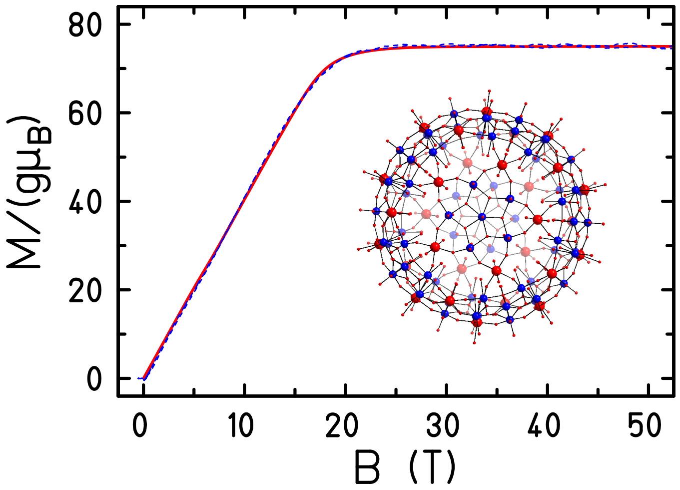
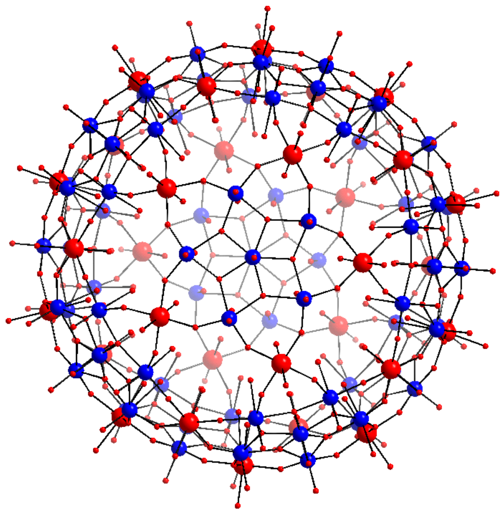
Magnetische Moleküle

Jürgen Schnack
Universität Osnabrück, D-49069 Osnabrück, Germany



http://obelix.physik.uni-osnabrueck.de/∼schnack/

Inhalt



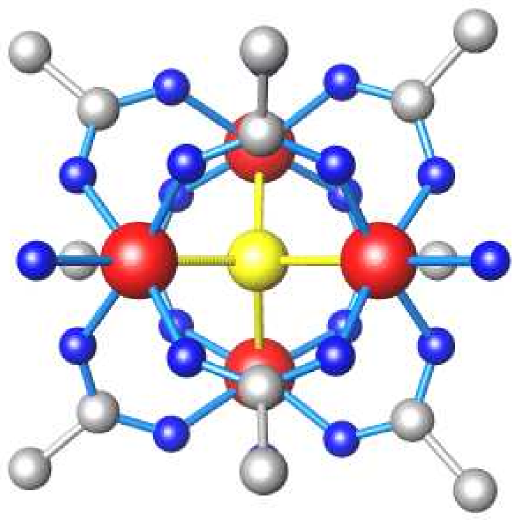
$\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ ©Paul Kögerler

1. Magnetische Moleküle in Deutschland
2. Magnetische Moleküle
3. Physikalische Effekte (LIESST, Magnetisierungstunneln, Magnetisierungssprünge, ...)
4. Effektive Modelle am Beispiel des Heisenberg-Modells
5. Numerisch exakte Verfahren und Ergebnisse
6. Näherungsverfahren und Ergebnisse
7. Ausblick

Magnetische Moleküle in D (Auswahl)

- DFG Schwerpunktprogramm 1137 *Molekularer Magnetismus*: etwa 6 Mio. Euro/Jahr, 30 Projekte
- Mainz: Prof. Gütlich, Prof. Krüger *et al.*, Mainz, **Spin-crossover-Substanzen, LIESST-Effekt**
- Bielefeld: Prof. Müller, **Synthese, magnetische „Makro"-moleküle**
- Erlangen: Prof. Müller, Prof. Saalfrank, Dr. Schindler, Dr. Jux, **Ringe, ESR**
- Karlsruhe Dr. Pilawa, Dr. Powell, **ESR, Material-„design"**
- Braunschweig: Prof. Streubel, Dr. Süllow, **Supramolekulare Festkörper und N,P-heterophosphole Verbindungen**
- Osnabrück: Prof. Bärwinkel, Prof. Blügel, Prof. Neumann, Dr. Schleberger, Prof. Schmidt, Dr. Schnack, **Heisenberg-Modell, Spindichtefunktionaltheorie, XPS, magnetische Moleküle auf Oberflächen**
- MPI Mainz, MPI Mühlheim, ...

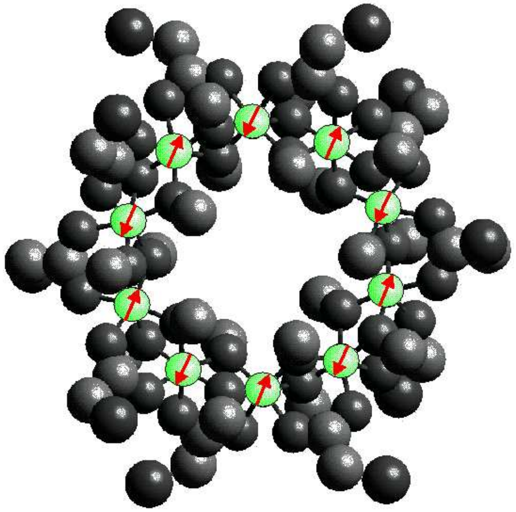
Magnetische Moleküle



Cr_4 ©Ames Lab

- Metall-organische Substanzen, z.B. Polyoxometallate: enthalten organische Bestandteile aus Wasserstoff (H), Kohlenstoff (C) und Sauerstoff (O) sowie paramagnetische Ionen wie Eisen (Fe), Chrom (Cr), Kupfer (Cu), Nickel (Ni) oder Mangan (Mn);
- Organische magnetische Moleküle: magnetische Kopplung zwischen Hochspinmolkülen (z.B. freien Radikalen);
- intermolekulare Wechselwirkung vergleichsweise schwach;

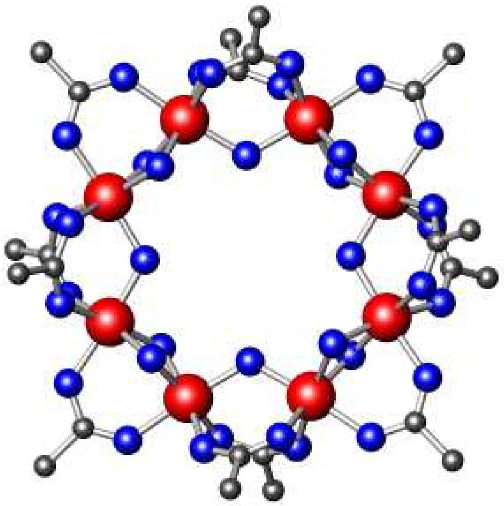
Struktur magnetischer Moleküle



Fe_{10} ©Christian Schröder

- Dimere (Fe_2), Tetraeder (Cr_4), Würfel (Cr_8);
- Ringe, insbesondere Eisenringe (Fe_6, Fe_8, Fe_{10}, ...);
- komplexe Strukturen (Mn_{12});
- Fußbälle, genauer Ikosidodekaeder (Fe_{30}) und andere Makromoleküle.

Warum magnetische Moleküle studieren?



Cr_8 ©Ames Lab

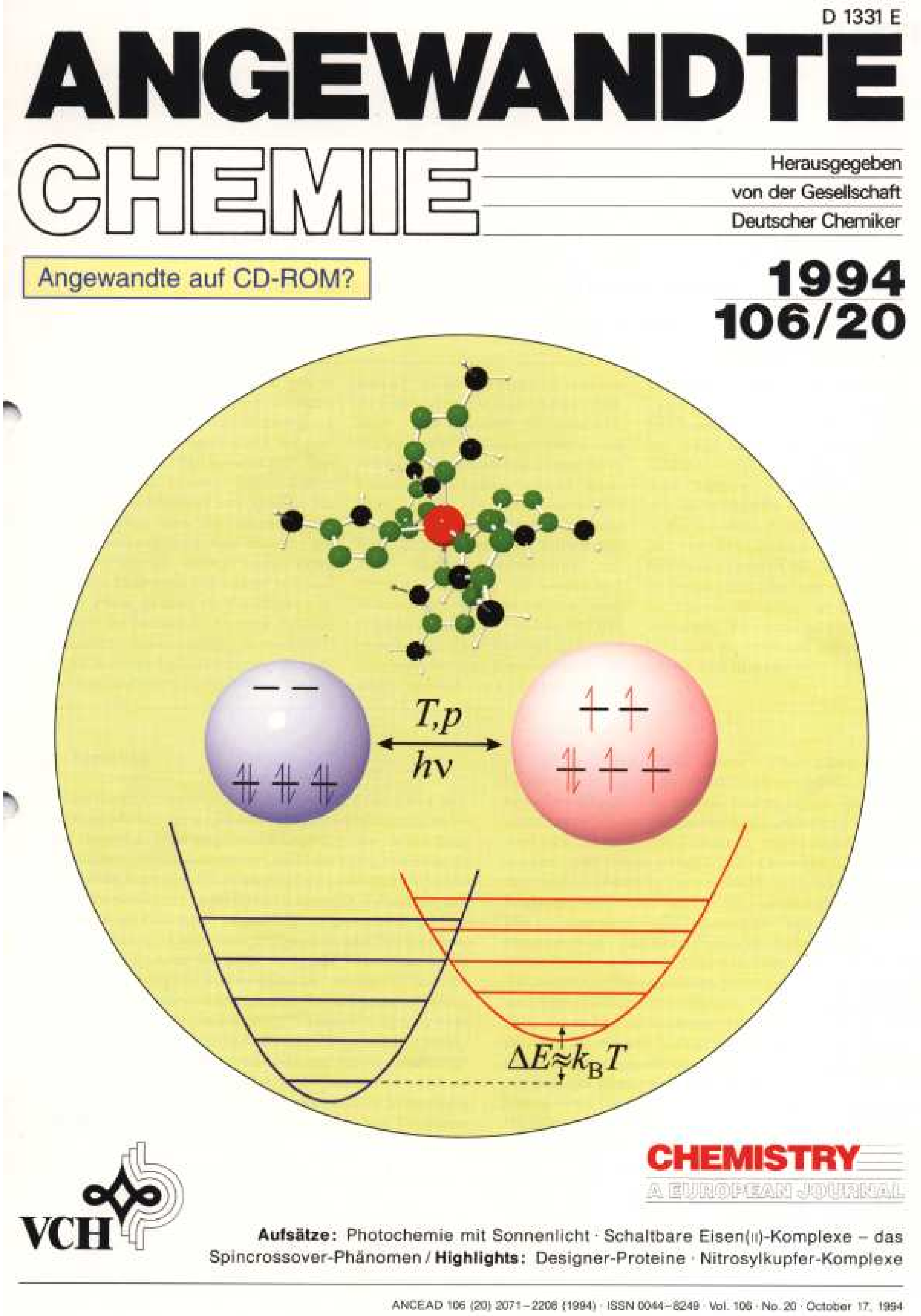
- Entstehung des makroskopischen (Festkörper-) Magnetismus verstehen;
- Übergang Quantensystem (kleiner Spin) zum klassischen System (großer Spin, z.B. $s = 5/2$) untersuchen;
- relativ einfach herstellbar; Proben, z.B. Einkristalle, mit $> 10^{17}$ identischen Molekülen synthetisierbar; praktisch vollständig charakterisierbar;
- spekulative Anwendungen: magn. Speicher hoher Dichte, mesoskopische Magnete in biologischen Systemen, lichtinduzierte Nanoschalter, Computerdisplays (LIESST), Katalysatoren, Qubits für Quantencomputer.

Vergleich mit „konventionellen“ Magneten

	atomare, „konventionelle“ Magnete	**molekulare, (metall-)organische Magnete**
Elementarmagnete	Atome	Moleküle
Herstellung	metallurgisch, Schichtverfahren etc. „physical engineering“	chemisch „chemical engineering“
Wechselwirkung	direkter und RKKY-Austausch	Superaustausch über Liganden
Magnetische Charakteristik	große Breite von Eigenschaften einstellbar von weich-, halbhart (für Speicher) bis hartmagnetisch	weichmagnetisch, vielleicht halbhart, schwache bis vielleicht mittlere Magnetisierung
Weitere physikalische Charakteristik	Variabilität nur innerhalb vorwiegend-metallischer Eigenschaften (Korrosion, elektrischer Widerstand, Temperaturstabilität)	große Breite von Eigenschaften einstellbar (optisch, elektrisch, mechanisch, bioverträglich, kunststoffartig, etc.), mögliche Synergie zwischen diesen Eigenschaften

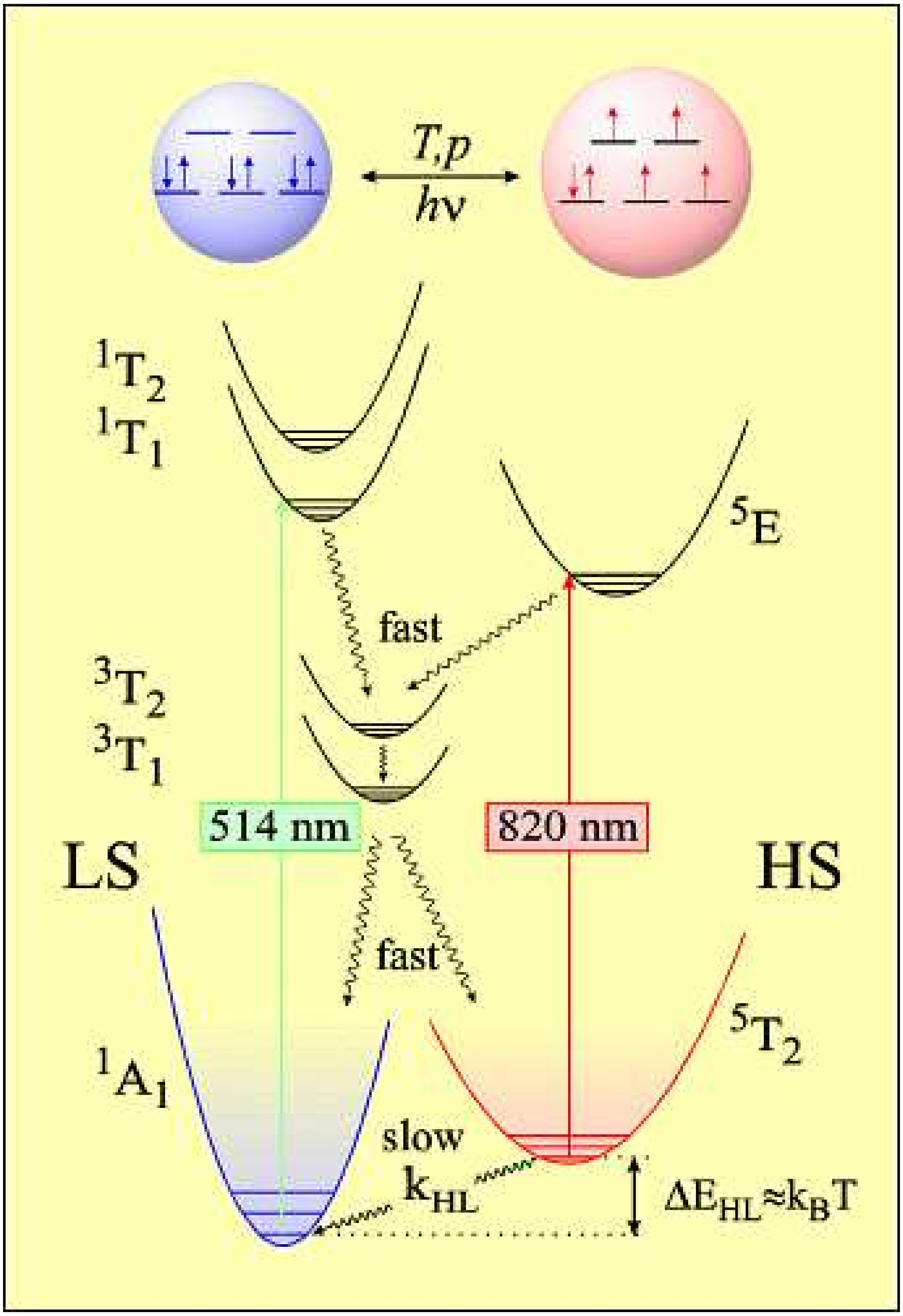
Technologiefrüherkennung, Magnetismus, Band 1, *Molekulare Magnete*, VDI Report (1999)

Light induced excited spin state trapping



P. Gütlich, A. Hauser, H. Spiering, *Thermisch und optisch schaltbare Eisen(II)-Komplexe*, Angew. Chem. **106** (1994) 2109.

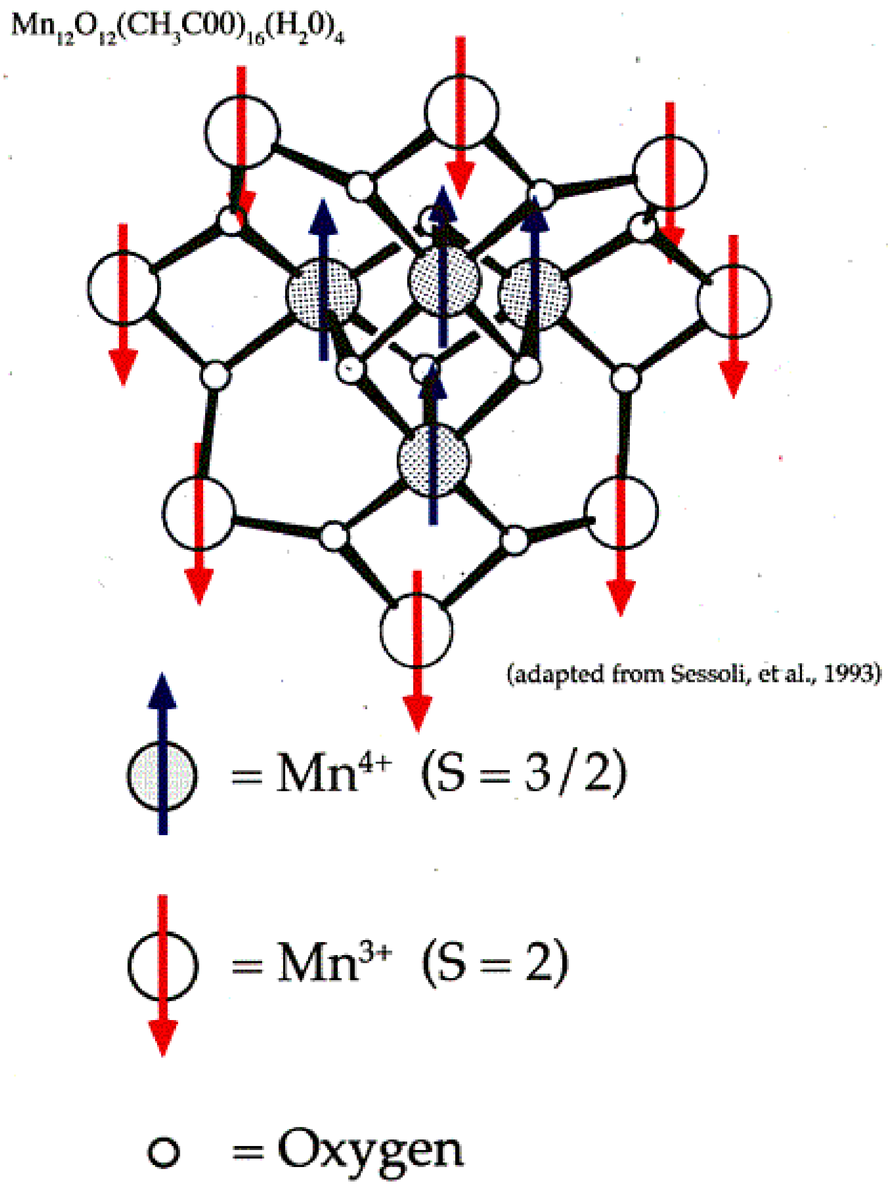
Light induced excited spin state trapping



©http://ak-guetlich.chemie.uni-mainz.de/toss/liesst_high.shtml

metastabiler erster angeregter Zustand, Struktur- und Farbänderung durch optisches und termisches Schalten

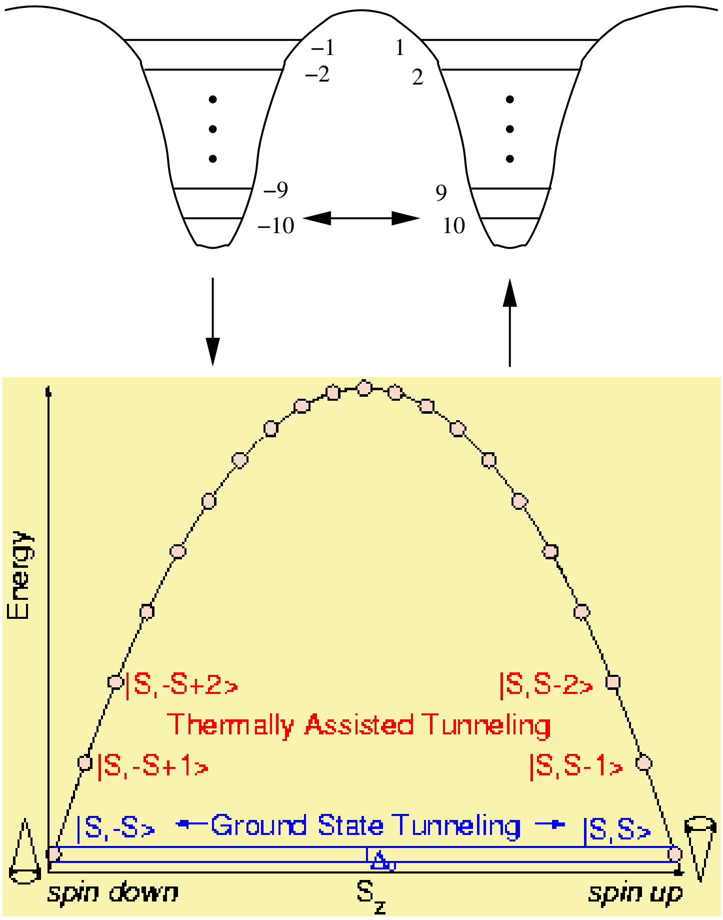
Magnetisierungstunneln I: Mn_{12}



Total Spin = |(4 x 3/2) - (8 x 2)| = 10

Mn_{12} ist die „Drosophila“ des molekularen Magnetismus.

Magnetisierungstunneln II



©Wolfgang Wernsdorfer, Grenoble

- effektiver Einspin-Hamiltonoperator:
  $\underset{\sim}{H} = -D\underset{\sim}{S}_z^2 - D_4\underset{\sim}{S}_z^4 + \underset{\sim}{H}'$
- $\underset{\sim}{H}' = g\mu_B H_x \underset{\sim}{S}_x$
- Tunnelrate hängt vom Ausgangs-M ab:
  $M = 10 \Rightarrow \omega \approx 10^{-45}\mathrm{Hz}\ (H_x = 100\ \mathrm{G})$
  $M = 2 \Rightarrow \omega \approx 10^{5}\mathrm{Hz}\ (H_x = 100\ \mathrm{G})$
- Makroskopisches Magnetisierungstunneln bei Ausrichtung der gesamten Probe im Feld;
- thermisch aktiviertes Tunneln möglich.

Heisenberg-Model

Hamiltonoperator (AF: $J < 0$)

$$\underset{\sim}{H} \quad = \quad -2J \sum_{u<v} \underset{\sim}{\vec{s}}(u) \cdot \underset{\sim}{\vec{s}}(v) - D \sum_{u} \left(\vec{e}(u) \cdot \underset{\sim}{\vec{s}}(u) \right)^2 + g\, \mu_B\, B \sum_{u}^{N} \underset{\sim}{s}_z(u)$$

Heisenberg-Modell mit Anisotropie (evtl. Dipol-Dipol) und Zeeman-Term beschreibt magnetisches Spektrum vieler Moleküle sehr gut.
Im Folgenden nehme ich an, dass alle Spins denselben Betrag s haben.

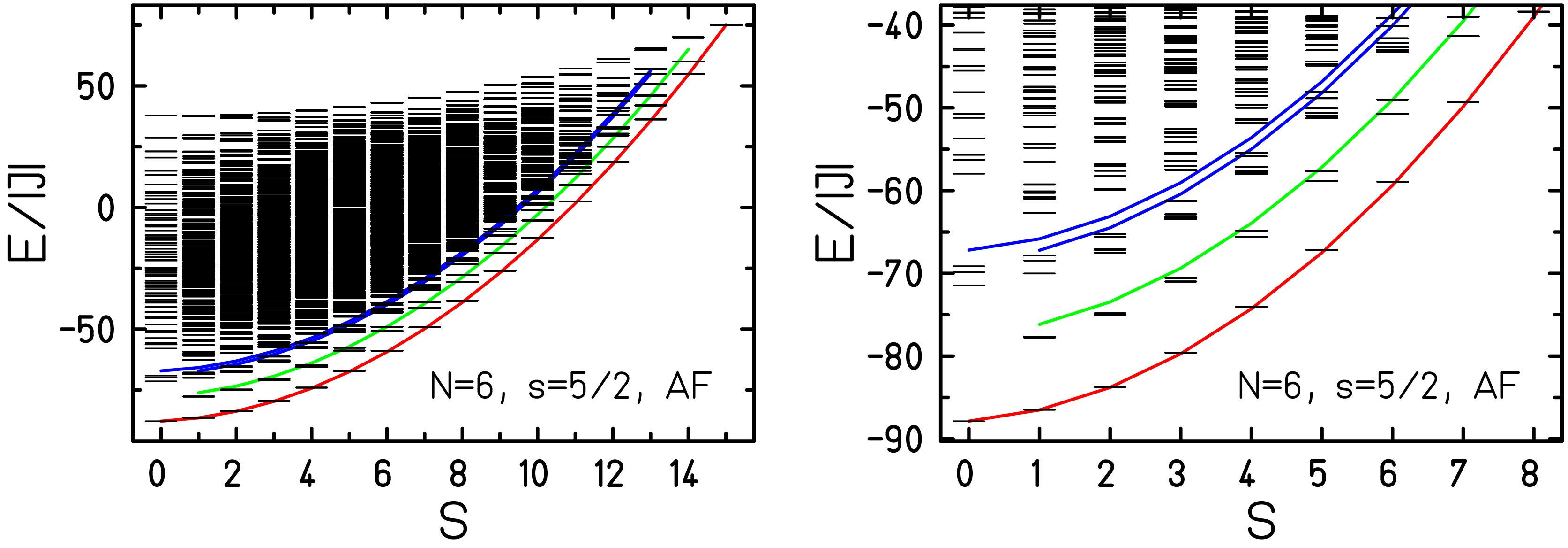
Numerische Diagonalisierung von $\underset{\sim}{H}$ unter Ausnutzung der vorhandenen Symmetrien.

Allgemeine Eigenschaften

Exakte Diagonalisierungen im Heisenberg-Modell haben für antiferromagnetisch gekoppelte Spinsysteme die folgenden Ergebnisse erbracht:

1. Grundzustandseigenschaften von Spinringen (Bärwinkel, Schmidt, Schnack)
2. Rotationsbänder (Luban, Schnack, Waldmann)
3. Magnetisierungssprünge (Honecker, Richter, Schmidt, Schnack, Schulenburg)

Rotationsbänder in AF Heisenberg-Ringen

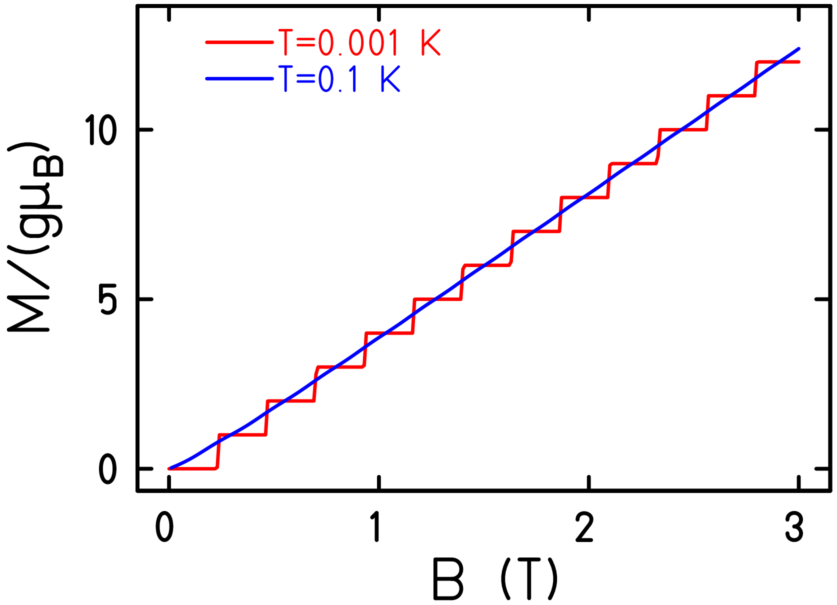


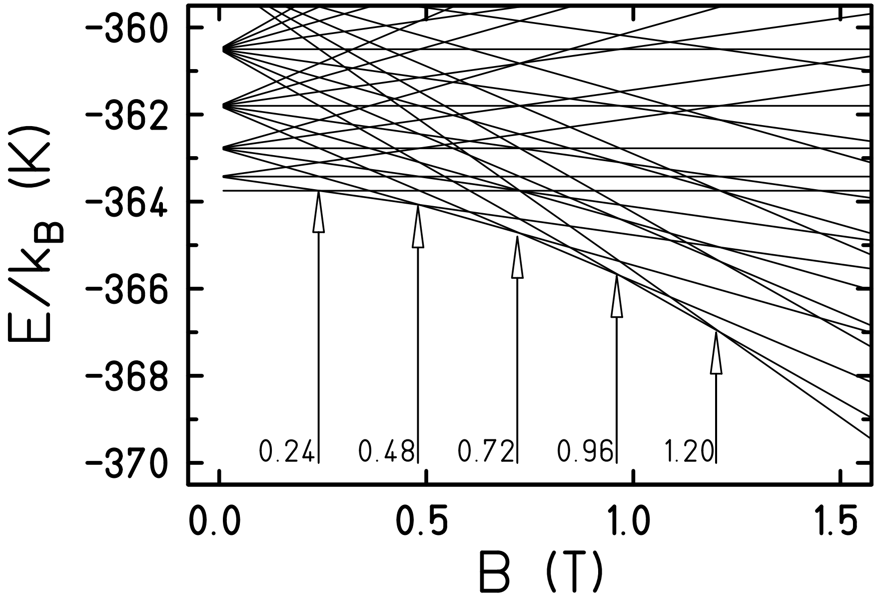
Minimale Energien $E_{min}(S)$ bilden oft ein Rotationsband, d.h., sie hängen ungefähr quadratisch vom Gesamtspin S ab (Landé-Regel).[a]

Manchmal besteht das tiefliegende Spektrum aus einer Sequenz von Rotationsbändern.

[a]Chem. Eur. J. **2**, 1379 (1996); G. L. Abbati *et al.*, Inorg. Chim. Acta **297**, 291 (2000); J. Schnack and M. Luban, Phys. Rev. B **63**, 014418 (2001); Waldmann, Phys. Rev. B **65**, 024424 (2002).

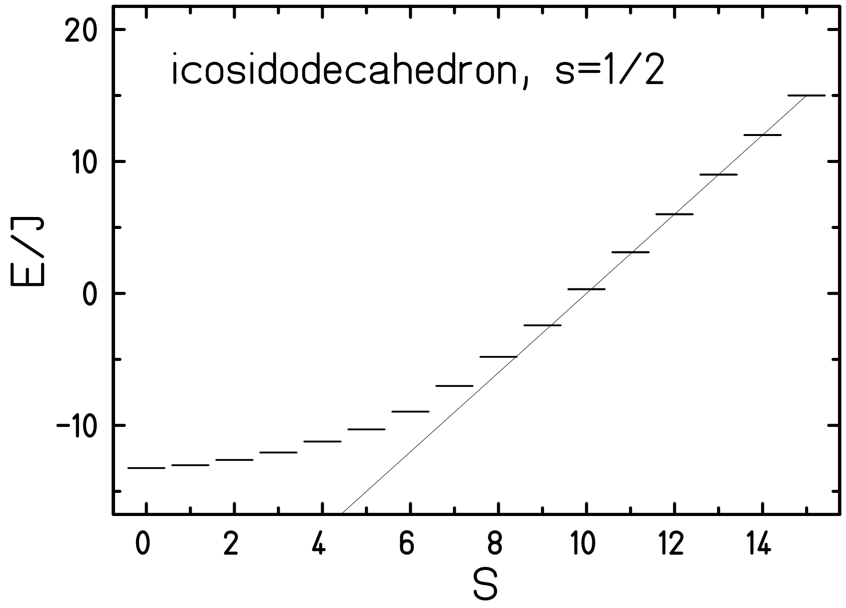
Auswirkungen von Rotationsbändern

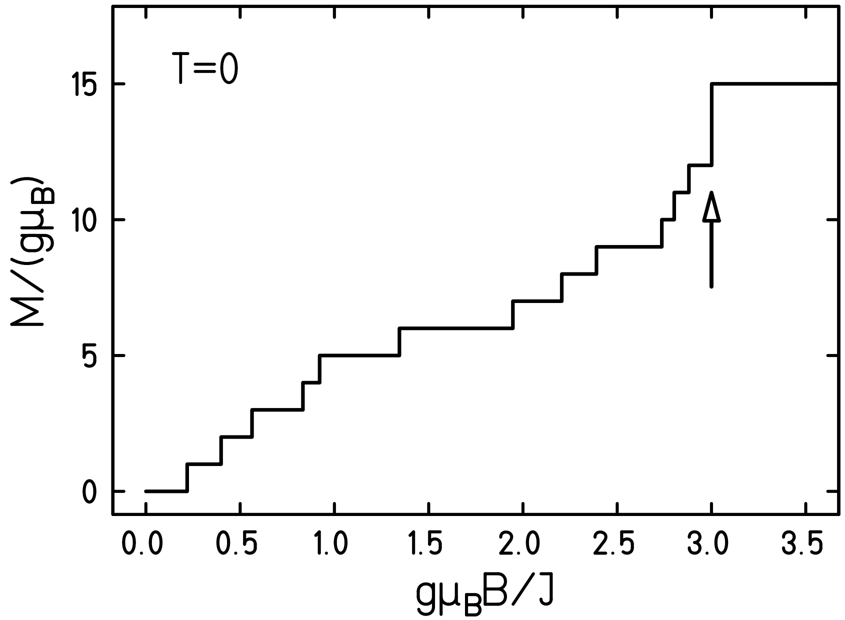




Tieftemperaturmessungen der Magnetisierung oder NMR-Messungen können das tiefste Band sichtbar machen. Höher liegende Bändern sollten mittels Neutronenstreuung oder ESR/EPR zugänglich sein.

Abweichung bei Fe_{30}

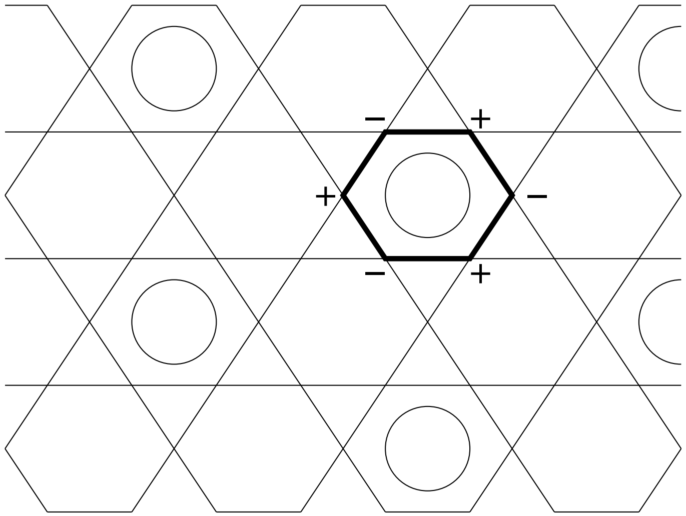




Magnetisierungssprung! Erklärung - Unabhängige Magnonen

J. Schnack, H.-J. Schmidt, J. Richter, J. Schulenburg, *Independent magnon states on magnetic polytopes*, Eur. Phys. J. B **24** (2001) 475

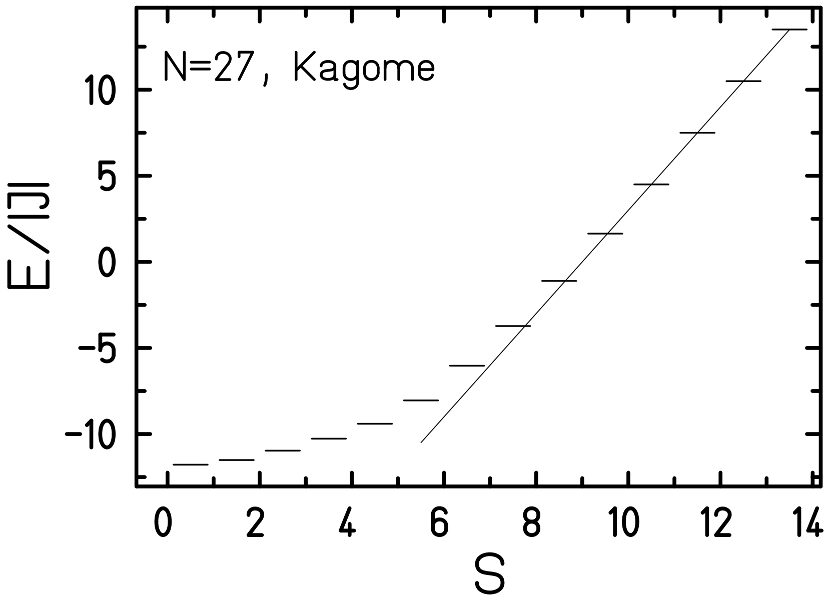
Unabhängige Magnonen auf dem Kagomé-Gitter

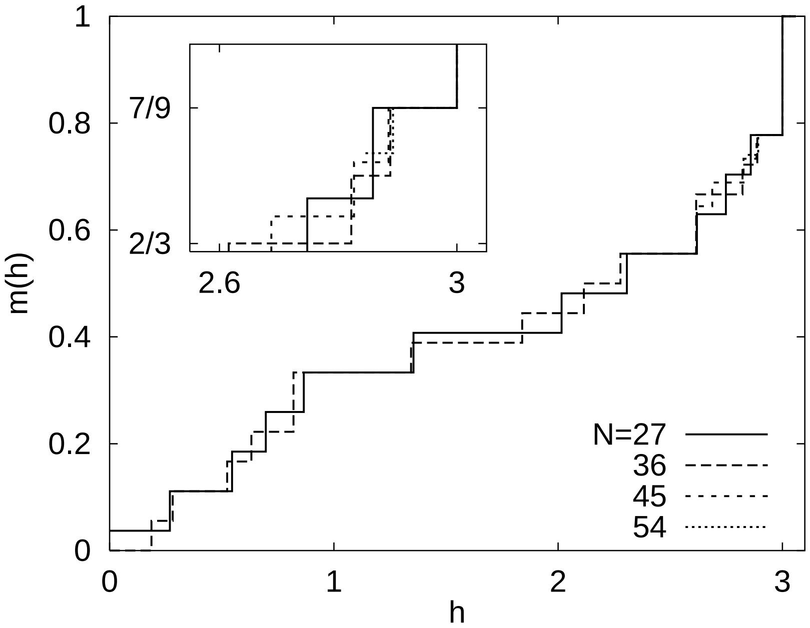


- lokalisierter Ein-Magnonen-Zustand durch fettes Sechseck gegeben;
- viele unabhängige (nicht wechselwirkende) Ein-Magnonen-Zustände können auf dem Gitter untergebracht werden (Kreise);
- jeder dieser Zustände mit n unabhängigen Magnonen ist Grundzustand im Hilbert-Unterraum zu $M = Ns - n$;
- $\Rightarrow$ lineare Abhängigkeit E_{min} von M;
- $\Rightarrow$ Magnetisierungssprung;
- Maximale Anzahl unabhängiger Magnonen: $N/9$;

- Magnetisierungssprung ist ein makroskopischer Quanteneffekt!

Kagomé-Gitter
Gigantischer Magnetisierungssprung





J. Schulenburg, A. Honecker, J. Schnack, J. Richter, H.-J. Schmidt, *Macroscopic magnetization jumps due to independent magnons in frustrated quantum spin lattices*, Phys. Rev. Lett. (2001) angenommen; cond-mat/0108498

Näherungsverfahren

Der Hilbertraum ist bei den meisten magnetischen Molekülen viel zu groß, z.B. $\approx 10^{23}$ bei $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$.

1. approximative Hamiltonoperatoren: Einspin-Modelle, Rotationsband-Hamiltonoperator
2. Dichtematrixrenormierungsgruppen-Technik (DMRG)
3. klassische Spindynamik

Beispiel: Rotationsband-Hamilton-Operator

Annahme von Rotationsbändern ermöglicht es, das tiefliegende Spektrum für sehr große magnetische Moleküle zu approximieren.

$$\underset{\sim}{H} = -2\,J \sum_{(u<v)} \underset{\sim}{\vec{s}}(u) \cdot \underset{\sim}{\vec{s}}(v) \quad \approx \quad -\frac{D\,J}{N} \left[\underset{\sim}{\vec{S}}^2 - \sum_{j=1}^{N_{SL}} \underset{\sim}{\vec{S}}_j^2 \right] = \underset{\sim}{H}^{\mathrm{eff}}$$

- Beispiel Fe_{30}: $N_{SL} = 3$; $S_A, S_B, S_C = 0, 1, \dots, 25$, $S = 0, 1, \dots, 75$;
- $D = 6$ bestimmt am entsprechenden klassischen System.

J. Schnack, M. Luban, R. Modler, *Quantum rotational band model for the Heisenberg molecular magnet* $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$, Europhys. Lett. **56** (2001) 863;
O. Waldmann, *Spin dynamics of finite antiferromagnetic Heisenberg spin rings*, Phys. Rev. B **65** (2002) 024424

Ausblick und Dank

- Näherungen (z.B. DMRG) und effektive Modelle für große Moleküle verbessern;
- gezieltes Design (Synthese) von magnetischen Molekülen;
- Systematik von chemischer Struktur und magnetischer Eigenschaft erstellen;
- Anwendungen.

- Arbeitsgruppe: Prof. Klaus Bärwinkel, apl. Prof. Heinz-Jürgen Schmidt, Dipl.-Phys. Detlef Mentrup, Dipl.-Phys. Matthias Exler
- Prof. Marshall Luban (Ames/USA)
- Prof. Johannes Richter, Dipl.-Phys. Jörg Schulenburg (Magdeburg)
- Dr. Andreas Honecker (Braunschweig)