SMM-Verhalten für Verbindungen mit zahlreichen Metallen bekannt, Mangan-Cluster sind hierbei aber am weitesten verbreitet und stellen mit 84 Atomen auch den größten bekannten Cluster. Aufgrund der schier unendlichen Anzahl an Verbindungen kann an dieser Stelle keine vollständige Betrachtung erfolgen, auf einige relevante Beispiele wird aber in den entsprechenden Kapiteln eingegangen; darüber hinaus sei auf einige publizierte Übersichtsartikel in diesem Feld verwiesen.^[37,54,56,58]

Die wohl berühmteste und gleichzeitig am besten erforschte Verbindung aus der Reihe der Einzelmolekülmagnete ist der zwölkernige Mangan-Cluster $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$, der auch als Mn₁₂-Acetat bezeichnet wird.^[59] Während die Struktur des Clusters bereits 1980 von *Lis* publiziert wurde,^[60] erfolgte die detaillierte Beschreibung der außergewöhnlichen Eigenschaften erst Anfang der 1990er Jahre durch *Sessoli et al.*^[47,48,61] Bis zum heutigen Tag hat Mn₁₂-Acetat nichts von seiner Faszination verloren und steht damit stellvertretend für die gesamte Klasse von Einzelmolekülmagneten.

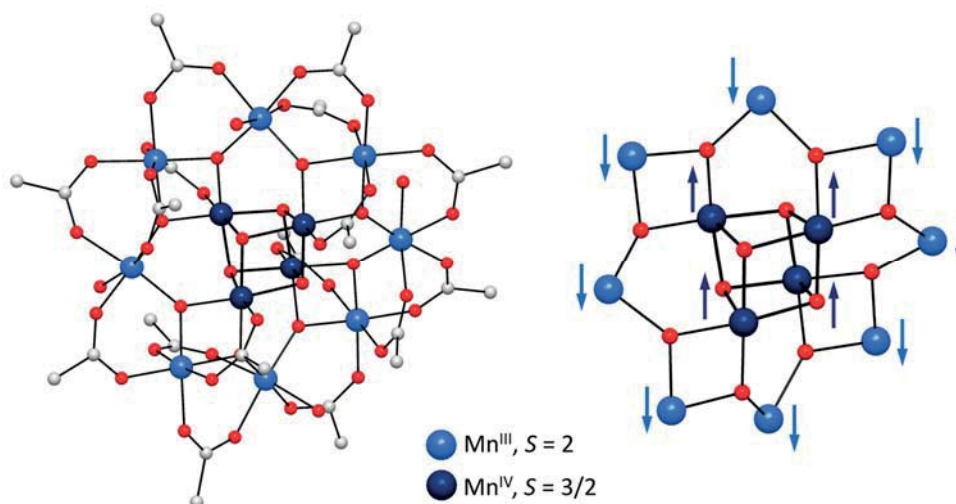


Abbildung 1.1: Literaturbekannte Molekülstruktur von $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$, Mn₁₂-Acetat und Spin-Ausrichtung im Cluster-Kern, Mn: blau/hellblau, O: rot, C: weiß, die Pfeile zeigen schematisch die lokale Ausrichtung der Spins an den Metallionen.^[59,62]

Der gemischtvalente Cluster $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$, Mn₁₂-Acetat, besteht wie in Abbildung 1.1 gezeigt, aus acht Mn(III)-Ionen (hellblau dargestellt) und vier Mn(IV)-Ionen (dunkelblau dargestellt), die im Inneren des Clusters über Sauerstoffbrücken miteinander verknüpft sind und nach Außen hin von 16 verbrückenden Acetat-Liganden umgeben werden. Die Mn(IV)-Ionen bilden hierbei eine cubanartige Untereinheit in der Mitte des Clusters, um die sich ein nicht planarer, kronenförmiger Ring aus Mn(III)-Ionen spannt.

Die vier Mn(IV)-Ionen im Cuban-Kern mit einem Spin von $S = 3/2$ sind hierbei ferromagnetisch gekoppelt, so dass sich ein Gesamtspin von $S = 6$ für diese Untereinheit ergibt. Die äußeren acht Mn(III)-Ionen mit $S = 2$ sind untereinander ebenfalls ferromagnetisch zu einem Spin von $S = 16$ gekoppelt. Wie in Abbildung 1.1 rechts schematisch anhand der entgegengesetzten Spinausrichtung gezeigt ist, sind die beiden Untereinheiten miteinander antiferromagnetisch gekoppelt, was zu einem Gesamtspin von $S_T = 10$ für den Cluster führt, der in zahlreichen Studien inklusive Messungen durch polarisierte Neutronenstrahlung bestätigt wurde.^[59,63]

Die Mn(III)-Ionen zeigen außerdem eine *Jahn-Teller* Verzerrung, die für eine axiale Verlängerung zweier *trans*-ständiger Bindungen sorgt, wobei nach Möglichkeit keine Bindungen von Mangan-Ionen zu O²⁻ Brücken gestreckt werden.

Aus dem hier gezeigten Ur-Cluster hat sich im Laufe der Jahre eine ganze Reihe von Verbindungen entwickelt, wobei vielfältige Möglichkeiten zur Variation insbesondere an den organischen Resten genutzt wurden, um neue Verbindungen zu synthetisieren und sogar auf Oberflächen zu fixieren.^[48,54,59,64–66] Obwohl einzelne Untereinheiten oder Koordinationsmotive auch immer wieder für die Entwicklung neuer Cluster genutzt wurden, sind Verbindungen vom Mn₁₂-Typ bis heute vor allem in Bezug auf

die *blocking-temperature* oder die Relaxationseigenschaften immer noch unter den Besten und werden nur von wenigen Rekordhaltern übertroffen.^[67–69]

Langsame Relaxation der Magnetisierung

Grundvoraussetzung für eine langsame Relaxation der Magnetisierung ist eine energetische Barriere, die ein sofortiges Zurückfallen in den Ausgangszustand verhindert. Im Kontext isotroper Austauschwechselwirkungen nach dem *Heisenberg* Modell versteht man darunter eine Barriere für die Spinumkehr, hervorgerufen durch eine ausgeprägte magnetische Anisotropie, in Kombination mit einem hohen Spin-Grundzustand. Mögliche Ursachen für derartige Anisotropie können etwa axiale Nullfeldaufspaltung sein, die zu einer magnetischen Vorzugsachse führt, entlang derer sich das Molekül leichter magnetisieren lässt (*easy-axis-type anisotropie*).

Ein paramagnetischer Grundzustand mit einem Spin von $S > 0$ besteht aus $(2S+1)$ Mikrozuständen, die durch die magnetische Quantenzahl M_S beschrieben werden und die in der Regel energetisch entartet sind. Für Zustände mit $S > 1/2$ ist eine Aufspaltung der Mikrozustände nach M_S im Nullfeld denkbar, die durch den axialen Nullfeldaufspaltungsparameter D beschrieben wird. In Kombination mit einer Vorzugsachse für die Magnetisierung ergibt sich ein Doppelmuldenpotential wenn die Energien der M_S Zustände abhängig von ihrem Vorzeichen und von ihrer Orientierung relativ zur magnetischen Vorzugsachse dargestellt werden (Abbildung 1.2 links). Die beiden Minima des Potentials liegen dann entlang der Vorzugsachse, also bei 0° und 180° relativer Orientierung. Besitzt der Nullfeldaufspaltungsparameter D hierbei ein negatives Vorzeichen, ergibt sich ein paramagnetischer Grundzustand mit maximalem $|M_S|$, wobei beide Minima energetisch entartet sind.

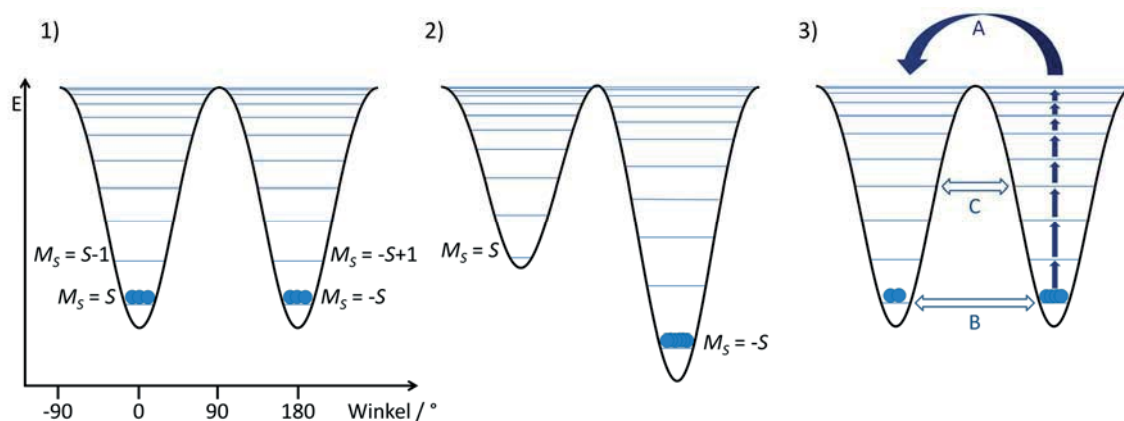


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung der Energieniveaus für ein Spinsystem S mit Anisotropie entlang einer Vorzugsachse als Doppelmuldenpotential im Nullfeld (1), unter Einfluss eines Magnetfeldes (2) und mit den Relaxationsprozessen nach Entfernen des externen Feldes (3).^[53]



Betrachtet man nun die Situation, die entsteht, wenn ein externes Magnetfeld angelegt wird, findet man die einzelnen Mikrozustände zusätzlich durch den *Zeeman*-Effekt beeinflusst, was zu einer energetischen Absenkung der einen Mulde und zu einer Anhebung der anderen führt. Die energetisch tieferliegende Mulde wird unter Einfluss eines externen Feldes selektiv besetzt (Abbildung 1.2 Mitte).

Nach Entfernen des Magnetfeldes wird die *Zeeman*-Aufspaltung aufgehoben und die beiden Minima befinden sich wieder auf demselben energetischen Niveau (Abbildung 1.2 rechts). Das System ist nun bestrebt, die Ungleichbesetzung abzubauen und in den Ausgangszustand zurückzukehren. Hierfür sind mehrere Wege denkbar, die in der Abbildung mit A, B und C gekennzeichnet sind. Der Weg A beschreibt hier den Pfad der thermischen Relaxation über die Barriere hinweg und über Gitterschwingungen zurück in den Grundzustand, Weg B steht für eine Relaxation durch Tunneln im Grundzustand und Weg C für thermisch unterstütztes Tunneln.

Die Tunnelwahrscheinlichkeit ist hierbei abhängig von einer zusätzlichen rhombischen Verzerrung der Nullfeldaufspaltung, die zur Überlagerung der Wellenfunktionen für benachbarte M_S Zustände führt und ein Durchtunneln der Barriere begünstigt.

Die maximale Höhe der Barriere wird formal häufig durch $U = |D| \cdot S^2$ ausgedrückt, es ist aber zu beachten, dass D und S kaum unabhängig voneinander zu beeinflussen sind und eine höhere Zahl von ungepaarten Elektronen nicht zwangsläufig zu einer höheren Barriere führt.^[40] Theoretische Studien gehen sogar davon aus, dass der Nullfeldaufspaltungsparameter D umgekehrt proportional zu S^2 ist.^[70] Die effektiv gemessene Barrierehöhe U_{eff} kann außerdem stark durch Tunnelprozesse beeinflusst sein und daher signifikant kleiner ausfallen.

Für lange Zeit hatte die Forschung in diesem Bereich vor allem zum Ziel, Komplexe mit einem möglichst großen Spin-Grundzustand herzustellen und gleichzeitig auf geeignete Nullfeldaufspaltung zu hoffen. Mittlerweile hat sich neben dem Weg der spontanen Selbstorganisation von Clustern eine weitere Richtung entwickelt, die auf ein rationales Design und eine gezielte Synthese setzt, wobei der Fokus vor allem auf der Ausrichtung der lokalen Nullfeldaufspaltungsparameter der einzelnen Ionen und deren relative Orientierung zueinander liegt.^[39,71]

Im Allgemeinen ist die Relaxationsgeschwindigkeit der Magnetisierung stets temperaturabhängig und nur bei sehr tiefen Temperaturen kann von langsamer Relaxation gesprochen werden. Im Fall von Mn_{12} -Acetat mit einem D -Wert von $D = -0.5 \text{ cm}^{-1}$, einer *blocking-temperature* von etwas mehr als 3 K und einer experimentell bestimmten Relaxationsbarriere von etwa 60 K wurden bei einer

Messtemperatur von 2 K immerhin schon Relaxationszeiten im Bereich von Monaten beobachtet, bei 1.5 K werden sogar ca. 50 Jahre angenommen.^[72]

Eine der gebräuchlichsten Messmethoden zur Untersuchung von Verbindungen mit SMM-Eigenschaften ist die Messung der dynamischen magnetischen Suszeptibilität, auch AC-Suszeptibilität genannt. Hierbei werden periodische Wechselfelder mit verschiedenen Schwingungsfrequenzen zur Anregung genutzt und das resultierende magnetische Moment der Probe in Phase und phasenverschoben zum anregenden Feld gemessen.

Bei einer langsamen Relaxation der Magnetisierung kann das beobachtete System träge im Vergleich zu dem anregenden Feld reagieren, was dazu führt, dass auch ohne externen Feldeinfluss (außerhalb der Phase des anregenden Feldes) noch ein magnetisches Moment messbar ist und die AC-Suszeptibilitätsmessungen ein von der Anregungsfrequenz abhängiges Signal zeigen.

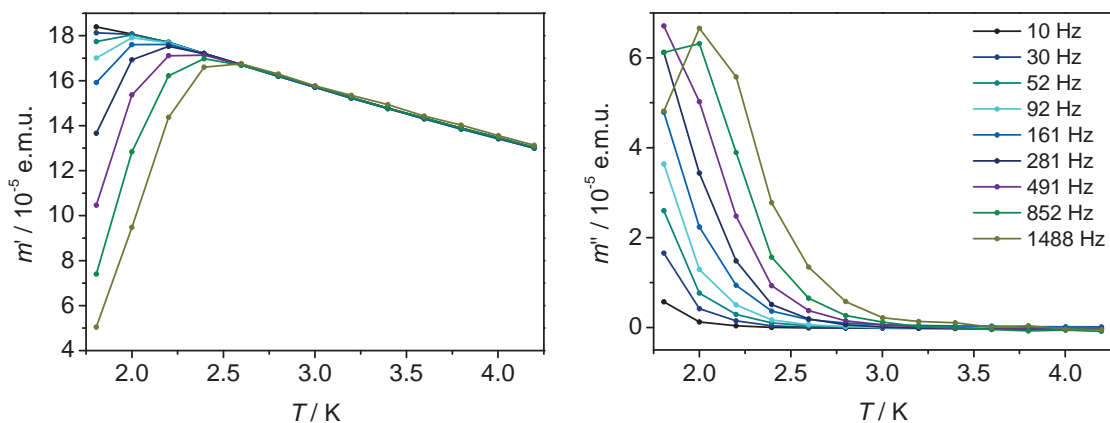


Abbildung 1.3: Typische Spektren einer temperaturabhängigen Messung der AC-Suszeptibilität für Verbindungen mit SMM-Eigenschaften bei verschiedenen Oszillationsfrequenzen am Beispiel eines Mn_2Ni_3 -Komplexes aus der Arbeitsgruppe Meyer.^[73] Links: m' , Signal in Phase mit dem anregenden Signal und rechts: m'' , zum anregenden Signal phasenverschobenes Signal.

Abbildung 1.3 zeigt am Beispiel eines Mn_2Ni_3 -Komplexes aus der Arbeitsgruppe Meyer die typischen Spektren, die bei der Messung der AC-Suszeptibilität an Verbindungen mit SMM-Eigenschaften erhalten werden.^[73] In Abhängigkeit von der Temperatur ist hier auf der linken Seite das gemessene magnetische Moment in Phase mit dem anregenden Feld dargestellt (*in-phase* Signal), rechts ist das phasenverschobene magnetische Moment (*out-of-phase* Signal) aufgetragen. Sowohl für das magnetische Moment in Phase wie auch für das phasenverschobene magnetische Moment ist eine starke Frequenzabhängigkeit zu beobachten, wobei für Temperaturen unterhalb von etwa 3.4 K erstmals ein phasenverschobenes Signal sichtbar wird. Üblicherweise werden zur Anregung Felder mit geringer Feldstärke und Oszillationsfrequenzen zwischen 1 Hz und 1.5 kHz verwendet, die Messungen



werden bei möglichst kleinen Temperaturen durchgeführt. Die Temperatur bei der erstmalig ein phasenverschobenes Signal zu beobachten ist, lässt bereits eine erste Einschätzung über die Höhe der Energiebarriere zu, eine genauere Beschreibung der Relaxationskinetik und der Barrierehöhe ist bei beobachteter Frequenzabhängigkeit und ausreichender Messgenauigkeit über einen *Arrhenius*-Ansatz möglich (Siehe auch Kapitel 6.2).^[59]

Das Auftreten eines phasenverschobenen Signals für das magnetische Moment bei der Messung der dynamischen magnetischen Eigenschaften kann bereits als deutliches Zeichen für SMM-Verhalten der Verbindung gewertet werden, ist aber kein abschließendes Kriterium und lässt daher keine endgültige Aussage darüber zu. Erst eine magnetische Hysterese, die eindeutig auf einen molekularen Ursprung zurückzuführen ist, kann hier als Bestätigung gesehen werden.

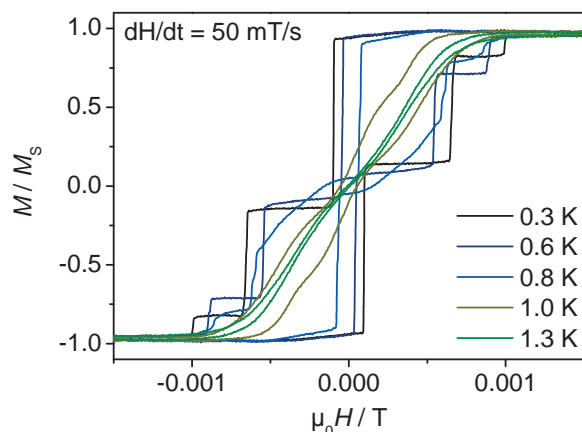


Abbildung 1.4: Typische magnetische Hysteresekurven mit Quantentunneleffekten für Verbindungen mit SMM-Eigenschaften am Beispiel eines Mn_2Ni_3 -Komplexes aus der Arbeitsgruppe Meyer, gemessen an einem Einkristall.^[73]

Die Messungen der magnetischen Hysterese für den oben erwähnten Mn_2Ni_3 -Komplex sind in Abbildung 1.4 für verschiedene Temperaturen dargestellt.^[73] Es ist zu erkennen, dass sich bereits für Temperaturen ab 1.3 K eine schwach ausgeprägte Hysterese zeigt, wobei die von der Hysteresekurve eingeschlossene Fläche zu kleineren Temperaturen hin größer wird und ab 0.8 K deutliche Sprünge mit starken Einbrüchen der Magnetisierung aufweist.

Dieses Verhalten ist typisch für Einzelmolekülmagneten und wird auf Tunnelprozesse zurückgeführt, welche die thermische Relaxation überlagern. Durch die Variation des angelegten Magnetfeldes bei der Hysterese messung kann es bei entsprechendem Feld zur energetischen Entartung zweier M_S Zustände kommen, was ein spontanes Tunneln durch die Barriere ermöglicht und einen schnellen Abbau der Magnetisierung zur Folge hat. Derartige Spuren von quantenmechanischem



Verhalten, gepaart mit einer makroskopischen Magnetisierung können nach heutigem Kenntnisstand nur bei Einzelmolekülmagneten beobachtet werden und gelten als abschließender Beweis.

Anwendungen

Das besondere Interesse an Verbindungen mit SMM-Eigenschaften beruht nicht nur auf rein wissenschaftlichen Aspekten, da mit diesen Verbindungen ein System erforscht werden kann, dass auf der Grenze zwischen klassischem Verhalten und quantenmechanischen Eigenschaften steht; Einzelmolekülmagneten wird auch ein gewisses Anwendungspotential zugesprochen.

Ausgehend von der Annahme, dass für die magnetischen Eigenschaften keine Wechselwirkungen mit anderen Molekülen nötig sind, wurden zahlreiche Versuche unternommen, Verbindungen mit SMM-Eigenschaften intakt auf Oberflächen zu fixieren und zu adressieren, die bereits sehr vielversprechende Resultate gezeigt haben.^[74-76] Hierbei kommen alle Vorteile von Einzelmolekülmagneten gegenüber magnetischen bulk-Materialien zum Tragen, da SMMs auf vergleichsweise einfachen Wegen chemisch modifiziert und mit geeigneten Linkern zur Fixierung auf Oberflächen versehen werden können.^[65,66] Darüber hinaus garantiert die Monodispersität solcher Systeme eine gute Kontrolle über die Topographie und Ausdehnung auf einer Oberfläche, was ein Vorteil gegenüber magnetischen Nanopartikeln ist.^[77]

Die intrinsische magnetische Multistabilität von Einzelmolekülmagneten ermöglicht nicht nur ein Schalten über die Variation der Magnetisierung durch Richtung und Stärke eines externen Magnetfeldes, auch eine direkte Beeinflussung der Orientierung der Spins ist unter Laborbedingungen durch tunnelmikroskopische Methoden möglich.^[76] Ein einzelnes Molekül kann im Hinblick auf die Verwendung von SMMs als Speichermedien als ein Bit betrachtet werden, was extrem hohe Informationsdichten zur Folge haben kann, die weit jenseits des superparamagnetischen Limits für konventionelle Speichermedien liegen.^[39] Darüber hinaus wurde auch über die Verwendung von Einzelmolekülmagneten in molekülbasierten elektronischen Schaltungen (*molecular electronics*) und Spin-basierten elektronischen Systemen (spintronic)^[23,77] sowie in Quantencomputern berichtet.^[78,79]

Die Entwicklung in diesen Bereichen befindet sich jedoch größtenteils noch auf der Stufe der Grundlagenforschung, weshalb der Bedarf an neuen Verbindungen mit SMM-Eigenschaften insbesondere in Kombination mit anderen interessanten Merkmalen stets gegeben ist, um zu neuen Erkenntnissen zu gelangen.



1.2.2 Solvatomagnetischer Effekt

Die gezielte Kombination von interessanten magnetischen Wechselwirkungen mit anderen vorteilhaften chemischen oder physikalischen Eigenschaften einer Verbindung ist von großem Interesse um diese Moleküle einen Schritt näher zu potentiellen Anwendungen zu bringen. Insbesondere die Steuerung der magnetischen Eigenschaften durch externe Einflüsse ist in diesem Zusammenhang von Bedeutung, da hier Anwendungen als molekülbasierte Schalter oder Sensoren denkbar sind.^[58]

Der 1999 von *Kahn et al.* geprägte Begriff der *molecular magnetic sponges* beschreibt Materialien, die in Analogie zu einem Schwamm reversibel Lösungsmittelmoleküle aufnehmen und wieder abgeben können, wobei nicht nur strukturelle Veränderungen in dem Material beobachtet werden, sondern auch Änderungen der magnetischen Eigenschaften von einem ungeordneten zu einem magnetisch geordneten Zustand.^[80] Besonders die Absorption und Desorption von Wasser wird hier diskutiert, wobei sowohl koordinierte als auch unkoordinierte Wassermoleküle betrachtet werden. Wenige Jahre später beschrieben *Sato et al.*^[81] in 2003 die Modulation der magnetischen Eigenschaften durch den Austausch von koordinierten Wassermolekülen zu Ethanol in Kobalt-hexacyanochromat basierten Magneten und bezeichneten diesen Vorgang als Solvatomagnetischen Effekt (SME). Seither werden beide Begriffe weitgehend synonym benutzt, um das magnetische Verhalten von Schwamm-artigen Materialien zu beschreiben,^[82,83] wobei der Solvatomagnetische Effekt häufig auch allgemein für Wechselwirkungen von Lösungsmittelmolekülen und magnetischen Eigenschaften gebraucht wird.^[84]

Erfolgen bei einkristallinen Substanzen hierbei Absorption und Desorption der Lösungsmittelmoleküle unter vollständigem Erhalt der Kristallinität, wird in der Literatur auch von einer Einkristall-zu-Einkristall (single-crystal-to-single-crystal, SCSC) Transformation gesprochen.^[85-92]

Der weitreichende Einfluss von Lösungsmittelmolekülen auf Spin-Crossover (SCO) Verbindungen und deren magnetische Eigenschaften soll an dieser Stelle nicht unerwähnt bleiben,^[93-97] da es sich dabei aber um ein eigenes Phänomen handelt, soll dies hier nicht weiter diskutiert werden.

Eine weitere Klasse von Verbindungen, die generell eine starke Interaktion mit Gast-Molekülen zeigt, sind mehrdimensionale mikroporöse Materialien, wie etwa *metal-organic-frameworks* (MOFs) oder poröse Koordinationspolymere (PCP), bei denen Lösungsmittelmoleküle durch die in den Verbindungen enthaltenen Kanäle diffundieren können.^[98,99] Die Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften solcher Verbindungen von den Lösungsmittel-Gastmolekülen bzw. die Veränderung der



Wechselwirkungen durch den Austausch der eingelagerten Gäste ist ein breites Forschungsfeld und bietet großes Potential für die Entwicklung neuer Materialien.^[84,100-112]

Während mitunter sogar Änderungen in der strukturellen Dimensionalität von Verbindungen hin zu dreidimensionalen Netzwerken in Zusammenhang mit einem Solvatomagnetischen Effekt diskutiert werden,^[91] sind rein molekülbasierte Systeme ohne weitreichende Wechselwirkungen selten und nur wenige Beispiele in der Literatur beschrieben. Neben einem dimeren, fluorierten Cu(II)-Carboxylatkomplex,^[113] einem Co(II)-Hexamer mit Citrat-Liganden^[114] und einem Dy(III) SMM,^[115] ist noch ein tetranuklearer, azid-verbrückter Ni(II)-Komplex aus der Arbeitsgruppe Meyer bekannt;^[116] der Lösungsmittelaustausch ist bei diesen Systemen jedoch nicht immer reversibel oder erfolgt, wie im Fall der Dy(III)-Verbindung, erst bei hohen Temperaturen und unter Vakuum (Dehydratation bei 433 K unter Vakuum für 24 Stunden),^[115] was für viele Anwendungen hinderlich sein kann.

Von den in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Cubankomplexen zeigen insbesondere die Verbindungen mit Nickel und Kobalt interessante solvatomagnetische Eigenschaften, die in den entsprechenden Kapiteln im Detail diskutiert werden.

1.3 Spezielle Methoden

Die Charakterisierung von Verbindungen mit interessanten magnetischen Eigenschaften oder solchen mit dem Potential zur Entwicklung von Informationsträgern oder Molekül-basierten Schaltern bedarf, neben der üblichen Analytik zur Untersuchung von Reinheit, Zusammensetzung und Festkörperstruktur, spezieller Methoden, mit denen sich die besonderen Merkmale dieser Verbindungen beschreiben lassen. Aus diesem Grund sollen im Folgenden mit der Mößbauer-Spektroskopie und der SQUID-Magnetometrie zwei Methoden kurz vorgestellt werden, die sich in der Chemie mittlerweile zwar gut etabliert haben, dennoch aber nicht zur Standardausrüstung von Laboratorien zählen.

1.3.1 Mößbauer-Spektroskopie

Die Entdeckung der rückstoßfreien Emission und Absorption von γ -Quanten durch Atomkerne, die 1958 durch *Rudolf L. Mößbauer* publiziert wurde und für die dieser wenige Jahre später den Nobelpreis für Physik verliehen bekam, lieferte den Grundstein zur Entwicklung der nach dem Entdecker benannten Mößbauer-