



Ein heterometallischer Fe^{II}-Dy^{III}-Einzelmolekülmagnet mit Rekord-Anisotropiebarriere**

Jun-Liang Liu, Jie-Yi Wu, Yan-Cong Chen, Valeriu Mereacre, Annie K. Powell,* Liviu Ungur,*
Liviu F. Chibotaru, Xiao-Ming Chen und Ming-Liang Tong*

Abstract: Eine Rekord-Anisotropiebarriere (319 cm^{-1}) unter sämtlichen d-f-Komplexen wurde für einen einzigartigen Fe^{II}-Dy^{III}-Fe^{II}-Einzelmolekülmagneten (single molecule magnet, SMM) gefunden, der zwei asymmetrische und verzerrte Fe^{II}-Ionen und ein quasi-D_{5h}-symmetrisches Dy^{III}-Ion enthält. Die eingefrorene Magnetisierung der Dy^{III}-Ionen führt zur verlangsamten Relaxation der Fe^{II}-Ionen, die im Mößbauer-Spektrum beobachtet wird. Ab-initio-Rechnungen legen nahe, dass ein Tunneln durch Austauschdubletts erfolgreich unterbrochen wird.

Einzelmolekülmagnete (single molecule magnets, SMMs) sind bekannte molekulare Materialien mit dem Potenzial zur Informationsspeicherung mit hoher Dichte sowie zur Datenverarbeitung in Quantencomputern. Die charakteristische Blockierung der Magnetisierung von SMMs entsteht durch das Einfangen des magnetischen Moments in einem der bistabilen Quantenzustände, die sich durch unterschiedliche Richtungen des magnetischen Gesamtmoments auszeichnen.^[1,2] In Abwesenheit von externen Störungen oder Feldern können SMMs ihren magnetischen Zustand eine lange Zeit beibehalten. Voraussetzungen dafür sind die Unterdrückung des Quantentunnelns der Magnetisierung (QTM) im Grundzustand und eine relativ hohe Energie der ersten angeregten Zustände, durch die eine Umkehrung der Magnetisierung erfolgen kann, wenn es nicht möglich ist, das QTM in den angeregten Zuständen zu unterdrücken. In solchen Fällen wird der Temperaturbereich, in dem die Magnetisierung eines SMM blockiert ist, effektiv durch die Energiebarriere definiert.

Bei einkernigen Lanthanoidkomplexen mit starken Spin-Bahn-Kopplungseffekten liegt die Ursache der Blockierungsbarriere in der (axialen) Kristallfeldaufspaltung des Grundzustandsmultiplets $J_{[1a,3,4]}$. Der axiale Beitrag des Kristallfeldes stabilisiert ein axiales Dublett ($g_{x,y}/g_z = 0$, oder $\Delta_{\text{tun}} = 0$) im Grundzustand, während die angeregten Spin-Bahn-Zustände bei viel höherer Energie liegen.^[5]

In vielkernigen Komplexen ist die Situation wegen magnetischer (Austausch- und dipolarer) Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Metallzentren komplizierter. Bei niedrigen Temperaturen (innerhalb des Austauschspektrums) verstärken die Austauschwechselwirkungen die Blockierung der Magnetisierung,^[6a,7a] während bei mittleren und hohen Temperaturen (oberhalb des Austauschspektrums) die Präsenz von benachbarten magnetischen Spins die Quelle eines fluktuierenden magnetischen Feldes ist, das die magnetische Relaxation verstärkt.^[7b] Wegen dieser konkurrierenden Faktoren ist es eine anspruchsvolle Aufgabe, vielkernige SMMs auf Basis von 3d-4f-Metallen mit hohen Blockierungsbarrieren herzustellen.^[6]

Angesichts des magnetischen Verhaltens des Einzelionenmagneten $[\text{Zn}^{\text{II}}_2\text{Dy}^{\text{III}}]$ (**1**) mit D_{5h} -Symmetrie^[8] schien es logisch, das Zn^{II}-Ion gegen ein paramagnetisches zweiwertiges 3d-Ion auszutauschen, was uns mithilfe von Schlenktechnik zum Fe^{II}-Analogen führte. Der hier gezeigte, ferromagnetisch gekoppelte Koordinationskomplex $[\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Dy}^{\text{III}}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**; mit $\text{L} = 2,2,2''-\text{(Nitrilotris(ethan-2,1-diyl))tris(azandiyli))tris(methylen)}\text{tris}(4\text{-chlorphenol)}$) wird in der Folge als $[\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Dy}^{\text{III}}]$ bezeichnet. Dieses Molekül weist eine Rekord-Anisotropiebarriere für 3d-4f-SMMs von 319 cm^{-1} (459 K) auf. Im Bereich von 3d-nf-

[*] J.-L. Liu,^[+] J.-Y. Wu,^[+] Y.-C. Chen, Prof. Dr. X.-M. Chen, Prof. Dr. M.-L. Tong
Key Laboratory of Bioinorganic and Synthetic Chemistry of the Ministry of Education, State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies, School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-Sen University
Guangzhou 510275 (China)
E-Mail: tongml@mail.sysu.edu.cn
Homepage: <http://ce.sysu.edu.cn/bisc/members/200809/6440.html>

Dr. V. Mereacre, Prof. Dr. A. K. Powell
Institut für Anorganische Chemie
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Engesserstraße 15, 76131 Karlsruhe (Deutschland)
E-Mail: annie.powell@kit.edu
Prof. Dr. A. K. Powell
Institute of Nanotechnology (INT)
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe (Deutschland)

Dr. L. Ungur, Prof. Dr. L. F. Chibotaru
Theory of Nanomaterials Group and INPAC—Institute of Nanoscale Physics and Chemistry, Katholieke Universiteit Leuven
Celestijnenlaan 200F, 3001 Leuven (Belgien)
E-Mail: Liviu.Ungur@chem.kuleuven.be

[†] Diese Autoren haben zu gleichen Teilen zu der Arbeit beigetragen.
[**] Diese Arbeit wurde unterstützt vom „973 Project“ (2012CB821704 und 2014CB845602), der NSFC (Fördernr. 91122032, 21121061 und 21371183), der NSF of Guangdong (S2013020013002) und dem Sonderforschungsbereich SFB/TRR 88 „3MET“ der DFG. L.U. ist Postdoktorand des Fonds Wetenschappelijk Onderzoek-Vlaanderen und dankt für INPAC- sowie Methusalem-Stipendien der KU Leuven.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201407799> zu finden.

SMMs ist dies dreimal größer als die jetzt zweithöchste Barriere von 98.6 cm^{-1} (142 K), die für $[\text{U}^{\text{V}}_{12}\text{Mn}^{\text{II}}_6]$ gefunden wurde.^[9a] Zum Vergleich beträgt die höchste Energiebarriere 226 cm^{-1} für reine d-SMMs bei $[\text{Fe}^{\text{I}}(\text{C}(\text{SiMe}_3)_3)_2]^{[9b]}$ und 652 cm^{-1} für reine f-SMMs bei $[\text{Tb}^{\text{III}}(\text{Pc})(\text{Pc}')]$.^[9c] Darüber hinaus ist $[\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Dy}^{\text{III}}]$ der erste Fe^{II} - Dy^{III} -SMM in der Literatur.

Obwohl die Struktur des $[\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Dy}^{\text{III}}]$ -Komplexes **2** (Abbildung 1) ähnlich zu jener des $[\text{Zn}^{\text{II}}_2\text{Dy}^{\text{III}}]$ -Komplexes **1** ist, muss die Synthese unter anaeroben Bedingungen stattfinden, um die Oxidation von Fe^{II} zu vermeiden (siehe Hintergrundinformationen). Jedes Fe^{II} -Ion wird von einem drei-

$[\text{Zn}^{\text{II}}_2\text{Dy}^{\text{III}}]$ (Tabelle S2.2 der Hintergrundinformationen). Dies führt zu einem oblaten pentagonal-bipyramidalen (D_{5h} ; siehe die CShM-Werte^[11] in Tabelle S2.3 der Hintergrundinformationen) Koordinationspolyeder des Dy^{III} -Ions bei $[\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Dy}^{\text{III}}]$. Zweitens haben die beiden Fe^{II} -Ionen sehr unterschiedliche Koordinationsgeometrien: Fe^{I} ist nahezu oktaedrisch (O_h), Fe^{II} eher trigonal-prismatisch (C_{3v}); beide weichen von der idealisierten Geometrie ab. Mößbauer-Spektroskopie bestätigt die +2-Oxidationsstufe beider Fe^{II} -Zentren und die langsame paramagnetische Relaxation. Die magnetische Hyperfeinaufspaltung lässt darauf schließen, dass die Fe^{II} -Ionen wegen der langsamen Umkehrung der Magnetisierung des Dy^{III} -Ions ein starkes magnetisches Feld spüren.

Wie in Abbildung 2 zu sehen ist, liegt der gemessene $\chi_M T$ -Wert ($20.8 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) bei 300 K nahe am erwarteten Wert

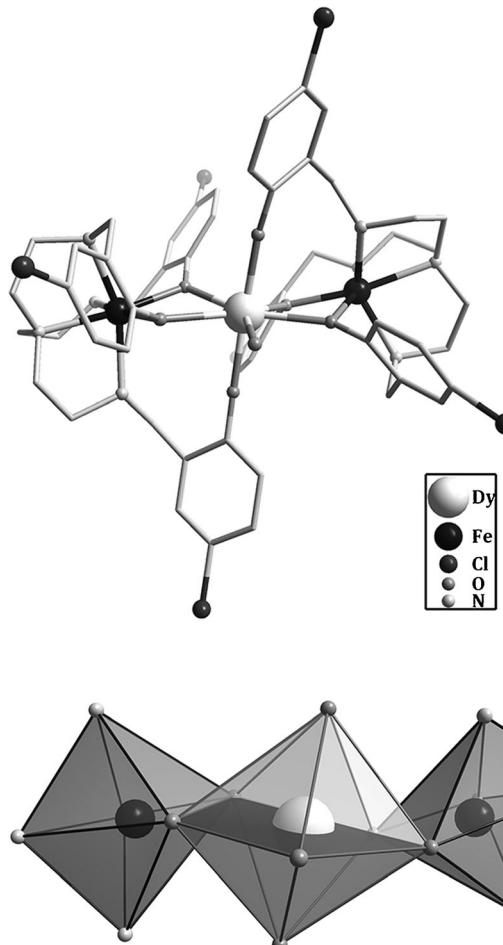


Abbildung 1. Strukturmotiv des Fe^{II} - Dy^{III} - Fe^{II} -Kerns von $[\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Dy}^{\text{III}}]$. Wasserstoffatome wurden weggelassen.

zähnigen Liganden zu einer Aza- Fe^{II} -atran-ähnlichen Struktur chelatisiert.^[10] Diese Einheiten sind über ihre Phenoxygruppen an das zentrale Dy^{III} -Ion gebunden. Die verbleibenden beiden Phenoxygruppen koordinieren axial entlang der pseudofünfzähligen Drehachse des zentralen Dy^{III} -Ions.

Es gibt zwei entscheidende Strukturunterschiede zwischen **1** und **2**: Erstens ist der terminale Methanolligand von Dy^{III} in **1** durch ein Wassermolekül in **2** ersetzt. Daraus resultiert eine deutliche Verlängerung der $\text{Dy}-\text{O}$ -Bindung in $[\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Dy}^{\text{III}}]$ auf $2.492(7) \text{ \AA}$ gegenüber $2.427(6) \text{ \AA}$ in

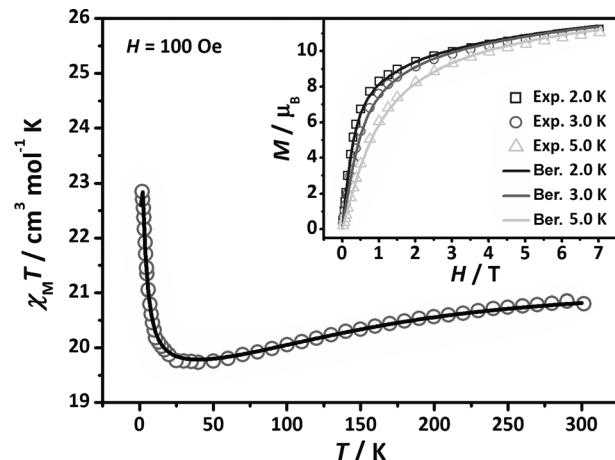


Abbildung 2. Temperaturabhängigkeit des $\chi_M T$ -Produkts bei 100 Oe für $[\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Dy}^{\text{III}}]$. Einschub: Kurven von $M-H$ bei 2, 3 und 5 K. Die durchgezogene Linie wurde durch Ab-initio-Rechnungen erhalten. Die berechneten Magnetisierungskurven (im Einschub) entsprechen den angepassten Parametern aus Tabelle 1.

($20.2 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$; Dy^{III} : $14.2 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ für ${}^6\text{H}_{15/2}$, Fe^{II} : $3.00 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ für den Spin-only-Fall).^[12] Beim pentagonal-bipyramidalen Dy^{III} -Ion wird der Spin-Bahn-gekoppelte ${}^6\text{H}_{15/2}$ -Grundzustandterm vom Kristallfeld (ca. $6.4 \times 10^2 \text{ cm}^{-1}$ gemäß Ab-initio-Rechnungen) in acht Kramers-Doublets aufgespalten. Die offensichtliche geometrische Verzerrung der beiden Fe^{II} -Ionen hebt die Entartung des oktaedrischen ${}^5\text{T}_{2g}$ -Grundzustandterms auf und führt zu einer teilweisen Auslöschnung der Spin-Bahn-Kopplung erster Ordnung. Das Auftreten der Spin-Bahn-Wechselwirkung zweiter Ordnung resultiert jedoch in einer relativen starken Nullfeldaufspaltung (ZFS) des Quintett-Grundzustandes. Diese beiden Effekte (hauptsächlich der Erste) lassen das $\chi_M T$ -Produkt leicht bis zu einem Wert von $19.7 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bei 40 K abfallen. Bei weiterem Abkühlen führt die ferromagnetische Wechselwirkung zwischen Dy^{III} und Fe^{II} zu einem starken Anstieg, der bei 1.8 K einen Wert von $22.9 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ erreicht. Die ferromagnetisch gekoppelte Fe^{II} - Dy^{III} - Fe^{II} -Einheit bleibt ein Kramers-System, was gewährleistet, dass der Grundzustand mindestens doppelt entartet ist und entsprechend dem Kra-

mers-Theorem kein Singulett vorliegt.^[4a,13] Diese ferromagnetische Kopplung, zusammen mit der Quasi- D_{5h} -Symmetrie des Dy^{III}-Ions, begünstigt das SMM-Verhalten dieses Systems.

Eine signifikante langsame Relaxation der Magnetisierung wird in der AC-Suszeptibilität ohne angelegtes DC-Feld beobachtet Abbildung 3; Abbildung S3.1,2 der Hintergrund-

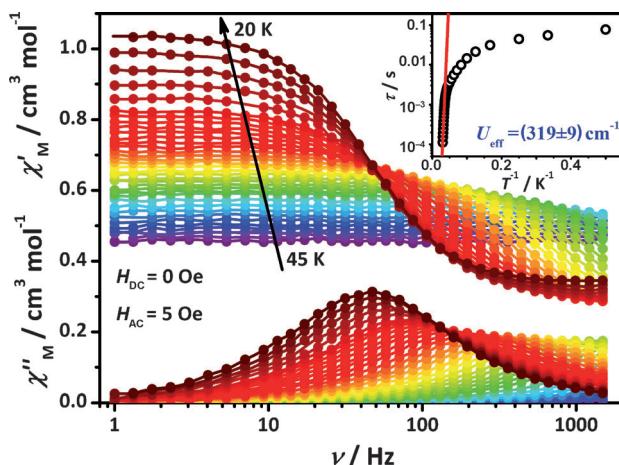


Abbildung 3: Suszeptibilität-Frequenz-Kurven bei 20–45 K und $H_{DC} = 0$ Oe ($H_{AC} = 5$ Oe) für $[\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Dy}^{\text{III}}]$. Einschub: Relaxationszeit τ (logarithmische Skala) gegen T^{-1} , erhalten aus $\chi_M''(\nu)$. Die durchgezogene Linie resultiert aus einer Arrhenius-Gleichung.

informationen). Die sehr hohe AC-Maximumtemperatur und die starke Frequenzabhängigkeit der AC-Suszeptibilitäten lassen auf einen thermisch aktivierten Prozess der langsamen magnetischen Relaxation schließen. Wir erhalten eine Anisotropiebarriere von 319 cm^{-1} (459 K) und $\tau_0 = 1.11 \times 10^{-10} \text{ s}$ durch Anpassen einer Arrhenius-Gleichung an die Relaxationszeiten und Temperaturen. Die aus dem allgemeinen Debye-Modell erhaltenen α -Werte liegen bei 0.07–0.19 (Abbildung S3.3 der Hintergrundinformationen), was auf eine relativ schmale Verteilung der Relaxationszeiten schließen lässt.^[1a,14]

Ab-initio-Rechnungen vom CASSCF/RASSI/SINGLE ANISO-Typ für jedes Metallzentrum (siehe Hintergrundinformationen für Details und einen Großteil der Ergebnisse) zeigen für das Dy^{III}-Ion eine sehr starke Axialität des Kramers-Grundzustandsdubletts sowie eine große energetische Aufspaltung zwischen dem Grundzustands- und dem ersten angeregten Dublett. Dies ist in Übereinstimmung mit der starken Anisotropie, die für die Dy^{III}-Ionen mit Quasi- D_{5h} -Symmetrie in $[\text{Zn}^{\text{II}}_2\text{Dy}^{\text{III}}]$ beobachtet wurde.^[8] Das Spektrum der acht niedrigsten Kramers-Dubletts stammt aus dem atomaren Grundzustandsmultiplett $J = 15/2$ und ist in Tabelle S5.3 der Hintergrundinformationen zu sehen. Rechnungen zeigen die relativ starke ZFS an beiden Fe^{II}-Zentren (fünf niedrigste Niveaus siehe Tabelle S5.6 der Hintergrundinformationen). Die Ergebnisse der Ab-initio-Berechnungen jedes einzelnen Metallzentrums wurden zur Kalkulation des Austauschspektrums und der magnetischen Eigenschaften des dreikernigen Komplexes durch das POLY_ANISO-Pro-

gramm verwendet.^[6b,15] Die magnetischen Wechselwirkungen zwischen den Dy^{III}- und Fe^{II}-Zentren wurden im Rahmen des Lines-Modells betrachtet (siehe Hintergrundinformationen für weitere Details), während der Beitrag der magnetischen Dipol-Dipol-Kopplung genau berücksichtigt wurde. Die Austauschkopplungsparameter wurden über BS-DFT-Rechnungen mit dem Programm ORCA 3.0.0 (siehe Hintergrundinformationen für weitere Details) abgeschätzt.^[7] Die Werte sind in Tabelle 1 mit den am besten passenden Lines-Parametern zusammengefasst. Schlussendlich wurden die magnetischen Eigenschaften anhand des Austauschspektrums berechnet (Abbildung 2).

Tabelle 1: Austauschkopplungsparameter, die innerhalb des Lines-Modells für die Berechnung der elektronischen Spektren und des Magnetismus von **2** genutzt wurden (in cm^{-1}).

| | BS-DFT ^[7] | Anpassung |
|---------|-----------------------|-----------|
| Fe1-Dy | 0.84 | 0.38 |
| Fe2-Dy | 0.50 | 0.06 |
| Fe1-Fe2 | −0.20 | 0.09 |

Die aus den AC-Messungen erhaltene Blockierungsbarriere (319 cm^{-1} ; Abbildung 3) ist in guter Übereinstimmung mit der Energie des ersten angeregten Kramers-Dublette von Dy^{III}, die aus Ab-initio-Rechnungen erhalten wurde (313.9 cm^{-1} ; Tabelle S5.9). Die möglichen Gründe für die hohe Blockierungsbarriere dieses Komplexes sind wie folgt: 1) Die nicht-axialen Parameter des Kristallfeldes sind bei Quasi- D_{5h} -Symmetrie sehr klein, was zu einer hohen Anisotropie vom Ising-Typ führt.^[5,8] 2) Die Energie des ersten angeregten Kramers-Dublette des Dy^{III}-Ions in **2** ist höher (313.9 cm^{-1}) als die von **1** (289.9 cm^{-1}). Diese Erhöhung könnte ihren Ursprung in der axialeren Dy^{III}-Geometrie von **2** haben, besonders in den verkürzten Dy-O-Bindungen der axialen Liganden. Dass die jeweiligen Sauerstoffatome am stärksten zur Anisotropie von Dy^{III} beitragen, wird durch die Tatsache bestätigt, dass die Anisotropieachse fast genau durch diese Atome führt (Abbildung 4).

Die Analyse der Wellenfunktion der niedrigliegenden Kramers-Austauschdublette zeigt, dass der Beitrag von Fe2 (D_{3h} -Geometrie) zum magnetischen Moment sehr klein ist (Abbildung 4). Dies kann durch die relativ große ZFS des niedrigsten Dublette von Fe2 (Tabelle S5.6 der Hintergrundinformationen) im Vergleich mit der Fe2-Dy-Austauschwechselwirkung erklärt werden. Im Unterschied dazu ist die Austauschwechselwirkung des Dy-Fe1-Paars viel größer (Tabelle 1), während die ZFS von Fe1 (O_h -Geometrie) vergleichbar mit der von Fe2 ist. Demzufolge verhält sich der Magnetismus der niedrigliegenden Austauschzustände (Tabelle S5.9 der Hintergrundinformationen) im Grunde wie ein austauschgekoppeltes Fe1-Dy-Dimer, während das effektiv ungekoppelte Fe2-Zentrum größtenteils nichtmagnetisch ist. Dennoch erscheinen die niedrigliegenden Kramers-Austauschdublette stark axial ($g_{x,y} < 10^{-5}$), was unterdrücktes QTM impliziert, was letztlich an der starken Axialität des Dy^{III}-Zentrums liegt (Tabelle S5.3 der Hintergrundinformationen).

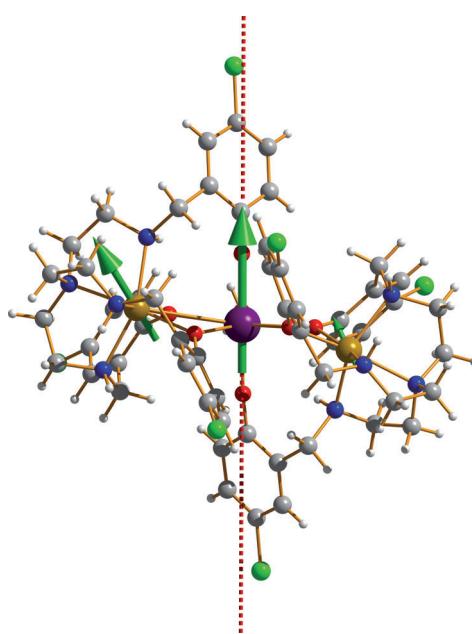


Abbildung 4. Orientierungen der magnetischen Hauptmomente der Metallzentren im Austauschgrundzustand des untersuchten $[Fe^{II}_2Dy^{III}]$; grau C, weiß H, grün Cl, violett Dy, gelb Fe, blau N, rot O. Die magnetischen Momente der Fe^{II} -Ionen im Grundzustand des Moleküls haben signifikante Winkel relativ zur Hauptanisotropieachse von Dy (32.6° für Fe1 und 33.4° für Fe2) wegen der starken lokalen Anisotropie an den Eisenzentren. Man beachte das wesentlich kleinere magnetische Moment am Fe2-Zentrum.

Zwar wurden langsame Relaxationseffekte für eine Reihe von High-Spin- Fe^{II} -Verbindungen gefunden,^[16] allerdings zeigen die ^{57}Fe -Mößbauer-Spektren von High-Spin- Fe^{II} -Komplexen schnelle Spinrelaxation sogar bei Temperaturen von flüssigem Helium, und quadrupolaufgespaltene Doublets werden beobachtet. Der Grund dafür ist, dass in Fe^{II} -Systemen die Spin-Gitter-Relaxation ein wichtiger Relaxationsmechanismus ist,^[17] und diese ist erwartungsgemäß wegen des Nicht-S-Zustands-Charakters sehr schnell.^[18] Das Mößbauer-Spektrum von $[Fe^{II}_2Y^{III}]$ (3; das Analogon zu $[Fe^{II}_2Dy^{III}]$) besteht bei 3 K aus einem Dublett (Abbildung S4.1 der Hintergrundinformationen), was ein Hinweis auf schnelle magnetische Relaxation ist. Die Werte der Isomerieverziehung, $\delta = 1.15 \text{ mm s}^{-1}$, und der Quadrupolwechselwirkung, $\Delta E_Q = 3.37 \text{ mm s}^{-1}$, befinden sich in Übereinstimmung mit den erwarteten Durchschnittswerten für Fe^{II} -Ionen mit verzerrt-oktaedrischer Ligandenfeldumgebung. Im Unterschied zu $[Fe^{II}_2Y^{III}]$ zeigt $[Fe^{II}_2Dy^{III}]$ in seinem Mößbauer-Spektrum bei 3 K (Abbildung S4.2 der Hintergrundinformationen) ein kompliziertes magnetisches Spektrum, das aus der Überlappung zweier magnetischer Kurven resultiert. Die Notwendigkeit zweier Kurven ergibt sich, da die beiden unterschiedlichen Momente der unterscheidbaren Fe^{II} -Koordinationsumgebungen nicht länger gemittelt sind. Die Beobachtung dieser zwei Sextette verdeutlicht, dass die magnetische Relaxation viel langsamer ist als im Fall von $[Fe^{II}_2Y^{III}]$. Wenn man in Betracht zieht, dass diese beiden Verbindungen isostrukturrell sind, muss die Verlangsamung der Relaxation des Fe^{II} -Moments von den Wechselwirkungen mit dem zentralen,

anisotropen, magnetisch ausgerichteten Dy^{III} -Ion herrühren. Dieser Effekt wurde bereits bei einigen Fe^{III} - Dy^{III} -haltigen molekularen Clustern beobachtet,^[19a,b] aber selten in Fe^{II} - Dy^{III} -Komplexen.^[19c] Da die Austauschwechselwirkung zwischen Dy^{III} - und Fe^{II} -Ionen relativ klein ist, wird die beobachtete Wechselwirkung wahrscheinlich durch magnetisch dipolare Effekte dominiert.

Man erwartet, dass die Gegenwart des anisotropen Dy^{III} -Ions, das die Wechselwirkung zwischen den beiden Fe^{II} -Ionen in $[Fe^{II}_2Dy^{III}]$ vermittelt, die Spin-Spin- und Spin-Gitter-Relaxationsraten verringert ($< 10^{-7} \text{ s}$), da sich der Abstand zwischen den Spinsystemen deutlich verringert und die Zahl an freien Spinzuständen gegenüber denen des Y^{III} -Analogs steigt. Weil das Mößbauer-Spektrum eindeutig den entgegengesetzten Trend zeigt, muss dieser Befund im Zusammenhang mit dem Einfluss der Anisotropie des Dy^{III} -Ions stehen. Diese Beobachtungen können im Sinne einer langsamten Intracluster-Relaxation und eines internen Dipolfelds verstanden werden, das aus der Nichtumkehrbarkeit der Magnetisierung des Dy^{III} -Ions bei niedrigen Temperaturen resultiert. Dies impliziert, dass das magnetische Feld, das die Fe^{II} -Kationen in Nachbarschaft des magnetischen Dy^{III} -Ions erfahren, auf der Mößbauer-Zeitskala als statisch angesehen werden kann. Dieses Verhalten ist zu erwarten, da die Mößbauer-Zeitskala in der Größenordnung von ca. 10^{-7} s liegt, während die Magnetisierungs-Umkehrzeit des Dy^{III} -Ions in $[Fe^{II}_2Dy^{III}]$ bei tiefen Temperaturen um mehrere Größenordnungen länger ist, wodurch das Dy^{III} -Ion in der Verbindung zu einem Angelpunkt für die Spinstruktur wird. Zusätzlich zeigen vorherige Simulationen unterschiedliche Hyperfeinfelder an Eisennuklei. Dies ist in Einklang mit den Ab initio-Rechnungen, denen zufolge es möglich sein sollte, zwischen den Fe^{II} -Ionen im austauschgekoppelten Fe1-Dimer und dem effektiv ungekoppelten Fe2-Zentrum zu unterscheiden.

Eine weitere Besonderheit dieses Systems wird bei angelegtem Magnetfeld im Mößbauer-Spektrum beobachtet: Sobald ein äußeres Magnetfeld angelegt wird, zeigt das Mößbauer-Spektrum für $[Fe^{II}_2Dy^{III}]$ Kurven^[20] und Hyperfeinparameter, die denen in $[Fe^{II}_2Y^{III}]$ ähneln (Abbildung S4.2 der Hintergrundinformationen). Dies spricht dafür, dass die Anisotropie, die für das magnetische Spektrum von $[Fe^{II}_2Dy^{III}]$ bei 3 K ohne Feld verantwortlich ist, auf irgend eine Weise ausgelöscht wurde. Über ähnliche Effekte wurde kürzlich für eine Reihe von Fe^{III} - Dy^{III} -Verbindungen berichtet.^[19b] Die wahrscheinliche Ursache der Auslöschung beim Anlegen eines starken, externen, statischen Magnetfelds ist, dass die Relaxation der Magnetisierung des Dy^{III} -Ions schneller wird und dass das durchschnittliche Moment und das interne Magnetfeld gegen 0 gehen. Infolgedessen spüren die Fe-Kerne nicht länger das magnetische Feld des schnell relaxierenden Dy^{III} -Nachbarn, das unfixiert erscheint. Diese Situation wird weiter verkompliziert durch den sehr starken Spin-Bahn-Beitrag des High-Spin- Fe^{II} -Ions. Auch die Tatsache, dass beide Fe^{II} -Ionen verschiedene Grade der Verzerrung ihrer Koordinationssphären bezüglich des idealen Oktaeders haben, hebt die Komplexität weiter an.

Die Interpretation der Befunde aus der Mößbauer-Spektroskopie kann als eine qualitative Diskussion des gezeigten

Verhaltens angesehen werden. Trotzdem sind die Ergebnisse konsistent mit den Ab-initio-Rechnungen, und ein Ziel zukünftiger Arbeiten wird sein, diese Ergebnisse mit Methoden wie EPR-Spektroskopie, Magnetocirculardichroismus und inelastischer Neutronenstreuung sowie, wenn möglich, mit Einkristalluntersuchung zu vergleichen.

Wir haben einen einzigartigen $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Dy}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ -SMM mit einem pentagonal-bipyramidalen (D_{5h}) Dy^{III} -Ion und zwei asymmetrischen und verzerrten Fe^{II} -Ionen synthetisiert. Ab-initio-Rechnungen lassen darauf schließen, dass die Höhe der Barriere mit der Energie des ersten angeregten Kramers-Dubletts am Dy^{III} -Zentrum übereinstimmt. Die erhöhte BlockierungsbARRIERE von **2** gegenüber jener von **1** spiegelt das verstärkte axiale Kristalfeld in der erstgenannten Verbindung wider, das sich aus der Modifikation der Geometrie der näheren Umgebung von Dy^{III} ergibt, wenn Zink durch Eisen ersetzt wird. Dies führt zu einer Rekord-Anisotropiebarriere für 3d-4f-SMMs (und tatsächlich für alle d-f-SMMs) von 319 cm^{-1} (459 K). Das eingefrorene magnetische Moment des Dy^{III} -Ions bei tiefen Temperaturen ist für die Verlangsamung der magnetischen Relaxation der Fe^{II} -Momente verantwortlich, was im Mößbauer-Spektrum ohne angelegtes Feld beobachtet werden kann. Beim Anlegen eines Magnetfeldes fixiert das magnetische Moment der Dy^{III} -Ionen den Beitrag der Fe^{II} -Zentren.

Eingegangen am 31. Juli 2014
Online veröffentlicht am 24. September 2014

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen · Anisotropiebarriere · Ferromagnetische Wechselwirkungen · Magnetische Eigenschaften · Mößbauer-Spektroskopie

- [1] a) D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain, *Molecular Nanomagnets*, Oxford University Press, New York, **2006**; b) A. Dei, D. Gatteschi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11852–11858; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12054–12060; c) D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 268–297; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 278–309; d) M. N. Leuenberger, D. Loss, *Nature* **2001**, *410*, 789–793; e) W. Wernsdorfer, R. Sessoli, *Science* **1999**, *284*, 133–135.
- [2] a) R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature* **1993**, *365*, 141–143; b) 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*, 1804–1816.
- [3] N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S.-y. Koshihara, Y. Kaizu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8694–8695.
- [4] a) J. D. Rinehart, J. R. Long, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 2078–2085; b) L. Sorace, C. Benelli, D. Gatteschi, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3092–3105; c) R. Sessoli, A. K. Powell, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *293*, 2328–2341.
- [5] L. Ungur, L. F. Chibotaru, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 20086–20090.
- [6] a) K. C. Mondal, A. Sundt, Y. Lan, G. E. Kostakis, O. Waldmann, L. Ungur, L. F. Chibotaru, C. E. Anson, A. K. Powell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7550–7554; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7668–7672; b) L. Ungur, M. Thewissen, J.-P. Costes, W. Wernsdorfer, L. F. Chibotaru, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6328–6337; c) J.-L. Liu, F.-S. Guo, Z.-S. Meng, Y.-Z. Zheng, J.-D. Leng, M.-L. Tong, L. Ungur, L. F. Chibotaru, K. J. Heroux, D. N. Hendrickson, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1268–1272; d) J.-D. Leng, J.-L. Liu, M.-L. Tong, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5286–5288; e) J.-L. Liu, Y.-C. Chen, Q.-W. Li, S. Gómez-Coca, D. Aravena, E. Ruiz, J.-D. Leng, M.-L. Tong, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 17567–17577; f) J.-L. Liu, Y.-C. Chen, Q.-W. Li, S. Gómez-Coca, D. Aravena, E. Ruiz, W.-Q. Lin, J.-D. Leng, M.-L. Tong, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6549–6551; g) J.-L. Liu, W.-Q. Lin, J.-D. Leng, Y.-C. Chen, F.-S. Guo, M.-L. Tong, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 457–463.
- [7] a) „The ORCA program system“: F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73–78; b) T. Soda, Y. Kitagawa, T. Onishi, Y. Takano, Y. Shigeta, H. Nagao, Y. Yoshioka, K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *319*, 223–230; c) S. K. Langley, D. P. Wielechowski, V. Vieru, N. F. Chilton, B. Moubarak, L. F. Chibotaru, K. S. Murray, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 3246–3256.
- [8] J.-L. Liu, Y.-C. Chen, Y.-Z. Zheng, W.-Q. Lin, L. Ungur, W. Wernsdorfer, L. F. Chibotaru, M.-L. Tong, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3310–3316.
- [9] a) V. Mougel, L. Chatelain, J. Pécaut, R. Caciuffo, E. Colineau, J.-C. Griveau, M. Mazzanti, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 1011–1017; b) J. M. Zadrozny, D. Xiao, M. Atanasov, G. J. Long, F. Grandjean, F. Neese, J. R. Long, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 577–581; c) C. R. Ganivet, B. Ballesteros, G. de la Torre, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, T. Torres, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 1457–1465.
- [10] J. G. Verkade, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 233–295.
- [11] a) S. Alvarez, P. Alemany, D. Casanova, J. Cirera, M. Llunell, D. Avnir, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1693–1708; b) D. Casanova, P. Alemany, J. M. Bofill, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1281–1295; c) S. Alvarez, D. Avnir, M. Llunell, M. Pinsky, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 996–1009.
- [12] a) R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer-Verlag, Berlin, **1986**; b) O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, New York, **1993**.
- [13] H. A. Kramers, *Proc. Amsterdam Acad.* **1930**, *33*, 959–972.
- [14] K. S. Cole, R. H. Cole, *J. Chem. Phys.* **1941**, *9*, 341–351.
- [15] a) Y.-N. Guo, G.-F. Xu, W. Wernsdorfer, L. Ungur, Y. Guo, J. Tang, H.-J. Zhang, L. F. Chibotaru, A. K. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11948–11951; b) A. Bhunia, M. T. Gamer, L. Ungur, L. F. Chibotaru, A. K. Powell, Y. Lan, P. W. Roesky, F. Menges, C. Riehn, G. Niedner-Schatteburg, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9589–9597.
- [16] a) C. Nicolini, W. M. Reiff, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2676–2679; b) M. A. Martinez Lorente, F. Dahan, V. Petrouleas, A. Boussekou, J.-P. Tuchagues, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5346–5357; c) W. M. Reiff, A. M. LePointe, E. H. Witten, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10206–10207.
- [17] D. C. Price, C. E. Johnson, I. Martense, *J. Phys. C* **1977**, *10*, 4843–4854.
- [18] K. W. H. Stevens, *Rep. Prog. Phys.* **1967**, *30*, 189–226.
- [19] a) V. Mereacre, F. Klöwer, Y. Lan, R. Clérac, J. A. Wolny, V. Schünemann, C. E. Anson, A. K. Powell, *Beilstein J. Nanotech-nol.* **2013**, *4*, 807–814; b) A. Baniodeh, V. Mereacre, N. Magnani, Y. Lan, J. A. Wolny, V. Schünemann, C. E. Anson, A. K. Powell, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9666–9668; c) T. Yamaguchi, J.-P. Costes, Y. Kishima, M. Kojima, Y. Sunatsuki, N. Brefuel, J.-P. Tuchagues, L. Vendier, W. Wernsdorfer, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9125–9135.
- [20] Bei einer ersten Anpassung ohne Einschränkung von D , E/D , g , β (Winkel zwischen Achse der magnetischen Anisotropie und Achse des elektrischen Feldgradienten) wurden ähnliche Hyperfeinparameter für beide Verbindungen beobachtet. Die genaue Analyse der A -Matrix erfordert weitere Arbeiten.