

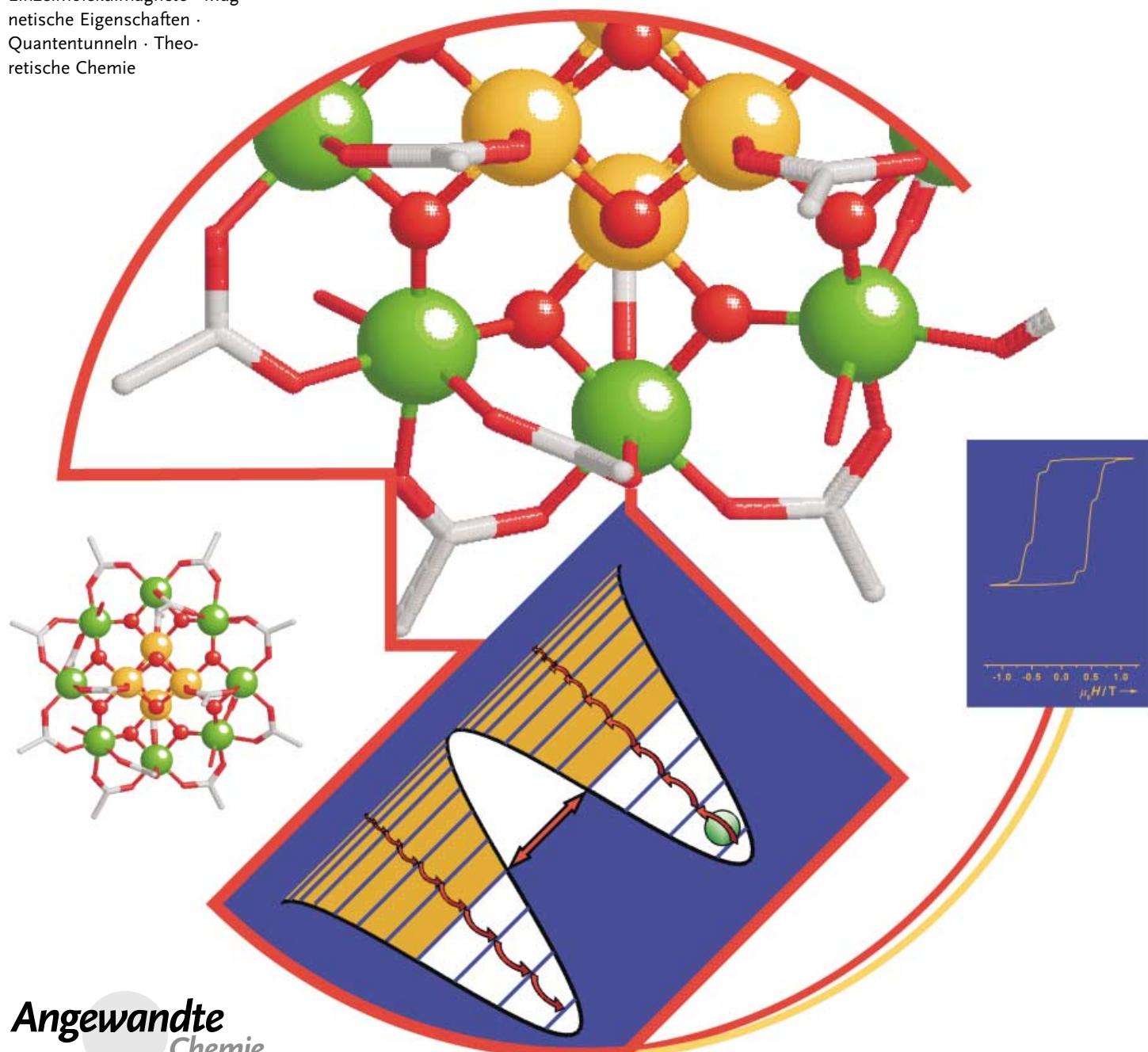
**Einzmolekülmagnete**

# Quantentunneln der Magnetisierung und verwandte Phänomene in molekularen Materialien

Dante Gatteschi und Roberta Sessoli\*

**Stichwörter:**

Clusterverbindungen ·  
Einzmolekülmagnete · Mag-  
netische Eigenschaften ·  
Quantentunneln · Theo-  
retische Chemie



**Angewandte  
Chemie**

**M**oleküle mit einer großen Zahl gekoppelter paramagnetischer Zentren werden gegenwärtig intensiv erforscht. Man hofft auf Eigenschaften zu treffen, die zwischen denen isolierter Paramagnete und klassischer Magnete liegen, und damit einen eindeutigen Nachweis für das Auftreten von Größenquantisierungseffekten in Magneten zu erhalten. Als Prüfsteine für neue Theorien dienten bislang die beiden Clusterfamilien *Mn*12 und *Fe*8. Man darf jedoch davon ausgehen, dass die Synthesechemie in naher Zukunft weitere Klassen mit ähnlichen oder gar besseren Eigenschaften hervorbringt. Als eine Voraussetzung hierfür müssen die Beziehungen zwischen Struktur und Eigenschaften des Moleküls klar verstanden und Konzepte wie Quantentunneln, Quantenkohärenz oder Quantenoszillation gut bekannt sein. Ziel dieses Aufsatzes ist es, die notwendigen Grundlagen zum Verständnis der Größenquantisierungseffekte zusammenzufassen und einen kritischen Überblick über die Entwicklung dieses jungen Forschungsgebietes zu geben.

## 1. Einleitung

Die Zahl der Forschungszweige, in denen die Chemie eine bedeutende Rolle spielt, wächst kontinuierlich. Für die Synthesechemie wird es dabei zunehmend schwieriger, aber auch reizvoller, den Bedarf an neuen Verbindungen mit bestimmten, maßgeschneiderten Eigenschaften zu decken. Die Entwicklung in der Molekülchemie vom Einfachen hin zum Komplexen schreitet unaufhaltsam voran. Das deutliche Beispiel, das uns die Supramolekulare Chemie gibt, ist dabei nur eines von vielen.<sup>[1]</sup>

In den letzten Jahren wurden dank des großen Einfallsreichtums der Chemie viele molekulare Materialien mit typisch „anorganischen“ Eigenschaften zugänglich. Das wohl eindrucksvollste Beispiel war die Entwicklung rein organischer Leiter und Supraleiter. Mittlerweile werden organische Materialien z.B. wegen ihrer photorefraktiven und nicht-linearen optischen Eigenschaften sogar zum Bau von Lasern genutzt.<sup>[2,3]</sup>

Der Magnetismus ist eine der grundlegendsten Eigenschaften der Materie und untrennbar verknüpft mit den elektronischen Eigenschaften. Insbesondere molekulare magnetische Materialien gerieten in jüngerer Zeit dank der Leistungen einer Vielzahl von Forschungsgruppen in den Mittelpunkt des Interesses. Dabei hervorzuheben sind die bahnbrechenden Arbeiten von Olivier Kahn.<sup>[4,5]</sup> Eine der Hauptschwierigkeiten bei der Entwicklung von molekular aufgebauten Magneten beruht darauf, dass der klassische Magnetismus eine dreidimensionale Eigenschaft ist, d.h., nur ein dreidimensionales Gitter aus wechselwirkenden magnetischen Zentren kann eine spontane Magnetisierung unterhalb einer kritischen Temperatur zeigen. Leider ist die Synthese von solchen dreidimensional verknüpften Gittern sehr schwierig, da die intrinsisch niedrige Symmetrie der einzelnen Moleküle bevorzugt zu ein- oder zweidimensionalen Anordnungen führt. Hier wird der Unterschied deutlich

## Aus dem Inhalt

|                                                       |     |
|-------------------------------------------------------|-----|
| 1. Einleitung                                         | 279 |
| 2. Quantentunneln und Quantenkohärenz                 | 280 |
| 3. Magnetische Relaxation in Systemen mit großem Spin | 281 |
| 4. Spintunneln im Nullfeld                            | 283 |
| 5. Tunneln im Magnetfeld                              | 284 |
| 6. Von der klassischen Physik zu Quantenphänomenen    | 285 |
| 7. <i>Mn</i> 12ac und Einzmolekülmagnete              | 286 |
| 8. <i>Fe</i> 8                                        | 298 |
| 9. Sonstige SMMs                                      | 302 |
| 10. Zusammenfassung und Ausblick                      | 303 |
| 11. Anhang                                            | 305 |

zwischen molekularen Magneten und molekularen Leitern, die auch als eindimensionale Anordnungen von Einzmolekülen hochinteressante Festkörpereigenschaften haben. Die Synthesechemie konnten diese vordergründigen Nachteile indes nicht abschrecken, sodass heute aus Molekülen aufgebaute Raumtemperaturmagnete zur Verfügung stehen. Das Forschungsgebiet wurde in einer Reihe von Aufsätzen behandelt, auf die der interessierte Leser verwiesen sei.<sup>[6-9]</sup>

Dass ausgedehnte dreidimensionale Magnete aus molekularen Materialien schwer zugänglich sind, sollte sich letztlich als glücklicher Umstand herausstellen, denn man erkannte, dass vielkernige Verbindungen mit einer großen, aber endlichen Zahl an magnetischen Zentren einzigartige magnetische Eigenschaften aufweisen, die sie zu nahezu idealen Systemen für die Beobachtung von Größenquantisierungseffekten in Magneten machen.<sup>[10-14]</sup> Als magnetische Zentren kommen Übergangsmetall- und Lanthanoidionen und sogar organische Radikale infrage. Die Beobachtung von Quantenphänomenen in mesoskopischen Materialien<sup>[15]</sup> bestätigt im Prinzip die „Kopenhagener Interpretation“ der Quantenmechanik, die einen kontinuierlichen Übergang von quantenmechanisch zu beschreibenden kleinen Objekten zu klassisch zu beschreibenden makroskopischen Objekten vor-

[\*] Prof. Dr. R. Sessoli, Prof. Dr. D. Gatteschi  
Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Firenze  
Via della Lastruccia 3, 50019 Sesto Fiorentino (Italien)  
Fax: (+ 39)-055-457-3372  
E-mail: roberta.sessoli@unifi.it

sieht. Materialien, deren Eigenschaften sowohl klassischer als auch quantenmechanischer Natur sind, sollten völlig neuartige Anwendungen ermöglichen. Ein derzeit sehr aktiver Forschungszweig befasst sich mit Quantencomputern,<sup>[16]</sup> d.h. der Speicherung und Verarbeitung von Information durch Nutzung von Quanteneffekten. Untersucht werden z.B. NMR-Anwendungen<sup>[16]</sup> und Josephson-Übergänge,<sup>[17]</sup> aber auch magnetische Systeme, die im mesoskopischen Zustand Quanteneffekte zeigen sollten, könnten infrage kommen.<sup>[18]</sup>

Anfang der neunziger Jahre wurde entdeckt,<sup>[19,20]</sup> dass die Magnetisierung eines Moleküls  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16} \cdot (\text{H}_2\text{O})_4]$  ( $\text{Mn}12\text{ac}$ ),<sup>[21]</sup> das einen Grundzustand  $S=10$  aufweist, bei tiefer Temperatur langsam relaxiert (bei 2 K innerhalb von Monaten). Ein solches Molekül verhält sich bei tiefer Temperatur damit wie ein kleiner Magnet, d.h., seine durch ein äußeres Magnetfeld induzierte Magnetisierung bleibt über Tage erhalten. Genauer gesagt zeigt das Molekül magnetische Hysterese – eine Voraussetzung für das Speichern von Information in einem Teilchen. In dieser Hinsicht verhält sich  $\text{Mn}12\text{ac}$  wie ein klassischer Magnet, ist aber klein genug, um Größenquantisierungseffekte zu zeigen.  $\text{Mn}12\text{ac}$  und ähnliche, später untersuchte Moleküle liefern bislang die besten Beispiele für Quanteneffekte wie das Tunneln der Magnetisierung in Magneten. Häufig werden diese Moleküle als „Einzmolekülmagnete“ (SMMs; single molecule magnets) bezeichnet.<sup>[22]</sup> Da ein Magnet eine unendliche Zahl gekoppelter Zentren aufweisen muss, ist der Begriff an sich nicht korrekt, darf aber nach unserer Auffassung aus Gründen der Anschaulichkeit verwendet werden.<sup>[11,23]</sup>

In diesem Aufsatz stellen wir den derzeitigen Stand der Forschung zu SMMs vor und heben insbesondere die zahlreichen und komplexen Quantenphänomene heraus, die dabei zu beobachten sind. Da es sich um ein interdisziplinäres Gebiet handelt, dessen Ergebnisse sowohl in physikalischen als auch in chemischen Zeitschriften veröffentlicht werden, müssen Synthesechemiker über den aktuellen Stand der physikalischen Theorien informiert sein, um neue SMMs mit verbesserten Eigenschaften synthetisieren zu können. Die hierzu notwendigen Grundlagen wollen wir in möglichst knapper und verständlicher Form präsentieren.



Dante Gatteschi, geboren 1945 in Florenz, erhielt 1969 seinen Abschluss im Fach Chemie von der Universität Florenz. Er wurde dort Assistent von Prof. L. Sacconi und 1980 Professor für Chemie. Seine Hauptforschungsinteressen gelten der Elektronenstruktur von Übergangsmetallkomplexen, der EPR-Spektroskopie und dem molekularen Magnetismus. 1979 erhielt er den Nasci Prize der Italian Chemical Society, 1992 den Magnetic Resonance Award und 2000 den Bruker Prize für seinen Beitrag zur EPR-Spektroskopie. 2002 teilte er sich mit Roberta Sessoli und drei weiteren Kollegen den Agilent Europhysics Prize.

## 2. Quantentunneln und Quantenkohärenz

Alles begann mit Schrödingers Katze: Das arme Tier war das erste makroskopische Objekt, das Quantenphänomene zeigen sollte – mit dem quälenden Ergebnis, dass es unscharf blieb, ob die Katze nun tot oder lebendig war. Ernsthafte ausgedrückt können makroskopische Objekte zwar in zwei unterschiedlichen Zuständen stabil sein, aber zur selben Zeit nur einen Zustand einnehmen. Betrachten wir einen Ball in einem Behälter mit zwei Mulden (Abbildung 1a): Der Ball kann sich entweder in der linken oder der rechten Mulde befinden, sobald er sich allerdings für eine der Mulden entschieden hat, lässt sich sein Zustand z.B. durch die Aussage beschreiben: Der Ball befindet sich in der rechten Mulde. Er kann seinen Zustand ändern, indem er die Barriere  $\Delta_B$  überwindet, die die beiden Mulden trennt, und in den linken Topf rollt. Allerdings hat ein Quantenobjekt auch eine Wellennatur, und falls sich die Wellenfunktion des Teilchens im linken Topf in die rechte Mulde erstreckt und umgekehrt, muss der Zustand des Teilchens durch eine Überlagerung der beiden Zustände beschrieben werden. Da sich die Wellenfunktion des Teilchens in der linken Mulde mit einem von null verschiedenen Wert bis in die rechte Mulde erstreckt, kann sich der Ball gleichzeitig in der rechten und in der linken Mulde befinden. Das Teilchen kann von der linken auf die rechte Seite gelangen, ohne die Barriere zu überqueren, d.h., es kann durch die Barriere hindurch tunneln. Dieses als Quantentunneln bezeichnete Phänomen ist eine der eindrucksvollsten Erscheinungen der Quantenmechanik. Es wird z.B. beim Umklappen der  $\text{NH}_3$ -Bindungen im Ammoniakmolekül beobachtet. Das Tunneln von Wasserstoffatomen tritt auch in der Enzymkatalyse auf<sup>[24]</sup> und in einem kürzlich beschriebenen Wasserstoffbrücken-Netz unter Beteiligung von Calix[4]aren-Molekülen.<sup>[25]</sup> Es gibt keine prinzipielle Obergrenze der Teilchengröße, die das Auftreten von Quanten-

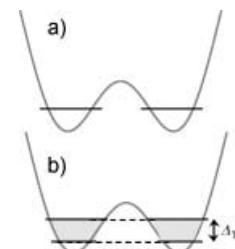


Abbildung 1. Tunneln in einem Zweimuldensystem: a) nichtwechselwirkende Zustände; b) wechselwirkende Zustände, die zu einer Tunnelaufspaltung  $\Delta_T$  führen.



Roberta Sessoli, geboren 1963, erhielt ihren Abschluss 1987 von der Universität Florenz und promovierte 1992 mit einer Dissertation über molekularen Magnetismus. Als Associate Professor der Fakultät für Pharmazie an der Universität Florenz befasst Sie sich derzeit mit der langsamen Dynamik der Magnetisierung in eindimensionalen Verbindungen. Ihre Arbeiten zu den statischen und dynamischen magnetischen Eigenschaften von Clustern mit großen Spins wurden 2002 mit dem Agilent Europhysics Prize gewürdigt, den sie sich mit Dante Gatteschi und drei weiteren Kollegen teilt.

effekten verbieten würde, allerdings nimmt die Tunnelwahrscheinlichkeit exponentiell mit steigender Barrierenhöhe und der Teilchenmasse ab und wird daher bevorzugt bei kleinen Teilchen und niedrigen Temperaturen erwartet.

Die Tunnelwahrscheinlichkeit hängt mit der Stärke der Wechselwirkung der beiden Wellenfunktionen zusammen. Wenn die beiden Wellenfunktionen überlappen, dann muss eine Wechselwirkung existieren, die die beiden entarteten Energieniveaus innerhalb der linken und rechten Mulde aufspaltet (Tunnelaufspaltung  $\Delta_T$  in Abbildung 1b). Analog zu bindenden/antibindenden Zuständen in der MO-Theorie hat einer der beiden gekoppelten Zustände eine niedrigere, der andere eine höhere Energie als der entartete Zustand. Die Tunnelwahrscheinlichkeit hängt mit den relativen Energien der Tunnelaufspaltung und der Barrierenhöhe zusammen: Je kleiner das Verhältnis zwischen beiden Größen ist, desto kleiner ist die Tunnelwahrscheinlichkeit.

Bisher betrachteten wir unser System aus einem Teilchen und zwei Mulden als vollständig von der Umgebung isoliert. Das war natürlich nur eine Näherung, da die Wechselwirkung

mit der Umgebung zwar minimiert, aber niemals völlig ausgeschaltet werden kann. Ein Teilchen, das sich in einem metastabilen Zustand befindet, kann aus diesem Zustand heraustunneln (Abbildung 2). Wäre das Teilchen von der Umgebung isoliert, so fände keinerlei Energieaustausch statt, während ein Teilchen, das mit der Umgebung wechselwirkt, unter Energieabgabe tunneln kann (angedeutet durch die Pfeile in Abbildung 2). Die Wechselwirkung mit der Umgebung führt zu einer stärkeren Lokalisierung des Teilchens, da die Energie einer der beiden Mulden abgesenkt wird. Falls die Kopplung mit der Umgebung viel stärker ist als die der Wellenfunktionen untereinander, wird das Teilchen in einem der beiden Töpfe lokalisiert bleiben und nicht tunneln. Bei einer mittelstarken Kopplung mit der Umgebung kann das Teilchen zwar tunneln, allerdings springt es inkohärent von einer Mulde zur anderen, d.h., das Teilchen bleibt nach dem Tunnelprozess zunächst in einer Mulde lokalisiert und tunneln auf unsystematische Weise erst nach einer gewissen Zeit erneut. Beim dritten Fall schließlich, einer schwachen Kopplung mit der Umgebung und einer relativ großen Tunnelaufspaltung, oszilliert das Teilchen kohärent zwischen den Mulden. Kohärentes Tunneln kann nur unter bestimmten Bedingungen beobachtet werden. Ein Hinweis auf das Auftreten von kohärentem Tunneln ist die Energieabsorption bei einer der Tunnelaufspaltung entsprechenden Frequenz. Im Fall des erwähnten Calix[4]aren-Systems wurde ein schwaches Signal der Protonenspin-Gitter-Relaxation bei einem Feld gemessen, das einer Tunnelfrequenz von 35 MHz entspricht.<sup>[25]</sup>

Außer Acht gelassen haben wir bislang den Ursprung der Wechselwirkung zwischen den beiden Wellenfunktionen. Bei der bisherigen Beschreibung des Quantentunnelns trafen wir stillschweigend folgende Annahmen: 1) Die beiden äquivalenten Mulden lassen sich mit einem ungestörten Hamilton-Operator  $\mathcal{H}_0$  beschreiben. 2) Um die Kopplung der beiden separaten Zustände und die Aufhebung der Entartung zu

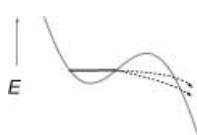


Abbildung 2. Tunneln aus einem metastabilen Zustand heraus.

beschreiben, wird ein gestörter Hamilton-Operator  $\mathcal{H}_1$  eingeführt. 3) Man benötigt einen Hamilton-Operator  $\mathcal{H}_2$ , der die Wechselwirkung mit der Umgebung beschreibt [Gl. (1)].

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 \quad (1)$$

Die Form dieser drei Hamilton-Operatoren hängt jeweils von der Natur des betrachteten Systems ab. In diesem Aufsatz wollen wir uns auf magnetische Systeme beschränken.

### 3. Magnetische Relaxation in Systemen mit großem Spin

Betrachten wir ein System in einem wohldefinierten Spin-Grundzustand, das durch einen großen Wert von  $S$  gekennzeichnet ist (z. B. Mn<sub>12</sub>ac mit  $S=10$ ). Der ungestörte Hamilton-Operator enthält den Effekt eines äußeren Magnetfeldes parallel zur ausgezeichneten Achse des Clusters und der axialen Aufspaltung durch das Kristallfeld. Innerhalb unserer Betrachtung, die zunächst nur Kristallfeldeffekte zweiter Ordnung einschließen soll, kann der Hamilton-Operator  $\mathcal{H}_0$  in Form von Gleichung (2) ausgedrückt werden.<sup>[26]</sup>

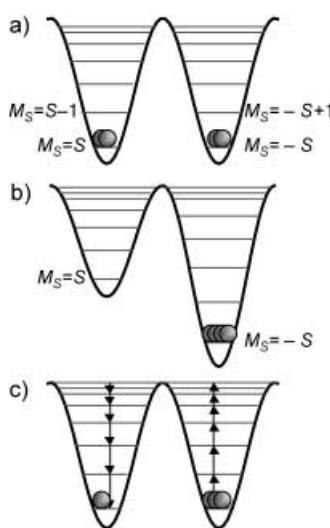
$$\mathcal{H}_0 = D [S_z^2 - S(S+1)/3] + g \mu_B H_z S_z \quad (2)$$

$D$  ist eine negative Konstante des betrachteten Systems. Sie beschreibt die Nullfeldaufspaltung (ZFS, zero field splitting), die die Entartung des  $S$ -Multipletts aufhebt. Die Energien der zu  $\mathcal{H}_0$  gehörenden Spinniveaus werden durch Gleichung (3) beschrieben ( $-S \leq M_S \leq S$ ).

$$E(M_S) = D (M_S^2 - 110/3) + g \mu_B M_S H_z \quad (3)$$

Das Energieniveaudiagramm ist in Abbildung 3a dargestellt. Ohne äußeres Feld sind alle Zustände außer  $M_S=0$  zweifach entartet. Da  $D$  negativ ist, liegen die Zustände mit  $M_S=\pm S$  am tiefsten. Nach Abbildung 3 befinden sich die Zustände mit positiven Werten  $M_S$  in der einen, und die mit negativen Werten  $M_S$  in der anderen Mulde. Dieser Formalismus ist eine Erweiterung des üblicherweise für die Beschreibung von Superparamagneten genutzten (siehe Abschnittsende).<sup>[27]</sup> Ein solches System ist durch eine Anisotropie entlang der „leichten“ Achse („easy axis“) gekennzeichnet, d.h., die Magnetisierung orientiert sich bevorzugt parallel zur  $z$ -Achse.

Bei einem parallel zur  $z$ -Achse angelegten Feld entsprechen die Zustände mit positiven Werten  $M_S$  einer Projektion der Magnetisierung antiparallel zum Feld. Die Zustände mit negativen Werten  $M_S$  richten ihre Magnetisierung dagegen parallel zum äußeren Feld aus (Abbildung 3b). Die Lücke zwischen den  $|M_S|$ - und den  $|M_S-1|$ -Niveaus beträgt im Nullfeld  $(2|M_S|-1)|D|$ . Das System kann durch Anlegen eines Feldes parallel zur  $z$ -Achse in den magnetisierten Zustand überführt werden. Bei niedriger Temperatur  $T$  und großem  $H_z$  ist ausschließlich der Zustand mit  $M_S=-10$  besetzt, und die Magnetisierung erreicht ihren Sättigungswert. Nach Entfernen des Feldes muss das System zum



**Abbildung 3.** Energieniveaus für ein Spinsystem  $S$  mit einer Anisotropie entlang der Vorzugsachse. Die  $+M$ -Niveaus sind in der linken, die  $-M$ -Niveaus in der rechten Potentialmulde lokalisiert. a) Im Nullfeld sind beide Potentialmulden gleichmäßig besetzt; b) bei Anlegen eines Magnetfeldes wird selektiv die rechte Potentialmulde besetzt; c) nach Ausschalten des Feldes kehrt das System stufenweise ins Gleichgewicht zurück.

thermischen Gleichgewicht zurückkehren („relaxieren“, Abbildung 3c). Im Gleichgewicht befindet sich infolgedessen eine Hälfte der Moleküle im Zustand  $M_S = -10$  und die andere Hälfte im Zustand  $M_S = +10$ , sodass keine Magnetisierung resultiert. Die Relaxation kann durch zeitabhängige Messung der Magnetisierung verfolgt werden. Bei einfachen Systemen beobachtet man einen exponentiellen  $M_t$ -Verlauf [Gl. (4);  $\tau$  = Relaxationszeit].

$$M_z(t) = M_z(t=0) \exp(-t/\tau) \quad (4)$$

Der Relaxationsprozess wird durch die Kopplung des Spinsystems mit der Umgebung ermöglicht. Eine wichtige Kopplung entsteht infolge der Spin-Phonon-Wechselwirkung, die auf der Störung des Kristallfeldes durch Gitterschwingungen beruht. Da der Hamilton-Operator der Spin-Phonon-Kopplung im Spinoperator quadratische Terme enthält,<sup>[28,29]</sup> sind Übergänge von  $|M_S\rangle$  zu  $|M_S \pm 1\rangle$  und  $|M_S \pm 2\rangle$  erlaubt, allerdings wollen wir der Einfachheit halber nur die Terme betrachten, die den Übergang von  $|M_S\rangle$  zu  $|M_S \pm 1\rangle$  beschreiben. Durch die Kopplung mit Schwingungen (Phononkopplung) kann ein Molekül vom Zustand  $M_S = -10$  in den Zustand  $M_S = -9$  übergehen. Es absorbiert dabei ein Energiequant, dessen Größe gleich der Energiedifferenz  $E(-9) - E(-10)$  ist. Der Prozess kann sich wiederholen, sodass das System über  $M_S = -8, -7$  usw. schließlich den Zustand  $M_S = 0$  erreicht. Von diesem Zustand aus kann der Spin durch Emission von Phononen, d.h. unter Anregung von Gitterschwingungen, Energie verlieren und entweder zum Zustand  $M_S = +10$  gelangen oder zum Zustand  $M_S = -10$  zurückkehren. Um einen theoretischen Ausdruck für die

Relaxationsrate zu erhalten, muss die Wahrscheinlichkeit  $\gamma_p^q$  für einen Übergang von einem Zustand  $M_S = p$  in einen Zustand  $M_S = q$  berechnet werden. Der Übergang wird durch die Spin-Phonon-Kopplung  $V_{pq}$  vermittelt. Die Übergangswahrscheinlichkeiten lassen sich nach einigen Näherungen durch die Ausdrücke (5) (für  $E(q) > E(p)$ ) und (6) (für  $E(q) < E(p)$ ) beschreiben.<sup>[29]</sup>

$$\gamma_p^q \propto |V_{pq}|^2 [(E(q) - E(p))^3 [1 - \exp((E(q) - E(p))/kT)]^{-1} \quad (5)$$

$$\gamma_p^q \propto |V_{pq}|^2 [(E(p) - E(q))^3 [\exp((E(p) - E(q))/kT) - 1]^{-1} \quad (6)$$

Die Übergangswahrscheinlichkeiten in Ausdruck (5) werden bei tiefen Temperaturen extrem klein, entsprechend einem Anstieg der Energiebarriere. Die Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit, das Barrienenmaximum zu erreichen, ist proportional zum Produkt der jeweiligen Exponentialterme  $\exp((E(q) - E(p))/kT)$  der einzelnen Übergänge von  $M_S = -10$  bis  $M_S = 0$ . Im schwachen Feld vereinfacht sich der Ausdruck zu  $\exp((E(0) - E(-10))/kT)$ . Die Größe  $E(0) - E(S) = \Delta E$  ist eine Energiebarriere, die beim Relaxationsprozess überwunden werden muss. Durch Festlegen eines Satzes von Hauptgleichungen, die die Änderung der Besetzung  $M$  pro Zeiteinheit mit der Übergangswahrscheinlichkeit verknüpfen, erhielten Villain et al.<sup>[29]</sup> für den Grenzfall  $kT \ll \Delta E$  und bei schwachem Feld einen Ausdruck für die Relaxationszeit  $\tau$  [Gl. (7a, b)].

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta E/kT) \quad (7a)$$

$$\tau_0 = \frac{2\pi\hbar^2\rho c^5}{3|V_{10}|} \left[ \frac{S^2}{\Delta E} \right]^3 \quad (7b)$$

$\rho$  ist die Schallgeschwindigkeit im Material,  $c$  die Vakuum-Lichtgeschwindigkeit. Das Spin-Phonon-Matrixelement  $V_{10}$  geht in  $\tau_0$  ein, weil das Überwinden der letzten Stufe der Barriere am langsamsten verläuft und für den Gesamtprozess geschwindigkeitsbestimmend wird. Die Relaxationsgeschwindigkeit folgt daher einem Arrhenius-Ansatz, wobei die Barriere  $\Delta E$  die Energiedifferenz zwischen den Zuständen  $M_S = \pm S$  und dem höchsten Zustand (den höchsten Zuständen) wiedergibt. Bei ganzzahligen Spins ist  $\Delta E$  proportional zu  $-DS^2$ , bei halbzahligen proportional zu  $-D(S^2 - 1/4)$ . Ein ähnliches Verhalten wurde bereits zuvor bei Superparamagneten („klassischen“ Magnetpartikeln) beobachtet, bei denen die Größe der magnetischen Anisotropie mit der der thermischen Energie vergleichbar ist.<sup>[27]</sup> Superparamagnete können als Systeme mit extrem großem Gesamtspin (in der Größenordnung von  $10^3$  und höher) aufgefasst werden. Als Hauptunterschied zum  $S = 10$ -System bilden die Energiezustände innerhalb der Potentialmulde bei einem Superparamagneten ein Quasikontinuum. Aus der theoretischen Betrachtung folgt weiterhin der wichtige Befund, dass der präexponentielle Faktor  $\tau_0$  proportional zu  $[S^2/\Delta E]^3$  ist, d.h.  $\tau_0 \propto |D|^{-3}$ . Bei einer gegebenen Energiebarriere  $\Delta E$  ist die Relaxationszeit umso länger, je höher der Gesamtspin ist. Die Verwendung von Clustern mit großem Spin  $S$  und großer Nullfeldaufspaltung ist daher ein vielversprechender Ansatz, um lange Relaxationszeiten beobachten zu können.

#### 4. Spintunneln im Nullfeld

Bei tiefen Temperaturen sind ausschließlich die entarteten Zustände mit  $M_S = \pm 10$  besetzt. Solange der ungestörte Hamilton-Operator  $\mathcal{H}_0$  [Gl. (2)] gültig ist, sind die beiden Zustände orthogonal zueinander, und es gibt keine Möglichkeit zu tunneln. Da die beiden Zustände entartet sind, ist prinzipiell jede Linearkombination eine Eigenfunktion des Systems. Damit ein Tunneln erlaubt ist, muss beiden Funktionen eine Störung beigemischt werden. Hierzu führen wir den gestörten Hamilton-Operator  $\mathcal{H}_1$  ein, der ein Mischen der beiden Zustände ermöglicht. Ein solcher Tunnelprozess, der unter Beteiligung von ansonsten entarteten Zuständen verläuft, wird als resonantes Tunneln bezeichnet.<sup>[30-32]</sup>

Als Störung kann man z.B. eine Verzerrung annehmen, die die ursprünglich vorausgesetzte Axialsymmetrie von  $\mathcal{H}_0$  stört. Dieser Vorgang entspricht dem Einführen einer Transversalanisotropie, d.h. einer Anisotropie in der  $xy$ -Ebene.  $\mathcal{H}_1$  wird üblicherweise in Form einer Gleichung vom Typ (8) ausgedrückt.

$$\mathcal{H}_1 = E(S_x^2 - S_y^2) \quad (8)$$

Der Parameter  $E$  ist ohne Beschränkung der Allgemeinheit<sup>[33]</sup> auf  $0 \leq |E/D| \leq 1/3$  beschränkt. In unserem bislang betrachteten Fall gilt, dass bei positivem  $E$  die Spins in der  $xy$ -Ebene der  $x$ -Achse (der „schweren“ Achse („hard axis“)) ausweichen.  $\mathcal{H}_1$  und  $\mathcal{H}_0$  sind nicht kommutativ, daher sind die Eigenzustände des Gesamtoperators  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1$  – auch bei unterschiedlichen Vorzeichen von  $M$  – eine Beimischung der  $|M_S\rangle$ -Zustände. Da die Wellenfunktion infolgedessen über beide Potentialmulden delokalisiert ist, kann ein Tunnelprozess stattfinden. Gleichung (8) koppelt Zustände, die sich in  $M_S$  um  $\pm 2$  unterscheiden, d.h., innerhalb der Störung erster Ordnung werden Zustände mit  $M_S = +10$  und  $+8$  sowie  $M_S = -10$  und  $-8$  vermischt, eine Vermischung von  $M_S = +10$  und  $-10$  ist auf diesem Näherungsniveau jedoch nicht möglich. Des Weiteren sind die Zustände  $M_S = +8$  und  $+6$ ,  $+6$  und  $+4$  usw. gekoppelt. Zur Vermischung der Zustände  $M_S = \pm 10$  ist eine Störung zehnter Ordnung notwendig, und die Tunnelaufspaltung  $\Delta_T$  wird extrem klein. Eine andere Situation ergibt sich für höhere Energieniveaus, so werden z.B. die Zustände  $M_S = \pm 2$  durch eine Störung zweiter Ordnung aufgespalten.

Die zum Hamilton-Operator gehörenden Energieniveaus unter Berücksichtigung des Terms der Transversalanisotropie [Gl. (8)] lassen sich durch Diagonalisierung der  $21 \times 21$ -Matrix der  $2S+1$ -Zustände leicht berechnen. Abbildung 4 zeigt die Energieniveaus in einem äußeren Magnetfeld parallel zur  $z$ -Achse, entlang der die stärkste Magnetisierung auftritt. Bei kleinen  $E/D$ -Verhältnissen beginnen die höchsten Energiezustände bereits im Nullfeld aufzuspalten, während die am tiefsten liegenden Zustände entartet bleiben. Dieser Befund bestätigt unsere bisherige qualitative Betrachtung, denn tiefliegende Zustände lassen sich mit einem störungstheoretischen Ansatz angemessen beschreiben, für hohe Zustände dagegen verliert der Ansatz zunehmend an Bedeutung. Da wir in diesem Aufsatz ausschließlich Tief-

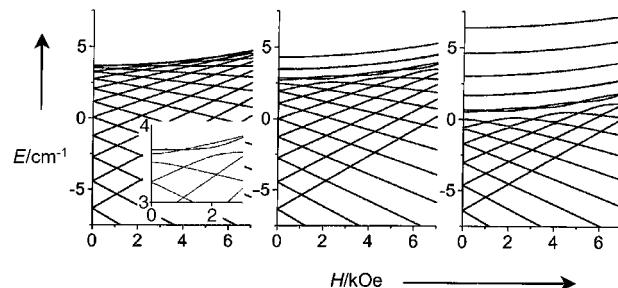


Abbildung 4. Energieniveaus des Spinzustandes  $S = 10$  in Abhängigkeit vom axialen Magnetfeld; links:  $E/D = 0.01$ , Mitte:  $E/D = 0.1$ , rechts:  $E/D = 1/3$ ,  $D = 0.1 \text{ cm}^{-1}$ .

temperatursysteme betrachten wollen, bei denen nur die tiefsten Energiezustände besetzt sind, dürfen wir den störungstheoretischen Ansatz verwenden.

Die Zustände  $M_S = \pm 1$  zeigen die größte Aufspaltung (Einschub in Abbildung 4), gefolgt von den Zuständen  $\pm 2$  (die Notation hat nur für den Fall  $E/D = 0$  eine strenge Bedeutung, da für  $E \neq 0$  Zustände mit unterschiedlichem  $M_S$  mischen). Alle anderen Zustände bleiben im Wesentlichen nichtaufgespaltet. Bei Verstärkung der Transversalanisotropie wird der obere Teil der Graphen wegen der Vermischung der Zustände immer komplexer. Interessant ist, dass neue Quasientartungen aufgebaut werden, die insbesondere beim Grenzwert  $E/D = 1/3$  gut zu beobachten sind. Die Niveaus sind symmetrisch verteilt: Außer einem isolierten Zustand bei 0 findet man jeweils quasientartete Paare bei  $\pm (5.3686/6.8491)D$ ,  $\pm (16.95728/17.12642)D$ ,  $\pm (30.48692/30.49622)D$ ,  $\pm (46.16872/46.16898)D$  und  $\pm (63.93715/63.93715)D$ . Die Entartung ist zufällig (und letztlich nur eine Frage der berücksichtigten Nachkommastellen). Jedes Paar quasientarteter Zustände am Barrieremaximum entsteht durch eine Vermischung von Zuständen mit geradem und ungeradem  $|M_S\rangle$ . Daher können diese Zustände, anders als die quasientarteten Zustände tief innerhalb der Barriere, als orthogonal zueinander betrachtet werden. Was die Realität sicher gut wiedergibt, ist die symmetrische Verteilung um 0.

Offenbar nimmt die Aufspaltung mit steigendem  $|M_S|$  ab. Für hohe Zustände ist die Beschreibung der Aufspaltung als eine Tunnelaufspaltung zutreffend. Es muss an dieser Stelle daran erinnert werden, dass die Tunnelaufspaltung für Zustände mit halbzahligem  $S$  null beträgt, da der Term der Transversalanisotropie [Gl. (8)] die Grundzustände nicht vermischt. Die Entartung der Grundzustände folgt dem Kramers-Theorem,<sup>[34]</sup> dem zufolge die geringstmögliche Entartung der Zustände eines Systems mit ungeraden ganzzahligen Spins zwei beträgt. Bei Systemen mit halbzahligem Spin kann demnach bei strengen Nullfeldbedingungen prinzipiell kein Tunnelprozess auftreten.

Die aufgespaltenen Zustände können in guter Näherung durch die Gleichungen (9a) und (9b) ausgedrückt werden.

Die  $|s^*\rangle$ -Funktionen beschreiben lokalisierte Zustände, die durch Störungen mit Ordnungen  $\langle S^{[26]}$  erhalten werden.

$$|0\rangle = [|-10^*\rangle + |10^*\rangle]/\sqrt{2} \quad (9a)$$

$$|1\rangle = [|-10^*\rangle - |10^*\rangle]/\sqrt{2} \quad (9b)$$

Die Berechnung der Störung zehnter Ordnung kann sehr schwierig sein. Ausreichende Grundzustandsnäherungen lassen sich allerdings auch mit Störungsrechnungen vierter bis sechster Ordnung erreichen. Die Amplituden der Wellenfunktion (9) sind innerhalb der Potentialbarriere sehr klein und an den Rändern groß. Ähnliche Verhältnisse liegen beim Tunneln eines Protons in einer Wasserstoffbrücke vor.

Tunnelprozesse finden nicht nur zwischen den energetisch niedrigsten Zuständen  $M_S = \pm S$  statt, sondern auch zwischen Paaren von entarteten angeregten Zuständen.<sup>[35-41]</sup> Bei diesem als phononenaktivierten Tunnelmechanismus bezeichneten Prozess werden die höheren Zustände  $M_S$  durch Absorption von Phononen besetzt. Der Mechanismus ist sehr wichtig bei mittleren Temperaturen, da man mit sinkendem  $|M_S|$  eine steigende Tunnelfrequenz zu erwarten hat. Ein Molekül muss auch bei relativ hohen Temperaturen nicht grundsätzlich das Barrieremaximum überwinden, sondern kann wie in Abbildung 5 gezeigt eine „Abkürzung“ nehmen und tunneln. Die Relaxation durch phononenaktiviertes Tunneln ist wesentlich komplexer als in Abbildung 5 angedeutet. Der Prozess ähnelt einem elektrischen Schaltkreis,<sup>[37,38]</sup> wobei die Übergangswahrscheinlichkeit den Widerständen/Impedanzen entspricht und die Besetzung der Zustände  $|M_S\rangle$  der Spannung. Der Stromfluss durch den Schaltkreis kann ebenso wie die Relaxation des Systems auf vielen Wegen erfolgen, allerdings ist in beiden Fällen der Beitrag einiger dieser Wege zum Gesamtprozess unbedeutend. Mit der Temperatur ändern sich die Besetzung der Zustände und das Phononenspektrum und damit auch die einzelnen Beiträge. Sichtbar wird dieser Effekt anhand der experimentellen Barrierenhöhe in Mn12ac, die niedriger ist, als der berechnete Energieunterschied zwischen  $E(0)$  und  $E(-10)$ .

In einem kohärenten Tunnelprozess sollte die Wellenfunktion, die ursprünglich dem lokalisierten  $| -10^* \rangle$ -Zustand entspricht, wie in Gleichung (10) dargestellt unbegrenzt oszillieren.

$$|\Psi(t)\rangle = | -10^* \rangle \cos(\omega_T t) + | +10^* \rangle \sin(\omega_T t) \quad (10)$$

Beim inkohärenten Tunneln andererseits geht der Spin vom Zustand  $| -10^* \rangle$  in den Zustand  $| +10^* \rangle$  über und verbleibt dort. Bei diesem Prozess wird Energie mit der Umgebung ausgetauscht. Die in Gleichung (10) beschriebene Dämpfung der Oszillation beruht auf zwei unterschiedlichen Wechselwirkungen:<sup>[42]</sup> 1) der Dipolwechselwirkung der Spins eines Moleküls mit den Spins aller anderen Moleküle; 2) der Wechselwirkung der Elektronenspins mit den im Molekül vorhandenen Kernspins. Die Dipolwechselwirkung erzeugt

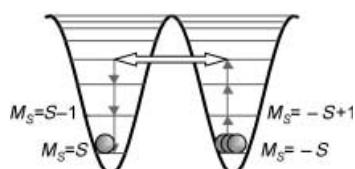


Abbildung 5. Die magnetische Relaxation kann durch Tunneln zwischen thermisch aktivierte Zuständen „abkürzen“.

Felder in der Größenordnung von wenigen hundert Oersted, und die Hyperfeinwechselwirkung hängt von der Natur der Kerne ab. Beispielsweise können die zwölf  $^{55}\text{Mn}$ -Kerne in Mn12ac (mit Spins von jeweils  $I = 5/2$ ) ein Feld von einigen hundert Oersted erzeugen.

Ein gegebenes Multiplett lässt sich nur dann zufriedenstellend durch die Terme der Hamilton-Operatoren (2) und (8) beschreiben, wenn  $S$  größer als 2 ist; Effekte niedriger Symmetrie erfordern die Einführung geradzahliger Terme höherer Ordnung in den Hamilton-Operator. Prinzipiell müsste man zur Beschreibung eines Systems mit Spin  $S=10$  alle Terme geradzahliger Ordnung bis zur 20. Ordnung berücksichtigen. Da dieses Verfahren zu einer unkontrollierbaren Zahl an Parametern führen würde, verwendet man oft einen konservativen Ansatz, der mit einer minimalen Zahl an Parametern auskommt. Man beginnt mit Termen zweiter Ordnung und fügt nur dann Terme vierter Ordnung an, wenn damit kein Angleich an die experimentellen Daten gelingt. Soweit uns bekannt, wurden Terme höherer Ordnung als vier nur in einem Fall explizit berücksichtigt.<sup>[43,44]</sup> Die Terme höherer Ordnung nehmen eine Standardform an, die mithilfe der Stevens-Operatoräquivalente ( $\sum_{n,k} B_n^k O_n^k$ ) auch für die Terme zweiter Ordnung angewendet werden kann. Die Parameter  $B_n^k$  werden aus den experimentellen Daten erhalten, und die Parameter  $O_n^k$  sind Operatoren  $n$ -ter Potenz des Spindrehimpulses. Für  $k$  gilt die Einschränkung  $0 \leq k \leq n$ . Welche  $k$ -Werte zu berücksichtigen sind, hängt ab von der Symmetrie des Systems und von den Quantisierungsachsen, mit denen die Basissätze definiert werden. Bei tetragonaler Symmetrie ist  $k=0$  und  $k=4$  zulässig, bei trigonaler Symmetrie  $k=0$  und  $k=3$  und bei  $C_2$ -Symmetrie  $k=0, 2$  und  $4$ . Die  $k$ -indizierten Operatoren koppeln die Zustände, die sich in  $M_S$  um  $\pm k$  unterscheiden. Die Operatoräquivalente vierter Ordnung sind im Anhang aufgeführt.

Anders als die Terme zweiter Ordnung spalten die Terme vierter Ordnung die  $S$ -Multipletts auch bei kubischer Symmetrie auf. Der  $k=0$ -Term hebt die Entartung der Zustände  $\pm M_S$  nicht auf, sondern ändert nur die Abstände zwischen benachbarten Zuständen. Die  $k=4$ -Terme heben die Entartung der Zustände  $\pm M_S$  durch Einführen einer  $45^\circ$ -Asymmetrie in die  $xy$ -Ebene auf. Die schwere Achse wird durch einen positiven  $B_4^4$ -Wert entlang  $x$  und  $y$  und durch einen negativen Wert entlang der Winkelhalbierenden der Hauptachsen platziert. Bei trigonaler Symmetrie ist die Komponente der geringsten Symmetrie  $k=3$ , und die leichten Achsen finden sich alle  $60^\circ$ .

## 5. Tunneln im Magnetfeld

Durch Anlegen eines Magnetfeldes parallel zur  $z$ -Achse ändern sich die Energien der Zustände  $M_S$  mit der Steigung  $M_S g \mu_B$  (siehe Abbildung 4). Die Entartung der  $\pm M_S$ -Paare wird aufgehoben, womit die entscheidende Bedingung für das Auftreten von Tunnelprozessen nicht mehr erfüllt ist. Da jedoch die Energie des Zustands  $+M_S$  steigt, während die des Zustands  $-M_S + n$  sinkt, müssen sich beide Zustände an einer Stelle treffen und damit die Tunnelbedingungen wiederherstellen. Gleichung (11) gibt für axialsymmetrische Systeme

und unter ausschließlicher Berücksichtigung von Termen zweiter Ordnung an, bei welchem Feld sich die Energien der beiden Zustände kreuzen ( $D' = D/g\mu_B$ ,  $n = 0, 1, 2$ ).

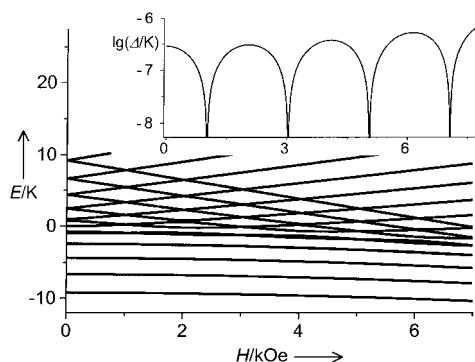
$$H_z(n) = n D' \quad (11)$$

Es kann leicht gezeigt werden, dass (unter ausschließlicher Berücksichtigung der axialen Nullfeldaufspaltung zweiter Ordnung) die Zustände  $+M_S$  und  $-M_S + n$  bei der jeweils gleichen Feldstärke kreuzen. Dies gilt nicht mehr, wenn Terme höherer Ordnung berücksichtigt werden.

Ein weiterer interessanter Punkt zeigt sich in dem Verhalten der niedrigsten Energiezustände in einem parallel zur schweren Achse angelegten Magnetfeld. Betrachten wir die niedrigsten Zustände für  $M_S = \pm 10$ : Wenn ihr Abstand zu den anderen angeregten Zuständen, beginnend von den Niveaus  $M_S = \pm 9$ , groß ist im Vergleich zur Zeeman-Energie, wird ihre Aufspaltung in einem zur schweren Achse parallelen Feld sehr klein sein. Vergrößert man jedoch den Energiebereich der niedrigsten Energieniveaus, so lässt sich ein charakteristisches oszillierendes Verhalten beobachten (Abbildung 6).<sup>[45–47]</sup> Die Nullfeldaufspaltung der beiden Zustände hängt von dem Verhältnis  $E/D$  ab: Beim Maximalwert  $|E/D| = 1/3$  beträgt die Aufspaltung  $2.876 \times 10^{-6} |D|$ . Die Aufspaltung sinkt rasch und geht bei  $H_x = \sqrt{E'(E' + D')}$  gegen null ( $E' = E/g\mu_B$ ,  $D' = D/g\mu_B$ ). Anschließend erhöht sich die Aufspaltung wieder, geht bei  $H_x = 2\sqrt{E'(E' + D')}$  durch ein Maximum, sinkt erneut auf null usw. Die Oszillationen werden  $S$ -mal wiederholt und jenseits von  $H_x = (2S + 1)\sqrt{E'(E' + D')}$  ausgelöscht. Bei anderen  $M_S$ -Werten wiederholen sich die Oszillationen entsprechend  $M_S$ -mal. Allgemein wird das Feld, bei dem die Tunnelaufspaltung ausgelöscht wird, durch Gleichung (12) ausgedrückt ( $n = 0, 1, 2, \dots, S$ ).

$$H_x(n) = (2n + 1) \sqrt{E'(E' + D')} \quad (12)$$

In einem Feld parallel zur  $z$ -Achse (dessen Intensität  $H_z(1)$  durch Gleichung (11) gegeben ist) sind die Energieniveaus der Zustandspaare  $(10, -9)$ ,  $(9, -8)$ , ... für  $H_x = 0$  quasientartet. Bei Anlegen eines Transversalfeldes  $H_x$  und eines  $H_z(1)$ -Feldes wird ebenfalls oszillierendes Verhalten



**Abbildung 6.** Energieniveaus eines Spinzustandes  $S=10$  im transversalen Magnetfeld parallel zur schweren Achse. Der Einschub zeigt die Tunnelaufspaltung  $\Delta$  des energetisch niedrigsten  $M_S = \pm 10$ -Paars. Die Kurven wurden mit  $D = -0.1 \text{ cm}^{-1}$  und  $E/D = 1/3$  berechnet.

beobachtet, allerdings sind Maxima und Minima um eine halbe Periode versetzt. Für geradzahlige Werte  $n$  ergeben sich die Feldstärken, bei denen die Tunnelaufspaltung gelöscht wird, aus Gleichung (12). Für ungeradzahlige Werte  $n$  gilt Gleichung (13).

$$H_x(n) = 2n \sqrt{E'(E' + D')} \quad (13)$$

Es wurde postuliert, dass diese Paritätseffekte in mesoskopischen Materialien beobachtet werden können,<sup>[26,45–50]</sup> ihr erstmaliger Nachweis gelang allerdings in SMMs (siehe Abschnitt 6).<sup>[51]</sup>

## 6. Von der klassischen Physik zu Quantenphänomenen

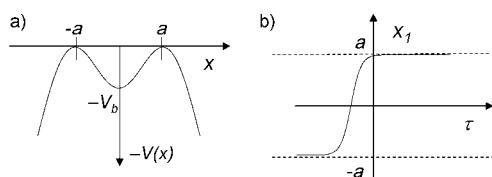
Bislang haben wir einen molekularen Ansatz gewählt, d.h., wir haben die Energien der Spinniveaus mit quantenmechanischen Methoden direkt berechnet. Uns interessiert nun, wie der Übergang von der Quantenmechanik zur klassischen Physik verläuft. Um diesen Prozess zu verstehen, wollen wir zunächst den umgekehrten Prozess betrachten, d.h., wir beginnen mit einem klassischen Bild und entwickeln daraus eine quantenmechanische Vorstellung. Der klassische Ansatz, der uns analytische Lösungen liefert, weist einen wichtigen Vorteil gegenüber dem quantenmechanischen Ansatz und den damit verknüpften numerischen Methoden auf: Er kommt mit einer einfacheren „Sprache“ aus. Es ist nicht das Ziel dieses Aufsatzes, das Thema erschöpfend zu behandeln, vielmehr sollen anhand eines Beispiels – der Beschreibung des oszillierenden Verhaltens der Tunnelaufspaltung – die Vorteile eines semiklassischen Ansatzes demonstriert werden.<sup>[31]</sup>

Als Ausgangspunkt wählen wir Feynmans Pfadintegralformalismus der Quantenmechanik. Demzufolge kann die Entwicklung eines Systems ausgehend von einem Zustand  $x'$  in einen Zustand  $x''$  durch ein Pfadintegral (14) dargestellt werden.<sup>[52]</sup>

$$I = \int D[x(t)] e^{(i/\hbar)S[x(t)]} \quad (14)$$

Integriert wird über alle erlaubten Pfade  $x(t)$ .  $D[x(t)]$  wird mithilfe der diskretisierten Darstellung des Pfadintegrals festgelegt, und  $S[x(t)]$  ist die klassische Wirkung, definiert durch den klassischen Lagrange-Operator. Innerhalb dieses Formalismus wird das Tunneln eines Zweimuldensystems mit  $x'' = a$  und  $x' = -a$  (Abbildung 7a) durch Einführen einer imaginären Zeit  $t = i\tau$  erlaubt. Auf diese Weise werden „klassische“ Pfade  $x_1(\tau)$  ermöglicht (Abbildung 7b). Diese Lösungen bezeichnet man als „Instantonen“, da sie nur für einen „Augenblick“ von den Asymptotenwerten  $\pm a$  abweichen. Zur Berechnung der Pfadintegrale müssen sämtliche Instantonlösungen  $x_1, x_2, \dots, x_n$  berücksichtigt werden.

Die Verwendung des Feynman-Ansatzes zur Beschreibung eines Einzelspins ist nicht sofort einsichtig, da es keine eindeutige Koordinaten- oder Momentendarstellung von Spins

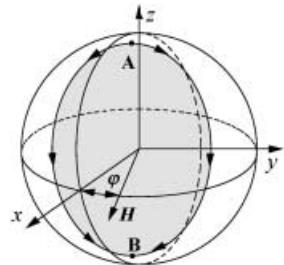


**Abbildung 7.** a) Invertiertes Potential eines Zweimuldensystems zur Darstellung des Imaginärzeitformalismus; b) klassische Instantonlösung.<sup>[52]</sup>

gibt. Häufig wird zunächst in kanonische Koordinaten transformiert und anschließend die Pfadintegrale des Konfigurations- oder Phasenraums verwendet. Dadurch lässt sich das Tunnelverhalten als Phasendifferenz zweier äquivalenter Pfade beschreiben.

Das Instanton-Konzept wurde herangezogen,<sup>[51,53]</sup> um die Tunnelaufspaltung molekularer Cluster wie Fe8 (siehe Abschnitt 8) zu beschreiben. Es wird angenommen, dass der Cluster eine hohe Axialanisotropie mit einer ausgeprägten Transversalkomponente hat und die  $x$ -Achse demzufolge die schwere Achse bildet. Wenn die Magnetisierung durch Sättigung entlang der  $+z$ -Achse aufgebaut wird, muss das System nach Abschalten des Feldes in das Gleichgewicht zurückkehren, indem es in  $-z$  übergeht. Die Rotation wird bevorzugt in der  $yz$ -Ebene stattfinden, und zwar entweder im oder gegen den Uhrzeigersinn. Bei Anlegen eines Transversalfeldes bleiben die beiden Minima A und B durch zwei Pfade miteinander verbunden, die von der Stärke des Transversalfeldes und seiner Orientierung in der  $xy$ -Ebene abhängen (Abbildung 8). Zwei in Phase schwingende Pfade resultieren in einer Verstärkung und damit einer Tunnelaufspaltung. Eine Phasenverschiebung um  $\pi/2$  löscht dagegen die Tunnelaufspaltung aus. Diese topologischen Interferenzen sind auch als Berry-Phasen bekannt.<sup>[54]</sup>

Ein weiterer viel genutzter Formalismus zur Beschreibung von mesoskopischem Quantentunneln ist der Wentzel-Kramers-Brillouin(WKB)-Ansatz,<sup>[55-59]</sup> mit dem eine semiklassische Näherung der Lösung der Schrödinger-Gleichung und im Besonderen ihrer Eigenzustände gesucht wird. Von Villain et al. stammt ein modifizierter Ansatz,<sup>[26]</sup> der die Grundzustandswellenfunktionen eines Systems mit Spin  $S$  und biaxialer magnetischer Anisotropie im Grenzfall der hohen Barriere



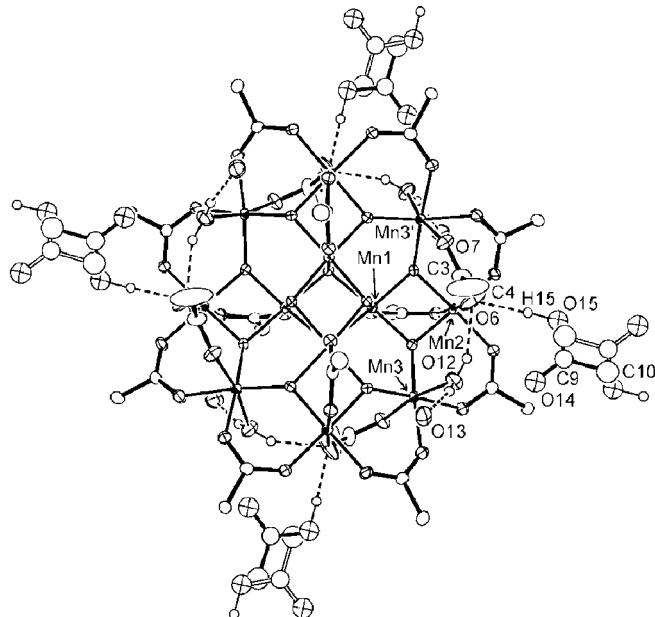
**Abbildung 8.** Einheitskugel zur Darstellung der klassischen Spinumkehr. Die  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Achse bilden die schwere, mittlere bzw. leichte Achse. Im Nullfeld zeigen die Spins in Richtung  $\pm z$ . Die beiden entarteten Minima A und B (deren Position vom Transversalfeld abhängt) sind durch zwei Pfade verbunden, die im oder entgegen dem Uhrzeigersinn verlaufen. Wenn der graue Bereich dem Verhältnis  $k\pi/S$  ( $k$  = ungerade Zahl) entspricht, führen die beiden Pfade zu destruktiver Interferenz. Nach Lit. [51].

re beschreibt. Dabei wird angenommen, dass die Zustände ausschließlich durch Vermischung von Zuständen der selben Potentialmulde effektiv beschrieben werden (siehe Abbildung 3).

## 7. Mn<sub>12</sub>ac und Einzelmolekülmagnete

### 7.1. Struktur und Magnetismus von Mn<sub>12</sub>ac

Die Synthese und Struktur des ersten SMM,  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$  (im Kristall:  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), wurde 1980 von Lis beschrieben.<sup>[21]</sup> Die Bildung eines zwölfkernigen Manganacetatkomplexes war zwar bereits 1921 postuliert worden,<sup>[60]</sup> doch erst nach Einführung der Röntgenstrukturanalyse als Routinemethode konnte die Struktur zweifelsfrei belegt werden (Abbildung 9). Der Kristall hat tetragonale Symmetrie (Raumgruppe  $\bar{I}4$ ) und der zwölfkernige Cluster  $S_4$ -Symmetrie. Wegen der tetragonalen Symmetrie des Moleküls gibt es drei unabhängige Mangan-Ionen (zwei Mangan(III)-Ionen und ein Mangan(IV)-Ion), die wie in Abbildung 10 gezeigt oktaedrisch koordiniert sind. Die Mangan(III)-Ionen weisen eine typische Jahn-Teller-verzerrte Koordinationsumgebung auf und können leicht anhand ihrer Bindungslängen identifiziert werden. Aufgrund der strukturellen Eigenschaften lässt sich Mn<sub>12</sub>ac als Klasse-I-Verbindung innerhalb der Robin-Day-Klassifizierung gemischtvalenter Verbindungen einstufen.<sup>[61]</sup> Diese Klassifizierung wird gestützt durch die Bindungswalenzsummen<sup>[62]</sup> der beiden Ionensorten von ca. 4 bzw. 3. Mn1, das formal einem Mn<sup>IV</sup>-Ion entspricht, ist durch fünf Oxidionen und ein Sauerstoffatom einer Acetatgruppe koordiniert. Mn2, formal ein Mn<sup>III</sup>-Ion, ist von zwei Oxidionen und vier Acetat-Sauerstoffatomen umgeben. Mn3,



**Abbildung 9.** Struktur von  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  im Kristall (ORTEP-Darstellung). Die beiden symmetrieverwandten fehlgeordneten Essigsäuremoleküle werden anhand voller und transparenter Bindungen unterschieden. Nach Lit. [64].

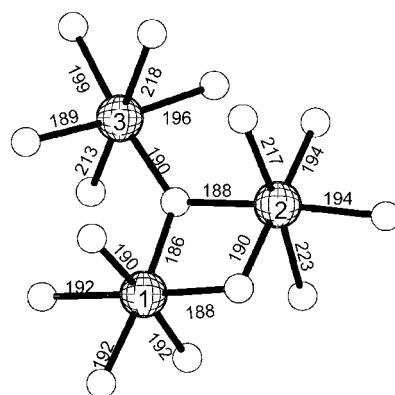


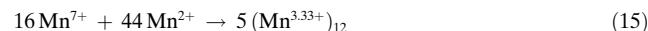
Abbildung 10. Koordinationspolyeder der drei unabhängigen Manganionen in Mn12ac; zur Nummerierung siehe Abbildung 9.

formal ebenfalls ein Mn<sup>III</sup>-Ion, enthält in seiner Koordinationssphäre zwei Oxidionen, drei Acetat-Sauerstoffatome und ein Wasser-Sauerstoffatom. Alle Oxidionen bilden  $\mu_3$ -Brücken. Die Koordinationspolyeder der Mangan(III)-Ionen sind wie in den meisten oktaedrischen Mn<sup>III</sup>-Komplexen gestreckt. Die verlängerte Achse des Mn2-Polyeders weist einen Winkel von 11°, die des Mn3-Polyeders einen Winkel von 37° zur tetragonalen Achse auf. Bei der Diskussion der Reorientierungsbarriere der Magnetisierung werden wir auf diese Werte zurückkommen.

Ein wichtiges Strukturmerkmal ist die Gegenwart von Essigsäure und Wasser als Kristallsolventien. Thermogravimetrische Untersuchungen ergaben, dass die Abgabe von Kristallwasser bei 35°C einsetzt und bis 190°C fortschreitet.<sup>[21]</sup> Oberhalb dieser Temperatur zersetzt sich die Verbindung. Die Essigsäuremoleküle befinden sich zwischen benachbarten Clustern nahe einer zweizähligen Achse und sind daher statistisch auf die beiden symmetriäquivalenten Lagen verteilt. Tieftemperatur-Neutronenstreuung zufolge entspricht der Abstand der Essigsäuremoleküle zu den koordinierten Wasser- und Acetatliganden der Länge einer Wasserstoffbrücke.<sup>[63]</sup> Eine Fehlordnung der Acetamoleküle, auf die bereits die Studien von Lis<sup>[21]</sup> hinwiesen, konnte kürzlich durch Tieftemperatur-Kristallstrukturuntersuchungen (83 K) gut charakterisiert werden (Abbildung 9).<sup>[64]</sup> Die Fehlordnung reduziert die Realsymmetrie der meisten Moleküle im Kristall. Die Folgen für das Tunnelverhalten werden in Abschnitt 7.2 im Detail behandelt.

Eine Reihe von analogen Verbindungen mit unterschiedlichen Carboxylatliganden wurde synthetisiert (Tabelle 1). Das Acetatderivat **1** erhält man durch Zugabe von Permanganat zu einer Lösung von  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in Wasser/Essigsäure (2:3) [Gl. (15)] in einer ausgezeichneten Ausbeute von ca. 80%. Die Synthese ähnelt der von Mangan(III)-acetat, einem Polymer

mit dreikernigen Einheiten, die vermutlich den Clusterbildungsmechanismus einleiten.



Die anderen Carboxylatderivate erhält man allgemein durch Umsetzen einer Suspension der Acetatverbindung in einem geeigneten Solvens mit der entsprechenden Carbonsäure. Ein Beispiel ist die Synthese des Benzoatderivats.<sup>[65]</sup> Beim Versetzen einer Lösung von Mn12ac in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit einem 100-proz. Überschuss an Benzoësäure werden die meisten (aber nicht alle) Acetatliganden ausgetauscht. Einen vollständigen Austausch erhält man, wenn der entstandene schwarze Festkörper, der sowohl Acetat- als auch Benzoatliganden enthält, erneut mit Benzoësäure (zehnfacher Überschuss) umgesetzt wird.

Interessanterweise bleiben die Mn12-Cluster in Lösung intakt, wie anhand von <sup>1</sup>H-NMR-Messungen der Acetat-, Propionat- und Benzoatverbindungen festgestellt wurde.<sup>[66]</sup> Eine breite konzentrationsabhängige Bande im NMR-Spektrum von Mn12ac, die einem gewichteten Mittel von gebundenen und freien Wassermolekülen zugeschrieben wird, belegt, dass der Ligandenaustausch auf der NMR-Zeitskala schnell verläuft. Man beobachtet lediglich drei weitere Signale mit der Intensitätsverteilung 1:1:2, die von den drei magnetisch nichtäquivalenten Acetationen stammen. Dies belegt, dass die tetragonale Symmetrie des Kristalls in Lösung erhalten bleibt. Die beiden tieffeldverschobenen Signale stammen von den Mn<sup>3+</sup>-verbrückenden Acetatliganden; das hochfeldverschobene Signal wird den Acetatliganden zugeordnet, die die vier Mn<sup>3+</sup>-Mn<sup>4+</sup>-Paare verbrücken. Das Signal mit doppelter Intensität stammt von den äquatorialen Acetatliganden.

Abbildung 11 zeigt die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität  $\chi_m T$  einer polykristallinen Pulversprobe von Mn12ac. Dass der Wert bei Raumtemperatur (19.4 emu K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>) kleiner ist, als man für ungepaarte Spins (31.5 emu K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>) erwarten würde, deutet auf eine antiferromagnetische Gesamtkopplung hin. Mit sinkender Temperatur durchläuft  $\chi_m T$  ein Minimum, was auf ein ferrimagnetisches Verhalten hindeutet.

Tabelle 1: Synthetisierte Mn12-Derivate.<sup>[a]</sup>

| Verbindung | R                                  | x | Raumgruppe                | Kristallsolvans                                         | Koordination von $\text{H}_2\text{O}$ | Lit.      |
|------------|------------------------------------|---|---------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------|-----------|
| <b>1</b>   | Me                                 | 4 | $I\bar{4}$ <sup>[b]</sup> | $2\text{CH}_3\text{COOH}, 4\text{H}_2\text{O}$          | 1:1:1:1                               | [21]      |
| <b>2</b>   | Et                                 | 3 | $P\bar{1}m$               | $4\text{H}_2\text{O}$                                   |                                       | [125]     |
| <b>3</b>   | Et                                 | 3 | $P2_1/c$                  |                                                         |                                       | [125]     |
| <b>4</b>   | Me, Et                             | 4 | $I4m$                     | $2\text{H}_2\text{O}, 4\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ | 1:1:1:1                               | [143]     |
| <b>5</b>   | tBuCH <sub>2</sub>                 | 4 | $P\bar{1}m$               | $\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{CH}_3\text{NO}_2$        | 1:2:1:0                               | [139]     |
| <b>6</b>   | Ph                                 | 4 | $P\bar{1}m$               |                                                         | 2:2:0:0                               | [65, 141] |
| <b>7</b>   | Ph                                 | 4 | $Fdd2$                    | $2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$                      | 2:2:0:0                               | [142]     |
| <b>8</b>   | p-Me-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | 4 | $C2/c$                    | $p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{COOH}$                  | 1:2:1:0                               | [125]     |
| <b>9</b>   | p-Me-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | 4 | $I2/a$                    | $3\text{H}_2\text{O}$                                   | 1:1:2:0                               | [125]     |
| <b>10</b>  | p-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | 4 | $C2/c$                    | $8\text{CH}_2\text{Cl}_2$                               | 2:2:0:0                               | [125]     |
| <b>11</b>  | m-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | 3 | $P\bar{1}m$               | $m\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{COOH}$                  | ?                                     | [144]     |
| <b>12</b>  | o-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | 4 | $Pnn2$                    | $\text{CH}_2\text{Cl}_2, 5\text{H}_2\text{O}$           | 1:1:2:0                               | [140]     |
| <b>13</b>  | PhCH <sub>2</sub>                  | 4 | $P\bar{1}m$               |                                                         | 1:2:1:0                               | [139]     |

[a] Allgemeine Formel  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{RCOO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_x]\text{S}$ . [b] Platzsymmetrie  $S_4$ .

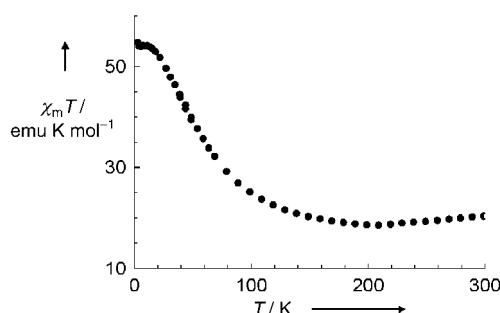


Abbildung 11. Temperaturabhängigkeit von  $\chi_m T$  einer polykristallinen Pulverprobe von Mn12ac.

netisches Verhalten aufgrund antiferromagnetischer Wechselwirkungen ohne Kompensation der einzelnen magnetischen Momente hinweist. Mit weiter sinkender Temperatur steigt  $\chi_m T$  bis zu einem breitem Maximum von ca. 55.6 emu K mol<sup>-1</sup> an. Einen solchen Wert erwartet man für ein  $S=10$ -System (55 emu K mol<sup>-1</sup>), während eine ferromagnetische Kopplung ( $S=22$ ) zu einem Wert von 253 emu K mol<sup>-1</sup> führen müsste. Dies beweist, dass die Spins im Cluster ferrimagnetisch geordnet sind. Die Abnahme von  $\chi_m T$  bei noch tieferen Temperaturen könnte auf eine große Nullfeldaufspaltung des Grundzustandes oder auf Interclusterwechselwirkungen zurückzuführen sein. Das Vorliegen einer großen Nullfeldaufspaltung wurde mit unterschiedlichen experimentellen Ansätzen mehrfach belegt.

Der erste eindeutige Beweis für das Vorliegen eines Grundzustandes  $S=10$  stammte aus Hochfeld(HF)-Magnetisierungsexperimenten. Einkristall-Magnetisierungsdaten belegen eine sehr starke Anisotropie in Richtung der leichten Achse (Abbildung 12).<sup>[67]</sup> Sowohl die (zur tetragonalen Achse) parallele als auch die senkrechte Magnetisierung erreichen Sättigungswerte von ca. 20  $\mu_B$ , entsprechend einem Grundzustand  $S=10$ . Dass die parallele Magnetisierung wesentlich steiler ansteigt als die senkrechte, weist auf eine starke Ising-Anisotropie hin.

Die Anisotropie wurde durch temperaturabhängige HF-EPR-Spektroskopie an polykristallinen Pulvern bei einer Frequenz von 525 GHz und Flussdichten bis 26 T bestätigt (Abbildung 13).<sup>[19,68]</sup> Da die Zeeman-Energie bei tiefen Temperaturen nahe  $kT$  liegt, beobachtet man im HF-EPR-

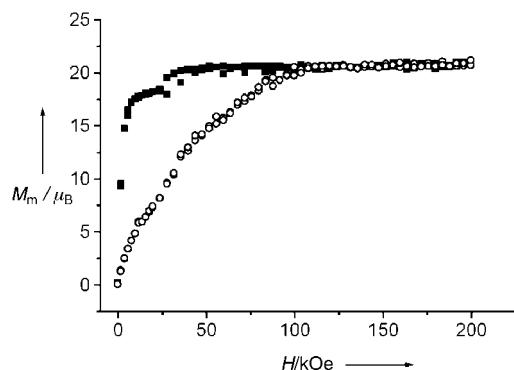


Abbildung 12. Hochfeldmagnetisierungskurve eines Mn12ac-Einkristalls mit dem Magnetfeld parallel (■) oder senkrecht zur tetragonalen Achse (○). Nach Lit. [67].

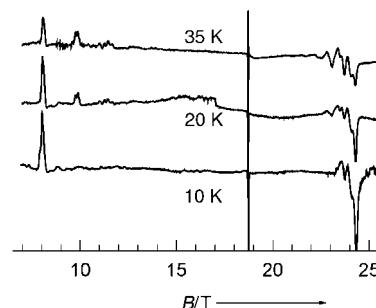


Abbildung 13. EPR-Spektrum (525 GHz) einer polykristallinen Pulverprobe von Mn12ac bei unterschiedlichen Temperaturen. Das schmale Signal kennzeichnet die Resonanz bei  $g=2.00$ .

Spektrum starke Depopulationseffekte, d.h., mit sinkender Temperatur verschwinden bestimmte Spektrallinien.<sup>[69]</sup> Die bei tiefen Temperaturen auftauchenden Signale entsprechen dem Übergang zwischen dem niedrigsten Niveau  $M_S=-10$  und dem ersten angeregten Niveau  $M_S=-9$ . Aus den experimentellen Spektren kann man ableiten, dass die Banden bei niedrigem Feld von Kristallen stammen, deren tetragonale Achse parallel zum äußeren Magnetfeld ist, während die Banden bei hohem Feld von Kristallen stammen, deren tetragonale Achse senkrecht zum Magnetfeld steht.

Der Abstand zwischen zwei benachbarten parallelen Linien sollte in erster Näherung  $2D/g_s \mu_B$  betragen ( $D$  ist der in Gleichung (2), Abschnitt 3 definierte Parameter). Da man im Realfall keine konstanten Abstände beobachtet, dürften Anisotropierterme höherer Ordnung eine wichtige Rolle spielen. Die Ergebnisse von EPR-Einkristalluntersuchungen<sup>[68]</sup> bei unterschiedlichen Frequenzen sind in Tabelle 2

Tabelle 2: Nullfeldaufspaltungsparameter von Mn12ac in cm<sup>-1</sup>.

| $D$       | $B_4^0$                   | $B_4^4$                     | Lit. |
|-----------|---------------------------|-----------------------------|------|
| -0.46(2)  | $-2.2(2) \times 10^{-5}$  | $\pm 4(1) \times 10^{-5}$   | [68] |
| -0.457(2) | $-2.33(4) \times 10^{-5}$ | $\pm 3.0(5) \times 10^{-5}$ | [73] |
| -0.47     | $-1.5 \times 10^{-5}$     | $-8.7 \times 10^{-5}$       | [71] |
| -0.46     | $-2.19 \times 10^{-5}$    | -                           | [76] |

wiedergegeben. Ähnliche Werte wurden auch durch HF-Torsionsmessungen erhalten.<sup>[70]</sup> In unterschiedlichen Labors wurden zwei HF-EPR-spektroskopische Datensätze erhalten,<sup>[71]</sup> die im Wesentlichen gut übereinstimmen und sich lediglich in den experimentell schwierig zu bestimmenden Transversaltermen vierter Ordnung nennenswert unterscheiden. Das schwerwiegendste Problem ist die Verwendung unterschiedlicher Hamilton-Operatoren zur Datenanalyse. Eine Reihe von Hamilton-Operatoren wurde formuliert, wobei gleiche Symbole oftmals andere physikalische Bedeutungen haben. Wir verwenden die für die Terme zweiter Ordnung definierten Parameter  $D$  und  $E$  [Gl. (2), (3)] sowie die im Anhang aufgeführten Stevens-Operatoräquivalente  $O_n^k$  und die zugehörigen Parameter  $B_n^k$ . Es ist zu beachten, dass  $D$  einen anderen Wert annehmen kann, wenn beim Angleich Parameter vierter Ordnung berücksichtigt werden. Tatsächlich enthält der Operator  $O_4^0$  auch  $S_z^2$ -Terme [Gl. (16)]. Unter Berücksichtigung der Terme vierter Ordnung ist der Operator

$S_z^2$  daher mit den Parametern  $D - [30S(S+1) - 25]B_4^0$  verknüpft, unter ausschließlicher Berücksichtigung der Terme zweiter Ordnung dagegen nur mit  $D$ .

$$O_4^0 = 35S_z^4 - [30S(S+1) - 25]S_z^2 - 6S(S+1) + 3S^2(S+1)^2 \quad (16)$$

Eine weitere Methode, um experimentelle Informationen über die Spinstruktur und die Spin-Anregungen zu erhalten, ist die inelastische Neutronenstreuung.<sup>[72]</sup> Da die Experimente im Nullfeld ausgeführt werden, spielt der  $g$ -Wert des Spinsystems keine Rolle. Erlaubt sind Übergänge gemäß der Auswahlregel  $\Delta M_S = 0, \pm 1$ . Hochaufgelöste Spektren von Mn12ac<sup>[73,74]</sup> (siehe Abbildung 14) zeigen, dass der Abstand zwischen den Zuständen nicht regelmäßig ist, ein experimenteller Hinweis, der die Einführung von Termen vierter Ordnung rechtfertigt.

Eine weitere Technik zur Untersuchung der Abstände zwischen Spinzuständen im Nullfeld ist die quasioptische Submillimeterspektroskopie mit Rückwärtswellenoszillatoren (BWOs; „backward-wave oscillators“),<sup>[75]</sup> die im Frequenzabtastungsmodus betrieben werden. Abgetastet wird an unterschiedlichen Punkten durch stufenweises Variieren der Versorgungsspannung der BWOs. Die Frequenzauflösung  $\Delta\nu/\nu$  des Gerätes beträgt  $10^{-4}$ – $10^{-5}$ . Im Frequenzbereich von 0 bis  $35\text{ cm}^{-1}$  wurden die drei Übergänge  $\pm 10 \rightarrow \pm 9, \pm 9 \rightarrow \pm 8$  und  $\pm 8 \rightarrow \pm 7$  beobachtet.<sup>[76]</sup> Die unregelmäßige Abfolge der Energieniveaus bestätigt auch hier, dass die Einführung von Termen vierter Ordnung notwendig ist.

Die mit diesen Methoden erhaltenen Spektren zeigen außer den Signalen, die eindeutig dem Grundzustand  $S=10$  zugeordnet werden können, einige weitere Signale, die entweder auf Minoritätsspezies, d.h. unvermeidlich auftretende Kristallfehler, oder auf Übergänge aus den niedrigsten angeregten Zuständen ( $S=9, 8$  usw.) hinweisen. Während Kristallfehler bereits mehrfach beschrieben wurden, sind die Belege für das Auftreten von Übergängen aus anderen Zuständen als  $S=10$  nicht gesichert. Da Messungen der spezifischen Wärmekapazität keine Hinweise auf eine Fernordnung in der Verbindung ergaben,<sup>[67,77]</sup> können Interclus-

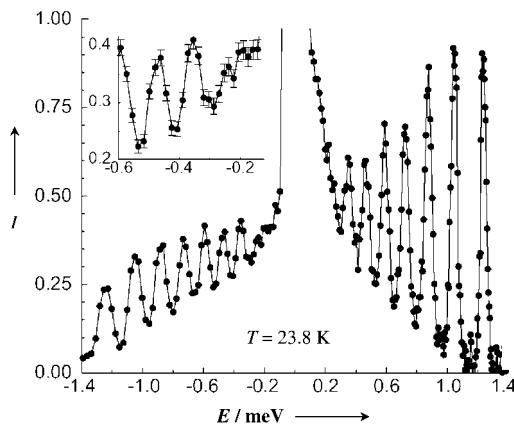


Abbildung 14. Inelastische Neutronenstreuung an einer Mn12ac-Probe bei 23.8 K. Der Einschub zeigt den Bereich niedriger Energie der linken Spektralflanke, die aus der Energieabgabe der Neutronen an die Probe resultiert. Nach Lit. [73].

terwechselwirkungen als Ursache für die Abweichung der  $\chi T$ -Werte von den für  $S=10$  erwarteten Werten ausgeschlossen werden.

Das einfachste Modell des Grundzustandes  $S=10$  beruht auf der Annahme, dass alle Mangan(III)-Spins im „Up“- und alle Mangan(IV)-Spins im „Down“-Zustand vorliegen. Ein-kristall-Streuexperimente mit polarisierten Neutronen stützen dieses Konzept.<sup>[78]</sup> Das berechnete magnetische Gesamt-moment stimmt zwar mit dem Sättigungswert von  $20\mu_B$  für  $S=10$  gut überein, allerdings ist die Spindichte an jedem Metallzentrum deutlich geringer als der Spin-only-Wert. Ein solcher Trend wurde anhand von Dichtefunktionalrechnun-gen vorhergesagt.<sup>[79,80]</sup> An den Nichtmetallatomen wurde keine signifikante Spindichte gefunden.

Als ein ferrimagnetischer Cluster muss Mn12ac angeregte Spinzustände  $S>10$  aufweisen. Im Prinzip können diese Niveaus bei hohen Feldstärken besetzt werden, da der Cluster im Grenzfall starker Felder den ferromagnetischen Grundzustand  $S=22$  einnehmen sollte. Zur Stabilisierung der hohen Spinzustände sind natürlich sehr hohe Felder notwen-dig, mit denen die relativ starken Austauschwechselwirkun-gen der Spins überwunden werden können. Solche Felder sind seit kurzem technisch realisierbar. Ein bei 800 T ausge-führtes Experiment<sup>[81]</sup> ergab eine Serie von Crossover-Prozessen von  $S=10$  nach  $S=11, 12$  usw. bis hin zu  $S=22$ . Die Crossover-Punkte liegen bei Flussdichten zwischen 300 und 600 T.

Mehrere Versuche wurden bislang unternommen, um das gesamte Spektrum der Spinniveaus von Mn12ac zu berech-nen<sup>[65,82,83]</sup> – keine einfache Aufgabe, geht doch die Zahl der Spin-Zustände in die hundertmillionen. In einem Lösungsansatz wird z.B. davon ausgegangen,<sup>[64]</sup> dass die in Abbildung 15 definierte Kopplungskonstante  $J_1$  eine stark antiferromagnetische Wechselwirkung zwi-schen einem Mangan(III)- und einem Mangan(IV)-Zentrum über eine zwei-fache Oxobrücke beschreibt. Die Kopplungskonstante  $J_2$  beschreibt die über eine einfache Oxobrücke vermittelte Wechselwirkung zwis-schen den Mangan(III)- und Mangan(IV)-Ionen,  $J_3$  die zwischen den Man-gan(IV)-Ionen und  $J_4$  die zwischen den Mangan(III)-Ionen. Der Austauschoperator wurde in der Form  $\mathcal{H}_{\text{ex}} = JS_a S_b$  gewählt.

Es wird angenommen, dass sich die vier Mn<sup>III</sup>-Mn<sup>IV</sup>-Paare, die durch  $J_1$  verknüpft sind, im Grundzustand  $S=\frac{1}{2}$  befinden und die Beiträge der angeregten Zustände  $S=\frac{3}{2}, \frac{5}{2}$  und  $\frac{7}{2}$  vernachlässigt werden können. Mit dieser Annahme wurden Stichprobenrechnungen ausgeführt, bei denen die Konstan-ten  $J_2, J_3$  und  $J_4$  in relativ kleinen Bereichen variiert wurden. Abhängig von den Parametern wurde gefunden, dass die berechneten Grundzustände zwischen  $S=8$  und  $S=10$  va-riieren.

Durch weitere Rechnungen wurden auch die angeregten Zustände beschrieben, die aus den Hochfeld-Experimenten zugänglich waren.<sup>[81]</sup> Unter der Annahme, dass die Beschrei-

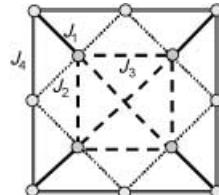


Abbildung 15. Modell für die Berechnung der Spinniveaus von Mn12ac.

bung der experimentellen Crossover-Felder richtig ist, lassen sich vollständige Rechnungen ausführen, zumal die Energien der höchsten angeregten Zustände durch Diagonalisierung relativer kleiner Matrizen berechnet werden können.<sup>[65]</sup> Die Parameter wurden bei diesen Rechnungen drastisch variiert, erlaubten allerdings keine Berechnung des Grundzustandes. Tupitsyn führte neue Parametersätze ein, die zeigen, dass die zuvor angewendeten Parameter nicht den Grundzustand  $S=10$  beschreiben.<sup>[82]</sup>

Kürzlich wurden mächtigere Rechentechniken implementiert,<sup>[83]</sup> die auf einem effizienten System zur Darstellung eines Zustandes in einem Computer durch eine einzelne Zahl sowie der Valenzstruktur(VB)-Methode beruhen.<sup>[84]</sup> Unter Anwendung des vollständigen Satzes an Spinzuständen wurde nachgewiesen, dass die anhand der vorherigen Näherungsrechnungen erhaltenen Werte einen falschen Grundzustand liefern. Stichproben belegen, dass mit  $J_1=149\text{ cm}^{-1}$  und  $J_2=59\text{ cm}^{-1}$  der Spin des Grundzustandes bei festem  $J_3$  sehr empfindlich von  $J_4$  abhängt. Die Güte der Parameter könnte durch Berechnung der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität geprüft werden. Die Wahl der Parameter beruht auf der Annahme, dass ein Grundzustand mit  $S=10$  vorliegt und der Zustand  $S=9$  um 35 K höher liegt. Mit  $J_3=59\text{ cm}^{-1}$  und  $J_4=-44\text{ cm}^{-1}$  liegt ein angeregter Zustand  $S=11$  bei 179 cm<sup>-1</sup> vor. Dieser sollte mit dem Grundzustand bei einem Feld von ca. 192 T kreuzen, ein Wert, der sich von dem experimentellen Wert von 382 T nicht allzu sehr unterscheidet. Auch der Lanczos-Formalismus, der für ein gegebenes  $S$  nur die niedrigsten Zustände berechnet,<sup>[86]</sup> wurde angewendet.<sup>[85]</sup> Ein Angleich lieferte als beste Parameter  $J_1=62$ ,  $J_2=61$ ,  $J_3=0$  und  $J_4=12\text{ cm}^{-1}$ . Die Parameter reproduzieren einen Zustand  $S=9$  bei ca. 35 K und die Energien der Zustände mit  $S>10$ .

Die magnetische Anisotropie von Mn12ac ist in erster Linie auf die Anisotropie der einzelnen Mangan(III)-Ionen aufgrund der Jahn-Teller-Verzerrung zurückzuführen. Mit einem definierten Grundzustand und für den Grenzfall starker Wechselwirkung kann der experimentelle Parameter der Nullfeldaufspaltung  $D$  als eine Linearkombination der Parameter der Einzelionen-Nullfeldaufspaltungen  $D_2$  und  $D_3$  der beiden kristallographisch unabhängigen Mangan(III)-Ionen Mn2 bzw. Mn3 ausgedrückt werden.<sup>[42]</sup> Ist der Grundzustand durch ein Kopplungsschema gegeben, das die acht Mangan(III)-Ionen ferromagnetisch zu einem Gesamtspin  $S_A=16$  und die vier Mangan(IV)-Ionen zu einem Gesamtspin  $S_B=6$  koppelt, so gilt für den Grundzustand  $S=10$  die Beziehung (17) ( $a_2=a_3=0.02845$ , berechnet mithilfe von Spinprojektionstechniken).<sup>[33]</sup>

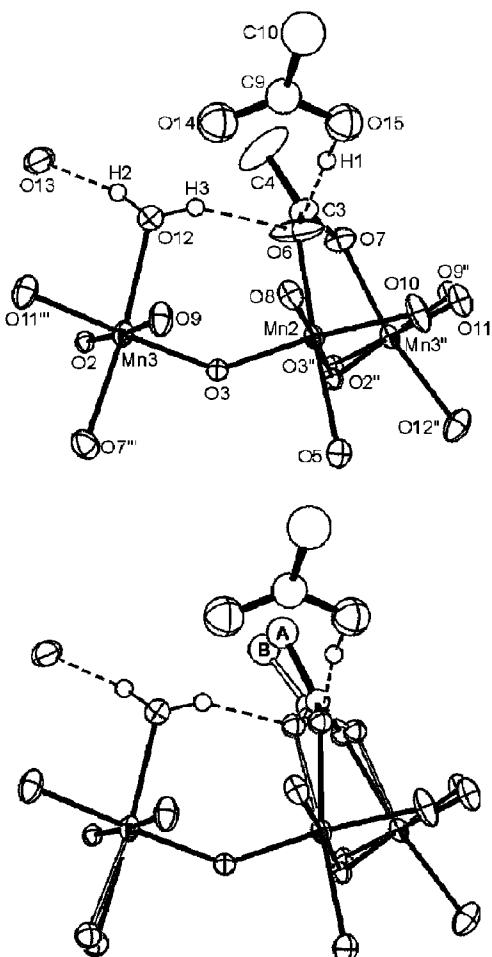
$$D_{\text{tot}} = a_2 D_2 + a_3 D_3 \quad (17)$$

Unter der vereinfachenden Voraussetzung  $D_2=D_3$  erhält man mit dem experimentellen  $D$ -Wert:  $D_2=-2.0\text{ cm}^{-1}$ . Die Übereinstimmung mit experimentellen Daten isolierter Mangan(III)-Komplexe ist annehmbar. Analoge Ausdrücke für die Terme vierter Ordnung wurden ebenfalls ausgearbeitet,<sup>[42]</sup> allerdings kann man in diesem Fall auf keine gesicherten Einzelionendaten zurückgreifen.

Zur Abschätzung der magnetischen Anisotropie von Mn12ac wurden First-Principles-DFT-Rechnungen ausgeführt,<sup>[79, 80]</sup> die zunächst von nackten Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>-Clustern ausgingen. Es überrascht kaum, dass diese Cluster bezüglich ihrer Struktur und magnetischen Eigenschaften mit Mn12ac wenig gemeinsam haben. Interessanter ist, dass der berechnete vollständige Cluster entsprechend den experimentellen Befunden einen Grundzustand  $S=10$  hat. Die Dichte der ungepaarten Spins ist hauptsächlich auf den Manganionen lokalisiert. Sie ist negativ für den inneren Tetraeder und positiv für den äußeren Ring. Aus Rechnungen geht hervor, dass auch auf den verbrückenden Oxogruppen signifikant Spindichte lokalisiert ist. Die Beiträge zweiter Ordnung zur Barriere, die durch Einführung der Spin-Bahn-Kopplung in die Rechnungen abgeschätzt wurden, stimmen erstaunlich gut mit den experimentellen Daten überein.

Auch komplexere Phänomene, darunter die Beiträge der Spin-Spin-Wechselwirkung zur magnetischen Anisotropie, wurden berücksichtigt.<sup>[87]</sup> Die dipolaren Intraclusterwechselwirkungen scheinen nur eine geringe Rolle zu spielen, während die Wechselwirkungen, die auf dem antisymmetrischen Austausch beruhen, eine größere Bedeutung haben dürften. Detaillierte Rechnungen wurden unter der Annahme eines dominanten  $J_1$ -Werts ausgeführt.<sup>[88]</sup> Um der experimentellen Nullfeldaufspaltung zu genügen, wurden für den antisymmetrischen Austausch Beiträge zwischen  $-1$  und  $+10\text{ cm}^{-1}$  eingeführt. Leider kann dieser Beitrag nicht verlässlich abgeschätzt werden. Des Weiteren erfordern die Rechnungen eine Reduktion der Symmetrie des Moleküls.

Eine sehr mächtige Technik zur Abschätzung der magnetischen Anisotropie von Metallclustern basiert auf der Kristallfeldanalyse der magnetischen Anisotropien der Metallzentren mithilfe der erwähnten Projektionstechnik.<sup>[89]</sup> Es wurde nachgewiesen,<sup>[90]</sup> dass die magnetische Anisotropie von Mangan(III)-Ionen mit hoher Zuverlässigkeit bestimmt werden kann, wenn man das durch die Liganden erzeugte Kristallfeld berücksichtigt und die reale Geometrie der Koordinationssphäre mithilfe des Angular-Overlap(AO)-Modells einführt.<sup>[91]</sup> Beim AO-Modell handelt es sich um ein Ligandenfeldmodell,<sup>[92]</sup> das für jedes Donoratom auf Molekülorbitalen basierende  $e_{\sigma}$ - und  $e_{\pi}$ -Parameter nutzt und besonders für die Beschreibung von Winkelverzerrungen in einem Ligandenfeld geeignet ist. Im Fall der Mn12ac-Struktur konnte mit dem AO-Modell insbesondere der Einfluss der Fehlordnung auf die magnetische Anisotropie ermittelt werden.<sup>[93]</sup> Die Fehlordnung der Mn2-Mn3-verbrückenden Acetatliganden, die auf der Gegenwart von Essigsäuremolekülen in zwei unterschiedlichen Positionen A und B beruht, kann durch Betrachtung der Tieftemperatur-Röntgenkristallstruktur modelliert werden (Abbildung 16). Die Besetzungs faktoren dieser Acetatliganden und die der kristallisierten Essigsäure liegen nahe bei 0.5. Sind beide vorhanden, so kann die Essigsäure eine Wasserstoffbrücke zu dem Acetatliganden ausbilden. Die vier röntgenstrukturanalytisch bestimmten, unterschiedlichen Koordinationsumgebungen der Mangan(III)-Ionen wurden zur Berechnung der magnetischen Anisotropie mit dem AO-Ansatz genutzt. Die  $e_{\sigma}$ - und  $e_{\pi}$ -Parameter der Donoratome wurden aus der Literatur<sup>[89]</sup> entnommen und unter Annahme eines exponentiellen Zu-



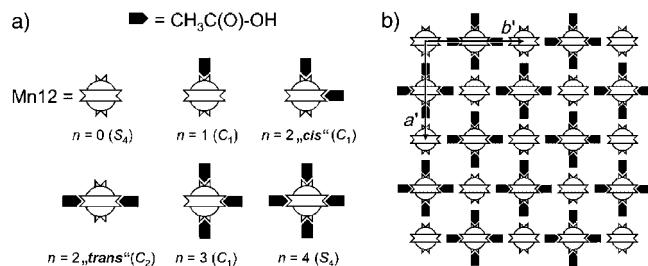
**Abbildung 16.** Koordinationssphäre von Mn2 und Mn3, bestimmt durch anisotrope Verfeinerung der thermischen Auslenkungsparameter von C3, C4, O6 und O7 (oben) und durch ein isotropes Modell zur Anpassung der Fehlordnung (unten). Die thermischen Auslenkungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Methylwasserstoffatome wurden der Übersicht halber weggelassen.

**Tabelle 3:** Berechnete Parameter der magnetischen Anisotropie von Mn<sup>III</sup>.

| Lage                         | D [K] | E [K] | $\delta$ [°] <sup>[a]</sup> |
|------------------------------|-------|-------|-----------------------------|
| Mn2A                         | -4.92 | 0.40  | 11.6                        |
| Mn2B                         | -5.27 | 0.27  | 10.7                        |
| Mn3A                         | -4.57 | 0.10  | 37.2                        |
| Mn3B                         | -4.40 | 0.07  | 37.1                        |
| „flipped“ Mn3 <sup>[b]</sup> | -4.64 | 0.06  | 58.4                        |

[a]  $\delta$ : Winkel zwischen der leichten Achse einer Manganlage und der kristallographischen *c*-Achse. [b] Die verlängerte Achse von Mn3 zeigt nun auf einen Oxoliganden (siehe Abschnitt 7.3 und 7.5).

sammenhangs hinsichtlich effektiver Metall-Ligand-Abstände korrigiert. In Tabelle 3 sind die Ergebnisse dieser Rechnungen zusammengefasst. Die Parameter *D* und *E* und die Richtung der leichten Achse werden durch die Wechselwirkung mit dem Essigsäuremolekül nur wenig beeinflusst, wenngleich die Abweichung von der tetragonalen Symmetrie beträchtlich sein kann. Vorstellbar sind sechs Isomere von



**Abbildung 17.** a) Sechs Wasserstoffbrückenisomere von Mn12ac; b) eine mögliche Anordnung von Isomeren unter Beibehaltung der tetragonalen Symmetrie.

Mn12ac, die sich in der Zahl ( $n = 0, 1, 4$ ) und der Anordnung der wasserstoffverbrückten Acetatliganden unterscheiden (Abbildung 17). Eine strenge Axialsymmetrie kann offensichtlich nur im Fall der regelmäßigen Isomere ( $n = 0$  und  $n = 4$ ) beibehalten werden. Eine solche Anordnung würde jedoch zu einer Überstruktur mit einer verdoppelten Gitterkonstanten ( $a' = b' = 2a$ ) führen, die experimentell nicht nachgewiesen wurde. Die Parameter der Nullfeldaufspaltung der sechs Isomere lassen sich leicht nach Gleichung 18 berechnen, in der die Parameter *D* durch Tensoren ersetzt sind.

$$\mathbf{D}_{\text{tot}} = d_2 \sum_{i=1}^4 \mathbf{R}_i^T \mathbf{D}_2^{\alpha(i)} \mathbf{R}_i + d_3 \sum_{i=1}^4 \mathbf{R}_i^T \mathbf{D}_3^{\alpha(i)} \mathbf{R}_i \quad (18)$$

$\alpha(i)$  beschreibt die Fehlordnung, die durch Essigsäuremoleküle in den beiden Lagen A oder B induziert wird.  $\mathbf{D}_2^{\alpha(i)}$  und  $\mathbf{D}_3^{\alpha(i)}$  sind die Tensoren der Nullfeldaufspaltung der Einzelionen in den Mn2- und Mn3-Positionen, die durch die *i*-te Symmetrieeoperation der  $S_4$ -Punktgruppe erzeugt werden. Axial und diagonal zu dem von den Kristallachsen aufgespannten Koordinatensystem ist der resultierende Tensor  $\mathbf{D}_{\text{tot}}$  ausschließlich für  $n = 0$  und  $n = 4$ . In den vier anderen Fällen treten von null verschiedene diagonale Terme auf, und die Diagonalisierung der Matrix führt zu *D* und *E* sowie zum Winkel  $\theta$  zwischen der leichten Achse und der kristallographischen *c*-Achse (Tabelle 4). Die leichte Achse weicht jeweils nur gering von der kristallographischen *c*-Achse ab. Die sechs Isomere haben sehr ähnliche *D*-Werte (innerhalb von  $\pm 2\%$ ), ein Ergebnis, das angesichts der eingeführten Näherungen (Definition der Grundzustandswellenfunktion und der zugehörigen Projektionskoeffizienten, die Vernachlässigung von Termen höherer Ordnung usw.) gut mit den experimentellen Werten in Tabelle 2 in Einklang steht.

## 7.2. Langsame Relaxation und Quantentunneln der Magnetisierung in Mn12ac

Wie in Abschnitt 3 erläutert wurde, führt die große Nullfeldaufspaltung des Grundzustandes  $S = 10$  zu einer Barriere der Reorientierung der Magnetisierung bei niedriger Temperatur. Mit einem Hamilton-Operator, der nur Terme zweiter Ordnung einschließt, erhält man für Mn12ac eine Barriere von ca. 70 K. Experimentell wurde herausgefunden, dass die Relaxation der Magnetisierung einem thermisch

**Tabelle 4:** Berechnete magnetische Anisotropie und Tunnelaufspaltung der Mn12ac-Isomere.

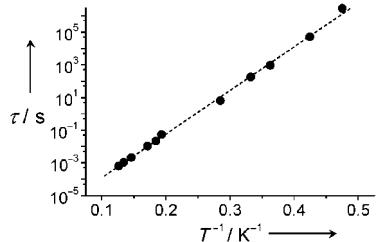
| Isomer       | $c$ [%] | $D$ [K] | $E$ [K]               | $\theta$ [°] | $\Delta_{-10,4}$ ( $n=6$ ) <sup>[a]</sup> |
|--------------|---------|---------|-----------------------|--------------|-------------------------------------------|
| $n=0$        | 6.25    | 0.759   | 0                     | 0            | 0                                         |
| $n=4$        | 6.25    | 0.797   | 0                     | 0            | 0                                         |
| $n=1$        | 25      | 0.769   | $2.34 \times 10^{-3}$ | 0.3          | $8.8 \times 10^{-8}$                      |
| $n=2, cis$   | 25      | 0.778   | $1.87 \times 10^{-4}$ | 0.4          | $7.0 \times 10^{-9}$                      |
| $n=2, trans$ | 12.5    | 0.778   | $4.70 \times 10^{-3}$ | 0            | $1.7 \times 10^{-7}$                      |
| $n=3$        | 25      | 0.788   | $2.35 \times 10^{-3}$ | 0.3          | $8.9 \times 10^{-8}$                      |
| „flipped“    | n.b.    | 0.754   | $4.39 \times 10^{-2}$ | 9.0          | $7.3 \times 10^{-7}$                      |

[a] Die Tunnelaufspaltung wurde für ein Crossover von  $M_s = 10$  und  $M_s' = 4$  berechnet, entsprechend  $n = 6$  [siehe Gl. (11)], unter der Annahme der in Lit. [73] angegebenen Nullfeldaufspaltungsparameter, jedoch unter Berücksichtigung des in der vierten Spalte angegebenen  $E$ -Terms.

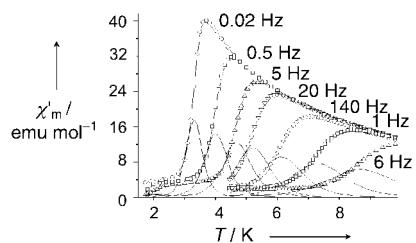
aktivierten Verhalten folgt und sich durch die Parameter  $\tau_0 = 2.1 \times 10^{-7}$  s und  $\Delta/k = 62$  K beschreiben lässt.<sup>[20]</sup> Abbildung 18 zeigt die Abhängigkeit von  $\ln(\tau)$  von der Temperatur. Bei z. B. 2 K ergibt sich eine Relaxationszeit im Bereich von Monaten. Neuere Untersuchungen lassen darauf schließen, dass die Relaxationszeit unterhalb von 2 K nur noch geringfügig von der Temperatur abhängt und bei 1.5 K ca. 50 Jahre beträgt.<sup>[94]</sup>

Der erste Hinweis auf eine langsame Relaxation der Magnetisierung stammte aus AC-Suszeptibilitätsmessungen (Abbildung 19).<sup>[19,95]</sup> Bei einem solchen Experiment sollte dann ein phasenverschobenes Signal  $\chi''$  auftreten, wenn die Frequenz der Relaxation der Probenmagnetisierung niedriger ist als die Frequenz des Wechselstrom-Magnetfeldes.<sup>[27]</sup> Bei der Temperatur, bei der  $\chi''$  ein Maximum durchläuft, ist die Frequenz der Relaxation der Magnetisierung gleich der Wechselstromfrequenz.

Wegen der langen Relaxationszeit kann magnetische Hysterese auftreten.<sup>[20]</sup> So wurde in Einkristallexperimenten in einem äußeren Magnetfeld parallel zur ausgezeichneten Achse eine gestufte Hysterese gemessen (Abbildung 20).<sup>[96,97]</sup> Frühe Experimente wurden mit einem Bündel von Kristallen



**Abbildung 18.** Relaxationszeit der Magnetisierung von Mn12ac in Abhängigkeit von der Temperatur. Die gepunktete Linie wird durch einen Arrhenius-Ansatz beschrieben ( $\tau_0 = 2.1 \times 10^{-7}$  s,  $\Delta/k = 62$  K).

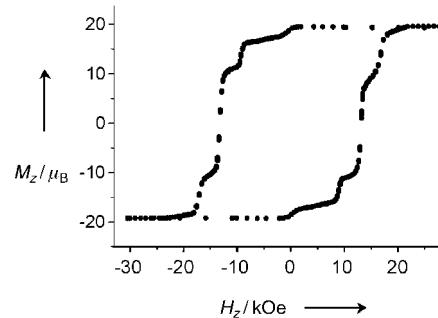


**Abbildung 19.** Temperaturabhängigkeit der phasengleichen magnetischen AC-Suszeptibilität von Mn12ac bei unterschiedlichen Frequenzen.

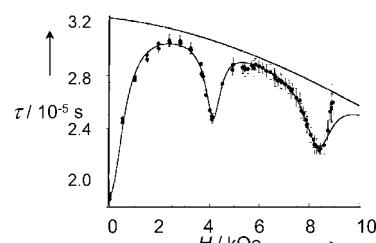
ausgeführt,<sup>[96]</sup> deren *c*-Achse parallel zum Magnetfeld orientiert war. Die Kristalle wurden in einem starken Feld bei Raumtemperatur ausgerichtet, wobei man die ausgeprägte Formanisotropie der Mikrokristalle nutzte. Die Ausbildung der Stufen, die im Übrigen nicht auf den Barkhausen-Effekt zurückzuführen ist,<sup>[27]</sup> wurde mit einem thermisch vermittelten Quantentunneln der Magnetisierung in Verbindung gebracht.<sup>[35–41]</sup> Ähnliche Ergebnisse waren zuvor auf Basis von AC-Messungen der magnetischen Suszeptibilität erhalten worden.<sup>[67]</sup> Die Stufen

treten bei den Feldstärken auf, bei denen Paare von Energieniveaus entartet sind. Da bei diesen Feldern zwei Mechanismen wirken (thermisch aktiviertes Tunneln und Quantentunneln) entsprechen die Stufen relativen Minima der Relaxationszeiten. In den abgeflachten Bereichen der Hysteresekurve ist die Entartung der Zustände aufgehoben und das Quantentunneln unterbrochen, was sich in längeren Relaxationszeiten äußert. Abbildung 21 zeigt die Abhängigkeit der Relaxationszeit der Magnetisierung vom Magnetfeld. Das Hystereseverhalten konnte durch eine Reihe magnetischer Verfahren bestätigt werden,<sup>[98–103]</sup> und auch Techniken wie Messung der spezifischen Wärmekapazität<sup>[104–106]</sup> oder NMR-Spektroskopie<sup>[107,108]</sup> führten zu ähnlichen Ergebnissen.

Zum endgültigen Beweis des Auftretens von Quantentunneln wird bisweilen auf die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit verwiesen. Im Fall von Mn12ac lässt sich dieses Phänomen allerdings experimentell nicht nachweisen.



**Abbildung 20.** Magnetische Hysterese eines Einkristalls von Mn12ac in einem Feld parallel zur tetragonalen Achse bei 2.1 K. Nach Lit. [97].



**Abbildung 21.** Abhängigkeit der Relaxationszeit der Magnetisierung von Mn12ac vom Magnetfeld ( $T = 8.5$  K). Die Ergebnisse wurden aus AC-Suszeptibilitätsmessungen bei einer Frequenz von 5.37 kHz erhalten. Nach Lit. [240].

Da die Relaxationszeit unterhalb von 2 K extrem lang wird und man die Temperatur demzufolge sehr lange konstant halten müsste, sind verlässliche Messungen praktisch unmöglich. In einem starken axialen Feld kann allerdings auch bei tiefen Temperaturen Relaxation beobachtet werden. Die Relaxation ist mit den Übergängen vom metastabilen Zustand  $M_s = -10$  zu den  $M_s'$ -Zuständen verknüpft. Je größer das angelegte Feld ist, desto kleiner ist  $|M_s'|$ . Die Relaxation wird sowohl durch die Verkleinerung der Barriere als auch durch die effizientere Beimischung von Zuständen mit kleinerem  $|M_s'|$  beschleunigt. Bei Vorliegen einer Axialanisotropie vierter Ordnung (z.B. bei Mn12ac) tritt das resonante Tunneln unterschiedlicher  $M_s \rightarrow M_s'$ -Paare bei unterschiedlichen Feldstärken auf. Es konnte bestimmt werden,<sup>[87,109–112]</sup> welche Zustandspaare beteiligt sind und bei welchen Temperaturen ausschließlich der metastabile Grundzustand  $M_s = 10$  beteiligt ist. Es wurde theoretisch gezeigt<sup>[113]</sup> und experimentell bestätigt,<sup>[111]</sup> dass der Übergang von thermisch aktiviertem Tunneln zum Grundzustandstunneln je nach Stärke des Transversalfeldes als ein Prozess erster oder zweiter Ordnung verlaufen kann (Abbildung 22). Interessanterweise werden alle Resonanzen beobachtet, obwohl die tetragonale Symmetrie der Transversalanisotropie nur das Auftreten jeder vierten Stufe (entsprechend  $M_s - M_s' = 4n$ ) ermöglicht.

Eine Transversalanisotropie zweiter Ordnung, die für die meisten Moleküle im Mn12ac-Kristall erwartet wird,<sup>[93]</sup> ermöglicht „geradzahlige“ Übergänge ( $2n$ ), während „ungeradzahlige“ ( $2n + 1$ ) nur in einem transversal angelegten Feld auftreten. Eine genaue Analyse der Abhängigkeit der Magnetisierung von der Sweepingfrequenz des axialen Magnetfeldes ergab,<sup>[114]</sup> dass die Anteile der „geradzahligen“ Übergänge der inversen Magnetisierung gut durch eine einzelne Kurve wiedergegeben werden, wenn man diese Anteile als Funktion eines Skalierungsparameter aufträgt. Der Skalierungsparameter ist dann proportional zum Logarithmus der inversen Sweepingfrequenz des Feldes. Ein solches experimentelles Verhalten kann mit der breiten Verteilung einer Transversalanisotropie zweiter Ordnung erklärt werden. Es

wurde vorgeschlagen,<sup>[115]</sup> dass ein geringer Anteil (0.01 %) an fehlgeordneten Molekülen in der Kristallstruktur und ein damit verbundener weitreichender Gradient der magnetischen Anisotropie die Verteilung des Parameters  $E$  und das daraus folgende Skalierungsgesetz verursacht. Kristallfeldrechnungen haben jedoch gezeigt, dass die magnetische Anisotropie durch eine starken Störung der Struktur (z.B. durch die Gegenwart eines wasserstoffverbrückten Essigsäuremoleküls) nur geringfügig beeinflusst wird. Weitreichende Effekte durch fehlgeordnete Moleküle sollten daher sehr klein sein.<sup>[93]</sup> Die experimentell beobachtete breite Verteilung könnte vielmehr durch die Gegenwart von Isomeren mit deutlich unterschiedlichen Transversalanisotropien vorgetäuscht werden.

Wir haben uns noch nicht mit der Frage befasst, wie Relaxationszeiten eigentlich gemessen werden. Bei der direktesten Methode, die nur bei hinreichend großen  $\tau$  anwendbar ist, wird die Probe (bevorzugt in kristalliner Form) gesättigt, das Feld abgeschaltet und das Abklingen der Magnetisierung mit der Zeit gemessen. Im einfachsten Falle, d.h. wenn nur ein einziger Abklingmechanismus wirkt, entwickelt sich die Magnetisierung nach der in Gleichung (4) angegebenen Exponentialfunktion. Gewöhnlich wird ein komplexerer Verlauf beobachtet, an den eine erweiterte Exponentialfunktion (19) angepasst wird.<sup>[116,117]</sup>

$$M(t) = M_{\text{eq}} + [M(0) - M_{\text{eq}}] \exp[-(t/\tau)^{\beta}] \quad (19)$$

$M_{\text{eq}}$  und  $M(0)$  stehen für die Gleichgewichts- bzw. Anfangsmagnetisierung, und  $\beta$  ist ein Koeffizient zwischen 0 und 1. Diese erweiterte Exponentialfunktion wird ähnlich verwendet wie das Curie-Weiss-Gesetz der magnetischen Suszeptibilität und berücksichtigt alle Abweichungen vom einfachen exponentiellen Verhalten. Im Fall von Mn12ac weicht die Relaxation bei kurzen Messzeiten von einem einfachen Exponentialverlauf ab (vermutlich wegen dipolarer Wechselwirkungen mit Nachbarmolekülen),<sup>[94,99]</sup> während bei längeren Messzeiten eine einfache Exponentialfunktion sehr gut reproduziert wird. Der Mechanismus, über den die Dipolfelder ein nichtexponentielles Abklingen bewirken, kann leicht veranschaulicht werden: Nach Sättigung der Probe und anschließendem Abschalten des Feldes befindet sich das System weit weg vom Gleichgewicht und beginnt zu relaxieren. Das Feld, das vom relaxierenden Molekül effektiv wahrgenommen wird, hängt vom Zustand der Nachbarmoleküle ab, sodass jedes Molekül einem anderen Feld ausgesetzt ist.

In einigen Fällen wurde die erweiterte Exponentialfunktion an die vollständigen Datensätze angepasst, meist jedoch wurde der Anfangsbereich vernachlässigt und der weitere  $M/t$ -Verlauf mit einer einfachen Exponentialfunktion ausgewertet. So fanden Thomas et al.,<sup>[94]</sup> dass sich die Entwicklung der Magnetisierung eines Mn12ac-Einkristalls oberhalb von 2.8 K mit einer einfachen Exponentialfunktion beschreiben lässt. Unterhalb von 2.0 K folgt die Anfangsrelaxation dem Quadratwurzelgesetz (20), das auf theoretischen Studien von Prokof'ev und Stamp<sup>[118,119]</sup> zum dipolaren und/oder hyperfeinvermittelten Tunneln beruht.

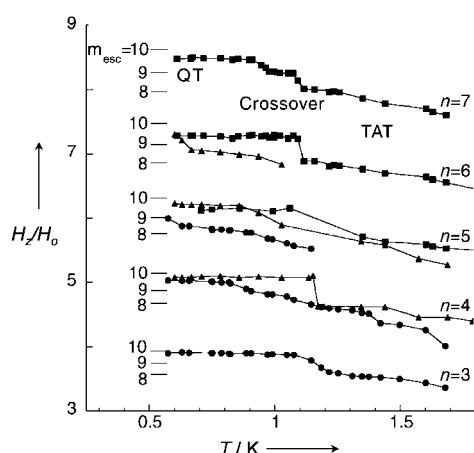


Abbildung 22. Temperaturabhängigkeit der Peakpositionen bezogen auf den Einheitswert  $H_0 = 4.2$  kOe.  $\theta = 0^\circ$  (■),  $20^\circ$  (▲),  $35^\circ$  (●); QT = Quantentunneln, TAT = thermisch aktiviertes Tunneln. Nach Lit. [111].

$$M(t) = M(0)_{\text{in}} + [M_{\text{eq}} - M(0)](t/\tau)^{1/2} \quad (20)$$

Auch durch Messung der spezifischen Wärmekapazität können Relaxationszeiten bestimmt werden. In einer Reihe von komplizierten Experimenten setzten Fominaya et al.<sup>[120]</sup> ein Nanokalorimeter ein, um die spezifische Wärmekapazität von Mn12ac-Einkristallen in einem Magnetfeld parallel zur tetragonalen Achse in Abhängigkeit von der Frequenz zu messen. Das Nanokalorimeter bestand aus einer 3 µm dicken Siliciummembran in einem evakuierten Gefäß, die über zwölf schmale Siliciumbrücken mit dem Wärmebad verknüpft ist. Auf der einen Seite der Membran sind ein planares NbN-Thermoelement und ein CuNi-Heizelement angebracht; die Proben werden mit einem Adhäsiv an die andere Seite geklebt. Mit diesem experimentellen Aufbau, der sowohl die Untersuchung von sehr kleinen Kristallen als auch die exakte Messung der Probentemperatur ermöglicht, wird die absolute spezifische Wärmekapazität  $C$  bei der Frequenz  $\omega$  gemessen [Gl. (21)].

$$|C(\omega)| = \sqrt{C_{\text{uni}}^2 + \frac{C_{\text{bi}}^2 - C_{\text{uni}}^2}{1 + \omega^2 \tau^2}} \quad (21)$$

$C_{\text{bi}}$  ist die spezifische Wärmekapazität im Bilateralzustand (d.h., die Zustände auf beiden Seiten der Barriere sind zugänglich). Im Unilateralzustand (d.h., die Zustände auf der anderen Seite der Barriere sind nicht zugänglich) ist die spezifische Wärmekapazität auf  $C_{\text{uni}}$  beschränkt. Für den Grenzfall  $\omega\tau \gg 1$  (d.h.  $\tau \rightarrow \infty$ ) gilt nach Gleichung (21):  $C(\omega) = C_{\text{uni}}$ . Dies bedeutet, dass Sprünge über die Potentialbarriere hinweg bei der Messzeit  $2\pi/\omega$  nicht möglich sind. Im anderen Grenzfall  $\omega\tau \ll 1$  (d.h.  $\tau \rightarrow 0$ ) ist  $C(\omega)$  gleich dem Gleichgewichtswert  $C_{\text{bi}}$ . Im Resonanzfall, d.h. wenn die Relaxation aufgrund des Tunnelmechanismus beschleunigt wird, gelangt das System plötzlich in den Bilateralzustand, und die spezifische Wärmekapazität steigt unmittelbar an (Abbildung 23).<sup>[106]</sup> Die Relaxationszeit [Gl. (22)] berechnet sich nach Gleichung (21) zu:

$$\tau = \frac{1}{\omega} \sqrt{\frac{C^2(\omega) - C_{\text{bi}}^2}{C_{\text{uni}}^2 - C^2(\omega)}} \quad (22)$$

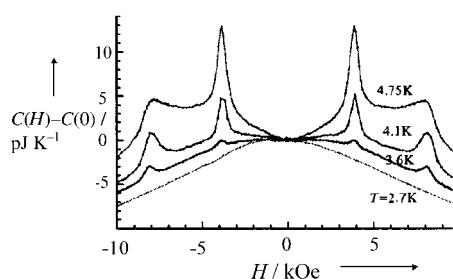


Abbildung 23. Abhängigkeit der spezifischen AC-Wärmekapazität (10 Hz) eines Mn12ac-Einkristalls. Das Feld ist parallel zur tetragonalen Achse angelegt. Nach Lit. [106].

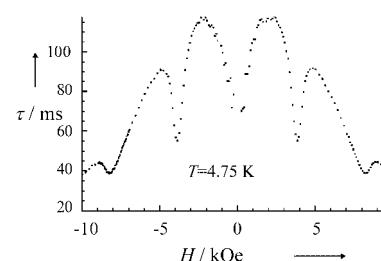


Abbildung 24. Feldabhängigkeit der Relaxationszeit der Magnetisierung eines Mn12ac-Einkristalls, erhalten aus AC-Messungen der spezifischen Wärmekapazität. Nach Lit. [105].

Abbildung 24 gibt die experimentell bestimmten Relaxationszeiten in Abhängigkeit von einem axialen Magnetfeld wieder.<sup>[105]</sup> Die Werte stimmen recht gut mit den Ergebnissen anderer Messverfahren überein. Vor allem zeigen sie das gewisse Verhalten mit Spitzen und Minima bei  $H_n = nH_0$  ( $n = 0, 1, \dots$ ;  $H_0 = 0.45$  T).

### 7.3. Tunnelmechanismen und Quantenkohärenz in Mn12ac

Die in Abschnitt 7.2 beschriebenen Messungen liefern uns zumindest für den thermisch aktivierte Bereich ein klares Bild von den Quantentunneleffekten in Mn12ac. Eine Reihe von theoretischen Studien, in denen insbesondere die Rolle der Phononenkopplung berücksichtigt wurde, führte zu jeweils ähnlichen Resultaten.<sup>[35,36,38-40,121]</sup> Detaillierte Vergleiche mit den experimentellen Daten zeigen, dass der eine oder andere Parameter noch nicht exakt reproduziert werden kann, aber im Wesentlichen ist die Theorie stimmt.

Einige Fragen müssen allerdings noch beantwortet werden. So fehlt bislang ein detailliertes Verständnis des Relaxationsmechanismus bei tiefen Temperaturen und im Grenzfall des kleinen statischen Transversalfeldes sowie der möglichen Beobachtung von Quantenkohärenz. Unfraglich ist, dass ein Tunneln nur dann beobachtet werden kann, wenn die  $\pm M$ -Niveaus aufspalten, und unfraglich ist auch, dass diese Aufspaltung klein ist. Darüber hinaus verlangen die Auswahlregeln, die sich aus den Termen zweiter oder vierter Ordnung der Transversalanisotropie ableiten, dass das Tunneln bei „ungeradzahligen“ Übergängen unterdrückt wird. Es muss daher noch andere Mechanismen geben, die einen Tunnelprozess ermöglichen.

Inhärente Ursachen einer Tunnelaufspaltung sind die in Gegenwart magnetischer Kerne (z.B.  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{55}\text{Mn}$ ) auftretenden Hyperfeinfelder sowie die Dipolfelder, die von anderen Mn12ac-Molekülen im Gitter erzeugt werden. Auch durch ein äußeres Magnetfeld senkrecht zur tetragonalen Achse lassen sich die  $\pm M$ -Niveaus aufspalten (störende äußere Magnetfelder können aus diesem Grund im Übrigen auch eine Fehlerquelle sein). In einem Einkristallexperiment ist es sehr schwierig, das äußere Feld exakt parallel zur tetragonalen Achse auszurichten, wobei eine Abweichung von der Parallelität zu einer von null verschiedenen Komponente in der tetragonalen Ebene führt. Es wird angenommen, dass das Hyperfeinfeld hauptsächlich durch die  $^{55}\text{Mn}$ -Kerne mit Spin  $I = 5/2$  erzeugt wird, die auf den Positionen

höchster Spindichte gefunden werden. Die Hyperfeinkopp lungskonstante der Manganionen liegt bei 10 mT, ein Wert, der anhand von NMR-Spektren bestätigt wird (siehe Abschnitt 7.4).

Die Tunnelaufspaltung von Mn12ac im Grundzustand  $M_S = \pm 10$  liegt in der Größenordnung 10<sup>-10</sup> K – und ist damit viel kleiner als die Dipol- und Hyperfeinfelder! Eine Abschätzung dieser Beiträge zur Dublettaufspaltung des Grundzustands ergibt einen Wert  $\Delta$  zwischen 0.1 und 0.5 K. Von einem einfachen theoretischen Standpunkt aus dürfte demzufolge kein Tunneln möglich sein. Zur Lösung dieses Problems schlugen Prokof'ev und Stamp<sup>[118,119]</sup> ihre PS-Theorie vor, nach der die Dipol- und die Hyperfeinfelder durch zeitliche Änderung der Verzerrung an jeder Molekülpolymerposition kontinuierlich mehr und mehr Moleküle in Resonanz versetzen können. Mithilfe von Abbildung 25 soll dieser Ansatz veranschaulicht werden: Die schnelle Fluktuation der Hyperfeinfelder versetzt Moleküle in Resonanz. Die Dipolfelder der tunnelnden Spins können die Entartung aufheben und entlassen so eine große Zahl von Nachbarspins aus der Resonanz. Die graduelle Anpassung der Dipolfelder über die Probe (bis 0.03 T in Mn12ac) durch Tunnelrelaxation versetzt allerdings weitere Moleküle in Resonanz und ermöglicht so eine kontinuierliche Langzeitrelaxation. Dies sollte in einer schnellen Relaxation bei kurzen Messzeiten und einer langsamen logarithmischen Relaxation bei langen Messzeiten resultieren.

Nach der PS-Theorie lässt sich die Kurzzeit-Relaxation der Magnetisierung durch Gleichung (23) ausdrücken.

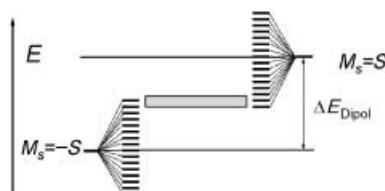
$$M(H, t) = M(0) + [M_{\text{eq}}(H) - M(0)][\Gamma_{\text{sqrt}}(H)t]^{1/2} \quad (23)$$

Die Größe  $\Gamma_{\text{sqrt}}(H)$ , die Tunnelrate, erhalten aus der Wurzelabhängigkeit des Abfalls der Magnetisierung, wird durch den Ausdruck (24) beschrieben.

$$\Gamma_{\text{sqrt}}(H) \propto (\Delta_T^2/h) P(H) \quad (24)$$

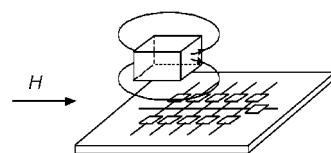
$\Delta_T$  steht für die Tunnelaufspaltung in Resonanzbedingung,  $P(H)$  ist die Normalverteilung der Moleküle, die mit dem angelegten Feld  $H$  in Resonanz sind. Sie ergibt sich aus der Messung von  $\Gamma_{\text{sqrt}}(H)$  in Abhängigkeit von der Feldstärke.

Eine experimentelle Bestätigung dieser Theorie gelang mit Mikro-SQUID-Messungen (SQUID = supraleitender Quanteninterferenzdetektor) an Mn12ac.<sup>[122]</sup> Der experi-



**Abbildung 25.** Interne Dipolfelder ändern die Energien der beiden Niveaus, die durch die Tunnelwechselwirkung aufgespalten sind, und verhindern so das Tunneln. Hyperfeinwechselwirkungen stellen durch effektive Verbreiterung der Niveaus das Gleichgewicht von linken und rechten Niveaus wieder her (schattierter Bereich).

mentelle Aufbau ist in Abbildung 26 skizziert.<sup>[123]</sup> Die Empfindlichkeit eines Mikro-SQUID liegt bei 10<sup>-17</sup> emu und ist damit etwa zehn Größenordnungen besser als die eines herkömmlichen SQUID. Eine Anordnung von Mikro-SQUIDS auf einem Chip wird als Magnetometer genutzt. Zur Messung wird die Probe auf dem Chip platziert, sodass sich einige SQUIDS direkt unter der Probe und andere daneben befinden.



**Abbildung 26.** Schema der Mikro-SQUID-Anordnung, die in hochempfindlichen Magnetometern eingesetzt wird. Die Probe wird direkt über dem Draht der SQUID-Schleife platziert. Nach Lit. [127].

Bei den SQUID-Experimenten wird die schnelle Relaxation einer Minoritätsspezies detektiert,<sup>[124]</sup> die nur in kleinen Anteilen von 2 bis 4 % vorliegt und sich deutlich von den sechs in Abschnitt 7.1 behandelten Isomeren unterscheidet. Wegen ihrer geringen Konzentration ist sie röntgenstrukturanalytisch nicht detektierbar, es wird jedoch angenommen, dass sie einem zwölfkernigen Cluster entspricht, bei dem die Längsachse eines Mangan(III)-Ions in eine andere Richtung gekippt ist. Eine solche Modifikation wurde bei zwei Isomeren der *p*-Methylbenzoat-Derivate der Mn12ac-Cluster gefunden (siehe Abschnitt 7.5).<sup>[125]</sup> Auch hier kann anhand von Kristallfeldrechnungen mit dem AOM-Ansatz die Änderung des Tensors der magnetischen Anisotropie aufgrund der geänderten Mangan(III)-Lage abgeschätzt werden (siehe Tabelle 3). Wenn eines dieser Zentren vorhanden ist, wächst die transversale magnetische Anisotropie um eine Größenordnung (Tabelle 4), und der Tunnelprozess wird beschleunigt. Aus der Messung von  $\Gamma_{\text{sqrt}}(H)$  erhält man die Normalverteilung von Molekülen, die sich mit dem angelegten Feld in Resonanz befinden. Dazu lässt man einen Teil der Moleküle durch Tunneln relaxieren (ein als „Lochgraben“ bezeichneter Prozess), was nur dann möglich ist, wenn das angelegte und das interne Feld die Resonanzbedingungen erfüllen.<sup>[126,127]</sup> Da sich das interne Dipolfeld der relaxierten Moleküle signifikant ändert, weist die Feldverteilung der Tunnelwahrscheinlichkeit ein Loch auf. „Lochgraben“ wird analog zu dem in der Spektroskopie verwendeten Begriff „Lochbrennen“<sup>[128]</sup> verwendet. Im Bereich 40–300 mK beträgt die experimentelle Verteilungsbreite ca. 12 mT und entspricht damit den Hyperfeinfeldverteilungen. Rechnungen für Mangan(III) (6.9 mT) und Mangan(IV) (8.5 mT) lassen auf eine Verteilungsbreite von ca. 16 mT schließen, ein Ergebnis, das mit den experimentellen Werten gut übereinstimmt.<sup>[122]</sup>

Zusammengefasst ist das Auftreten von quantenmechanischem Tunneln in Mn12ac mittlerweile gut belegt, während das Phänomen der Quantenkohärenz nach wie vor sehr kontrovers diskutiert wird.<sup>[104,129]</sup>

## 7.4. Charakterisierung von Mn12ac durch sonstige spektroskopische Methoden

Eine wichtige Technik zur Charakterisierung von Mn12ac ist die NMR-Spektroskopie. Sie ermöglicht die direkte Untersuchung der Elektronenspin-Kernspin-Wechselwirkung, die maßgeblich zum Tunnelmechanismus beitragen könnte. Die NMR-Spektren enthalten detaillierte Informationen sowohl über die Elektronenspins (insbesondere dank der Hyperfeinwechselwirkung) als auch über die Kernrelaxation. Zu erwähnen ist hier die Myonen-Spinresonanz-Technik,<sup>[130,131]</sup> bei der analog zur NMR-Spektroskopie eine lokale Sonde die Elektronenrelaxation detektiert.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Mn12ac in Lösung wurde bereits in Abschnitt 7.1 behandelt.<sup>[66]</sup> Kürzlich gelang es, das <sup>55</sup>Mn-NMR-Spektrum eines polykristallinen Mn12ac-Pulvers bei 1.4 K im Nullfeld aufzuzeichnen (Abbildung 27).<sup>[132,133]</sup> Das schmale Tieffrequenzsignal bei 230 MHz wird den vier Mangan(IV)-Ionen zugeordnet, und die beiden breiten Signale bei 280 und 370 MHz stammen von den beiden kristallographisch nichtäquivalenten Mangan(II)-Zentren. Tieftemperatur-<sup>1</sup>H- und <sup>2</sup>H-NMR-Spektren<sup>[136]</sup> zeigen ein nahezu unverschobenes Signal der CH<sub>3</sub>COO-, CH<sub>3</sub>COOH- und Solvenswassermoleküle sowie ein verschobenes Signal der koordinierten Wassermoleküle.

Durch Anwendung der Hahn-Echo-Pulssequenz wurde die zeitliche Entwicklung der Relaxation der Magnetisierung gemessen und mit den Ergebnissen der DC-Magnetismus-Messungen und der Messungen der spezifischen Wärmekapazität verglichen.<sup>[108]</sup> Das Echo wird dabei durch Einstrahlen einer  $\pi/2$ - $\pi$ -Pulssequenz bei der Resonanzfrequenz erzeugt. Typische  $\pi/2$ -Pulslängen liegen zwischen 3.5 und 4.5  $\mu$ s, und die Verzögerungszeit  $\tau$  zwischen zwei Pulsen beträgt ca. 50  $\mu$ s. Die Anisotropieachse der untersuchten polykristallinen Probe wurde bei diesem Experiment zunächst parallel zum äußeren Magnetfeld ausgerichtet, indem man die Probe bei 4.2 K für mehrere Stunden einer Flussdichte von 1.8 T aussetzte. Nach Abschalten des Feldes ließ man das System bei vorgegebener Temperatur das thermische Gleichgewicht erreichen. Das Feld wurde wieder eingeschaltet und die Echointensität als Funktion der Zeit aufgezeichnet.

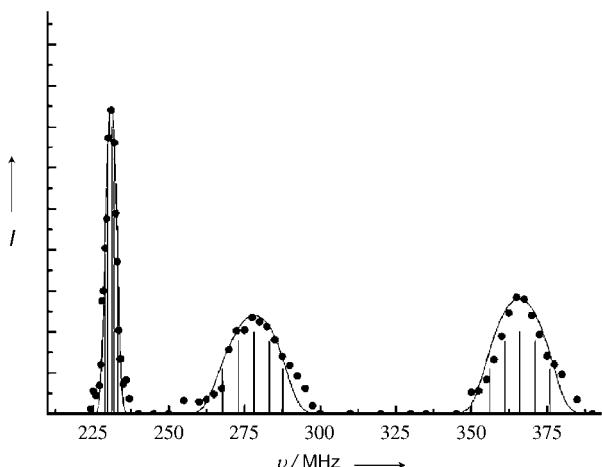


Abbildung 27. <sup>55</sup>Mn-NMR-Spektrum von Mn12ac bei  $H=0$  und  $T=1.4$  K. Nach Lit. [133].

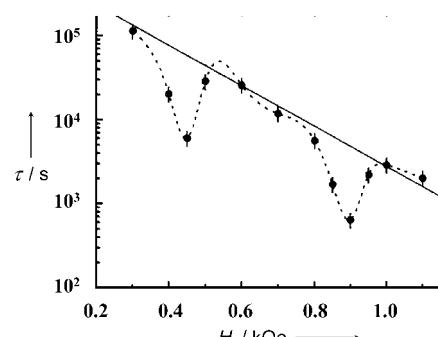


Abbildung 28. Feldabhängigkeit der Relaxationszeit der Magnetisierung von Mn12ac bei 2.4 K, erhalten durch Echo-<sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie. Nach Lit. [108].

net. Gleichung (25) beschreibt die zeitliche Entwicklung der Magnetisierung ( $h$  ist die Echohöhe,  $1/W (= \tau_r)$  die Relaxationszeit der Magnetisierung von Mn12ac). Die Zeitabhängigkeit lässt vermuten, dass die Kerne eine elektronische Relaxation wahrnehmen, entsprechend der Beziehung (26).

$$h(t) = a[1 - \exp(-Wt)] + b \quad (25)$$

$$h(t) \propto [N_p N_m - N_p^{\text{ch}}(t)] \quad (26)$$

$N_p$  ist die Zahl der Protonen pro Molekül,  $N_m$  die Gesamtzahl der Moleküle und  $N_p^{\text{ch}}(t)$  die Zahl der Protonen, die eine Änderung des durchschnittlichen lokalen Feldes im Zeitintervall zwischen zwei  $\pi/2$ - $\pi$ -Pulsen erfahren. Nach Umformen lässt sich die Echohöhe durch Gleichung (27) ausdrücken.

$$h(t) = h(\infty)[1 - N_m^{\text{eff}} W \tau \exp(-W\tau)] \quad (27)$$

$N_m^{\text{eff}}$  ist die Zahl der Moleküle, deren Protonen eine Änderung des lokalen Feldes aufgrund von Spineumkehr im Molekül erfahren. Da  $\tau$  (50  $\mu$ s) und  $W$  sehr klein sind, gehen aus Gleichung (27) die Forderungen  $t \gg \tau$  und  $W\tau \ll 1$  hervor. Die Temperaturabhängigkeit von  $\tau_r$  im 0.45-T-Feld weist auf einen thermisch aktivierte Prozess mit  $\tau_0 = 10^{-7}$  s und  $\Delta/k = 60$  K hin. Die Übereinstimmung mit Ergebnissen aus anderen experimentellen Techniken ist akzeptabel. Die Feldabhängigkeit (Abbildung 28) zeigt die in Abschnitt 7.2 beschriebenen Anomalien bei den Crossover-Feldstärken. Weitere Studien zu Mn12ac mit NMR-Techniken sind in zahlreichen Arbeiten beschrieben.<sup>[107,134-138]</sup>

## 7.5. Mn12-Derivate

Die bisher strukturell beschriebenen Mn12-Derivate mit der gemeinsamen Formel [Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(RCOO)<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>]Y (Y = Solvensmolekül) sind in Tabelle 1 (Abschnitt 7.1) zusammengefasst.<sup>[22]</sup> Wichtige Strukturunterschiede ergeben sich aus der Gegenwart von entweder vier oder drei Wassermolekülen im Cluster. Ein Beispiel für einen Cluster mit drei Wassermolekülen ist [Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(EtCOO)<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>], der in einer

monoklinen (ohne Solvensmoleküle) oder triklinen Raumgruppe (mit vier Kristallwassermolekülen) kristallisiert.<sup>[125]</sup> Auch die Cluster mit vier Wassermolekülen weisen deutlich unterschiedliche Strukturen auf. In allen Fällen sind die Mangan(III)-Ionen entweder doppelt mit einem Mangan(IV)-Ion (Typ I) verbrückt, oder einfach mit zwei Mangan(IV)-Ionen (Typ II). Die Wassermoleküle sind an die Typ-II-Ionen gebunden. Der Cluster **1** (siehe Tabelle 1) enthält ein Wassermolekül pro Typ-II-Ion,<sup>[21]</sup> und die Mangan-Wasser-Bindung liegt ungefähr in Richtung der Jahn-Teller-verzerrten Achse. Andere Derivate enthalten Typ-II-Ionen, die keine oder zwei Wassermoleküle in ihrer Koordinationssphäre enthalten. Vier unterschiedliche Bauprinzipien wurden experimentell nachgewiesen, entsprechend den Koordinationsschemata 1:1:1:1 (wie in **1**),<sup>[21, 125, 143]</sup> 1:2:1:0,<sup>[125, 139]</sup> 1:1:2:0<sup>[125, 140]</sup> und 2:2:0:0<sup>[65, 125, 141, 142]</sup> (die Notation gibt die Koordinationszahl von Wasser an den Typ-II-Ionen an).

In der Regel sind an der Längsachse keine Oxidionen beteiligt – mit einer auffallenden Ausnahme: Die Jahn-Teller-verzerrte Achse in **8** (siehe Tabelle 1) enthält eines der verbrückenden Oxidionen, sodass die Längsachse an diesem Mangan(III)-Ion ungefähr orthogonal zur Längsachse der anderen Mangan(III)-Ionen steht (Abbildung 29).<sup>[125]</sup> Im Isomeren **9** sind die Längsachsen dagegen parallel.<sup>[125]</sup> Die beiden Cluster **8** und **9** können daher als Verzerrungsisomere aufgefasst werden, wie sie häufig bei Kupfer(II)-Verbindungen auftreten. Offenbar spielen auch Interclusterwechselwirkungen, z.B. Wasserstoffbrücken, eine wichtige Rolle. Die magnetischen Eigenschaften von **8** und **9** unterscheiden sich stark.

Die Temperaturabhängigkeit der phasenverschobenen Suszeptibilität von **8** und **9** bei unterschiedlichen Frequenzen ist in Abbildung 30 dargestellt. Dass die langsame Relaxation von **9** bei höheren Temperaturen auftritt als die von **8**, deutet auf eine höhere Reorientierungsbarriere der Magnetisierung in **9** hin. Da beide Komplexe einen Grundzustand  $S=10$  haben, ist die höhere Barriere mit einer größeren Nullfeldaufspaltung verbunden. Vorausgesetzt, die Nullfeldaufspaltung des Clusters hängt von der Projektion der Einzelsenoren der Nullfeldaufspaltung des Jahn-Teller-verzerrten Mangan(III)-Ions ab, muss die Resultierende in **9** (mit nahezu parallelen lokalen verzerrten Achsen) größer sein als in **8** (mit einer orthogonalen lokalen Achse). Solche Verzerrungsisomere könnten auch das selbst bei Einkristallen von Mn12-Derivaten beobachtete Auftreten zweier Spezies mit unterschiedlichen Relaxationseigenschaften erklären.

Die Verbindungen mit drei Wasserliganden ( $x=3$ ; **2**, **3**, **11** in Tabelle 1) enthalten ein fünffach koordiniertes Mangan(III)-Ion.<sup>[144]</sup> Die Temperaturabhängigkeit von  $\chi T$  ähnelt der von Mn12ac. Anhand von Magnetisierungsstudien wird ein Grundzustand  $S=9$  postuliert, der allerdings nur für das Derivat mit  $R=Ph$  und  $Y=PhCOOH\cdot CH_2Cl_2$  nachgewiesen wurde. Einige Derivate sind außerdem instabil und geben z.B. Solvensmoleküle ab, was die Experimente beeinträchtigen kann.

Durch Behandlung von  $[Mn_{12}O_{12}(RCOO)_{16}(H_2O)_4]$ -Derivaten mit Salpetersäure in Acetonitril wurden kürzlich Verbindungen der Zusammensetzung  $[Mn_{12}O_{12}(NO_3)_4(RCOO)_{12}(H_2O)_4]$  ( $R=tBuCH_2$ ,  $Ph$ ) erhalten.<sup>[145]</sup> Die vier

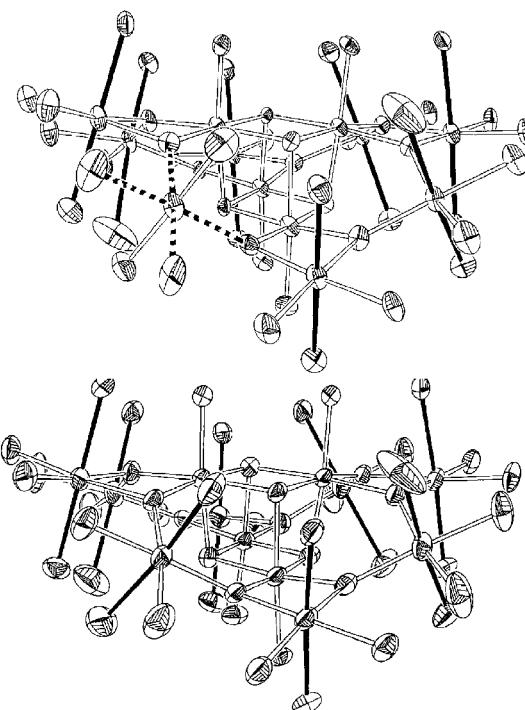


Abbildung 29. ORTEP-Ansicht der Verzerrungsisomere **8** (oben) und **9** (unten). Die Längsachsen des Mangan(III)-Koordinationspolyeders sind durch volle Bindungen markiert, gepunktete Linien zeigen die ungewöhnliche Orientierung der Längsachsen in **8** an. Nach Lit. [11].

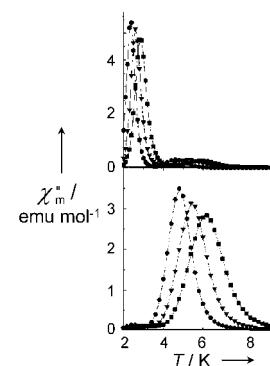


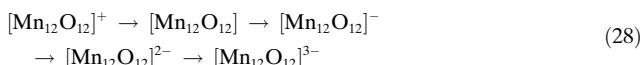
Abbildung 30. Phasenverschobene magnetische Suszeptibilität als Funktion der Temperatur polykristalliner Proben von **8** (oben) und **9** (unten). Nach Lit. [241].

Nitratliganden, die nicht fehlgeordnet sind, ersetzen Carboxylatliganden in Brückenpositionen. Die Verbindungen haben einen Grundzustand  $S=10$  und zeigen bei tiefen Temperaturen SMM-Verhalten. Nullfeldaufspaltung und Energiebarriere ähneln denen von Mn12ac.

## 7.6. Reduzierte Mn12-Verbindungen

Eine der interessantesten chemischen Eigenschaften der Mn12-Cluster ist ihre Stabilität in Lösung, die eine vielfältige Redoxchemie ermöglicht. Differenzpulsvoltammogramme

von **1** in Acetonitril zeigen zwei reversible Prozesse an (eine Oxidation und eine Reduktion) sowie vier Redoxprozesse insgesamt.<sup>[65]</sup> Sehr ähnliche Ergebnisse wurden für das Benzoat-Derivat in Dichlormethan erhalten. Die Oxidation tritt bei 0.79 V ein, die Reduktion bei 0.11 V (Referenz  $\text{Cp}_2\text{Fe}/\text{Cp}_2\text{Fe}^+$ ). Gleichung (28) fasst die Prozesse zusammen.



Eine Serie von Benzoat-Derivaten mit ähnlichen Löslichkeiten im gegebenen Lösungsmittel ermöglichte eine vergleichende Analyse des Einflusses der Carboxylatliganden auf die Redoxpotentiale.<sup>[146]</sup> Es wurde festgestellt, dass die Redoxpotentiale mit den elektronenziehenden Eigenschaften des *para*-Substituenten am Benzolring korrelieren. Benzoate mit elektronziehenden Substituenten sind weniger basisch und erzeugen eine geringere Elektronendichte am Metallion, was in besser reduzierbaren und zugleich schwerer oxidierbaren Clustern resultiert.

Das erste Reduktionspotential liegt niedrig genug, um mit milden Reduktionsmitteln wie Iodid reduzieren zu können. Die  $\text{PPh}_4^+$ -Derivate der Verbindungen mit  $\text{R} = \text{Et}$  und  $\text{R} = \text{Ph}$  wurden durch Zugabe von Iodid zu den entsprechenden nichtreduzierten  $\text{Mn}_{12}$ -Clustern direkt erhalten. Durch eine Metathese-Reaktion wurde das  $[\text{m-MPYNN}]^+$ -Salz, ( $[\text{m-MPYNN}]^+ = \text{m-N-Methylpyridiniumnitronylnitroxid}$ ) erhalten,<sup>[147]</sup> dessen magnetisches Moment auf ein ungepaartes Elektron hinweist.  $(\text{PPh}_4)[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{EtCOO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$  kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$ .<sup>[66]</sup> Die Struktur des Anions ähnelt weitgehend der der nichtreduzierten Verbindung. Die Reduktion führt zu einer valenzlokalisierten Spezies, wobei eines der äußeren Mangan(III)-Ionen zu Mangan(II) reduziert wird. Das reduzierte Ion wurde anhand von Strukturmerkmalen und Valenzbindungssummen<sup>[62]</sup> identifiziert. Dass das Mangan(III)-Ion und nicht das Mangan(IV)-Ion reduziert wird, wurde darauf zurückgeführt, dass die Reduktion des Mangan(IV)-Ions in einem verzerrt koordinierten Mangan(III)-Ion und einer Deformation der starren  $[\text{Mn}_4\text{O}_4]$ -Einheit resultieren würde. Die Temperaturabhängigkeit von  $\chi T$  ähnelt der von  $\text{Mn}_{12}$ , was auf einen ferrimagnetischen Grundzustand  $S = 19/2$  und eine große negative Nullfeldaufspaltung schließen lässt. Die Daten aus den magnetischen Messungen machen allerdings einen physikalisch unvernünftigen  $g$ -Faktor von 1.74 erforderlich. Der Spin-Grundzustand kann nicht einfach durch „Austauschen“ eines Spins  $S = 2$  gegen einen Spin  $S = 5/2$  erreicht werden, da dies entweder zu  $S = 21/2$  (bei paralleler Ausrichtung mit den Spins der  $\text{Mn}^{III}$ -Ionen) oder zu  $S = 11/2$  (bei antiparalleler Ausrichtung) führen müsste.  $\text{Mn}_{12}^-$  scheint eine hochfrustrierte Struktur aufzuweisen, ähnlich der  $\text{Mn}_{12}$ -Struktur mit  $S = 9$ . Ähnliche Ergebnisse wurden für die Derivate mit  $\text{R} = \text{Ph}$  erhalten.

Der Nullfeldaufspaltungsparameter  $D$  wurde mit HF-EPR-Spektroskopie erhalten.<sup>[146]</sup> Die Spektren wurden von polykristallinen Proben aufgenommen und unter der Annahme einer gleichmäßigen Orientierung des Pulvers sowie

des Grenzfalls des starken Feldes ausgewertet. Mit diesem vereinfachten Ansatz wurde  $D = -0.62 \text{ cm}^{-1}$  erhalten. Es wurde eine langsame Relaxation der Magnetisierung beobachtet. Die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit des Derivats mit  $\text{R} = \text{Ph}$  folgt einem Thermoaktivierungsmuster mit  $\Delta/k = 57.5 \text{ K}$ . Der präexponentielle Faktor ist mit  $\tau_0 = 3.1 \times 10^{-10} \text{ s}$  wesentlich größer als der von  $\text{Mn}_{12}\text{ac}$ . Analog zu den nichtreduzierten Verbindungen wurde eine gestufte magnetische Hysterese beobachtet, wobei auch im Nullfeld eine Stufe vorliegt. Eine Interpretation dieses Verhaltens anhand von Tunneleffekten widerspricht dem Kramers-Theorem, demzufolge die Entartung im Nullfeld nicht aufgehoben werden kann. Möglicherweise hebt die Wechselwirkung mit den Dipolfeldern anderer Moleküle die Entartung auf.

Kürzlich beschrieben wurden  $[\text{m-MPYNN}]^+[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}^-(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]^-$  mit einem organischen Radikalkation<sup>[147]</sup> und  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]^+[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{F}_5)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]^-$ , das ein paramagnetisches Kation enthält (Grundzustand  $S = 21/2$ ; Parameter der axialen Nullfeldaufspaltung, erhalten aus HF-EPR-Spektren:  $D = -0.351 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_4^0 = -3.6 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[148]</sup> Experimenten zufolge wird die Relaxation durch Einführung des magnetischen  $[\text{m-MPYNN}]^+$ -Ions beschleunigt<sup>[147]</sup> (in Übereinstimmung mit einer Störung des Clusters durch das schnell relaxierende Radikalkation), während das  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]^+$ -Ion die Relaxation praktisch nicht beeinflusst.

Durch Verwendung von Carboxylatliganden mit noch stärker elektronenziehenden Substituenten konnten die  $\text{Mn}_{12}^{2-}$ -Derivate<sup>[149, 150]</sup>  $[\text{Kation}]_2[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$  (Kation =  $\text{PPh}_4$ ,  $\text{NnPr}_4$ ;  $\text{R} = \text{CHCl}_2$ ,  $\text{C}_6\text{F}_5$ ,  $2,4\text{-C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$ ) synthetisiert werden. Das zweite reduzierte Mangan(II)-Ion befindet sich ebenfalls in der äußeren Sphäre. Der Grundzustand beträgt  $S = 10$  und der Nullfeldaufspaltungsparameter  $D$  ca.  $-0.3 \text{ cm}^{-1}$ . Unterhalb von 7 K wird in Übereinstimmung mit einer herabgesetzten Barriere eine langsame Relaxation der Magnetisierung beobachtet. Mikro-SQUID-Messungen deuten auf Quantenphaseninterferenz hin (siehe Abschnitt 8).<sup>[151]</sup> Die Tunnelaufspaltung kann durch ein variables transversales Magnetfeld parallel zur schweren Achse moduliert werden. Die beobachtete Oszillation hat eine Periodizität von ca. 0.4 T.

## 8. Fe8

Eine weitere intensiv untersuchte Verbindung mit SMM-Verhalten ist der Eisenkomplex  $[\text{Fe}_8\text{O}_2(\text{OH})_{12}(\text{tacn})_6]\text{Br}_8$  ( $\text{tacn} = 1,4,7\text{-Triazacyclonan}$ ), kurz Fe8, dessen achtkernige Struktur<sup>[152]</sup> in Abbildung 31 gezeigt ist. Fe8 wird durch kontrollierte Hydrolyse von  $[\text{Fe}(\text{tacn})]\text{Cl}_3$  in Wasser/Pyridin in Gegenwart von Natriumbromid synthetisiert. Die inneren Eisen(III)-Ionen Fe1 und Fe2 sind durch zwei verbrückende Oxoliganden und vier verbrückende Hydroxoliganden oktaedrisch koordiniert. Fe3 und Fe4 sind an drei Stickstoffatome des tacn-Liganden, zwei Hydroxo-O-Atome und ein Oxo-atom gebunden, während die äußeren Eisen(III)-Zentren Fe5–Fe8 durch drei Stickstoff- und drei Hydroxo-O-Atome koordiniert sind. Die Existenz dreier unterschiedlicher Fe-Lagen wurde Mößbauer-spektroskopisch bestätigt.<sup>[153, 154]</sup> Die

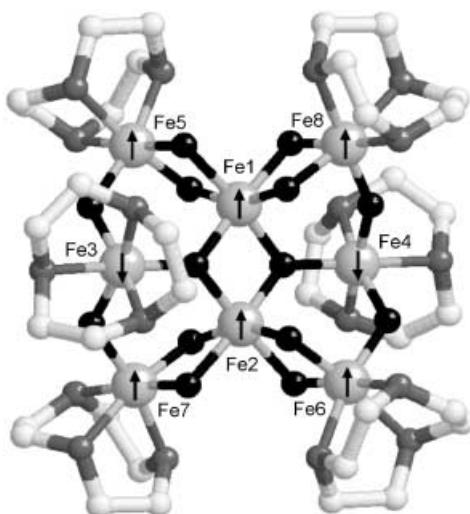


Abbildung 31. Struktur von Fe8 und postulierte Vorzugsorientierung der Einzelspins.

Oxoliganden bilden  $\mu_3$ - und die Hydroxoliganden  $\mu_2$ -Brücken. Fe1, Fe2, Fe3 und Fe4 bilden eine „Schmetterlingsstruktur“, die häufig in mehrkernigen Metallkomplexen angetroffen wird.<sup>[155]</sup> Eine solche Struktur sollte zu Spinfrustrationseffekten führen, die die Voraussage der Vorzugsorientierung der Spins im Grundzustand erschweren.

Die Temperaturabhängigkeit von  $\chi T$  belegt zweifelsfrei die Existenz eines ferromagnetischen Grundzustands  $S=10$ ,<sup>[156]</sup> ein Ergebnis, das durch HF-Magnetisierungsmessungen bestätigt wurde. Einer einfachen Vorstellung entsprechend kommt dieser Grundzustand durch die Orientierung von sechs  $S=5/2$ -Spins „up“ und zwei  $S=5/2$ -Spins „down“ zustande. Anhand der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität wurde die in Abbildung 31 durch Pfeile angedeutete Spinanordnung vorgeschlagen und durch Beugungsexperimente mit polarisierten Neutronen bestätigt (Abbildung 32).<sup>[157]</sup> Die Suszeptibilitätsdaten wurden unter der Annahme einer  $D_2$ -Clustersymmetrie ausgewertet, um mit möglichst kleinen diagonalisierten Matrizen arbeiten zu können.<sup>[158]</sup> Die Kopplungskonstanten  $J$  ähneln denen einfacher verbrückter Eisen(III)-Verbindungen mit geringer Kernzahl.<sup>[159]</sup> Vollmatrixrechnungen ergaben ähnliche Ergebnisse.<sup>[83]</sup>

Der Grundzustand  $S=10$  wird laut HF-EPR-Spektroskopie,<sup>[153, 158]</sup> inelastischer Neutronenstreuung<sup>[160, 161]</sup> und Fern-IIR-Spektroskopie<sup>[162]</sup> im Nullfeld weit aufgespalten. Die in Abbildung 33 gezeigten temperaturabhängigen FIR-Spek-

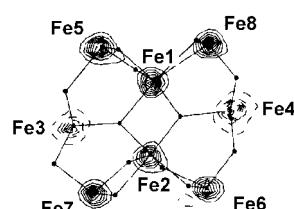


Abbildung 32. Spindichtediagramm aus Beugungsexperimenten mit polarisierten Neutronen. Negative Höhenlinien sind gestrichelt (Stufenhöhe  $0.7 \mu_B \text{Å}^{-2}$ ). Nach Lit. [157].

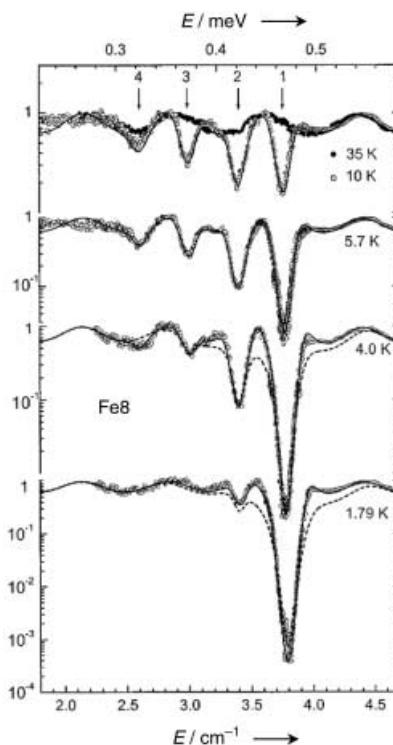


Abbildung 33. FIR-Spektren von Fe8 im Nullfeld bei unterschiedlichen Temperaturen. Nach Lit. [162].

tren zeigen vier Maxima bei  $2.45, 2.93, 3.36$  und  $3.8 \text{ cm}^{-1}$ , die den Übergängen  $\pm 7 \rightarrow \pm 6, \pm 7 \rightarrow \pm 8, \pm 8 \rightarrow \pm 9$  bzw.  $\pm 9 \rightarrow \pm 10$  zugeordnet werden. Da der Cluster keine höhere Symmetrie aufweist, nimmt der entsprechende Spin-Hamilton-Operator eine komplexere Form an als im Fall von Mn12ac. Eine mögliche Form, die von  $D_2$ -Symmetrie ausgeht, ist in Gleichung (29) wiedergegeben, wobei die  $O_n^m$ -Operatoren im Anhang definiert sind.

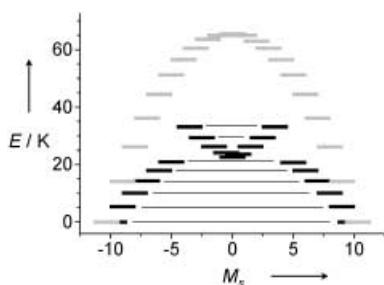
$$\mathcal{H} = D S_z^2 + E (S_x^2 - S_y^2) + B_4^0 O_4^0 + B_4^2 O_4^2 + B_4^4 O_4^4 \quad (29)$$

Tabelle 5 fasst die durch unterschiedliche Techniken erhaltenen Parameter zusammen. Aus Einkristall-HF-EPR-Spektren wurde des Weiteren die Richtung der Hauptachsen des  $\mathbf{D}$ -Tensors erhalten. Die leichte Achse (die die bevorzugte Orientierung der Einzelspins anzeigt) ist um ca.  $10^\circ$  von der Senkrechten zur Ebene der Eisenionen ausgelenkt, und die schwere Achse verläuft durch die Fe1- und Fe2-Ionen. Die Ergebnisse zeigen, dass die Aufspaltung eine große rhombische Komponente hat, die sich hauptsächlich in dem großen  $|E/D|$ -Verhältnis widerspiegelt. Daher unterscheiden sich die Energien der  $M_S$ -Niveaus in Fe8 stark von denen in

Tabelle 5: Nullfeldaufspaltungsparameter von Fe8.<sup>[a]</sup>

| $D$    | $ E/D $ | $B_4^0$              | $B_4^2$               | $B_4^4$               | Lit.  |
|--------|---------|----------------------|-----------------------|-----------------------|-------|
| -0.205 | 0.19    | $1.6 \times 10^{-6}$ | $-5.0 \times 10^{-6}$ | $-8 \times 10^{-6}$   | [158] |
| -0.203 | 0.160   | $0.7 \times 10^{-6}$ | $8.06 \times 10^{-8}$ | $5.96 \times 10^{-6}$ | [160] |
| -0.205 | 0.150   | $1.4 \times 10^{-6}$ | $8.06 \times 10^{-8}$ | $5.96 \times 10^{-6}$ | [162] |

[a] Siehe Gleichung (29).



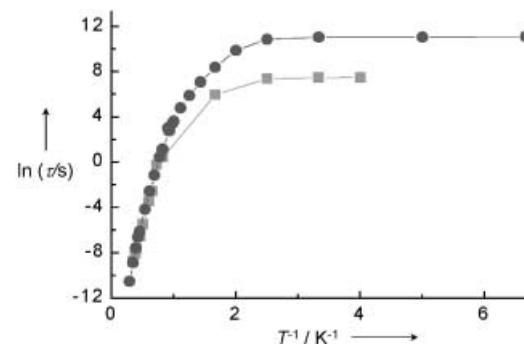
**Abbildung 34.** Berechnete Energieniveaus der Spinkomponenten des Grundzustands  $S=10$  von Mn12ac (grau) und Fe8 (schwarz). Die Position der stark vermischten höheren Fe8-Niveaus ist willkürlich dargestellt.

Mn12ac (Abbildung 34). Die niedrigsten Energieniveaus liegen als nahezu entartete  $\pm M_s$ -Paare vor. In Richtung Barrierenmaximum werden die Niveaus stark vermischt, und die Unterscheidung von diskreten Zuständen  $M_s$  wird physikalisch zunehmend sinnlos. Oberhalb der (formalen)  $\pm 5$ -Niveaus existiert ein nichtentarteter Zustand, dem Zustände mit kleinerem  $M_s$  beigemischt sind. Daran schließen sich erneut Paare quasientarteter Zustände an, die jedoch nicht länger mit  $\pm M_s$  gekennzeichnet werden dürfen. Es leuchtet ein, dass die Barrierenhöhe in diesem Falle nicht als Energiedifferenz zwischen dem niedrigsten und höchsten Zustand angegeben werden kann. Zutreffender wäre es, die Energiedifferenz zwischen dem niedrigsten  $\pm 10$ - und dem nichtentarteten Niveau zu betrachten.

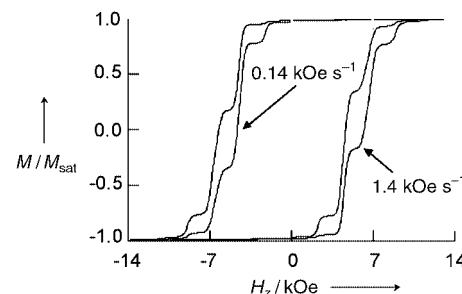
Die magnetische Anisotropie, die für die Nullfeldaufspaltung maßgeblich ist, beruht vermutlich auf einer Kombination von Dipol- und Einzelionenbeiträgen. Die Dipolbeiträge können unter der Annahme, dass die magnetischen Momente an den Eisenionen lokalisiert sind und die Punkt-Dipol-Näherung gilt, einfach und relativ genau berechnet werden.<sup>[33]</sup> Die so berechneten Nullfeldaufspaltungsparameter  $D$  und  $E$  sind sehr viel kleiner als die experimentellen Werte, ein Trend, der bei anderen mehrkernigen Eisen(III)-Verbindungen ebenfalls beobachtet wurde.<sup>[163]</sup> Offenbar existieren signifikante Einzelionenbeiträge.

Langsame Relaxationseffekte lassen sich unterhalb von 20 K mit Mößbauer-Spektroskopie untersuchen.<sup>[153, 154]</sup> Diese Technik hat eine Zeitauflösung von  $10^{-8}$  bis  $10^{-9}$  s, daher sind die Blocking-Temperaturen höher als in AC-Suszeptibilitätsmessungen, die erst unterhalb von 3 K langsame Relaxationseffekte zeigen. Unterhalb von 1 K wird die Relaxation so langsam, dass die Magnetisierung direkt als Funktion der Zeit gemessen werden kann. In Abbildung 35 ist die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit im Bereich 0.07 bis 30 K gezeigt. Der Kurvenverlauf entspricht bei hohen Temperaturen ungefähr einem Arrhenius-Ansatz mit  $\tau_0 = 2 \times 10^{-7}$  s und  $\Delta/k = 23$  K. Mit sinkender Temperatur flacht die Kurve ab. Unterhalb von 400 mK wird die Relaxation temperaturunabhängig ( $\tau \approx 5 \times 10^5$  s), was das Auftreten von reinem Quantentunneln belegt.<sup>[164]</sup>

Ähnlich wie bei Mn12ac wird auch im Fall von Fe8 eine gestufte Hysteresis beobachtet.<sup>[126, 165]</sup> In Einklang mit einer kleineren Nullfeldaufspaltung von Fe8 sind die Stufen, die auch hier aus dem thermisch aktivierten Tunneln der



**Abbildung 35.** Relaxation der Magnetisierung in Abhängigkeit von der Temperatur für Fe8 (●) und Fe8PCI (■). Nach Lit. [178].



**Abbildung 36.** Hystereseschleifen für Fe8 bei unterschiedlichen Sweepingraten unter Bedingungen für reines Tunneln ( $T = 0.3$  K).

Magnetisierung resultieren, etwa 0.22 T voneinander getrennt und äquidistant. Den dynamischen Charakter der Hysterese erkennt man gut anhand der starken Abhängigkeit der Hysteresekurven von der Sweepingrate des Feldes (Abbildung 36).<sup>[165, 166]</sup> Je kleiner die Sweepingrate, desto kleiner ist der Anteil an Molekülen, die durch resonante Quantentunneln bei kleinem kritischen Feld relaxieren können. Bei hohem kritischen Feld steigt daher die Stufenhöhe mit der Sweepingrate an. Dass die Hysterese (ähnlich wie die Relaxation) unterhalb von 350 mK temperaturunabhängig wird, macht Fe8 zu einem ausgezeichneten Material zur Untersuchung von Tunnelprozessen und damit verbundenen Effekten. Das Abklingen der Magnetisierung von Fe8 lässt sich mit dem Wurzelausdruck (23) beschreiben.<sup>[165]</sup> Die Evolution des Dipolfeldes während der Tunnelrelaxation wurde mit Mikro-SQUID-Techniken („Lochgraben“) untersucht.<sup>[127]</sup> Die unter den experimentellen Bedingungen kleinstmögliche Linienbreite des „Magnetisierungslöchs“ von ca. 0.8 mT ist bedeutend kleiner als die von Mn12ac. Dies ist in Einklang mit den kleineren Hyperfeinfeldern in Fe8 (der einzige magnetisch aktive Eisenkern ist  $^{57}\text{Fe}$  mit einer natürlichen Häufigkeit von ca. 2 %; dennoch spielen Hyperfeinfelder eine wichtige Rolle beim Tunnelmechanismus). Die Tunnelaufspaltung der niedrigsten  $\pm 10$ -Niveaus in Fe8 entspricht einem Feld  $H_t$  von ca.  $10^{-8}$  T. Da das Dipolfeld  $H_d$  ca. 10–30 T beträgt,<sup>[167]</sup> ist die Tunnelbedingung  $H_t > H_d$  nicht erfüllt. Ein unterdrückter Tunnelprozess führt bei sehr tiefen Temperaturen zu einem Einfrieren der Magnetisierung und der Dipolfelder. Allerdings erzeugen die magnetischen Kerne  $^1\text{H}$  ( $I = 1/2$ ),  $^{79,81}\text{Br}$  ( $I = 3/2$ ) und  $^{14}\text{N}$  ( $I = 1$ ) ein fluktuierendes Hyperfeinfeld  $H_{\text{hyp}}$  von ca. 1 mT, und die Breite-

nung der Grundzustände  $\pm 10$  könnte die Tunnelbedingungen für Moleküle mit  $H_d < H_{\text{hyp}}$  wiederherstellen. Anschaulich betrachtet ändert ein relaxierendes Molekül, das einen Tunnelprozess durchläuft, die Dipolfelder der Nachbarmoleküle, die auf diese Weise ebenfalls die Tunnelbedingungen erreichen können. Das Ergebnis ist eine kontinuierliche Relaxation.<sup>[118,168]</sup> Die zeitliche Entwicklung der Magnetisierung und das „Lochgraben“ wurden anhand des beschriebenen Tunnelszenarios mit Monte-Carlo-Methoden reproduziert.<sup>[169,170]</sup>

Der Einfluss der Kernspins bei der Relaxation wurde in Experimenten mit <sup>57</sup>Fe- und/oder <sup>2</sup>H-angereicherten Fe8-Proben untersucht.<sup>[171,172]</sup> <sup>57</sup>Fe-angereicherte Proben weisen wegen des verstärkten Hyperfeinfeldes erwartungsgemäß kürzere Relaxationszeiten auf, entsprechend führt eine Anreicherung mit Deuterium wegen des schwächeren Hyperfeinfeldes zu längeren Relaxationszeiten (Abbildung 37). Den durch „Lochgraben“ erhaltenen Linienbreiten zufolge scheint dieser ungewöhnliche Isotopeneffekt mit der Verbreiterung der Tunnelresonanz zusammenzuhängen. Die <sup>57</sup>Fe-angereicherten Proben ergeben eine größere und die <sup>2</sup>H-angereicherten Proben eine kleinere Linienbreite (siehe Einschub in Abbildung 37). Die Linienbreite der Probe mit natürlicher Isotopenverteilung ist qualitativ mit den aus NMR-Messungen erhaltenen Hyperfeinfeldern an den Protonen in Einklang.<sup>[173,174]</sup> Mit einer näherungsweisen Betrachtung, die den Kontaktterm der Hyperfeinwechselwirkung des <sup>57</sup>Fe-Kerns in Eisen(III)-Systemen einschloss, konnte der Anstieg der Linienbreite bei angereicherten Proben gut reproduziert werden.

Durch ein Feld senkrecht zur leichten Achse kann die Tunnelaufspaltung verstärkt werden. (Bei einem Feld entlang der schweren Achse sollte das in Abschnitt 5 beschriebene oszillierende Verhalten auftreten.) Die Tunnelaufspaltung kann am besten durch Anwendung des Landau-Zener-Stückelberg(LZS)-Modells gemessen werden.<sup>[175-177]</sup> In einem Zweiniveausystem findet entweder ein direkter (Nullfeldaufspaltung) oder ein ausweichender Crossover-Prozess („avoided crossing“, Tunnelaufspaltung im Feld) statt (Abbildung 38). Der ausweichende Crossover-Prozess tritt dann auf, wenn die beiden Zustände Beimischungen enthalten. Die Beimischung kann durch intrinsische Felder (beschrieben

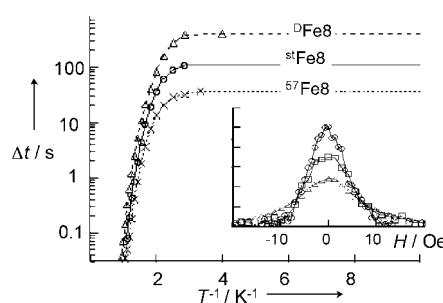


Abbildung 37. Zeitraum  $\Delta t$ , in dem 1% der Sättigungsmagnetisierung relaxiert, in Abhängigkeit von der Temperatur (<sup>10</sup>D<sup>0</sup>Fe8: Deuterium-angereichertes Fe8, <sup>57</sup>Fe8: nichtangereichertes Fe8, <sup>57</sup>Fe-angereichertes Fe8). Im Einschub ist das „Loch“ in der Verteilung der Tunnelrate in Abhängigkeit vom angelegten Feld dargestellt ( $\circ$ : <sup>10</sup>D<sup>0</sup>Fe8,  $\square$ : <sup>57</sup>Fe8,  $\triangle$ : <sup>57</sup>Fe-Fe8). Nach Lit. [171].

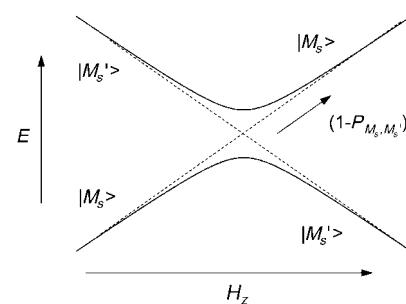


Abbildung 38. Direkter (—) und ausweichender Crossover-Prozess (---) von Zustandspaaren in Abhängigkeit vom axialen Magnetfeld.

z.B. durch  $E(S_x^2 - S_y^2)$  und/oder äußere Felder parallel zur schweren Achse festgelegt sein. Bei einer hohen Sweepingfrequenz des magnetischen Feldes entlang der leichten Achse kann während der entsprechend kurzen Perioden jeweils nur ein kleiner Teil der Moleküle tunneln, und die Verteilung des Dipolfeldes ändert sich daher nicht. Durchfährt man gar den gesamten Resonanzbereich, dann ist die Tunnelwahrscheinlichkeit völlig unabhängig von der Verteilung des Dipolfeldes. Gleichung (30) drückt die Tunnelwahrscheinlichkeit für den

$$P_{M_S, M'_S} = 1 - \exp[-\pi \Delta_{M_S, M'_S}^2 / (2h\gamma\mu_B |M_S - M'_S| dH/dt)] \quad (30)$$

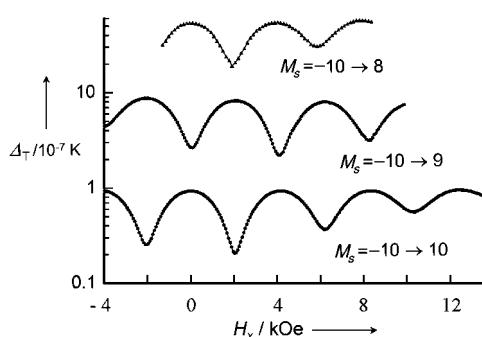
Fall aus, dass das  $H_z$ -Feld mit einer konstanten Frequenz über den Bereich variiert wird, in dem der ausweichende Crossover-Prozess zwischen den Niveaus  $M_S$  und  $M'_S$  verläuft ( $dH/dt$  ist die konstante Sweepingfrequenz).

Wenn keine Aufspaltung vorliegt, wird  $P$  null, d.h., ein Tunneln findet nicht statt. Bei großem  $\Delta$  geht  $P$  gegen eins, und der Tunnelprozess wird dominant. Die Magnetisierung nach  $N$  periodischen Durchläufen ist durch den Ausdruck (31) gegeben.

$$M(N) \propto \exp[-2PN] = \exp[-\Gamma t] \quad (31)$$

Die LZS-Gesamtübergangsfrequenz  $\Gamma$  sowie  $P$  und  $\Delta$  lassen sich messen, indem man die Magnetisierung sättigt und anschließend das Feld mit einer konstanten Rate periodisch ändert.

Wernsdorfer und Sessoli<sup>[51]</sup> nutzten den in Abschnitt 7.3 beschriebenen Mikro-SQUID-Aufbau zur Untersuchung der Tunnelaufspaltung mit dem LZS-Modell durch periodische Änderung des axialen Magnetfeldes im Bereich  $H_z = 0.22$  T ( $n = 0, 1, 2$ , entsprechend den Tunnelresonanzbedingungen der Übergänge  $10 \rightarrow -10$ ,  $10 \rightarrow -9$  bzw.  $10 \rightarrow -8$ ). Die  $\Delta$ -Werte in Abhängigkeit vom angelegten statischen Transversalfeld  $H_x$  der Quantenübergänge zwischen  $M_S = +10$  und  $M'_S = -10(10-n)$  sind in Abbildung 39 wiedergegeben. Sie oszillieren mit einer Periodizität von ca. 0.4 T. Anhand dieser Studien konnte erstmals die destruktive Interferenz der Tunnelpfade (die Berry-Phase; siehe Abbildung 8) in Magneten nachgewiesen werden. Die Paritätseffekte sind klar zu erkennen: Um  $H_x = 0$  sind die Oszillationen symmetrisch, wobei  $\Delta$  für  $n = 0$  und  $n = 2$  ein Maximum und für  $n = 1$  ein Minimum durchläuft. Die experimentellen Werte stimmen



**Abbildung 39.** Abhängigkeit der Tunnelaufspaltung quasientarteter  $M, M'$ -Zustände vom Transversalfeld (Fe8 bei 80 mK). Die drei Kurven entsprechen unterschiedlichen Resonanzfeldern, die durch  $n = 0, 1$  bzw. 2 charakterisiert sind. Nach Lit. [51].

nur schlecht mit den Werten überein, die mit den Gleichungen (12) und (13) und den experimentellen Parametern  $D$  und  $E$  erhalten wurden. Eine annehmbare Übereinstimmung wird nur dann erzielt, wenn ein Transversalterm vierter Ordnung eingeführt und ein  $B_4^4$ -Parameter gewählt wird, der etwa fünfmal größer als die HF-EPR-spektroskopisch<sup>[158]</sup> bestimmten Parameter ist. Die Oszillationsperiode, die mit der Tunnelaufspaltung der tiefliegenden Zustände verknüpft ist, wird jedoch sehr stark durch Terme höherer Ordnung der Transversalanisotropie beeinflusst, für die keine experimentellen Daten vorliegen. An dieser Stelle sind weitere theoretische und experimentelle Studien erforderlich.

Durch Modulation des Transversalfeldes kann die Form der Hystereseschleife beeinflusst und so das Tunneln unterstützt oder unterdrückt werden. Abbildung 40 zeigt hierzu drei bei unterschiedlichen Transversalfeldern aufgezeichnete Kurven. Ein Transversalfeld von 0.19 T verstärkt die Quantenrelaxation beim Resonanzfeld von  $H_z = 0.22$  T deutlich. Die Stufenhöhe ist größer als im Nullfeld oder in einem starken Transversalfeld von  $H_x = 0.38$  T. Dieses anomale Verhalten wird nur bei SMMs beobachtet, bei denen Tunnelprozesse die Magnetisierungsdynamik dominieren. Prinzipiell sollte es bei zweidimensionaler Kontrolle des Feldes möglich sein, den harten/weichen magnetischen Charakter eines Materials zu beeinflussen, da durch Anlegen eines geeigneten Transversalfeldes die Umkehrung der Longitudinalmagneti-

sierung erleichtert wird, ohne dass dies die Stabilität der remanenten Magnetisierung im Nullfeld beeinflusst.

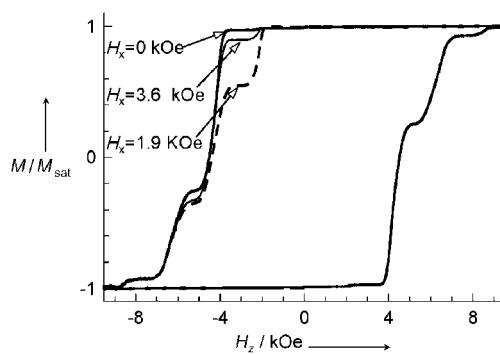
Die Derivatisierung des Fe8-Clusters durch Ligandensubstitution ist schwieriger als die der Mn12-Cluster. Das einzige bisher beschriebene Derivat ist  $[\text{Fe}_8\text{O}_2(\text{OH})_{12}^-(\text{tacn})_6]\text{Br}_{4,3}(\text{ClO}_4)_{3,7} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Fe8PCl), bei dem Bromidionen teilweise durch Perchlorationen ausgetauscht wurden.<sup>[178]</sup> Fe8PCl kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  und Fe8 in der triklinen Raumgruppe  $P1$ ,<sup>[152]</sup> was sich in der relativen Orientierung der Moleküle in der Elementarzelle widerspiegelt. Die Fe8PCl-Kristallstruktur enthält zwei magnetisch nichtäquivalente Lagen, und der Fe8PCl-Cluster ist zentrosymmetrisch. Die magnetischen Eigenschaften von Fe8PCl und Fe8 sind sehr ähnlich. Die HF-EPR-Spektren weisen außerdem auf eine ähnliche Aufspaltung des Grundzustandes  $S = 10$  in Fe8PCl und Fe8 hin, allerdings ist die Transversalanisotropie zweiter Ordnung in Fe8PCl wesentlich größer ( $|E/D| = 0.21$ ; Fe8: 0.19). Auf diesem Unterschied beruhen die unterschiedlichen Relaxationszeiten von Fe8PCl und Fe8 (siehe Abbildung 35). Der Übergang von der gemischt auftretenden Thermo- und Quantenrelaxation zur reinen Quantenrelaxation wird in beiden Fällen bei ca. 350 mK beobachtet.

## 9. Sonstige SMMs

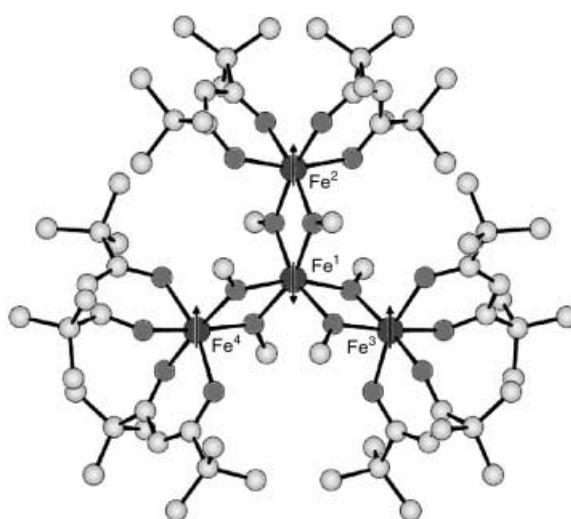
Nicht überraschend wurde in jüngerer Zeit eine Reihe weiterer Cluster mit SMM-Verhalten beschrieben, darunter Fe4,<sup>[179]</sup> Mn4,<sup>[180-186]</sup> V4,<sup>[187]</sup> CrMn6,<sup>[188-191]</sup> Ni12<sup>[192]</sup> und Mn10.<sup>[193]</sup> Für das Auftreten von SMM-Verhalten ist offenbar nicht die Größe des Clusters entscheidend, sondern der Spin-Grundzustand und die magnetische Anisotropie. Langsame Relaxationseffekte treten bei diesen Verbindungen allerdings bei niedrigeren Temperaturen auf als bei Mn12ac.

Die Struktur von  $[\text{Fe}_4(\text{OCH}_3)_6(\text{dpm})_6]$  (Fe4, Hdpm = Dipivaloylmethan) ist in Abbildung 41 dargestellt.<sup>[179]</sup> Fe4 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  mit einer vom Kristall bedingten  $C_2$ -Symmetrie, wobei wegen der Anordnung der dpm-Liganden eine gewisse Fehlordnung vorliegt. Der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität zufolge sind die vier Eisen(III)-Ionen antiferromagnetisch zu einem Grundzustand  $S = 5$  gekoppelt. HF-EPR-Messungen an polykristallinen Pulvern ergaben einen Parameter  $D$  von  $0.20 \text{ cm}^{-1}$ , der auf eine Reorientierungsbarriere der Magnetisierung von ca. 7 K schließen lässt. Präzisere Einkristalluntersuchungen bei der W-Band-Frequenz (95 GHz) belegten in Einklang mit einer fehlgeordneten Struktur die Existenz von drei unterschiedlichen Lagen mit sehr ähnlichen Nullfeldaufspaltungsparametern.<sup>[194]</sup> Experimente mit inelastischer Neutronenstreuung führten zu ähnlichen Ergebnissen.<sup>[195]</sup> Spindynamik-Messungen mit Mößbauer-Spektroskopie ergaben, dass die langsame Relaxation unterhalb von 30 K einsetzt.<sup>[154, 196]</sup> Die Parameter der langsamen magnetischen Relaxation unterhalb von 1 K ( $\tau_0 = 1.1 \times 10^{-6} \text{ s}$ ,  $\Delta/k = 3.5 \text{ K}$ ) sind mit den Nullfeldaufspaltungsparametern in Einklang.

Man kennt einige Klassen von  $\text{Mn}_4$ -Clustern mit SMM-Verhalten. Die  $[\text{Mn}_4(\mu_3\text{-O})_3(\mu_3\text{-X})]^{6+}$ -Derivate (X = Cl, F, N<sub>3</sub>,



**Abbildung 40.** Abhängigkeit der Hystereseschleife vom Transversalfeld von Fe8 unter Bedingungen für Grundzustandstunneln. Nach Lit. [235].



**Abbildung 41.** Struktur von Fe4 und postulierte Vorzugsorientierung der Spins; dunkelgrau: Fe, hellgrau: C, grau: O.

NCO, O<sub>2</sub>CMe), die einen zentralen Cuban-Cluster enthalten, weisen vermutlich eine Ladungsverteilung vom Typ [Mn<sup>IV</sup>Mn<sup>III</sup><sub>3</sub>] auf sowie einen Grundzustand  $S = \frac{9}{2}$  mit großer Nullfeldaufspaltung. Die Parameter  $D$ , die aus temperaturabhängigen Messungen der magnetischen Suszeptibilität polykristalliner Pulverproben erhalten wurden, liegen zwischen  $-0.27$  und  $-0.32$  cm<sup>-1</sup>. Anhand von HF-EPR-Spektren wurden Werte um  $-0.54$  cm<sup>-1</sup> abgeschätzt.<sup>[180]</sup> Unterhalb von  $3$  K ist die AC-Suszeptibilität im Nullfeld phasenverschoben, und die Relaxationszeit folgt einem Arrhenius-Verlauf. Unterhalb von  $1$  K wurden in Einklang mit den HF-EPR-Daten Hystereseschleifen mit gut ausgeprägten Stufen bei  $H = \pm 0.5$  T aufgezeichnet. Überraschenderweise wird auch im Nullfeld eine gut ausgeprägte Stufe gemessen, obwohl das Tunneln in Systemen mit halbzahligem Spin in diesem Fall verboten sein sollte.<sup>[180]</sup> Auch die Temperaturabhängigkeit der Relaxation weist auf Tunnelprozesse hin.

Tieftemperaturuntersuchungen der Clusterverbindungen [Mn<sub>4</sub>O<sub>3</sub>(OSiMe<sub>3</sub>)(O<sub>2</sub>CMe)<sub>3</sub>(dbm)<sub>3</sub>] (Hdbm = Dibenzoylmethan) mit einem Grundzustand  $S = \frac{9}{2}$  und [Mn<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>CMe)<sub>2</sub>(Hpdm)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>pdm = Pyridin-2,6-dimethanol) mit einem Grundzustand  $S = 8$  und einer Ladungsverteilung vom Typ Mn<sub>2</sub><sup>II</sup>Mn<sub>2</sub><sup>III</sup> wurden kürzlich beschrieben. Unter Anwendung der Mikro-SQUID-Technik und des Landau-Zener-Modells wurde die Tunnelaufspaltung in Abhängigkeit vom senkrecht zur leichten Achse angelegten Magnetfeld gemessen.<sup>[197]</sup> Die Ergebnisse zeigen, dass das Ansteigen der Tunnelaufspaltung mit steigendem Transversalfeld bei der  $S = \frac{9}{2}$ -Spezies schneller verläuft als bei der  $S = 8$ -Spezies oder bei Fe8, das ebenfalls einen „geradzahligen“ Spingrundzustand aufweist. Dies bestätigt, dass Tunnelprozesse im Nullfeld bei Clustern mit halbzahligem Spin teilweise unterdrückt werden. Der Paritätseffekt der Tunnelaufspaltung folgt unmittelbar aus dem Kramers-Theorem,<sup>[34,56]</sup> das durch die Ergebnisse von Wernsdorfer et al.<sup>[197]</sup> experimentell bestätigt wird. Die Clusterverbindung [Mn<sub>4</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>CEt)<sub>3</sub>(py)<sub>3</sub>] (py = Pyridin) enthält zwei durch Wasserstoffbrücken verknüpfte

Mn<sub>4</sub>-Cluster, die jeweils durch einen Grundzustand  $S = \frac{9}{2}$  charakterisiert sind. Das Tunneln der Magnetisierung wird durch Interclusterwechselwirkungen im Nullfeld unterdrückt, da beide Cluster gleichzeitig tunneln.<sup>[198]</sup>

Eine weitere gut untersuchte SMM-Klasse umfasst Verbindungen vom Typ [V<sub>4</sub><sup>III</sup>O<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CR)<sub>7</sub>(bpy)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (bpy = Bipyridin), die einen V<sub>4</sub>O<sub>2</sub>-Rumpf mit Schmetterlingsstruktur enthalten.<sup>[187]</sup> Das Vanadium(III)-Ion mit d<sup>2</sup>-Elektronenkonfiguration weist in O<sub>h</sub>-Symmetrie einen bahnentarteten <sup>3</sup>T<sub>1g</sub>-Zustand auf. Vernachlässigt man gewisse Schwierigkeiten, die mit der Orbitalentartung zusammenhängen, dann lässt sich aus temperaturabhängigen Messungen der magnetischen Suszeptibilität ein Grundzustand  $S = 3$  und ein Parameter  $D = -1.5$  cm<sup>-1</sup> ableiten. Dies lässt auf eine Energiebarriere von etwa  $18$  K schließen, allerdings wurden in AC-Suszeptibilitätsmessungen nur schwache phasenverschobene Signale detektiert. Ähnliche Parameter wurden für [NEt<sub>4</sub>]<sup>+</sup>[V<sub>4</sub><sup>III</sup>O<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CR)<sub>7</sub>(pic)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (pic = 2-Picolinat) erhalten. In diesem Fall wurden stärker phasenverschobene Signale gemessen, die vom angelegten Magnetfeld abhingen.

Die Liste von SMMs wird kontinuierlich länger. Ein wichtiges Ziel vieler Forschergruppen ist dabei die Synthese von Verbindungen mit größerem Grundzustandsspin. Grundzustände  $S > 10$  wurden bei Mn<sub>10</sub>,<sup>[199]</sup> Fe<sub>19</sub><sup>[200,201]</sup> und Ni<sub>12</sub><sup>[192]</sup> sowie in Cyano-verbrückten Heterometallclustern<sup>[188–190]</sup> nachgewiesen. Trotz der größeren Spins weisen diese Verbindungen eine relativ kleine magnetische Anisotropie und Blocking-Temperaturen von ca.  $1$  K auf. Belege für das Vorliegen von thermisch aktiviertem Tunneln der Magnetisierung beschränken sich häufig auf die Beobachtung von Arrhenius-Verhalten bei einer deutlich verringerten Barriehöhe und dem Vergleich mit der aus EPR- und Magnetismusstudien ermittelten magnetischen Anisotropie. Ein größerer Datenbestand gut charakterisierter Systeme könnte dazu beitragen, die Bedeutung etwa der angeregten Spinzustände oder der Anisotropiebeiträge der Intraclusterwechselwirkung für das noch immer seltene Phänomen des resonanten Tunnelns der Magnetisierung aufzuklären.

## 10. Zusammenfassung und Ausblick

Die Forschung zu molekularen Magneten entwickelt sich kontinuierlich, und ohne Zweifel werden in den nächsten Jahren viele weitere Verbindungen mit vielleicht höheren Blocking-Temperaturen und besser steuerbaren Quanteneffekten synthetisiert werden. Andere Ansätze befassen sich mit der Anordnung von SMMs in definierten Schichten zur Adressierung von Einzelmolekülen.<sup>[202–205]</sup>

Auch andere Klassen magnetischer Clusterverbindungen werden gegenwärtig intensiv untersucht, darunter antiferromagnetische Ringe, bei denen vermutlich Tunneleffekte des Neél-Vektors auftreten,<sup>[206,207]</sup> und antiferromagnetische Einzelcluster wie V<sub>15</sub><sup>[208–211]</sup> und Fe<sub>30</sub>.<sup>[212]</sup> Eine Reihe von antiferromagnetischen Ringen unterschiedlicher Größe mit einer geraden Zahl an Metallzentren wurde bislang beschrieben – weitaus interessanter wären allerdings Ringe mit einer ungeraden Zahl an Zentren, bei denen Spinfrustrationseffekte und demzufolge eine vielfältige Spindynamik erwartet

werden. Eine wichtige Verbindung dieses Typs ist  $[\text{Fe}_{10}(\text{OMe})_2(\text{CH}_2\text{ClCOO})_{10}]$  (Fe10, „ferric wheel“).<sup>[213]</sup> Unterhalb von 1 K weist Fe10 einen Spingrundzustand  $S=0$  auf, und die Magnetisierung beträgt bei kleiner Feldstärke null. Mit steigender Feldstärke nehmen die Energien der angeregten Zustände allerdings rasch ab, sodass ein Übergang zwischen den Grundzuständen  $S=0$  und  $S=1$  in Form einer Stufe in der Magnetisierungskurve beobachtet wird. Bei höheren Feldstärken findet ein analoger Übergang zwischen  $S=1$  und  $S=2$  statt, sogar ein Übergang zu einem Grundzustand  $S=9$  konnte in starken gepulsten Feldern beobachtet werden. Die Position der Stufen gibt Auskunft über die Energieabstände der angeregten Zustände im Nullfeld. Durch diesen stufenförmigen Verlauf der Magnetisierung äußern sich Größenquantisierungseffekte in molekularen Clustern auf makroskopischer Ebene.

Völlig anders als Fe10 verhält sich die Clusterverbindung  $[\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\text{O}_{252}(\text{Mo}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{Mo}_2\text{O}_8\text{H}_2(\text{H}_2\text{O}))(\text{CH}_3\text{COO})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{91}] \cdot 150\text{H}_2\text{O}$  (Fe30).<sup>[212]</sup> Die magnetischen Eigenschaften werden durch die 30 Eisen(III)-Ionen bestimmt, die die Ecken eines Ikositododekaeders bilden (die Molybdänionen sind diamagnetisch). Wegen der räumlichen Anordnung der Spinzentren und des antiferromagnetischen Austauschs wird das Auftreten von Spinfrustration und von konkurrierenden geordneten Zuständen erwartet. Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität ergab  $J \approx 1.6$  K, und die Feldstärkenabhängigkeit der Magnetisierung zeigte oberhalb von 0.46 K keinerlei Größenquantisierungseffekte an. Der für Antiferromagnete charakteristische lineare Anstieg der Magnetisierung von Fe30 weist auf das Vorliegen von quasikontinuierlichen Spinzuständen hin, und erst unterhalb von 100 mK werden Quanteneffekte erwartet. Analog zu der Beschreibung von Mn12ac als Ferrimagnet kann Fe30 damit als winziger Antiferromagnet aufgefasst werden.

Abgesehen von Fe10 wurden weitere antiferromagnetische Eisen(III)-Ringe (Fe6,<sup>[214–220]</sup> Fe8,<sup>[221]</sup> Fe12,<sup>[222]</sup> Fe18<sup>[223]</sup>) sowie Ringe aus anderen Metallionen („chromic wheels“) beschrieben,<sup>[224–227]</sup> deren Eigenschaften häufig nur unzureichend verstanden sind. Es existieren eindeutige Hinweise auf ausweichende Crossover-Prozesse zwischen den Zuständen – eine Voraussetzung für die Beobachtung von Quantentunneln nach dem Landau-Zener-Ansatz. Um die Vermischung von benachbarten Zuständen zu beschreiben (z.B. bei den Übergängen  $S=0 \rightarrow 1$ ,  $S=1 \rightarrow 2$ ), müssen „ungerade“ Spinterme eingeführt werden. Gelegentlich wurde auf die Bedeutung der Dzyaloshinski-Moriya-Terme, d.h. des antisymmetrischen Austauschs, hingewiesen, die allerdings nur bei nicht-zentrosymmetrischen Strukturen eine Rolle spielen (die meisten der hier behandelten Ringe sind zentrosymmetrisch).<sup>[225, 228]</sup>

Ähnliche Eigenschaften hat die Clusterverbindung  $\text{K}_6[\text{V}_{15}\text{As}_6\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (V15,  $S=\frac{1}{2}$ ), die fünfzehn Vanadium(IV)-Ionen enthält. Der Cluster ist aus drei Schichten aufgebaut, die sechs, drei und sechs Vanadiumionen enthalten.<sup>[229]</sup> Die beiden  $\text{V}_6$ -Schichten sind stark antiferromagnetisch gekoppelt, sodass sie bei tiefen Temperaturen einen Grundzustand  $S=0$  aufweisen. Die Spins der Vanadiumzentren der  $\text{V}_3$ -Schicht sind frustriert, wobei der niedrigste Zustand von einem Paar entarteter Spindoublets eingenom-

men wird.<sup>[208]</sup> Unterhalb von 200 mK wurde eine „schmetterlingsförmige“ Hystereseschleife aufgezeichnet, die auf einen ausweichenden Crossover-Prozess zwischen den niedrigsten Niveaus hinweist.<sup>[209, 210]</sup> Auch bei V15 soll der antisymmetrische Austausch eine wichtige Rolle spielen, allerdings sind für ein tiefgreifendes Verständnis der Eigenschaften weitere experimentelle und theoretische Arbeiten erforderlich.

Eines der wichtigsten Ziele der gegenwärtigen Forschung ist die Synthese von größeren Clustern mit vielleicht hunderten von magnetischen Atomen und mesoskopischen Abmessungen. Wegweisende Arbeiten von Müller et al.<sup>[212, 230–234]</sup> belegen, dass dieses Ziel erreicht werden kann. Allein mit der Synthese von Riesenmolekülen mit einer großen Zahl magnetischer Zentren ist es allerdings nicht getan, vielmehr muss darüber hinaus eine Wechselwirkung zwischen den Zentren hergestellt werden. Von herausragender Bedeutung ist dabei der Einsatz von Brückenzentren. Insbesondere  $\mu_2$ -,  $\mu_3$ - oder gar  $\mu_6$ -verbrückende  $\text{O}^{2-}$ - und  $\text{OR}^-$ -Liganden haben sich als äußerst vielseitige Strukturelemente erwiesen, die eine starke Kopplung zwischen Übergangsmetallionen vermitteln. Eine große Bedeutung hat der  $\text{CN}^-$ -Ligand, der aufgrund seiner Asymmetrie Übergangsmetallionen hochselektiv verbrückt. Andere Ligantentypen werden in den kommenden Jahren sicher verstärkt als Brückenzentren untersucht. Vielversprechend sind Schwefelliganden, die wegen ihrer Fähigkeit zur Ausbildung stark kovalenter Bindungen magnetische Wechselwirkungen besser vermitteln dürften als Sauerstoffliganden. Auch paramagnetische Brückenzentren wie Nitronylnitroxide oder Semichinone kommen infrage.

Von physikalischer Seite aus ist für das Auftreten von SMM-Verhalten vor allem das Vorliegen einer magnetischen Anisotropie vom Ising-Typ von Bedeutung. Die maßgeblichen Faktoren sind zumindest für Eisen(III)-, Chrom(III)-, Mangan(III)- und Cobalt(II)-Ionen mittlerweile gut untersucht. Wir erinnern daran, dass die Anisotropie zweierlei Ursprung hat und entweder mit den einzelnen „Bausteinen“ zusammenhängt (Einzelionenanisotropie) oder mit dem „Mörtel“ dazwischen (Spin-Spin-Anisotropie). Als ein Tensor wird die Anisotropie durch die Tensorsummen der lokalen Anisotropien definiert.<sup>[235]</sup> Anders ausgedrückt reicht es nicht aus, Einzelbausteine mit passender Ising-Anisotropie zu einzusetzen (prinzipiell ist dies nicht einmal notwendig), da die Anisotropie des Clusters in der Bulkphase von der vollständigen Struktur abhängt. Wenn die magnetische Anisotropie aus anisotropen Bausteinen zusammengesetzt werden soll, sind Übergangsmetallionen mit nicht-bahnentarteten Grundzuständen eine gute Wahl. Letztlich hängt die effektive Anisotropie der magnetischen Moleküle jedoch von der gegenseitigen Orientierung der Bausteine ab, die nach derzeitigem Stand der Forschung leider nicht gesteuert werden kann, sodass die Entdeckung neuer SMMs vorerst auch dem Zufall überlassen bleibt.<sup>[212, 230–235]</sup>

Erfolg versprechende Strategien zur Synthese von SMMs mit höheren Blocking-Temperaturen beruhen auf der Einführung einer größeren Zahl an gekoppelten Spins sowie auf der Herstellung möglichst starker Wechselwirkungen zwischen den individuellen Spins. Relativ einfach umzusetzen ist dabei der „ferrimagnetische Ansatz“, d.h. die Anordnung

von entweder unterschiedlichen antiferromagnetisch gekoppelten Spins oder unterschiedlich vielen antiferromagnetisch gekoppelten Spins. Die Einführung von starken ferromagnetischen Kopplungen ist dagegen schwierig.

Mögliche Anwendungen magnetischer Cluster reichen von magnetischen Datenspeichermedien bis hin zu Quantencomputern. Es wird derzeit intensiv untersucht, ob der nanometergroße Eisen(III)-Rumpf des Ferritin zur Informationsspeicherung genutzt werden kann,<sup>[236–239]</sup> und ähnliche Cluster werden ebenfalls in Betracht gezogen. Im Allgemeinen darf man davon ausgehen, dass alle Anwendungen auf der Grundlage von Magnetpartikeln auf molekulare Cluster übertragbar sind. Beispiele umfassen den magnetischen Wirkstofftransport, Kontrastmittel für Magnetresonanz-Imaging und den magnetokalorischen Effekt. Die Anwendung kleiner Partikel zur Implementierung des Grover-Algorithmus für Quantencomputer wurde ebenfalls vorgeschlagen.<sup>[18,239]</sup>

## 11. Anhang

$$O_4^0 = 35S_z^4 - [30S(S+1) - 25]S_z^2 - 6S(S+1) + 3S^2(S+1)^2 \quad (\text{A1})$$

$$O_4^2 = \{[7S_z^2 - S(S+1) - 5](S_+^2 + S_-^2) + (S_+^2 + S_-^2)[7S_z^4 - S(S+1) - 5]\}/4 \quad (\text{A2})$$

$$O_4^4 = (S_+^4 + S_-^4)/2 \quad (\text{A3})$$

$$O_4^3 = [S_z(S_+^3 + S_-^3) + (S_+^3 + S_-^3)S_z]/4 \quad (\text{A4})$$

Wir danken dem Italienischen Ministerium für Universität und Forschung und dem Nationalen Forschungsrat Italiens für finanzielle Unterstützung sowie P. Parri für die Gestaltung des Titelbildes.

Eingegangen am 12. Februar 2002 [A516]  
Übersetzt von Stephan T. Hatscher, Hannover

- [1] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [2] S. Miyata, H. S. Nalwa, *Organic Electroluminescent Materials and Devices*, Gordon and Breach, Amsterdam, **1997**.
- [3] C. Bosshard, R. Spreiter, U. Meier, I. Liakatas, M. Bösch, M. Jäger, S. Manetta, S. Follonier, P. Günter in *Crystal Engineering: From Molecules and Crystals to Materials*, Vol. C538, (Hrsg.: D. Braga, F. Grepioni, A. G. Orpen), Kluwer, Dordrecht, **1999**, S. 261.
- [4] J. J. Girerd, M. Verdaguer, O. Eisenstein, *New J. Chem.* **2000**, 24, 77.
- [5] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, Weinheim, **1993**.
- [6] *Magnetism: Molecules to Materials. Molecule Based Materials*, Vol. 2 (Hrsg.: J. S. Miller, M. Drillon), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [7] *Magnetism: Molecules to Materials. Nanosized Magnetic Materials*, Vol. 3 (Hrsg.: J. S. Miller, M. Drillon), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [8] *Magnetism: Molecules to Materials: Models and Experiments*, Vol. 1 (Hrsg.: J. S. Miller, M. Drillon), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [9] Eine allgemeine Übersicht zu den unterschiedlichen Klassen molekularmagnetischer Materialien: *MRS Bull.* **2000**, 25(11), Themenheft „Molecule-Based Magnets“.
- [10] D. Gatteschi, A. Caneschi, L. Pardi, R. Sessoli, *Science* **1994**, 265, 1054.
- [11] G. Christou, D. Gatteschi, D. N. Hendrickson, R. Sessoli, *MRS Bull.* **2000**, 25, 66.
- [12] B. Barbara, L. Gunther, *Phys. World* **1999**, 12(3), 35.
- [13] P. C. E. Stamp, *Nature* **1996**, 383, 125.
- [14] E. M. Chudnovsky, *Science* **1996**, 274, 838.
- [15] A. J. Leggett in *Quantum Tunneling of Magnetization–QTM'94* (Hrsg.: L. Gunther, B. Barbara), Kluwer, Dordrecht, **1995**, S. 1.
- [16] J. A. Jones, *Science* **1998**, 280, 229.
- [17] Y. Makhlin, G. Schon, A. Shnirman, *Nature* **1999**, 398, 305.
- [18] M. N. Leuenberger, D. Loss, *Nature* **2001**, 410, 789.
- [19] A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A.-L. Barra, L. C. Brunel, M. Guillot, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5873.
- [20] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature* **1993**, 365, 141.
- [21] T. Lis, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1980**, 36, 2042.
- [22] G. Aromi, S. M. J. Aubin, M. A. Bolcar, G. Christou, H. J. Eppley, K. Folting, D. N. Hendrickson, J. C. Huffman, R. C. Squire, H. L. Tsai, S. Wang, M. W. Wemple, *Polyhedron* **1998**, 17, 3005.
- [23] In einem Kristall führen die intermolekularen Dipolwechselwirkungen zu magnetischer Ordnung: X. Martinez-Hidalgo, E. M. Chudnovsky, A. A. Aharonov, *Europhys. Lett.* **2001**, 55, 273; J. F. Fernandez, J. J. Alonso, *Phys. Rev. B* **2000**, 62, 53. Bei sehr niedriger Übergangstemperatur wird die Magnetisierung allerdings eingefroren, bevor der geordnete Zustand erreicht wird.
- [24] D. Ringe, G. A. Petsko, *Nature* **1999**, 399, 417.
- [25] D. F. Brougham, R. Caciuffo, A. J. Horsewill, *Nature* **1999**, 397, 241.
- [26] J. Villain, A. Fort, *Eur. Phys. J.* **2000**, 17, 69.
- [27] A. H. Morrish, *The Physical Principles of Magnetism*, Wiley, New York, **1966**.
- [28] A. Abragam, B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Dover, New York, **1986**.
- [29] J. Villain, F. Hartman-Boutron, R. Sessoli, A. Rettori, *Europhys. Lett.* **1994**, 27, 159.
- [30] *Quantum Tunneling of Magnetization–QTM'94* (Hrsg.: L. Gunther, B. Barbara), Kluwer, Dordrecht, **1995**.
- [31] E. M. Chudnovsky, J. Tejada, *Macroscopic Quantum Tunneling of the Magnetic Moments*, Cambridge University Press, Cambridge, **1998**.
- [32] P. C. P. Stamp, E. M. Chudnovsky, B. Barbara, *Int. J. Mod. Phys. B* **1992**, 6, 1355.
- [33] A. Bencini, D. Gatteschi, *EPR of Exchange Coupled Systems*, Springer, Berlin, **1990**.
- [34] H. A. Kramers, *Proc. R. Acad. Sci. Amsterdam* **1930**, 33, 959.
- [35] A. Fort, A. Rettori, J. Villain, D. Gatteschi, R. Sessoli, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 80, 612.
- [36] D. A. Garanin, E. M. Chudnovsky, *Phys. Rev. B* **1997**, 56, 11102.
- [37] M. N. Leuenberger, D. Loss, *Europhys. Lett.* **1999**, 46, 692.
- [38] M. N. Leuenberger, D. Loss, *Phys. Rev. B* **2000**, 61, 1286.
- [39] F. Luis, J. Bartolomé, J. F. Fernández, *Phys. Rev. B* **1998**, 57, 505.
- [40] T. Pohjola, H. Schoeller, *Phys. Rev. B* **2000**, 62, 15026.
- [41] J. R. Friedman, *Phys. Rev. B* **1998**, 57, 10291.
- [42] F. Hartmann-Boutron, P. Politi, J. Villain, *Int. J. Mod. Phys. B* **1996**, 10, 2577.
- [43] M. N. Leuenberger, D. Loss, *Phys. Rev. B* **2000**, 61, 12200.
- [44] Die in Lit. [43] verwendete Annahme,  $S$  sei eine gute Quantenzahl, ist angesichts experimenteller Details möglicherweise nicht haltbar.
- [45] A. Garg, *Europhys. Lett.* **1993**, 22, 205.

- [46] D. Loss, D. P. Di Vincenzo, G. Grinstein, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, 69, 3236.
- [47] J. von Delft, C. Henley, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, 69, 3236.
- [48] A. Garg, *Phys. Rev. B* **2001**, 64, 4413.
- [49] A. Garg, *Phys. Rev. B* **2001**, 64, 4414.
- [50] M. N. Leuenberger, D. Loss, *Phys. Rev. B* **2001**, 63, 4414.
- [51] W. Wernsdorfer, R. Sessoli, *Science* **1999**, 284, 133.
- [52] R. Schilling in *Quantum Tunneling of Magnetization-QTM'94* (Hrsg.: L. Gunther, B. Barbara), Kluwer, Dordrecht, **1995**, S. 59.
- [53] S.-Y. Lee, S.-K. Yoo, *Phys. Rev. B* **2000**, 62, 13884.
- [54] M. V. Berry, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1984**, 392, 45.
- [55] G. Wentzel, *Z. Phys.* **1926**, 38, 518.
- [56] H. A. Kramers, *Z. Phys.* **1926**, 39, 826.
- [57] L. Brillouin, *J. Phys. (Paris)* **1926**, 7, 353.
- [58] J. L. Van Hemmen, A. Sütö in *Quantum Tunneling of the Magnetization-QTM'94* (Hrsg.: L. Gunther, B. Barbara), Kluwer, Dordrecht, **1995**, S. 19.
- [59] A. Garg, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 83, 4385.
- [60] R. F. Weinland, G. Fischer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1921**, 120, 161.
- [61] M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1967**, 10, 247.
- [62] I. D. Brown, K. K. Wu, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, 32, 1957.
- [63] P. Langan, R. Robinson, P. J. Brown, D. Argyriou, D. Hendrickson, G. Christou, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2001**, 57, 909.
- [64] A. Cornia, A. C. Fabretti, D. Gatteschi, R. Sessoli, L. Sorace, A. L. Barra, C. Daiguebonne, T. Roisnel, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2002**, 58, M371.
- [65] R. Sessoli, H. L. Tsai, A. R. Schake, S. Wang, J. B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1804.
- [66] H. J. Eppley, H.-L. Tsai, N. de Vries, K. Folting, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 301.
- [67] M. A. Novak, R. Sessoli in *Quantum Tunneling of Magnetization-QTM'94* (Hrsg.: L. Gunther, B. Barbara), Kluwer, Dordrecht, **1995**, S. 171.
- [68] A. L. Barra, D. Gatteschi, R. Sessoli, *Phys. Rev. B* **1997**, 56, 8192.
- [69] A. L. Barra, L. C. Brunel, D. Gatteschi, L. Pardi, R. Sessoli, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 460.
- [70] A. Cornia, M. Affronte, A. G. M. Jansen, D. Gatteschi, A. Caneschi, R. Sessoli, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 322, 477.
- [71] S. Hill, J. A. A. J. Perenboom, N. S. Dalal, T. Hathaway, T. Stalcup, J. S. Brooks, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 80, 2453.
- [72] „Molecular Magnetism: From Molecular Assemblies to the Devices“: H. U. Güdel, *NATO ASI Ser. E* **1996**, 321, 229.
- [73] I. Mirebeau, M. Hennion, H. Casalta, H. Andres, H. U. Güdel, A. V. Irodova, A. Caneschi, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 83, 628.
- [74] Y. C. Zhong, M. P. Sarachik, J. R. Friedman, R. A. Robinson, T. M. Kelley, H. Nakotte, A. C. Christianson, F. Trouw, S. M. J. Aubin, D. N. Hendrickson, *J. Appl. Phys.* **1999**, 85, 5636.
- [75] A. A. Volkov, Yu. G. Goncharov, G. V. Kozlov, A. A. Mukhin, A. M. Prokhorov, *Infrared Phys.* **1985**, 25, 369.
- [76] A. A. Mukhin, V. D. Travkin, A. K. Zvezdin, S. P. Lebedev, A. Caneschi, D. Gatteschi, *Europhys. Lett.* **1998**, 44, 778.
- [77] A. M. Gomes, M. A. Novak, R. Sessoli, A. Caneschi, D. Gatteschi, *Phys. Rev. B* **1998**, 57, 5021.
- [78] R. A. Robinson, P. J. Brown, D. N. Argyriou, D. N. Hendrickson, S. M. J. Aubin, *J. Phys. Condens. Matter* **2000**, 12, 2805.
- [79] M. R. Pederson, D. V. Porezag, J. Kortus, S. N. Khanna, *J. Appl. Phys.* **2000**, 87, 5487.
- [80] M. R. Pederson, S. N. Khanna, *Phys. Rev. B* **1999**, 60, 9566.
- [81] V. V. Platonov, B. Barbara, A. Caneschi, D. A. Clark, C. M. Fowler, D. G. J. D. Gatteschi, I. A. Lubashevsky, A. A. Mukhin, V. I. Plis, A. I. Popov, D. G. Rickel, R. Sessoli, O. M. Tatsenko, A. K. Zvezdin, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [82] I. Tupitsyn, B. Barbara in *Magnetism: Molecules to Materials. Nanosized Magnetic Materials*, Vol. 3 (Hrsg.: J. S. Miller, M. Dillon), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, S. 109.
- [83] C. Raghu, I. Rudra, D. Sen, S. Ramasesha, *Phys. Rev. B* **2001**, 64, 4419.
- [84] Z. G. Soos, S. Ramasesha in *Valence Bond Theory and Chemical Structure* (Hrsg.: D. J. Klein, N. Trinajstic), Elsevier, New York, **1990**, S. 81.
- [85] N. Regnault, T. Jolicoeur, D. Gatteschi, R. Sessoli, M. Verdaguier, *Phys. Rev. B* **2002**, 66, 054409.
- [86] J. K. Cullum, R. A. Willoughby, *Lanczos Algorithm for Large Symmetric Eigenvalue Computations*, Birkhauser, Boston, **1985**.
- [87] I. Chiorescu, R. Giraud, A. G. M. Jansen, A. Caneschi, B. Barbara, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 85, 4807.
- [88] M. I. Katsnelson, V. V. Dobrovitski, B. N. Harmon, *Phys. Rev. B* **1999**, 59, 6919.
- [89] D. Gatteschi, L. Sorace, *J. Solid State Chem.* **2001**, 159, 253.
- [90] A. L. Barra, D. Gatteschi, R. Sessoli, G. L. Abbati, A. Cornia, A. C. Fabretti, M. G. Uytterhoeven, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2423; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2329.
- [91] A. Bencini, I. Ciofini, M. G. Uytterhoeven, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 274, 90.
- [92] C. E. Schäffer, *Struct. Bonding (Berlin)* **1973**, 12, 50.
- [93] A. Cornia, R. Sessoli, L. Sorace, D. Gatteschi, A. L. Barra, C. Daiguebonne, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 89, 257201.
- [94] L. Thomas, A. Caneschi, B. Barbara, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 83, 2398.
- [95] M. A. Novak, R. Sessoli, A. Caneschi, D. Gatteschi, *J. Magn. Magn. Mater.* **1995**, 146, 211.
- [96] J. R. Friedman, M. P. Sarachik, J. Tejada, R. Ziolo, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 76, 3830.
- [97] L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara, *Nature* **1996**, 383, 145.
- [98] J. A. A. J. Perenboom, J. S. Brooks, S. Hill, T. Hathaway, N. S. Dalal, *Phys. B* **1998**, 246, 294.
- [99] J. A. A. J. Perenboom, J. S. Brooks, S. Hill, T. Hathaway, N. S. Dalal, *Phys. Rev. B* **1998**, 58, 330.
- [100] F. Luis, J. M. Hernandez, J. Bartolome, J. Tejada, *Nanotechnology* **1999**, 10, 86.
- [101] F. Luis, J. Bartolome, J. F. Fernandez, J. Tejada, J. M. Hernandez, X. X. Zhang, R. Ziolo, *Phys. Rev. B* **1997**, 55, 11448.
- [102] J. R. Friedman, M. P. Sarachik, J. M. Hernandez, X. X. Zhang, J. Tejada, E. Molins, R. Ziolo, *J. Appl. Phys.* **1997**, 81, 3978.
- [103] J. M. Hernandez, X. X. Zhang, F. Luis, J. Tejada, J. R. Friedman, M. P. Sarachik, R. Ziolo, *Phys. Rev. B* **1997**, 55, 5858.
- [104] F. Luis, F. L. Mettes, J. Tejada, D. Gatteschi, L. J. de Jongh, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 85, 4377.
- [105] F. Fominaya, J. Villain, T. Fournier, P. Gandit, J. Chaussy, A. Fort, A. Caneschi, *Phys. Rev. B* **1999**, 59, 519.
- [106] F. Fominaya, J. Villain, P. Gandit, J. Chaussy, A. Caneschi, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 79, 1126.
- [107] A. Lascialfari, D. Gatteschi, F. Borsa, A. Shastri, Z. H. Jang, P. Carretta, *Phys. Rev. B* **1998**, 57, 514.
- [108] Z. H. Jang, A. Lascialfari, F. Borsa, D. Gatteschi, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 84, 2977.
- [109] B. Barbara, L. Thomas, F. Lioni, A. Sulpice, A. Caneschi, *J. Magn. Magn. Mater.* **1998**, 177, 1324.
- [110] A. D. Kent, Y. C. Zhong, L. Bokacheva, D. Ruiz, D. N. Hendrickson, M. P. Sarachik, *Europhys. Lett.* **2000**, 49, 521.
- [111] L. Bokacheva, A. D. Kent, M. A. Walters, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 85, 4803.
- [112] Y. C. Zhong, M. P. Sarachik, J. Yoo, D. N. Hendrickson, *Phys. Rev. B* **2000**, 62, R9256.
- [113] E. M. Chudnovsky, D. A. Garanin, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 79, 4469.

- [114] K. M. Mertes, Y. Suzuki, M. P. Sarachik, Y. Paltiel, H. Strickman, E. Zeldov, E. Rumberger, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 227205.
- [115] E. M. Chudnovsky, D. A. Garanin, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 7203.
- [116] R. V. Chamberlin, G. Mozurkewich, R. Orbach, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52*, 867.
- [117] D. K. Lottis, R. M. White, E. Dan Dahlberg, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *67*, 362.
- [118] N. V. Prokof'ev, P. C. E. Stamp, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 5794.
- [119] N. V. Prokof'ev, P. C. E. Stamp, *J. Low Temp. Phys.* **1996**, *104*, 143.
- [120] F. Fominaya, T. Fournier, P. Gandit, J. Chaussy, *Rev. Sci. Instrum.* **1997**, *68*, 4191.
- [121] J. F. Fernandez, F. Luis, J. Bartolome, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 5659.
- [122] W. Wernsdorfer, R. Sessoli, D. Gatteschi, *Europhys. Lett.* **1999**, *47*, 254.
- [123] W. Wernsdorfer, K. Hasselbach, A. Benoit, B. Barbara, D. Mailly, J. Tuailon, J. P. Perez, V. Dupuis, J. P. Dupin, G. Giraud, A. Perex, *J. Appl. Phys.* **1995**, *78*, 7192.
- [124] M. Evangelisti, J. Bartolomé, *J. Magn. Magn. Mater.* **2000**, *221*, 99.
- [125] S. M. J. Aubin, Z. M. Sun, H. J. Eppley, E. M. Rumberger, I. A. Guzei, K. Folting, P. K. Gantzel, A. L. Rheingold, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2127.
- [126] W. Wernsdorfer, T. Ohm, C. Sangregorio, R. Sessoli, D. Gatteschi, C. Paulsen, *Phys. B* **2000**, *284*, 1229.
- [127] W. Wernsdorfer, *Adv. Chem. Phys.* **2001**, *118*, 99.
- [128] X. S. Xie, J. K. Trautman, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1998**, *49*, 441.
- [129] F. L. Mettes, F. Luis, L. J. de Jongh, *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 174411.
- [130] A. Schenck, *Muon Spin Rotation Spectroscopy: Principles and Applications in Solid State Physics*, Hilger, Bristol, **1986**.
- [131] D. Gatteschi, P. Carretta, A. Lascialfari, *Phys. B* **2000**, *289*, 94.
- [132] T. Goto, T. Kubo, T. Koshiba, Y. Fujii, A. Oyamada, J. Arai, K. Takeda, K. Awaga, *Phys. B* **2000**, *284*, 1227.
- [133] Y. Furukawa, K. Watanabe, K. Kumagai, F. Borsa, D. Gatteschi, *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 4401.
- [134] Y. Furukawa, K. Watanabe, K. Kumagai, Z. H. Jang, A. Lascialfari, F. Borsa, D. Gatteschi, *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 14246.
- [135] D. Arcon, J. Dolinsek, T. Aphi, R. Blinc, N. S. Dalal, R. M. Achey, *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, R2941.
- [136] J. Dolinsek, D. Arcon, R. Blinc, P. Vonlanthen, J. L. Gavilano, H. R. Ott, R. M. Achey, N. S. Dalal, *Europhys. Lett.* **1998**, *42*, 691.
- [137] R. M. Achey, P. L. Kuhns, A. P. Reyes, W. G. Moulton, N. S. Dalal, *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 4420.
- [138] A. Lascialfari, Z. H. Jang, F. Borsa, P. Carretta, D. Gatteschi, *Phys. Rev. B* **1998**, *81*, 3773.
- [139] Z. M. Sun, D. Ruiz, E. Rumberger, C. D. Incarvito, K. Folting, A. L. Rheingold, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4758.
- [140] D. Ruiz, Z. Sun, B. Albela, K. Folting, J. Ribas, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 315; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 300.
- [141] P. D. Boyd, Q. Li, V. B. Vincent, K. Folting, H.-R. Chang, W. E. Streib, J. C. Huffman, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8537.
- [142] K. Takeda, K. Awaga, T. Inabe, *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, R11062.
- [143] Y.-G. Wei, S.-W. Zhang, M.-C. Shao, Y.-Q. Tang, *Polyhedron* **1997**, *16*, 1471.
- [144] J. An, Z.-D. Chen, J. Bian, J.-T. Chen, S.-X. Wang, S. Gao, G.-X. Xu, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *299*, 28.
- [145] P. Artus, C. Boskovic, J. Yoo, W. E. Streib, L. C. Brunel, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4199.
- [146] S. M. J. Aubin, Z. Sun, L. Pardi, J. Krzystek, K. Folting, L.-C. Brunel, A. L. Rheingold, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5329.
- [147] K. Takeda, K. Awaga, *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 14560.
- [148] T. Kuroda-Sowa, M. Lam, A. L. Rheingold, C. Frommen, W. M. Reiff, M. Nakano, J. Yoo, A. L. Maniero, L. C. Brunel, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6469.
- [149] M. Soler, S. K. Chandra, D. Ruiz, E. R. Davidson, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Chem. Commun.* **2000**, 2417.
- [150] M. Soler, S. K. Chandra, D. Ruiz, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Polyhedron* **2001**, *20*, 1279.
- [151] W. Wernsdorfer, M. Soler, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Appl. Phys.* **2002**, *91*, 7164.
- [152] K. Wieghardt, K. Pohl, I. Jibril, G. Huttner, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 63; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 77.
- [153] A. L. Barra, P. Debrunner, D. Gatteschi, C. E. Schulz, R. Sessoli, *Europhys. Lett.* **1996**, *35*, 133.
- [154] L. Cianchi, F. Del Giallo, G. Spina, W. Reiff, A. Caneschi, *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 064415.
- [155] J. B. Vincent, C. Christmas, H.-R. Chang, Q. Li, P. D. W. Boyd, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2086.
- [156] C. Delfs, D. Gatteschi, L. Pardi, R. Sessoli, K. Wieghardt, D. Hanke, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3099.
- [157] Y. Pontillon, A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, E. Ressouche, J. Schweizer, E. Lelievre-Berna, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5342.
- [158] A. L. Barra, D. Gatteschi, R. Sessoli, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1608.
- [159] S. M. Gorun, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1625.
- [160] R. Caciuffo, G. Amoretti, A. Murani, R. Sessoli, A. Caneschi, D. Gatteschi, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 4744.
- [161] G. Amoretti, R. Caciuffo, J. Combet, A. Murani, A. Caneschi, *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 3022.
- [162] A. Mukhin, B. Gorshunov, M. Dressel, C. Sangregorio, D. Gatteschi, *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 4411.
- [163] G. L. Abbati, L. C. Brunel, H. Casalta, A. Cornia, A. C. Fabretti, D. Gatteschi, A. K. Hassan, A. G. M. Jansen, A. L. Maniero, L. A. Pardi, C. Paulsen, U. Segre, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1796.
- [164] C. Sangregorio, T. Ohm, C. Paulsen, R. Sessoli, D. Gatteschi, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 4645.
- [165] W. Wernsdorfer, T. Ohm, C. Sangregorio, R. Sessoli, D. Mailly, C. Paulsen, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 3903.
- [166] W. Wernsdorfer, R. Sessoli, A. Caneschi, D. Gatteschi, A. Cornia, D. Mailly, *J. Appl. Phys.* **2000**, *87*, 5481.
- [167] T. Ohm, C. Sangregorio, C. Paulsen, *Eur. Phys. J. B* **1998**, *6*, 195.
- [168] N. V. Prokof'ev, P. C. E. Stamp, *Rep. Prog. Phys.* **2000**, *63*, 669.
- [169] A. Cuccoli, A. Fort, A. Rettori, E. Adam, J. Villain, *Eur. Phys. J. B* **1999**, *12*, 39.
- [170] J. J. Alonso, J. F. Fernandez, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 7205.
- [171] W. Wernsdorfer, A. Caneschi, R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Cornia, V. Villar, C. Paulsen, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 2965.
- [172] R. Sessoli, A. Caneschi, D. Gatteschi, L. Sorace, A. Cornia, W. Wernsdorfer, *J. Magn. Magn. Mater.* **2001**, *226*, 1954.
- [173] D. Gatteschi, A. Lascialfari, F. Borsa, *J. Magn. Magn. Mater.* **1998**, *185*, 238.
- [174] Y. Furukawa, K. Kumagai, A. Lascialfari, S. Aldrovandi, F. Borsa, R. Sessoli, D. Gatteschi, *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 409, 4439.
- [175] L. Landau, *Phys. Z. Sowjetunion* **1932**, *4*, 46.
- [176] C. Zener, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1932**, *137*, 696.
- [177] E. C. G. Stückelberg, *Helv. Phys. Acta* **1932**, *5*, 369.
- [178] A. L. Barra, F. Bencini, A. Caneschi, D. Gatteschi, C. Paulsen, C. Sangregorio, R. Sessoli, L. Sorace, *ChemPhysChem* **2001**, *2*, 523.
- [179] A. L. Barra, A. Caneschi, A. Cornia, F. F. De Biani, D. Gatteschi, C. Sangregorio, R. Sessoli, L. Sorace, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5302.

- [180] S. M. J. Aubin, N. R. Dilley, L. Pardi, J. Krzystek, M. W. Wemple, L. C. Brunel, M. B. Maple, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4991.
- [181] E. K. Brechin, J. Yoo, M. Nakano, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Chem. Commun.* **1999**, 783.
- [182] A. Yamaguchi, H. Ishimoto, K. Awaga, J. S. Yoo, M. Nakano, D. N. Hendrickson, E. K. Brechin, G. Christou, *Phys. B* **2000**, *284*, 1225.
- [183] S. Y. Wang, M. S. Wemple, J. Yoo, K. Folting, J. C. Huffman, K. S. Hagen, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1501.
- [184] J. Yoo, E. K. Brechin, A. Yamaguchi, M. Nakano, J. C. Huffman, A. L. Maniero, L. C. Brunel, K. Awaga, H. Ishimoto, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3615.
- [185] N. Aliaga, K. Folting, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Polyhedron* **2001**, *20*, 1273.
- [186] A. Bhattacharjee, Y. Miyazaki, M. Nakano, J. Yoo, G. Christou, D. N. Hendrickson, M. Sorai, *Polyhedron* **2001**, *20*, 1607.
- [187] S. L. Castro, Z. M. Sun, C. M. Grant, J. C. Bollinger, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2365.
- [188] T. Mallah, C. Auberger, M. Verdaguer, P. Veillet, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 61.
- [189] A. Scuiller, T. Mallah, M. Verdaguer, A. Nivorozkhin, J. L. Tholence, P. Veillet, *New J. Chem.* **1996**, *20*, 1.
- [190] A. Scuiller, V. Marvaud, J. Vaissermann, I. Rosenman, M. Verdaguer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A* **1999**, *334*, 1165.
- [191] Z. Salman, A. Keren, P. Mendels, A. Scuiller, M. Verdaguer, *Phys. B* **2000**, *289*, 106.
- [192] C. Cadiou, M. Murrie, C. Paulsen, V. Villar, W. Wernsdorfer, R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.* **2001**, 2666.
- [193] A. L. Barra, A. Caneschi, D. Gatteschi, D. P. Goldberg, R. Sessoli, *J. Solid State Chem.* **1999**, *145*, 484.
- [194] A. Bouwen, A. Caneschi, D. Gatteschi, E. Goovaerts, D. Schoemaker, L. Sorace, M. Stefan, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 2658.
- [195] G. Amoretti, S. Carretta, R. Caciuffo, H. Casalta, A. Cornia, M. Affronte, D. Gatteschi, *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 4403.
- [196] A. Caneschi, L. Cianchi, F. Del Giallo, D. Gatteschi, P. Moretti, F. Pieralli, G. Spina, *J. Phys. Condens. Matter* **1999**, *11*, 3395.
- [197] W. Wernsdorfer, S. Bhaduri, C. Boskovic, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 180403.
- [198] W. Wernsdorfer, N. Allaga-Alcalde, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Nature* **2002**, *416*, 406.
- [199] D. P. Goldberg, A. Caneschi, R. Sessoli, C. D. Delfs, J. S. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5789.
- [200] A. K. Powell, S. L. Heath, D. Gatteschi, L. Pardi, R. Sessoli, G. Spina, F. Del Giallo, F. Pieralli, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2491.
- [201] J. C. Goodwin, R. Sessoli, D. Gatteschi, W. Wernsdorfer, A. K. Powell, S. L. Heath, A. L. Barra, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, *4702*.
- [202] M. Clemente-Leon, H. Soyer, E. Coronado, C. Mingotaud, C. J. Gomez-Garcia, P. Delhaes, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3053; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2842.
- [203] M. Clemente-Leon, H. Soyer, C. Mingotaud, C. J. Gomez-Garcia, E. Coronado, P. Delhaes, *Synth. Met.* **1999**, *103*, 2263.
- [204] M. Clemente-Leon, E. Coronado, P. Delhaes, C. J. Gomez-Garcia, C. Mingotaud, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 574.
- [205] E. Coronado, M. Feliz, A. Forment-Aliaga, C. J. Gomez-Garcia, R. Llasar, F. M. Romero, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6084.
- [206] A. Chiolero, D. Loss, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 169.
- [207] F. Meier, D. Loss, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 5373.
- [208] D. Gatteschi, L. Pardi, A.-L. Barra, A. Müller, J. Döring, *Nature* **1991**, *354*, 463.
- [209] I. Chiorescu, W. Wernsdorfer, B. Barbara, A. Müller, H. Bögge, *J. Appl. Phys.* **2000**, *87*, 5496.
- [210] I. Chiorescu, W. Wernsdorfer, A. Müller, H. Bögge, B. Barbara, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 3454.
- [211] I. Chiorescu, W. Wernsdorfer, A. Müller, H. Bögge, B. Barbara, *J. Magn. Magn. Mater.* **2000**, *221*, 103.
- [212] A. Müller, M. Luban, C. Schröder, R. Modler, P. Kögerler, M. Axenovich, J. Schnack, P. Canfield, S. Bud'ko, N. Harrison, *ChemPhysChem* **2001**, *2*, 517.
- [213] K. L. Taft, C. D. Delfs, G. C. Papaefthymiou, S. Foner, D. Gatteschi, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 823.
- [214] A. Caneschi, A. Cornia, A. C. Fabretti, S. Foner, D. Gatteschi, R. Grandi, L. Schenetti, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 2329.
- [215] B. Pilawa, R. Desquiotz, M. T. Kelemen, M. Weickenmeier, A. Geisselmann, *J. Magn. Magn. Mater.* **1997**, *177-181*, 748.
- [216] O. Waldmann, J. Schülein, P. Müller, I. Bernt, R. W. Saalfrank, H. P. Andres, H. U. Güdel, P. Allenspach, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5879.
- [217] G. L. Abbati, A. Cornia, A. C. Fabretti, W. Malavasi, L. Schenetti, A. Caneschi, D. Gatteschi, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 6443.
- [218] A. Lascialfari, Z. H. Jang, F. Borsa, D. Gatteschi, A. Cornia, *J. Appl. Phys.* **1998**, *83*, 6946.
- [219] A. Caneschi, A. Cornia, S. J. Lippard, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 511; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 467.
- [220] M. Affronte, J. C. Lasjaunias, A. Cornia, A. Caneschi, *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 1161.
- [221] O. Waldmann, R. Koch, S. Scromm, J. Schülein, P. Müller, I. Bernt, R. W. Saalfrank, F. Hampel, E. Balthes, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2986.
- [222] A. Caneschi, A. Cornia, A. C. Fabretti, D. Gatteschi, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1372; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1295.
- [223] S. P. Watton, P. Fuhrmann, L. E. Pence, A. Caneschi, A. Cornia, G. L. Abbati, S. J. Lippard, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2917; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2774.
- [224] M. Eshel, A. Bino, I. Felner, D. C. Johnston, M. Luban, L. L. Miller, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1376.
- [225] J. Van Slageren, R. Sessoli, D. Gatteschi, A. A. Smith, M. Helliwell, R. E. P. Winpenny, A. Cornia, A. L. Barra, A. G. M. Jansen, E. Rentschler, G. A. Timco, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 277.
- [226] I. M. Atkinson, C. Benelli, M. Murrie, S. Parson, R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.* **1999**, 285.
- [227] E. J. L. McInnes, C. Anson, A. K. Powell, A. J. Thomson, S. Poussereau, R. Sessoli, *Chem. Commun.* **2001**, 89.
- [228] M. Affronte, A. Cornia, A. Lascialfari, F. Borsa, D. Gatteschi, J. Hinderer, M. Horvatic, A. G. M. Jansen, M. H. Julien, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88*, 167201.
- [229] A. Müller, J. Döring, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1790; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1721.
- [230] A. Müller, E. Krickemeyer, S. K. Das, P. Kögerler, S. Sarkar, H. Bögge, M. Schmidtmann, S. Sarkar, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1674; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1612.
- [231] A. Müller, C. Beugholt, P. Kögerler, H. Bögge, S. Bud'ko, M. Luban, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5176.
- [232] A. Müller, S. K. Das, P. Kögerler, H. Bögge, M. Schmidtmann, A. X. Trautwein, V. Schünemann, E. Krickemeyer, W. Preetz, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3556; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3414.
- [233] A. Müller, C. Beugholt, H. Bögge, M. Schmidtmann, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3112.
- [234] A. Müller, P. Kögerler, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *199*, 335.
- [235] A. Cornia, D. Gatteschi, R. Sessoli, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *219*, 573.
- [236] K. K. W. Wong, T. Douglas, S. Gider, D. D. Awschalom, S. Mann, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 279.
- [237] J. G. E. Harris, J. E. Grimaldi, D. D. Awschalom, A. Chiolero, D. Loss, *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 3453.
- [238] S. Gider, D. D. Awschalom, T. Douglas, S. Mann, M. Chaparala, *Science* **1995**, *268*, 77.

- [239] J. Tejada, E. M. Chudnovsky, E. Del Barco, J. M. Hernandez, T. P. Spiller, *Nanotechnology* **2001**, *12*, 181.
- [240] B. Barbara, L. Thomas, F. Lioni, I. Chiorescu, A. Sulpice, *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, *200*, 167.
-