

9. Molekularer Magnetismus

**Dia-, ferro- und antiferromagnetische
Eigenschaften molekularer Systeme**

Methoden:

9.2. NMR

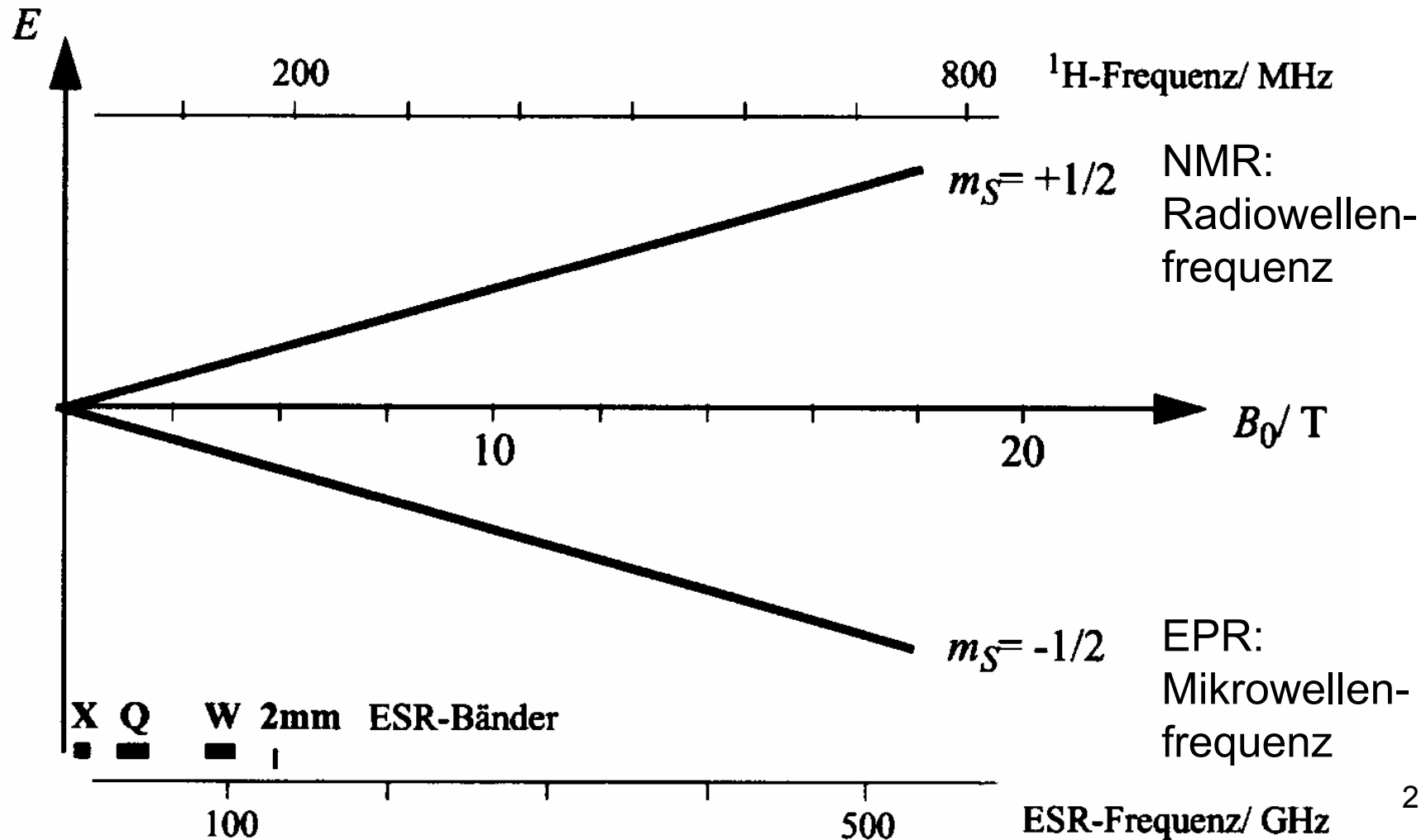
9.3. SQUID

Kern Magnetische Resonanz – NMR:

Untersuchung diamagnetischer Substanzen mit $I \neq 0$

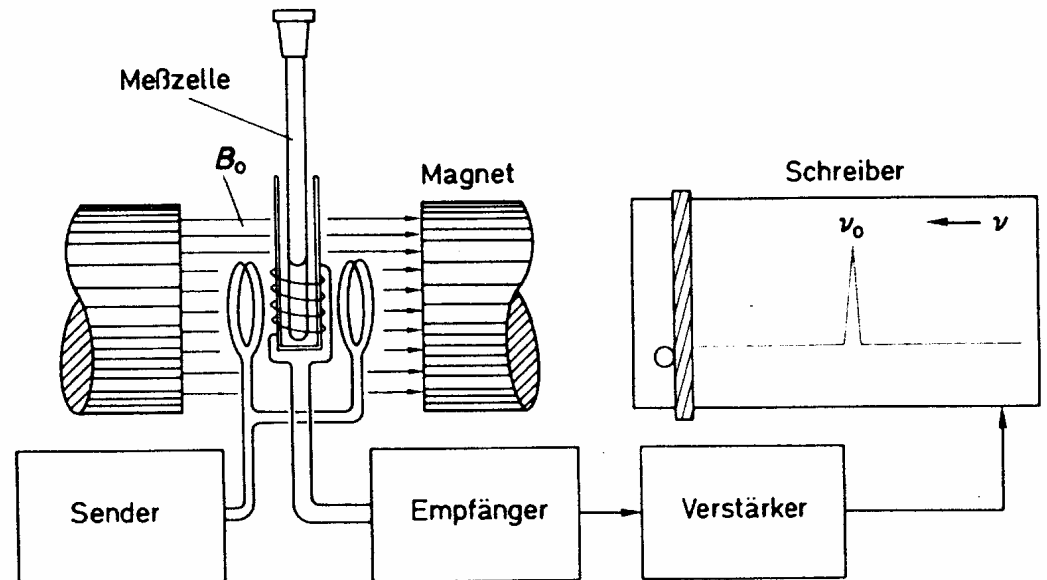
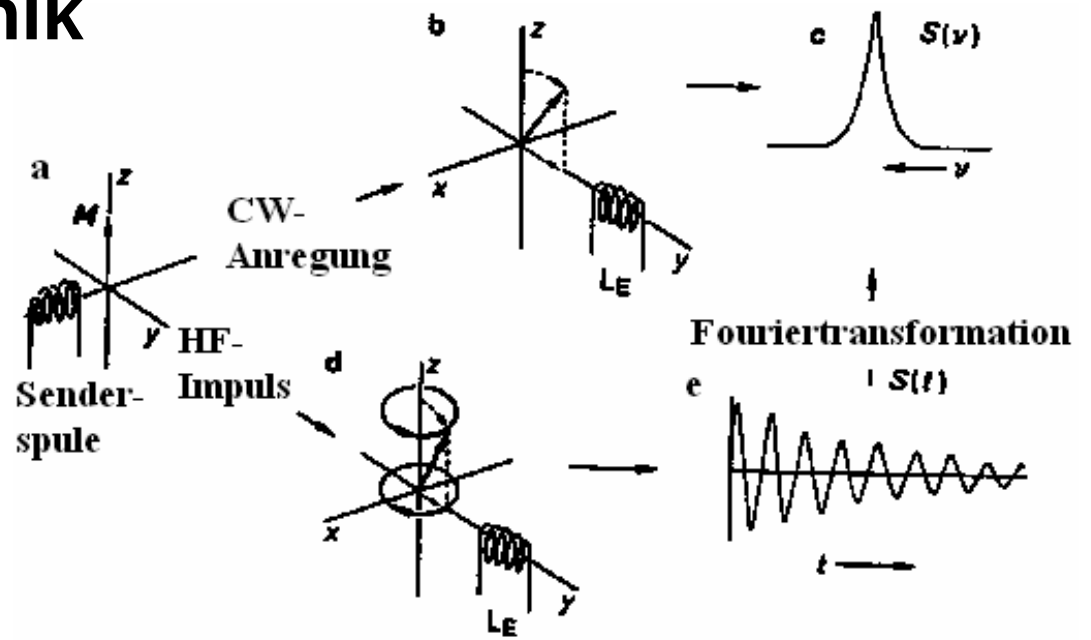
Elektronen Paramagnetische Resonanz – EPR:

Untersuchungen an paramagnetischen Substanzen



9.2.1. NMR-Messtechnik

- CW „continuous wave“:
Frequenz eines HF-Senders kontinuierlich geändert,
Detektion der Quermagnetisierung
- Puls-FT „fourier transform“:
Anregung durch HF-Impuls (50 W, 50 μ s), gleichzeitige Signaldetektion in x-y-Ebene
- He-gekühlter Kryomagnet, supraleitende Spule: > 10 T
- Empfänger-Spule im Probenkopf
- Resonanzfrequenz (einige 100 MHz)
- Proben-Rotation für Feldhomogenität



Messprozess

Hochfrequenzimpuls einstrahlen

=> Larmorpräzession um z-Achse

=> Magnetisierungsänderung in x-y-Ebene => Relaxation = freier Induktionsabfall = FID

Bloch-Gleichungen der Relaxation:

- longitudinale Relaxationszeit: T_1
 10^{-4} bis 10 s in Flk., 10^{-2} bis 10^3 s im FK
- transversale Relaxationszeit: T_2
 10^{-4} bis 10 s in Flk., 10^{-4} s im FK

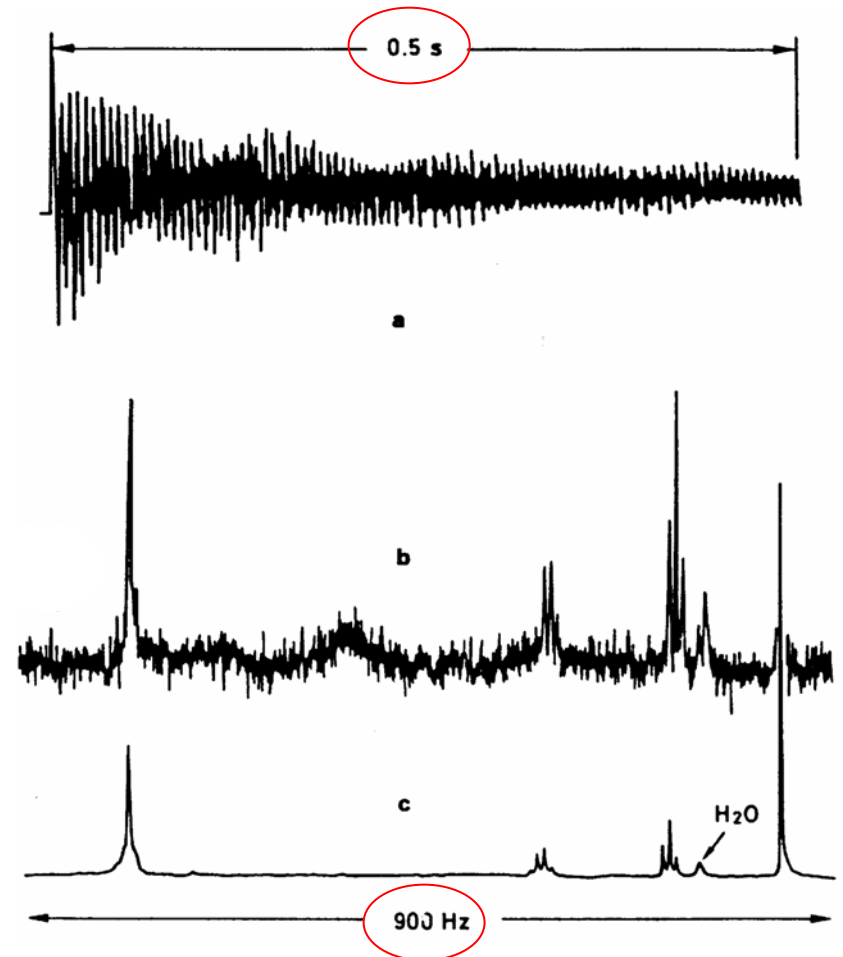
$$\dot{M}_z = -\frac{(M_z - M_0)}{T_1}$$

$$\dot{M}_{x'} = -\frac{M_{x'}}{T_2}$$

$$\dot{M}_{y'} = -\frac{M_{y'}}{T_2}$$

T_1 : Spin-Gitter-Relaxation – zeitlich fluktuierende Magnetfelder am Ort der untersuchten Kerne, verkürzt durch z. B. paramagnetische Verunreinigung

T_2 : Spin-Spin-Relaxation – Änderung der Phasenbeziehung zwischen den Spins in xy-Ebene



9.2.2. Physikalische Grundlagen der Kernresonanz

Kernspinkuantenzahlen: gg-Kerne: $I=0$; uu-Kerne: $I=n$; gu-, ug-Kerne: $I=n/2$

chemische Verschiebung als Folge von Abschirmungseffekten, d.h. eingestrahlt wird B_0 aber Kern spürt B_{lokal}

$$B_{\text{lokal}}(\text{Kern}) = B_0 (1 - \sigma)$$

$$\sigma = \frac{\mu_0 e^2}{3m_e} \int_0^\infty r \rho(r) dr$$

σ : Lamb-Abschirmungskonstante
 $\rho(r)$: Elektronendichte um Kern

Einführung der δ -Skala:

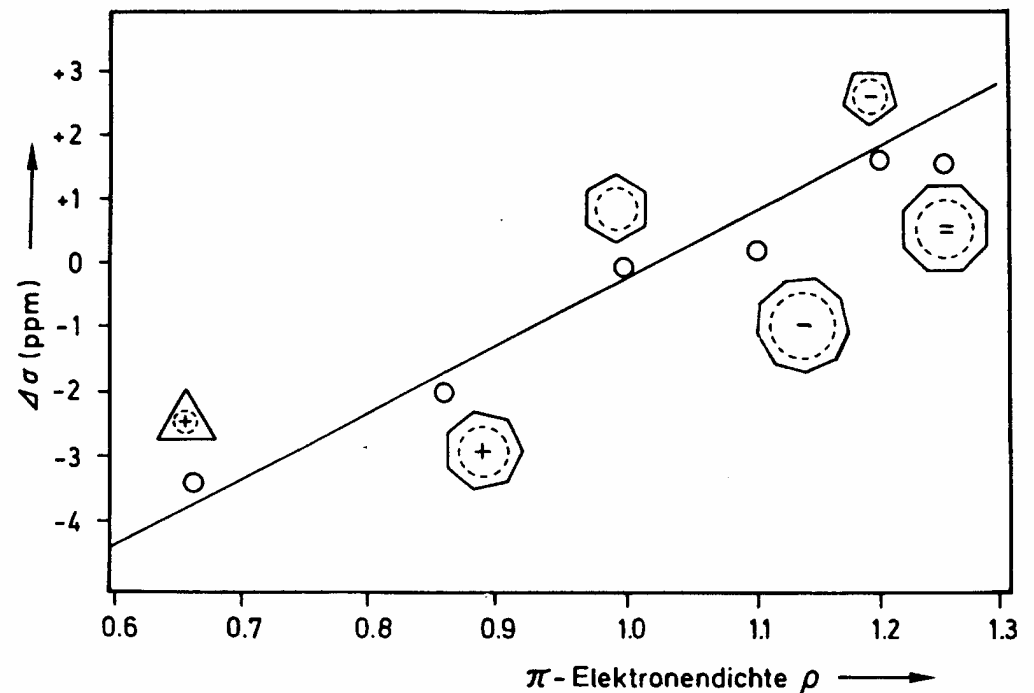
$$\delta = \frac{\nu_{\text{Standard}} - \nu_{\text{Probe}}}{\nu_{\text{Standard}}} \cdot 10^6 \text{ [ppm]}$$

z. B.: 400 MHz-Gerät, 100 Hz Freq.-Verschiebung $\Rightarrow \delta = 0.25 \text{ ppm}$

1/2 H
10/11 B
12/13 C
14/15 N
16/17 O
19 F

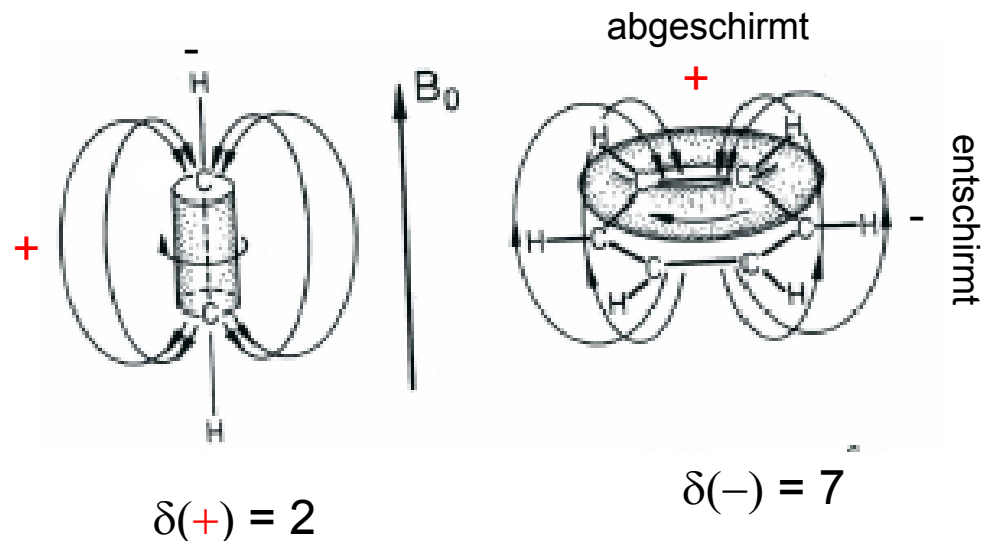
29 Si
31 P
57 Fe
119 Sn
195 Pt

geeignet
 wenig geeignet
 ungeeignet



Anisotropieeffekte

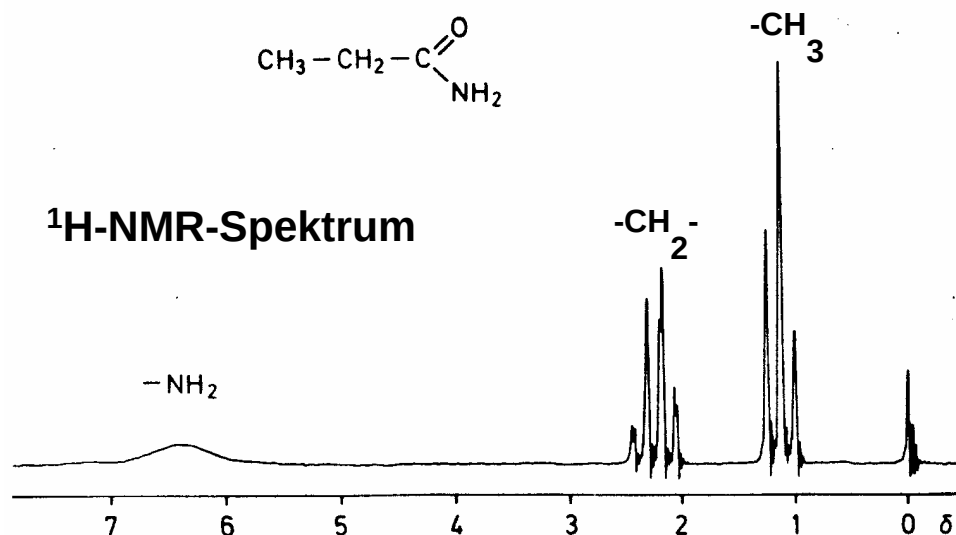
- chemische Bindung magnetisch anisotrop => richtungsabhängiges χ
- hohe Abschirmung im Anisotropiekegel => Hochfeldverschiebung dortiger Protonen
- Ringstrommodell: Lorentzkraft erzeugt Ringstrom im aromatischen Ring => Gegenfeld induziert => Abschirmung verstärkt => B_0 geschwächt
=> kleines δ in (+)-Zone, großes δ in (-)-Zone



Interpretation von NMR-Spektren

- Standardsubstanz bei 0 ppm

- Signalintensität prop. zur Protonen-Zahl



- relative Linienintensitäten über Pascalsches Dreieck
- n Nachbarkerne mit $I = 1/2$ führen zu $(n+1)$ -facher Aufspaltung
- Multiplizität => Feinaufspaltung: Spin - Spin - Kopplung infolge magnet. WW zwischen den Kernen, Übertragung durch Bindungselektronen, $E \sim J_{AX}$ (skalare Kopplungskonstante)

H-H	$J^1 = 276$ Hz direkt
H-CH ₂ -H	$J^2 = 12$ Hz geminal
H-(CH ₂) ₂ -H	$J^3 = 8$ Hz vicinal
H-(CH ₂) ₃ -H	$J^4 < 1$ Hz long range

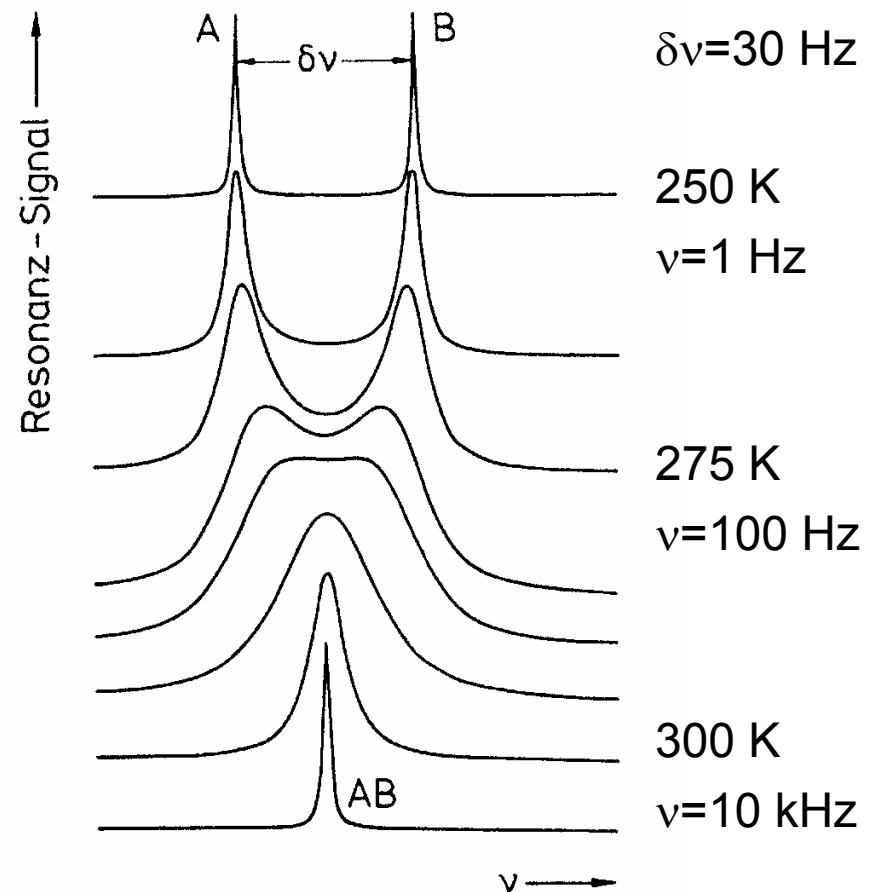
N	Intensitäten					
0	1					
1	1		1			
2	1		2		1	
3	1	3	3	1	7	
4	1	4	6	4	1	

Dynamische Prozesse - Relaxationszeiten

Spin-Spin-Austauschfrequenz ν klein
gegen Frequenzunterschied $\delta\nu$ der
beiden Signale $\Rightarrow$ erkennen
getrennte Zustände A und B

wenn ν gleiche Größenordnung wie $\delta\nu$
hat, dann Signalverbreiterung wegen
Lebensdauerverkürzung

wenn ν groß gegen $\delta\nu$, dann sind
Zustände nicht mehr unterscheidbar
 $\Rightarrow$ nur ein Signal



9.2.3.Kernspin-Tomographie

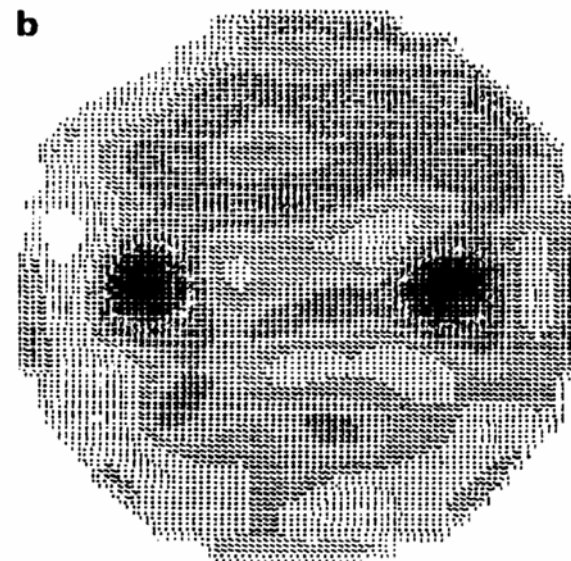
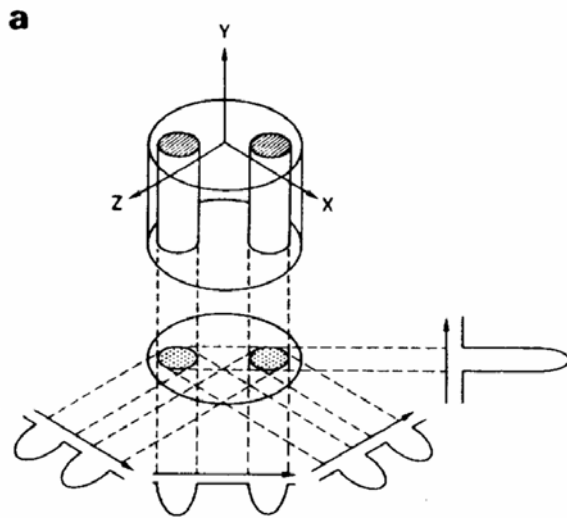


Kernspin-Tomographie

verwenden inhomogenes Magnetfeld, => Feldgradient $\Delta \mathbf{B}$ innerhalb der Messzelle => Larmorfrequenzen verschieden => „chemische Verschiebung“ zwischen Kernen, die bei konventionellem NMR-Exp. isochron sind

Darstellung der räumlichen Spindichte-Verteilung für Protonen durch unterschiedliche Ausrichtung der Feldgradienten

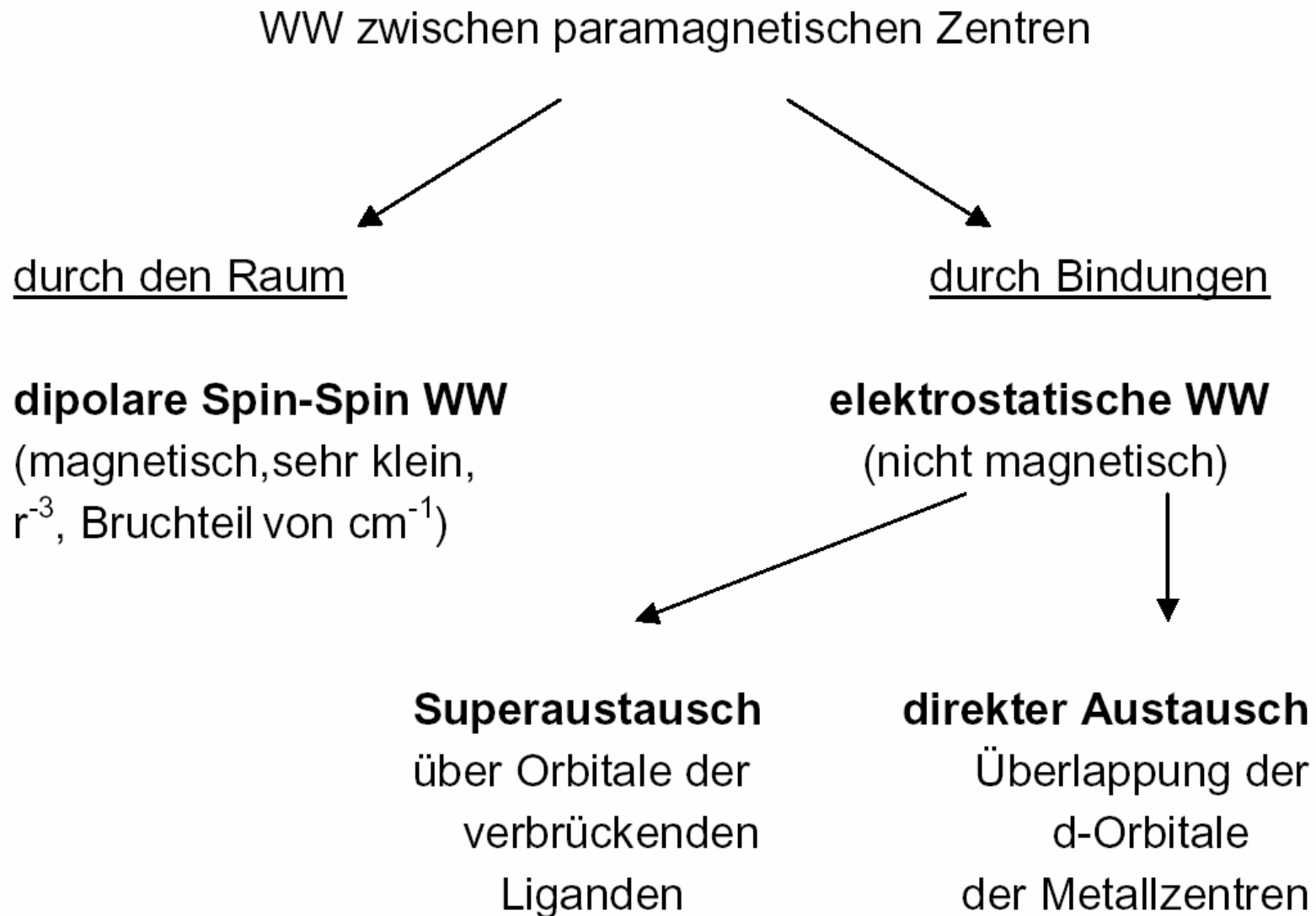
Erster Versuch: a) zwei Kapillaren mit 1:1 $\text{D}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}$ räumlich getrennt abbilden
b) 2D-NMR-Bild



Analogiebetrachtung

EPR	NMR
Elektronenresonanz	Kernresonanz
g-Wert	chemische Verschiebung δ
Hyperfeinkopplungen A	Kern-Kern-Kopplungen J_{AB}
Kopplung im MHz-Bereich	Kopplung im Hz-Bereich
Integration $\rightarrow$ Elektronenzahl	Integration $\rightarrow$ Kernzahl
1. Ableitung der Absorption	Linienform beschreibt Absorption
paramagnetische Substanzen	diamagnetische Substanzen, $I > 0$
Anregung GHz	Anregung MHz

9.3. Magnetisch gekoppelte Systeme



Hamilton Operator

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_{sp} = & \mu_B \underline{H} \underline{g} \underline{\hat{S}} \\
 & + \underline{\hat{S}} \underline{D} \underline{\hat{S}} \\
 & + \underline{\hat{S}} \underline{A} \underline{\hat{I}} \\
 & + \underline{\hat{I}} \underline{P} \underline{\hat{I}} \\
 & - g_N \mu_N \underline{H} \underline{\hat{I}} \\
 & - 2J \hat{S}_A \hat{S}_B
 \end{aligned}$$

- Elektron-Zeeman-Term $\approx 0.3 \text{ cm}^{-1}$
g: g Tensor
- Elektron-Spin-Spin-WW $\approx 10 - 0.01 \text{ cm}^{-1}$
D: Feinstrukturtensor
- Hyperfeinstrukturterm $\approx 5 \cdot 10^{-2} - 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$
A: HFS-Tensor
- Kern-Quadrupol-Term $\approx 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$
P: Quadrupol-Tensor
- Kern-Zeeman-Term $\approx 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$
- Heisenberg-Dirac- van Vleck-Term

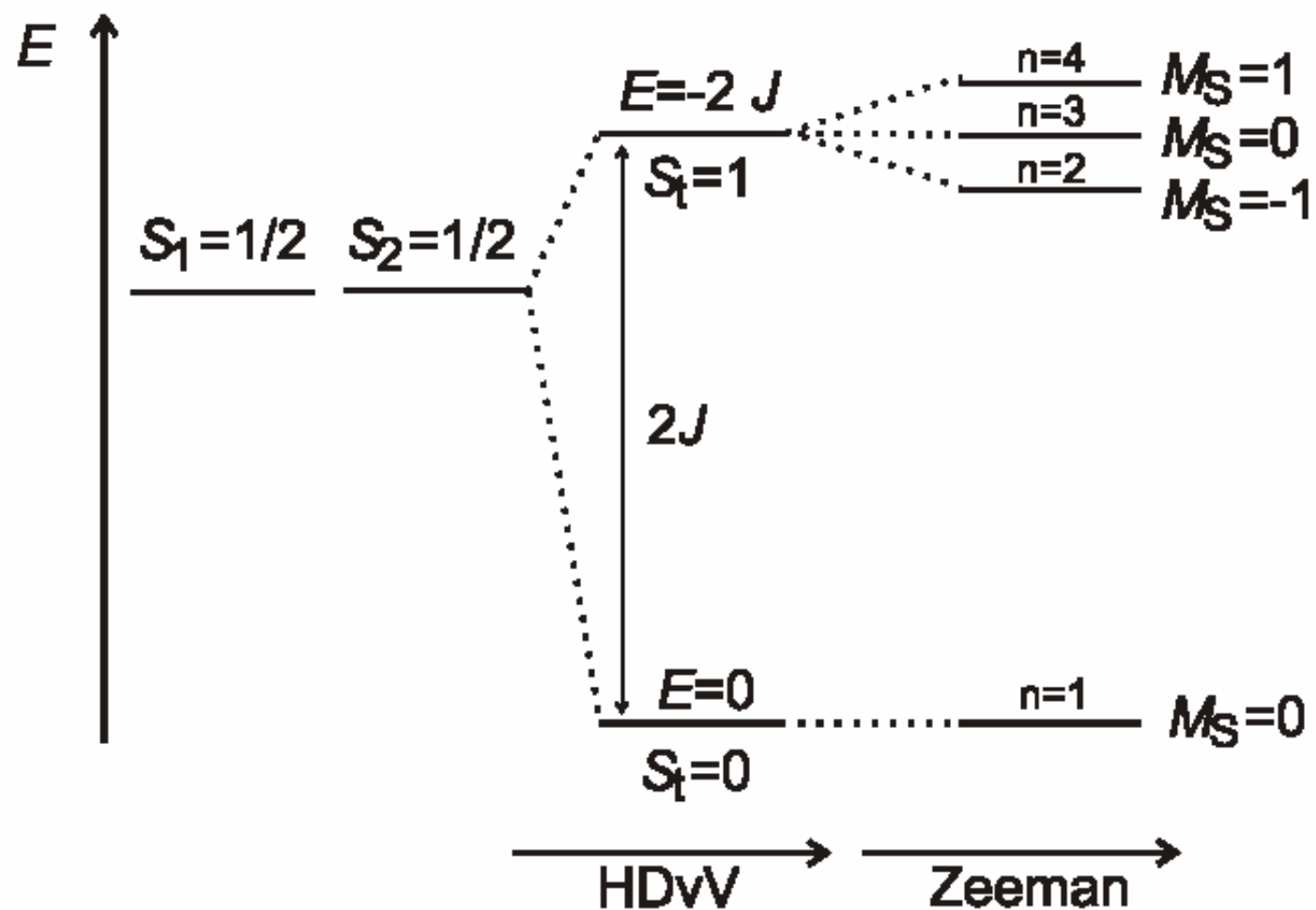
$\mu_{e/N}$: Bohr Magneton / Kern Magneton

$\underline{\hat{S}}$: Elektronen-Spin-Operator

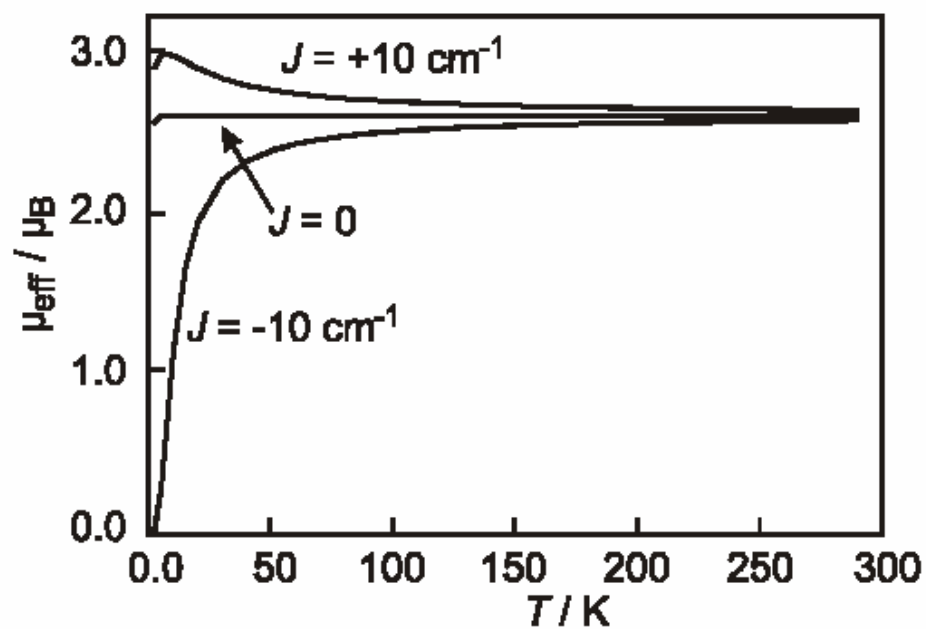
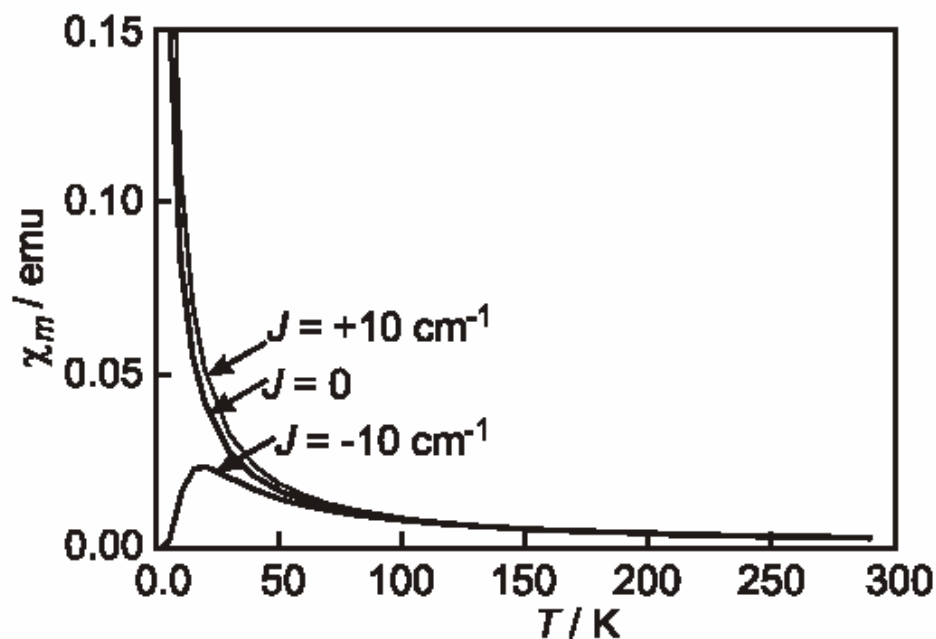
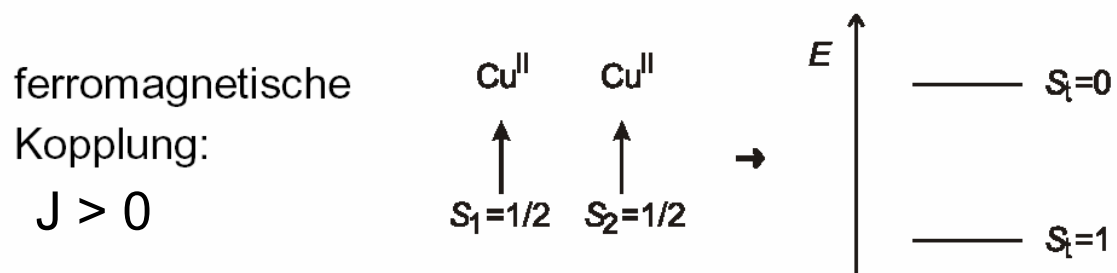
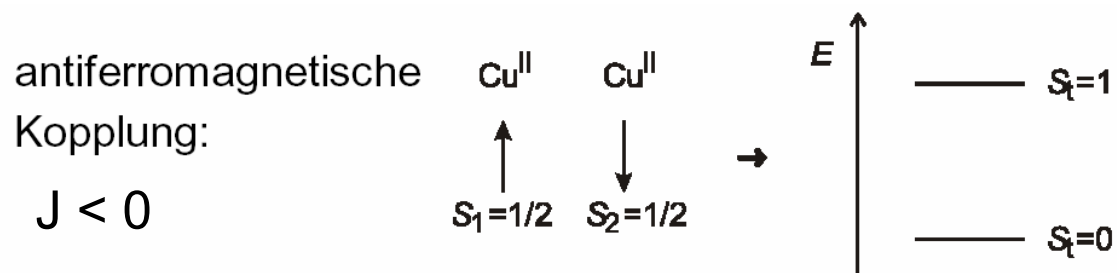
$\underline{\hat{I}}$: Kern-Spin-Operator

J : Austausch-Integral

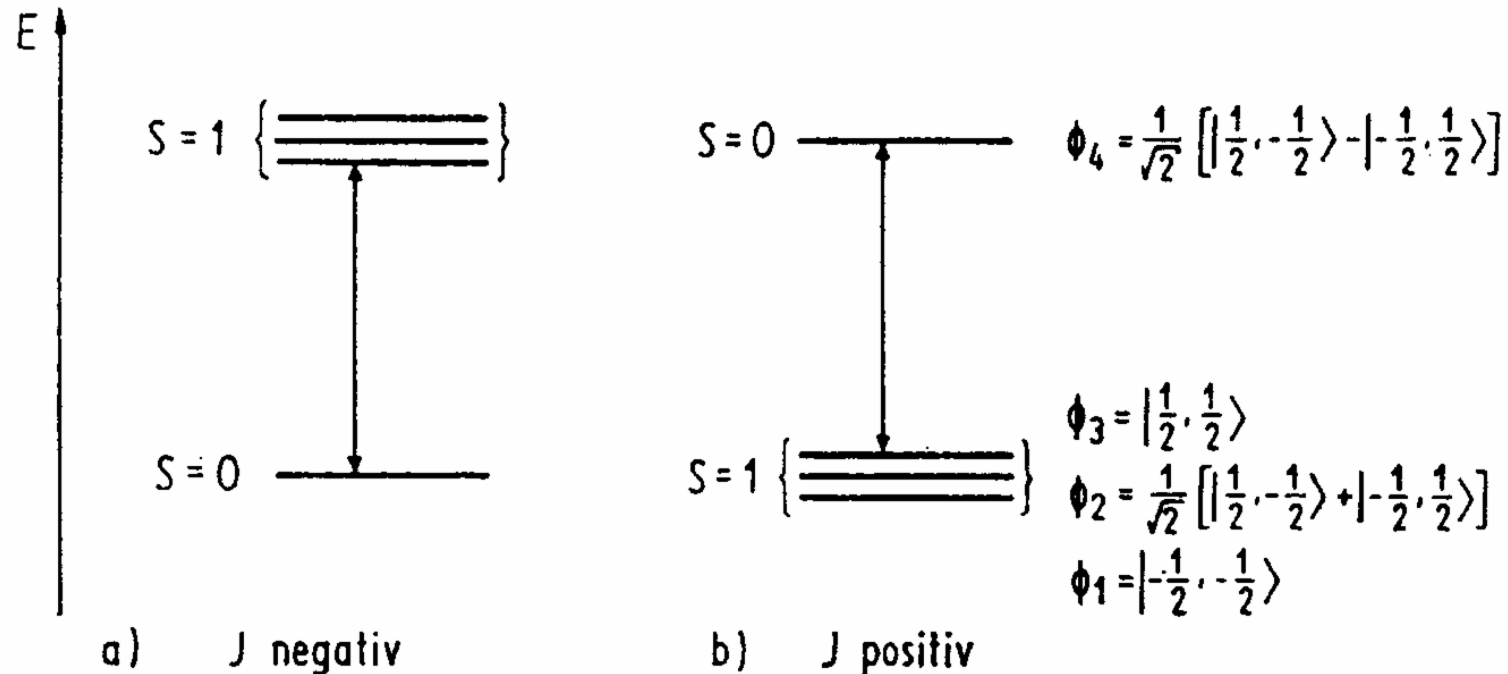
Beispiel: Zwei-Spin-System



Magnetisch gekoppelte Systeme



Bestimmung des Vorzeichens von J via EPR



isotrope Austausch-WW verursacht einen Singulett- und einen Triplettzustand:

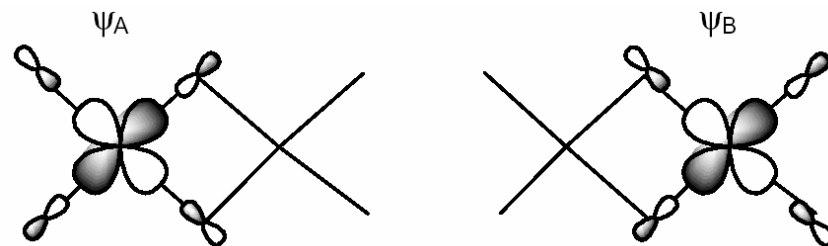
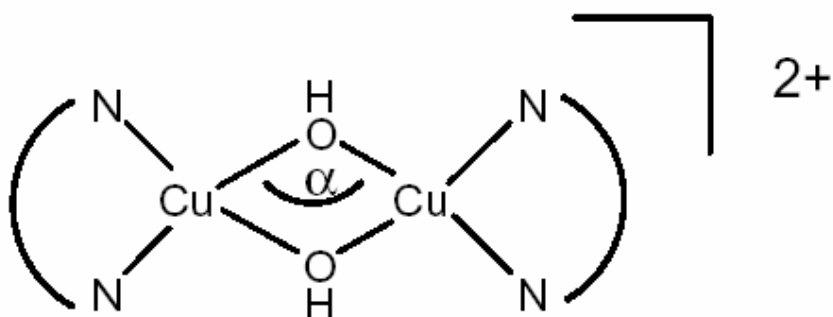
$J < 0 \Leftrightarrow$ antiferromagnetische WW $\Rightarrow$ EPR-Signalintensität wird mit abnehmender Temperatur verringert

$J > 0 \Leftrightarrow$ ferromagnetische WW $\Rightarrow$ EPR-Signalintensität wird mit abnehmender Temperatur erhöht

Goodenough-Kanomori-Regeln

1. Überlappen die magnetischen Orbitale zweier Metallzentren in der Weise, daß das Überlappungsintegral ungleich Null ist, so ist die Wechselwirkung antiferromagnetisch.
2. Sind die überlappenden Orbitale zueinander orthogonal, so ist das Überlappungsintegral Null und die Wechselwirkung ist ferromagnetisch.
3. Überlappt ein magnetisches Orbital nicht orthogonal mit einem leeren oder einem voll besetzten Orbital, so resultiert eine ferromagnetische Wechselwirkung.

Strukturelle Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften



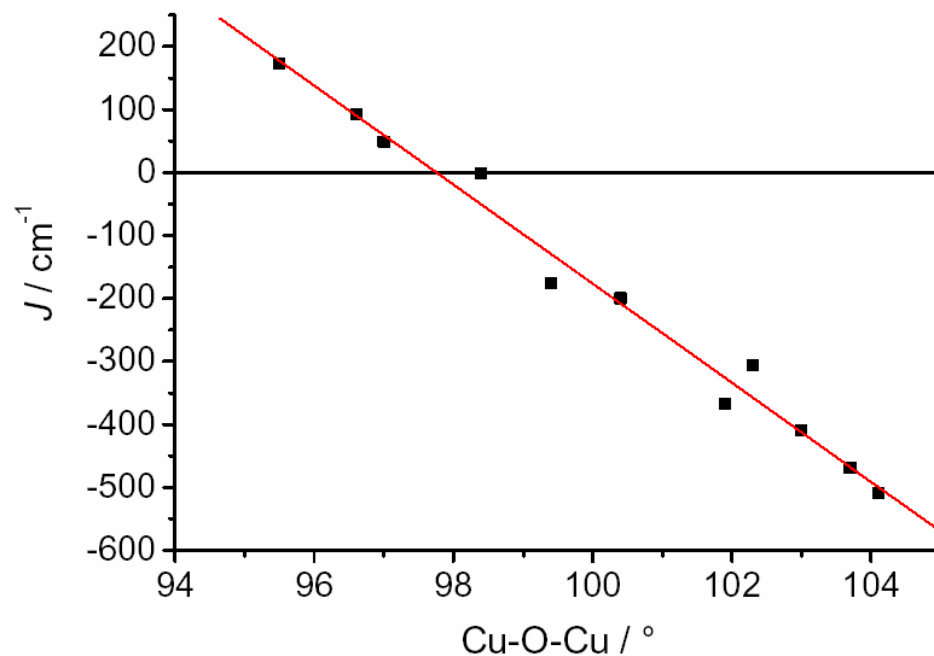
winkelabhängige Überlappung der Orbitale:

$$J = 0 \Leftrightarrow \alpha = 97.5^\circ$$

$$J < 0 \Leftrightarrow \alpha > 97.5^\circ$$

$$J > 0 \Leftrightarrow \alpha < 97.5^\circ$$

Komplex	Cu-O-Cu / °	J / cm^{-1}
[Cu(bipy)OH] ₂ (NO ₃) ₂	95.5	+172
[Cu(bipy)OH] ₂ (ClO ₄) ₂	96.6	+93
[Cu(bipy)OH] ₂ (SO ₄) ₂ ·5H ₂ O	97	+49
β-[Cu(dmaep)OH] ₂ (ClO ₄) ₂	98.4	-2.3
[Cu(eaep)OH] ₂ (ClO ₄) ₂	98.8; 99.5	-130
[Cu(2miz)OH] ₂ (ClO ₄) ₂ ·2H ₂ O	99.4	-175
α-[Cu(dmaep)OH] ₂ (ClO ₄) ₂	100.4	-200
[Cu(tmen)OH] ₂ (ClO ₄) ₂	102.3	-306
[Cu(tmen)OH] ₂ (NO ₃) ₂	101.9	-367
α-[Cu(teen)OH] ₂ (ClO ₄) ₂	103.0	-410
β-[Cu(teen)OH] ₂ (ClO ₄) ₂	103.7	-469
[Cu(tmen)OH] ₂ Br ₂	104.1	-509



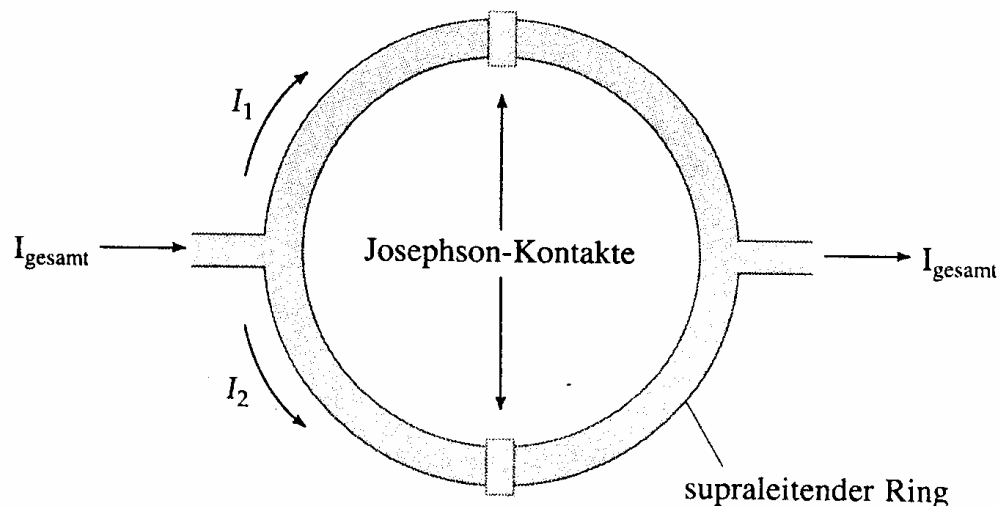
9.3.1.- SQUID

Superconducting QUantum Interference Device

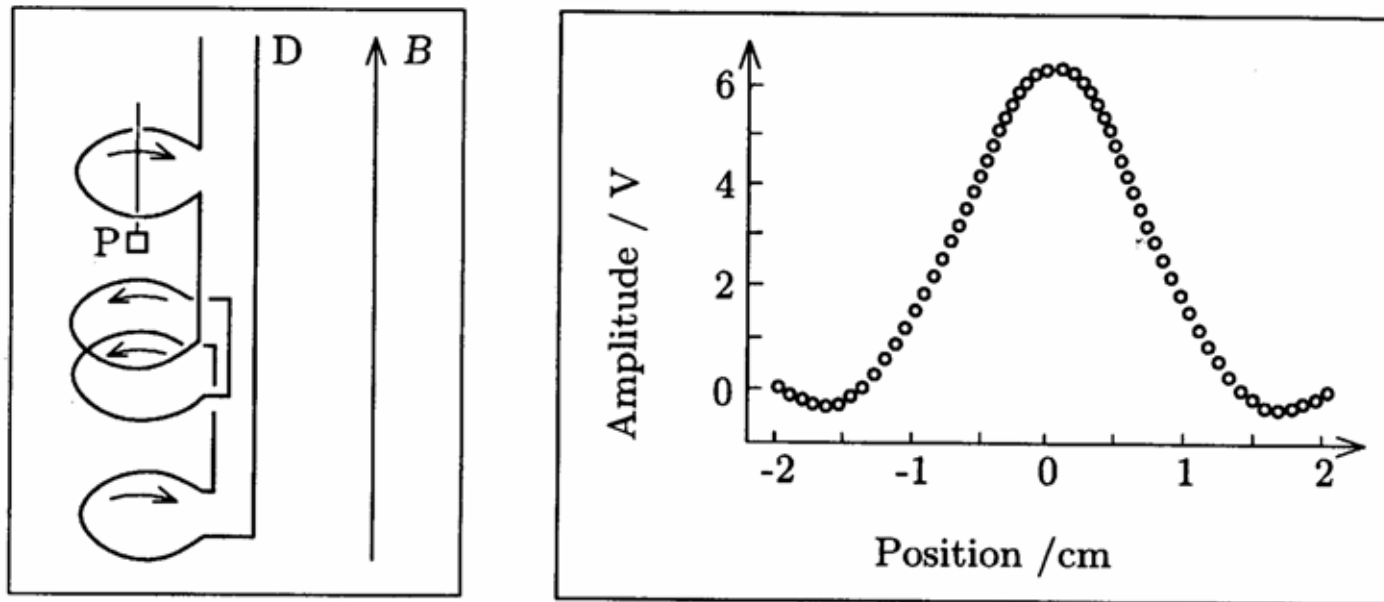
Empfindlichkeit: bis 10^{-14} T

Beispiel: Nb-NbO-Nb-Kontakt mit hohem spezifischen Widerstand von Nb
für $T < T_{\text{krit}}$ Ausbildung von Cooper-Paaren $\Rightarrow$ Wellenfunktionen auf beiden
Seiten der NbO-Schicht überlagern $\Rightarrow$ Tunneln möglich, sog.
Josephson-Kontakt

wird Ring von äußerem Magnetfeld durchsetzt, so nimmt die Wellenlänge
der Cooper-Paare z. B. in Richtung I_1 zu und in Richtung I_2 ab
 $\Rightarrow$ Veränderung der Phasen der beiden Ströme relativ zueinander
 $\Rightarrow$ Interferenzeffekte $\Rightarrow$ sehr genaue J-Bestimmung möglich

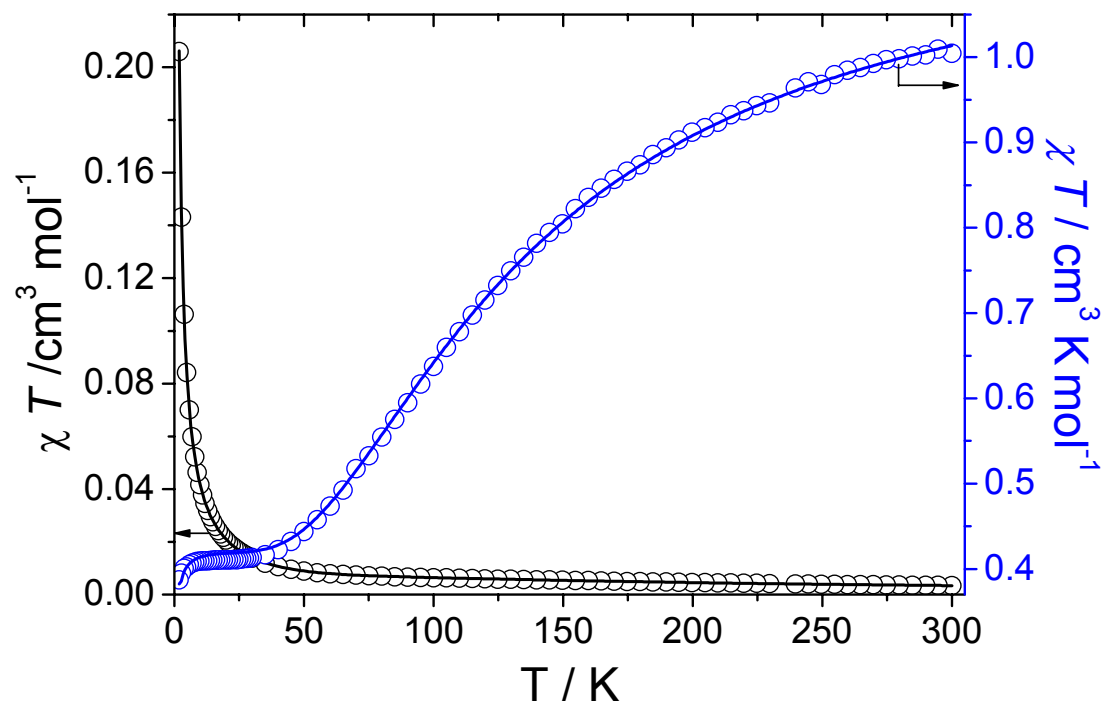
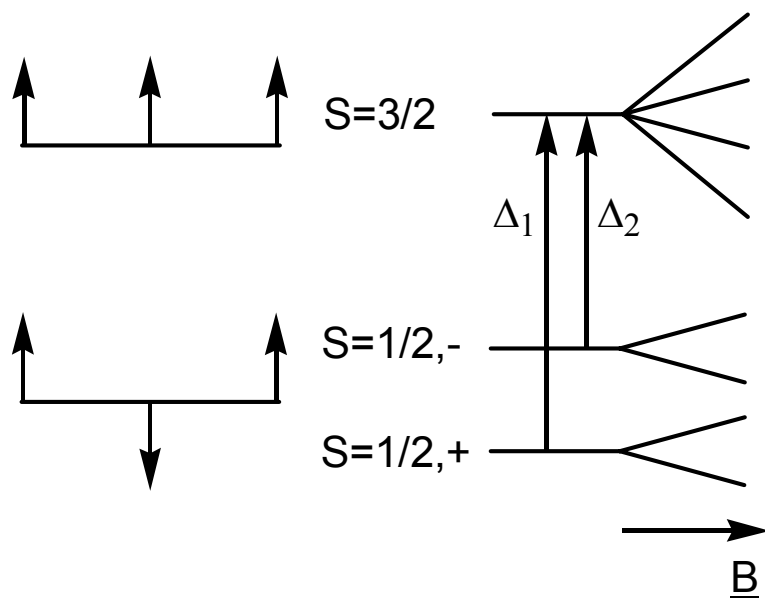


SQUID-Messprinzip

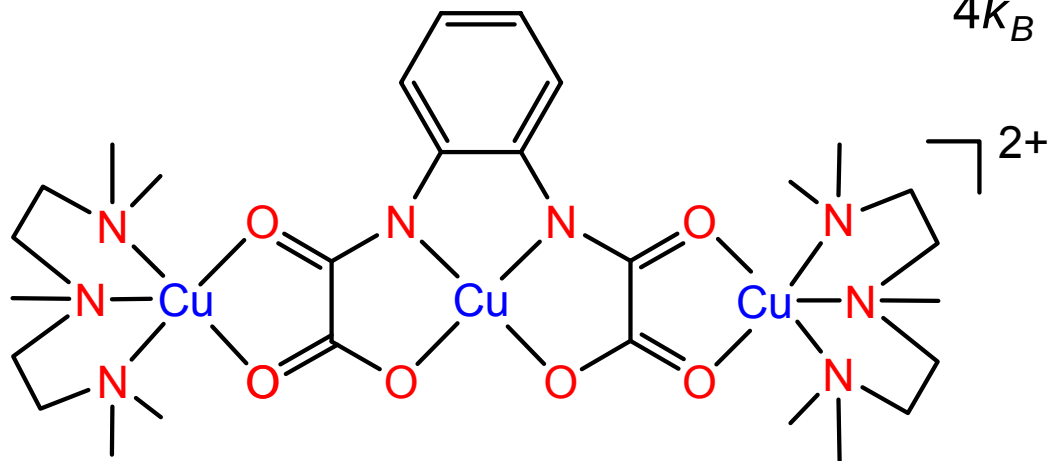


Spannungssignal (rechts) am Schwingkreis für einen punktförmigen, zentrisch durch die Messspule eines SQUID-Magnetometers (links) geführten magnetischen Dipol

9.3.2. Beispiel



$$\chi T = \frac{N_A \beta^2 g^2}{4k_B} \frac{1 + \exp(-\Delta_1 / kT) + 10 \exp(-\Delta_2 / kT)}{1 + \exp(-\Delta_1 / kT) + 2 \exp(-\Delta_2 / kT)}$$



9.4. Molekulare Magnete

Permanent-
magnete

Mikro-
partikel

Nano-
partikel

Moleküle

$S = 10^{20}$

10^{15}

10^{10}

10^5

1

Mehrdomänig

Eindomänig

Quantisierte
Systeme

Größenabhängigkeit der magnetischen Anisotropie-Energie:

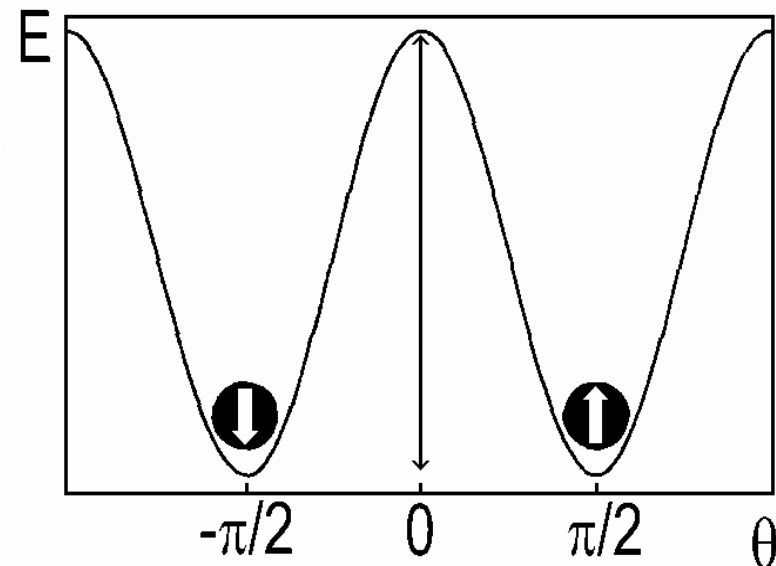
$$E_a = K_{eff} V \sin^2 \theta$$

$\approx 1 \text{ meV}$ für Moleküle

V : Partikelvolumen

K_{eff} : Anisotropiekonstante

θ : Winkel zwischen $\mathbf{B}$ und
“easy axis” der Magnetisierung

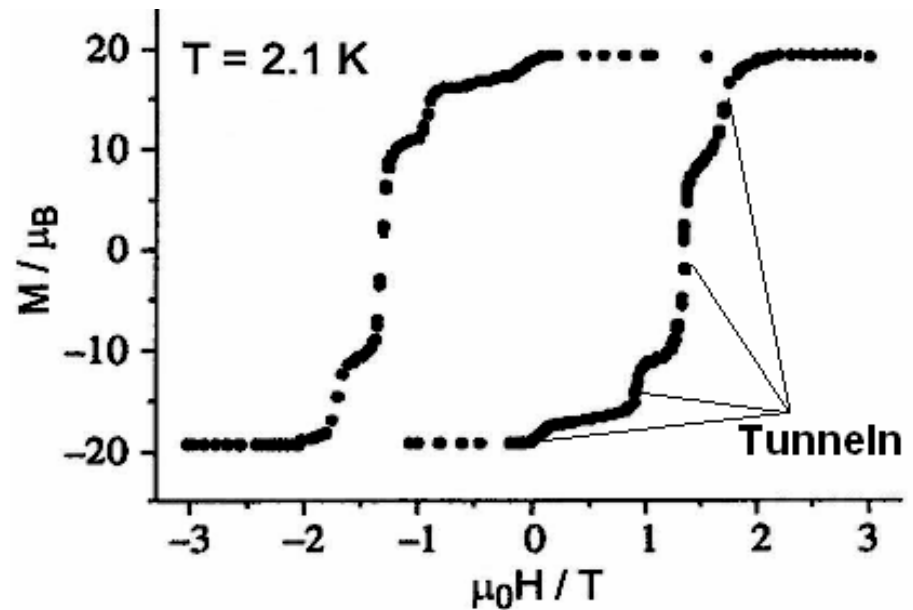
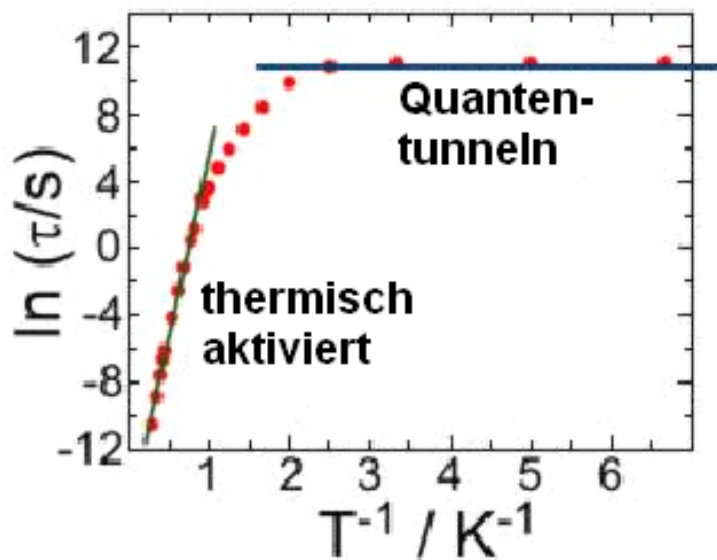


Was sind molekulare Magnete (SMM)?

- Magnetisierung im Molekül bleibt auch nach Abschalten des externen Magnetfeldes erhalten
- Große Relaxationszeit der Magnetisierung:

$$\tau \propto \exp \frac{|D| S_z^2}{k_B T}$$

D : Null-Feld-Aufspaltung
 DS_z^2 : Anisotropie-Barriere

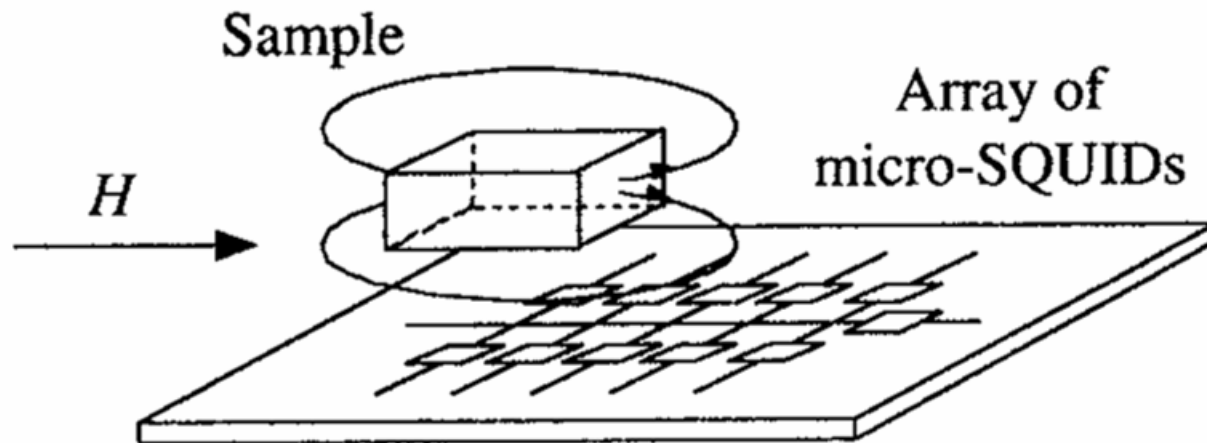


R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M.A. Novak, *Nature*, **1993**, 365, 141.
L. Thomas, D. Gatteschi, R. Sessoli, et al., *Nature*, **1996**, 383, 145.

9.4.1. Untersuchungsmethoden

9.4.1.1. Mikro-SQUID

- Sensitivität 10^8 mal höher als für normale SQUID-Messung
- Zwei senkrechte Magnetspulen mit voneinander unabhängiger Magnetfeldvariation
- Temperaturbereich: 35 mK bis 7 K
- Hohe Feldsweep-Rate: 1 T/s; Feldstärke: bis zu 1.4 T
- Zeitauflösung: 1 ms

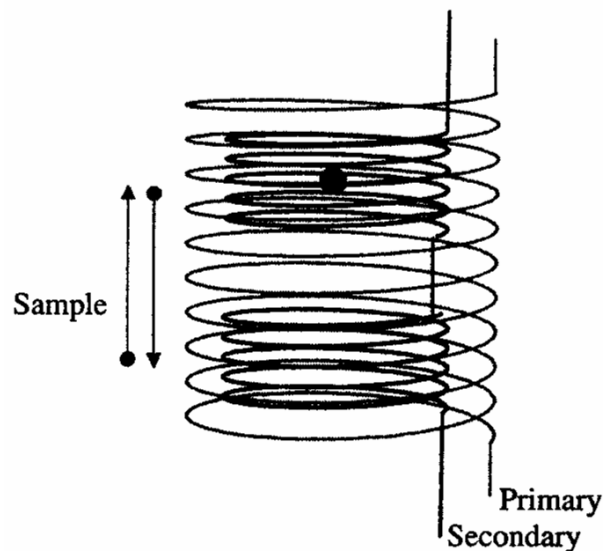


W. Wernsdorfer et al., *J. Appl. Phys.*, **1995**, 78, 7192.

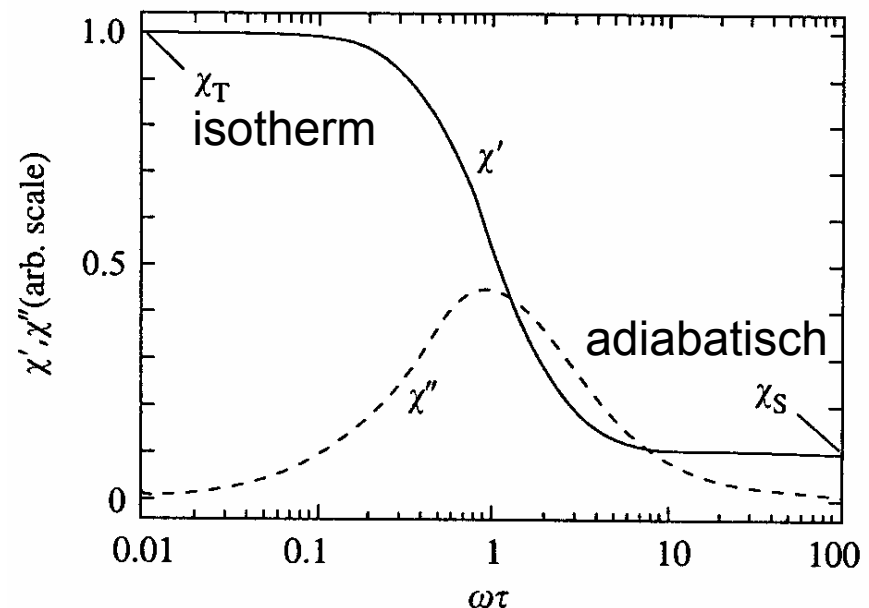
W. Wernsdorfer, *Adv. Chem. Phys.*, **2001**, 118, 99.

9.4.1.2. Magnetisierungsmessung im Wechselfeld

- Probe wird in eine kleine Spule (Primärspule) eingeführt, durch die ein Wechselstrom fließt (B etwa 0.1 mT)
- Zwei Sekundärspulen mit entgegengesetzter Windungsrichtung => induzierte Spannung ist ohne Probe gleich Null
- Magnetisierungsdynamik (τ) aus Variation von ω bestimmbar

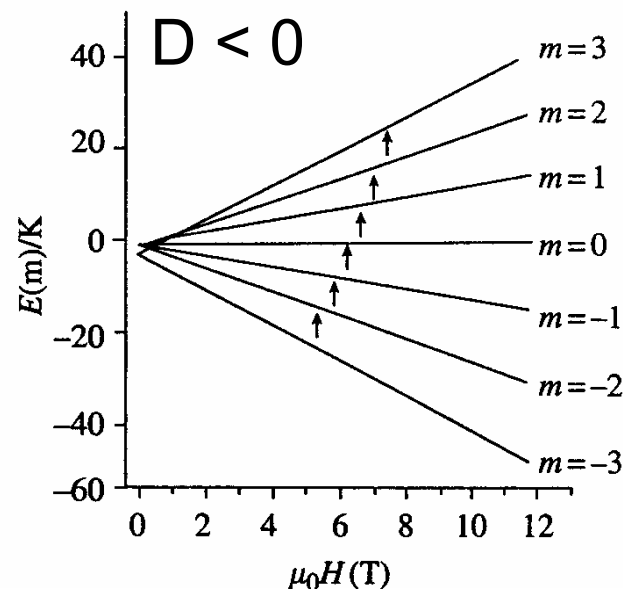
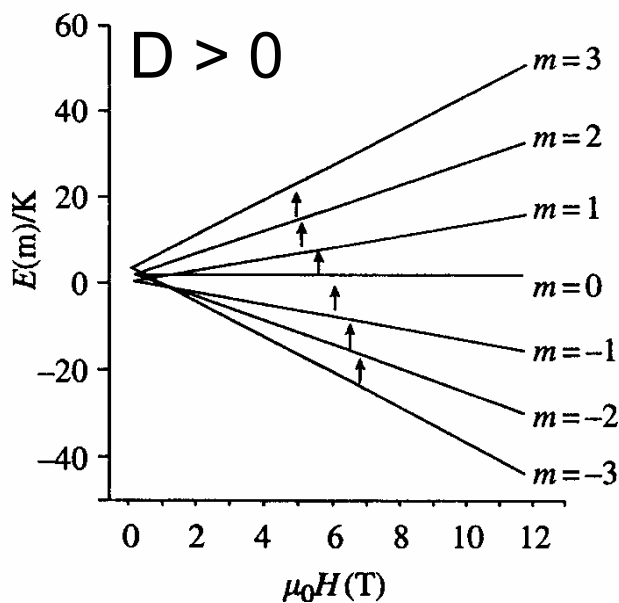
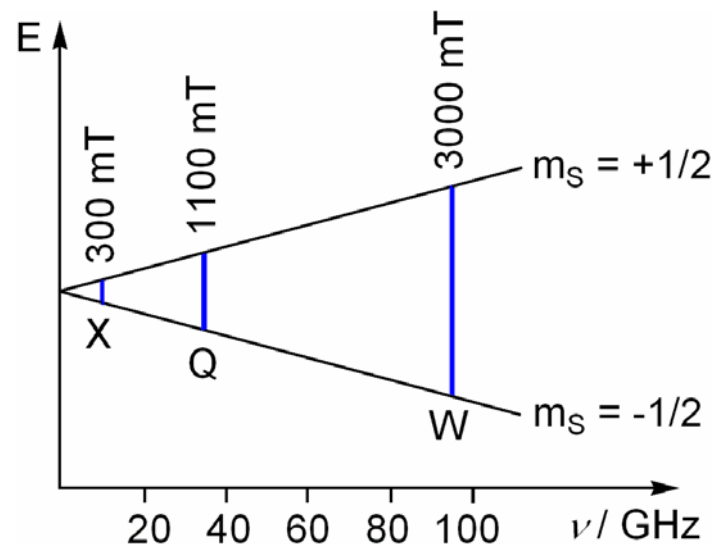


C. J. Gorter, *Physica*, **1937**, 4, 579.



9.4.1.3. Hoch-Feld-Hoch-Frequenz-EPR

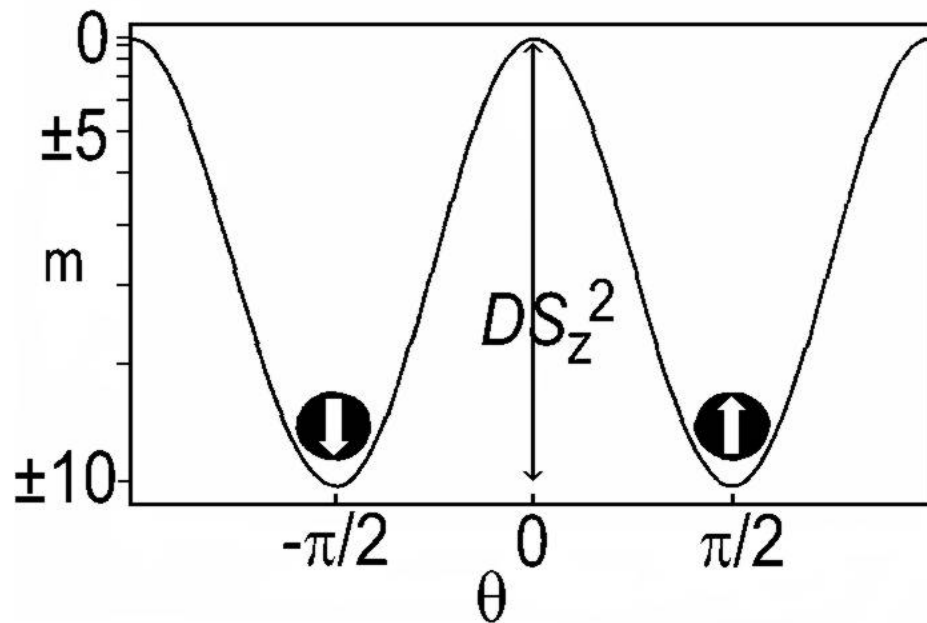
- Verbesserte g-Auflösung und ESR-Spektren-Vereinfachung
- HF Spektren erlauben Bestimmung von D inkl. Vorzeichen
- Beispiel für $S = 3$



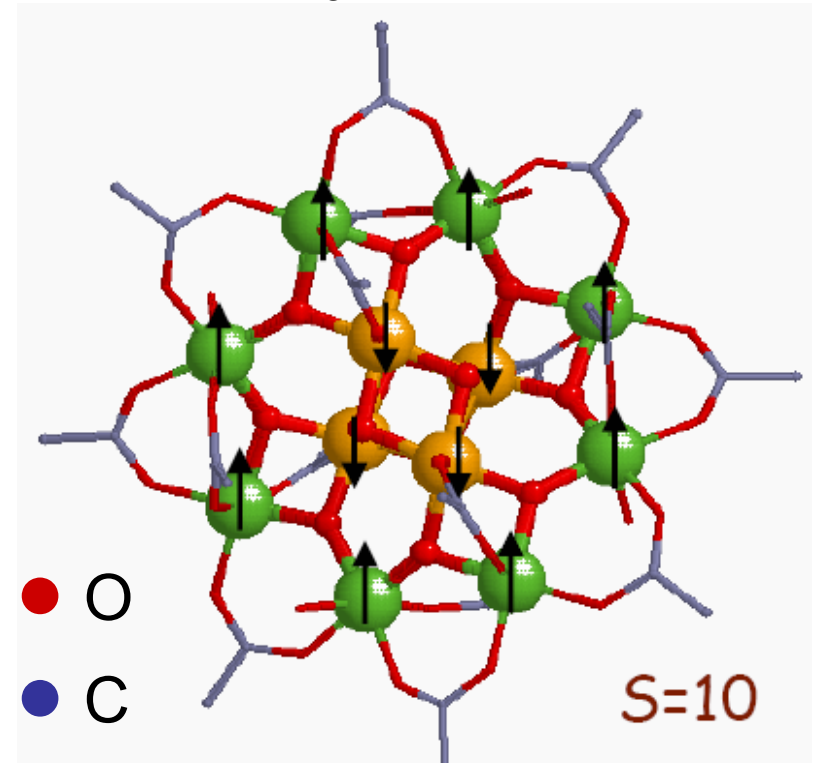
D. Gatteschi et al., *Molecular Nanomagnets*, Oxford University Press, **2006**.

9.4.2. „Single Molecule Magnets“

Mn₁₂-Acetat: [Mn₁₂O₁₂(CH₃COO)₁₆(H₂O)₄] · 2CH₃COOH · 4H₂O



Ursachen von Null-Feld-Aufspaltung:
Dipolare magnet. WW für $S > 1/2$
Spin-Bahn-Kopplung



● O
● C
● 4 Mn^{IV}: $S = 3/2$ spin down
● 8 Mn^{III}: $S = 2$ spin up

Ferrimagnetisches Verhalten

R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M.A. Novak, *Nature*, **1993**, 365, 141.

L. Thomas, D. Gatteschi, R. Sessoli, et al., *Nature*, **1996**, 383, 145.

Historisches

- 1991: SMM Verhalten von $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Ac}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$ entdeckt (zuerst synthetisiert: 1980)

$$S=10, T_B = 3.5 \text{ K}, D = -0.5 \text{ cm}^{-1}, DS_z^2 = 50 \text{ cm}^{-1}$$

- 2007: Höchste Anisotropie für eine Mn_{12}Ac -ähnliche Verbindung ($[\text{Mn(III)}_6\text{O}_2(\text{sao})_6(\text{O}_2\text{CPh})_2(\text{EtOH})_4]$)

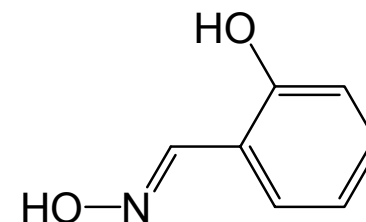
$$S = 12, T_B = 4.3 \text{ K}, D = -0.43 \text{ cm}^{-1}, DS_z^2 = 62 \text{ cm}^{-1}$$

A. Caneschi et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 15, 5873.

T. Lis, *Acta Crystallogr. B*, **1980**, 36, 2042.

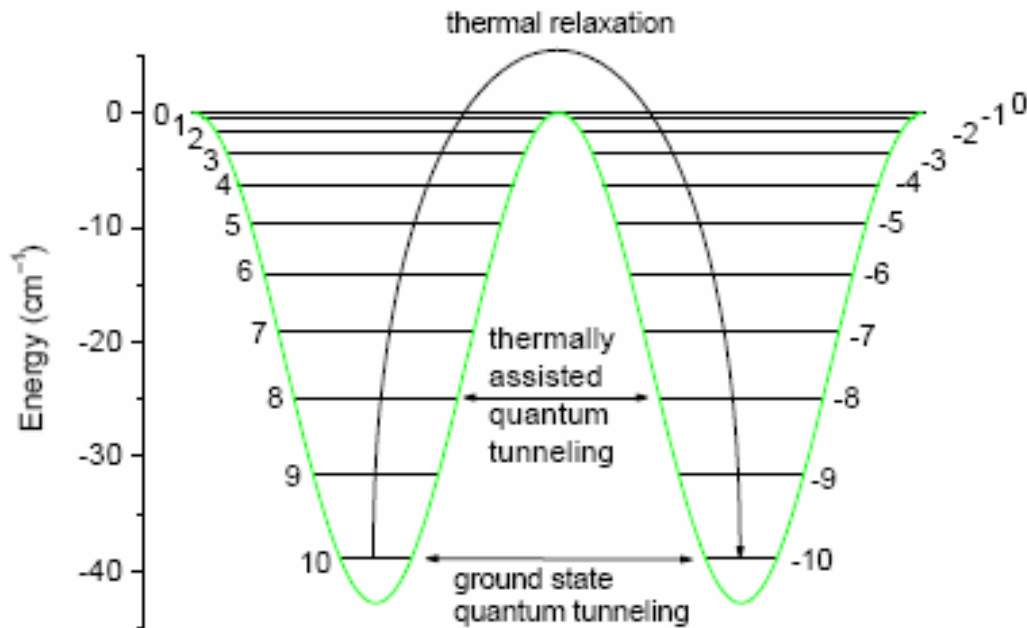
C. Milios et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 129, 1, 8.

C. Milios et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 10, 2754.



sao = salicylaldoxim

Tunneln der Magnetisierung



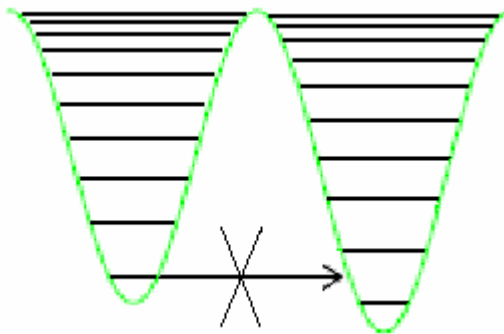
Uniaxiale magnetische Anisotropie (Ising):

$$H_{\text{an}} = DS_z^2$$

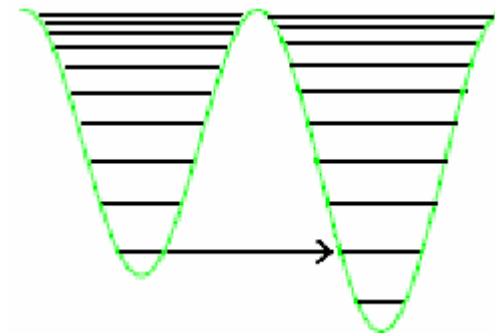
$$S_z |m\rangle = m |m\rangle$$

$$E_m = -|D| m^2$$

Ohne Magnetfeld: m_S -Niveaus in Resonanz

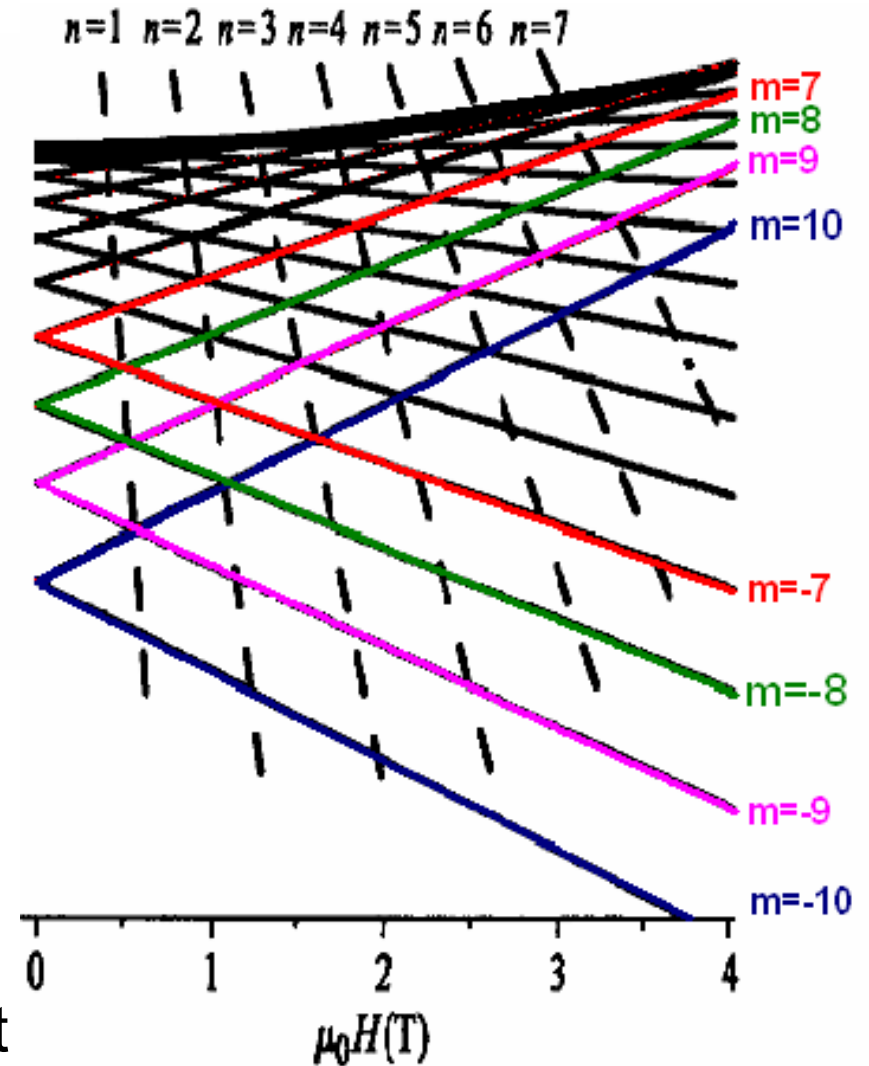
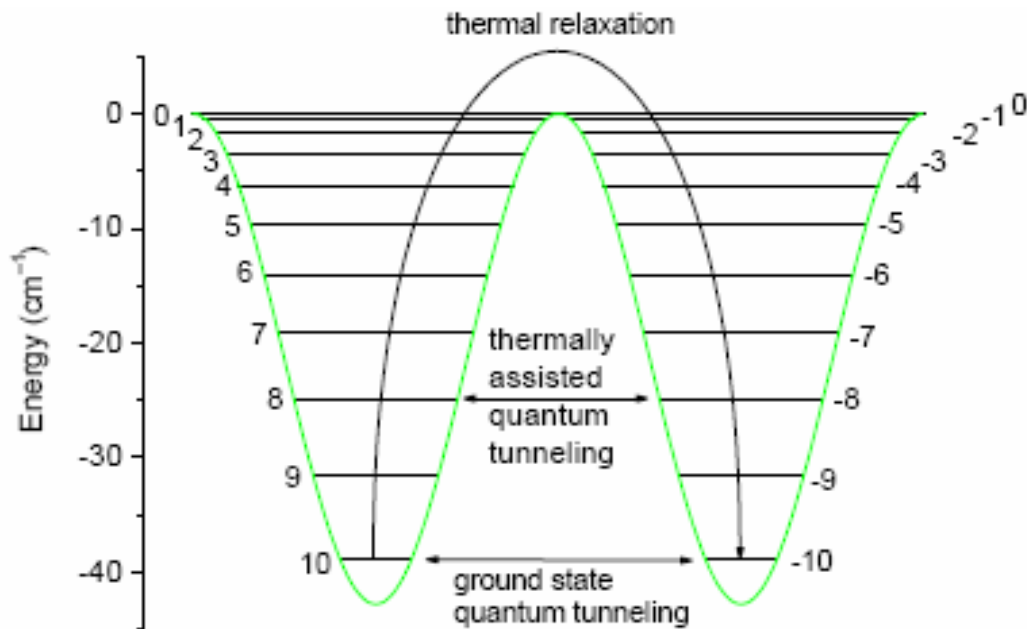


Aufhebung der Entartung durch externes Feld



Bei einem Feld spezieller Größe erneute Resonanz

Tunneln der Magnetisierung



$$H = -|D|S_z^2 + g\mu_B H_z S_z + g\mu_B H_x S_x$$

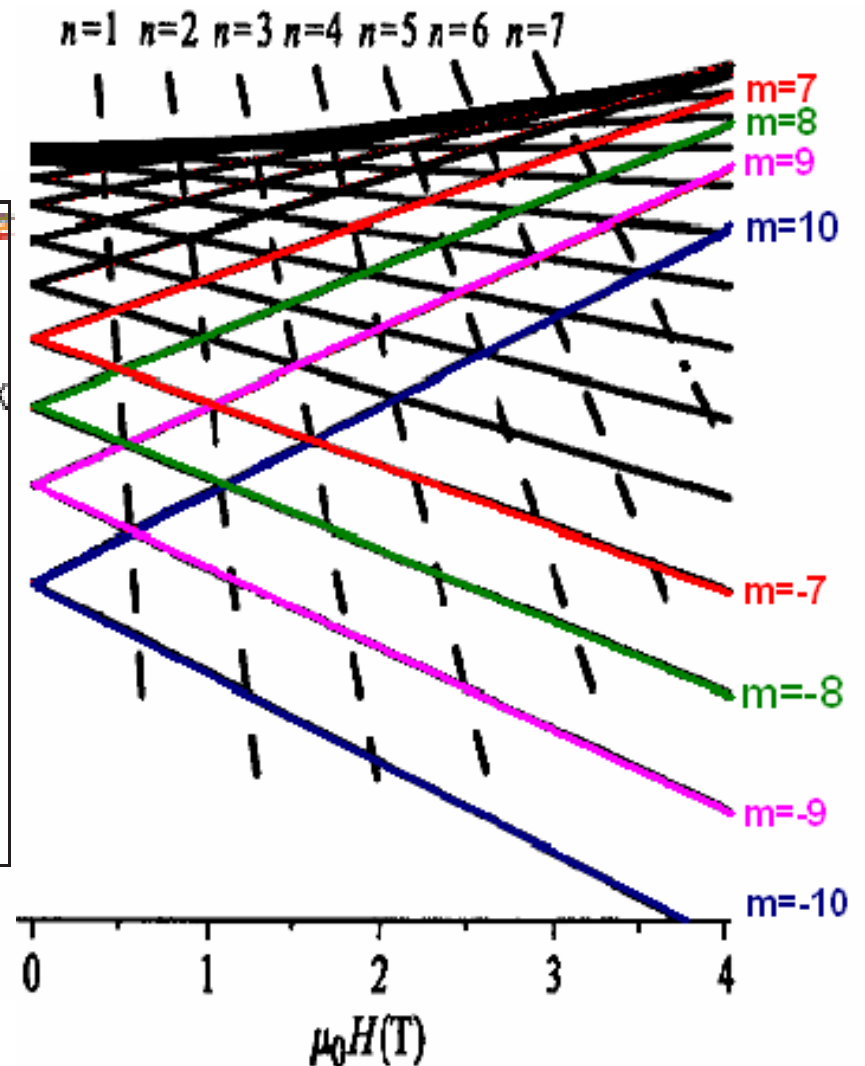
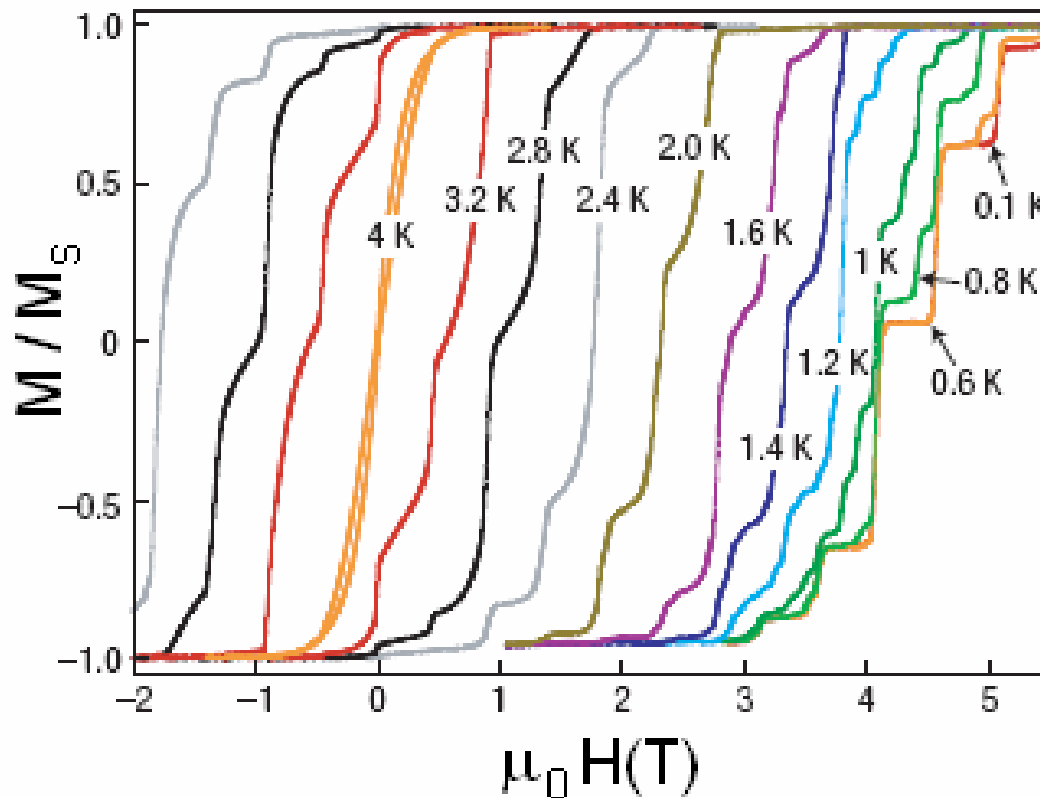
Wenn $H_x = 0$ geht die Tunnel-
frequenz ω_T gegen Null

Entartung für $E_m - E_{m'} = 0$ also H_z ist

$$g\mu_B H^{(mm')} = |D| (m+m')$$

Tunneln der Magnetisierung

Mikro-SQUID-Messung:



- A. D. Kent, et. al, *Europhys. Lett.*, **2000**, 49, 521.
 J. R. Friedman, *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 96, 3830.
 L. Thomas, *Nature*, **1996**, 383, 145.

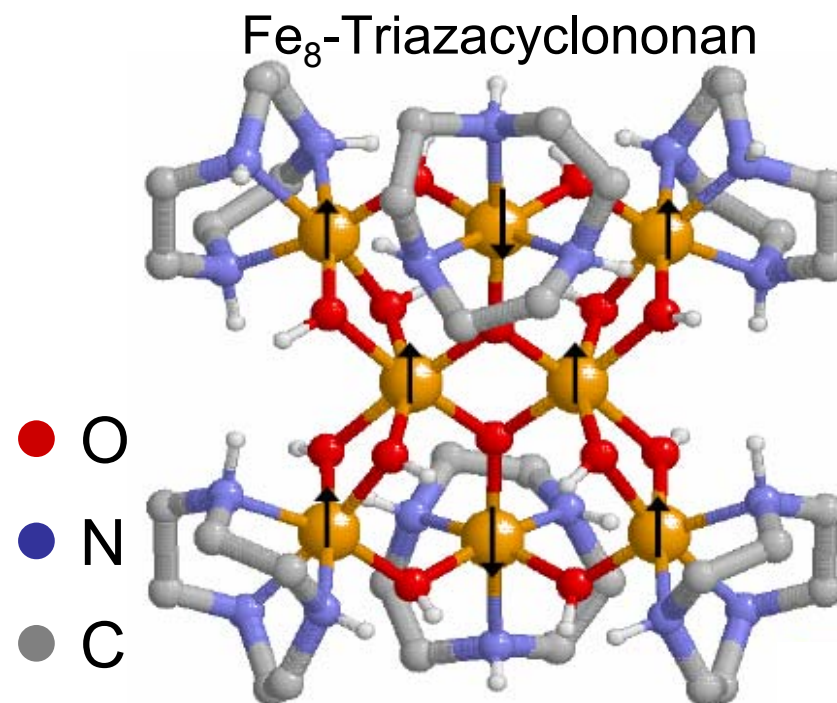
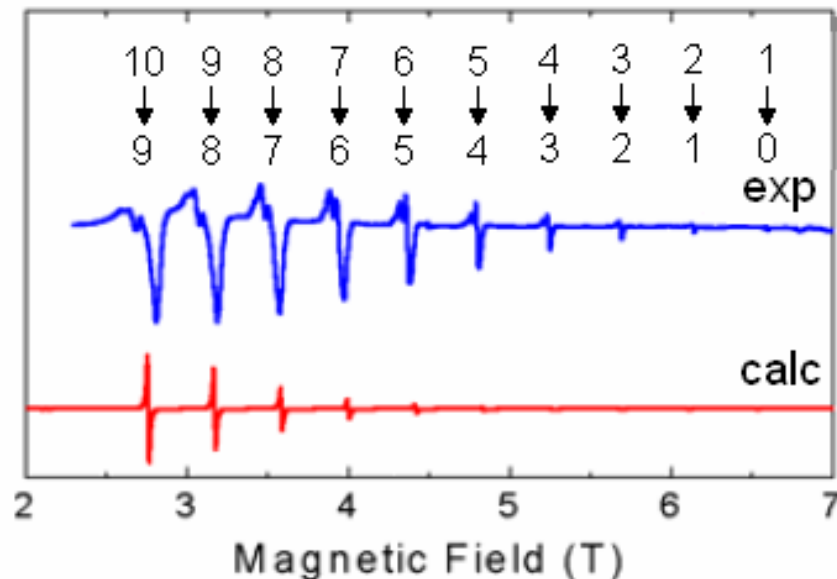
Bestimmung von D via HF-EPR

Messung am orientierten Einkristall:

$$H(m \rightarrow m+1) = \frac{g_e}{g} \left[H_o - D \frac{2m+1}{2g\mu_B} (3\cos^2 \theta - 1) \right]$$

θ : Winkel zwischen easy axis und Magnetfeld

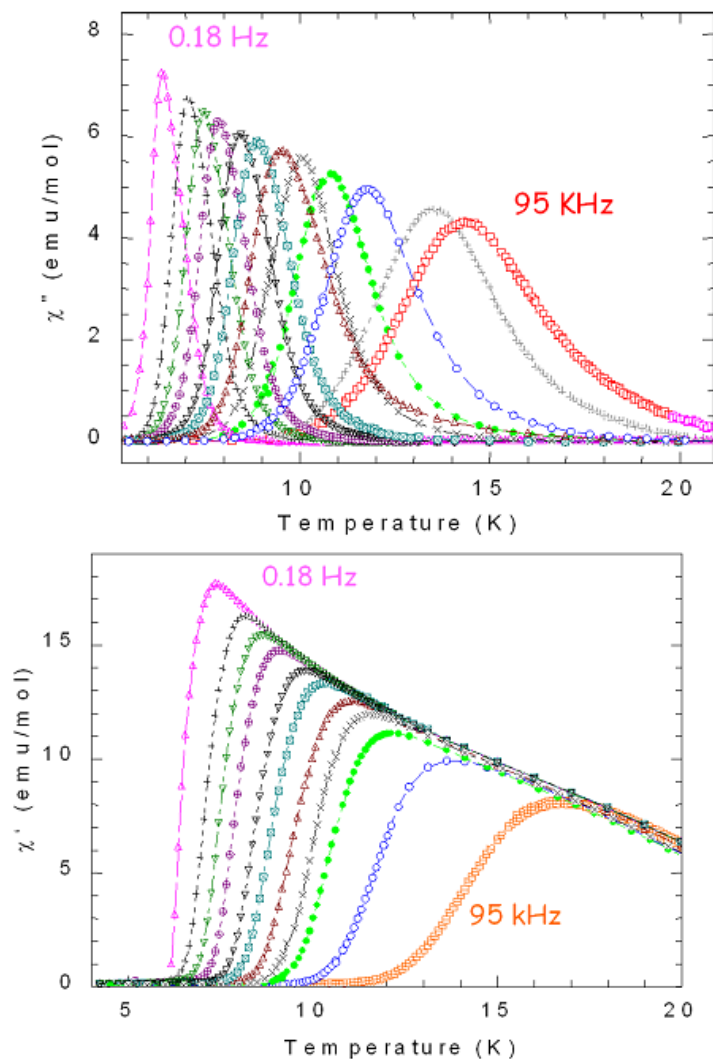
$D < 0$ $T = 10 \text{ K}$, $B \parallel$ easy axis
 Linienabstand = $2|D| / g \mu_B$



6 Fe^{III}: $S = 5/2$ spin up
 2 Fe^{III}: $S = 5/2$ spin down
 $\Rightarrow S = 10$

9.4.3. Single Chain Magnets

χ -Messung im magnetischen Wechselfeld

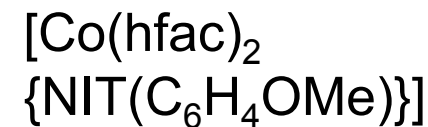
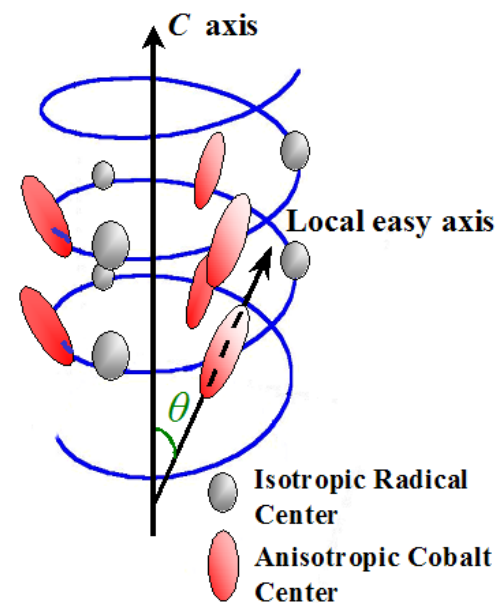
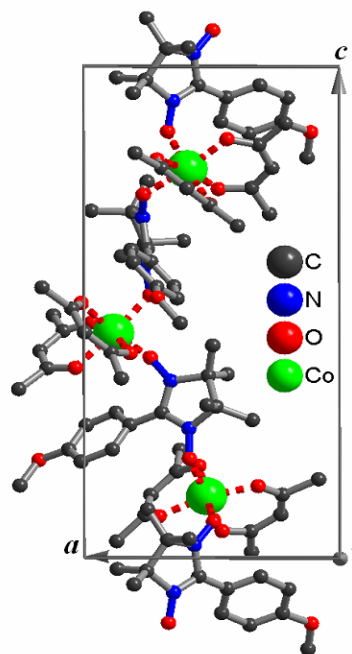
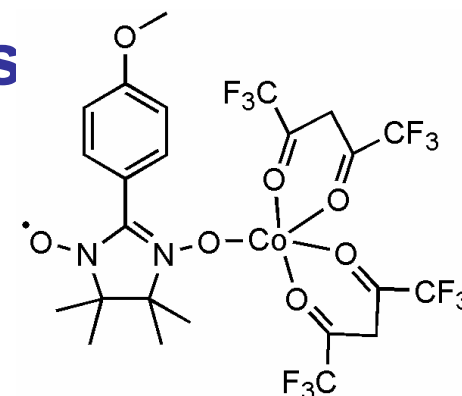


SMM: $\tau \sim S$, $\Delta = 62 \text{ cm}^{-1}$,

$\tau_0 = 2 \cdot 10^{-7} \text{ s}$, $T_B = 4 \text{ K}$

SCM: $\tau \sim \exp S^2$, $\Delta = 154 \text{ cm}^{-1}$,

$\tau_0 = 3 \cdot 10^{-11} \text{ s}$, $T_B = 15 \text{ K}$



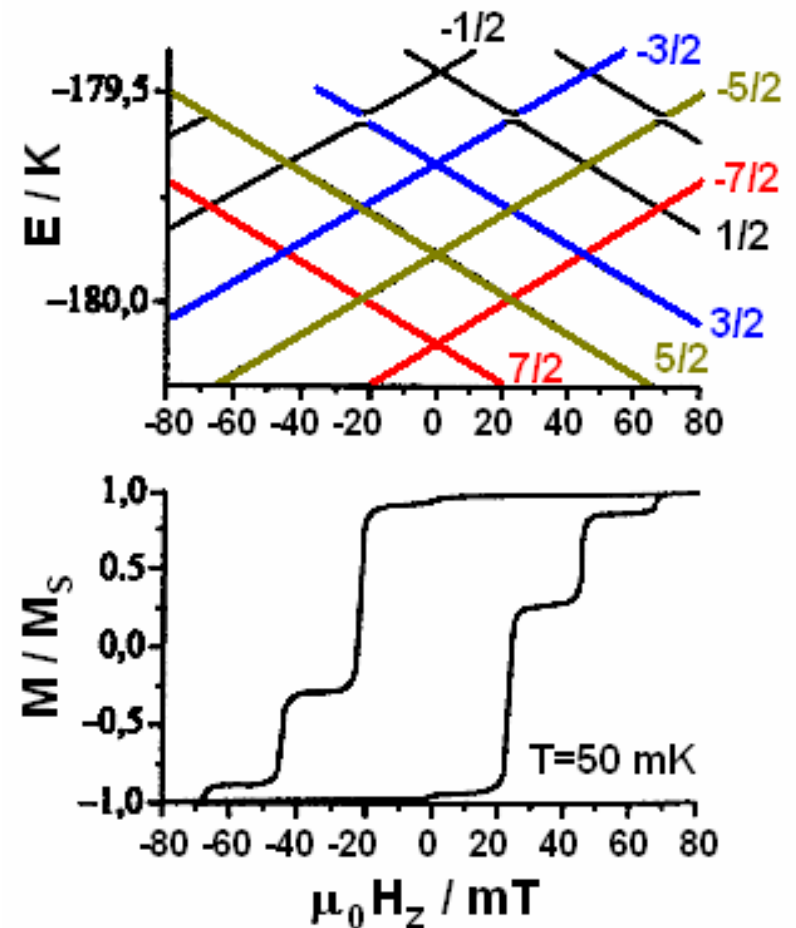
A. Caneschi, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 1760.

A. Caneschi, et al., *Europhys. Lett.*, **2002**, 58, 771.

9.4.4. Molekulare Magnete einzelner Metallionen

- Seltenerdmetalle:
 - hohe Spin-Bahn-Kopplung => große Nullfeldaufspaltung
 - Dublettgrundzustand ist vom ersten angeregten Dublett separiert
 - hoher Spinwert
- Beispiel: $[\text{HoPc}_2]^-$
 - $J = 8$ für Ho^{3+} , $S = 7/2$
 - Stufen in Hysterese wegen Hyperfeinaufspaltung:

$$H_{\text{HF}} = A_J \mathbf{J} \mathbf{I}$$
$$(I = 7/2, A_J \approx 40 \text{ mK})$$



R. Giraud, *Phys. Rev. Lett.*, **2001**, 87, 057203.

N. Ishikawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 3650.

9.5. Molekulare Spintronik mit molekularen Magneten

- Relaxationszeit in Magnetisierung: einige Jahre für $T < 2$ K, hohe Spinkohärenzzeit, monodispers
- Schaltbarkeit mit Licht oder elektrischen Feldern kann direkt in Moleküle integriert werden

