

# Praktische Anleitung zur Messung und Interpretation magnetischer Eigenschaften\*\*

Obmann und Übersetzer: *Heiko Lueken\**

**H**ier werden Verfahrensweisen empfohlen, um vor Irrtümern sowohl bei der Messung als auch bei der Interpretation magnetischer Daten zu schützen. Die Magnetfeldstärke ist bei der Messung magnetischer Suszeptibilitäten sorgfältig zu wählen, um die Aufnahme unverfälschter Daten zu garantieren. Mit Beispielen wird belegt, wie durch zu starke Felder magnetische Sättigung verursacht wird und schwache ferro-/antiferromagnetische Spin-Spin-Kopplungen unterdrückt werden. Fehlinterpretationen sind die Folge, es sei denn, man verwendet Suszeptibilitätsbeziehungen, die die Feldstärkeabhängigkeit von  $\chi_m$  explizit berücksichtigen. Des Weiteren werden Empfehlungen zur Darstellung experimenteller und theoretischer Daten gegeben. Die begrenzte Anwendbarkeit der **am meisten überstrapazierten** Beziehung im Falle von Paramagnetismus, des Curie-Weiss-Gesetzes  $\chi_m = C/(T - \theta)$ , wird verdeutlicht (magnetisch kondensierte Systeme, reiner Spin-Magnetismus). Während bei bestimmten 3d- und 4f-Systemen einfache Suszeptibilitätsformeln anwendbar sind, verlangt die komplexe Situation für die übrigen d- und f-Zentren – unter Einbeziehung der Actinoide – Computerprogramme, die gleichzeitig interelektronische Abstoßung, Ligandenfeld-Potential, Spin-Bahn-Kopplung, interatomare Austauschwechselwirkung und äußeres Magnetfeld berücksichtigen.

## 1. Einführung

In der Magnetochemie kommen heutzutage überwiegend SQUID-Magnetometer zum Einsatz (SQUID: superconducting quantum interference device).<sup>[1]</sup> Automatisierte Messungen hoher Genauigkeit sind heute Stand der Technik und dienen dazu, die magnetischen Eigenschaften von Verbindungen

und Materialien vollständig zu charakterisieren. Zu bestimmen sind: die Elektronenkonfiguration magnetischer Zentren, interatomare Austauschwechselwirkungen, diamagnetische Beiträge, der metallische Charakter, Supraleitung, Spinglasverhalten, Superparamagnetismus usw. Sollen verlässliche magnetochemische Resultate in standardisierter Form präsentiert werden, sind 1) das Einheitensystem, 2) die Probenreinheit, 3) die Messbedingungen, 4) die graphische Darstellung der Messergebnisse und 5) die Anwendung adäquater Modelle zu beachten. Nur dann ist eine korrekte Aussage über die elektronische Struktur der untersuchten Substanz möglich und die Vergleichbarkeit von Daten gewährleistet. Es wird vorausgesetzt, dass der Leser mit magnetischen Grundgesetzen und -begriffen vertraut ist.

## 2. Magnetische Größen und Einheiten

In der Magnetochemie werden hauptsächlich zwei Systeme elektroma-

gnetischer Einheiten verwendet, die in Lit. [2] mit „rational“ (SI) und „irrational“ (CGS-emu) bezeichnet werden. Im vorliegenden Bericht sind die wichtigen Beziehungen für beide Systeme aufge-

Die *Angewandte Chemie* veröffentlicht Übersetzungen von Recommendations und Technical Reports der IUPAC, um die chemische Fachsprache im Deutschen zu fördern. Sauber definierte Begriffe und klare Nomenklaturregeln bilden die Basis für eine Verständigung zwischen den Wissenschaftlern einer Disziplin und sind für den Austausch zwischen Wissenschafts- und Fachsprache sowie Allgemeinsprache essenziell. Alle Übersetzungen werden von einem ausgewiesenen Experten (dem „Obmann“) geprüft, korrigiert und autorisiert. Die nächste Übersetzung („Definitionen von Grundbegriffen mit Bezug zu Reaktionen von Polymeren und zu funktionellen polymeren Materialien“) ist für Heft 11/2007 vorgesehen. Empfehlungen von Themen und Obleuten sind willkommen.

[\*] Prof. Dr. H. Lueken  
Institut für Anorganische Chemie  
Rheinisch-Westfälische Technische  
Hochschule Aachen  
Landoltweg 1  
52056 Aachen (Deutschland)  
Fax: (+49) 241-80-92288  
E-Mail: heiko.lueken@ac.rwth-aachen.de

[\*\*] Copyright© der englischen Fassung, die unter dem Titel „Practical Guide to Measurement and Interpretation of Magnetic Properties“ von S. Hatscher, H. Schilder, H. Lueken und W. Urland (alle Deutschland) für die Veröffentlichung in *Pure Appl. Chem.* **2005**, 77, 497–511<sup>[38]</sup> vorbereitet wurde: International Union of Pure and Applied Chemistry, 2005. – Wir danken der IUPAC für die Genehmigung zum Druck einer deutschen Fassung dieses Technical Report.

führt, jedoch wird empfohlen, solche Größen zu verwenden, die in beiden Systemen zu den gleichen Werten führen: 1) die Zahl effektiver Bohr-Magnetonen  $\mu_{\text{eff}}$ , 2) das magnetische Dipolmoment  $\mathbf{m}$  und das atomare magnetische Dipolmoment  $\mu_a$ , jeweils geteilt durch das Bohr-Magneton  $\mu_B$  ( $\mathbf{m}/\mu_B$  bzw.  $\mu_a/\mu_B$ ). Die häufig verwendeten Größen sind Tabelle 1 zusammen mit ihren Umrechnungsfaktoren zu entnehmen. Zu beachten ist, dass die magnetischen Volumenssuszeptibilitäten, obwohl dimensionslos, mit dem Faktor  $4\pi$  umgerechnet werden, also  $\chi = 4\pi\chi^{(\text{ir})}$ . Entsprechend gilt für die magnetische Feldstärke  $\mathbf{H}^{(\text{ir})} = 4\pi\mathbf{H}$ , wobei die Einheiten über  $\text{Oe} = 10^3/4\pi \text{ A m}^{-1}$  verknüpft sind. Um diese Unbequemlichkeit zu vermeiden, wird empfohlen, die etwas ungenau mit „Magnetfeld“ bezeichnete Größe  $\mathbf{B}_0 = \mu_0\mathbf{H}$  mit dem Umrechnungsfaktor  $10^{-4} \text{ T/G}$  zu verwenden, z. B. in Diagrammen.<sup>[2]</sup>

## 3. Proben und Messungen

Um korrekte Datensätze zu erhalten, ist Proben und Messbedingungen Beachtung zu schenken.

### 3.1. Proben

Wegen der großen Empfindlichkeit von SQUID-Magnetometern reichen in der Regel kleine Probenmengen zur Messung aus. Die Genauigkeit der Einwage einer (möglicherweise reaktiven) Probe bestimmt dann die Genauigkeit der gemessenen Suszeptibilitätswerte. Eine Ultramikrowaage und die sorgfältige Einkapselung einer luftempfindlichen Substanz in kleine Ampullen, z. B. aus synthetischem Quarzglas, sind notwendige Voraussetzungen für verlässliche experimentelle Daten. Darüber hinaus muss der Beitrag des Probenhalters zu den Messdaten mit hoher Genauigkeit bekannt sein. Bei der Untersuchung polykristalliner Proben ist

darauf zu achten, dass die Kristalle einerseits fein genug sind, um Vorzugsorientierung und Bewegung der Kristalle bei der Messung zu verhindern, dass jedoch andererseits magnetische Kollektiveffekte nicht zerstört werden.<sup>[6]</sup>

Ferromagnetische Verunreinigungen beeinträchtigen selbst in kleinster Konzentration die Präzision der Suszeptibilitätsdaten. Man weist sie durch feldstärkeabhängige Messungen nach und korrigiert sie gegebenenfalls arithmetisch durch Auftragung von  $\chi_g(H) = \chi_g(\infty) + \sigma^s/H$  gegen  $H^{-1}$ . Hier ist  $\chi_g(\infty)$  die Massensuszeptibilität des reinen Stoffes und  $\sigma^s$  die spezifische Sättigungsmagnetisierung der Verunreinigung. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass zu starke Felder zur magnetischen Sättigung der zu untersuchenden Substanz führen können (siehe Abschnitt 3.2). Paramagnetische einkernige Verunreinigungen sind ein ernstes Problem bei der Untersuchung entsprechender mehrkerniger Verbindun-

**Tabelle 1:** Definitionen, Einheiten, Umrechnungsfaktoren<sup>[3,4]</sup> (die physikalischen Konstanten sind in Tabelle 5 im Anhang zu finden).

Symbol	Größe	SI	CGS-emu	Faktor <sup>[a]</sup>
$\mu_0$	Permeabilität des Vakuums	$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H m}^{-1}$ <sup>[b]</sup>	1	
$\mathbf{B}$	magnetische Induktion	$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M})$ $\text{T} = \text{Vs m}^{-2}$	$\mathbf{B} = \mathbf{H}^{(\text{ir})} + 4\pi\mathbf{M}$ G	$10^{-4} \text{ T/G}$
$\mathbf{H}$	Magnetfeldstärke	$\mathbf{H}$ $\text{A m}^{-1}$	Oe	$10^3/4\pi (\text{A m}^{-1})/\text{Oe}$
$\mathbf{B}_0$	„Magnetfeld“	$\mathbf{B}_0 = \mu_0\mathbf{H}$ $\text{T} = \text{Vs/m}^2$	G	$10^{-4} \text{ T/G}$
$\mathbf{M}$	Magnetisierung	$\mathbf{M}$ $\text{A m}^{-1}$	G	$10^3 (\text{A m}^{-1})/\text{G}$
$\mathbf{m}$	magnetisches Dipolmoment	$\mathbf{m} = \mathbf{M}\mathbf{V}$ $\text{A m}^2 = \text{J T}^{-1}$	$\mathbf{m} = \mathbf{M}\mathbf{V}$ $\text{G cm}^3$	$10^{-3} \text{ A m}^2/\text{G cm}^3$
$\mathbf{m}/\mu_B$		1	1	1
$\mu_B$	Bohr-Magneton	$\mu_B = e\hbar/2m_e$ $\text{A m}^2$	$\mu_B = e\hbar/2m_e$ $\text{G cm}^3$	$10^{-3} \text{ A m}^2/\text{G cm}^3$
$\sigma$	spezifisches magnetisches Dipolmoment <sup>[d]</sup>	$\sigma = \mathbf{M}/\rho$ <sup>[c]</sup> $\text{A m}^2 \text{ kg}^{-1}$	$\sigma = \mathbf{M}/\rho$ $\text{G cm}^3 \text{ g}^{-1}$	$1 (\text{A m}^2 \text{ kg}^{-1})/(\text{G cm}^3 \text{ g}^{-1})$
$\mathbf{M}_m$	molare Magnetisierung <sup>[f]</sup>	$\mathbf{M}_m = \mathbf{M}\mathbf{M}/\rho$ <sup>[e]</sup> $\text{A m}^2 \text{ mol}^{-1}$	$\mathbf{M}_m = \mathbf{M}\mathbf{M}/\rho$ $\text{G cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	$10^{-3} \text{ A m}^2/\text{G cm}^3$
$\mu_a$ <sup>[g]</sup>	atomares magnetisches Dipolmoment	$\mu_a = \mathbf{M}_m/N_A$ $\text{A m}^2$	$\mu_a = \mathbf{M}_m/N_A$ $\text{G cm}^3$	
$\mu_a/\mu_B$		1	1	1
$\chi$	magnetische Volumenssuszeptibilität	$\mathbf{M} = \chi\mathbf{H}$ 1	$\mathbf{M} = \chi^{(\text{ir})}\mathbf{H}^{(\text{ir})}$ 1	$4\pi$
$\chi_g$	magnetische Massensuszeptibilität	$\chi_g = \chi/\rho$ $\text{m}^3 \text{ kg}^{-1}$	$\chi_g^{(\text{ir})} = \chi^{(\text{ir})}/\rho$ $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	$4\pi/10^3 (\text{m}^3 \text{ kg}^{-1})/(\text{cm}^3 \text{ g}^{-1})$
$\chi_m$	molare magnetische Suszeptibilität	$\chi_m = \chi M/\rho$ $\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$	$\chi_m^{(\text{ir})} = \chi^{(\text{ir})} M/\rho$ $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	$4\pi/10^6 \text{ m}^3/\text{cm}^3$
$\mu_{\text{eff}}$	Zahl effektiver Bohr-Magnetonen <sup>[5]</sup>	$[3 k_B/(\mu_0 N_A \mu_B^2)]^{1/2} [\chi_m T]^{1/2}$ 1	$[3 k_B/(N_A \mu_B^2)]^{1/2} [\chi_m^{(\text{ir})} T]^{1/2}$ 1	1

[a] Faktor, mit dem die CGS-emu-Größe multipliziert werden muss, um den Wert in SI-Einheiten zu erhalten. [b]  $\text{H} = \text{Henry}$ ;  $\text{H m}^{-1} = \text{Vs} (\text{A m})^{-1}$ . [c]  $\rho$  = Dichte. [d] Spezifische Magnetisierung;  $\sigma^s$  = spezifische Sättigungsmagnetisierung. [e]  $M$  = Molmasse. [f]  $\mathbf{M}_m$  = molare Sättigungsmagnetisierung. [g]  $\mu_a^s$  = atomares magnetisches Sättigungsmoment.

gen. Dies gilt insbesondere für antiferromagnetisch gekoppelte Zentren, bei denen das Suszeptibilitätsmaximum verdeckt werden kann. Diamagnetische Verunreinigungen in paramagnetischen Proben bedingen einen Fehler in der Einwaage mit der Konsequenz, dass für die zu untersuchende Probe zu kleine Suszeptibilitätswerte erhalten werden.

### 3.2. Messbedingungen

Zur Kalibrierung eines SQUID-Magnetometers bezüglich des äußeren Feldes und der Temperatur haben sich die in Tabelle 2 aufgeführten Substanzen bewährt. Wertvolle Instruktionen zur Aufnahme von Magnetisierungskurven findet man in Lit. [10].

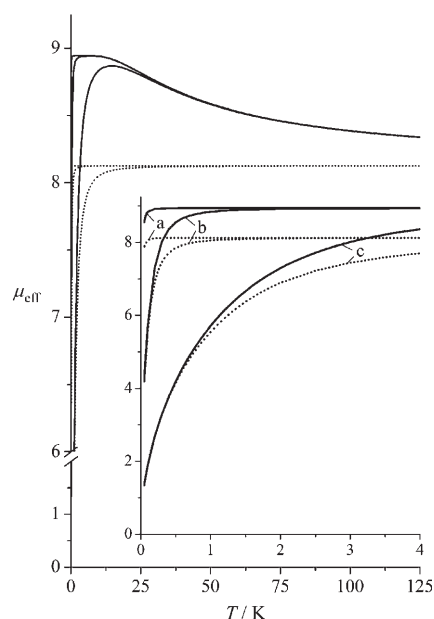
Die Feldstärke des äußeren Feldes muss sorgfältig gewählt werden. Auf der einen Seite sollte das Feld stark genug sein, um ein Signal zu liefern, das verlässlich ausgewertet werden kann. Auf der anderen Seite kann ein zu starkes Feld sowohl zu magnetischer Sättigung führen als auch schwache elektronische Kopplungen stören. Magnetische Sättigung spielt eine Rolle, wenn die Bedingung  $\mu_B B_0 / (k_B T) \ll 1$  nicht erfüllt ist.<sup>[11]</sup> Dies ist z.B. bei Gadolinium-Verbindungen für  $B_0 > 0.2$  T der Fall, wenn  $T$  unter 10 K fällt. Bezüglich interatomarer Spin-Spin-Kopplungen im  $\text{cm}^{-1}$ -Bereich ist zu berücksichtigen, dass ein externes Magnetfeld von  $B_0 = 1$  T mit der Energie-äquivalenten Wellenzahl von  $0.466864 \text{ cm}^{-1}$  korrespondiert (siehe Anhang), sodass Spin-Spin-Kopplung und äußeres Feld als konkurrierende Einflüsse betrachtet werden müssen.

Vernachlässigt man in diesen Situationen den Einfluss des äußeren Feldes, indem man entsprechend der gängigen Praxis eine Suszeptibilitätsgleichung verwendet, die feldunabhängige Daten

voraussetzt, werden falsche Schlüsse gezogen: 1) Magnetische Sättigung wird fälschlicherweise als antiferromagnetische Wechselwirkung interpretiert, und 2) schwache ferro- oder antiferromagnetische Spin-Spin-Kopplungen werden übersehen, weil charakteristische Merkmale im  $\chi_m$ - $T$ -Verhalten, z.B. ein steiler Anstieg beim Abkühlen oder ein Maximum, durch ein zu starkes Feld unterdrückt werden. Zwei Beispiele sollen zeigen, wie groß die Gefahr einer Falschinterpretation ist.

Situation 1 (Abbildung 1, durchgezogene Linien) bezieht sich auf einen  $\text{Gd}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ -Heterozweikernkomplex ( $S_{\text{Gd}} = 7/2$ ;  $S_{\text{Cu}} = 1/2$ ), in dem die Spins ferromagnetisch mit Austauschparameter  $J_{\text{ex}} = 5 \text{ cm}^{-1}$  gekoppelt sind (Spin-Hamilton-Operator für isotrope Kopplung (Heisenberg-Modell)  $\mathcal{H}_{\text{ex}} = -2J_{\text{ex}}\hat{S}_{\text{Gd}}\cdot\hat{S}_{\text{Cu}}$ ). Einzig für  $B_0 = 0.01$  T (a) wird das zu erwartende Plateau von  $\mu_{\text{eff}} = 8.94^{[12]}$  bei  $T \leq 2$  K erhalten, allerdings nicht mehr bei  $T \leq 0.2$  K. Um  $J_{\text{ex}}$  über eine rechnerische Anpassung an gemessene Daten zu bestimmen, ist es in diesem Fall gerechtfertigt, eine Suszeptibilitätsgleichung anzuwenden, die für  $B_0 \rightarrow 0$  gültig ist (Van-Vleck-Näherung). Bei Messungen mit dem stärkeren Feld 0.1 T (b) und erst recht bei 1 T (c) treten Abweichungen auf, die durch ein solch einfaches Modell nicht adäquat beschrieben werden. Sie könnten jedoch fälschlicherweise als eine zusätzliche antiferromagnetische intermolekulare Spin-Spin-Kopplung interpretiert werden.

Ein ähnliches Problem ergibt sich, wenn ein ungekoppeltes System betrachtet wird (Abbildung 1, gepunktete Linien). Eine Parallele zur  $T$ -Achse mit  $\mu_{\text{eff}} = 8.13^{[12]}$  wird für  $B_0 \rightarrow 0$  erhalten (Kurve a), während zunehmende Abweichungen von dieser Referenzlinie zu kleineren Werten bei steigendem Feld (b, c) beobachtet werden, die hier



**Abbildung 1.** Berechnete  $\mu_{\text{eff}}$ - $T$ -Diagramme einer ferromagnetisch gekoppelten ( $J_{\text{ex}} = 5 \text{ cm}^{-1}$ ; durchgezogene Linien) und einer ungekoppelten ( $J_{\text{ex}} = 0$ ; gepunktete Linien)  $\text{Gd}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ -Einheit bei verschiedenen Magnetfeldstärken  $B_0$  (0.01 (a), 0.1 (b), 1.0 T (c));  $g_{\text{Gd}} = g_{\text{Cu}} = 2$ . Der Einschub zeigt den Bereich zwischen 0 und 4 K in Vergrößerung.

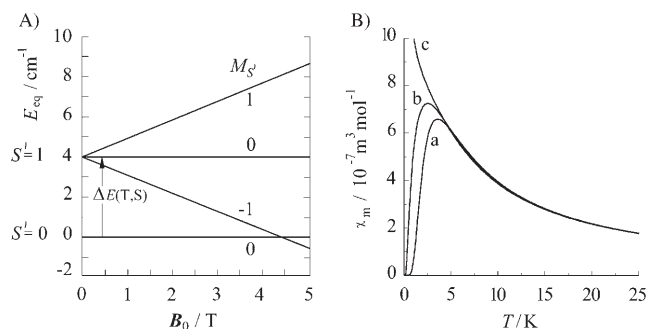
fälschlicherweise als antiferromagnetische intramolekulare Spin-Spin-Kopplung interpretiert werden. Folglich müssen die Messungen entweder bei einem sehr schwachen Feld vorgenommen werden, oder es muss die erweiterte Suszeptibilitätsformel verwendet werden, die der für Abbildung 1 verwendeten Modellrechnung zugrunde liegt.<sup>[6,13]</sup>

Situation 2 bezieht sich auf eine antiferromagnetisch gekoppelte  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ -Einheit ( $S_{\text{Cu}} = 1/2$ ). Abbildung 2 A zeigt die Energie der Spinzustände in Abhängigkeit vom äußeren Feld, und in Abbildung 2 B ist der erwartete Verlauf der  $\chi_m$ - $T$ -Kurven dargestellt. Man erkennt, dass die Lage des Suszeptibilitätsmaximums von der Stärke des Feldes abhängt und das Maximum sogar verschwindet, wenn sich der Grundzustand  $|S'M_S\rangle$  mit steigendem  $B_0$  ändert ( $|00\rangle$  bei  $B_0 \leq 4.3$  T,  $|1-1\rangle$  bei  $B_0 \geq 4.5$  T). Ähnlich wie im vorigen Beispiel muss für eine genaue Bestimmung von  $J_{\text{ex}}$  entweder das externe Feld schwach genug für die Anwendung der Van-Vleck-Beziehung sein, oder die zur Anpassung verwendete Suszepti-

**Tabelle 2:** Substanzen zur Kalibrierung und Kontrolle von Magnetometern.

Substanz	Kontrolle von	Größe	Wert SI (CGS-emu)	Lit.
$\text{HgCo}(\text{NCS})_4$	$H$	$\chi_B$ (293 K)	$20.70(6) \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ $(16.47(5) \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1})$	[7]
$(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$T$	$C^{[a]}$	$5.498 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ K mol}^{-1}$ $(4.375 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1})$	[8]
Pb, In	$T$	$T_C^{[b]}$	7.1999 K, 3.4146 K	[9]

[a] Curie-Konstante  $C = (\mu_0 N_A \mu_B^2 / 3 k_B) g^2 S(S+1)$  mit  $g = 2$ , entspricht reinem Spinparamagnetismus. [b] Sprungtemperatur (Supraleiter).



**Abbildung 2.** A) Korrelationsdiagramm eines  $S_1 = S_2 = 1/2$ -Systems unter dem Einfluss von isotroper intramolekularer Spin-Spin-Kopplung ( $J_{\text{ex}} = -2 \text{ cm}^{-1}$ ) und äußerem Feld. B) Berechnete  $\chi_m$ - $T$ -Diagramme des Systems bei äußeren Magnetfeldern von  $B_0 = 0.01$  (a), 3.5 (b) und 5 T (c).

bilitätsbeziehung muss die Feldstärkeabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität berücksichtigen.

#### 4. Darstellung der Messergebnisse

Um möglichst schnell einen Überblick über die magnetischen Eigenschaften einer neuen Verbindung als Funktion von  $T$  und  $B_0$  zu erhalten, empfiehlt sich eine  $m(T)$ -Messung bei niedrigem Feld ( $B_0$  im Bereich von  $10^{-2} \text{ T}$ ) über den gesamten Temperaturbereich in Schritten von 5 K bei tiefer Temperatur und in größeren Schritten bei höheren Temperaturen. Das schwache Feld garantiert, dass Supraleitung und spontane Magnetisierung sowie ferro-/antiferromagnetische Kopplungen und Spincrossover gut erkennbar sind. Regionen, in denen sich  $\mu_{\text{eff}}$  und  $\chi_m$  in spezieller Weise mit der Temperatur ändern, werden dabei sichtbar. Solche Regionen können gegebenenfalls anschließend vollständig charakterisiert werden, und zwar 1) unter schrittweiser Erhöhung der Magnetfeldstärke ( $\Delta B_0 \sim 0.5 \text{ T}$ ), 2) durch Messungen zu tieferer Temperatur hin ohne und mit eingeschaltetem Feld (ZFC/FC: zero-field-cooled/field-cooled) zur Kennzeichnung von Materialien mit spontaner Magnetisierung,<sup>[14–16]</sup> 3) durch Messung der Suszeptibilität im alternierenden Magnetfeld (AC-Option; AC: alternating current) zur Untersuchung des dynamischen Verhaltens des magnetischen Systems.<sup>[17,18]</sup>

Zur Darstellung des temperaturabhängigen magnetischen Verhaltens pa-

ramagnetischer Proben dienen die Auftragungen  $\chi_m^{-1}$ - $T$ ,  $\mu_{\text{eff}}^{-1}$ - $T$  und  $\chi_m$ - $T$ . Für magnetisch verdünnte Verbindungen mit Curie-Paramagnetismus, d.h. mit steigendem  $\chi_m$  bei fallendem  $T$ , ist die Auftragung  $\chi_m^{-1}$ - $T$  besonders praktisch, wenn reiner Spinnagnetismus vorliegt. Er ist zu beobachten bei Systemen mit thermisch isoliertem Bahnsingulett-Grundzustand, beispielsweise bei  $3d^3$ - und  $3d^8$ -Ionen in oktaedrischer Umgebung sowie bei High-Spin- $3d^5$ - und bei  $4f^7$ -Ionen. Sie liefern oft eine mehr oder weniger lineare  $\chi_m^{-1}$ - $T$ -Auftragung. Bei Abweichungen vom linearen Verhalten empfiehlt sich die Auftragung  $\mu_{\text{eff}}^{-1}$ - $T$ ,<sup>[19]</sup> da sich die Temperaturabhängigkeit, die auf Ligandenfeldeffekte, insbesondere bei Spincrossover,<sup>[20]</sup> sowie auf kooperative magnetische Effekte zurückzuführen ist, genauer darstellen lässt. Wir empfehlen hier die  $\mu_{\text{eff}}^{-1}$ - $T$ - oder  $\mu_{\text{eff}}^2$ - $T$ -Auftragung anstelle der  $\chi_m$ - $T$ -Auftragung, und zwar aus zwei Gründen: 1) Die Zahl  $\mu_{\text{eff}}$  hat denselben numerischen Wert im SI- und im CGS-emu-System, 2)  $\mu_{\text{eff}}$  lässt sich mühelos mit dem entsprechenden Spin-only-Wert  $\mu_{\text{eff}} = 2\sqrt{S(S+1)}$  vergleichen.

Diamagnetismus, temperaturunabhängiger Paramagnetismus der Leitungselektronen (Pauli-Paramagnetismus) und Van-Vleck-Paramagnetismus (TUP) werden sinnvollerweise als  $\chi_m$ - $T$ -Diagramme dargestellt.

Ferro- und ferrimagnetische Phasen ( $T < T_C$ ) werden charakterisiert durch die Auftragungen  $M_m$ - $B_0$  und  $M_m$ - $T$ . Anstelle der molaren Magnetisierung  $M_m$  ist das atomare magnetische Dipolmoment  $\mu_a$ , geteilt durch  $\mu_B$ , eine praktische Alternative. Zur Bestimmung von Koerzitivkraft und Remanenz ist die Aufnahme vollständiger Hystereseschleifen im interessierenden Temperaturbereich erforderlich. Für  $T > T_C$  bietet sich die  $\chi_m^{-1}$ - $T$ -Auftragung an. Im Falle antiferromagnetischer Phasen sind die Auftragungen  $\chi_m^{-1}$ - $T$  und  $\chi_m$ - $T$  sowohl oberhalb als auch unterhalb des Néel-Punkts  $T_N$  nützlich. Zum Nachweis von

metamagnetischem Verhalten ist die Auftragung  $M_m$ - $B_0$  einschließlich der Temperaturabhängigkeit geeignet. Zu entsprechenden molekularen magnetischen Systemen sei auf Lit. [14] verwiesen. Bei ferro- und ferrimagnetischem Tieftemperaturverhalten werden die paramagnetischen Eigenschaften am besten als  $\mu_{\text{eff}}^{-1}$ - $T$ -Diagramm dargestellt. Zahlreiche aktuelle Beispiele findet man in Lit. [21]. Wenn antiferromagnetische Wechselwirkungen vorliegen, ist die  $\chi_m$ - $T$ - der  $\mu_{\text{eff}}^{-1}$ - $T$ -Auftragung vorzuziehen, da sie direkt das Suszeptibilitätsmaximum mit der zugehörigen Temperatur liefert. Gegebenenfalls kann aus diesen Daten direkt der Austauschparameter  $J_{\text{ex}}$  berechnet werden.

#### 5. Interpretation gemessener Daten

Temperatur- und Feldstärkeabhängigkeit von  $\chi_m$ ,  $\mu_{\text{eff}}$  und  $M_m$  dienen zur Charakterisierung des elektronischen Grundzustands des untersuchten magnetischen Systems. Der Grundzustand wird im Wesentlichen bestimmt durch interelektronische Abstoßung (abgekürzt  $H_{\text{ee}}$ ), Spin-Bahn-Kopplung ( $H_{\text{SB}}$ ), Ligandenfeld ( $H_{\text{LF}}$ ), interatomare Austauschwechselwirkungen ( $H_{\text{ex}}$ ) und externes Magnetfeld ( $H_{\text{mag}}$ ). In Tabelle 3 sind die Größenordnungen der jeweiligen Energieaufsplittings angegeben.

##### 5.1. Zur Berechnung des magnetischen Verhaltens magnetisch verdünnter Systeme

Zur verlässlichen Vorhersage des magnetischen Verhaltens einkerniger d- und f-Systeme stehen Computerprogramme zur Verfügung.<sup>[13,24,25]</sup> Der allgemeine Fall kann behandelt werden, indem man  $H_{\text{LF}}$ <sup>[26,27]</sup> durch das Angular-Overlap-Modell<sup>[23,28]</sup> oder das Superpositionsmodell<sup>[27]</sup> berücksichtigt. Wenn solche Programme nicht zur Verfügung stehen, lässt sich das magnetische Verhalten mithilfe der in Tabelle 4 gegebenen Instruktionen abschätzen.

Bei den  $3d$ -Systemen nimmt die Konfiguration  $3d^5(\text{hs})$  wegen ihres  $^6A_1$ -Grundzustands, der Befolgung des Curie-Gesetzes  $\chi_m = C/T$  mit der Curie-Konstanten gemäß Gleichung (1) und

**Tabelle 3:** Einflüsse auf den elektronischen Grundzustand eines magnetischen Systems mit d- und f-Elektronen.

Einfluss	System	Energie-äquivalente Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ] <sup>[a]</sup>
Elektron-Elektron-Wechselwirkung	$H_{ee}$	3d, 4d, 5d $3d > 4d > 5d \approx 10^4$ [b] 4f, 5f $4f > 5f \approx 10^4$ [b]
	$H_{LF}$	3d, 4d, 5d $3d < 4d < 5d \approx 2 \times 10^4$ [b] 4f $\approx 10^2$ 5f $\approx 10^3$
Spin-Bahn-Kopplung	$H_{SO}$	3d, 4d, 5d $3d < 4d < 5d \approx 10^3$ [b] 4f, 5f $4f < 5f \approx 10^3$ [b]
	$H_{ex}$	nd $\leq 10^2$ 4f $< 1$ nd-4f $< 10$
Austauschwechselwirkung	$H_{mag}$	$\approx 0.5$ (1 T)

[a] Zur Umrechnung in andere Einheiten siehe Tabelle 6 im Anhang. [b] Geschätzter Wert nach Lit. [22].

**Tabelle 4:** Überblick über das magnetische Verhalten von d- (oktaedrisches Ligandenfeld) und f-Ionen (jeweils unter Vernachlässigung von  $H_{ex}$  und  $H_{mag}$ ).

System	energetische Effekte	$N^{[a]}$	Grundzustand	$\chi_m(T)^{[b]}$
$3d^N$	$H_{ee} \approx H_{LF} > H_{SB}$	5(hs)	$^6A_1$	$C/T$
		1, 2, 6(hs), 7(hs)	T	$f(T)$
		4(hs), 9	E	$C/T + \chi_0$
	$H_{LF} > H_{ee} > H_{SB}$	6(ls)	$^1A_1$	$\chi_0$
$4d^N$	$H_{LF} > H_{ee} > H_{SB}$			$f(T)$
$5d^N$	$H_{LF} > H_{ee} \approx H_{SB}$			$f(T)$
$4f^N$	$H_{ee} > H_{SB} > H_{LF}$	7	$^8S_{7/2}$	$C/T$
		1–3, 8–13	$^{2S+1}L_J^{[c]}$	$f(T)$
		4–6	$^{2S+1}L^{[d]}$	$f(T)$
$5f^N$	$H_{ee} > H_{LF} \approx H_{SB}^{[e]}$			$f(T)$

[a] hs und ls: High-Spin- bzw. Low-Spin-Konfiguration. [b]  $\chi_m = f(T)$  steht für ein kompliziertes  $\chi_m$ - $T$ -Verhalten aufgrund konkurrierender Effekte;  $C$  ist eine Konstante, die mehr oder weniger stark von der Curie-Konstanten  $C$  (siehe Tabelle 2) abweicht, bedingt durch  $H_{LF}$  und  $H_{SB}$ . [29]  $\chi_0$  ist ein temperaturunabhängiger Parameter. [c] Grundmultipllett gemäß den Hund-Regeln. [d] Der vollständige Russell-Saunders-Term wird betrachtet, da  $H_{SB}$  nur kleine Aufspaltungen bewirkt. [e] Für Actinoid-Ionen in hoher Oxidationsstufe gilt  $H_{ee} \approx H_{LF} \approx H_{SB}$ .

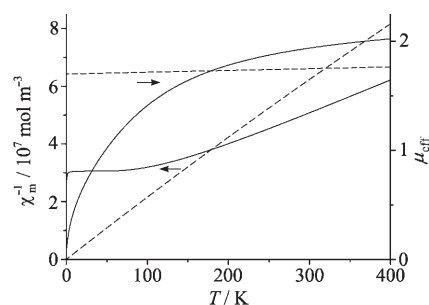
$$C = \mu_0 \frac{N_A \mu_B^2 \mu_{eff}^2}{3 k_B} \quad (1)$$

des zugehörigen temperaturunabhängigen Spin-only-Werts  $\mu_{eff}$ , der sich aus Gleichung (2) mit  $S = 5/2$  ergibt, eine Sonderstellung ein.

$$\mu_{eff} = 2\sqrt{S(S+1)} \quad (2)$$

Ein weiterer Spezialfall ist der  $^1A_1$ -Grundzustand von  $3d^6$ -Low-Spin-Systemen, der zu temperaturunabhängigem (Van-Vleck-)Paramagnetismus (TUP) mit parabelförmigem Verlauf  $\mu_{eff} \sim T^{1/2}$  führt. Im Fall einer nichthalbgefüllten 3d-Unterschale kann der Grundzustand A, E oder T sein. Bei den ersten beiden

ist  $\chi_m$  oft als Summe eines temperaturabhängigen Curie-Terms und eines TUP-Beitrags  $\chi_0$  gegeben (siehe Tabelle 4), wobei  $\mu_{eff}$  nahe beim Spin-only-Wert liegt und sich nur wenig mit der Temperatur ändert. Das  $\mu_{eff}$ - $T$ -Verhalten von Systemen mit T-Grundtermen dagegen ist stark temperaturabhängig. [29,30] Als Beispiel sind in Abbildung 3 die  $\mu_{eff}$ - $T$ - und  $\chi_m^{-1}$ - $T$ -Auftragungen für ein  $3d^1$ -Ion (z. B.  $Ti^{3+}$ ,  $V^{4+}$ ) im oktaedrischen und im orthorhombischen Ligandenfeld gezeigt. Bei Oktaedersymmetrie führen der nichtunterdrückte Bahnbeitrag zum magnetischen Moment und der Spinbeitrag über  $H_{SB}$  zu einem nichtmagnetischen Grundzustand ( $\mu_{eff} \rightarrow 0$  bei  $T \rightarrow 0$ ). Charakteristisch ist außerdem der im


**Abbildung 3:** Berechnetes  $\mu_{eff}$ - $T$ - und  $\chi_m^{-1}$ - $T$ -Verhalten eines  $3d^1$ -Ions in oktaedrischer (—) und orthorhombischer Umgebung (----).

$\chi_m^{-1}$ - $T$ -Diagramm oberhalb von 150 K beobachtete lineare Anstieg mit der Temperatur. Erniedrigung der Ligandenfeld-Symmetrie z. B. auf  $C_{2v}$  führt zur (nahezu) vollständigen Unterdrückung des Bahnbeitrags, sodass  $H_{SB}$  so gut wie keinen Einfluss mehr hat. Es resultiert fast reiner Spinparamagnetismus mit temperaturunabhängigem  $\mu_{eff} = 1.73$ .

Bei den 4d- und 5d-Systemen steigt  $H_{SB}$  und fällt  $H_{ee}$  im Vergleich zu den 3d-Ionen. Zur Beschreibung des  $\mu_{eff}$ - $T$ -Verhaltens stehen keine einfachen Formeln zur Verfügung. In der Regel sind die  $\mu_{eff}$ -Werte niedriger als bei vergleichbaren 3d-Systemen.

Das magnetische Verhalten der 4f-Systeme lässt sich mithilfe von Programmen gut vorhersagen. [13,23] Wird der Einfluss des Ligandenfeldes vernachlässigt, und betrachtet man das Verhalten deutlich oberhalb von 100 K, kann bei Lanthanoiden mit spezifischem  $J$  die Hund-Formel  $\mu_{eff} = g_J [J(J+1)]^{1/2}$  angewendet werden, wobei  $g_J$  gemäß Gleichung (3) definiert ist. Zur Dar-

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (3)$$

stellung des magnetischen Verhaltens wird das  $\mu_{eff}$ - $T$ -Diagramm empfohlen. Entsprechend der Kramers-Regel [30] wird bei Zentren mit ungerader 4f-Elektronen-Zahl immer ein entarteter Grundzustand beobachtet. Er führt zu Curie-Verhalten bei Temperaturen unterhalb von 10–20 K (Abwesenheit kooperativer magnetischer Effekte vorausgesetzt). Bei gerader f-Elektronen-Zahl ist sowohl entarteter als auch nichtentarteter Grundzustand möglich, wobei im Tieftemperaturbereich Curie-Verhalten bzw. TUP auftritt.

Geht man über zu 5f-Systemen, nehmen  $H_{\text{SB}}$  und  $H_{\text{LF}}$  aufgrund größerer effektiver Kernladung bzw. größerer Wechselwirkung der 5f-Elektronen mit den Liganden zu. Näherungsformeln für Actinoide gibt es nicht, sodass als einzige Möglichkeit zur Vorhersage des magnetischen Verhaltens die Anwendung von Rechenprogrammen in Frage kommt.<sup>[13,23]</sup>

## 5.2. Zur Berechnung des magnetischen Verhaltens magnetisch konzentrierter Systeme

Wenn die bei schwachem Magnetfeld gemessenen Suszeptibilitäten nicht mit den oben erwähnten Gesetzen erklärt werden können und entsprechende strukturelle Voraussetzungen gegeben sind, sind Austauscheffekte einzubeziehen. Bei Systemen, die kooperative magnetische Phänomene wie antiferro- oder ferromagnetische Wechselwirkungen zeigen, können zur Interpretation des magnetischen Verhaltens die im Folgenden genannten Methoden angewendet werden.

Bei Systemen mit halbgefüllter Unterschale [ $\text{Mn}^{2+}(\text{hs})$ ,  $\text{Fe}^{3+}(\text{hs})$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ], bei denen Ligandenfeldeffekte keine Rolle spielen, führen die obengenannten Methoden zur Spin-only-Formel mit Curie-Verhalten. Abweichungen von diesem Verhalten sind zurückzuführen auf kooperative Effekte, die bei ausreichend hoher Temperatur mit dem Curie-Weiss-Gesetz  $\chi_{\text{m}} = C/(T - \theta)$  beschrieben werden können, wobei  $\theta$  [Gl. (4)] die Weiss-Konstante

$$\theta = \frac{2S(S+1)}{3k_{\text{B}}} \sum_i^n z_i J_{\text{ex},i} \quad (4)$$

ist;  $z_i$  ist die Zahl der  $i$ -ten nächsten Nachbarn des gegebenen magnetischen Ions,  $J_{\text{ex},i}$  steht für die Austauschwechselwirkung zwischen den  $i$ -ten Nachbarn, und  $n$  ist die Zahl der Sätze von Nachbarn, für die  $J_{\text{ex},i} \neq 0$  ist.<sup>[31]</sup> Positive und negative  $\theta$ -Werte weisen auf vorherrschende ferro- bzw. antiferromagnetische Wechselwirkungen hin.

Als Beispiel sei die Schichtstruktur  $\text{FeCl}_2$  genannt, die magnetisch durch dominierende ferromagnetische Intraliganden- und schwächere antiferromagnetische Interschlachtenwechselwir-

kungen charakterisiert ist. Dies bedingt zwar  $\theta > 0$ , führt jedoch zu einer antiferromagnetischen Spinstruktur unterhalb der Néel-Temperatur. In solchen ausgedehnten magnetischen Systemen ist eine Aufschlüsselung der Wechselwirkungen bezüglich nächster, übernächster und weiterer Nachbarn möglich, wenn die Suszeptibilitätsdaten bei Temperaturen zwischen der Curie-Weiss-Region und der kritischen Temperatur ( $T_{\text{C}}$ ,  $T_{\text{N}}$ ) in Anpassungsrechnungen einbezogen werden, und zwar auf der Basis eines leistungsfähigen Näherungsverfahrens, der Hochtemperatur-Reihenentwicklung.<sup>[6,32,33]</sup>

Leider wird das Curie-Weiss-Gesetz öfter auch auf magnetisch verdünnte Systeme angewendet, indem der Effekt von  $H_{\text{LF}} + H_{\text{SO}}$  als kooperatives Phänomen missdeutet wird. So ist es z.B. möglich, durch dieses Gesetz den Verlauf  $\chi_{\text{m}}^{-1} - T$  des  $3d^1$ -Systems bei oktaedrischer Umgebung für  $T > 150$  K angenähert zu beschreiben (siehe Abbildung 3). Jedoch sind kooperative magnetische Effekte ausgeschlossen, und der korrespondierende „ $\theta$ “-Wert ist in dieser Hinsicht bedeutungslos. Gleichmaßen sind Versuche, die paramagnetischen Eigenschaften von f-Systemen (solche mit  $4f^7$ -Konfiguration ausgenommen) auf der Basis des Curie-Weiss-Gesetzes zu deuten, nicht gerechtfertigt (siehe Lit. [34] für eine tiefer gehende Diskussion).

Bei Zentren mit nichthalbbesetzten Unterschalen, bei denen sowohl Austausch- als auch Ligandenfeldeffekte eine Rolle spielen und bei denen das Einzelion-Verhalten vom Curie-Gesetz abweicht, ist der Verlauf der Suszeptibilitäts-Temperatur-Kurve oberhalb der Ordnungstemperatur mithilfe des Molekularfeldmodells in der Form  $\chi_{\text{m}}^{-1} = (\chi'_{\text{m}})^{-1} - \lambda$  zu beschreiben, wobei sich  $\chi'_{\text{m}}$  auf die Einzelion-Suszeptibilität bezieht und der Molekularfeldparameter  $\lambda$ , der gemäß Gleichung (5) definiert ist, die

$$\lambda = \frac{2 \sum_i^n z_i J_{\text{ex},i}}{\mu_0 N_{\text{A}} \mu_{\text{B}}^2 g^2} \quad (5)$$

Austauschwechselwirkungen im Molekularfeldmodell beschreibt;  $g$  kann mehr oder weniger von 2 abweichen, abhängig von Bahnbeiträgen zum magnetischen Moment des Zentrums.

Abschließend seien mehrkernige magnetische Cluster erwähnt. Sie sind Gegenstand des bedeutenden und schnell wachsenden Gebietes „Molekularer Magnetismus“. Zur Interpretation der charakteristischen Merkmale solcher Systeme wurden neue Computerprogramme entwickelt.<sup>[35]</sup>

## 5.3. Hinweise zur Publikation magnetochemischer Resultate

Sollen magnetochemische Resultate veröffentlicht werden, sollten folgende Angaben auf jeden Fall gemacht werden: 1) Magnetometer, magnetische Feldstärke, Temperaturbereich; 2) diamagnetische Korrektur; 3) Zahl der magnetischen Zentren, auf die sich die magnetischen Größen beziehen,<sup>[36]</sup> 4) Definition des Austauschparameters  $J_{\text{ex},i}$  in Form des relevanten Spin-Hamilton-Operators. Leider sind unterschiedliche Definitionen von  $J_{\text{ex},i}$  in Gebrauch, und zwar anstelle der ursprünglichen Version  $\mathcal{H}_{\text{ex}} = -2J_{\text{ex}} \hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2$ ,<sup>[4,5]</sup> die wir bevorzugen,  $\mathcal{H}_{\text{ex}} = -J_{\text{ex}} \hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2$ <sup>[14]</sup> und  $\mathcal{H}_{\text{ex}} = J_{\text{ex}} \hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2$ .<sup>[21]</sup> Darüber hinaus geben zwar die meisten Autoren  $J_{\text{ex}}$  in Einheiten von  $\text{cm}^{-1}$  an, jedoch werden K und eV ebenfalls verwendet (in Tabelle 6 im Anhang finden sich die Umrechnungsfaktoren). Dies führt gelegentlich zu Problemen, z.B. bei der Entwicklung von Korrelationen zwischen magnetischen und Struktureigenschaften, wenn verschiedene Serien von  $J_{\text{ex}}$ -Werten, ermittelt von verschiedenen Autoren, miteinander verglichen werden müssen.

## Anhang: Energie-Äquivalente und Energie-Umrechnungsfaktoren

Für die Energie  $E$  gelten die Beziehungen (6), wobei  $h$  die Planck-Kon-

$$E = h\nu = hc_0 \tilde{\nu} = k_{\text{B}} T = \underbrace{(eh/2m_e)}_{\mu_{\text{B}} |\mathbf{B}|} |\mathbf{B}| = E_{\text{m}}/N_{\text{A}} \quad (6)$$

stante,  $c_0$  die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum,  $k_{\text{B}}$  die Boltzmann-Konstante,  $m_e$  die Ruhemasse des Elektrons,  $e$  die Elementarladung,  $\mu_{\text{B}}$  das Bohr-Magneton und  $N_{\text{A}}$  die Avogadro-Konstante ist und  $\hbar$  für  $h/2\pi$  steht.

Energie-Äquivalente, gekennzeichnet durch den Index „eq“ am Symbol  $E$ , sind physikalische Größen, die durch Multiplikation oder Division mit einer oder mehreren fundamentalen physikalischen Konstanten (Tabelle 5) Größen liefern, die die Dimension der Energie haben. Dabei handelt es sich um folgende Größen (in Klammern jeweils ihre SI-Einheit): Frequenz ( $\text{s}^{-1}$ ), Wellenzahl ( $\text{cm}^{-1}$ ), Temperatur (K), Größe der magnetischen Induktion (T) und molare Energie ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ); ihre Beziehungen zu  $E$  sind in den Gleichungen (7)–(11) gegeben.

$$E_{\text{eq}} = \frac{E}{h} = \nu \quad (7)$$

$$E_{\text{eq}} = \frac{E}{hc_0} = \tilde{\nu} \quad (8)$$

$$E_{\text{eq}} = \frac{E}{k_{\text{B}}} = T \quad (9)$$

$$E_{\text{eq}} = \frac{E}{\mu_{\text{B}}} = |B| \quad (10)$$

$$E_{\text{eq}} = \frac{E}{N_{\text{A}}} = E_{\text{m}} \quad (11)$$

Tabelle 6 enthält numerische Werte von Energie-Äquivalenten. Die Umrechnung in Elektronenvolt (eV) ist direkt und benötigt kein Energie-Äquivalent.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Indus-

trie danken wir für Sachbeihilfen sowie M. Speldrich, RWTH Aachen, für Rechnungen und graphische Darstellungen.

Eingegangen am 7. Februar 2006

- [1] Informationen über SQUID-Magnetometer findet man unter <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/solids/squid.html>.
- [2] IUPAC, *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry* (the „Green Book“), 2. Aufl., Blackwell Science Oxford, 1993; siehe insbesondere die Abschnitte 2.3, 7.2, 7.3, 7.4.
- [3] T. I. Quickenden, R. C. Marshall, *J. Chem. Educ.* **1972**, 49, 114.
- [4] B. I. Bleaney, B. Bleaney, *Electricity and Magnetism*, 3rd ed., Oxford University Press, Oxford, 1994.
- [5] J. H. Van Vleck, *Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press, Oxford, 1932.
- [6] H. Lueken, *Magnetochemie*, Teubner, Stuttgart, 1999.
- [7] D. Nelson, L. W. ter Haar, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 182.
- [8] A. H. Cooke, *Prog. Low Temp. Phys.* **1955**, 1, 224.
- [9] G. K. White, *Experimental Techniques in Low-temperature Physics*, Clarendon Press, Oxford, 1993.
- [10] L. D. Swartzendruber, *J. Magn. Magn. Mater.* **1991**, 100, 573.
- [11]  $\mu_{\text{a}}^{\text{B}}/(k_{\text{B}} T) \ll 1$  gilt für den linearen Anfangsteil der Brillouin-Funktion, wobei  $\mu_{\text{a}}^{\text{B}}$  das atomare magnetische Sättigungsmoment ist, gegeben durch  $g\mu_{\text{B}}$  [siehe Gl. (3)] und  $gS\mu_{\text{B}}$  mit  $g=2$  für

den Grundzustand des freien Lanthanoid-Ions oder eines Ions mit Spin-only-Magnetismus.

- [12]  $\mu_{\text{eff}} = 8.94$  ergibt sich aus  $\mu_{\text{eff}} = 2(S'(S'+1))^{1/2}$  mit  $S' = 7/2 + 1/2$  für eine ferromagnetisch gekoppelte Gd-Cu-Einheit. Sind die Ionen ungekoppelt, wird  $\mu_{\text{eff}} = 8.13$  erhalten, entsprechend  $\mu_{\text{eff}} = (\mu_{\text{eff}}^2(\text{Gd}) + \mu_{\text{eff}}^2(\text{Cu}))^{1/2}$  mit  $\mu_{\text{eff}}(\text{Gd}) = 7.94$  und  $\mu_{\text{eff}}(\text{Cu}) = 1.73$ .
- [13] H. Schilder, H. Lueken, *J. Magn. Magn. Mater.* **2004**, 281, 17; das Programm CONDON ist freie Software, geschützt durch GNU General Public Licence und abrufbar unter <http://www.condon.fh-aachen.de>.
- [14] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, Wiley-VCH, New York, 1993.
- [15] *Molecular Magnetism: From Molecular Assemblies to the Devices* (Hrsg.: E. Coronado, P. Delhaès, D. Gatteschi, J. S. Miller): NATO ASI Ser. Ser. E **1996**, 321.
- [16] M. McElfresh, *Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements*, Quantum Design, San Diego, 1994.
- [17] R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer, Berlin, 1986.
- [18] „Magnetic Susceptibility Measurements: An Important Facet of Modern Solid-State Characterization“: W. M. Reiff, *Int. Lab.* **1994**, 24, 28.
- [19] Als Alternative kann  $\mu_{\text{eff}}^2 \sim \chi_{\text{m}} T$  verwendet werden mit dem Vorteil, dass  $\mu_{\text{eff}}^2$  die Temperaturabhängigkeit empfindlicher wiedergibt als  $\mu_{\text{eff}}$ .
- [20] a) P. Gütlisch, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2109; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2024; b) E. Breuning, M. Ruben, J.-M. Lehn, F. Renz, Y. Garcia, V. Ksenofontov, P. Gütlisch, E. Wegelius, K. Rissanen, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2563; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2504.
- [21] D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 278; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 268.
- [22] A. F. Williams, *A Theoretical Approach to Inorganic Chemistry*, Springer, Berlin, 1979.
- [23] a) W. Urland, *Chem. Phys.* **1976**, 14, 393; b) W. Urland, *Chem. Phys. Lett.* **1977**, 46, 457.

**Tabelle 5:** Physikalische Konstanten und ihre Werte in SI- und CGS-emu-Einheiten.

Symbol	Name	SI	CGS-emu
$h$	Planck-Konstante	$6.62607 \times 10^{-34} \text{ J s}$	$6.62607 \times 10^{-27} \text{ erg s}$
$k_{\text{B}}$	Boltzmann-Konstante	$1.38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$	$1.38066 \times 10^{-16} \text{ erg K}^{-1}$
$\mu_{\text{B}}$	Bohr-Magneton	$9.27402 \times 10^{-24} \text{ A m}^2$	$9.27402 \times 10^{-21} \text{ G cm}^3$
$c_0$	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	$2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$	$2.99792458 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}$
$m_{\text{e}}$	Ruhemasse des Elektrons	$9.10939 \times 10^{-31} \text{ kg}$	$9.10939 \times 10^{-28} \text{ g}$
$N_{\text{A}}$	Avogadro-Konstante	$6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	
$e$	Elementarladung	$1.60218 \times 10^{-19} \text{ C}$	

**Tabelle 6:** Energie-Umrechnungsfaktoren (nach Lit. [37]).

		$E$				$E_{\text{eq}}$		
		J	eV	$\text{s}^{-1}$	$\text{cm}^{-1}$	K	T	$\text{kJ mol}^{-1}$
$E$	1 J	= 1	$6.24151 \times 10^{18}$	$1.50919 \times 10^{33}$	$5.03411 \times 10^{22}$	$7.24292 \times 10^{22}$	$1.07828 \times 10^{23}$	$6.02214 \times 10^{20}$
	1 eV	= $1.60218 \times 10^{-19}$	1	$2.41799 \times 10^{14}$	$8.06554 \times 10^3$	$1.16045 \times 10^4$	$1.72760 \times 10^4$	$9.64853 \times 10^1$
$E_{\text{eq}}$	1 $\text{s}^{-1}$	= $6.62607 \times 10^{-34}$	$4.13567 \times 10^{-15}$	1	$3.33564 \times 10^{-11}$	$4.79922 \times 10^{-11}$	$7.14477 \times 10^{-11}$	$3.99031 \times 10^{-13}$
	1 $\text{cm}^{-1}$	= $1.98645 \times 10^{-23}$	$1.23984 \times 10^{-4}$	$2.99792 \times 10^{10}$	1	1.43877	2.14195	$1.19626 \times 10^{-2}$
	1 K	= $1.38066 \times 10^{-23}$	$8.61739 \times 10^{-5}$	$2.08367 \times 10^{10}$	$6.95039 \times 10^{-1}$	1	1.48874	$8.31451 \times 10^{-3}$
	1 T	= $9.27402 \times 10^{-24}$	$5.78839 \times 10^{-5}$	$1.39963 \times 10^{10}$	$4.66864 \times 10^{-1}$	$6.71710 \times 10^{-1}$	1	$5.58494 \times 10^{-3}$
	1 $\text{kJ mol}^{-1}$	= $1.66054 \times 10^{-21}$	$1.03642 \times 10^{-2}$	$2.50607 \times 10^{12}$	$8.35933 \times 10^1$	$1.20272 \times 10^2$	$1.79053 \times 10^2$	1

- [24] M. Gerloch, *Magnetism and Ligand-field Analysis*, Cambridge University Press, Cambridge, **1983**.
- [25] „From Biology to Nanotechnology, Vol. 1: Fundamentals, 1.98 The AOMX Program“: H. Adamsky, M. Atanasov, T. Schönherr in *Comprehensive Coordination Chemistry II* (Hrsg.: T. J. Meyer, J. A. McCleverty), Elsevier, Amsterdam, **2003/2004**.
- [26] C. Görller-Walrand, K. Binnemans in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 23* (Hrsg.: K. A. Gschneidner, L. Eyring), Elsevier, Amsterdam, **1996**, Kap. 155.
- [27] *Crystal Field Handbook* (Hrsg.: D. J. Newman, B. K. C. Ng), Cambridge University Press, Cambridge, **2000**.
- [28] C. E. Schäffer, C. K. Jørgensen, *Mol. Phys.* **1965**, 9, 401.
- [29] F. E. Mabbs, D. J. Machin, *Magnetism and Transition Metal Complexes*, Chapman and Hall, London, **1973**.
- [30] J. S. Griffith, *The Theory of Transition-Metal Ions*, Cambridge University Press, Cambridge, **1971**.
- [31] J. S. Smart, *Effective Field Theories of Magnetism*, Saunders, Philadelphia, **1966**.
- [32] G. S. Rushbrooke, P. J. Wood, *Mol. Phys.* **1958**, 1, 257.
- [33] a) T. Eifert, F. Hüning, H. Lueken, P. Schmidt, G. Thiele, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 364, 69; b) T. Eifert, Software „HTSE Package“, RWTH Aachen, **2001**. Erhältlich über: <http://www.rz.rwth-aachen.de/eifert/information/HTSE>.
- [34] J. H. Van Vleck, *Physica* **1973**, 69, 177.
- [35] a) D. Gatteschi, L. Pardi, *Gazz. Chim. Acta* **1993**, 123, 231; b) J. J. Borrás-Almenar, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, B. S. Tsukerblat, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 6081.
- [36] Um Datensätze möglichst einfach vergleichen zu können, sollten magnetische Größen jeweils pro magnetisch aktivem Zentrum angegeben werden.
- [37] K.-H. Hellwege, *Einführung in die Festkörperphysik*, Springer, Berlin, **1988**.
- [38] Die Physical and Biophysical Chemistry Division der International Union of Pure and Applied Chemistry umfasste während der Erarbeitung dieses Berichts (2003–2005) folgende Personen: Präsidenten: J. Ralston (2002–2003), R. D. Weir (2004–2005); ordentliche Mitglieder: G. H. Atkinson, W. Baumeister (ab 2004), R. Fernandez-Prini, J. G. Frey, R. M. Lynden-Bell, J. Maier, Zhong-Qun Tin (ab 2004); assoziierte Mitglieder: S. Califano, S. Cabral de Menezes (ab 2004), A. J. McQuillan (ab 2004), D. Platikanov (ab 2004), C. A. Royer (ab 2004).