

# Mehr als nur Einzelmolekülmagnete

Der molekulare Magnetismus steht nach einer stürmischen Entwicklung vor veränderten

**Aufgaben:** Es gilt, neue physikalische Phänomene anzugehen und die bisherigen Erkenntnisse in Modelle einer molekularen Spinelektronik umzusetzen.

◆ Kaum eine Entwicklung hat in den letzten zwei Jahrzehnten der Chemie mehrkerniger Koordinationskomplexe einen stärkeren Motivationsschub gegeben als die des molekularen Magnetismus. Im Zentrum dieser Disziplin stehen Verständnis und Kontrolle der magnetischen Eigenschaften rein molekularer Ursprungs.

Schon in den 80er Jahren entwickelten Chemiker wie Olivier Kahn Konzepte, um magnetische Wechselwirkungen innerhalb von Molekülen gezielt zu variieren, etwa durch Kontrolle der Orthogonalität magnetischer Orbitale.<sup>1)</sup> Kurz darauf prägte insbesondere die Entdeckung der molekularen magnetischen Hysterese und der damit assoziierten Quantenphänomene die junge Disziplin.<sup>2)</sup> Bereits 1991 wurde ferromagnetische Ordnung weit über Raumtemperatur bei nicht eindeutig strukturell geordneten Netzwerken aus Übergangsmetallionen und organischen Radikalanionen wie  $V(\text{TCNE})_{\cdot 2} \cdot 0,5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$  beobachtet.<sup>3)</sup> Dies gab Anlass zur Hoffnung, einen molekularen Raumtemperaturferromagneten herstellen zu können.

Schon früh fand man prototypische Modelle für Einzelmolekülmagnete: einen gemischtvalenten  $\{\text{Mn}_{12}\}$ - und einen  $\{\text{Fe}_8\}$ -Komplex –  $[\text{Mn}^{\text{III}}_8\text{Mn}^{\text{IV}}_4\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$  und  $[\text{Fe}^{\text{III}}_8\text{O}_2(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})(\text{tacn})_6]^{8+}$  ( $\text{tacn} = 1,4,7\text{-Triazacyclononan}$ ).<sup>2)</sup>

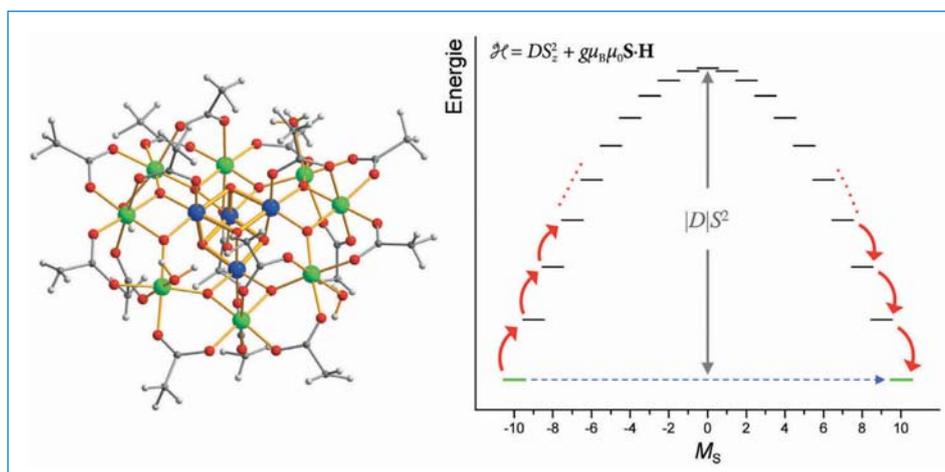


Abb. 1. Struktur des  $\{\text{Mn}_{12}\}$ -Archetypen (links).  $\text{Mn}^{\text{IV}}$ : blau,  $\text{Mn}^{\text{III}}$ : grün, O: rot

Die Spinmomente der Mn-Zentren koppeln zu einem  $S=10$ -Grundzustand (rechts). Für diesen hebt ein axialer Anisotropieterm im Spinoperator die Entartung der Unterterme  $M_S = -S, -S+1, \dots, +S-1, +S$  auf und führt zu einer Potenzialbarriere ( $H=0$ ). Übergänge zwischen den  $M_S$ -Zuständen können thermischer Natur sein (rote Pfeile), aber auch Tunnelprozesse (blauer Pfeil) sind bei Resonanz der Zustände möglich.

Das plakative Ziel eines molekular adressierbaren Informationsspeichers führte dazu, dass viele ähnliche Systeme, insbesondere mehrkernige Koordinationskomplexe, entwickelt wurden. Diese Systeme sollten zwei wesentliche Eigenschaften aufweisen: Einerseits einen Grundzustand mit hohem Gesamtspin  $S$  (im Falle von  $\{\text{Mn}_{12}\}$  und  $\{\text{Fe}_8\}$ :  $S=10$ ) und andererseits eine uniaxiale magnetische Anisotropie (infolge von Ligandenfeldeffekten und Spin-Bahn-Kopplung), parametrisiert durch eine Nullfeldaufspaltung  $D$ .

Ist  $D$  negativ, so trennt eine aus  $|M_S| < S$ -Zuständen ( $M_S = \text{magneti-$

sche Spinquanzenzahl) zusammengesetzte Potenzialbarriere die energetisch günstigsten  $M_S = \pm S$ -Zustände (Abbildung 1). Ein äußeres Magnetfeld  $H$  ändert diese symmetrische Verteilung: Gemäß dem universellen Zeeman-Operator nimmt die Energie der positiven  $M_S$ -Zustände zu, die der negativen ab. Makroskopisch ist eine Umbesetzung der Eigenzustände in einen Boltzmann-verteilten Gleichgewichtszustand infolge der Barriere jedoch behindert, die langsame Relaxation der Magnetisierung ist die Folge. Es existieren jedoch mehrere quantenmechanische Tunnelmechanismen, durch die dieser Energiedamm

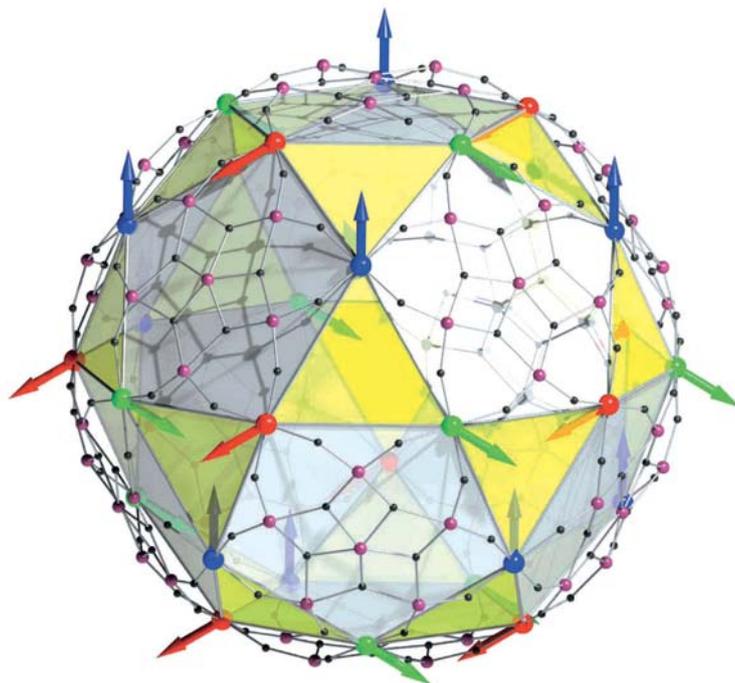


Abb. 2. Konfiguration des Grundzustands eines klassischen Spin-Ikosidodekaeders, hier als vereinfachter Ausschnitt aus dem  $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$ -Molekül. Die Spinvektoren fallen in drei Untergitter (rot, grün, blau).

porös, also für schnelle Relaxationsprozesse durchlässig wird. Hierdurch vermindert sich die effektive Temperatur  $T_B$ , unterhalb derer eine Feldänderung mit einer messbaren Magnetisierungshysterese zusammentritt, um meist mehr als eine Größenordnung. Auch infolge dieser inhärenten Limitierungen gibt es bis heute keinen Einzelmolekülmagnet, dessen  $T_B$  signifikant über 4K liegt.

Insofern ist man über die historischen Prototypen  $\{\text{Mn}_{12}\}$  und  $\{\text{Fe}_8\}$

nicht weit hinausgekommen, obwohl zahlreiche innovative Synthesestrategien entwickelt wurden – von der Kombination Jahn-Teller-verzerrter  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{L}_6$ -Motive und der Isolierung von Fragmenten aus heterometallischen Berliner-Blau-Gitterstrukturen über die Nutzung von Doppelaustausch-Mechanismen in gemischtvalenten Systemen bis hin zu durch Ligandenverzerrungen oder Lichtabsorption induzierter Änderung von  $S$  und  $D$  und dem supramolekularen Aufbau geordneter Spingitter.<sup>4)</sup>

### Spinfrustrierte Systeme

Die alleinige Konzentration auf Einzelmolekülmagnete versperrt jedoch den Blick auf eine wichtige und weiter gefasste Frage: Inwieweit lassen sich magnetische Phänomene, etwa Phasenübergänge, Spin-Glas-Verhalten, Metamagnetismus – bislang primär mit Festkörpern assoziiert – allgemein auch in quasi-nulldimensionalen molekularen Systemen und molekülbasierten Netzwerken realisieren?

Insbesondere antiferromagnetisch gekoppelte und hochsymmetrische

molekulare Spinsysteme zeigen hier wegweisende und für Moleküle qualitativ neue magnetische Eigenschaften. Diese beruhen auf geometrischer Spinfrustration, d.h. auf einem antiferromagnetischen Kopplungsmuster, in dem (im Grenzfall klassischer, also in ihrer räumlichen Ausrichtung nicht gequantelter Spinvektoren) nicht alle konkurrierenden Spinkopplungen zu einer antiparallelen Ausrichtung führen. Beispiele sind ungeradzahlige Spinringe wie Dreiecke oder Fünfringe mit auf benachbarte Spinzentren beschränkter antiferromagnetischer Kopplung.

Ein aus 20 eckenverknüpften gleichseitigen Dreiecken zusammengesetzter Spin-Ikosidodekaeder illustriert das Potenzial solcher spinfrustrierter Moleküle (Abbildung 2): Dieses  $I_h$ -symmetrische Spinpolytop ist das molekulare Analogon zu einem zweidimensionalen Kagomé-Gitter, in dem sich Dreiecke um reguläre Sechsecke gruppieren. In solchen Systemen entstehen hochsymmetrisch geordnete kollektive Spin-konfigurationen (Spinphasen) durch antiferromagnetischen Austausch zwischen benachbarten Spinzentren.

Spinphasen zeichnen sich durch topologisch definierte Untergitter aus Spinvektoren mit charakteristischen relativen Ausrichtungen zueinander aus. So setzt sich z.B. der Grundzustand eines klassischen Spin-Ikosidodekaeders zusammen aus drei Untergittern zu je zehn parallel ausgerichteten Spinvektoren, so dass der Winkel zwischen benachbarten Spinvektoren immer  $120^\circ$  beträgt (Abbildung 2).<sup>5)</sup> Der Prototyp eines solchen Spin-Ikosidodekaeders ist der magnetisch funktionalisierte Polyoxomolybdäncluster  $\{\text{Mo}_{72}^{\text{VI}}\text{Fe}_{30}^{\text{III}}\text{O}_{252}(\text{H}_2\text{O})_{91}\}$  mit quasi-klassischen  $s = 5/2$ - $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Zentren. Neben dieser Spinphase existieren weitere, in denen die drei Untergitter andere Winkel zueinander einnehmen.

Entscheidend sind nun die Wechselwirkungen und Übergänge zwischen diesen Spinphasen als Funktion von  $T$  und  $H$ : Im Falle des Spin-Ikosidodekaeders nähern sich die Energien der  $120^\circ$ -Spinphase (Grundzustand) und einer angereg-

- » Die Forschung zum molekularen Magnetismus konzentriert sich nach der Entwicklung von Einzelmolekülmagneten zunehmend auf grundlegendes theoretisches Verständnis und die Realisierung neuer physikalischer Phänomene.
- » Spinfrustrierte Moleküle – also Spinsysteme, in denen sich nicht alle Spins antiparallel ausrichten können – zeigen eine überraschende magnetische Komplexität.
- » Weitere intensiv untersuchte Fragen sind u. a. der magnetokalorische Effekt und Anwendungen von magnetischen Molekülen für das Quantum Computing und die Spintronik.

ten Spinphase bei einer bestimmten Feldstärke soweit an, dass die angeregte Phase schon bei tiefen Temperaturen signifikant besetzt wird. Das führt zu einem metamagnetischen Übergang, der auch bei Kagomé-Gittern beobachtet wird.<sup>6)</sup>

Noch deutlicher wird die Koexistenz verschiedener solcher Spinphasen in feldinduzierten Phasenübergängen, wie sie für einen spinfrustrierten Dodekaeder (2. Ordnung) und einen spinfrustrierten Ikosaeder (1. Ordnung) vorhergesagt werden. Da sich die beteiligten Spinphasen in ihren magnetischen Momenten unterscheiden, gehen diese Übergänge einher mit stetigen oder sprunghaften Änderungen der Magnetisierung. Im Falle des Ikosaeders wird sogar ein nichtreversibler Phasenübergang (Metastabilität der Spinphasen) prognostiziert – der erste Fall von molekularer magnetischer Hysterese ohne jegliche magnetische Anisotropie.<sup>7)</sup>

### Magnetokalorik

◆ Thermodynamische Besonderheiten bestimmter magnetischer Moleküle lassen sich nutzen, um ultratiefe Temperaturen (<0,3K) zu erreichen. Die Gesamtzahl und die Entartung der magnetischen Zustände eines Moleküls nimmt mit  $S$  zu. Sie korreliert unmittelbar mit dem magnetischen Anteil der spezifischen Wärme  $C_m$  bzw. der magnetischen Entropie  $S_m (= \int C_m/T dT)$ . Ein magnetokalorischer Effekt, d. h. eine ausgeprägte Feldabhängigkeit von  $S_m(T, H)$ , lässt sich in einer adiabatischen Demagnetisierung zur Kühlung auf ultratiefe Temperaturen ausnutzen.

Als magnetokalorische Materialien bieten sich insbesondere magnetisch rein isotrope Moleküle mit hohem Spingrundzustand ( $S \gg 1$ ,  $D = 0$  K) an – magnetische Anisotropie mindert effektiv die durch geringe Feldänderungen induzierte Polarisationsänderung und wirkt damit dem magnetokalorischen Effekt entgegen.

Da für technische Anwendungen ein hohes Verhältnis von magnetischem Anteil und Gitteranteil an

der spezifischen Wärme nötig ist, sind vor allem magnetische Moleküle mit ferromagnetischer Spinkopplung, also maximalem  $S$ , von Vorteil – beispielsweise der Komplex  $[\text{Mn}_{10}\text{O}_4\text{Br}_4(\text{amp})_6(\text{ampH}_2)_3(\text{HampH}_2)]^{3+}$  mit  $S = 22$ . Er zeigt eine maximale Feldabhängigkeit von  $S_m$  bei 2,2 K, einer noch relativ leicht realisierbaren Ausgangstemperatur.<sup>8)</sup>

### Alternative Kopplungsmechanismen

◆ Zur Beschreibung des intramolekularen Austausches dient fast ausschließlich das Heisenberg-Modell. Dass dieses rein phänomenologischen Charakter hat, macht eine Reihe antiferromagnetisch gekoppelter tetraedrischer  $\text{M}^{\text{II}}_4$ -Komplexe ( $M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$ ) deutlich, in denen die Spinzentren über reduzierte  $\epsilon$ -Keggin- $\{\text{Mo}_{12}\}$ -Molybdatcluster koppeln.<sup>9)</sup>

Bei höheren Feldern (> 9 Tesla) weicht die beobachtete Magnetisierung von  $\{\text{Ni}_4\text{Mo}_{12}\}$  bei tiefen Temperaturen (nur der Grundzustand ist besetzt) deutlich von den berechneten Kurven ab, die sich aus den bei niedrigen Feldern abgeleiteten Parametern ergeben (Abbildung 3). Ebenso variiert das Absorptionsspektrum im sichtbaren Bereich nahezu linear mit  $H$ .

Selbst mit Korrekturtermen im Spin-Hamilton-Operator lässt sich dieses Verhalten nur durch eine feldabhängige Austauschenergie  $J(H)$  reproduzieren; dies legt eine molekulare Magnetostraktion nahe. Ähnliche Magnetisierungskurven ergeben sich aus komplexeren Drei-Zentren-Kopplungstermen bei konstantem  $J$ .<sup>9b)</sup>

Der Ursprung dieser Phänomene, die in anderen tetranuklearen  $\text{M}^{\text{II}}$ -Komplexen nicht auftreten, liegt noch im Dunklen. Dies motiviert dazu, das Potenzial von diamagnetischen Metallat-Fragmenten mit schwachen Metall-Metall-Wechselwirkungen zur Erzeugung solcher komplexeren Wechselwirkungen wie in der reduzierten  $\epsilon$ -Keggin-Struktur (non-innocent exchange ligands) auch in anderen Systemen zu erproben. →

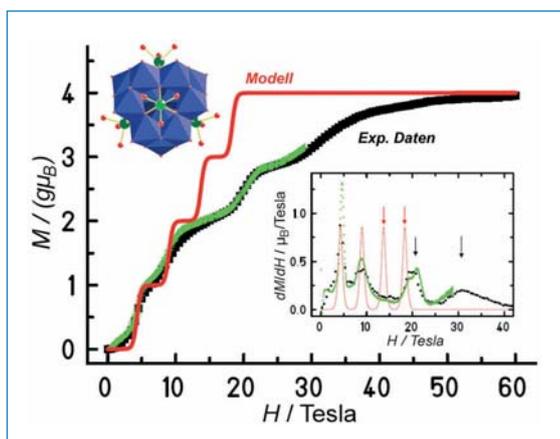


Abb. 3. Abweichung vom Heisenberg-Modell für die Magnetisierung  $M(H)$  bei 0,4 K für den Spintetraeder  $\{Ni_4Mo_{12}\}$ .

### Molekulare Spintronik und Quantum Computing

◆ Der Begriff „Spintronik“ beschreibt die gemeinsame Nutzung elektronischer und magnetischer Freiheitsgrade, die auf der spezifischen Wechselwirkung von spinpolarisierten elektrischen Ladungsträgern mit magnetischen Materialien beruht.

Neue Ansätze zielen hier auf die Stabilisierung oder Manipulation von (Quanten-)kohärenten Zuständen. Magnetische Moleküle sind dafür infolge ihrer langen kohärenten Lebensdauern besonders geeignete Systeme.<sup>10)</sup> Sie stellen damit Modellsysteme für die Quanteninformatonsverarbeitung dar.<sup>11)</sup>

Die Modifikation der Ligandenperipherie erlaubt die gezielte Anbindung magnetischer Moleküle etwa an metallische Grenzflächen, aber auch die Ausrichtung der magnetischen Anisotropieachsen, wie es etwa bei lanthanoidbasierten Dop-

peldeckermolekülen möglich ist.<sup>12)</sup> Wird ein Molekül an (nichtmagnetische) Kontakte gebunden (etwa in Break Junctions, in denen im Idealfall der elektrische Strom durch ein einzelnes Molekül in Abhängigkeit von einer Gate-Spannung gemessen werden kann), so bestimmt die Spindynamik wesentlich die elektrischen Transportcharakteristika eines solchen Spintransistors, z. B. analog zu dem aus der Festkörperphysik bekannten Kondo-Effekt.<sup>13)</sup>

Gleichzeitig beeinflusst der molekulare Ladungszustand aber auch den Spinzustand oder die Höhe der Anisotropiebarriere in Einzelmolekülmagneten: Für den im Neutralzustand diamagnetischen Komplex  $[V_2(tacn)_2(CN)_4(C_2N_2)]$  lässt sich etwa durch eine Gate-Spannung ein einfach positiv geladener  $S = 1/2$ -Zustand einstellen, der dann zu einem ausgeprägten Kondo-Effekt führt.<sup>10)</sup>

Anders die Anbindung eines Moleküls an einen magnetischen Kontakt: Hier resultiert für spinpolarisierte Ströme je nach relativer Orientierung der Magnetisierungsvektoren des Kontakts und des Moleküls ein Filtereffekt (spin valve). Vorhersagen gibt es bereits für konjugiert-verbrückte Ferrocen-Cobaltocen-Systeme.<sup>14)</sup>

### Ausblick

◆ Die hier vorgestellte Liste an Perspektiven für den molekularen Magnetismus ist keineswegs vollständig, da sich die Disziplin wie wenige andere durch ein breites Themenspektrum auszeichnet – von der zeitaufgelösten Charakterisierung der Spindynamik in gepulsten Feldern (dynamische Hysterese) über Einzelkettenmagnete bis zum Einsatz magnetischer Moleküle als Kernresonanzkontrastmittel.<sup>15)</sup>

Entscheidend für die weitere Entwicklung des molekularen Magnetismus ist außerdem die Entwicklung neuer theoretischer Methoden, welche die explosionsartig zunehmende Zahl von magnetischen Mikrozuständen in höhernuklearen Molekülen handhaben kann –  $(2s + 1)^N$  für ein Molekül aus  $N$  Spinzentren. Dieses Skalierungsproblem umgeht z. B. die kürz-

lich auf diskrete Spinsysteme adaptierte Quanten-Monte-Carlo-Methode zur Simulation thermodynamischer Kenndaten.<sup>16)</sup>

Paul Kögerler

Institut für Anorganische Chemie,  
RWTH Aachen,  
Institut für Festkörperforschung,  
Forschungszentrum Jülich

- 1) O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, New York, 1993.
- 2) D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain, *Molecular Nanomagnets*, Oxford University Press, Oxford, 2006.
- 3) J. M. Manriquez, G. T. Yee, R. S. McLean, A. J. Epstein, J. S. Miller, *Science* 1991, 252, 1415–1417.
- 4) a) *Struct. Bond.* 2006, 122, 1–250; b) J. J. Borrás-Almenar, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. V. Palii, B. S. Tsukerblat, *Polyhedron* 2003, 22, 2521–2526; c) L. N. Dawe, T. S. M. Abedin, T. L. Kelly, L. K. Thompson, D. O. Miller, L. Zhao, C. Wilson, M. A. Leech, J. A. K. Howard, *J. Mater. Chem.* 2006, 16, 2645–2659.
- 5) V. O. Garlea, S. E. Nagler, J. L. Zarestky, C. Stassis, D. Vagnin, P. Kögerler, D. F. McMorro, C. Niedermayer, D. A. Tennant, B. Lake, Y. Qiu, M. Exler, J. Schnack, M. Luban, *Phys. Rev. B* 2006, 73, 024414/1–6.
- 6) C. Schröder, H. Nojiri, J. Schnack, P. Hage, M. Luban, P. Kögerler, *Phys. Rev. Lett.* 2005, 94, 017205/1–4.
- 7) C. Schröder, H.-J. Schmidt, J. Schnack, M. Luban, *Phys. Rev. Lett.* 2005, 94, 207203/1–4.
- 8) M. Manoli, R. D. L. Johnstone, S. Parsons, M. Murrie, M. Affronte, M. Evangelisti, E. K. Brechin, *Angew. Chem.* 2007, 119, 4540–4544.
- 9) a) J. Schnack, M. Brüger, M. Luban, P. Kögerler, E. Morosan, R. Fuchs, R. Modler, H. Nojiri, R. C. Rai, J. Cao, J. L. Musfeldt, X. Wei, *Phys. Rev. B* 2006, 73, 094401/1–9; b) V. V. Kostyuchenko, *Phys. Rev. B* 2006, 73, 094401/1–4.
- 10) L. Bogani, W. Wernsdorfer, *Nat. Mater.* 2008, 7, 179–186.
- 11) F. Troiani, A. Ghirri, M. Affronte, S. Carretta, P. Santini, G. Amoretti, S. Piligkos, G. Timco, R. E. P. Winpenny, *Phys. Rev. Lett.* 2005, 94, 207208/1–4.
- 12) N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S. Koshihara, Y. Kaizu, *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 11265–11271.
- 13) C. Romeike, M. R. Wegewijs, W. Hofstetter, H. Schoeller, *Phys. Rev. Lett.* 2006, 97, 206601/1–4.
- 14) R. Liu, S.-H. Ke, H. U. Baranger, W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 6274–6275.
- 15) siehe auch: [www.molmag.de](http://www.molmag.de)
- 16) L. Engelhardt, M. Luban, C. Schröder, *Phys. Rev. B* 2006, 74, 054413/1–8.



**Paul Kögerler**, Jahrgang 1971, studierte Chemie in Bielefeld, wo er 2000 bei Achim Müller promovierte. Nach dreijährigem Postdoc am U.S. DOE

Ames Laboratory an der Iowa State University übernahm er dort als Associate Scientist und Principal Investigator mit der Leitung des DOE-Programms „Magnetic Molecules“. Seit November 2006 ist er Professor für Anorganische Chemie an der RWTH Aachen und Projektleiter für molekularen Magnetismus am Institut für Festkörperforschung am Forschungszentrum Jülich.