



## 1 Einleitung

Es war im Jahre 1913, als der Schweizer Chemiker Alfred Werner den Nobelpreis für ein, aus damaliger Sicht, noch weitgehend unerforschtes Gebiet der Chemie bekommen hat. Bei seiner Forschung befasste sich Werner mit den Bindungsverhältnissen in Kobaltkomplexen. Die Ideen Werners wurden fortan von vielen Forschern und Forschergruppen verfolgt und es begann das Zeitalter der modernen Komplexchemie, die mittlerweile in viele Teilgebiete untergliedert ist. Eines dieser Forschungsgebiete befasst sich mit der Messung und der Interpretation magnetischer Eigenschaften von Koordinationsverbindungen<sup>[1]</sup>, wobei erstmals 1993<sup>[2]</sup> bei ac-Suszeptibilitätsmessungen an der Verbindung  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OAc})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$  von T. Lis aus dem Jahre 1980<sup>[3]</sup> das sogenannte SMM-Verhalten entdeckt wurden.

Mehrkernige, sauerstoffverbrückte Mangan- und Eisencluster bildeten daraufhin einen der Schwerpunkte dieses Forschungsgebietes, dessen Interesse bis zum heutigen Tag ungebrochen ist. Schon bald waren zahlreiche Verbindungen bekannt, die ein ähnliches magnetisches Verhalten, nämlich eine langsame Relaxation der Magnetisierung, zeigten. Derartige Verbindungen haben als Einzelmolekülmagnete (engl. single molecule magnets, SMMs) längst Einzug in die Literatur gehalten. Bei den SMMs handelt es sich um Komplexe, deren magnetische Eigenschaften als Resultat intramolekularer Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Metallzentren betrachtet werden können. Denkbaren Anwendungen, wie etwa der Nutzung als magnetischen Datenspeicher mit sehr hoher Dichte oder medizinischen Anwendungen im Zuge der Krebstherapie sowie der technischen Nutzung als Kühlmittel unter Verwendung des magnetokalorischen Effektes, stehen zur Zeit noch erhebliche wissenschaftliche Herausforderungen im Wege. Zunächst muss man erwähnen, dass die bereits genannte langsame Relaxation der Magnetisierung bis zum heutigen Zeitpunkt nur bei sehr tiefen Temperaturen beobachtet werden kann. Eine weitere Hürde stellt die Synthesemethodik dar. Nahezu ausschließlich werden derartige Verbindungen auf dem Wege der sogenannten spontanen Selbstorganisation synthetisiert. Die Produkte einer derartigen Synthesestrategie gelten trotz genauer Kenntnis der organischen Liganden und derer Reaktivitäten, sowie trotz viel experimentelle Erfahrung als nicht vorhersagbar. An dieser Stelle besteht noch viel Raum für folgende Forschergenerationen bezüglich der Verbesserung der Vorhersagbarkeit bestehender Synthesestra-

[1]



tegien oder dem Auffinden neuartiger Synthesewege unter Umgehen dieser Problematik.

Betrachtet man den Aufbau einer Vielzahl der bereits bestehenden Komplexverbindungen, so findet man stickstoff- oder sauerstoffverbrückte Metallionen, welche von einer Hülle aus Liganden, die die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln erhöhen, umgeben sind. Erst dadurch ermöglichen sich derartigen Verbindungen weitere, viel versprechende Anwendungen, fernab des ursprünglichen Gedankens des Magnetismus. Eine Verwendungsmöglichkeit besteht in der Nutzung als Startmaterial zur Synthese komplexer Aggregate, eine weitere ist die Verwendung im Zuge einer homogenen oder heterogenen Katalyse.



## **2 Theoretischer Hintergrund**

### **2.1 Magnetische Eigenschaften**

In diesem Abschnitt soll auf die Grundlagen des Magnetismus eingegangen werden. Für das weiterführende Studium sei auf die Werke von O. Kahn<sup>[1]</sup>, R. L. Carlin<sup>[4]</sup> und J. B. Goodenough<sup>[5]</sup> verwiesen.

#### **2.1.1 Diamagnetische Stoffe**

Substanzen, deren Atome oder Ionen nur über gepaarte Elektronen verfügen, werden als diamagnetisch bezeichnet. Beim Einbringen eines solchen diamagnetischen Stoffes in ein homogenes Magnetfeld, werden in den Molekülorbitalen Ströme induziert, deren Magnetfelder der Lenzschen Regel<sup>[6]</sup> folgend, dem äußeren Magnetfeld entgegengesetzt sind. Innerhalb eines Stoffes kommt es in der Folge zu einer Ausdünnung der Magnetfeldlinien.

#### **2.1.2 Paramagnetische Stoffe**

Im Einklang mit der vorangegangenen Definition, handelt es sich bei paramagnetischen Stoffen um Stoffe, deren Ionen oder Atome ein- oder mehrere ungepaarte Elektronen aufweisen und somit über einen Gesamtspin von ungleich Null verfügen. Die Spin- und Bahnmomente dieser ungepaarten Elektronen rufen ein permanentes magnetisches Moment hervor, das sich in Richtung des angelegten Feldes ausrichtet. Dadurch vergrößert sich die Dichte der Feldlinien innerhalb des paramagnetischen Stoffes, wenn er in ein homogenes Magnetfeld gebracht wird<sup>[7]</sup>. Da alle Stoffe über gepaarte Elektronen verfügen, tritt auch bei allen Stoffen ein diamagnetischer Beitrag auf, der allerdings von der Größe des paramagnetischen Beitrages in aller Regel überkompensiert wird. In jedem Falle gilt:

$$\chi = \chi_{dia} + \chi_{para} \quad (2.1)$$

Der oben beschriebenen Ausrichtung wirken die thermischen Bewegungen der Atome und ihrer Spins entgegen, weshalb für paramagnetische Substanzen ein stark temperaturabhängiger Verlauf der magnetischen Suszeptibilität zu erwarten ist.



Dieser Verlauf wird durch das Gesetz von Curie beschrieben. Die Gültigkeit begrenzt sich auf die Betrachtung einzelner, isolierter und wechselwirkungsfreier Spinzentren<sup>[8]</sup>.

Es gilt:

$$\chi_{mol} = \frac{C}{T} \quad \text{mit} \quad C = \frac{N_A \cdot \mu^2}{3k_B} \quad (2.2)$$

Mit:

- $\chi_{mol}$  = molare Suszeptibilität
- $T$  = Temperatur
- $\mu$  = magnetische Moment
- $k_B$  = Boltzmannkonstante
- $C$  = Curie-Konstante

Treten magnetische Austauschwechselwirkungen zwischen mehreren benachbarten Spinzentren auf, verliert das Gesetz von Curie seine Gültigkeit. Das Curie-Weiss-Gesetz<sup>[9]</sup> berücksichtigt die resultierenden Abweichungen in der Weisssschen Konstante  $\theta$ .

Es gilt:

$$\chi_{mol} = \frac{C}{T - \theta} \quad (2.3)$$

Durch  $\theta$  werden die parallelen Wechselwirkungen ( $\theta > 0$ ) oder antiparallelen Wechselwirkungen ( $\theta < 0$ ) zwischen den Spins benachbarter Atome berücksichtigt<sup>[10]</sup>.

Sowohl das Curie- als auch das Curie-Weiss-Gesetz besitzen ihre Gültigkeit für nicht allzu tiefe Temperaturen und nicht allzu hohe Magnetfelder, da in diesen Fällen Sättigungsmagnetismus eintritt und alle magnetischen Momente maximal in Feldrichtung ausgerichtet sind.

## 2.2 Kollektiver Magnetismus

Unter dem Begriff „kollektiver Magnetismus“ versteht man das Auftreten von magnetischen Ordnungszuständen, resultierend aus Wechselwirkungen zwischen den einzelnen magnetischen Zentren. Bei hinreichend niedrigen Temperaturen wird die thermische Energie durch die Kopplung der Elektronenspins überkompensiert und es kommt zu einer spontanen Ordnung, die in drei Klassen unterteilt werden kann.

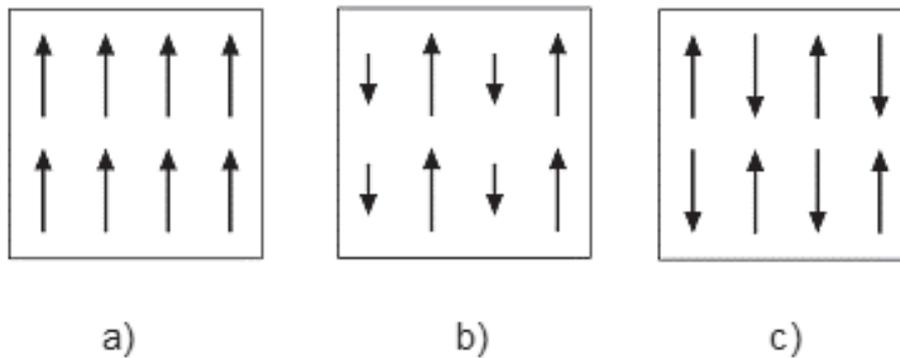


Abbildung 2.1: Orientierung der Spins bei: ferromagnetischen (a), ferrimagnetischen (b) und antiferromagnetischen Substanzen (c).

### 2.2.1 Ferromagnetismus

Unterhalb einer bestimmten Temperatur, der sogenannten Curie-Temperatur, richten sich die Spins benachbarter Atome parallel aus. Diese Ausrichtung geschieht allerdings nur innerhalb kleiner Domänen, den Weiss'schen Bezirke. Innerhalb jedes der Weiss'schen Bezirke herrscht ein magnetisches Moment, wobei sich die einzelnen Momente wegen der statistischen Verteilung der einzelnen Bezirke gegenseitig kompensieren. Beim Anlegen eines externen Feldes erfolgt eine Ausrichtung der einzelnen Weiss'schen Bezirke gemäß dem äußeren magnetischen Feld. Dies kann durch feldabhängige Magnetisierungsmessungen und Auftragen der Magnetisierung gegen die Stärke des äußeren Feldes als Hysterese-Schleife, siehe Abbildung 2.2, dargestellt werden. Eine derart erlangte Magnetisierung bleibt aufgrund zunehmender thermischer Bewegung bis zu einer bestimmten, materialspezifischen Temperatur, der Curie-Temperatur  $T_C$ , erhalten, darüber bricht die Spin Kopplung wieder zusammen und die Suszeptibilität folgt erneut dem Curie-Weiss-Gesetz.

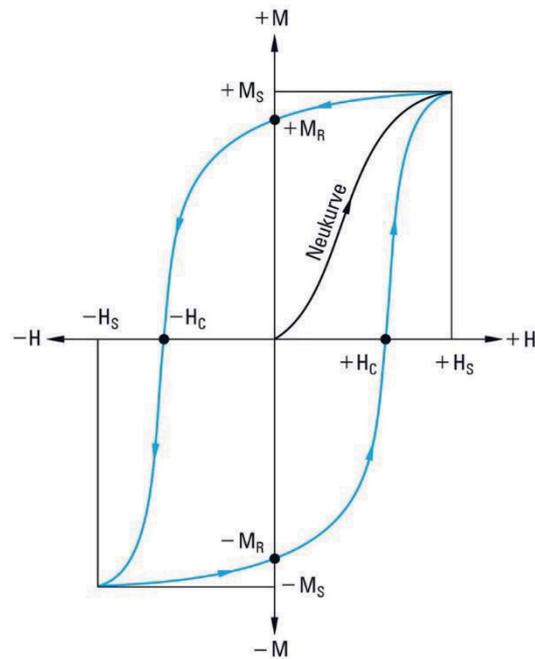


Abbildung 2.2: Hystereseschleife von ferromagnetischen (und ferrimagnetischen) Stoffen mit Koerzitivfeld  $H_C$ , Sättigungsmagnetisierung  $M_S$  und remanenter Magnetisierung  $M_R$  (aus[8]).

## 2.2.2 Antiferromagnetismus

Im Falle von Antiferromagnetismus kommt es zu einer antiparallelen Ausrichtung der einzelnen magnetischen Momente. Bedingt durch die antiparallele Anordnung heben sich die einzelnen magnetischen Momente gegenseitig auf, sodass ohne thermische Störung, also am absoluten Nullpunkt, reiner Diamagnetismus herrscht. Oberhalb der materialspezifischen Neel-Temperatur,  $T_N$ , liegt wieder reiner Paramagnetismus vor.

## 2.2.3 Ferrimagnetismus

Bei ferrimagnetischen Stoffen liegen innerhalb der Weissischen Bezirke zwei magnetische Untergitter vor, wobei sich unterhalb der ferrimagnetischen Curie-Temperatur,  $T_C$ , die Spins des einen Gitters antiparallel zu den Spins des anderen Untergitters anordnen. Durch die unterschiedlichen Spinbeiträge resultiert ein Gesamtmoment. Wie bei ferromagnetischen Stoffen auch, kommt es zu einer spontanen Ausrichtung innerhalb der Weissischen Bezirke. Durch die ungleiche Größe bzw. die ungleiche Anzahl der beiden magnetischen Untergitter ist es möglich, ferrimagnetische Stoffe zu magnetisieren, wobei ein typisches Hystereseverhalten beobachtet werden kann.

## 2.2.4 Pauli-Paramagnetismus

Metalle zeigen in einem externen Magnetfeld einen (weitgehend) temperaturunabhängigen Magnetismus, der als Pauli-Paramagnetismus bezeichnet wird. Einen derartigen Magnetismus kann man durch Heranziehen des Elektronengas- oder des Bändermodelles, erklären. Beim Elektronengasmodell geht man davon aus, dass die Valenzelektronen von den Atomrümpfen gelöst vorliegen und zu freier Bewegung im Potential der positiven Atomrümpfe fähig sind. Das Pauli-Prinzip, behält hierbei seine Gültigkeit. Aufgrund der großen Anzahl an beteiligten Orbitalen spricht man an dieser Stelle besser von dicht nebeneinander liegenden Energieniveaus, bzw. von einem quasi-Kontinuum. Zur Darstellung dieses Zusammenhanges trägt man die Energie gegen die Zustandsdichte auf, siehe Abbildung 2.3.

Die Fermi-Statistik besagt, dass die Energieniveaus am absoluten Nullpunkt bis zur Fermigrenze besetzt werden<sup>[10]</sup>. Nach Anlegen eines äußeren Feldes werden die Spins, die parallel zum äußeren Feld angeordnet sind, energetisch abgesenkt, während die Spins, die antiparallel zum äußeren Feld befindlich sind, energetisch angehoben werden. Das bedeutet, dass – formal – eine Asymmetrie der Fermigrenze resultiert, die durch den sog. „Spinflip“ behoben wird, siehe Abbildung 2.3.

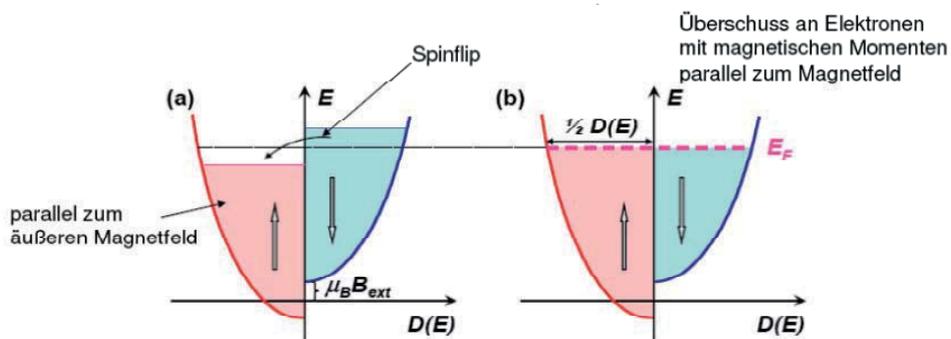


Abbildung 2.3: Spinflip des Pauli-Paramagnetismus (aus [9]).

Als Folge kommt es zu einer Ungleichbesetzung der beiden Spinzustände und dem Auftreten ungepaarter Elektronen, die den Pauli - Paramagnetismus verursachen. Aus der geringen Temperaturabhängigkeit des Pauli-Paramagnetismus kann man ableiten, dass es nur wenigen Elektronen gelingt, der magnetischen Polarisation, also der Ausrichtung der Spins durch das angelegte Feld, zu folgen.

### 2.3 Single Molecule Magnets (SMMs)

Abgeschlossene Einheiten, die aus zusammengefassten magnetischen Metallionen bestehen, werden als magnetische Nanocluster bezeichnet. Eine derartig aufgebaute Verbindung, bei der jedes einzelne Molekül als Magnet fungiert, wird als Single Molecule Magnet, im Folgenden „SMM“ genannt, bezeichnet. Bei den SMMs werden die magnetischen Eigenschaften nicht durch Wechselwirkungen größerer Bereiche erzeugt, vielmehr ist es der einzelne Cluster, der für ein derartiges Verhalten verantwortlich zu machen ist. Bei SMMs handelt es sich um austauschgekoppelte Aggregate, woran  $1^{[11]}$  bis  $84^{[12]}$  paramagnetische Ionen beteiligt sind. Die beteiligten Ionen entsprechen oftmals der ersten Periode der Übergangsmetalle, aber es sind auch Beispiele für SMMs unter der Verwendung der Lanthanoide bekannt.

Die Austauschwechselwirkung wird dabei durch verbrückende Donoratome der Liganden vermittelt und ist dabei oftmals isotrop. Die Verbrückungen führen häufig zu einem Superaustausch<sup>[13]</sup>, welcher essentiell für den beobachteten Magnetismus ist. Beispiele für Komplexstrukturen, die den oben genannten Anforderungen entsprechen, sind die, in den Abbildungen 2.4 und 2.5, dargestellten, Verbindungen.

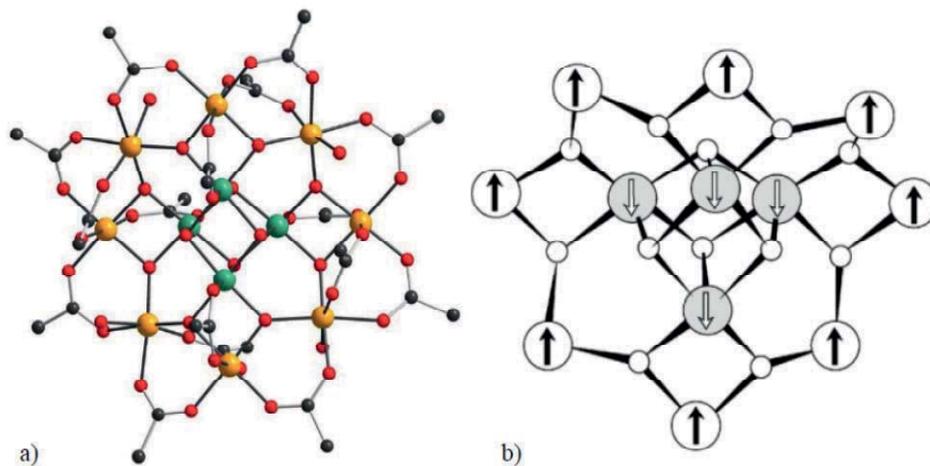
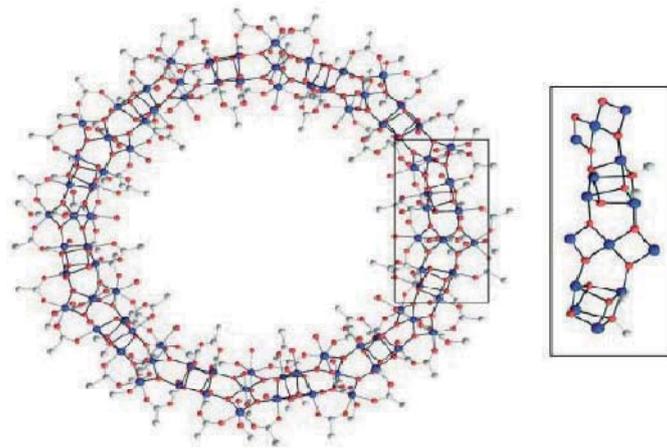


Abbildung 2.4: Struktur (a) und Spinausrichtung (b) im Moleküllern des  $Mn_{12}$ -Clusters (Mn(III) orange, Mn(IV) grün (aus [1])).

Eine weitere Umsetzung dieser Verbindung mit  $MnO_4^-$  und Essigsäure in Methanol liefert ein  $Mn_{84}$ -System der Zusammensetzung  $[Mn_{84}O_{72}(OAc)_{78}(OMe)_{24}(OH)_6(MeOH)_{12}(OH)_{42}]^{[14]}$ .

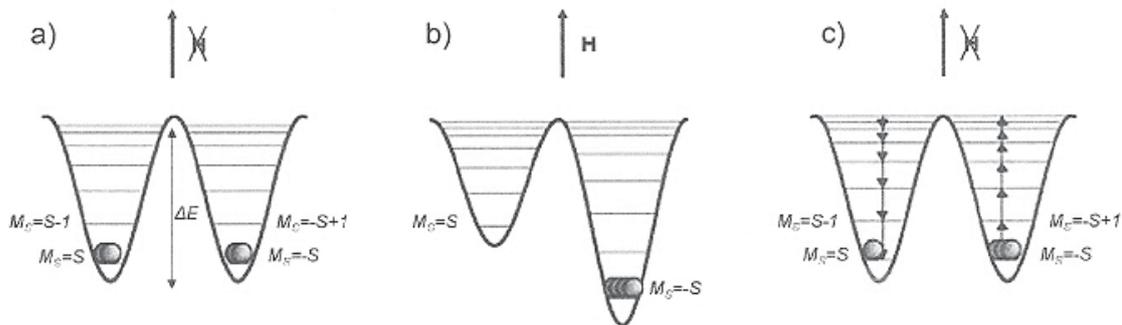


**Abbildung 2.5: Struktur von  $[\text{Mn}_{84}\text{O}_{72}(\text{OAc})_{78}(\text{OMe})_{24}(\text{OH})_6(\text{MeOH})_{12}(\text{OH})_{42}]$ . In der Abbildung sind Mangan blau, Sauerstoff rot und Kohlenstoff grau dargestellt (aus [14]).**

Bei dem in Abbildung 2.4 dargestellten Aggregat handelt es sich um eine von T. Lis im Jahre 1980 hergestellte Verbindung, deren SMM-Verhalten 1993 erkannt wurde. Seit der Entdeckung der Magnetisierbarkeit derart aufgebauter Moleküle wurden verschiedenste Studien angefertigt, um die Ursachen eines solchen magnetischen Verhaltens zu deuten. Der am besten untersuchte SMM ist der von T. Lis, weshalb er hier auch exemplarisch veranschaulicht wird.

Der Metallkern besteht aus einer  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}]^{16+}$ -Einheit, welche in einen zentralen  $[\text{Mn}(\text{IV})_4\text{O}_4]$ -Kubus und einen Ring, bestehend aus acht  $\text{Mn}(\text{III})$ -Ionen unterteilt werden kann. Die Verbrückung der beiden Untereinheiten geschieht durch acht  $\mu_3$ -gebundene  $\text{O}^{2-}$ -Ionen und vier der insgesamt sechzehn  $\eta^1:\eta^1:\mu_3$ -koordinierten Acetateinheiten. Für jedes Mangan-Ion resultiert daraus eine oktaedrische Umgebung aus sechs Sauerstoffatomen. Durch die antiferromagnetische Anordnung der vier  $\text{Mn}(\text{IV})$ -Ionen mit  $S = 3/2$  gegenüber den acht  $\text{Mn}(\text{III})$ -Ionen mit  $S = 2$  ergibt sich ein Spingrundzustand von  $S = 10$ . Dieser spaltet gemäß  $M_S = 2S + 1$  in 21 magnetische Unterzustände auf. Die Jahn-Teller-Verzerrung dieser  $\text{Mn}(\text{III})$ -Ionen führt, in Verbindung mit der Spin-Bahn-Wechselwirkung, zu einer axialen Nullfeldaufspaltung<sup>[15]</sup>. Dementsprechend ist es möglich, das System durch ein Doppelmuldenpotential darzustellen. In den beiden Mulden liegen die nach Vorzeichen separierten  $M_S$ -Zustände

vor, deren Entartung durch die Anisotropie der Mn(III)-Ionen aufgehoben worden ist. Dies hat eine energetische Anhebung der Zustände mit niedrigen  $M_S$ -Werten zur Folge, siehe Abbildung 2.6.



**Abbildung 2.6: Energieniveaus für ein Spinsystem  $S$  mit einer Anisotropie entlang der Vorzugsrichtung; im thermischen Gleichgewicht (a); vollständigen Besetzung der rechten Mulde durch Anlegen eines äußeren Feldes (b); thermisch aktivierter, stufenweiser Relaxationsprozess (c) (nach[8]).**

Durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes  $H$  verlieren entsprechende Energieniveaus unterschiedlichen Vorzeichens ihre äquidistanten Abstände. Hierbei ergibt sich, in Abbildung 2.6 für die negativen  $M_S$ -Unterzustände dargestellt, eine weitere energetische Absenkung. Beim Anlegen eines Feldes ausreichender Stärke und unterhalb der so genannten Blocking Temperatur, werden die Zustände mit  $M_S = -10$  vollständig besetzt und es kann ein Hystereseverhalten beobachtet werden. Dieses bleibt noch bis zur Relaxation des Systems in den Ursprungszustand erhalten, wobei mehrere Relaxationsmöglichkeiten bekannt sind:

- 1.) rein thermisch aktivierte Relaxation
- 2.) Quantentunneln aus dem Grundzustand
- 3.) Quantentunneln aus thermisch angeregten Zuständen

Bei der thermisch aktivierten Relaxation durchläuft das System alle Zustände und überquert die Potentialbarriere bei  $M_S = 0$ .

Quantentunneln aus dem Grundzustand beschreibt das Durchqueren der Energiebarriere, wobei sich Ursprungs- und Zielzustand der Elektronen lediglich im Vorzeichen des  $M_S$ -Levels unterscheiden. Darin unterscheidet es sich vom Quantentunneln aus thermisch angeregten Zuständen. Dieses beschreibt Übergänge in Niveaus gleicher Energie aus einem magnetisch gesättigten System bei konstantem angelegtem Magnetfeld und gleichzeitiger Temperaturerhöhung.