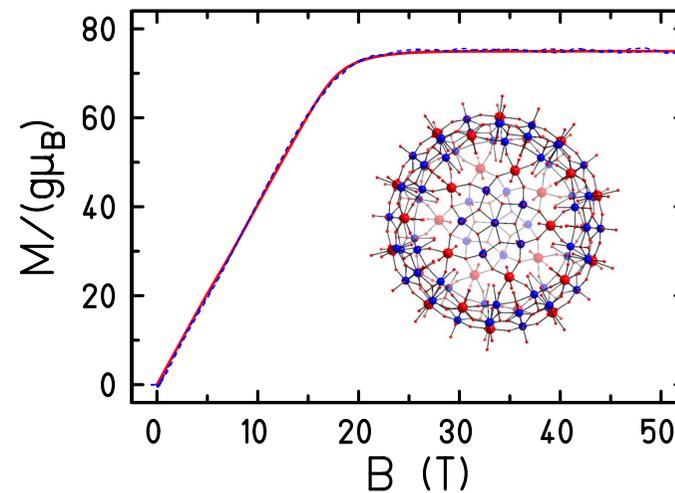


# Magnetische Moleküle

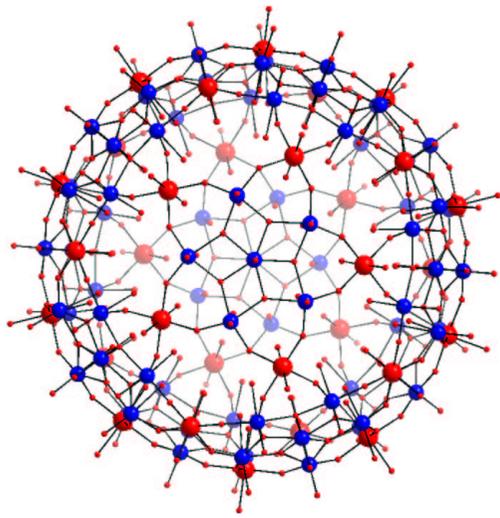
Jürgen Schnack

Universität Osnabrück, D-49069 Osnabrück, Germany



<http://obelix.physik.uni-osnabrueck.de/~schnack/>

# Inhalt



{Mo<sub>72</sub>Fe<sub>30</sub>}

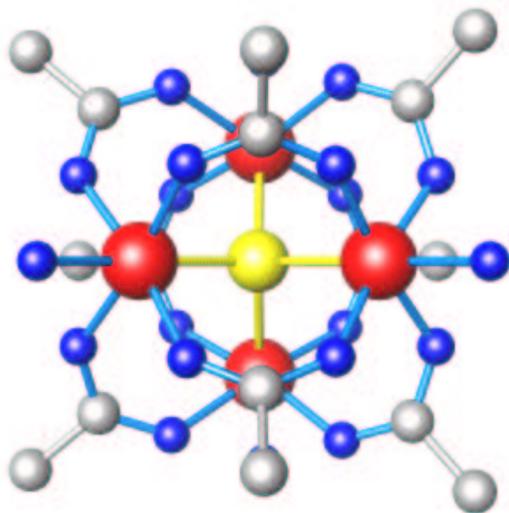
©Paul Kögerler

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. Süllo, **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, ...

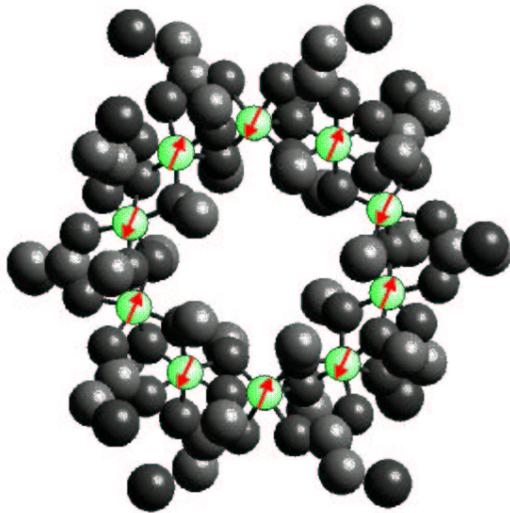
# Magnetische Moleküle



Cr<sub>4</sub> ©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 Hochspinmolekülen (z.B. freien Radikalen);
- intermolekulare Wechselwirkung vergleichsweise schwach;

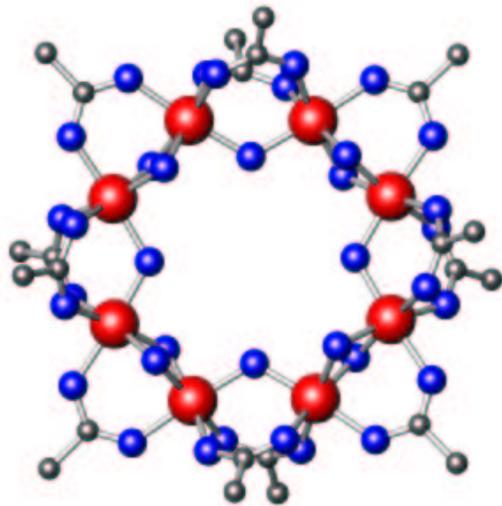
## Struktur magnetischer Moleküle



Fe<sub>10</sub> ©Christian Schröder

- Dimere (Fe<sub>2</sub>), Tetraeder (Cr<sub>4</sub>), Würfel (Cr<sub>8</sub>);
- Ringe, insbesondere Eisenringe (Fe<sub>6</sub>, Fe<sub>8</sub>, Fe<sub>10</sub>, ...);
- komplexe Strukturen (Mn<sub>12</sub>);
- Fußbälle, genauer Ikosidodekaeder (Fe<sub>30</sub>) und andere Makromoleküle.

# Warum magnetische Moleküle studieren?



Crg ©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.

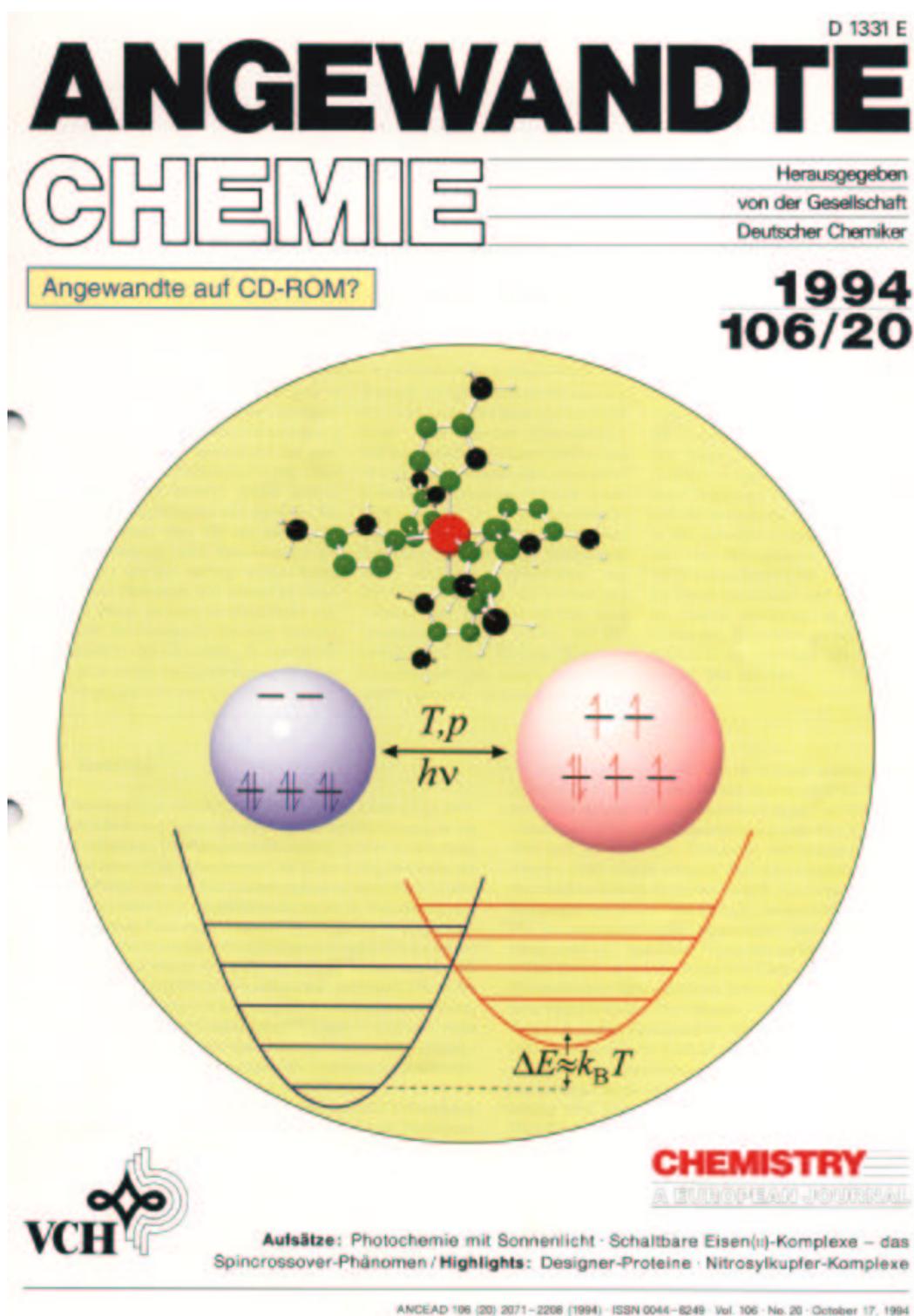
# Vergleich mit „konventionellen“ Magneten

	<b>atomare, „konventionelle“ Magnete</b>	<b>molekulare, (metall-)organische Magnete</b>
<b>Elementarmagnete</b>	Atome	Moleküle
<b>Herstellung</b>	metallurgisch, Schichtverfahren etc. „physical engineering“	chemisch „chemical engineering“
<b>Wechselwirkung</b>	direkter und RKKY-Austausch	Superaustausch über Liganden
<b>Magnetische Charakteristik</b>	große Breite von Eigenschaften einstellbar von weich-, halbhart (für Speicher) bis hartmagnetisch	weichmagnetisch, vielleicht halbhart, schwache bis vielleicht mittlere Magnetisierung
<b>Weitere physikalische Charakteristik</b>	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

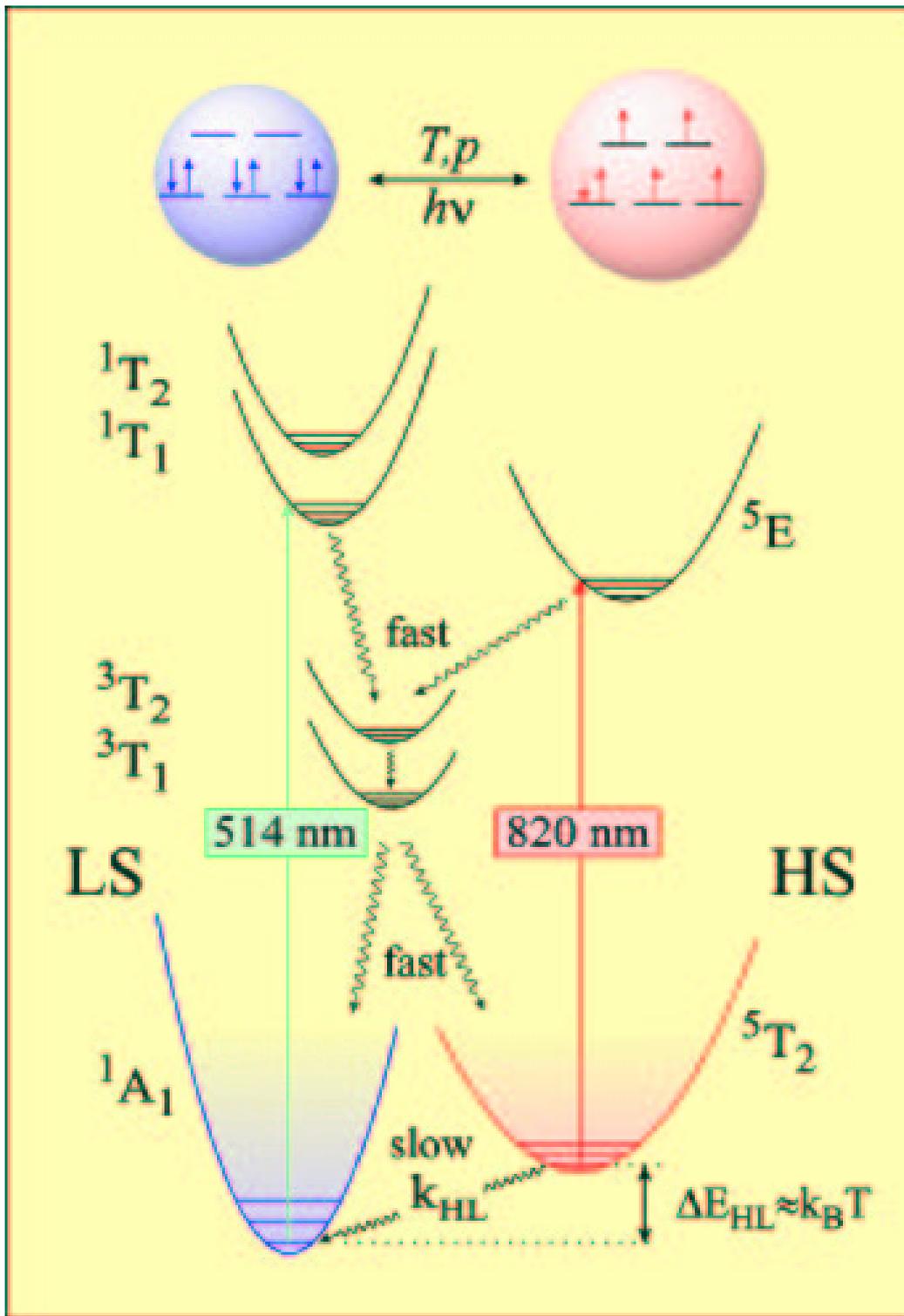
Uni Osnabrück



J. Schnack

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

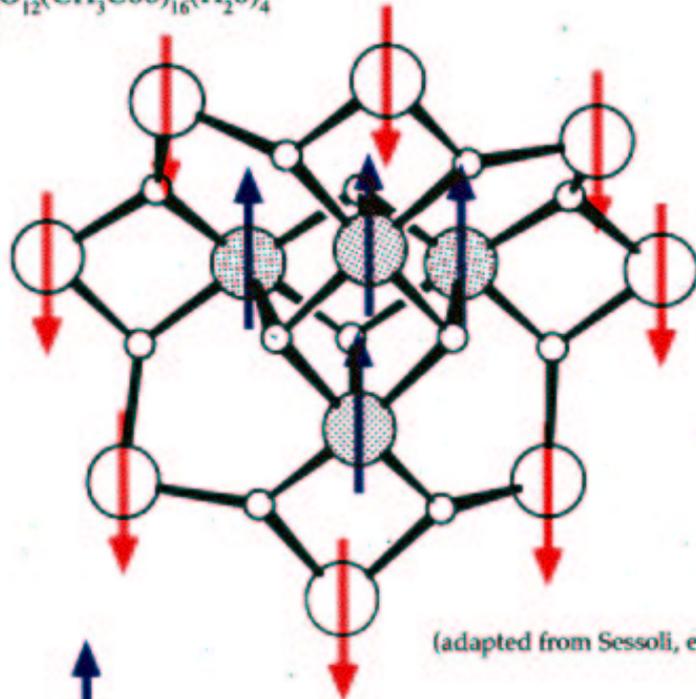
# Light induced excited spin state trapping



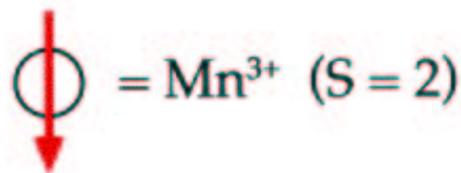
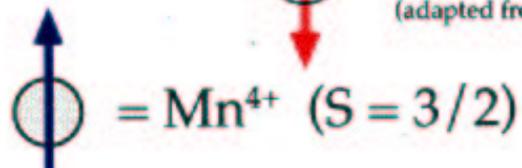
©[http://ak-guetlich.chemie.uni-mainz.de/toss/liest\\_high.shtml](http://ak-guetlich.chemie.uni-mainz.de/toss/liest_high.shtml)

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

# Magnetisierungstunneln I: $\text{Mn}_{12}$



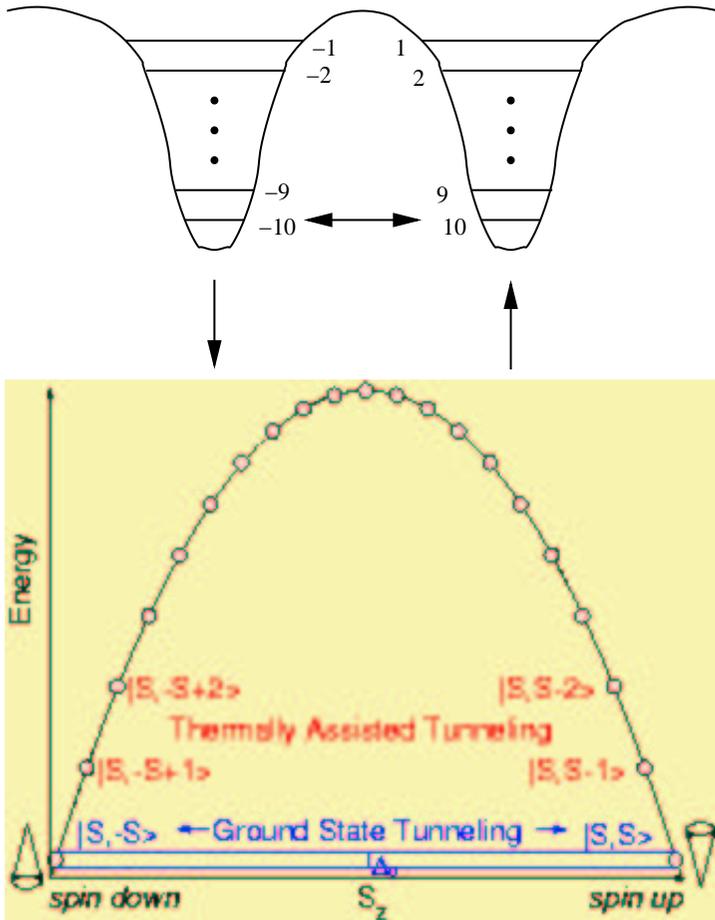
(adapted from Sessoli, et al., 1993)



$$\text{Total Spin} = |(4 \times 3/2) - (8 \times 2)| = 10$$

$\text{Mn}_{12}$  ist die „Drosophila“ des molekularen Magnetismus.

# Magnetisierungstunneln II



- effektiver Einspin-Hamiltonoperator:  

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

©Wolfgang Wernsdorfer, Grenoble

# Heisenberg-Model

**Hamiltonoperator (AF:  $J < 0$ )**

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

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.

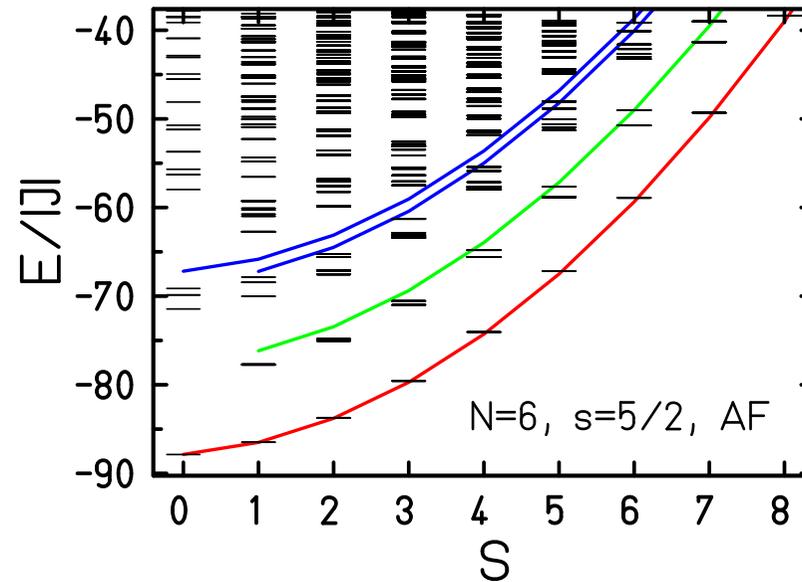
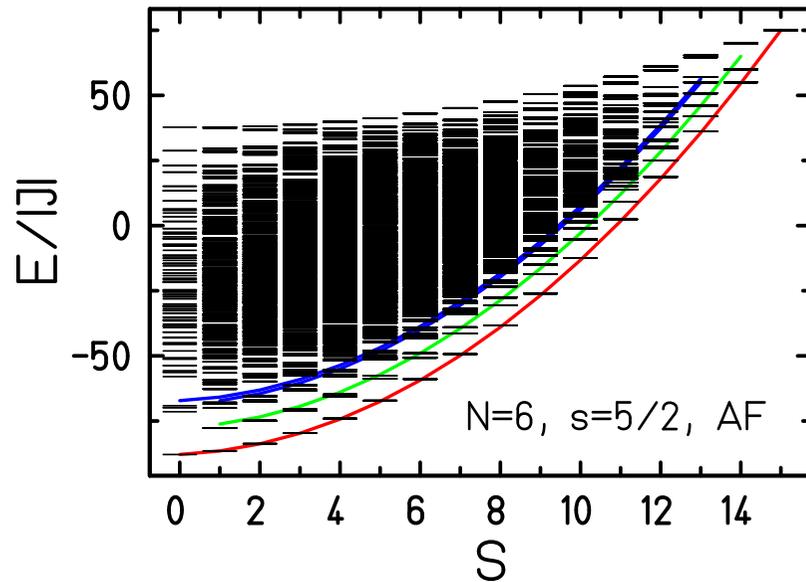
**Numerische Diagonalisierung von  $\tilde{H}$  unter Ausnutzung der vorhandenen Symmetrien.**

## 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

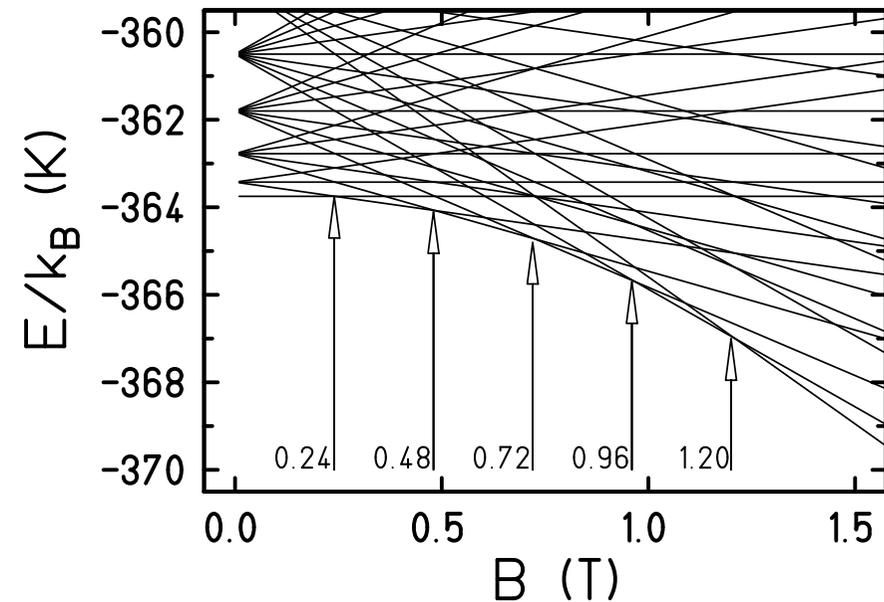
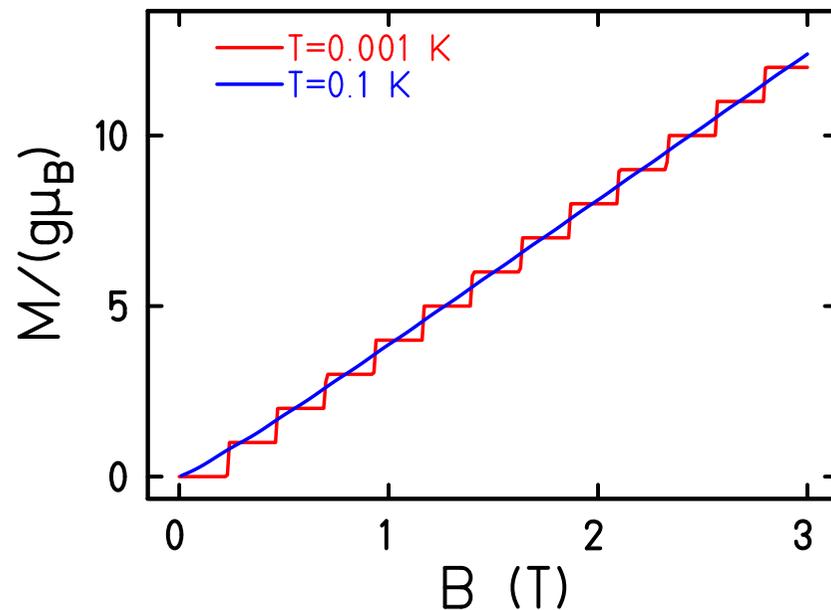


Minimale Energien  $E_{min}(S)$  bilden oft ein Rotationsband, d.h., sie hängen ungefähr quadratisch vom Gesamtspin  $S$  ab (Landé-Regel).<sup>a</sup>

Manchmal besteht das tiefliegende Spektrum aus einer Sequenz von Rotationsbändern.

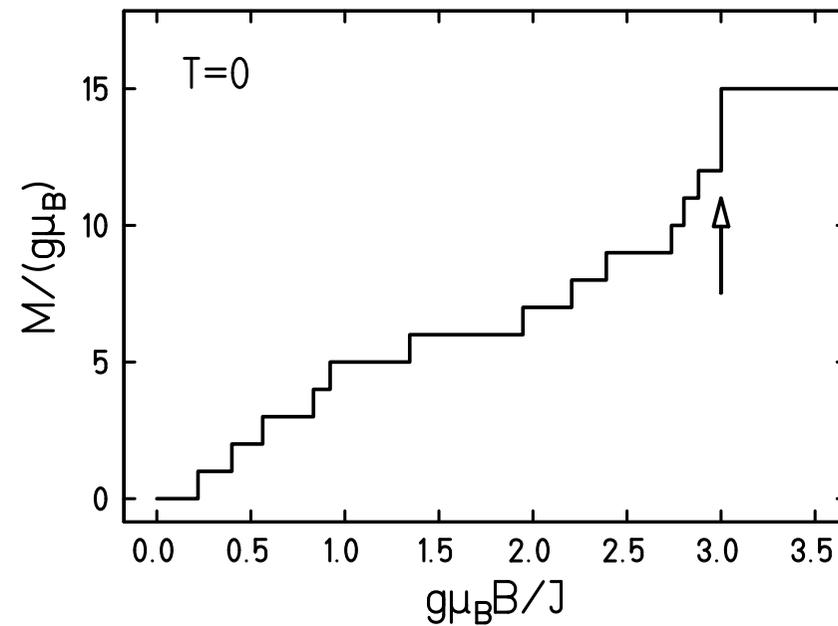
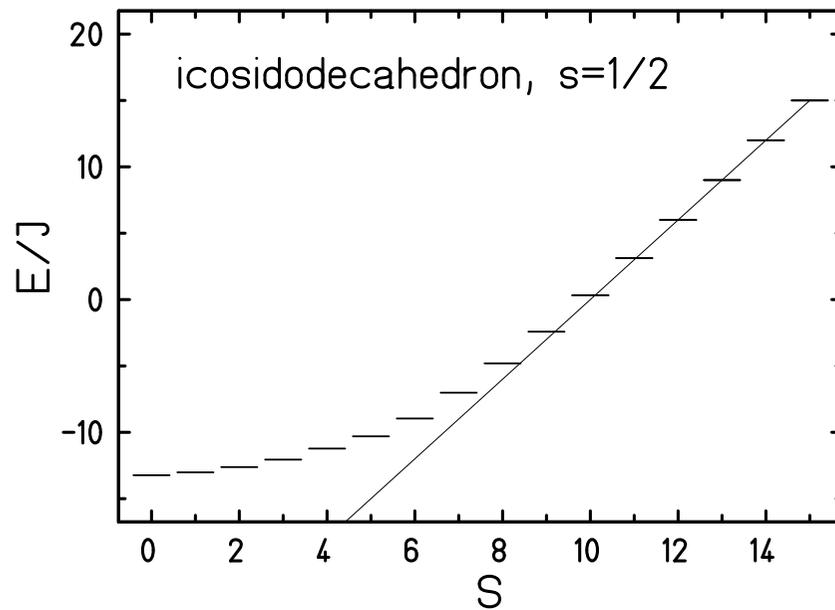
<sup>a</sup>Chem. Eur. J. **2**, 1379 (1996); G. L. Abbati *et al.*, Inorg. Chim. Acta **297**, 291 (2000); J. Schnack and M. Luban, Phys. Rev. B **63**, 014418 (2001); Waldmann, Phys. Rev. B **65**, 024424 (2002).

## 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.

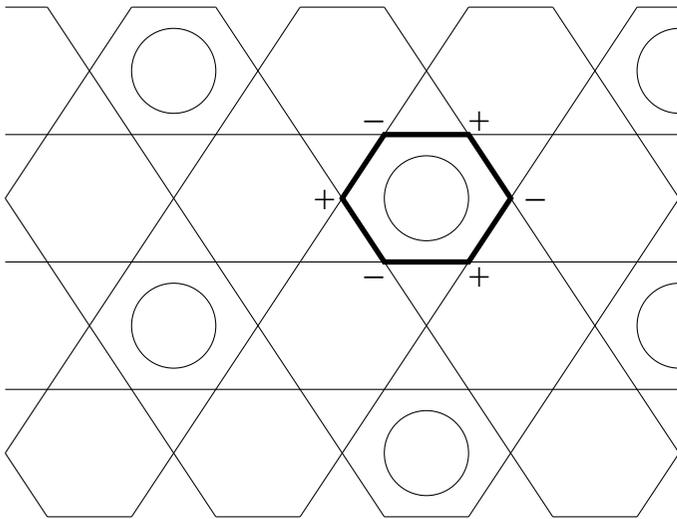
## Abweichung bei Fe<sub>30</sub>



**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

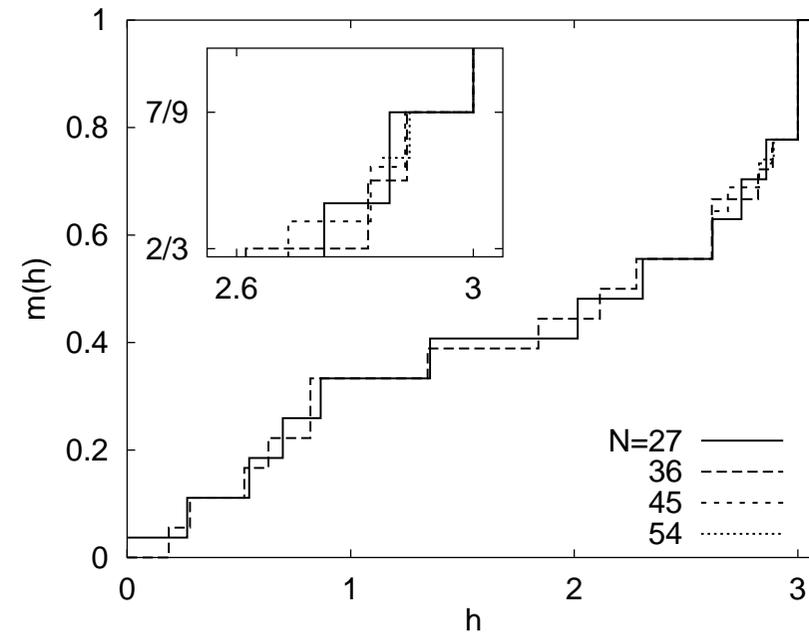
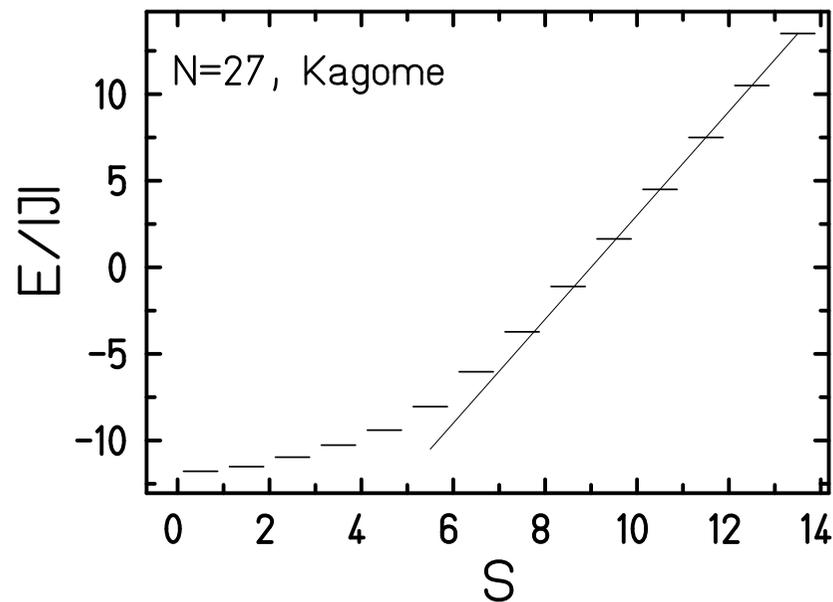
# Unabhängige Magnonen auf dem Kagomé-Gitter



- lokalisierter Ein-Magnonen-Zustand durch fettes Sechseck gegeben;
- viele unabhängige (nicht wechselwirkende) Ein-Magnonen-Zustände können auf dem Gitter untergebracht werden ( $K_{\text{reise}}$ );
- jeder dieser Zustände mit  $n$  unabhängigen Magnonen ist Grundzustand im Hilbert-Unterraum zu  $M = Ns - n$ ;
- $\Rightarrow$  lineare Abhängigkeit  $E_{\text{min}}$  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  $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$ .

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.

$$\tilde{H} = -2J \sum_{(u < v)} \tilde{\vec{s}}(u) \cdot \tilde{\vec{s}}(v) \approx -\frac{DJ}{N} \left[ \tilde{S}^2 - \sum_{j=1}^{N_{SL}} \tilde{S}_j^2 \right] = \tilde{H}^{\text{eff}}$$

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

J. Schnack, M. Luban, R. Modler, *Quantum rotational band model for the Heisenberg molecular magnet  $\{M_{072}Fe_{30}\}$* , 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)