

Unterscheidung von hoch anisotropem Tb^{III} und Dy^{III} mit ⁵⁷Fe-Mößbauer-Spektroskopie**

Valeriu Mereacre*

Durch die magnetokristalline Anisotropie vieler Lanthanoide eignen sich diese für den Einbau in molekulare Magneten, wie man in den vergangenen Jahren an der Verwendung von Lanthanoiden zur Abstimmung der Eigenschaften magnetischer Materialien der Übergangsmetalle beobachten konnte, die zu einer sprunghaften Entwicklung des Forschungsgebiets der 3d-4f-Koordinationsverbindungen geführt hat.^[1] Die ersten Lanthanoid-Einzelmolekülmagnete waren Sandwichförmige Einkernkomplexe mit Phthalocyanin.^[2] Die abgeflachten Elektronendichteverteilungen von Dy^{III}- und Tb^{III}-Ionen begünstigen stark axiale Einzelionenanisotropien, was Verbindungen in dieser Art von Umgebung als starke Einzelmolekülmagneten wirken lässt. Während beide Ionen sehr ähnliche Anisotropieformen aufweisen, wies der Terbiumkomplex die höchste Anisotropiebarriere auf.^[2] Dies liegt daran, dass die Sandwich-Struktur dieser Verbindungen eine Kristallfeldumgebung mit einer hohen axialen Symmetrie anbietet, was zu einer höheren Anisotropie für Tb-Ionen im Vergleich zu Dy-Ionen führt. Dieses Ergebnis machte Dysprosium für den molekularen Magnetismus nicht weniger attraktiv: Es ist flexibler als Terbium bezüglich Wechselwirkungen zwischen der Elektronendichte der einzelnen Ionen und der Kristallfeldumgebung, und es ist ein Kramers-Ion, für das der zweifach entartete *m_J*-Grundzustand gesichert ist. Obwohl ein geeigneter Aufbau der Ligandenfeldanisotropie die gezielte Steuerung der magnetischen Anisotropie einiger Lanthanoide ermöglicht,^[3] sind die Anisotropie und deren Orientierung für die Dy^{III}-Ionen immer noch schwer durch einfache geometrische Betrachtungen vorherzusagen. Allerdings war es experimentell möglich, mithilfe von winkelaufgelöster Einkristallmagnetometrie die Orientierung der Hauptachsen der Magnetisierung eines Dy^{III}-Ions in einer Umgebung niedriger Symmetrie zu bestimmen,^[4] was auch durch Ab-initio-Rechnungen bestätigt wurde.

Die ⁵⁷Fe-Mößbauer-Spektroskopie, im Grunde ein qualitativer Ansatz zur Untersuchung der Anisotropie der Lanthanoide, könnte eine nützliche Alternative zur winkelaufgelösten Magnetometrie für eisenhaltige Systeme sein, da diese strikte Anforderungen an das Kristallsystem und das „schwierige“ trikline System mit nur einem Molekül je Elementarzelle bevorzugt.^[4] Darüber hinaus hat sich diese Me-

thode als geeignet zur Untersuchung mehrkerniger Koordinationscluster erwiesen, und sie erfordert keine Einkristalle.

Hier wird gezeigt, wie auf einfache Weise mit ⁵⁷Fe-Mößbauer-Spektroskopie die Unterschiede in der Anisotropie von Dy^{III}- und Tb^{III}-Ionen abgeschätzt werden können. Eine Reihe von Koordinationsclustern unterschiedlicher Topologie und mit verschiedenem Ln/Fe-Verhältnis^[5,6] (Abbildung 1) wurde untersucht, wobei nur Dy- und Tb-Derivate bezüglich der Bestimmung der Unterschiede ihrer Anisotropien ausgewertet wurden.

Die ersten Beispiele sind zwei vierkernige Komplexe [$\text{Fe}^{\text{III}}_3(\text{Tb/Dy})\text{O}_2(\text{CCl}_3\text{COO})_8\text{H}_2\text{O}(\text{THF})_3$], kurz bezeichnet

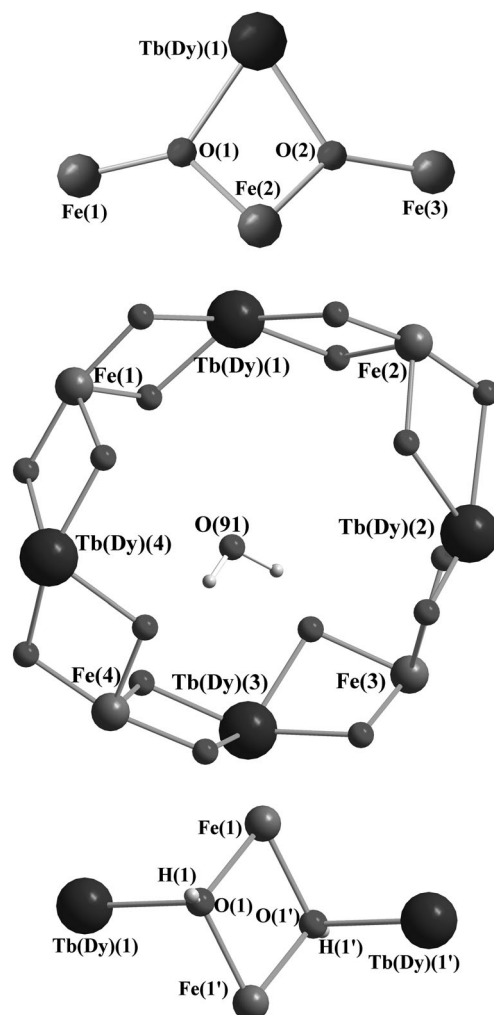


Abbildung 1. Die Kerne der Fe-Ln-Verbindungen, die in dieser Veröffentlichung diskutiert werden: Fe_3Ln (oben),^[6a] Fe_4Ln_4 (Mitte)^[6b] und Fe_2Ln_2 (unten).^[6c]

[*] Dr. V. Mereacre
Institut für Anorganische Chemie
Karlsruher Institut für Technologie
Engesserstraße 15, 76128 Karlsruhe (Deutschland)
E-Mail: valeriu.mereacre@kit.edu

[**] Diese Arbeit wurde unterstützt vom Transregio-Sonderforschungsbereich SFB/TRR 88 „3MET“. Der Autor dankt darüber hinaus Prof. Annie K. Powell für ihre Unterstützung.

als Fe_3Ln .^[6a] Diese isostrukturellen Moleküle weisen einen „Schmetterlings“-Kern auf, der aus zwei dreieckigen Fe_2Ln -($\mu_3\text{-O}$)-„Flügeln“ und einem Ln-Fe-„Körper“ besteht. Die antiferromagnetische Kopplung innerhalb des Fe_3 -Clusters wurde durch den gegenläufigen Trend der Feldabhängigkeit der beiden $\text{Fe}_{\text{Flügel}}$ -Sextette im Vergleich zum dritten Eisenatom $\text{Fe}_{\text{Körper}}$ bestätigt. Die Spektren bei 3 K ohne und mit schwachem externem Magnetfeld sind klar aufgelöst in drei Subspektren mit den relativen Intensitäten 1:1:1. Für das Subspektrum höherer Intensität nimmt das effektive Feld am Kern, $H_{\text{eff}} = H_{\text{appl}} + H_{\text{hf}}$, die Summe der angelegten (H_{appl}) und der magnetischen Hyperfeinfelder (H_{hf}), mit steigendem H_{appl} ab, und die Sextette bewegen sich nach innen, was eine negative magnetische Hyperfeinwechselwirkung für die $\text{Fe}_{\text{Flügel}}$ -Atome anzeigt. Andererseits ist die Hyperfeinwechselwirkung für die $\text{Fe}_{\text{Körper}}$ -Atome im Subspektrum niedriger Intensität positiv und das Sextett bewegt sich nach außen. Die beobachteten Veränderungen im Wert des effektiven Magnetfeldes sind konsistent mit dem Effekt der lokalen Spinpolarisation in Richtung des angelegten Feldes. Die Mößbauer-Spektren mit angelegtem Feld wurden senkrecht zum γ -Strahl und parallel zum Probenhalter aufgenommen. Für angelegte Felder in Fe_3Tb mit $H_{\text{appl}} \geq 1$ T wurden die $\Delta m = 0$ -Linien (zweite und fünfte) der Sextette intensiver, was darauf hinweist, dass die Kernspinnmomente der Eisenzentren dazu neigen, sich parallel zum angelegten Feld auszurichten, was zeigt, dass sich unter angelegtem externen Magnetfeld der Winkel zwischen H_{eff} und der Richtung der γ -Strahlen ebenfalls ändert, wie physikalisch zu erwarten wäre.

Obwohl die Gesamtentwicklung der Mößbauer-Spektren für Fe_3Dy (Abbildung 2, unten) im Magnetfeld vergleichbar mit der von Fe_3Tb ist, gibt es einen kleinen aber bedeutenden Unterschied. Das Mößbauer-Spektrum für Fe_3Dy zeigt eher geringe oder vernachlässigbare Veränderungen in den Intensitäten der zweiten und fünften Absorptionslinie, was einen klaren Widerstand der magnetischen Momente von Fe gegen ihre Ausrichtung entlang der Richtung des angelegten Feldes zeigt. Der Grund für solch unterschiedliches Verhalten im angelegten Feld liegt in der großen und spezifischen Anisotropie der Dy- und Tb-Ionen. Die Anisotropie des Grundzustandes beider Ionen hängt vom Kristallfeld ab, das auf das Orbitalmoment wirkt. Es sieht so aus, dass die Art des Kristallfeldes um diese beiden Ionen in diesen beiden Verbindungen zu einem anisotropen Grundzustand für das Dy-Ion führt, der von dem für das Tb-Ion abweicht. Obwohl das Tb-Ion in bestimmten Kristallfeldern ebenfalls stark anisotrop ist, erfordert der anisotrope Grundzustand, da es kein Kramers-Ion ist, dass eine exakter axiale Symmetrie erhalten bleibt, was bei den beiden genannten Verbindungen nicht der Fall ist. Es scheint, dass wenn ein externes Magnetfeld an diese beiden Verbindungen angelegt wird, die Kernspinnmomente der Eisenionen in Fe_3Tb sich in Richtung des angelegten Feldes ausrichten, während im Fall von Fe_3Dy deren Vorzugsrichtung von der Anisotropie der Dy-Ionen bestimmt wird. Für die Dy^{III} -Ionen reichen selbst Felder von einigen Tesla nicht aus, um deren Momente signifikant von den lokalen Quantisierungsachsen wegzudrehen, was andeutet, dass die beobachtete Steifigkeit der Fe^{III} -Momente tatsächlich in der Wechselwirkung der Fe^{III} - mit den Dy^{III} -Ionen im Mole-

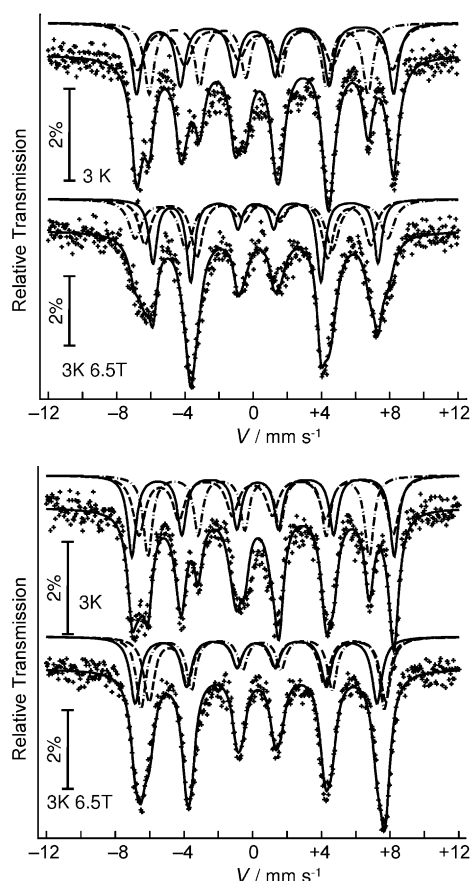


Abbildung 2. Mößbauer-Spektren von Fe_3Tb (oben) und Fe_3Dy (unten) bei 3 K ohne und mit angelegtem Feld.

kül begründet ist. Da High-spin- Fe^{III} ein relativ isotropes Ion ist, deutet dies darauf hin, dass der Hauptbeitrag zur magnetischen Anisotropie in Fe_3Dy von den Dy^{III} -Ionen stammt und dass diese auch die Hauptachse der molekularen Magnetisierung und die Richtung der Kernspinnmomente bestimmt. Da die Tb-Ionen im gegenwärtigen Kristallfeld nicht anisotrop sind, haben sie einen geringeren Einfluss auf die Fe^{III} -Momente und dem entsprechend zeigt das Mößbauer-Spektrum ein Verhalten, das typisch für isotrope Ionen ist.

Andere Beispiele, die hier betrachtet werden sollen, sind zwei achternige Komplexe $[\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{Tb/Dy})_4(\text{teaH})_8(\text{N}_3)_8(\text{H}_2\text{O})]$ (teaH = Triethanolamin), kurz Fe_4Ln_4 .^[6b] Die Struktur dieser beiden isostrukturellen Verbindungen umfasst einen ringförmigen $\{\text{Fe}_4\text{Ln}_4\}^{24+}$ -Kern mit alternierenden Fe^{III} - und Ln^{III} -Zentren. Die Daten zur magnetischen Suszeptibilität zeigen eine ferromagnetische Wechselwirkung zwischen Fe und den Ln^{III} -Zentren. Für eine polykristalline Probe kann die Art der magnetischen Ordnung durch Messung von Mößbauer-Spektren in externen Magnetfeldern bestimmt werden. Für einen ferromagnetischen Stoff wird eine Ausrichtung der magnetischen Momente entlang des externen Feldes H_{appl} bei gleichzeitiger Rotation des internen Feldes erwartet, was das Hyperfeinfeld der Kerne abschwächt. Wie an den Mößbauer-Spektren bei 3 K in 3 T und 5 T externem Feld zu erkennen ist, tritt eine zusätzliche magnetische Aufspaltung nicht auf (wie im Fall von Fe_3Ln), jedoch verschie-

ben sich die Banden leicht nach innen, das heißt, das Hyperfeinfeld ist leicht abgeschwächt (Abbildung 3).

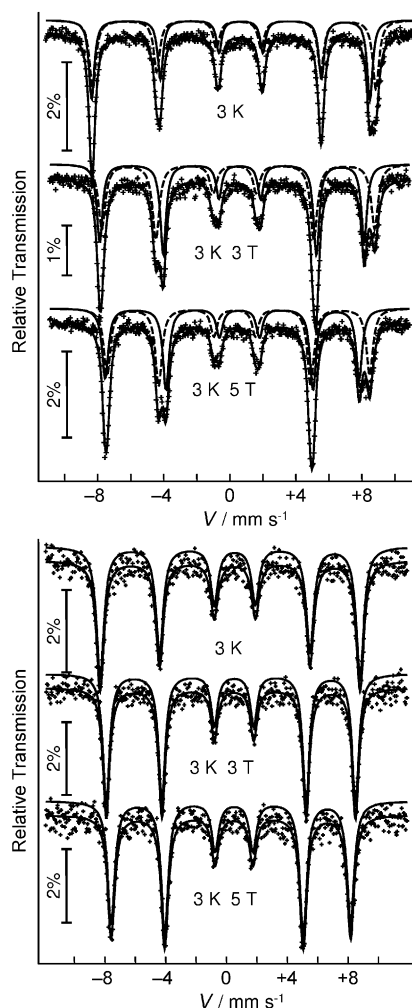


Abbildung 3. Mößbauer-Spektren von Fe_4Tb_4 (oben) und Fe_4Dy_4 (unten) bei 3 K ohne und mit angelegtem Feld.

Zwar wurde das Spektrum für Fe_4Dy_4 mit einem Sextett simuliert, es war aber auch die Simulation für Fe_4Tb_4 nur mit zwei Sextetten möglich, die fast den gleichen Wert für δ haben, aber verschiedene Quadrupolverchiebungen ε und Hyperfeinfelder. Mit derselben Umgebung, aber verschiedener Anisotropie der Grundzustände kann man erwarten, unterschiedliche Richtungen für die Hauptachse der Magnetisierung bei Dy^{III} - und Tb^{III} -Ionen zu sehen, was wiederum die ^{57}Fe -Mößbauer-Hyperfeinparameter (besonders die Quadrupolaufspaltungen, die von der Orientierung des elektrischen Feldgradienten abhängen, gegeben durch das Gitter relativ zur Magnetisierungsrichtung) der benachbarten Eisenionen beeinflusst.

Die Tatsache, dass ein Sextett im Fall von Fe_4Dy_4 und zwei Sextette für Fe_4Tb_4 beobachtet wurden, kann wie folgt erklärt werden: Da die Umgebungen aller vier Fe-Ionen verschieden sind, sind verschiedene Quadrupolaufspaltungen (und Verschiebungen), Orientierungen der Elektronenspins und ent-

sprechend Sextette mit verschiedenen effektiven Magnetfeldern zu erwarten. Das wird im Fall von Fe_4Tb_4 beobachtet. Im Fall von Fe_4Dy_4 sind aufgrund viel stärkerer Anisotropie der Dy-Ionen in der entsprechenden Kristallumgebung die Spins der Eisenionen alle nahezu parallel, und ihre Richtung wird nicht durch das Kristallfeld, sondern durch die Dy-Anisotropie bestimmt. Da die Tb-Ionen erfordern, dass eine exaktere axiale Symmetrie erhalten bleibt, sind sie im gegenwärtigen Kristallfeld isotrop und haben einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Fe^{III} -Spins, und daher zeigt das Mößbauer-Spektrum ein für isotrope Ionen typisches Verhalten.

Die letzten beiden Beispiele sind die vierkernigen Komplexe $[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{Tb/Dy})_2(\text{OH})_2(\text{teaH})_2(p\text{-CN-C}_6\text{H}_4\text{COO})_6]$, kurz Fe_2Ln_2 .^[5] Sie kristallisieren in triklinen Raumgruppen, mit innerem Kern bestehend aus einem planaren Fe_2Ln_2 -Rhombus (Abbildung 1, unten).

Die zentrale $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]$ -Einheit ist antiferromagnetisch gekoppelt und hat daher einen $S=0$ -Grundzustand, wie anhand von Mößbauer-Spektren bei 3 K in angelegtem Magnetfeld an den Fe_2Tb_2 - und Fe_2Dy_2 -Analoge (Abbildung 4) sowie am Y^{III} -Analogon ermittelt wurde.^[5] Bemerkenswerte Unterschiede werden bei 3 K ohne angelegtes Magnetfeld beobachtet. Das Mößbauer-Spektrum von Fe_2Tb_2 ist immer noch paramagnetisch (Dublett) (Abbildung 4, oben) (wie für andere Verbindungen mit $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{2+}$ -Kern beschrieben,^[7]

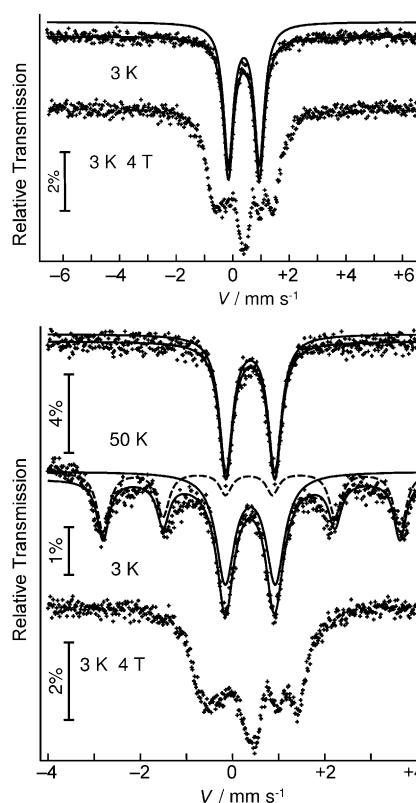


Abbildung 4. Mößbauer-Spektren von Fe_2Tb_2 (oben) bei 3 K und 3 K mit externem Feld von 4 T (Simulation mit den Parametern $\Delta E_Q = 0.98 \text{ mm s}^{-1}$, $\delta = 0.40 \text{ mm s}^{-1}$ und $\eta = 1.0$ unter der Annahme eines isolierten Grundzustands mit $S=0$) und Fe_2Dy_2 (unten) bei 50 K, 3 K ohne und mit angelegtem Feld (siehe Lit. [5] für Hyperfeinparameter).

was sowohl für Fe_2Tb_2 als auch für Fe_2Y_2 ^[5] das Vorhandensein eines diamagnetischen Grundzustandes mit $S=0$ für die zentrale Fe_2 -Einheit bestätigt), während das Mößbauer-Spektrum von Fe_2Dy_2 ein magnetisches Sextett mit Hyperfeinfeld von ca. 20 T an den Eisenkernen zeigt, das über einem breiten Absorptionsdublett liegt (Abbildung 4, unten). Dies ist ein riesiges Hyperfeinfeld, das fast dem Feld zweier ungepaarter Elektronen entspricht, wenn wir Werte annehmen, die für Oxide ermittelt wurden (ca. 11 T pro $S=1/2$).^[8]

Darüber hinaus verschwindet der magnetische Anteil des Spektrums für Fe_2Dy_2 , wenn wir ein externes Magnetfeld anlegen,^[5] und die Mößbauer-Spektren bei hohen Feldern zeigen Muster, die typisch für einen diamagnetischen Komplex sind. Dies wirft zwei Fragen auf: „Wieso fehlt der magnetische Anteil des Spektrums im Fall von Fe_2Tb_2 ?“ und „Wieso verschwindet der magnetische Anteil des Spektrums bei Fe_2Dy_2 unter externem Feld?“ Wie bereits für Fe_3Ln und Fe_4Ln_4 diskutiert, führt die Umgebung niedriger Symmetrie um Dy- und Tb-Ionen bei Fe_2Ln_2 zu einem anisotropen Grundzustand für Dy, jedoch nicht für Tb. Da die Dy-Ionen anisotrop sind, wechselwirken sie stärker mit der zentralen Fe_2 -Einheit und daraus ergibt sich ein magnetisches Spektrum. Beim Anlegen eines externen Magnetfeldes scheint das angelegte Feld den Grundzustand von Dy^{III} durch Mischen mit Wellenfunktionen angeregter Zustände zu beeinflussen, um dadurch die Energie des Systems zu verringern und so die Anisotropie zu verändern oder vollständig auszugleichen. Dies ist eine ungewöhnliche Beobachtung, da zur Überwindung der anisotropen Kräfte in Seltenerdmetallionen üblicherweise stärkere angelegte Felder nötig wären.

Diese Studie hat gezeigt, wie man mithilfe von ^{57}Fe -Mößbauer-Spektroskopie mikroskopische Eigenschaften von Eisenionen messen kann, wenn diese nicht nur durch ihre elektronische Struktur und Koordinationsumgebung beeinflusst werden, sondern auch durch andere empfindliche Effekte, die durch deren nächste Nachbarn induziert werden, in diesem Fall durch Lanthanoidionen. Wir haben dargestellt, wie in derselben Kristallfeldumgebung Dy- und Tb-Ionen unterschiedliche Grade an Anisotropie zeigen und wie diese Anisotropie qualitativ durch eine indirekte Methode gemessen werden kann. Eine weitere, überraschende Beobachtung ist, wie ein schwaches angelegtes Feld den Effekt des Ligandenfeldes aufheben kann, der die Ursache für das anisotrope Verhalten der Dysprosium-Ionen ist. Trotz des großartigen Erfolges in der Berechnung anisotroper magnetischer Ei-

genschaften mit Ab-initio-Methoden^[4] fehlt dennoch eine vollständige theoretische Beschreibung für die wahren Gründe der langsamen Relaxation der Magnetisierung und der unbeständigen Anisotropie der Lanthanoiden. Wir hoffen, hier eine Vorstellung gegeben zu haben, wie die ^{57}Fe -Mößbauer-Spektroskopie theoretische und andere experimentelle Methoden ergänzen könnte, um ein konsistentes Bild von der elektronischen Struktur mehrkerniger lanthanoidhaltiger Systeme zu gewinnen und Unterschiede in der Anisotropie von Ln-Ionen mit derselben Ligandenfeldumgebung zu messen. Obwohl das Konzept der Nutzung von ^{57}Fe -Mößbauer-Spektroskopie zur Charakterisierung magnetischer Eigenschaften von Lanthanoidionen bisher keine anerkannte Perspektive war (hauptsächlich mangels neuer Spin-Hamilton-Operator-Näherung), bietet die hier angewendete einfache Abschätzung eine konsistente und sinnvolle Modellinterpretation.

Eingegangen am 20. Juni 2012

Online veröffentlicht am 3. September 2012

Stichwörter: Anisotropie · Eisen · Lanthanoide · Mößbauer-Spektroskopie

- [1] A. M. Ako, V. Mereacre, R. Clérac, W. Wernsdorfer, I. J. Hewitt, C. E. Anson, A. K. Powell, *Chem. Commun.* **2009**, 544.
- [2] N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S.-y. Koshihara, Y. Kaizu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8694.
- [3] A. Yamashita, A. Watanabe, S. Akine, T. Nabeshima, M. Nakano, T. Yamamura, T. Kajiura, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4102; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4016.
- [4] G. Cucinotta, M. Perfetti, J. Luzon, M. Etienne, P.-E. Car, A. Caneschi, G. Calvez, K. Bernot, R. Sessoli, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 1638; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1606.
- [5] V. Mereacre, A. Baniodeh, C. E. Anson, A. K. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15335.
- [6] a) J. Bartolomé, G. Filoti, V. Kuncser, G. Schintee, V. Mereacre, C. E. Anson, A. K. Powell, D. Prodius, C. Turta, *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 014430; b) D. Schray, G. Abbas, Y. Lan, V. Mereacre, A. Sundt, J. Dreiser, O. Waldmann, G. Kostakis, C. E. Anson, A. K. Powell, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5312; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5185.
- [7] Y. Zang, Y. H. Dong, L. Que, K. Kauffmann, E. Munck, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1169.
- [8] N. N. Greenwood, T. C. Gibbs, *Mössbauer Spectroscopy*, Chapman and Hall Ltd., London, **1971**.