

Spektroskopische Untersuchungen an molekularen Spinketten

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart

zur Erlangung der Würde eines Doktors der

Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Dipl.-Chem. Philipp G. C. Lutz

geboren am 17. Juni 1987 in Heilbronn

Hauptberichter: Prof. Dr. Joris van Slageren

Mitberichter: Prof. Dr. Andreas Köhn

Prüfungsvorsitzender: Prof. Dr. Rainer Niewa

Tag der mündlichen Prüfung: 10.03.2017

Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart

2017

»Wenn immer nur unmittelbar anwendungsbezogene Forschung betrieben worden wäre,
hätten wir heute eine unglaubliche Vielfalt und Raffinesse an Kerzen; aber keine
Elektrizität.«

Anton Zeilinger, Österreichischer Physiker (geb. 1945)

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von November 2012 bis Dezember 2016 unter Anleitung von Herrn Professor Doktor Joris van Slageren an der Universität Stuttgart am Institut für Physikalische Chemie angefertigt.

Erklärung über die Eigenständigkeit der Dissertation Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel »Spektroskopische Untersuchungen an molekularen Spinketten« selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe; aus fremden Quellen entnommene Passagen und Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Name: Philipp Lutz

Unterschrift: _____

Datum: _____

Vorwort

Was bedeutet es eigentlich, eine Doktorarbeit zu schreiben? Wohl kaum ein junger Absolvent weiß, worauf er sich genau einlässt. Man hat einige Ahnungen und denkt an das Lesen und Recherchieren unzähliger Literaturstellen, an ausgedehnte Arbeit im Labor, an das Lösen mathematischer Probleme und an zahlreiche intellektuelle Herausforderungen.

Doch letztlich merkt man, dass die Herausforderungen oftmals an ganz anderer Stelle liegen. Dies hängt eng mit einem Problem zusammen, das wohl jedem Wissenschaftler geläufig ist. Wenn man sich länger mit einer Thematik beschäftigt, wachsen die Kenntnisse dieser Thematik kontinuierlich an. Die rote Kurve in Abbildung 0.1 zeigt an, wieviel man *tatsächlich* weiß. Davon weicht die blaue Kurve stark ab, die angibt, wie kenntnisreich man sich hingegen *fühlt*. Nach einer kurzen Beschäftigung ist man schnell der Auffassung, endlich alles verstanden zu haben. Doch wenn man denkt, endlich loslegen zu können, merkt man schnell, dass man eigentlich noch gar nichts weiß. Der Moment, wenn man dann auf den Boden der Tatsachen zurückgeholt wird (in der Abbildung bei zwei Zeiteinheiten), kann unheimlich frustrierend sein.

Letztlich merkt man, dass die wahren Herausforderungen beim Anfertigen einer Doktorarbeit darin liegen, trotz aller Zweifel und Frustrationen weiterzumachen, täglich seine Arbeit zu organisieren und, auch wenn man nur sehr langsam voran kommt, trotzdem seine Ziele nicht aus den Augen zu verlieren.

Und wenn man schließlich irgendwann dazu kommt, seine Ergebnisse in schöner Form niederzuschreiben, so merkt man, dass der Ärger, den man zeitweilig hatte, auch positive Resultate gebracht hat. Man merkt vor allem, wieviel man gelernt hat, wenn man zurückblickt und sich erinnert, wie man die Probleme gesehen hat, als man ganz zu Beginn seiner Doktorarbeit stand, und wenn man sich erinnert, welche Schwierigkeiten man zu Beginn mit der Auswertung der ersten Messwerte hatte. Letztlich kann ich feststellen, sehr viel über Quantenmechanik, ihre Grundlagen und ihre Anwendungen in Spektroskopie, Molekül- und Festkörperphysik gelernt zu haben, und vor allem, dass es auch sehr

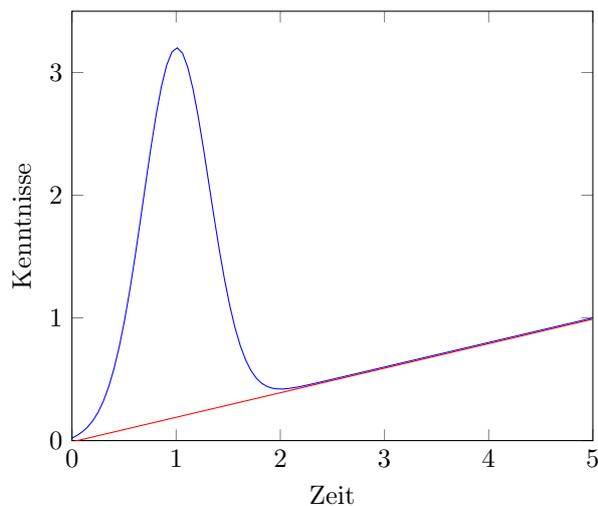


Abbildung 0.1.: Nachdem man sich einige Zeit mit einer Thematik beschäftigt, wachsen die Kenntnisse, die man in dieser Thematik hat, kontinuierlich an. Dabei divergieren die Verläufe, wieviel man tatsächlich weiß (rot) und wieviel man glaubt, zu wissen (blau), sehr stark.

schön sein kann, wenn man in Abbildung 0.1 ganz am Ende des Schaubildes ist, und nun wirklich mit Dingen umgehen kann, für die man zuvor keinerlei Verständnis aufbringen konnte.

Und wie auch die Herausforderungen nicht unbedingt im wissenschaftlichen Bereich, sondern auch im persönlichen Bereich liegen, so ist auch der Gewinn, den man aus einer Promotion sieht, nicht nur in einem Zuwachs an der Fähigkeit zu sehen, physikalisch-chemische Probleme zu lösen. Mit Wissenschaftlern aus allen Ländern in Kontakt zu kommen, Labors in Frankreich oder in der Tschechischen Republik zu besuchen, waren prägende Erlebnisse.

Da ich diese Doktorarbeit nicht solitär angefertigt habe, bin ich einigen Personen zum Dank verpflichtet, die mich direkt oder indirekt unterstützt haben:

- Mein größter Dank gilt meinem Betreuer Prof. Dr. Joris van Slageren, der mir ermöglichte, dieses wunderbare Thema zu bearbeiten, der stets bereit war, wissenschaftliche Resultate zu diskutieren und der sein beträchtliches Wissen über unheimlich viele Gebiete der Chemie und der Physik gerne teilte.
- Weiterhin war die gesamte Arbeitsgruppe eine starke Mannschaft, mit der man sehr

gerne zusammenarbeitete. Hervorzuheben sind meine Bürokollegen: Dr. Raphael Marx, der mir in praktisch-experimentellen Problemen gerne seine Hilfe anbot, Dr. Maren Gysler, die mir in mathematisch-physikalischen Problemen Ratschläge erteilte, und Samuel Lenz, der mich durch neugieriges Nachfragen auch immer wieder selbst zum Nachdenken anregte. Dank auch an Katharina Bader, Heiko Bamberger, Dominik Bloos, Dr. Dominik Dengler, Dr. María Dörfel, Philipp Hallmen, Dr. Shang-Da Jiang, Michal Kern, Dr. Petr Neugebauer, Dr. Mauro Perfetti, Dr. Yvonne Rechkemmer und Dr. Peng Zhang. Dank auch an Sinja Klenk, David Balle und Samuel Lenz, die als von mir betreute Studenten zu dieser Arbeit beitrugen.

- Vielen Dank an Prof. Dr. Oliver Waldmann und Dr. Krunoslav Prsa von der Universität Freiburg, die mich freundlich empfangen und in einer interessanten Diskussion halfen, anfängliche Hürden im Verständnis der physikalischen Grundlagen des Molekularen Magnetismus zu überwinden.
- Weiterhin Dank an Dr. Ivan Nemeč von der Universität Olmütz, der mir in Fragen der Komplexsynthese beratend zur Hilfe stand. Zudem danke ich Johannes Teske, der mit mir Fragen bezüglich der Synthese organischer Liganden diskutierte.
- Ich danke weiterhin all jenen, die für mich Messungen durchführten, mir dabei unterstützend zur Seite standen oder mich in die Bedienung von Messgeräten einwiesen: Dominik Bloos, Dr. Petr Neugebauer und Dr. Raphael Marx sowie Dr. Bjørn Fåk und Dr. Jacques Ollivier vom Institut Laue-Langevin, Dr. Shang-Da Jiang und Dr. Artem Pronin vom 1. Physikalischen Institut, Dr. Milan Orlita vom Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses.
- Dank auch an Dr. David Aguilà und Dr. Abhishake Mondal von der Universität Bordeaux und Dr. Dawid Pinkowicz von der Universität Krakau, die einige der hier untersuchten Verbindungen synthetisieren. Besonders der schon fast anstößig große Ansatz für die INS-Messungen sei noch einmal ausdrücklich erwähnt.
- Zudem danke ich dem Land Baden-Württemberg, das mich während der Anfertigung dieser Arbeit über die Landesgraduiertenförderung finanziell unterstützte.
- Und auch wenn sie es nicht mehr lesen können, so will ich hier einige Namen nicht unerwähnt lassen, deren Genie noch lange Zeit weiterleuchten wird: Dank an Francis Bacon, René Descartes und Galileo Galilei für die philosophische Fundierung der Naturwissenschaft, an Robert Boyle und Antoine Lavoisier dafür, dass sie aus einem

Hexenwerk die Wissenschaft Chemie schufen, und an Werner Heisenberg und Niels Bohr dafür, dass sie mit der Quantenmechanik die faszinierendste wissenschaftliche Theorie aller Zeiten schufen.

Stuttgart, Dezember 2016

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	XIII
Abstract	XVII
1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	7
2.1. Wechselwirkungen in Spinketten	7
2.1.1. Der Austauschterm	8
2.1.2. Anregungen in Einzelkettenmagneten	14
2.1.3. Komplexere Systeme und Zusammenhang mit Relaxation	16
2.2. Dekohärenz	18
2.2.1. Verschränkte Zustände und reduzierter Dichteoperator	20
2.2.2. Wechselwirkungen mit der Umgebung	21
2.2.3. Superauswahl	24
2.2.4. Spinbadmodell	25
2.3. Verwendete experimentelle Techniken	26
2.3.1. Inelastische Neutronenstreuung	26
2.3.2. ESR-Spektroskopie	30
2.3.3. Gepulste ESR-Spektroskopie	31
3. Ziele	33
4. Magnetische Anregungen in Spinketten	35
4.1. Mn_2	35
4.1.1. $Mn_2saltmen_2$	35
4.1.2. Mn_2salpn_2	40
4.1.3. Diskussion	43

4.2. Mn_2Ni (I)	46
4.2.1. HF-ESR-Spektroskopie	48
4.2.1.1. Analyse in der Literatur	52
4.2.1.2. Eigene Analyse	58
4.3. Mn_2Fe	65
4.3.1. Monomeres Äquivalent	67
4.3.2. ESR-Spektren der Kette	71
4.4. NiN_3	79
4.4.1. Synthese	82
4.4.2. ESR-Spektren	84
4.5. Mn_2Ni (II)	93
4.6. Abschließende Diskussion	101
5. Quantenkohärenz	109
5.1. $\text{Cu}(\text{tp})$	109
5.1.1. Magnetometrie	111
5.1.2. ESR-Spektroskopie	113
5.1.3. Theoretische Betrachtungen	117
5.2. Konsequenzen für Qubit-Design	121
6. Experimentelles	125
6.1. Synthese	125
6.1.1. Synthese von 6	125
6.1.2. Synthese von 7	127
6.1.3. Weitere Synthesen	127
6.2. Messungen und Datenverarbeitung	128
7. Schlussfolgerungen und Ausblick	131
A. Literatur	133
B. Verzeichnis der untersuchten Verbindungen	147
C. Anmerkungen zur Notation	149

Kurzfassung

Molekularer Magnetismus ist ein faszinierendes Gebiet an der Grenzfläche zwischen Koordinationschemie, Quantenmechanik und Festkörperphysik. Molekulare Nanomagnete, das heißt austauschgekoppelte Clusterverbindungen offenschaliger Übergangsmetallionen, die durch große Liganden magnetisch abgeschirmt sind, weisen dabei interessante Eigenschaften auf: In einigen wurde eine langsame Relaxation der Magnetisierung entdeckt, was eine potentielle Anwendung in der Datenspeicherung ermöglicht. Einige dieser Systeme zeigen auch kohärente Superpositionszustände, was sie als potentielle Bausteine für Quantencomputer, sogenannte Qubits, interessant macht.

Mit entsprechenden verbrückenden Liganden lassen sich auch eindimensionale Systeme realisieren. Weisen diese eine ferromagnetische Kopplung und eine negative Einzelionen-Nullfeldaufspaltung auf, ermöglicht dies eine langsame Relaxation der Magnetisierung. Derartige Systeme wurden Single-Chain Magnets (SCMs) genannt. Für die angeregten magnetischen Zustände lassen sich zwei Fälle unterscheiden: Spincluster, das heißt lokale Anregungen, und Spinwellen, das heißt kollektive Anregungen. Erstere ergeben sich aus einer Ising-Kopplung ($J_{xx} = J_{yy} = 0$), letztere aus einer Heisenberg-Kopplung ($J_{xx} = J_{yy} = J_{zz}$). Ebenso erwartet man intuitiv bei starker Kopplung eine kollektive Anregung und bei starker Nullfeldaufspaltung eine lokale Anregung. Es soll daher an verschiedenen Systemen untersucht werden, inwieweit D und J mit der Art der Anregung in diesen Systemen zusammenhängen.

$[\text{Mn}_2(\text{salpn})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ (H_2salpn = Bis(salicyliden)propylendiamin) ist eine Kette aus gekoppelten Mangan-Dimeren mit nur sehr schwacher Wechselwirkung zwischen den Dimeren innerhalb der Kette. ESR-Spektren ließen sich mit den Parametern $g_{\parallel} = 1.92(1)$, $g_{\perp} = 1.96(1)$, $D = -5.1(1)$ K, $J = 4.6(5)$ K unter Vernachlässigung der Wechselwirkung zwischen den Dimeren beschreiben. Strukturell verwandt ist $[\text{Mn}_2(\text{saltmen})_2(\text{ReO}_4)]$ ($\text{H}_2\text{saltmen}$ = Bis(salicyliden)tetramethylethylendiamin, das als monomeres Äquivalent aufgefasst werden kann, und sehr ähnliche ESR-Spektren zeigt, die sich mit den Parame-

tern $g_{\parallel} = 1.95(1)$, $g_{\perp} = 1.96(1)$, $D = -4.9(1)$ K, $E = 0.08D$ und $J = 5.4(5)$ K erklären lassen. Da die Spektren zueinander sehr ähnlich sind, ist davon auszugehen, dass die Wechselwirkungen innerhalb der Kette keine Rolle spielen und die Unterscheidung zwischen lokaler und kollektiver Anregung ihren Sinn verliert.

$[\text{Mn}_2(\text{saltmen})_2\text{Ni}(\text{pao})_2(\text{py})_2](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{H}_2\text{saltmen}$ = Bis(salicyliden)tetramethylethylendiamin, Hpao = 2-Pyridinaldoxim, py = Pyridin) besteht aus ferromagnetisch gekoppelten Mn–Ni–Mn-Einheiten. Innerhalb dieser Einheiten herrscht eine starke anti-ferromagnetische Kopplung. In der Literatur wurden bereits HF-ESR-Spektren dieser Verbindung beschrieben, mit der Schlussfolgerung, dass in diesem System kollektive Anregungen existieren. Jedoch werden in der dortigen Auswertung keine Übergangsmatrixelemente berücksichtigt, weshalb hier eine alternative Analyse der ESR-Spektren angewandt wird. Es zeigt sich, dass man zwischen den Trimeren sowohl Heisenberg- als auch Ising-Kopplungen annehmen kann, und damit die Spektren gleichermaßen erklären kann. Für den ersten Fall erhält man die Parameter $J_{\text{MnNi}} = -37(2)$ K, $J_{\text{MnMn}} = 1.2(4)$ K und $D_{\text{Mn}} = -5.0(1)$ K, für den zweiten Fall $J_{\text{MnNi}} = -37(1)$ K, $J_{\text{MnMn}} = 1.2(1)$ K und $D_{\text{Mn}} = -4.1(1)$ K. Anhand der ESR-Spektren ist daher keine Unterscheidung zwischen lokalen und kollektiven Anregungen möglich.

Daher wurde die Verbindung mittels Inelastischer Neutronenstreuung (INS) untersucht. Für kollektive Anregungen erwartet man hier eine ausgeprägte Dispersion aufgrund der Welleneigenschaften der Anregung. Diese wurde jedoch nicht beobachtet, so dass es sich um lokale Anregungen handelt. Weiterhin wurden sehr schwach heiße Anregungen beobachtet, die sich durch Ising-Kopplungen zwischen den Trimeren erklären ließen, und daher ein weiterer Indiz für eine lokale Anregung sind.

$(\text{NEt}_4)[\text{Mn}_2(5\text{-MeOsalen})_2\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ($5\text{MeO-H}_2\text{salen}$ = 5-Methoxy-Bis(salicyliden)tetramethylethylendiamin) besteht aus Mn–Fe–Mn-Trimeren, die ferromagnetisch zu einer Kette gekoppelt sind. Innerhalb der Trimere besteht weiterhin eine starke ferromagnetische Kopplung. Die ESR-Spektren sind hier ähnlich wie in vorheriger Verbindung, und lassen sich abermals mit Heisenberg- und Ising-Kopplungen zwischen den Trimeren erklären. Für den ersten Fall erhält man die Parameter $J_{\text{MnMn}} = 0.3$ K, $J_{\text{MnFe}} = 13.1(10)$ K und $D_{\text{Mn}} = -5.7(1)$ K und für den zweiten Fall die Parameter $J_{\text{MnFe}} = 12.5(5)$ K, $J_{\text{MnMn}} = 0.3(3)$ K und $D_{\text{Mn}} = -5.5(1)$ K. Da sich die Verbindung in einem ähnlichen Bereich für $|J/D|$ befindet wie die vorherige, wird auch hier die Entscheidung zugunsten lokaler Anregungen getroffen.

Strukturell sehr ähnlich ist $(\text{PPN})[\text{Mn}_2(\text{salphen})_2(\text{MeOH})_2\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (PPN^+ = Bis-(triphenylphosphoranylidene)ammonium, $\text{H}_2\text{salphen}$ = N,N' -Bis(salicyliden)-1,2-diaminobenzol), die auch aus Mn–Fe–Mn-Trimeren besteht, die jedoch nicht zu einer Kette gekoppelt sind. Ihre ESR-Spektren lassen sich mit den Parametern $J_{xx} = -44$ K, $J_{yy} = -51.8$ K, $J_{zz} = 57.8$ K und $D_{\text{Mn}} = -2.8$ K erklären. Auffallend ist, dass die Spektren sich stark von der Kette unterscheiden und deutlich mehr Signale zeigen. Dies steht im starken Kontrast zu den Mangan-Dimeren, wo sich die Spektren der Kette und ihres monomeren Äquivalents sehr stark ähneln.

$[\text{Ni}(\text{ccbp})(\text{N}_3)] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (Hccbp = 4-Carboxy-1-(4-carboxybenzyl)pyridin) ist eine Kette aus ferromagnetisch gekoppelten Nickel-Ionen. Die ESR-Spektren lassen sich hier nur zweifelsfrei mit Heisenberg-Kopplungen erklären, wobei man als Parameter $g = 2.31(2)$, $D = -6.9(1)$ K, $E = 0.20D$ und $J = 45$ K erhält. Eine Ising-Kopplung kann definitiv ausgeschlossen werden, da dies zu Übergängen im Ferninfrarot-Bereich führen würde, die jedoch nicht beobachtet wurden.

Tatsächlich haben Spinketten mit niedrigem $|D/J|$ kollektive und solche mit hohem $|D/J|$ lokale Anregungen. Ob es einen universellen Grenzwert gibt, bei dem dies umschlägt, ist jedoch fraglich, da die Anisotropie der Kopplung, die für diesen Umschlag zuständig ist, sich nur schwer vorhersagen lässt.

Weiterhin wurde mittels gepulster ESR-Spektroskopie untersucht, ob sich in diamagnetisch dotierten Spinketten Quantenkohärenz feststellen lässt, was zeigen könnte, inwieweit die Dekohärenz bei Kopplung mehrerer Qubits zunimmt. Dies gelang nicht, weshalb versucht wurde, dieses Problem theoretisch zu lösen. Es wurde daher ein einfaches Modell angewandt, das Heisenberg-Kopplungen zwischen benachbarten Spins und dipolare Kopplungen zwischen allen Spins innerhalb der Kette annahm. Es zeigte sich, dass selbst bei sehr hohen Dotierungsgraden die Dekohärenz zu schnell ist, um kohärente Superpositionen zu beobachten. Dabei wurde weiterhin festgestellt, dass es der anisotrope Teil der Kopplung ist, der für die Dekohärenz verantwortlich ist. Für die Kopplung mehrerer Qubits ist es daher wichtig, die immer vorhandenen und intrinsisch anisotropen dipolaren Wechselwirkungen durch weitere anisotrope Kopplungen zu kompensieren.

Abstract

Molecular Magnetism is a fascinating area at the interface between coordination chemistry, quantum mechanics and solid state physics. Molecular nanomagnets, i. e. exchange coupled cluster compounds of open-shell transition metal ions, that are magnetically shielded by large ligands, possess some interesting features: In some, slow relaxation of the magnetization has been observed, which enables potential applications in data storage. Some of these systems show coherent superposition states, which makes them interesting as building blocks for quantum computers, so-called qubits.

With appropriate bridging ligands, one-dimensional systems can be realized. If they have a ferromagnetic coupling and a negative single-ion zero-field splitting, this makes a slow relaxation of the magnetization possible. Such systems are called single-chain magnets (SCM). Regarding their excited states two cases can be distinguished: spin clusters, which are localized excitations, and spin waves, which are collective excitations. The first result from an Ising coupling ($J_{xx} = J_{yy} = 0$), the latter from a Heisenberg coupling ($J_{xx} = J_{yy} = J_{zz}$). Intuitively, for a strong coupling one expects a collective excitation and for a strong zero-field splitting a localized excitation. Hence, for different systems it was investigated, how D and J are associated with the type of excitation.

$[\text{Mn}_2(\text{salpn})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ (H_2salpn = bis(salicylidene)propylenediamine) is a chain of coupled manganese dimers with a weak interaction between the dimers within the chain. ESR spectra can be explained with the parameters $g_{\parallel} = 1.92(1)$, $g_{\perp} = 1.96(1)$, $D = -5.1(1)$ K, $J = 4.6(5)$ K, neglecting the interaction between the dimers. $[\text{Mn}_2(\text{saltmen})_2(\text{ReO}_4)]$ ($\text{H}_2\text{saltmen}$ = bis(salicylidene)tetramethylethylenediamine) can be seen as a monomeric equivalent, which is structurally related, and shows similar ESR spectra, which can be explained with the parameters $g_{\parallel} = 1.95(1)$, $g_{\perp} = 1.96(1)$, $D = -4.9(1)$ K, $E = 0.08D$ und $J = 5.4(5)$ K. Because the spectra are quite similar to each other, it can be assumed that the interactions within the chain are not important and the excitations are localized.

$[\text{Mn}_2(\text{saltmen})_2\text{Ni}(\text{pao})_2(\text{py})_2](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{H}_2\text{saltmen}$ = bis(salicylidene)tetramethylethylenediamine, Hpao = 2-pyridinaldoxime, py = pyridine) consists of ferromagnetically coupled Mn–Ni–Mn units. There is a strong antiferromagnetic coupling within these units. In literature, HF-ESR spectra of this compound are already described, and it was concluded that this system has collective excitations. However, in this analysis no transition matrix elements are considered. That is why here an alternative analysis of the ESR spectra is applied. It is shown, that between the trimers both Heisenberg and Ising couplings can be assumed, which also explains the spectra. For the first case the parameters are $J_{\text{MnNi}} = -37(2)$ K, $J_{\text{MnMn}} = 1.2(4)$ K and $D_{\text{Mn}} = -5.0(1)$ K, for the second case $J_{\text{MnNi}} = -37(1)$ K, $J_{\text{MnMn}} = 1.2(1)$ K und $D_{\text{Mn}} = -4.1(1)$ K. Hence, with the ESR spectra no distinction between localized and collective excitations is possible.

Therefore, the compound was investigated with inelastic neutron scattering (INS). For collective excitations, one expects a pronounced dispersion because of the wave-like properties of the excitation. However, that has not been observed, which means there are localized excitations. Moreover, very weak hot transitions were observed, that could be explained by Ising couplings between the trimers, which is a further indication for localized excitations.

$(\text{NEt}_4)[\text{Mn}_2(5\text{-MeOsalen})_2\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ($5\text{MeO-H}_2\text{salen}$ = 5-methoxy-Bis(salicylidene)tetramethylethylenediamine) consists of Mn–Fe–Mn trimers, that are coupled ferromagnetically to a chain. Within the trimers, there is a strong ferromagnetic coupling. The ESR spectra in this case are similar to the previous compound and again can be explained by Heisenberg and Ising couplings between the trimers. For the first case one obtains the parameters $J_{\text{MnMn}} = 0.3$ K, $J_{\text{MnFe}} = 13.1(10)$ K and $D_{\text{Mn}} = -5.7(1)$ K and for the second case one obtains the parameters $J_{\text{MnFe}} = 12.5(5)$ K, $J_{\text{MnMn}} = 0.3(3)$ K and $D_{\text{Mn}} = -5.5(1)$ K. The $|J/D|$ ratio for this compound is similar, suggesting that the excitations are localized.

$(\text{PPN})[\text{Mn}_2(\text{salphen})_2(\text{MeOH})_2\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (PPN^+ = bis(triphenylphosphoranylidene)ammonium, $\text{H}_2\text{salphen}$ = N,N' -bis(salicylidene)-1,2-diaminobenzene) is structurally similar and consists of Mn–Fe–Mn trimers, which, however, are not coupled to a chain. Its ESR spectra can be explained with the parameters $J_{xx} = -44$ K, $J_{yy} = -51.8$ K, $J_{zz} = 57.8$ K and $D_{\text{Mn}} = -2.8$ K. It is remarkably that the spectra are quite different from the ones of the chain and show many more signals. This is in strong contrast to the manganese dimers, in which the spectra of the chain and the monomer equivalent

are quite similar.

$[\text{Ni}(\text{ccbp})(\text{N}_3)] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (Hccbp = 4-carboxy-1-(4-carboxybenzyl)pyridine) is a chain of ferromagnetically coupled nickel ions. The ESR spectra can only be explained via a Heisenberg coupling, where one gets the parameters $g = 2.31(2)$, $D = -6.9(1) \text{ K}$, $E = 0.20D$ und $J = 45 \text{ K}$. An Ising coupling could be ruled out, because this would have led to transitions in far infrared range, which could not be observed.

In fact, the spin chains with low $|D/J|$ have collective excitations and those with high $|D/J|$ have localized excitations. Whether there is a universal limit, is questionable, because the anisotropy of the coupling, which makes the change, is hardly to predict.

Moreover, pulsed ESR spectroscopy was employed to investigate whether in diamagnetically doped spin chain quantum coherence could be observed. This could show, how the decoherence rises by coupling several qubits. This was not successful. Therefore, it was tried to solve this problem theoretically. A simple model has been applied, which assumes Heisenberg coupling between neighbouring spins and dipolar couplings between all spins. It was shown that even with high dopings, the decoherence is too fast to observe a coherent superposition. Moreover, it was asserted that it is the anisotropic part of the coupling, which is responsible for the decoherence. It is important for the coupling of several qubits, to compensate the dipolar couplings, which are always present and intrinsically anisotropic, via further anisotropic couplings.

1. Einleitung

»Denn wer von der Quantenmechanik nicht entsetzt ist, der kann sie doch unmöglich verstanden haben!« Dieses Zitat von Niels Bohr [1] zeigt an, dass die Quantenmechanik keine gewöhnliche Theorie ist. Zwar ist sie längst etabliert, gehört heute zum Grundwissen eines jeden Chemikers oder Physikers und wird im Studium dieser Fächer gewöhnlich innerhalb der ersten Semester gelehrt, aber selbst bis heute vermag sie noch durch ihre Vorhersagen, die der Intuition oftmals diametral entgegenstehen, zu Entsetzen einerseits, aber auch zu Faszination andererseits zu führen.

Es muss für einen jeden Naturwissenschaftler eine einmalige Zeit gewesen sein, als sich in den 1920er Jahren nach langen Debatten, nach zahlreichen Fehlschlägen, die experimentellen Befunde auf Basis klassischer Vorstellungen zu erklären, nur mit dem Widerwillen ihrer Urheber die Quantenmechanik entwickelte [2]. Innerhalb weniger Jahre wurde ein jahrhundertealtes Weltbild zertrümmert, die als gesichert empfundene Newtonsche Mechanik, von der man lange Zeit erhoffte, die komplette Physik auf ihre drei Axiome zurückführen zu können, wurde entwertet, und das Kausalitätsprinzip, der Grundpfeiler einer die komplette Neuzeit beherrschenden Denkweise, musste verworfen werden. Zahlreiche Gedankenexperimente, wie die mittlerweile bereits in der Populärkultur angelangte »Schrödingers Katze« [3], gingen aus ihr hervor und wurden damals als offensichtlich unsinnig zurückgewiesen, von denen sich viele dennoch nach einiger Zeit bestätigten.

Während der mathematische Formalismus der Quantenmechanik nur wenige Fragen aufwirft, entwickelte die Verknüpfung desselben mit der erlebten Realität eine lebhafte Diskussion über die Bedeutung der Quantenmechanik, wie auch ontologische und epistemologische Fragestellungen im allgemeinen. Abgesehen von einigen Zweiflern, die die Quantenmechanik als Ganzes in Frage stellten [4], war zu Beginn die »Kopenhagener Deutung« [5] maßgebend, die stark vom Positivismus beeinflusst war und erklärte, dass erst durch die Messung selbst die Eigenschaften eines Systems determiniert sind. Doch in den 1950er Jahren konnten sich auch alternative Interpretationen etablieren, wie die

Viele-Welten-Interpretation [6], bei der sich das Universum bei einer Messung aufspaltet, wobei jede Aufspaltung jeweils ein mögliches Messergebnis repräsentiert, oder die Bohmsche Mechanik [7], die mit verborgenen Parametern arbeitet, die jedoch nonlokal sind, d. h. ohne Berücksichtigung der Lichtgeschwindigkeit mit allen Teilchen im Raum wechselwirken können. Bis heute konnte es nicht gelingen, eine verbindliche Interpretation zu etablieren, so dass das Feld weiterhin Gegenstand interessanter Kontroversen bleibt [8].

Doch die Quantenmechanik begründete nicht nur naturphilosophische Debatten, sondern ermöglichte auch zahlreiche Anwendungen und ist ein unersetzliches Instrument in der heutigen Technologie. Erst die Quantenmechanik ermöglichte es, realistische Atommodelle zu entwerfen, und sie ist damit das Fundament, auf dem die komplette moderne Chemie errichtet wurde. Erklärungen zur Struktur und Stabilität von Molekülen, von der Reaktivität von Verbindungen, sie alle basieren auf dem Modell der Orbitale und damit auf der quantenmechanischen Beschreibung der elektronischen Struktur von Atomen und Molekülen. Die heutige Elektrotechnik nimmt ebenso Rückgriff auf quantenmechanische Modelle, die die Funktionsweise von Transistoren, Dioden oder Lasern erklären können. Flash-Speicher, wie sie in handelsüblichen USB-Speichern verwendet werden, funktionieren nur aufgrund des quantenmechanischen Tunneleffekts. Diese Verbindung aus Relevanz für das alltägliche Leben einerseits wie auch den großen Fragen nach dem Wesen der Natur andererseits existiert auf diese Art nur in der Quantenmechanik.

Um quantenmechanische Überlegungen an konkreten Systemen auszuprobieren und damit ihre einzigartigen Phänomene zu demonstrieren, ist der Molekulare Magnetismus, ein faszinierendes Teilgebiet an der Schnittstelle zwischen Chemie und Physik, ideal geeignet [9]. Vom überall vorhandenen Diamagnetismus abgesehen, sind magnetische Moleküle schon seit Langem bekannt, so zum Beispiel Sauerstoff oder Stickstoffmonoxid [10], ebenso wurden die magnetischen Eigenschaften von Übergangsmetallverbindungen bereits im frühen 20. Jahrhundert untersucht [11] – ein eigenes Forschungsgebiet ergab sich daraus jedoch nicht. Dies änderte sich 1991, als in der Gruppe von Dante Gatteschi an der Universität Florenz in einer Clusterverbindung aus Mangan(IV)- und Mangan(III)-Ionen, die über Acetat-Anionen zu einer käfigartigen Struktur verbunden sind, eine stabile Magnetisierung auch außerhalb eines äußeren Magnetfelds entdeckt wurde [12, 13]. Dies war erstaunlich, da man derartiges Verhalten nur von größeren Partikeln von Metallen, Legierungen oder einigen Salzen kannte, nicht jedoch von molekularen Verbindungen. Auch intermolekulare Wechselwirkungen konnten als Ursache für dieses Verhalten ausgeschlos-

sen werden, indem die Messungen in gefrorener Acetonitril-Lösung wiederholt wurden [14].

Derartige Verbindungen wurden als Einzelmolekülmagnete (engl. single-molecule magnets, SMMs) bezeichnet. Im Gegensatz zu herkömmlichen Magneten ist die permanente Magnetisierung ohne externes Magnetfeld hier jedoch nur ein metastabiler Zustand, so dass eine langsame Relaxation der Magnetisierung nach einer Kinetik erster Ordnung stattfindet. Die Relaxationszeit verhält sich nach einem Arrhenius-Gesetz

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta}{kT}\right) \quad (1.1)$$

Die zu überwindende Energiebarriere hängt im einfachsten Fall von der Nullfeldaufspaltung D und der Spinquantenzahl S über $\Delta = |D|S^2$ ab. In der beobachteten Verbindung beträgt die Nullfeldaufspaltung 0.72 K, was mit einem Spingrundzustand von $S = 10$ zu einer Energiebarriere von 72 K führt. Damit war die Magnetisierung bei Temperaturen von unter 4 K bis zu mehrere Monate stabil, bei höheren Temperaturen konnte keine langsame Relaxation gemessen werden. Generell ist eine große, negative Nullfeldaufspaltung und ein großer Spin, erreichbar durch eine ferro- oder ferrimagnetische Kopplung zwischen den Metallionen, Voraussetzung, damit eine Verbindung als SMM fungieren kann. Mittlerweile sind zahlreiche Übergangsmetallverbindungen bekannt [15–19], die SMM-Verhalten aufweisen, von denen ein Eisen(I)-Komplex mit $\Delta = 325$ K die derzeit größte Energiebarriere aufweist [19].

Diese Art von Systemen ist aus mehreren Gründen außerordentlich interessant: Sie könnten zur Datenspeicherung eingesetzt werden, was zu Speichermedien mit enormer Datendichte führen würde, da in jedem Molekül ein Bit Information gespeichert werden könnte. Bisher werden in diesem Gebiet metallische oder oxidische Nanopartikel verwendet, die ein Vielfaches größer sind, und zudem den Nachteil haben, dass sie polydispers sind, da jeder Nanopartikel eine unterschiedliche Größe hat. Molekulare Systeme hingegen haben eine definierte Struktur und damit eindeutige Eigenschaften. Sie können über die Werkzeuge der Chemie systematisch manipuliert werden, so dass molekulare Nanomagnete in den unterschiedlichsten Variationen und mit passgenauen Eigenschaften denkbar sind.

Der Größenbereich, in dem sich diese Verbindungen befinden, wird mesoskopisch genannt: Sie sind bereits hinreichend klein, dass man quantenmechanische Phänomene beobachten kann, aber bereits hinreichend groß, dass die langsame Relaxation der Magneti-

sierung beobachtet werden kann, was man eigentlich nur bei deutlich größeren Partikeln, bei denen man näherungsweise von unendlich vielen wechselwirkenden Spins ausgehen kann, erwarten würde. Somit sind molekulare Magnete hervorragend geeignet, um den Übergang von der quantenmechanischen zur klassischen Beschreibung der Realität zu studieren und damit über das Wesen der Quantenmechanik Erkenntnisse zu erlangen.

Ein quantenmechanisches Phänomen, das bereits sehr früh in SMMs beobachtet wurde, war das Quantentunneln der Magnetisierung, das 1996 im oben beschriebenen Mangan-Cluster entdeckt wurde [20]. In der Hysterese-Kurve der Magnetisierung tauchten dabei unerwartete Sprünge auf, die sich dadurch erklären lassen, dass die Energiebarriere, die für der Relaxation überwunden werden muss, über den Tunneleffekt mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit umgangen werden kann. Das Quantentunneln beschleunigt die magnetische Relaxation und setzt für die Relaxationszeit eine obere Schranke, die insbesondere bei tiefen Temperaturen der dominierende Faktor wird.

Neben der Datenspeicherung wurden molekulare Nanomagneten auch als Bauteile für Quantencomputer, sogenannte Qubits, vorgeschlagen [21]. Ein Quantencomputer [22] könnte gewisse Rechnungen deutlich schneller als ein herkömmlicher Computer durchführen, was damit zusammenhängt, dass ein Qubit nicht nur wie ein klassisches Bit zwei Zustände annehmen kann, sondern ebenso Superpositionen aus diesen mit frei wählbaren Koeffizienten. Michael Leuenberger und Daniel Loss von der Universität Basel schlugen 2001 eine Implementierung des Grover-Algorithmus mit molekularen Magneten als Qubits vor [23]. Der Grover-Algorithmus kann Datenbanken beliebiger Größe mit nur einer einzigen Anfrage durchsuchen [24], was insbesondere im Informationszeitalter eine vielversprechende Anwendung ist.

Damit ein System als Qubit eingesetzt werden kann, müssen die Superpositionszustände kohärent sein, das bedeutet, dass die Phasenbeziehung zwischen den Koeffizienten konstant sein muss. Durch unvermeidbare Wechselwirkungen mit der Umgebung geht diese Kohärenz jedoch verloren. Je größer das System ist, desto stärker sind die Wechselwirkungen und desto schneller ist die Dekohärenz. Es war zu Beginn unklar, ob molekulare Nanomagnete hinreichend kohärente Superposition aufweisen. Erst 2007 entdeckten Arzhang Ardavan und Richard Winpenny in einem Cr_7Ni -Cluster eine stabile Superposition aus α - und β -Spin mit einer Kohärenzzeit von $3.8\ \mu\text{s}$ bei $1.8\ \text{K}$ [25]. Diese Verbindung blieb nicht das einzige Beispiel, und mittlerweile sind viele molekulare Nanomagnete mit immer längeren Kohärenzzeiten bekannt [26–30].

Neben den bisher besprochen Strukturen existieren auch eindimensionale Koordinationspolymere, die als Spinketten bezeichnet werden. Hierbei ist es wichtig, dass diese Verbindungen nicht aufgrund ihrer Struktur ein eindimensionales System bilden, sondern aufgrund ihrer magnetischen Eigenschaften, was der Fall ist, wenn die magnetischen Wechselwirkungen zwischen den Ketten gegenüber den Wechselwirkungen innerhalb der Kette vernachlässigbar klein sind. Auf dem Gebiet der Spinketten gelang 2001 ein ähnlicher Durchbruch wie die Entdeckung des ersten Einzelmolekülmagnet, als an der Universität Florenz von der Gruppe von Dante Gatteschi die erste Spinkette gefunden wurde, die eine langsame magnetische Relaxation aufweist [31]. Diese Verbindungen wurden im Folgenden auch als Einzelkettenmagnete (engl. single-chain magnet, SCM) bezeichnet [32]. Bei der von Gatteschi *et al.* untersuchten Verbindung handelt es sich um eine Kette aus Cobalt(II)-Ionen, die über einen organischen radikalischen Liganden verknüpft sind. Aus den magnetometrischen Messungen ergab sich eine Energiebarriere von $\Delta = 154$ K. Mittlerweile wurde eine mannigfaltige Anzahl an SCMs entdeckt [33–43].

Ähnlich wie ein SMM muss auch eine Spinkette eine negative Nullfeldaufspaltung sowie eine ferro- oder ferrimagnetische Kopplung aufweisen, um als SCM zu fungieren. Es wurden auch antiferromagnetische SCMs entdeckt, bei denen die Anisotropieachsen der Spins verkantet sein müssen. Addiert man bei diesen jeweils zwei benachbarte magnetische Momente, erhält man in der Folge eine Kette parallel stehender magnetischer Momente, so dass solche Verbindungen tatsächlich ferromagnetischen Verbindungen ähneln.

Die Relaxationszeit eines SCM hängt von der Austauschwechselwirkung J ab und kann wie bei einem SMM durch ein Arrhenius-Gesetz beschrieben werden:

$$\tau(T) = \tau_D(T) \exp\left(\frac{4JS^2}{kT}\right) \quad (1.2)$$

Der Vorfaktor des Arrhenius-Gesetzes ist hier ebenfalls von der Temperatur abhängig und entspricht der Relaxationszeit eines isolierten Gliedes der Kette, ist also durch Gleichung (1.1) gegeben [44]. Setzt man diese in (1.2) ein, erhält man

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{(4J + |D|)S^2}{kT}\right) \quad (1.3)$$

Im Gegensatz zu einem SMM spielt bei einem SCM auch die Austauschwechselwirkung eine Rolle, und da diese einige Größenordnungen höher als die Einzelionennullfeldaufspaltung sein kann, findet man bei SCMs deutlich höhere Energiebarrieren als bei SMMs und damit eine deutlich verlangsamtere Relaxation. Rekordhalter für den SCM mit der

höchsten Energiebarriere ist derzeit eine Cobalt(II)-Kette mit einer Energiebarriere von $\Delta = 398 \text{ K}$ [43].

Ein Nachteil dieser Systeme ist jedoch, dass man die Monodispersität aufgeben muss. Aufgrund natürlicher Defekte oder Verunreinigungen ist die Kettenlänge endlich, und die Kettenlängen sind statistisch verteilt. Des Weiteren ist die Größe dieser Systeme deutlich größer als bei einem SMM, was in Hinblick auf eine mögliche Anwendung als Datenspeicher zu einer deutlich geringeren Datendichte führt. Andererseits weisen SCMs Effekte auf, die man in nulldimensionalen Verbindungen nicht vorfindet. So kann die Relaxationszeit aufgrund der endlichen Größe eines SCM durch optische Bestrahlung manipuliert werden [45]. Weiterhin sind auch Wechselwirkungen mit elektrischen Feldern möglich: In einer Cobalt-Eisen-Kette gelang es, von einer diamagnetischen, nichtleitenden Phase thermoinduziert in eine halbleitende, paramagnetische Phase und photoinduziert in eine halbleitende SCM-Phase zu schalten [46].

In seiner nun rund 20jährigen Geschichte gab es, wie oben skizziert, vielerlei Fortschritte im Bereich des Molekularen Magnetismus – jedoch gibt es noch deutlich mehr offene Fragen und ungelöste Probleme. Ihre interessanten Eigenschaften, die langsame Relaxation der Magnetisierung wie auch die kohärenten Superpositionen, sind bisher nur bei tiefen Temperaturen nachweisbar, was in diesem Kontext eine Kühlung mit flüssigem Helium bedeutet, und damit von praktischer Anwendung noch weit entfernt sind. Und auch wenn es für die Deutungen der Quantenmechanik hochgradig interessant ist, in einem System sowohl klassische wie auch quantenmechanische Phänomene parallel zu entdecken, konnte dennoch kein tieferes Verständnis für eine eindeutige Interpretation der Quantenmechanik erlangt werden.

In dieser Arbeit wurden Spinketten spektroskopisch untersucht, da diese aufgrund ihrer komplexeren physikalischen Beschreibung deutlich interessanter als nulldimensionale Systeme sind. Dabei wurde zwei Fragen, nach den angeregten Zuständen und nach der Quantenkohärenz in solchen Systemen, nachgegangen. Die theoretischen Grundlagen für diese speziellen Themen sind in Kapitel 2 ausgeführt (eine allgemeine Einführung in den molekularen Magnetismus findet sich in [47]). Nach einer ausführlichen Diskussion dieser Grundlagen wurden in Kapitel 3 die genauen Fragestellungen formuliert. In Kapitel 4 bis Kapitel 6 ist der Gang der Untersuchungen wie auch eine Diskussion der Ergebnisse zu finden. Eine abschließende Bewertung der Resultate findet sich in Kapitel 7.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Wechselwirkungen in Spinketten

Die relevanten Wechselwirkungen in einem Einzelkettenmagnet sind die Nullfeldaufspaltung, die Austausch- und die Zeeman-Wechselwirkung, so dass der Hamilton-Operator aus drei Termen besteht:

$$\hat{H} = \hat{H}_{zfs} + \hat{H}_{ex} + \hat{H}_{ze} \quad (2.1)$$

$$\hat{H}_{zfs} = \sum_i^N \hat{S}_i \mathbf{D}_i \hat{S}_i \quad (2.2)$$

$$\hat{H}_{ex} = - \sum_i^{N-1} \hat{S}_i \mathbf{J}_i \hat{S}_{i+1} \quad (2.3)$$

$$\hat{H}_{ze} = \mu_B \sum_i^N \vec{B} \mathbf{g}_i \hat{S}_i \quad (2.4)$$

N ist hierbei die Länge der Kette, $\hat{S}_i = \begin{pmatrix} \hat{S}_{i,x} & \hat{S}_{i,y} & \hat{S}_{i,z} \end{pmatrix}$ der Operator für den i -ten Spin und \mathbf{D} der Tensor der Nullfeldaufspaltung, der spurlos ist. Ist er diagonalisiert, kann man die drei Komponenten somit durch zwei Variablen ausdrücken, wobei die Notation $D_i = \frac{3}{2}D_{zz,i}$ und $E_i = \frac{1}{2}(D_{xx,i} - D_{yy,i})$ üblich ist. Die Austauschwechselwirkung wirkt nach der Definition aus Gleichung (2.3) nur zwischen benachbarten Spins. In einem ersten Schritt kann sie beliebig anisotrop sein und wird daher durch den Austauschensor \mathbf{J}_i bestimmt. Dabei ist auch das Vorzeichen des Austauschterms zu beachten; nach der in dieser Arbeit verwendeten Notation ist die Wechselwirkung für $J > 0$ ferromagnetisch und für $J < 0$ antiferromagnetisch. Im Zeeman-Term ist μ_B das Bohrsche Magneton, \mathbf{g}_i der g -Tensor und \vec{B} das externe Magnetfeld. Wechselwirkungen zwischen Kernspins und Elektronenspins oder zwischen Kernspins und dem äußeren Magnetfeld können für gewöhnlich vernachlässigt werden.

2.1.1. Der Austauschterm

Zuerst soll hier ausschließlich der Austauschterm \hat{H}_{ex} diskutiert werden. Für diesen sind zwei Näherungen üblich: das Ising-Modell und das Heisenberg-Modell. Das Ising-Modell wurde 1920 von Wilhelm Lenz entworfen [48] und 1924 von Ernst Ising an der Universität Hamburg ausgearbeitet [49]. Im Ising-Modell geht man davon aus, dass jeder Spin nur zwei Zustände einnehmen kann, so dass die z -Komponente den maximal oder minimal möglichen Wert annimmt. Eine sehr große negative Nullfeldaufspaltung ist daher notwendig, damit das Ising-Modell ein sinnvolles Modell ist. Die Energie zwischen zwei benachbarten Spins hängt davon ab, ob die beiden Spins parallel oder antiparallel ausgerichtet sind. Der Ausdruck für den Austauschoperator vereinfacht sich dann zu

$$\hat{H}_{ex} = - \sum_i^{N-1} J_i S_i S_{i+1} \sigma_i \sigma_{i+1} \quad (2.5)$$

Die σ_i sind hier keine Operatoren mehr, sondern Ganzzahlen und können entweder den Wert $+1$ oder -1 annehmen. Die Energieeigenwerte lassen sich somit direkt aus obigem Ausdruck ablesen, indem man für die σ_i die Wertkombinationen einsetzt, und die Standardbasis gibt die Eigenzustände des Systems an. Dieses Modell ist hervorragend geeignet, um thermodynamische Eigenschaften zu beschreiben, versagt jedoch für spektroskopische Anwendungen, da die sich ergebenden Eigenvektoren nicht geeignet sind, um die Übergangswahrscheinlichkeiten zu berechnen. Daher soll hier im Folgenden ein modifiziertes Ising-Modell verwendet werden, für das $J_{xx} = J_{yy} = 0$ gilt, und man als Ausdruck für die Austauschwechselwirkung nun

$$\hat{H}_{ex} = - \sum_i^{N-1} J_i \hat{S}_{i,z} \hat{S}_{i+1,z} \quad (2.6)$$

erhält. Hier werden wieder Spin-Operatoren verwendet. In der ungekoppelten Basis sind in Matrixdarstellung nur die Diagonalelemente besetzt, so dass man abermals die Energieeigenwerte einfach ablesen kann, indem man für die Spin-Operatoren die Werte $+S, +(S-1), \dots, -S$ einsetzt, und die Eigenzustände entsprechen abermals der Standardbasis.

Die Verwandtschaft zwischen dem ursprünglichen Ising-Modell (2.5) und der Modifikation desselben (2.6) fällt auf, wenn man die angeregten Zustände betrachtet. Geht man von einer ferromagnetischen Kopplung aus, so stehen im Grundzustand in beiden Modellen alle Spins parallel. Die angeregten Zustände sind dann sogenannte n -fache Spincluster, bei denen n benachbarte Spins umklappen und an deren Grenzen die Spins

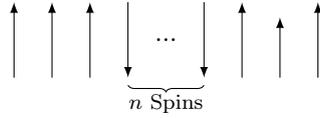


Abbildung 2.1.: Ein n -facher Spincluster

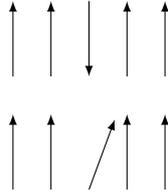


Abbildung 2.2.: Einfacher Spincluster im ursprünglichen (oben) und modifizierten (unten) Ising-Modell. In ersterem klappt der Spin vollständig um, während es in letzterem auch möglich ist, dass der Spin nur teilweise eingeklappt ist.

jeweils antiparallel stehen (siehe Abbildung 2.1). Die Energie eines solchen Spinclusters beträgt, wenn man andere Wechselwirkungen ignoriert,

$$E = 2JS \tag{2.7}$$

Die Energie ist hier insbesondere unabhängig von der Größe n des Spinclusters, was sich jedoch ändert, wenn man auch die Zeeman-Wechselwirkung oder die Nullfeldaufspaltung berücksichtigt. Das Charakteristikum der Spincluster ist, dass es sich um *lokale Anregungen* handelt: Es ist zumindest denkbar, genau zu bestimmen, welche Spins umgeklappt sind.

Sowohl im ursprünglichen wie auch im modifizierten Ising-Modell ergeben sich die Spincluster als angeregte Zustände. Der einzige Unterschied ist, dass das ursprüngliche Ising-Modell lediglich vollständig umgeklappte Zustände kennt, während im modifizierten Ising-Modell auch nur teilweise eingeklappte Spins erlaubt sind (siehe Abbildung 2.2).

Ein weiteres Modell ist das Heisenberg-Modell, das 1928 von Werner Heisenberg an der Universität Göttingen entwickelt wurde [50]. Hier geht man von einer vollkommen isotropen Wechselwirkung aus, folglich ist $J_{xx} = J_{yy} = J_{zz}$. Anstelle eines Tensors wie

in Gleichung (2.3) erhält man ein Skalar und (2.3) vereinfacht sich zu

$$\hat{H}_{ex} = - \sum_i^{N-1} J_i \hat{S}_i \hat{S}_{i+1} \quad (2.8)$$

$$= - \sum_i^{N-1} J_i \left(\frac{1}{2} (\hat{S}_{i,+} \hat{S}_{i+1,-} + \hat{S}_{i,-} \hat{S}_{i+1,+}) + \hat{S}_{i,z} \hat{S}_{i+1,z} \right) \quad (2.9)$$

Betrachtet man abermals die angeregten Zustände einer solchen Kette, so wird man feststellen, dass die Situation hier deutlich komplexer zu beschreiben ist [51, Kapitel 2.5]. Es wird von einer ferromagnetischen Kopplung ausgegangen, so dass im Grundzustand alle Spins parallel stehen. Es sei angenommen, dass alle Spins maximale z -Komponente haben. Im Grundzustand gilt dann $S_{i,z} = S_i$, was in der ungekoppelten Basis zu folgendem Zustandsvektor führt:

$$|\Psi_0\rangle = |S_1 S_2 \dots S_N\rangle \quad (2.10)$$

Geht man nun davon aus, dass wie im Spincluster ein Spin umklappt, so führt das zu folgendem Zustandsvektor:

$$|\Phi_j\rangle = |S_1 S_2 \dots S_{j-1} (S-1)_j S_{j+1} \dots S_N\rangle = \hat{S}_j^- |\Psi_0\rangle \quad (2.11)$$

Hier ist die z -Komponente des j -ten Spins um 1 verringert. Jedoch ist dies keine Eigenfunktion des Hamilton-Operators (2.8), denn wenn man den Hamilton-Operator (2.9) auf $|\Phi_j\rangle$ anwendet, verschieben die Auf- und Absteigeoperatoren den umgeklappten Spin eine Position nach links bzw. nach rechts. Eine besserer Ansatz ist daher

$$|\Psi_k\rangle = \sum_J^N c_J^k |\Phi_J\rangle \quad (2.12)$$

Indem man diesen Ansatz in der Schrödingergleichung einsetzt, und diese von links mit einem beliebigen $\langle \Phi_{j'} |$ multipliziert, erhält man, wenn alle S_i und J_i gleich sind, die Gleichungen

$$\left(E + \frac{1}{4}(N-3)J \right) c_j^k + J \frac{1}{2} (c_{j+1}^k + c_{j-1}^k) = 0 \quad (2.13)$$

aus denen man für die Koeffizienten den Ausdruck

$$c_j^k = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{ijk a} \quad (2.14)$$

erhält, wobei der Vorfaktor der Normierung der Zustände dient, i die imaginäre Einheit, $k = 2\pi/\lambda$ die Wellenzahl und a der räumliche Abstand zweier Spins ist. Derartige

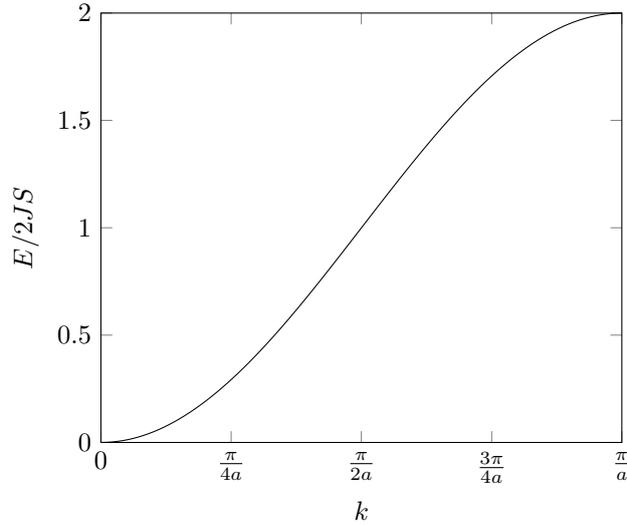


Abbildung 2.3.: Die Energie einer Spinwelle in Abhängigkeit der Wellenzahl. Für kleine Werte von ka gilt näherungsweise $E \sim k^2$.

Zustände werden als Spinwelle bezeichnet, und der wellenartige Charakter ist durch die imaginäre Exponentialfunktion gegeben. Die Energie einer Spinwelle erhält man durch Einsetzen von (2.14) in (2.13), was nach Subtraktion der Energie für den Grundzustand zu

$$E_k = 2JS(1 - \cos ka) \quad (2.15)$$

führt. Die Abhängigkeit der Energie von der Wellenzahl wird als Dispersionsrelation bezeichnet und ist in Abbildung 2.3 visualisiert. Für kleine Wellenzahlen kann man die Näherung $\cos x = 1 - \frac{1}{2}x^2$ verwenden und erhält daher

$$E_k = JSk^2a^2 \quad (2.16)$$

Im Gegensatz zum Spincluster ist hier der umgeklappte Spin über die gesamte Kette delokalisiert. Dies lässt sich anhand der Erwartungswerte für die z -Komponente des Spins erkennen: Für den Gesamtspin ist er $\langle S_{z,tot} \rangle = NS - 1$, für die Einzelspins jeweils $\langle S_{z,i} \rangle = S - \frac{1}{N}$. Da nicht mehr ein einzelner, identifizierbarer Spin umgeklappt ist, handelt es sich um eine *kollektive Anregung* der ganzen Kette.

Vorerst sieht es so aus, als wäre für k in Gleichung (2.14) und in Gleichung (2.15) jeder beliebige Wert möglich. Tatsächlich wurde jedoch bisher nicht explizit erwähnt, dass bei

der Herleitung für gewöhnlich periodische Randbedingungen benutzt werden, dass man also keine Ketten, sondern Ringe annimmt, dass folglich auch eine Kopplung zwischen Spin 1 und Spin N vorhanden ist. Dies führt dazu, dass $c_j^k = c_{j+N}^k$ gelten muss, was nur erfüllt ist, wenn

$$\frac{k a N}{2\pi} = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \frac{1}{2} N \quad (2.17)$$

gilt, die Spinwellen folglich quantisiert sind. Der maximale Wert für obigen Ausdruck ist $\frac{1}{2}N$, was der minimalen Wellenlänge $2a$ entspricht. Für $N \rightarrow \infty$ gleichen sich Ring und Kette in ihrem magnetischen Verhalten an, da sich die Kette nur in den endständigen Spins vom Ring unterscheidet und diese für längere Ketten an Bedeutung verlieren.

Die Tatsache, dass nur eine endliche Anzahl an Spinwellen existiert, ist auch notwendig, da es sich immer noch um Lösungen des Hamilton-Operators (2.3) handelt. Da dieser Operator in einem endlichdimensionalen Hilbertraum wirkt, kann es nicht unendlich viele Lösungen geben. Konkret handelt es sich bei den Zuständen aus Gleichung (2.12) um die Eigenvektoren des Unterraums für den $S_z^{tot} = NS - 1$ gilt. Wenn man beim Diagonalisieren der Hamilton-Matrix die Zustände dieses Unterraums betrachtet, so ist zu beachten, dass es dabei einen Zustand mit $k = 0$ gibt. Dieser entspricht keiner Spinwelle, denn eine solche müsste eine unendlich lange Wellenlänge haben und wäre dabei nicht mehr als Welle zu betrachten. Tatsächlich handelt es sich dabei um den Zustand im selben Spin-Multiplett wie der Grundzustand, jedoch lediglich mit verringertem S_z^{tot} . Ohne weitere Wechselwirkungen wie die Nullfeldaufspaltung oder die Zeeman-Wechselwirkung hat dieser Zustand auch die gleiche Energie wie der Grundzustand, was aus Gleichung (2.15) für $k = 0$ hervorgeht. Die anderen Zustände, die dann tatsächlich Spinwellen repräsentieren, befinden sich jeweils in einem anderen Spin-Multiplett als der Grundzustand.

Beim Diagonalisieren der Hamilton-Matrix fällt weiterhin auf, dass jeder Spinwellenzustand zweifach entartet ist. Das liegt daran, dass Gleichung (2.15) aufgrund der Symmetrie der Kosinus-Funktion für k und $-k$ die gleiche Energie liefert. Das unterschiedliche Vorzeichen für die Wellenzahl entspricht den zwei möglichen Ausbreitungsrichtungen für die Welle.

Eine Spinwelle lässt sich durchaus mit der kollektiven Gitterschwingung in einem Kristall vergleichen. Insbesondere ist die mathematische Beschreibung des quantenmechanischen harmonischen Oszillators sehr ähnlich mit der eines Spins, da man auch beim harmonischen Oszillator Auf- und Absteigeoperatoren wie bei den Spin-Operatoren defi-

nieren kann [51, Kap. 2.6]. Der einzige Unterschied besteht darin, dass ein harmonischer Oszillator beliebig viele angeregte Zustände kennt, während der Spin lediglich $2S + 1$ Zustände einnehmen kann. So taucht Gleichung (2.13) in ähnlicher Form auch bei der Herleitung zur Beschreibung der Gitterschwingung im Kristall auf [52, Abschnitt 4.3]. Daher kann man analog zum Phonon eine Spinwelle auch als Quasi-Teilchen betrachten, das Magnon genannt wird. Ein Magnon hat einen Quasi-Impuls mit dem Betrag $\hbar k$. Jedes Magnon senkt den Gesamtspin der Kette um 1, so dass es selbst einen Spin von 1 hat und damit der Bose-Einstein-Statistik unterliegt.

Neben dem bisher erläuterten quantenmechanischen Ansatz kann man Spinwellen auch semiklassisch beschreiben. In der semiklassischen Näherung nimmt man an, dass alle Komponenten des Spins gleichzeitig bestimmbar sind, dass $S(S + 1) \approx S^2$ ist und dass zwischen $S_{z,max}$ und $S_{z,min}$ auch nicht ganzzahlige Werte für S_z angenommen werden können. Im Grundzustand haben alle Spins den Wert $S_{z,max}$ und präzedieren bei angelegtem Magnetfeld in z -Richtung mit der Larmorfrequenz. Aufgrund der Austauschwechselwirkung sind die x - und y -Komponente jeweils gleich, d.h. die Rotation ist gleichphasig. Bei einer Anregung dieses Systems in einen höheren Zustand erhält man nun einen Winkel $\theta = ka$ zwischen zwei benachbarten Spins. Nach insgesamt $2\pi/\theta$ Spins beginnt sich das Muster zu wiederholen, was zur Welleneigenschaft des Zustands führt. Je größer die Wellenzahl ist, desto größer ist der Winkel zwischen zwei benachbarten Spins, weshalb mit größerer Wellenzahl dem System mehr Energie zugeführt werden muss, um die Austauschwechselwirkung zu überwinden. In Abbildung 2.4 ist dieser Zustand zu sehen. Eine längere Rechnung [53] führt für die Energie eines derart beschriebenen Zustands ebenso zu Gleichung (2.16), das semiklassische Bild ist also nur für kleine Wellenzahlen geeignet.

Eine Verallgemeinerung der beiden Modelle wäre ein Hamilton-Operator der Form

$$\hat{H} = - \sum_i^{N-1} J_i \left(\frac{\delta}{2} (\hat{S}_{i,+} \hat{S}_{i+1,-} + \hat{S}_{i,-} \hat{S}_{i+1,+}) + \hat{S}_{i,z} \hat{S}_{i+1,z} \right) \quad (2.18)$$

Hier ist δ ein Maß für die Anisotropie. Für $\delta = 0$ ergibt sich das Ising-Modell und für $\delta = 1$ das Heisenberg-Modell. Für andere Werte von δ ergeben sich beliebige Anisotropien der Austauschwechselwirkung. Führt man die Herleitung für die Energie einer Spinwelle analog zum gewöhnlichen Heisenberg-Hamilton-Operator durch, erhält man für die Energie den Ausdruck

$$E_k = 2JS(1 - \delta \cos(ka)) \quad (2.19)$$

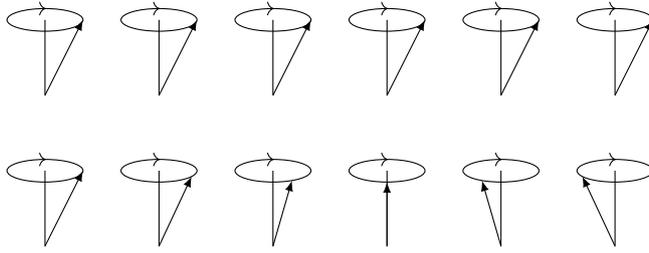


Abbildung 2.4.: Visualisierung der semiklassischen Beschreibung einer Spinwelle. Oben ist der Grundzustand zu sehen, in dem bei einem Magnetfeld in z -Richtung alle Spins aufgrund der Austauschkopplung gleichphasig mit der Larmorfrequenz präzedieren. Unten ist die Spinwelle abgebildet, bei der zwischen den Spins ein Winkel $\theta = ka$ besteht.

Für $\delta = 1$ bzw. $\delta = 0$ ergeben sich jeweils die bereits bekannten Ausdrücke für die Energie eines Spinclusters oder einer Spinwelle. Für Werte zwischen 1 und 0 ist die Dispersion weniger intensiv und hat eine Anregungslücke für $k = 0$. Dieses erweiterte Modell soll im Folgenden als δ -Modell bezeichnet werden.

2.1.2. Anregungen in Einzelkettenmagneten

Nach der Vorstellung dieser beiden Modelle stellt sich nun die Frage, welches der beiden besser zur Beschreibung eines SCMs geeignet ist. In der Literatur findet sich dabei sehr häufig ein Muster, bei dem das Heisenberg-Modell für die statischen magnetischen Eigenschaften verwendet wird, während das Ising-Modell für die dynamischen magnetischen Eigenschaften verwendet wird. Dies kommt daher, dass für die Beschreibung der Relaxation der Magnetisierung häufig auf das Glauber-Modell [54] zurückgegriffen wird, das 1963 von Roy Glauber an der Universität Harvard entwickelt wurde. Das Glauber-Modell wiederum beruht auf dem ursprünglichen Ising-Modell und weist jedem Spin eine Wahrscheinlichkeit zu, dass dieser umklappt, die wiederum davon abhängt, ob der Spin mit seinen Nachbarspins parallel oder antiparallel steht. Mit der zusätzlichen Annahme, dass sich diese Wahrscheinlichkeiten im thermodynamischen Gleichgewicht aus der Boltzmann-Statistik ergeben, erhält man Gleichung (1.2) für die Relaxationszeit.

Jedoch ist es äußerst unbefriedigend, dass in derselben Verbindung zwei nicht kompatible Modelle verwendet werden, je nachdem ob man die Magnetisierung zu einem bestimmten Zeitpunkt oder über einen längeren Zeitraum betrachtet. Zudem wurden mit der

Zeit immer mehr Verbindungen bekannt, deren Relaxationsmechanismus nicht mehr mit dem einfachen Glauber-Modell beschrieben werden kann [55], so dass davon ausgegangen werden muss, dass die derzeitigen Beschreibungen für die Austauschwechselwirkung noch nicht hinreichend sind. Eine Kenntnis über die Art der Anregungen in SCMs – lokal oder kollektiv – kann daher helfen, ihre magnetischen Eigenschaften besser zu verstehen.

In einem SCM tritt nicht nur der Austauschterm auf, sondern auch die anderen Terme des Hamilton-Operators (2.1). Intuitiv würde man erwarten, dass bei einer großen Nullfeldaufspaltung D lokale Anregungen bevorzugt sind, während bei einer großen Austauschwechselwirkung J kollektive Anregungen bevorzugt sind. Man könnte somit einen Parameter $x = |J/D|$ einführen, der anzeigt, ob man sich eher im Bereich für lokale Anregungen befindet (kleines x) oder im Bereich für kollektive Anregungen (großes x). Dass ein hohes D lokale Anregungen bevorzugen sollte, kann man leicht sehen, wenn man die Energien betrachtet, die sich für die jeweiligen Anregungen ergeben. Bei einer lokalen Anregung ist diese leicht zu bestimmen, denn für 1 Spin ändert sich S_z um 1, womit man $\Delta E = D(1 - 2S)$ erhält. Da D negativ ist, ist die benötigte Energie positiv. Für kollektive Anregungen hingegen kann man davon ausgehen, dass sich für N Spins S_z jeweils um $1/N$ ändert, was zu $\Delta E = D(1/N - 2S)$ führt. Für $N \rightarrow \infty$ geht dieser Ausdruck in $\Delta E = -2DS$ über, weswegen bei alleiniger Betrachtung der Nullfeldaufspaltung die kollektive Anregung energetisch ungünstiger ist.

Diese Überlegungen scheinen den Ausführungen weiter oben zu widersprechen, denn dort wurde erläutert, dass die Art der Anregungen ausschließlich von der Gestalt des Austauschensors \mathbf{J} abhängt. Dieser scheinbare Widerspruch lässt sich auflösen, wenn man bedenkt, dass das Ising- wie auch das Heisenberg-Modell die magnetischen Eigenschaften eines Spinsystems nur teilweise beschreiben. Die Austauschwechselwirkung hat ihre Ursache letztlich in der elektronischen Struktur eines Moleküls, aus der ebenso die anderen Eigenschaften des Spinsystems und damit die anderen Parameter wie die Nullfeldaufspaltung und der g -Tensor resultieren. Die Parameter eines Spinsystems sind daher nicht frei wählbar, sondern miteinander korreliert. Die Existenz einer Nullfeldaufspaltung D zeigt, dass im System eine gewisse Anisotropie herrscht, und diese Anisotropie muss sich auch im Austauschensor widerspiegeln. Für kleine Werte von D ist das Heisenberg-Modell somit eine sinnvolle Beschreibung des Systems, während für große Werte von D (zumindest bei kollinearen Tensoren) das Ising-Modell angemessen ist.

2.1.3. Komplexere Systeme und Zusammenhang mit Relaxation

Der Zusammenhang zwischen der Relaxation in einem SCM mit den Parametern des Hamilton-Operators und damit mit der Art der Anregungen soll im Folgenden diskutiert werden. Dazu soll erst mit dem Ising-Modell begonnen werden, um die Erkenntnisse daraus auf den vollständigen Hamilton-Operator (2.1) zu übertragen. Wie bereits erwähnt sind im Grundzustand alle Spins parallel ausgerichtet, was jedoch entropisch ungünstig ist, weshalb man bei steigender Temperatur erwarten würde, dass sich Spincluster ausbilden, ähnlich den Weiss-Domänen in einem makroskopischen Ferromagneten. Tatsächlich ist es in eindimensionalen Spinsystemen unmöglich, dass sich eine langreichweitige magnetische Ordnung ausbildet, so dass man für $T > 0$ immer Domänenwände vorfindet [49, 56]. Im Gegensatz zu den Domänenwänden in makroskopischen Magneten sind diese in einem SCM frei beweglich [57]. Eine wichtige Größe, um einen SCM zu charakterisieren, ist die Korrelationslänge ξ , die angibt, wieviele Spins im Mittel parallel stehen, bis es zu einer Domänenwand kommt. Bei tiefen Temperaturen gilt

$$\xi = \exp\left(\frac{2J}{kT}\right) \quad (2.20)$$

Mit steigender Kopplungskonstante J steigt ξ , da die Domänenwände energetisch ungünstiger werden, und mit steigender Temperatur T sinkt ξ , da der Entropiegewinn durch die Ausbildung der Domänenwände eine immer größere Rolle spielt.

Aufgrund der unterschiedlich ausgerichteten Domänen verschwindet die Magnetisierung im thermodynamischen Gleichgewicht. Der bei der Relaxation ablaufende Prozess ist folglich die Ausbildung der Domänenwände. Dabei sind grundsätzlich zwei Bereiche zu unterscheiden: Für $\xi \gg N$ existieren keine Domänenwände. Hier ist die Relaxation mit einem SMM vergleichbar, da im thermodynamischen Gleichgewicht die Hälfte der Ketten maximales S_z haben, die andere Hälfte minimales S_z . Im Unterschied zu einem SMM spielt aber dennoch die Austauschwechselwirkung eine Rolle. Da ein terminaler Spin nur eine Wechselwirkung hat, ist es energetisch günstiger, wenn dieser zuerst umklappt. Die dadurch entstandene Domänenwand muss nun durch die Kette wandern, bis alle Spins in die entgegengesetzte Richtung zeigen. Dies geschieht zufällig, da es energetisch keinen Unterschied macht, an welcher Stelle in der Kette die Domänenwand ist und somit ein Wandern nach links wie auch nach rechts innerhalb der Kette gleich wahrscheinlich ist. Durch statistische Überlegungen [57] kann man zeigen, dass dies für die Relaxationszeit

zu

$$\tau = \tau_D(N - 1) \exp\left(\frac{2J}{kT}\right) \quad (2.21)$$

führt.

Ist $\xi \ll N$, verhält sich das System wie eine infinite Kette. In diesem Falle muss betrachtet werden, wie lange es dauert, bis die Domänen im Mittel die Länge ξ haben, wobei die Domänenwände wieder zufällig durch die Kette diffundieren. Abermals kann man durch statistische Überlegungen [57] für die Relaxationszeit $\tau = \tau_D \xi^2$ herleiten, was mit Gleichung (2.20) zu

$$\tau = \tau_D \exp\left(\frac{4J}{kT}\right) \quad (2.22)$$

führt, was dem von Glauber hergeleiteten Ausdruck [54] entspricht. Da ξ temperaturabhängig ist, kann man bei hinreichend kleinen Temperaturen tatsächlich vom einen Bereich in den anderen wechseln und in der Arrhenius-Auftragung eine Halbierung der Steigung beobachten [58].

In einer realistischen Beschreibung eines SCM soll von einer Heisenberg-Kopplung zwischen den Spins ausgegangen werden, und es existiere eine Nullfeldaufspaltung für jeden Spin. Ein solches System wird als anisotropes Heisenberg-Modell bezeichnet. Der Hamilton-Operator lautet dann

$$\hat{H} = - \sum_i^{N-1} J_i \hat{S}_i \hat{S}_{i+1} + \sum_i^N D_i \hat{S}_{i,z}^2 \quad (2.23)$$

Im Gegensatz zum Ising-Modell können sich die Domänenwände über mehr als nur einen Spin erstrecken [59], was in Abbildung 2.5 dargestellt ist. Dabei hängt es von den Parametern des Spinsystems ab, ob sich breite oder scharfe Domänenwände ausbilden. Für $x = |J/D| < 3/2$ befindet man sich im Ising-Grenzbereich, wo sich das anisotrope Heisenbergmodell annähernd wie das Ising-Modell verhält und man scharfe Domänenwände vorfindet, für deren Ausbildung eine Energie von $E_{dw} = 2JS$ notwendig ist. Für $x > 3/2$ findet man breite Domänenwände, deren Energie mit $E_{dw} = 2S\sqrt{2|D|J}$ gegeben ist.

Wie sich die Ausbildung breiter Domänenwände auf das Verhalten von SCMs auswirkt, wurde 2011 durch theoretische Rechnungen intensiv von Billoni *et al.* untersucht [60]. Sie stellten dabei fest, dass für scharfe Domänenwände die Korrelationslänge ξ wie schon in Gleichung (2.20) ersichtlich durch $\xi = \exp(E_{dw}/kT)$ gegeben ist. Für breite Domänenwände hingegen ist $\xi = \exp(0.9E_{dw}/kT)$ bei tiefen Temperaturen und

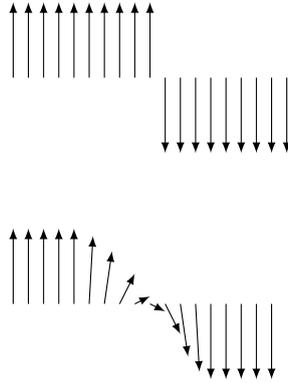


Abbildung 2.5.: Scharfe (oben) und breite (unten) Domänenwände im anisotropen Heisenberg-Modell. Bei den breiten Domänenwänden zeigen die Spins aus der Papierebene heraus. In dieser Darstellung wurden sie in die Papierebene projiziert.

$\xi = \exp(0.6E_{dw}/kT)$ bei hohen Temperaturen. Da die Relaxationszeit proportional zur ξ^2 ist und da für breite Domänenwände die Energie geringer als für scharfe ist, bedeutet dies eine verkürzte Relaxationszeit gegenüber SCMs mit scharfen Domänenwänden. Weiterhin ändert sich auch das Verhalten des Koeffizienten τ_D . Bei scharfen Domänenwänden ist er durch ein Arrhenius-Gesetz mit $|D|S^2$ als Energiebarriere gegeben, entspricht also dem Relaxationsverhalten eines SMM. Bei breiten Domänenwänden hingegen ist $\tau_D \sim T$.

Billoni *et al.* liefern auch eine heuristische Erklärung für dieses Verhalten, das von der Wechselwirkung mit Spinwellen rührt. Im anisotropen Heisenberg-Modell ist die Spinwelle durch eine Anregungslücke in Höhe von $2|D|S$ vom Grundzustand separiert. Für scharfe Domänenwände, im Bereich sehr kleiner Werte von $|J/D|$, ist die Energie einer Domäne deutlich unter der Energie einer Spinwelle, während sich diese Bereiche im Fall breiter Domänenwände überlappen (Abbildung 2.6), so dass Wechselwirkungen möglich sind, die das Relaxationsverhalten beeinflussen.

2.2. Dekohärenz

Die Theorie der Dekohärenz wurde entwickelt, um zu erklären, warum für makroskopische Objekte keine quantenmechanischen Phänomene beobachtbar sind. Ihre Ursprünge hatte sie in den 1970er Jahren, als sie von Heinz-Dieter Zeh an der Universität Heidelberg

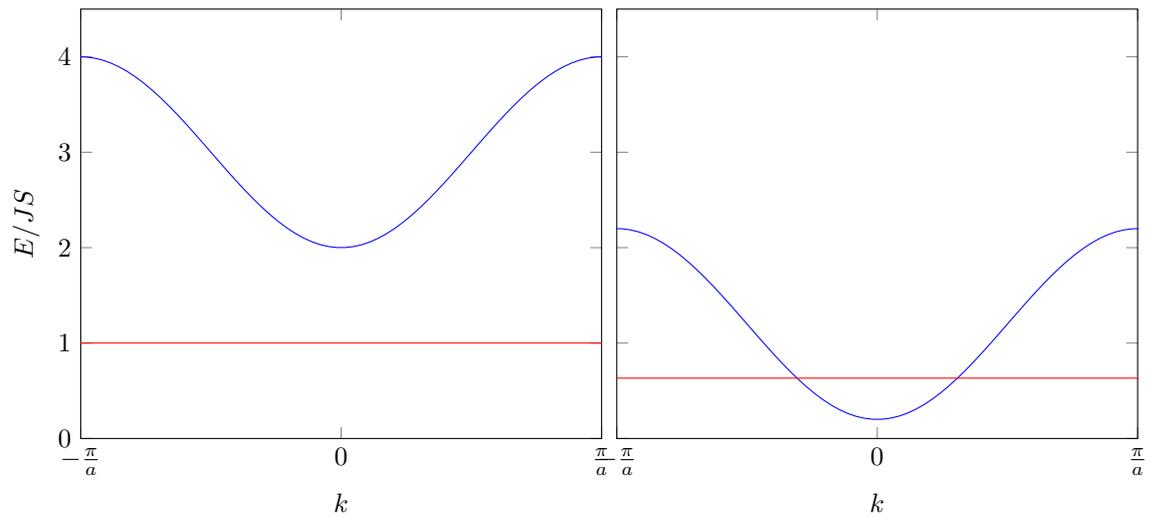


Abbildung 2.6.: Die Energie einer Spinwellen (blau) und einer Domänenwand (rot) im Bereich scharfer (links) und breiter (rechts) Domänenwände. Für die scharfen Domänenwände wurde $|J/D| = 0.5$ gewählt. Die Energie der Spinwelle ist hier deutlich höher als die Energie einer Domänenwand. Anders hingegen bei breiten Domänenwänden, für das $|J/D| = 5$ gewählt wurde. Hier überlappt die Energie der Spinwelle mit der Domänenwand. Das Schaubild ist Abbildung 10 aus [60] nachempfunden.

entwickelt wurde [61–63]. Sie blieb lange Zeit unbeachtet, bis Wojciech Zurek 1991 einen Übersichtsartikel in der Zeitschrift *Physics Today* veröffentlichte [64], der größere Resonanz auslöste. Eine exzellente Darstellung dieses Themengebiets findet sich in einem Lehrbuch von Maximilian Schlosshauer [65], an dem sich die folgenden Ausführungen grob orientieren.

2.2.1. Verschränkte Zustände und reduzierter Dichteoperator

Betrachtet man ein quantenmechanisches System, das aus mehreren Untersystemen zusammengesetzt ist, so ist der Zustandsraum dieses zusammengesetzten Systems durch das Tensorprodukt der Zustandsräume der Untersysteme gegeben:

$$\mathcal{H}_{ab} = \mathcal{H}_a \otimes \mathcal{H}_b \quad (2.24)$$

Wenn $b_a = \{|1_a\rangle, |2_a\rangle, \dots, |N_a\rangle\}$ die Basis von \mathcal{H}_a und $b_b = \{|1_b\rangle, |2_b\rangle, \dots, |M_b\rangle\}$ die Basis von \mathcal{H}_b ist, dann ist das kartesische Produkt dieser beiden Basen die Basis von \mathcal{H}_{ab} :

$$b_a \times b_b = \{|1_a 1_b\rangle, |1_a 2_b\rangle, \dots, |1_a M_b\rangle, |2_a 1_b\rangle, \dots, |N_a M_b\rangle\} \quad (2.25)$$

Sind die beiden Untersysteme jeweils im Zustand $|a\rangle = \sum_n a_n |n_a\rangle$ und $|b\rangle = \sum_n b_n |n_b\rangle$, so kann man den Zustand für das Gesamtsystem durch das Tensorprodukt der beiden Zustandsvektoren angeben:

$$|a\rangle \otimes |b\rangle = \sum_{i,j} a_i b_j |i_a j_b\rangle \quad (2.26)$$

Im Hilbertraum \mathcal{H}_{ab} existieren jedoch auch Vektoren, die sich *nicht* als Tensorprodukt zweier Vektoren aus \mathcal{H}_a und \mathcal{H}_b schreiben lassen. Diese sind gültige Zustände für das Gesamtsystem, jedoch ist es bei diesen nicht möglich, die Untersysteme separat zu betrachten und dabei die Eigenschaften des Gesamtsystems zu erhalten. Derartige Zustände werden als verschränkte Zustände bezeichnet.

Verschränkung ist ein rein quantenmechanisches Phänomen ohne klassische Entsprechung. Wenn ein System beispielsweise aus zwei Spins besteht und das System sich in einem verschränkten Zustand befindet, wird eine Messung des einen Spins automatisch auch Informationen über den zweiten Spin beinhalten. Im Zustand $|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha_1 \beta_2\rangle + |\beta_1 \alpha_2\rangle)$ weiß man nach einer Messung der z -Komponente des ersten Spins sofort, dass die z -Komponente des zweiten Spins den gegenteiligen Wert hat. Es ist also unmöglich, nur noch ein Subsystem getrennt zu betrachten.

Zur Beschreibung verschränkter Zustände eignen sich reduzierte Dichteoperatoren. Der Dichteoperator im allgemeinen ist eine alternative Schreibweise für einen quantenmechanischen Zustand und ist als der Projektionsoperator auf diesen Zustand definiert:

$$\hat{\rho} = |\Psi\rangle\langle\Psi| \quad (2.27)$$

In Matrixschreibweise werden die Diagonalelemente Populationen genannt, die Außerdiagonalelemente Kohärenzen. Sind die Kohärenzen ungleich null, hat man einen Superpositionszustand. Über den Dichteoperator können mithilfe der Spur einfach Erwartungswerte des Operators \hat{O} berechnet werden:

$$\langle O \rangle = \text{Sp}(\hat{\rho}\hat{O}) \quad (2.28)$$

Wenn ein System aus zwei Teilsystemen besteht und es nur möglich ist, eines dieser Teilsysteme zu beobachten (beispielsweise ein Kern- und ein Elektronenspin im Magnetfeld), so ist der reduzierte Dichteoperator ein geeignetes Mittel, um dieses Teilsystem zu beschreiben. Er wird über die partielle Spur über den Zustandsraum des Untersystems b berechnet:

$$\hat{\rho}_a = \text{Sp}_b \rho = \sum_{ij,kl} a_i a_j^* b_k b_l^* |i_a\rangle\langle j_a| \times \text{Sp} |k_b\rangle\langle l_b| \quad (2.29)$$

Die partielle Spur ist kein Skalar, sondern ebenso ein Operator, der im Zustandsraum \mathcal{H}_a wirkt. Um die partielle Spur zu berechnen, wird lediglich über die Basis des Hilbertraums \mathcal{H}_b aufaddiert. Der Erwartungswert einer Observable \hat{O}_a des Untersystems a kann über

$$\langle O_a \rangle = \text{Sp}(\hat{O}_a \hat{\rho}_a) \quad (2.30)$$

berechnet werden.

In einem unverschränkten Zustand, also wenn $|\Psi\rangle = |a\rangle \otimes |b\rangle$ gilt, ist der reduzierte Dichteoperator der Projektionsoperator von $|a\rangle$. Ist der Zustand jedoch verschränkt, ist der reduzierte Dichteoperator kein Projektionsoperator mehr. Dies ist ein Anzeichen für die Korrelation zwischen den Untersystemen, die im Falle einer Verschränkung auftritt.

2.2.2. Wechselwirkungen mit der Umgebung

Bei der Beschreibung makroskopischer Systeme durch die klassische Physik können Wechselwirkungen mit der Umgebung häufig vernachlässigt werden. Betrachtet man beispielsweise einen Stein, der sich auf einer Wurfparabel bewegt, so wird dieser mit zahlreichen

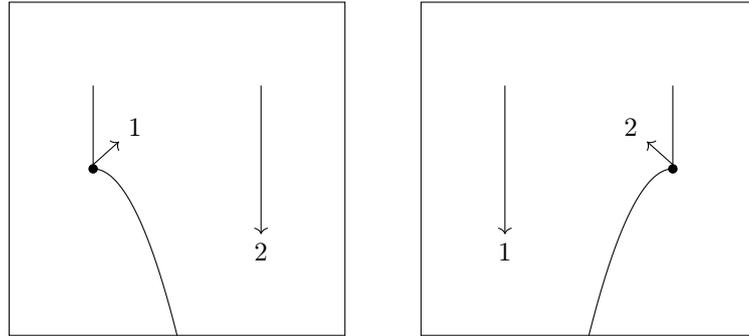


Abbildung 2.7.: Ein Stein bewegt sich auf einer Wurfparabel und kann sich dabei entweder nach links (links) oder nach rechts (rechts) bewegen. Im ersten Fall wird das Luftmolekül 1 gestreut, während sich Molekül 2 auf seiner Bahn ungestört weiterbewegen wird, während es im zweiten Fall genau umgekehrt ist. Je nachdem, in welchem Zustand sich der Stein befindet – Bewegung nach links oder nach rechts – wird sich auch die Umgebung in einem anderen Zustand befinden.

Luftmolekülen und Photonen kollidieren und diese dabei streuen. Jedoch ist der dabei übertragene Impuls vernachlässigbar klein, da $m_{stein} \ll m_{molekuel}$ gilt.

Die Situation für quantenmechanische Objekte ist hingegen vollkommen anders. Dies gilt selbstverständlich für mikroskopische Systeme, bei denen die Wechselwirkungen quantitativ nicht zu vernachlässigen sind, aber auch bei der Beschreibung makroskopischer Systeme durch die Quantenmechanik können Wechselwirkungen mit der Umgebung nicht vernachlässigt werden. Der Grund hierfür ist, dass durch die Wechselwirkungen ein verschränkter Zustand entsteht, so dass das System nicht mehr getrennt von seiner Umgebung beschrieben werden kann.

Es wird wieder das Beispiel eines Steins betrachtet, der sich auf einer Wurfparabel bewegt. Dieser kann sich in zwei verschiedene Richtungen bewegen, die durch die Zustände $|S_1\rangle$ und $|S_2\rangle$ beschrieben werden. Vor der Bewegung ist die Umgebung im Zustand $|E_0\rangle$. Nun kommt es durch Stöße mit Photonen und Luftmolekülen zu Wechselwirkungen zwischen Umgebung und System. Von der Position des Steins hängt dabei ab, welches Molekül bzw. welches Photon mit dem Stein kollidiert und je nach Bahn des Steins werden unterschiedliche Moleküle und Photonen unterschiedliche Trajektorien haben. Bewegt sich der Stein in die eine Richtung, wird die Umgebung daher den Zustand $|E_1\rangle$ haben,

bewegt er sich in die andere Richtung, wird sie den Zustand $|E_2\rangle$ haben (Abbildung 2.7). Mit Beginn der Wechselwirkungen wird sich also folgender Zustand ausbilden:

$$|S_1\rangle \otimes |E_0\rangle \rightarrow |S_1\rangle \otimes |E_1\rangle \text{ bzw. } |S_2\rangle \otimes |E_0\rangle \rightarrow |S_2\rangle \otimes |E_2\rangle \quad (2.31)$$

Befindet sich das System jedoch in einem beliebigen Superpositionszustand $a|S_1\rangle + b|S_2\rangle$, so wird sich durch die Wechselwirkung mit der Umgebung folgender Zustand ausbilden:

$$(a|S_1\rangle + b|S_2\rangle) \otimes |E_0\rangle \rightarrow a|S_1\rangle \otimes |E_1\rangle + b|S_2\rangle \otimes |E_2\rangle \quad (2.32)$$

Hier entsteht durch die Wechselwirkung mit der Umgebung ein verschränkter Zustand. Da die Umgebung eine enorm hohe Anzahl an Freiheitsgraden hat, kann nur noch das System allein betrachtet werden, so dass der reduzierte Dichteoperator des Systems betrachtet werden muss, der in Matrixschreibweise in der Basis $\{|S_1\rangle, |S_2\rangle\}$ die Form

$$\hat{\rho}_S = \begin{pmatrix} aa^* & ab^* \langle E_1|E_2\rangle \\ a^*b \langle E_2|E_1\rangle & bb^* \end{pmatrix} \quad (2.33)$$

hat. Die Umgebung hat somit nur auf die Kohärenzen der Dichtematrix einen Einfluss, und wenn $\langle E_1|E_2\rangle = 0$ ist, ist die Superposition nicht mehr beobachtbar.

Dekohärenz ist ein dynamischer Prozess. Mit der Zeit werden in obigem Beispiel immer mehr Moleküle und Photonen gestreut, so dass die Verschränkung mit der Umgebung zunimmt. Daher muss mittels der zeitabhängigen Schrödingergleichung die Entwicklung der Umgebung bestimmt werden. Die genaue Zeitentwicklung hängt von der Beschaffenheit der Umgebung und der Wechselwirkungen zwischen Umgebung und System ab, ist aber häufig durch

$$\langle E_i(t)|E_j(t)\rangle \sim \exp(-t/\tau) \quad (2.34)$$

mit der Kohärenzzeit τ gegeben, es sind jedoch auch andere Verläufe denkbar. Allen gemein ist, dass $\lim_{t \rightarrow \infty} \langle E_i(t)|E_j(t)\rangle = 0$ gilt.

Im Beispiel des Steins kann man die zeitliche Abnahme des Überlapps der beiden Zustände für die Umgebung auch anschaulich erklären: Die Umgebung besteht aus vielen Teilchen, weshalb $|E_i\rangle = |e_{i,1}\rangle \otimes |e_{i,2}\rangle \otimes \dots |e_{i,N}\rangle$ ist. Bevor ein Teilchen mit dem System wechselwirken konnte, ist $|e_{1,i}\rangle = |e_{2,i}\rangle$, der Überlapp dieses Teilchens ist folglich 1, da die Vektoren normiert sind. Nach der Wechselwirkung mit dem System unterscheiden sich die Teilchen, und der Überlapp ist aufgrund der Cauchy-Schwarz-Ungleichung kleiner 1.

Der Gesamtüberlapp ist folglich ein Produkt aus vielerlei Zahlen, die alle ≤ 1 sind. Zu Beginn sind alle Zahlen 1, und mit fortschreitender Zeit werden immer mehr Zahlen < 1 sein, so dass der Gesamtüberlapp gegen null geht.

2.2.3. Superauswahl

Jeder quantenmechanische Zustand ist ein Superpositionszustand. Falls nicht, kann er durch eine Basistransformation in einen solchen versetzt werden. So kann ein Spin, dessen z -Komponente $+\frac{1}{2}$ ist, in der Basis der Eigenvektoren der \hat{S}_z -Operators als $|\uparrow\rangle$ oder in der Basis der Eigenvektoren des \hat{S}_x -Operators als $\frac{1}{\sqrt{2}}(|\leftarrow\rangle + |\rightarrow\rangle)$ dargestellt werden. Manche Zustände sind somit offensichtlich stabil gegen Dekohärenz, während andere dies nicht sind. Zu Beginn wurde eine Superauswahl postuliert, die nach noch unbekanntem Kriterien diese stabilen Zustände auswählt. Es stellte sich jedoch heraus, dass die Art der Wechselwirkung der Umgebung dafür verantwortlich ist [66], weswegen dieses Phänomen als Einselection bezeichnet wurde, was für environment-induced superselection steht.

Ein geeigneter Hamilton-Operator besteht aus einem Anteil für das System, einem Anteil für die Umgebung und einem Anteil für die Wechselwirkung zwischen diesen beiden:

$$\hat{H} = \hat{H}_S + \hat{H}_E + \hat{H}_{int} \quad (2.35)$$

Im Grenzfall, dass die Wechselwirkungsenergien deutlich stärker als die Energien der Hamilton-Operatoren für System und Umgebung sind, kann man annehmen, dass

$$\hat{H} \approx \hat{H}_{int} \quad (2.36)$$

ist. Wenn ein Zustand zu Beginn als Tensorprodukt $|s_i\rangle \otimes |E_0\rangle$ geschrieben werden kann, sind die Zustände, die während der gesamten Zeitentwicklung auch weiterhin als Tensorprodukt geschrieben werden können und daher keine Verschränkung ausbilden, die Eigenzustände von \hat{H}_{int} :

$$e^{-i\hat{H}_{int}t}|s_i\rangle \otimes |E_0\rangle = \lambda_i|s_i\rangle \otimes e^{-i\hat{H}_{int}t}|E_0\rangle = |s_i\rangle \otimes |E_i(t)\rangle \quad (2.37)$$

Allgemein hat jede Observable, deren Operator mit \hat{H}_{int} kommutiert, stabile Eigenzustände.

2.2.4. Spinbadmodell

Dekohärenz lässt sich an einem einfachen Beispiel [66, 67] demonstrieren, das auch Anwendung für bestimmte Phänomene in der NMR-Spektroskopie findet [68]. Das System ist dabei ein Spin S . Die Umgebung besteht aus N Spins, was als Spinbad bezeichnet wird. Die Wechselwirkung zwischen Umgebung und System ist durch

$$\hat{H}_{int} = \hat{S}_z \otimes \sum_i J_i \hat{s}_{z,i} = \hat{S}_z \otimes \hat{E} \quad (2.38)$$

gegeben. Der Spin-Operator mit großen S wirkt auf das System, die Spin-Operatoren mit kleinen s wirken auf die Umgebung. Zwischen dem System und jedem Spin der Umgebung herrscht folglich eine Ising-Kopplung. Es ist sofort ersichtlich, dass gemäß Abschnitt 2.2.3 die Zustände $|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$ als stabile Zustände ausgewählt werden. Die Eigenvektoren des Teils von \hat{H}_{int} , der auf die Umgebung wirkt, haben z.B. die Form

$$|n\rangle = |\uparrow_1\rangle \otimes |\downarrow_2\rangle \otimes |\uparrow_3\rangle \otimes \dots \otimes |\uparrow_N\rangle \quad (2.39)$$

und so weiter, wobei n von 1 bis 2^N wandert. Die zugehörige Energie beträgt jeweils

$$\epsilon_n = \sum_{i=1}^N (-1)^{n_i} J_i \quad (2.40)$$

wobei $n_i = 1$ ist, wenn der i -te Spin nach unten zeigt ($|\downarrow_i\rangle$), und $n_i = 0$ ist, wenn der i -te Spin nach oben zeigt ($|\uparrow_i\rangle$). Zu Beginn befinden sich System und Umgebung in einem beliebigen, nicht verschränkten Zustand:

$$|\Psi(0)\rangle = (a|0\rangle + b|1\rangle) \otimes \sum_{n=1}^{2^N} c_n |n\rangle \quad (2.41)$$

Für die Zeitentwicklung gilt

$$|\Psi(t)\rangle = e^{-i\hat{H}t} |\Psi(0)\rangle = e^{-i\hat{H}t} a |0\rangle \sum_{n=1}^{2^N} c_n |n\rangle + e^{-i\hat{H}t} b |1\rangle \sum_{n=1}^{2^N} c_n |n\rangle \quad (2.42)$$

Der Propagator lässt dabei den Phasenfaktor eines jeden Summanden gemäß der zugehörigen Energie rotieren. Für den linken und den rechten Term unterscheidet sich die Energie jeweils um das Vorzeichen, so dass man

$$|\Psi(t)\rangle = a|0\rangle |E_0(t)\rangle + b|1\rangle |E_1(t)\rangle \quad (2.43)$$

erhält, wobei

$$|E_0(t)\rangle = |E_1(-t)\rangle = \sum_{n=0}^{2^N} c_n e^{-i\epsilon_n t/2} |n\rangle \quad (2.44)$$

ist. Der reduzierte Dichteoperator des Systems ist abermals durch Gleichung (2.33) gegeben, so dass man als Dekohärenzfaktor $r(t)$ den Ausdruck

$$r(t) = \langle E_0(t) | E_1(t) \rangle = \sum_{n=1}^{2^N} |c_n|^2 e^{-i\epsilon_n t} \quad (2.45)$$

erhält.

Der genaue zeitliche Verlauf von $r(t)$ hängt vom Anfangszustand der Umgebung, der Anzahl der Spins in der Umgebung, der Stärke der Kopplungskonstanten und der Verteilung der Werte der Kopplungskonstanten ab. Je mehr unterschiedliche Werte vorhanden sind, desto schneller ist die Dekohärenz. Wenn N hinreichend groß ist und hinreichend viele unterschiedliche Werte für J_i vorhanden sind, erhält man für kleine t einen näherungsweise Gaußschen Zerfall

$$r(t) \approx e^{-at^2} \quad (2.46)$$

Da $r(t)$ eine Summe aus periodischen Funktionen ist, muss $r(t)$ auch periodisch sein. Nach einer gewissen Zeit τ wird die Superposition daher wieder beobachtbar sein. Es gilt jedoch $\tau \sim N!$, so dass für Umgebungen realistischer Größe τ schnell Werte annimmt, die derart groß sind, dass man für alle denkbaren Fälle von einer irreversiblen Dekohärenz ausgehen kann.

Im Gegensatz zum Beispiel mit dem sich bewegenden Stein aus Abschnitt 2.2.2 lässt sich für die Ausbildung einer Verschränkung zwischen System und Umgebung hier keine anschauliche Erklärung finden. Dies liegt daran, dass der Spin ein rein quantenmechanisches Phänomen ohne klassisches Analogon ist.

2.3. Verwendete experimentelle Techniken

2.3.1. Inelastische Neutronenstreuung

Bei der inelastischen Neutronenstreuung (INS) wird ein Neutronenstrahl auf die Probe gerichtet. Um die Probe befindet sich ein kreisförmiger Detektor, der gestreute Neutronen messen kann. Es werden der Streuwinkel und die Flugzeit gemessen (daher der Begriff *time of flight*, TOF-Spektrometer) und aus letzterer wird die Geschwindigkeit und damit die Energie eines Neutrons berechnet. Der Aufbau eines TOF-Spektrometers ist in

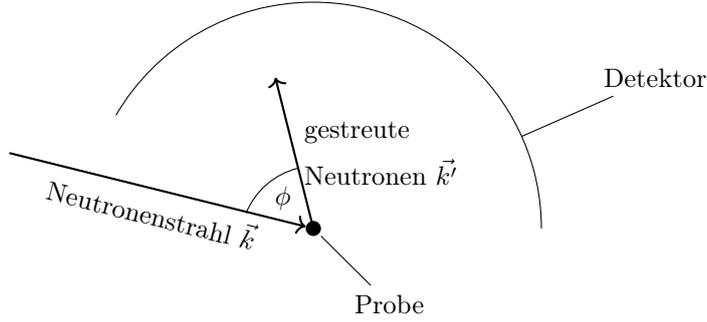


Abbildung 2.8.: Schematischer Aufbau eines TOF-Spektrometers. Gemessen wird die Energie des gestreuten Neutrons sowie der Streuwinkel ϕ .

Abbildung 2.8 skizziert. Schließlich wird der Streuvektor \vec{q} über

$$\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}' \quad (2.47)$$

berechnet, wobei \vec{k} der de-Broglie-Wellenvektor der eingehenden Neutronen und \vec{k}' der de-Broglie-Wellenvektor der gestreuten Neutronen ist. Letztlich erhält man zweidimensionale Spektren, bei denen die Streuintensität über der ausgetauschten Energie und dem Betrag des Streuvektors aufgetragen ist. Da Neutronen ein magnetisches Moment haben, können dabei insbesondere magnetische Anregungen beobachtet werden.

Die Neutronen werden an den Kernen oder an der Spindichte gestreut. In dieser Arbeit ist nur die magnetische Streuung von Interesse. Ein Ausdruck für die Streuintensität zu erhalten ist sehr aufwendig [69, Kapitel 4], weshalb hier nur das Resultat vorgestellt werden soll. Grundsätzlich wird der Streuquerschnitt $d^2\sigma/d\Omega dE$ angegeben, die aussagt, welcher Anteil der Neutronen in einen Kegel mit dem Öffnungswinkel $d\Omega$ mit einer Energie, die zwischen E und $E + dE$ liegt, gestreut wird. Sie ist durch

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = & \frac{k'}{k} \left(\frac{\hbar\gamma e^2}{mc^2} \right)^2 \exp(-2W) F(\vec{q})^2 \sum_{\alpha\beta} (\delta_{\alpha\beta} - q_\alpha q_\beta / q^2) \sum_{jj'} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{jj'}} \\ & \times \sum_{if} p_i \langle i | \hat{S}_{j\alpha} | f \rangle \langle f | \hat{S}_{j'\beta} | i \rangle \delta(\Delta E + E_i - E_f) \end{aligned} \quad (2.48)$$

gegeben. Im Vorfaktor ist \hbar das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum, γ das gyromagnetische Verhältnis des Neutrons, e die Elementarladung, m die Elektronenmasse und c die Lichtgeschwindigkeit. $\exp(-2W)$ ist der temperaturabhängige Debye-Waller-Faktor, der den Einfluss von Gitterschwingungen berücksichtigt [70, 71]. $F(\vec{q})$ ist der magnetische Formfaktor, der durch die Fouriertransformation der Spindichte der magnetischen

Ionen gegeben ist. Sodann wird über alle Kombinationen der kartesischen Koordinaten $\alpha, \beta = x, y, z$ aufsummiert, wobei der Term $(\delta_{\alpha\beta} - q_\alpha q_\beta / q^2)$ dafür sorgt, dass Neutronen nur mit magnetischen Momenten wechselwirken können, die senkrecht zu \vec{q} stehen. Innerhalb dieser Summe wird über alle Paare der Atome j und j' aufsummiert. Der Vektor \vec{R}_{ij} verbindet jeweils zwei Ionen im Ortsraum. Innerhalb dieser Summe wird nun über alle Zustände aufsummiert, wobei $|i\rangle$ der Anfangszustand und $|f\rangle$ der Endzustand des magnetischen Systems ist. E_i bzw. E_f sind die zu diesen Zuständen zugehörigen Energien. $p_i = \exp(-E_i/kT)/Z(T)$ ist der Boltzmannfaktor mit der Zustandssumme $Z(T)$. Der letzte Term ist die Dirac'sche Deltafunktion, die nur ungleich 0 ist, wenn die übertragene Energie ΔE der Energiedifferenz der beiden Zustände entspricht.

Aus diesen Ausdrücken lassen sich Auswahlregeln für magnetische Cluster mit einer Heisenberg-Kopplung entwickeln [72], die $\Delta S = 0, \pm 1$ und $\Delta S_z = 0, \pm 1$ lauten. Für anisotrope Systeme gelten diese Austauschregeln im allgemeinen nicht mehr. Eine besonders interessante Eigenschaft bei ausgedehnten Systemen ist die Tatsache, dass neben Energieübertrag auch ein Impulsübertrag $\hbar\vec{q}$ stattfindet. Somit ist es möglich, Magnonen unterschiedlichen Quasi-Impulses zu erzeugen, weshalb man mit INS die Dispersionsrelation aus Abbildung 2.3 beobachten kann. Für Festkörperverbindungen ist dies bereits seit Jahrzehnten üblich [73–75], für molekulare Verbindungen wurden derartige Messungen bisher kaum beschrieben, lediglich in einer leiterartigen Kupferverbindung wurde eine Dispersion gemessen [76].

Nur der Teil des Streuvektors, der parallel zur Kette steht, kann als Impuls für die Magnonerzeugung genutzt werden. Für beliebige Orientierungen des Streuvektors kann er in zwei Teile zerlegt werden, bei denen einer parallel, der andere senkrecht zur Kette ist: $\vec{q} = \vec{q}_{\parallel} + \vec{q}_{\perp}$. Zum Impulsübertrag trägt nur \vec{q}_{\parallel} bei, dessen Betrag sich über $q_{\parallel} = q \cos \theta$ ausdrücken lässt, wobei θ der Winkel zwischen der Kette und dem Streuvektor ist. Ist der Streuvektor folglich nicht parallel zur Kette, wird die Wellenzahl in Gleichung (2.15) linear auf einen kleineren Wert skaliert, so dass die Wellenlänge der Kosinus-Funktion mit steigendem θ zunimmt. Für $\theta = 90^\circ$ wird die Kosinus-Funktion schließlich konstant 0 und die Dispersion verschwindet.

In einer polykristallinen Probe tauchen verschiedene Winkel zwischen Streuvektor und Kette auf. Die beobachtete Dispersion wird nicht mehr so einfach wie in Abbildung 2.3 aussehen, stattdessen wird es eine Überlagerung verschiedener Kurven geben, die jeweils aus einem unterschiedlichen Winkel θ resultieren. Bei einer komplett zufälligen Vertei-

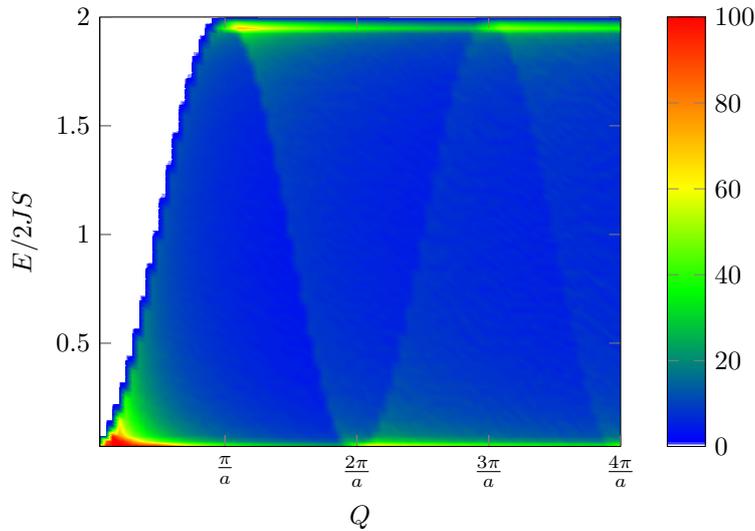


Abbildung 2.9.: Dispersion einer Pulverprobe

lung der Kristalle kann man sich vorstellen, dass die Streuvektoren, die als betragsgleich angenommen werden, gleichmäßig auf alle Punkte einer Kugel zeigen. Ist der Streuvektor parallel zur Kette, gibt es lediglich zwei Möglichkeiten (die beiden Pole der Kugel), für alle anderen unendlich viele. Dennoch nimmt die Anzahl mit steigendem Winkel zu, da der Radius am Äquator deutlich größer ist als für Winkel kleiner als 90° . Berücksichtigt man all dies, erhält man für polykristalline Proben eine Dispersion, wie sie in Abbildung 2.9 zu sehen ist. Es ergibt sich eine sehr hohe Intensität für $q \rightarrow 0$, da hier die Kurven für verschiedene θ noch alle beieinander liegen. Für größere Werte von q findet man Intensität fast nur noch am oberen und am unteren Rand der Dispersion, da hier die einzelnen Kosinuskurven nur eine sehr geringe Steigung aufweisen und sich daher dort konzentrieren. Trägt man in diesen beiden Rändern des Signals jeweils die Streuintensität über q auf, erhält man einen charakteristischen, periodischen Zusammenhang. Am unteren Rand wird die Intensität jeweils für $2n\pi/a$ maximal, am oberen Rand für $2(n+1)\pi/a$. Die Maxima werden dabei mit zunehmendem q immer schwächer ausgeprägt und sind für sehr hohe Werte von q nicht mehr zu beobachten.

Ein großer Nachteil bei inelastischer Neutronenstreuung ist, dass es eine experimentell äußerst aufwendige Technik ist. Um den Neutronenstrahl zu erzeugen, benötigt man einen Kernreaktor. Des weiteren ist die Intensität eines solchen Strahls sehr schwach

und nicht mit der Intensität elektromagnetischen Wellen zu vergleichen. Es bedarf daher sehr großer Probenmengen, um aussagekräftige Spektren zu erhalten. Für molekulare Nanomagnete haben sich Mengen zwischen 1 g bis 2 g bewährt, was es auch so gut wie unmöglich macht, Einkristalle zu verwenden, so dass man auf die weniger aussagekräftigen Pulverdispersionen zurückgreifen muss.

2.3.2. ESR-Spektroskopie

Bei der Elektronenspinresonanz (ESR) wird die Wechselwirkung des Spins in einem äußeren Magnetfeld mit dem Magnetfeld einer Mikrowelle untersucht [77]. Es besteht die Möglichkeit, die Mikrowellenfrequenz konstant zu halten und das Magnetfeld zu variieren, was die Standardtechnik ist, oder die Mikrowellenfrequenz zu variieren und das Magnetfeld konstant zu halten, was als Frequenzdomänenmagnetresonanz (FDMR) bezeichnet wird. Die absorbierte Mikrowellenleistung ist durch

$$P = \omega g^2 \mu_B^2 / (8\hbar\pi) \sum_{\alpha\beta} B_\alpha^{mw} B_\beta^{mw} \sum_{jj'} \sum_{if} (p_i - p_f) \langle i | \hat{S}_{j\alpha} | f \rangle \langle f | \hat{S}_{j'\beta} | i \rangle \delta(\hbar\omega + E_i - E_f) \quad (2.49)$$

gegeben [72]. Diese Gleichung ist zum entsprechenden Ausdruck bei der INS (2.48) sehr ähnlich. Wie auch dort wird über die Kombinationen der kartesischen Koordinaten $\alpha, \beta = x, y, z$ aufsummiert. B_α^{mw} ist die Amplitude des Mikrowellenmagnetfeldes in α -Richtung. Es folgt wieder eine Summation über alle Atompaaire j und j' und eine Kombination über alle Zustände i und f . Die Ausdrücke innerhalb dieser Summe haben alle die gleiche Bedeutung wie in Gleichung (2.48).

Gewöhnlicherweise arbeitet man bei der ESR-Spektroskopie mit Frequenzen im GHz- bis im einstelligen THz-Bereich, so dass die Wellenlänge der Strahlung deutlich größer als das untersuchte Molekül ist. Die Mikrowelle koppelt daher mit dem Gesamtspin, weshalb man in vielen Lehrbüchern als Übergangsmatrixelement auch den Ausdruck $\langle f | \hat{S}_{tot} | i \rangle \langle i | \hat{S}_{tot} | f \rangle$ findet, der jedoch für hermitesche Operatoren äquivalent zur Schreibweise in Gleichung (2.49) ist.

Wie auch für die INS kann man bei austauschgekoppelten isotropen Systemen Auswahlregeln berechnen, die sich zu $\Delta S = 0$ und $\Delta S_z = \pm 1$ ergeben. Im Gegensatz zur INS ist es also nur möglich, Übergänge innerhalb eines Spin-Multipletts zu beobachten. Bei anisotropen Systemen, bei denen der Hamilton-Operator nicht mehr mit \hat{S}^2 kommutiert, können diese Auswahlregeln ihre Gültigkeit verlieren.

Beim Vergleich von Gleichung (2.49) mit Gleichung (2.48) fällt auf, dass der Faktor $\exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_{ij})$ fehlt, so dass er als 1 angenommen werden kann. Dies ist für $\vec{q} = \vec{0}$ der Fall, so dass bei ESR-Spektroskopie kein Impuls übertragen wird und es daher unmöglich ist, eine Dispersionsrelation zu messen. Dies deckt sich auch mit den oben erwähnten Auswahlregeln, da die Spinwellen mit $k \neq 0$ zu einem anderen Spin-Multiplett gehören.

2.3.3. Gepulste ESR-Spektroskopie

Gepulste ESR-Spektroskopie [78] ist geeignet, um Kohärenzzeiten für Superpositionszustände von Elektronenspins zu bestimmen. Bei der gepulsten ESR-Spektroskopie befindet sich die Probe in einem äußeren Magnetfeld im thermischen Gleichgewicht, das heißt, dass mehr Spins parallel als antiparallel zum Feld ausgerichtet sein werden. Das Feld zeigt in z -Richtung, so dass die Magnetisierung

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i \quad (2.50)$$

ebenfalls in z -Richtung zeigen wird. Nun wird ein Mikrowellenpuls, dessen Magnetfeld senkrecht zum äußeren Magnetfeld ist, eingestrahlt. Dieser Puls dreht die Magnetisierung, was bedeutet, dass in klassischer Näherung auch die einzelnen Spins gedreht werden. Der Drehwinkel kann über die Intensität und Länge des Pulses gesteuert werden. Bei einer Drehung der Magnetisierung um 90° erhält man folglich folgende Spinzustände:

$$\begin{aligned} |\uparrow\rangle &\xrightarrow{90^\circ\text{-Puls}} |\rightarrow\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle) \\ |\downarrow\rangle &\xrightarrow{90^\circ\text{-Puls}} |\leftarrow\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle - |\downarrow\rangle) \end{aligned} \quad (2.51)$$

Durch die Einstrahlung eines Pulses erhält man folglich einen Superpositionszustand.

Die Spins beginnen nun in der xy -Ebene mit der Larmorfrequenz zu rotieren. Dies entspricht in der xy -Ebene einer oszillierenden Magnetisierung, was einer elektromagnetischen Welle entspricht, die detektiert werden kann, was erlaubt, die Magnetisierung innerhalb der xy -Ebene zu messen.

Da aufgrund von strukturellen Defekten und Magnetfeldinhomogenitäten nicht alle Spins exakt die gleiche Umgebung haben, rotiert jeder Spin mit einer eigenen Larmorfrequenz. Die Phase der einzelnen Spins ist somit nach kurzer Zeit nicht mehr konstant, was zu einem Absinken der Magnetisierung in der xy -Ebene führt. Strahlt man nach einer Zeit τ einen 180° -Puls ein, werden die Spins nach einem zweiten Verstreichen der Zeit τ

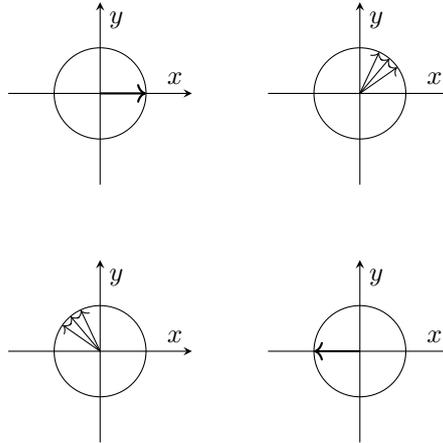


Abbildung 2.10.: Visualisierung einer Hahn-Echo-Sequenz. Oben links ist der Zustand unmittelbar nach dem 90° -Puls zu sehen. Die Magnetisierung zeigt in x -Richtung. Oben rechts ist der Zustand nach einer Zeit τ . Da jeder Spin eine andere Larmorfrequenz hat, haben diese nun eine unterschiedliche Phase. Nach dem 180° -Puls (unten links) ist der schnellste Spin ganz hinten und der langsamste ganz vorne, weshalb die Spins nach einer zweiten Zeit τ (unten rechts) wieder die gleiche Phase haben und das Spinecho auslösen.

wieder die gleiche Phase haben, so dass die Magnetisierung in der xy -Ebene ansteigt, um aufgrund eines erneuten Auseinanderlaufens wieder abzusenken. Dieser kurzzeitige Anstieg der Magnetisierung nach der Zeit 2τ wird als Spin-Echo und die gesamte Pulsfolge als Hahn-Echo-Sequenz bezeichnet, die auch in Abbildung 2.10 dargestellt ist.

Aufgrund der Dekohärenz (Vgl. Abschnitt 2.2) können die Spins nicht unendlich lang durch die Superpositionszustände aus Gleichung (2.51) beschrieben werden. Zufällig werden einzelne Spins wieder in den Zustand $|\uparrow\rangle$ oder $|\downarrow\rangle$ zurückfallen. Je länger die Zeit τ ist, desto mehr Spins werden sich nicht mehr im Superpositionszustand befinden und desto schwächer wird das Spinecho sein. Wiederholt man die Hahn-Echo-Sequenz für verschiedene Werte von τ , wird man bei einer Auftragung der Echointensität über τ einen Zerfall beobachten, aus dem man die Kohärenzzeit T_m bestimmen kann.

3. Ziele

In dieser Arbeit wurde zwei Fragestellungen nachgegangen. Zum einen wurde versucht, die Art der Anregungen in Einzelkettenmagneten zu detektieren (Vgl. Abschnitt 2.1.2). Für kleine Werte von $x = |J/D|$ würde man lokale Anregungen erwarten, für große Werte von x hingegen kollektive Anregungen. In einem SCM wurden bereits kollektive Anregungen postuliert [79]. Die dort untersuchte Verbindung hat einen Wert von $x = 0.56$. Die Frage ist, ob es einen für alle SCMs universell gültigen Wert von x gibt, an dem es einen Umschlag von kollektiven zu lokalen Anregungen gibt. Hierzu sollen diese Untersuchungen auf verschiedene SCMs mit unterschiedlichen Werten für x ausgedehnt werden.

Spinwellen könnten einen Einfluss auf die Relaxation in SCM haben (vgl. Abschnitt 2.1.3), weshalb es interessant ist zu wissen, in welchem Parameterbereich von J und D man diese berücksichtigen muss. Die Erkenntnisse aus diesen Untersuchungen können also dienlich sein, um in Zukunft SCM zielgenauer synthetisieren zu können.

In der zweiten Fragestellung wurde versucht, Quantenkohärenz in Spinketten zu detektieren. In einer Spinkette hat man zahlreiche Wechselwirkungen zwischen Elektronenspins, so dass man keine langlebigen kohärenten Superpositionen erwarten würde. Dotiert man die Kette jedoch mit diamagnetischen Ionen, kann man diese Wechselwirkungen unterbinden und erhält statistisch verteilte Kettenfragmente unterschiedlicher Länge. Der Dotierungsgrad kann dabei steuern, wie häufig kurze und lange Kettenfragmente vorkommen. In den kürzeren Fragmenten würde man Quantenkohärenz erwarten, in den längeren nicht. Es sollte somit ein Zusammenhang zwischen der Kohärenzzeit und dem Dotierungsgrad bestehen.

Diese Untersuchungen sind interessant, da sie neue Erkenntnisse über die Implementation eines Quantencomputers liefern können. Die Elektronenspins können dabei als Qubits gedacht werden, die durch $|\downarrow\rangle$ und $|\uparrow\rangle$ ein Zwei-Niveau-System bilden. Um als Qubit fungieren zu können, muss ein System kohärente Superpositionen aufweisen kön-

nen [80].

In einem Quantencomputer ist es notwendig, mehrere Qubits miteinander zu koppeln. Dies führt jedoch zu weiteren Wechselwirkungen, was zu schnellerer Dekohärenz führt. Die dotierte Spinkette könnte daher ein Modellsystem sein, um zu sehen, wie sich die Dekohärenz bei immer mehr gekoppelten Qubits beschleunigt. Da in einem Quantencomputer die Kopplung aus zwei Qubits bereits ausreicht, um alle notwendigen Operationen auszuführen [81], ist die Spinkette ein geeignetes Modellsystem für einen Quantencomputer.

4. Magnetische Anregungen in Spinketten

4.1. Mn₂

Begonnen wird mit der Untersuchung zweier Mangan(III)-Dimere. Dabei handelt es sich einmal um $[\text{Mn}_2(\text{saltmen})_2(\text{ReO}_4)]$ (**1**, H₂saltmen = Bis(salicyliden)tetramethylethylen-diamin) und einmal um $[\text{Mn}_2(\text{salpn})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**2**, H₂salpn = Bis(salicyliden)propylendiamin). Diese sind sich strukturell sehr ähnlich, unterscheiden sich jedoch darin, dass in **2** die Mangan-Dimere über Austauschwechselwirkungen zu einer Kette gekoppelt sind, während die Dimere bei **1** magnetisch isoliert sind, so dass letztere Verbindung das monomere Äquivalent zu ersterer ist. Die Kopplung in **2** wurde als sehr schwach vorhergesagt, so dass man einen geringen Wert für $|J/D|$ erwarten würde. Zudem kann über den Vergleich der Spektren der beiden Verbindungen untersucht werden, welchen Einfluss die Effekte der Kette auf die Spektren haben.

4.1.1. Mn₂saltmen₂

Verbindung **1** wurde ursprünglich 2004 von Miyasaka *et al.* synthetisiert und magnetometrisch untersucht [82]. Es handelt sich um ein Mangan(III)-Dimer, bei dem jeweils ein Mangan-Ion von den zwei Stickstoff- und Sauerstoff-Atomen des Saltmen-Liganden koordiniert ist (Abbildung 4.1). Zusätzlich koordinieren jeweils ein Sauerstoff-Atom des jeweils anderen Saltmen-Liganden sowie ein Sauerstoff-Atom des ReO₄-Anions, woraus sich ein elongiertes Oktaeder als Koordinationsumgebung ergibt. Die beiden Mangan-Ionen sind über ein Inversionszentrum verknüpft.

Aus den magnetometrischen Messungen ging hervor, dass es sich bei der Verbindung um einen Einzelmolekülmagnet mit einer Energiebarriere von $\Delta = 16$ K handelt. Sie lässt

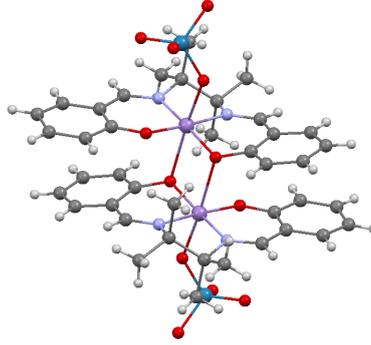


Abbildung 4.1.: Die Struktur von **1** gemäß [82], die über Röntgenbeugung am Einkristall bestimmt wurde. Kohlenstoff ist schwarz, Wasserstoff weiß, Mangan dunkelviolet, Stickstoff hellviolet, Sauerstoff rot und Rhenium blau.

sich über den Hamilton-Operator

$$\hat{H} = -J\hat{S}_1\hat{S}_2 + D(\hat{S}_{1,z}^2 + \hat{S}_{2,z}^2) + \hat{H}_{ze} \quad (4.1)$$

beschreiben. Die Mangan-Ionen sind ferromagnetisch mit $J = 5.3(1)$ K gekoppelt und haben eine Einzelionenanisotropie von $D = -4.0(2)$ K. Da die Mangan-Ionen ausschließlich von π -Donatoren koordiniert sind, sind sie im High-Spin-Zustand mit jeweils $S = 2$. Daraus berechnet sich eine theoretische Energiebarriere von 25.5 K, was höher als der beobachtete Wert ist.

Die ESR-Spektren wurden bei einer Temperatur von 5 K und Frequenzen von 90 GHz bis 720 GHz aufgenommen und sind in Abbildung 4.2 zu sehen. Ein markantes Signal befindet sich bei 310 GHz und 0.7 T, das mit steigender Frequenz linear zu höheren Feldern wandert, bis es bei 720 GHz und 15 T den Messbereich verlässt (Signal Ia). Ebenso findet sich ein markantes Signal, das sich bei 290 GHz und 0.5 T befindet und mit sinkender Frequenz linear zu höheren Feldern wandert, bis es bei 230 GHz verschwindet (Signal Ib). Durch Extrapolation ins Nullfeld erhält man einen Übergang im Nullfeld bei 304.6(5) GHz. Das gleiche Muster findet man noch einmal bei tieferen Frequenzen, wobei das Signal, das mit steigender Frequenz zu höheren Feldern wandert, nur bis 300 GHz zu sehen ist (Signale IIa und IIb). Durch Extrapolation ins Nullfeld erhält man hier eine Frequenz von 200.7(6) GHz. Weiterhin finden sich bei höherem Feld zahlreiche Signale unterschiedlicher Intensität, die bei steigender Frequenz linear zu höheren Feldern wandern, dabei jedoch an Intensität verlieren und ab ca. 300 GHz verschwinden (Signale

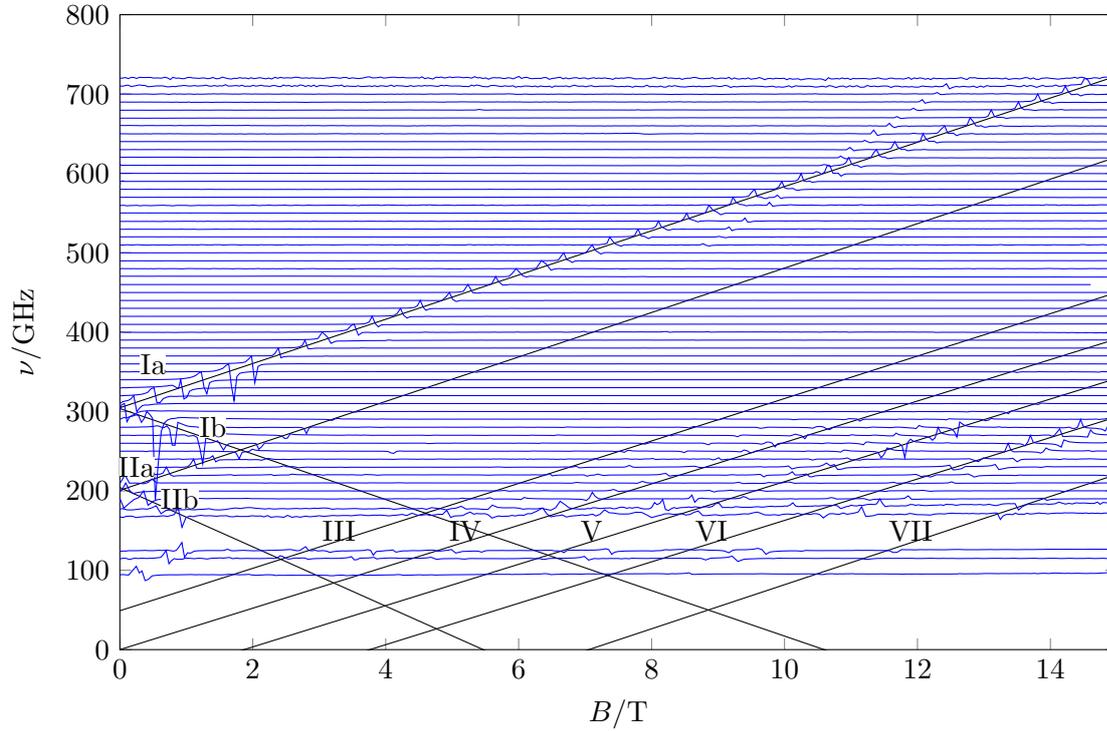


Abbildung 4.2.: Die ESR-Spektren von **1** bei 5 K. Die einzelnen Spektren sind jeweils auf das Maximum normiert. Die schwarzen Linien wurden eingezeichnet, um die Positionen der ESR-Übergänge besser hervorzuheben.

III-VII).

Die Spektren haben das typische Bild eines austauschgekoppelten Clusters [83]. Unter der Annahme, dass die Kopplung zwischen den Mangan-Ionen sehr stark ist, kann man einen einzelnen Spin mit $S = 4$ annehmen:

$$\hat{H} = D_{S=4} \hat{S}_z^2 + \hat{H}_{ze} \quad (4.2)$$

In diesem Fall kann man aus den Nullfeldübergängen direkt D bestimmen: Der Übergang bei 304 GHz entspricht $7D_{S=4}$ und der Übergang bei 201 GHz entspricht $5D_{S=4}$ (siehe Abbildung 4.3). Man erhält für $D_{S=4}$ die beiden divergierenden Werte $-2.088(3)$ K bzw. $-1.926(6)$ K. Die Signale III-VII können durch dieses Modell nicht reproduziert werden.

Daher wurde ein Modell mit zwei gekoppelten $S = 2$ -Spins verwendet. Im Vergleich zur Literatur wurde noch eine rhombische Nullfeldaufspaltung eingefügt, so dass der

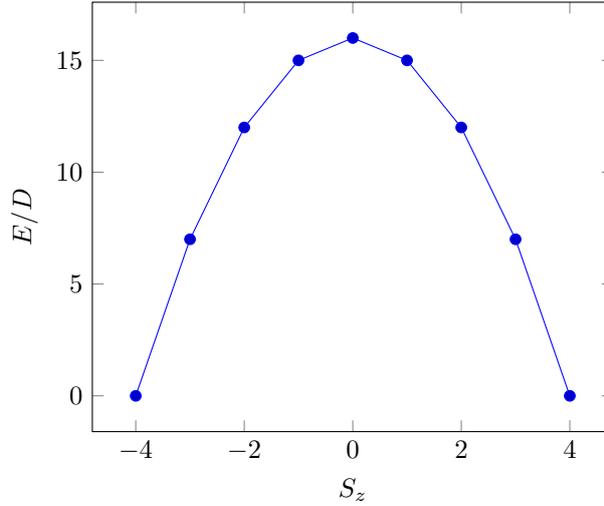


Abbildung 4.3.: Die Energieniveaus, die sich aus dem Hamilton-Operator (4.2) ergeben. Für den Übergang von $S_z = \pm 4$ nach $S_z = \pm 3$ erhält man $7D_{S=4}$, für den Übergang von $S_z = \pm 3$ nach $S_z = \pm 2$ erhält man $5D_{S=4}$.

Hamilton-Operator nun lautet:

$$\hat{H} = -J\hat{S}_1\hat{S}_2 + D(\hat{S}_{1,z}^2 + \hat{S}_{2,z}^2) + E(\hat{S}_{1,x}^2 + \hat{S}_{1,y}^2 + \hat{S}_{2,x}^2 + \hat{S}_{2,y}^2) + \hat{H}_{ze} \quad (4.3)$$

Die Werte für die besten Simulationen über alle Frequenzen lauten $g_{\parallel} = 1.95(1)$, $g_{\perp} = 1.96(1)$, $D = -4.9(1)$ K, $E = 0.08D$ und $J = 5.4(5)$ K. Mangan(III)-Ionen haben häufig nur sehr kleine Werte für E , jedoch wurden in der Literatur bereits Werte bis $E = 0.14D$ berichtet [84]. Die Simulationen der Spektren sind in Abbildung 4.4 zu sehen. Signal Ia ist aus dem Grundzustand, während die Signale Ib, IIa und IIb aus angeregten Zuständen sind. Bei höheren Feldern steigen aufgrund des Zeeman-Terms die Differenzen zwischen den Energieniveaus, so dass aufgrund der Boltzmann-Verteilung fast nur noch der Grundzustand besetzt ist. Daher ist bei höheren Feldern nur noch Signal Ia zu sehen. Ähnlich ist es bei den Signalen III–VII, die aus Übergängen mit transversalem Magnetfeld stammen. Hier sind die Signale VI und Signale VII Übergänge aus dem Grundzustand, während die restlichen aus angeregten Zuständen erfolgen und daher bei zu großen Feldern nicht mehr sichtbar sind.

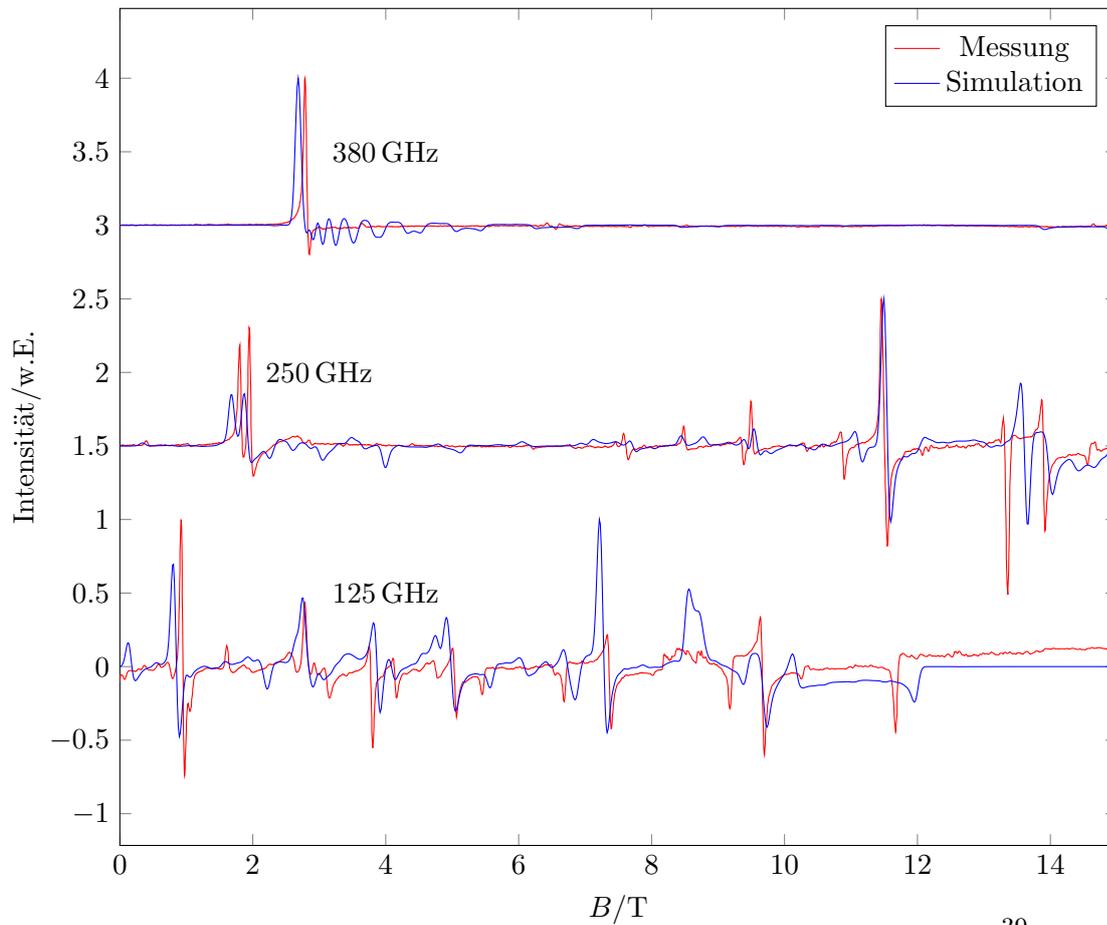
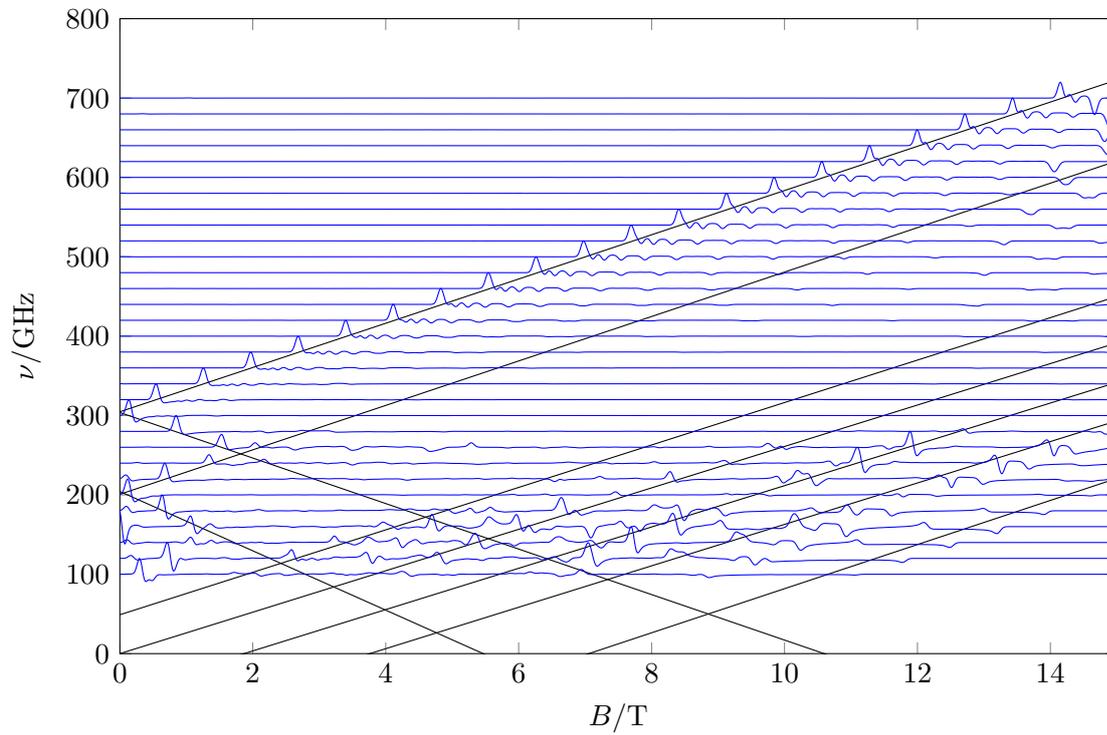


Abbildung 4.4.: Die Simulation des ESR-Spektren aus Abbildung 4.2. Oben ist eine Übersicht über alle Frequenzen zu sehen, unten sind ausgewählte Frequenzen ihren zugehörigen gemessenen Spektren gegenübergestellt.

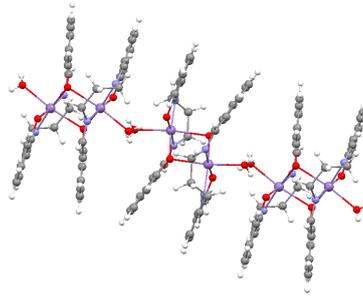


Abbildung 4.5.: Die Struktur von **2** gemäß [85], die über Röntgenbeugung am Einkristall bestimmt wurde. Zu sehen sind drei Mangan-Dimere, die über Wasserstoffbrücken zu einer Kette verknüpft sind. Kohlenstoff ist grau, Wasserstoff weiß, Sauerstoff rot, Stickstoff hellviolett und Mangan dunkelviolett. Die Perchlorat-Anionen wurden zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet.

4.1.2. $\text{Mn}_2\text{salpn}_2$

Verbindung **2** wurde ursprünglich 2007 von Lecren *et al.* synthetisiert und magnetometrisch untersucht [85]. Das Mangan(III)-Dimer taucht wie bereits dort beschrieben wieder auf. Anstelle eines ReO_4^- -Anions koordiniert hier jedoch ein Wassermolekül an das Mangan-Ion, welches wiederum über eine Wasserstoffbrücke mit einem weiteren salpn^{2-} -Ligand verknüpft ist, wodurch sich eine eindimensionale Struktur ergibt, bei der die Mangan-Dimere eine Kette bilden. Die Struktur ist in Abbildung 4.5 zu sehen.

Aus den magnetometrischen Messungen ergab sich ein jeweils $S = 2$ -Zustand für die Mangan-Ionen mit einer negativen Nullfeldaufspaltung. Innerhalb der Dimere fand man eine starke ferromagnetische Kopplung, zwischen den Dimeren innerhalb der Kette eine schwache antiferromagnetische Kopplung, welche aus der Mean-Field-Näherung ermittelt wurde. Hamilton-Operator für das Spinsystem lautet

$$\hat{H} = -J \sum_{i=1}^N \hat{S}_{i,1} \hat{S}_{i,2} + J' \sum_{i=1}^N \hat{S}_{i,2} \hat{S}_{i+1,1} + D \sum_{i=1}^N (\hat{S}_{i,1,z}^2 + \hat{S}_{i,2,z}^2) + \hat{H}_{ze} \quad (4.4)$$

mit den Parametern $g = 1.96(1)$, $J = 3.6(2)$ K, $D = -4.5(2)$ K und $J' = -0.08(2)$ K.

Das Relaxationsverhalten ist hier im Grenzbereich zwischen einem SMM und einem SCM. Die gemessene Energiebarriere liegt bei $\Delta_{exp} = 31$ K. Berücksichtigt man ausschließlich die Nullfeldaufspaltung, erhält man eine Energiebarriere von $\Delta_{theo} = 26.4$ K.

Berücksichtigt man gemäß Gleichung (1.2) zusätzlich J' , erhält man die besser passende Barriere von $\Delta_{theo} = 29.7$ K. Allerdings zeigte die Hysterese-Kurve die typischen Stufen, wie man sie aufgrund des Quantentunnelns der Magnetisierung erwarten würde, was wiederum typisch für einen SMM ist. Lecren *et al.* sprechen daher von einem »eindimensionalen austauschgekoppelten SMM«.

Wie schon für **1** wurden ESR-Spektren bei 5 K und Frequenzen von 85 GHz bis 720 GHz aufgenommen, die in Abbildung 4.6 zu sehen sind. Man erhält ein markantes Signal bei 0.4 T und 330 GHz (Signal Ia), das mit steigender Frequenz linear zu höheren Feldern wandert, bis es bei 720 GHz und 15 T den Messbereich verlässt. Ebenso findet sich bei 0.4 T und 310 GHz ein markantes Signal (Signal Ib), das mit sinkender Frequenz linear zu höheren Feldern wandert, bis es bei 250 GHz und 2.6 T verschwindet. Durch Extrapolation der beiden Signale ins Nullfeld erhält man ein Signal bei 321 GHz. Bei höheren Feldern sieht man drei weitere Signale (III–IV), die bei steigender Frequenz zu höheren Feldern wandern und bis ca. 300 GHz sichtbar sind. Die Spektren sind denen von **1** insgesamt ähnlich, wobei jedoch weniger Signale beobachtet werden. Insbesondere fällt auf, dass das zweite Signal im Nullfeld bei tieferen Frequenzen fehlt.

Eine Simulation gelang hier unter Annahme eines isolierten Dimers, wobei die Wechselwirkungen innerhalb der Kette J' vernachlässigt werden konnten. Der Hamilton-Operator lautet dann

$$\hat{H} = -J\hat{S}_1\hat{S}_2 + D(\hat{S}_{1,z}^2 + \hat{S}_{2,z}^2) + \hat{H}_{ze} \quad (4.5)$$

Die Parameter der optimalen Simulation sind hierbei $g_{\parallel} = 1.92(1)$, $g_{\perp} = 1.96(1)$, $D = -5.1(1)$ K, $J = 4.6(5)$ K. Die Simulation ist in Abbildung 4.7 dargestellt. Im Gegensatz zu den gemessenen Spektren taucht in der Simulation um 210 GHz ein Signal auf. Da dieses zu einem Übergang von einem angeregten Zustand aus gehört, nämlich von $S_z = \pm 3$ nach $S_z = \pm 2$ innerhalb des $S = 4$ -Multipletts, wurden zusätzlich ESR-Spektren bei 200 GHz und 220 GHz und Temperaturen von 5 K bis 60 K aufgenommen, die in Abbildung 4.8 zu sehen sind. Bei 200 GHz ist das Signal bei 5 K nur schwach zu sehen, hat dann bei 11 K maximale Intensität, um dann wieder schwächer zu werden, bis es bei 57 K kaum noch zu sehen ist. Bei 220 GHz ist das Signal bei 5 K und 11 K schwach zu sehen, hat bei 14 K maximale Intensität und wird mit weiter steigender Temperatur schwächer, bis es bei 40 K nicht mehr zu sehen ist. Dieses Verhalten wird auch in der Simulation, die ebenfalls in Abbildung 4.8 zu sehen ist, qualitativ wiedergegeben. Abweichungen zwischen

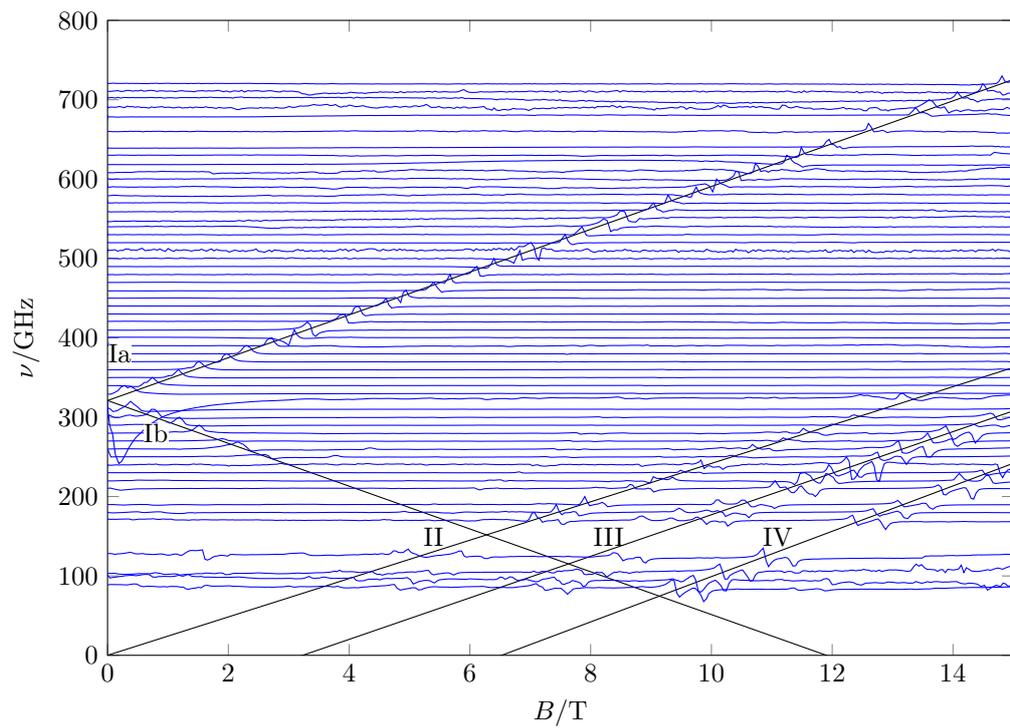


Abbildung 4.6.: Die ESR-Spektren von **2** bei 5 K. Die einzelnen Spektren sind jeweils auf das Maximum normiert. Die schwarzen Linien wurden eingezeichnet, um die Positionen der ESR-Übergänge besser hervorzuheben.

Tabelle 4.1.: Die Spin-Hamilton-Parameter für **1** und **2** verglichen mit denen aus der Literatur

		g	J/K	D/K	E/D
1	HF-ESR	1.99(1)	5.4(1)	-4.9(5)	0.08
1	Lit (SQUID)	2.00(1)	5.3(2)	-4.0(2)	0
2	HF-ESR	1.94(1)	4.6(1)	-5.1(5)	0
2	Lit (SQUID)	1.96(1)	3.6(2)	-4.5(2)	0

Simulation und Messung können erklärt werden, wenn man bedenkt, dass die Temperatur nicht unmittelbar an der Probe gemessen wird. Befindet sich ein Temperaturgradient im Probenstab, kann die Probentemperatur von der gemessenen durchaus abweichen. Weiterhin heizt die Mikrowellenstrahlung des ESR-Spektrometers die Probe auch auf, was ebenso zu Abweichungen führt.

4.1.3. Diskussion

Die gefundenen Parameter für das Spinsystem sind in Tabelle 4.1 noch einmal zusammengefasst. Es fällt auf, dass die Nullfeldaufspaltung über ESR, die Kopplungskonstante über Magnetometrie genauer zu bestimmen ist. Die ESR-Spektren der beiden Verbindungen sind sich sehr ähnlich, so dass von einem geringen Einfluss der Kopplung zu einer Kette ausgegangen werden muss. Beide Verbindungen zeigen das typische Spektrum, wie man es für ferromagnetische gekoppelte Dimere mit negativer Nullfeldaufspaltung erwartet, mit einer Anregungslücke im Nullfeld, deren Betrag stark mit der Nullfeldaufspaltung D korreliert ist, sowie Übergänge aus angeregten Zuständen bei tieferen Frequenzen, die bei höheren Temperaturen sichtbar werden. Die Unterschiede in den Spektren rühren hauptsächlich daher, dass bei **1** $E \neq 0$ ist, was zu einer Aufhebung der Entartung einiger Zustände führt, weswegen im Spektrum mehr Übergänge zu sehen sind.

Die in den Simulationen erhaltenen Parameter sowie die Literaturwerte sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. Es fällt auf, dass die hier ermittelten Werte von den Literaturwerten abweichen. Die Literaturwerte wurden jedoch aus magnetometrischen Daten ermittelt, und beim Berechnen der χT -Kurven wird man feststellen, dass sich die Kurven für die beiden Parametersätze nur geringfügig unterscheiden (Abbildung 4.9).

Einen Einfluss der Kette kann man jedoch erkennen, wenn man die Linienbreiten der

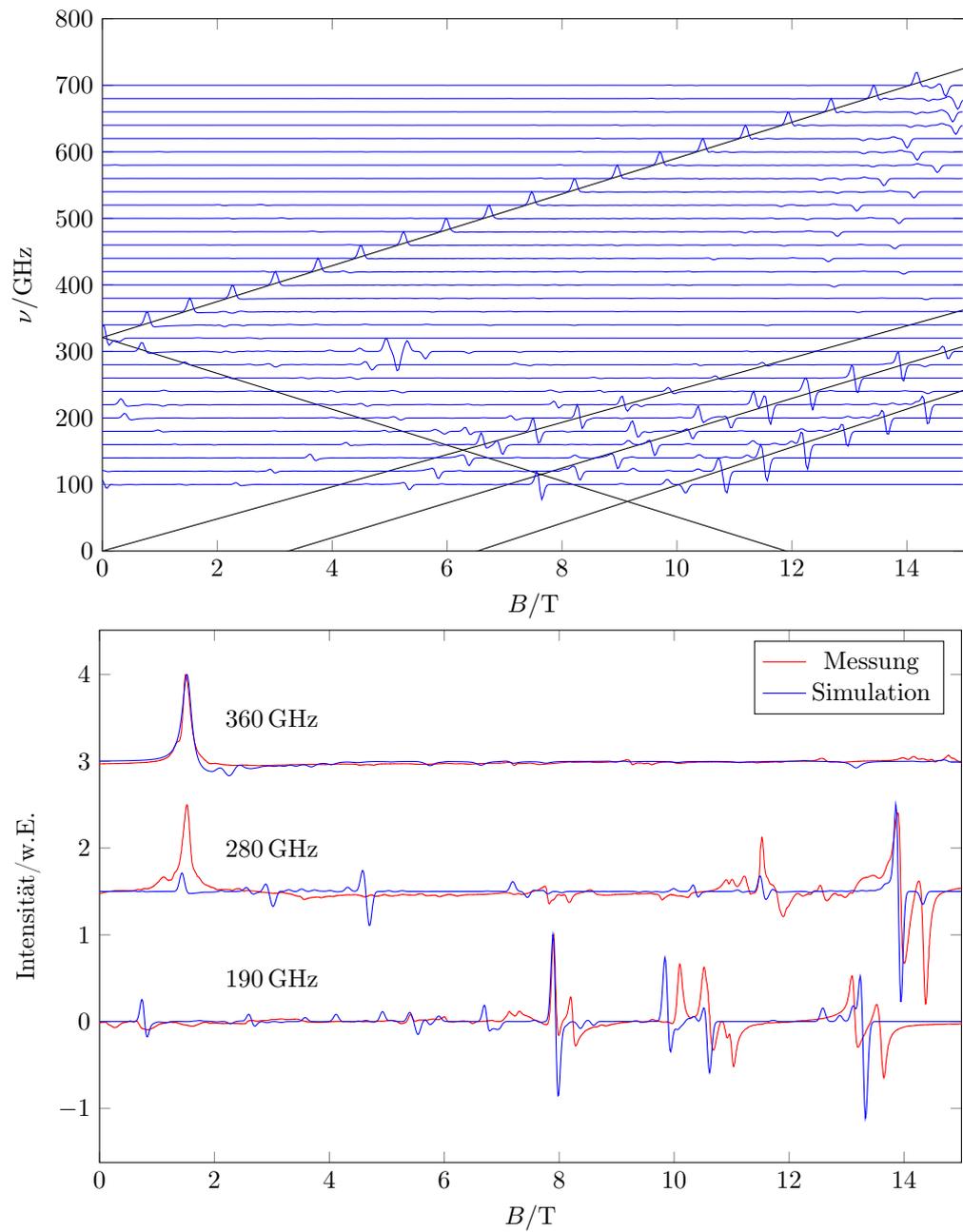


Abbildung 4.7.: Die Simulation der ESR-Spektren aus Abbildung 4.6. Oben ist eine Übersicht über alle Frequenzen abgebildet, unten sind ausgewählte Frequenzen ihren zugehörigen gemessenen Spektren gegenübergestellt.

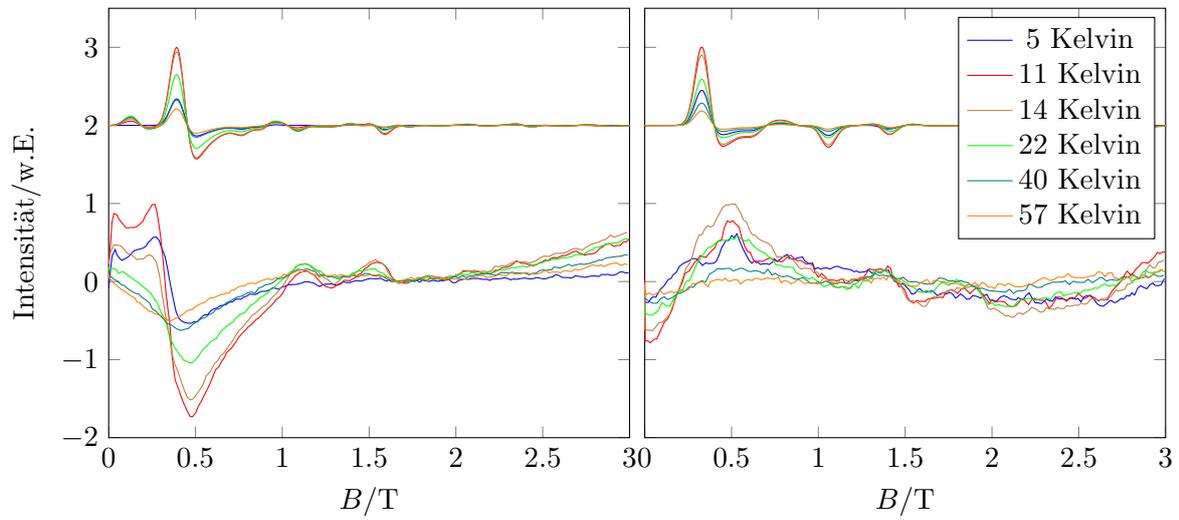


Abbildung 4.8.: Die Temperaturabhängigkeit der ESR-Spektren von **2** bei 200 GHz (links) und 220 GHz (rechts). Die Temperatur wurde dabei jeweils am Probenstab gemessen. Unten ist die jeweilige Messungen, oben die Simulation.

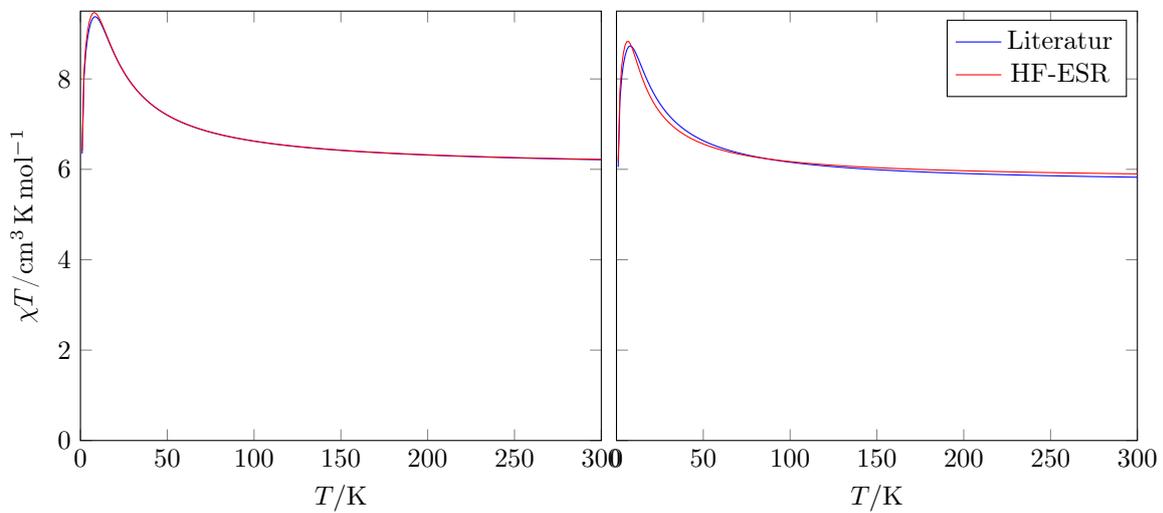


Abbildung 4.9.: Berechnete Suszeptibilitätskurven aus den Parametern in Tabelle 4.1 für **1** (links) und **2** (rechts). Die Kurven weichen nur geringfügig voneinander ab.

Spektren vergleicht. Hierzu wurde jeweils Signal Ia gewählt, da dieses Signal in den Spektren beider Verbindungen jeweils sehr markant ist. Die Halbwertsbreite dieses Signals beträgt für **1** im Mittel 0.058 T, für **2** jedoch 0.098 T. Der Unterschied lässt sich dadurch erklären, dass in der Kette mehr Wechselwirkungen herrschen, weswegen die Lebensdauer der Spinzustände kürzer ist, was die Linienbreite erhöht. Für die Simulation gibt eine Lorentz-Funktion die Linien am besten wieder (vgl. Abbildung 4.4 unten, 380 GHz und Abbildung 4.7 unten, 360 GHz), was eigentlich einer homogenen Linienverbreiterung entspricht. Dies ist jedoch unrealistisch, weil das System stark anisotrop und die Hyperfeinwechselwirkung nicht aufgelöst ist. Nimmt man dennoch eine homogene Linienverbreiterung an, so ist die Linienbreite umgekehrt proportional zur Spin-Spin-Relaxationszeit [77, Seite 111], so dass die Spin-Spin-Relaxationszeit im isolierten Monomer um den Faktor 1.7 größer als in der Kette wäre.

Für die Frage, welche Art der Anregungen man in **2** sieht, wird hier die Entscheidung zugunsten lokaler Anregungen getroffen. Zum einen ist man in einem Bereich $D \gg J'$, wo man diese erwarten würde, aber vor allem die Tatsache, dass man die Spektren von **2** (von der größeren Linienbreite abgesehen) erklären kann, ohne dabei die Wechselwirkungen innerhalb der Kette berücksichtigen zu müssen, zeigt, dass es möglich ist, die Spins der einzelnen Dimere unabhängig voneinander anzuregen. Dies deckt sich auch mit der Erklärung des Relaxationsmechanismus, wo Lecren *et al.* ebenso davon ausgingen, dass die Spins der Dimere unabhängig voneinander umklappen können.

4.2. Mn₂Ni (I)

Die Verbindung $[\text{Mn}_2(\text{saltmen})_2\text{Ni}(\text{pao})_2(\text{py})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**3**, H₂saltmen = Bis(salicyliden)-tetramethylethyldiamin, Hpao = 2-Pyridinaldoxim, py = Pyridin) ist die erste Verbindung, die als SCM bezeichnet wurde. Sie wurde 2002 von Clérac *et al.* synthetisiert und magnetometrisch untersucht [33, 44]. Die Verbindung enthält wie schon die Verbindungen aus Abschnitt 4.1 ein Mangan(III)-Dimer, das strukturell der Verbindung **1** entspricht. Anstelle des ReO_4^- -Anions ist die sechste Koordinationsstelle jedoch durch das Sauerstoffatom des pao⁻-Liganden koordiniert (Abbildung 4.10). Die beiden Stickstoffatome dieses Liganden koordinieren an ein Nickel(II)-Ion, an das ein weiterer pao⁻-Ligand über seine beiden Stickstoffatome koordiniert. Diese vier Stickstoffatome und das Nickel-Kation liegen in einer Ebene. Zusätzlich koordinieren zwei Pyridin-Moleküle über

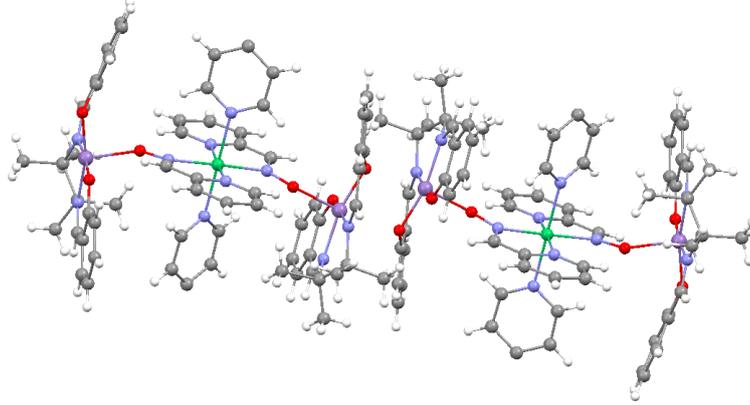


Abbildung 4.10.: Die Struktur von **3** gemäß [33], die über Röntgenbeugung am Einkristall gewonnen wurde. Zu sehen ist ein Kettenfragment aus drei Trimeren. Die Percolat-Anionen wurden zur besseren Übersicht ausgeblendet. Mangan ist dunkelviolet, Nickel grün, Stickstoff hellviolett, Kohlenstoff grau, Wasserstoff weiß und Sauerstoff rot.

ihre Stickstoffatom an das Nickel, was näherungsweise zu einer oktaedrischen Koordinationsumgebung führt. Das Sauerstoffatom des zwei pao^- -Liganden koordiniert an ein weiteres Mangan-Ion eines weiteren Dimers, woraus sich eine Kettenstruktur ergibt.

Aus den magnetometrischen Untersuchungen ging hervor, dass zwischen den Mangan- und den Nickel-Ionen eine starke antiferromagnetische und zwischen den Mangan-Ionen eine schwache ferromagnetische Kopplung besteht. Magnetisch besteht die Kette somit aus Mn–Ni–Mn-Bausteinen. Die Mangan-Ionen haben einen Spinzustand von $S = 2$, die Nickel-Ionen von $S = 1$, so dass man bei hinreichend tiefen Temperaturen von einer Kette aus ferromagnetisch gekoppelten $S = 3$ -Einheiten ausgehen kann, für die weiterhin eine negative Nullfeldaufspaltung gefunden wurde. Der Hamilton-Operator für dieses System lautet

$$\begin{aligned}
 \hat{H} = abc \sum_{i=1}^N & (-J_{\text{MnNi}}(\hat{S}_{\text{Mn1},i} \hat{S}_{\text{Ni},i}) \\
 & + \hat{S}_{\text{Ni},i} \hat{S}_{\text{Mn2},i} \\
 & - J_{\text{MnMn}} \hat{S}_{\text{Mn2},i} \hat{S}_{\text{Mn1},i+1} \\
 & + D_{\text{Mn}}(\hat{S}_{\text{Mn1},i,z}^2 + \hat{S}_{\text{Mn2},i,z}^2) + D_{\text{Ni}} \hat{S}_{\text{Ni},z}^2) + \hat{H}_{ze}
 \end{aligned} \tag{4.6}$$

Die ermittelten Parameter haben den Wert $J_{\text{MnNi}} = -42.0(2)$ K, $J_{\text{MnMn}} = 1.4(2)$ K und

$g_{av} = 1.97(1)$. Die Nullfeldaufspaltung konnte nur nach folgendem Hamilton-Operator ermittelt werden, bei dem die Trimere als $S = 3$ -Einheiten betrachtet werden:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N (-J_{\text{MnNi}} \hat{S}_i \hat{S}_{i+1} + D_{S=3} \hat{S}_{i,z}^2) + \hat{H}_{ze} \quad (4.7)$$

Man fand den Wert $D_{S=3} = -2.5 \text{ K}$ [44]. Die Suszeptibilitätskurven wurden bei Temperaturen über 30 K mit dem Heisenberg-Modell und bei Temperaturen unter 20 K mit dem unmodifizierten Ising-Modell angepasst. Eine Messung der magnetischen Relaxation führte zu einer Energiebarriere von $\Delta_{exp} = 72 \text{ K}$, die sich sehr gut mit dem Wert deckt, den man aus obigen Parametern erhält ($\Delta_{theo} = 72.9 \text{ K}$).

4.2.1. HF-ESR-Spektroskopie

2006 wurde diese Verbindung von Osihma *et al.* mittels HF-ESR-Spektroskopie untersucht [79]. Bei geringen Feldern und hohen Frequenzen wurde ein Signal beobachtet, dessen Resonanzfrequenz linear mit dem Magnetfeld zusammenhängt (Signal I). Durch Extrapolation ins Nullfeld wurde die Anregungslücke zu 321 GHz bestimmt. Bei hohen Feldern taucht ein weiteres Signal auf, das mit steigender Frequenz zu höheren Feldern wandert (Signal II). Diese Messungen wurden hier wiederholt und sind in Abbildung 4.11 zu sehen. Sie gleichen den in der Literatur beschriebenen, wobei hier zusätzlich ein Signal bei $g = 2$ zu sehen ist, das für gewöhnlich auf Verunreinigungen zurückzuführen ist.

Auffällig bei den Spektren ist, dass für $B \rightarrow 0$ immer eine Absorption beobachtet wird. Diese taucht bei allen Frequenzen auf und ist je nach Frequenz unterschiedlich intensiv. In Abbildung 4.12 ist dieser Effekt für 230 GHz exemplarisch in Vergrößerung gezeigt. Wegen der Hysterese des im ESR-Spektrometer benutzten Magneten ist diese nicht exakt bei $B = 0$. Diese Beobachtung ist in der Literatur nicht beschrieben. Eine mögliche qualitative Erklärung könnte eine elektrische Leitfähigkeit innerhalb der Kette sein. Durch magneto-resistive Effekte ändert sich die elektrische Leitfähigkeit beim Anlegen eines Magnetfeldes, so dass sich die Absorptionseigenschaften elektromagnetischer Strahlung ändern. In der Literatur wurden derartige Effekte für verschiedene Materialien wie Graphen oder dünne Schichten von Galliumnitrid bereits beobachtet [86, 87]. Erklärt wurden diese durch Streuung der Elektronen an Fehlstellen, was als schwache Lokalisierung bekannt ist. An einem Pulverpressling wurden Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt, was bei Raumtemperatur tatsächlich eine Leitfähigkeit in der Größenordnung von 1 mS zeigte. Bei 77 K

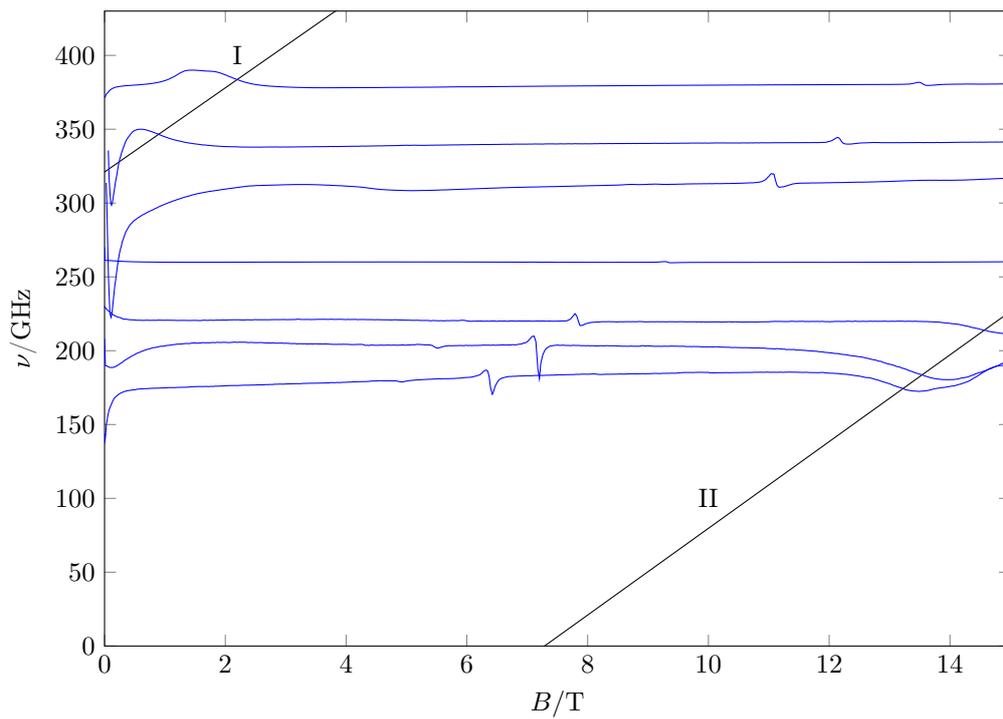


Abbildung 4.11.: ESR-Spektren von **3** bei 5 K. Die Spektren wurden jeweils auf ihr Maximum normiert und stimmen bis auf das $g = 2$ -Signal mit denen in [79] beschriebenen Spektren überein. Die schwarzen Linien wurden eingezeichnet, um die Positionen der ESR-Übergänge besser hervorzuheben.

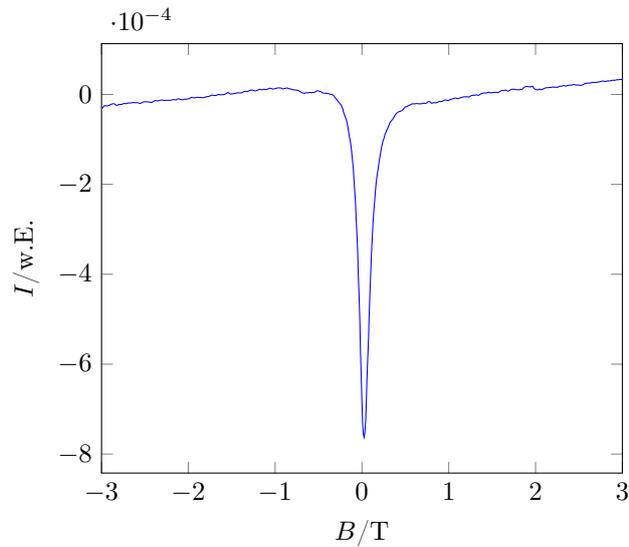


Abbildung 4.12.: ESR-Spektrum von **3** bei 230 GHz. Im Nullfeld ist eine Absorption zu beobachten, die bei allen Frequenzen mit jeweils unterschiedlicher Intensität auftaucht.

konnte zwar keine Leitfähigkeit mehr nachgewiesen werden, was man aber damit erklären könnte, dass die Ketten in der Probe allesamt eine unterschiedliche Orientierung haben. Die Tatsache, dass die Absorption für jede Frequenz unterschiedlich ist, würde in der Frequenzdomäne zu Oszillationen in der Basislinie führen, die man durch stehende Wellen in der Messapparatur erklären kann.

Der Übergang im Nullfeld konnte nur mittels Extrapolation lokalisiert werden. Um diesen genauer bestimmen zu können, wurden zusätzlich FDMR-Spektren im Nullfeld bei Temperaturen von 5 K bis 50 K und bei Frequenzen von 180 GHz bis 540 GHz aufgenommen, welche für 215 GHz bis 390 GHz in Abbildung 4.13 zu sehen sind. Bei 5 K ist ein Übergang bei 334 GHz mit einer Linienbreite von 29 GHz zu sehen. Bei steigender Temperatur wird der Übergang immer schwächer, und bei 20 K verschwindet er. Weitere Übergänge wurden nicht beobachtet, insbesondere nicht bei tieferen Frequenzen und höheren Temperaturen.

Für die Analyse der Spektren ergibt sich jedoch die Schwierigkeit, dass diese nicht ohne Weiteres mit Easyspin simuliert werden können. Generell ist es unmöglich, eine unendlich lange Spinkette mit Easyspin zu berechnen. Daher geht man für gewöhnlich

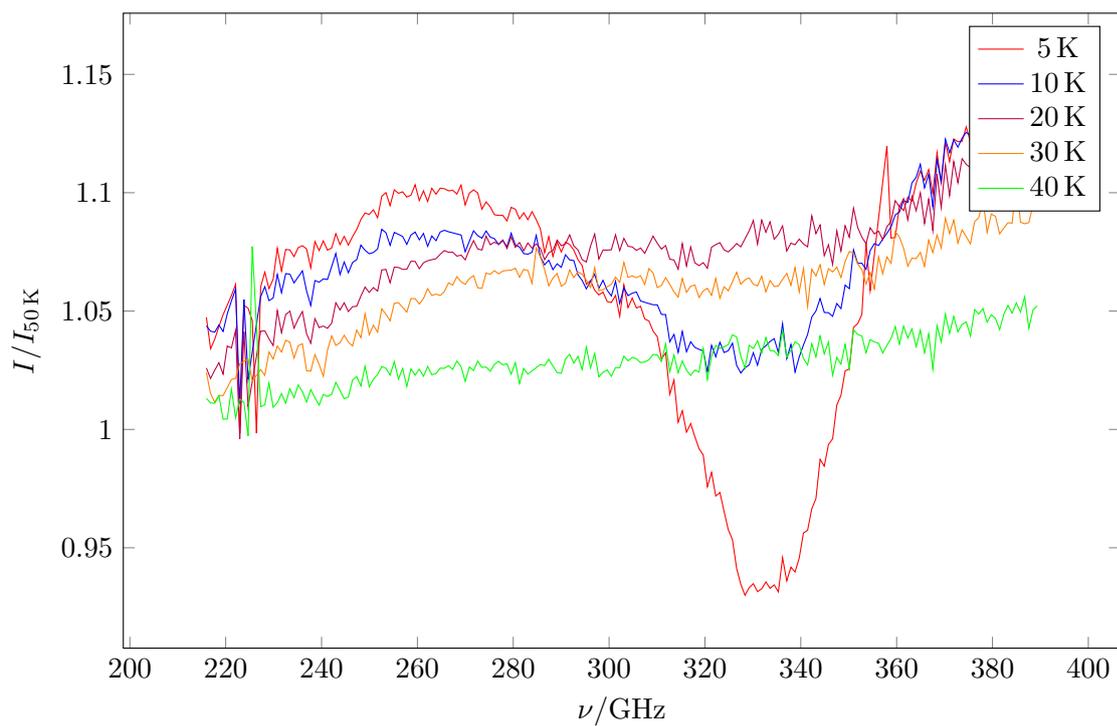


Abbildung 4.13.: FDMR-Spektren von **3** für 215 GHz bis 390 GHz ohne äußeres Magnetfeld. Die Spektren wurden jeweils durch das Spektrum dividiert, das bei 50 K aufgenommen wurde.

Tabelle 4.2.: Dimension des Hilbertraums zur Beschreibung des Spinsystems von **3**

Kettenlänge	dim \mathcal{H}
(Mn–Ni–Mn) ₁	75
(Mn–Ni–Mn) ₂	5625
(Mn–Ni–Mn) ₃	421875
(Mn–Ni–Mn) ₄	31640625

so vor, dass man Kettenfragmente steigender Länge betrachtet, welche dann in ihren Eigenschaften bestenfalls auf ein gewisses Verhalten hin konvergieren. Jedoch sind auch hier die Möglichkeiten begrenzt, da die Dimension des Hilbertraums exponentiell mit steigender Kettenlänge wächst. Die benötigte Zeit für die Diagonalisierung einer Matrix wiederum skaliert mit n^3 , wobei $n = (\dim \mathcal{H})^2$ die Größe der Matrix angibt, so dass man sehr schnell an die Kapazitätsgrenzen vieler Computer stößt und eine Simulation der Spektren mittels Easyspin unmöglich wird. In Tabelle 4.2 ist angegeben, wie die Größe des Hilbertraums, der zur Beschreibung des Spinsystems von Verbindung **3** dient, mit steigender Länge der Kettenfragmente wächst.

Um diese großen Hilberträume dennoch handhaben zu können, wurde der Hamilton-Operator in Matrixschreibweise in der ungekoppelten Basis aufgestellt, wobei die Basisvektoren nach S_z^{tot} sortiert waren. Die Matrizen sind dann blockdiagonal, und die Blöcke können jeweils über den Lanczos-Algorithmus [88] effizient diagonalisiert werden.

4.2.1.1. Analyse in der Literatur

Da sie für den Fortgang dieser Arbeit sehr wichtig ist, soll hier kurz die Analyse der Spektren von Oshima *et al.* skizziert und mit einigen Erläuterungen versehen werden. Als sie die Spektren untersuchten, schlossen sie zuerst aus, dass es sich um ein System gekoppelter Einzelmolekülmagnete wie in Verbindung **2** (Abschnitt 4.1.2) handelt. Dies liegt an der deutlichen Simplizität der Spektren, denn für einen Einzelmolekülmagneten erwartet man eine Vielzahl an Übergängen: Insbesondere im Nullfeld würde man bei höheren Temperaturen Übergänge aus angeregten Zuständen erwarten, die jedoch nicht beobachtet wurden. Als nächstes wird angenommen, es handele sich um eine Spinkette nach dem Ising-Modell, womit die ESR-Linien Übergängen zu Spinclustern entsprechen. Jedoch würde man nach Oshima *et al.* in diesem Falle auch Anregungen vom Grundzustand in

zwei-, drei-, usw. -fache Spincluster erwarten. Diese haben unter Berücksichtigung des Austausch- und des Zeeman-Terms die Energie

$$E_n = 2JS + ng\mu_B B \quad (4.8)$$

Im ν - B -Diagramm würde man also mehrere Linien erwarten, die allesamt den gleichen Achsenabschnitt und verschiedene, äquidistante Steigungen (mit $n = 1, 2, 3, \dots$) haben. Da dies jedoch nicht beobachtet wurde, wurde die Möglichkeit einer Ising-Kette und von Spinclustern somit ebenso ausgeschlossen.

Im Anschluss wurden die Energien einer Heisenberg-Kette berechnet [89]. Der Hamilton-Operator sieht dann wie folgt aus:

$$\begin{aligned} \hat{H} = \sum_{i=1}^N & (-J_{\text{MnNi}}(\hat{S}_{\text{Mn}1,i}\hat{S}_{\text{Ni},i} + \hat{S}_{\text{Ni},i}\hat{S}_{\text{Mn}2,i}) \\ & - J_{\text{MnMn}}\hat{S}_{\text{Mn}2,i}\hat{S}_{\text{Mn}1,i+1} \\ & + D(\hat{S}_{\text{Mn}1,i,z}^2 + \hat{S}_{\text{Mn}2,i,z}^2)) + \hat{H}_{ze} \end{aligned} \quad (4.9)$$

Die Energien dieses Hamilton-Operators passen in der Tat gut zu den ESR-Daten. Die dabei verwendeten Parameter lauten $J_{\text{MnNi}} = -37.2$ K, $J_{\text{MnMn}} = 1.3$ K, $D_{\text{Mn}} = -5.1$ K, $D_{\text{Ni}} = 0$, $g = 2$, was gut mit den über SQUID-Magnetometrie ermittelten Daten übereinstimmt. Die Nullfeldaufspaltung von Nickel wurde auf null gesetzt, da sie kaum einen Einfluss auf die Spektren hat. Dies liegt zum einen daran, dass die Energiedifferenz vom Grundzustand zum ersten angeregten Zustand für Mangan $3D$ und für Nickel nur D beträgt. Deutlich stärker fällt aber ins Gewicht, wenn man den Wert für $D_{S=3}$ unter der Annahme berechnet, dass man sich im Grenzfall starker Kopplungen befindet. Man erhält $D_{S=3} = 0.54D_{\text{Mn}} + 0.0067D_{\text{Ni}}$, was zeigt, dass die Nullfeldaufspaltung der Trimere fast ausschließlich von Mangan dominiert wird. Da die Spektren mit einem Heisenberg-Hamilton-Operator erklärt werden konnten, folgerten Oshima *et al.*, dass die Anregung in eine Spinwelle die Ursache für die beobachtete ESR-Linie ist. Die beiden unterschiedlichen Signale stehen für Übergänge bei longitudinalem und transversalem Magnetfeld.

Berechnet man alle Energiezustände ohne äußeres Magnetfeld durch Diagonalisierung der Hamilton-Matrix und trägt dabei den niedrigsten Energiezustand jedes $S_{z,tot}$ -Multipletts über $S_{z,tot}$ auf, erhält man eine Struktur wie in Abbildung 4.14. Die dort dargestellte Auftragung basiert auf einem Kettenfragment, bestehend aus drei Trimeren. Alle Kettenfragmente wurden unter periodischen Randbedingungen gerechnet, das heißt

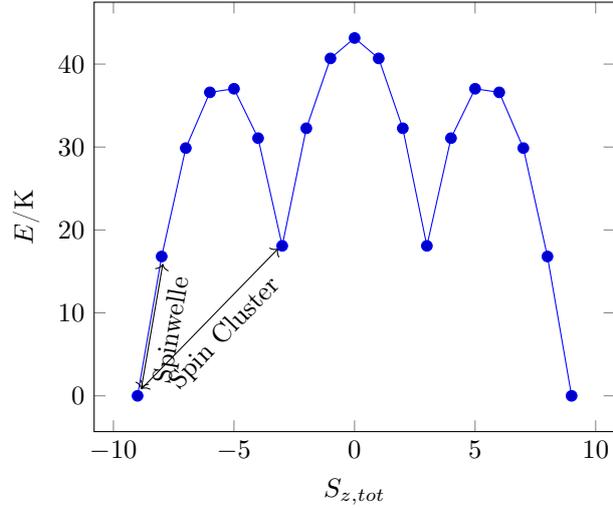


Abbildung 4.14.: Die Energien eines Kettensegments von drei Dimeren von $\mathbf{3}$ unter Annahme von Kopplungen nach dem Heisenberg-Modell. Dargestellt ist jeweils die tiefste Energie eines jeden S_z -Multipletts, was $k = 0$ entspricht. Nach Oshima *et al.* ist der Übergang von $S_z = -9$ nach $S_z = -8$ eine Spinwelle, während der Übergang von $S_z = -9$ nach $S_z = -3$ einem Spincluster entspricht.

mit einer Kopplung zwischen dem ersten und dem letzten Mangan-Ion. Im Grundzustand stehen die Spins der Mangan-Ionen parallel, und die Spins der Nickel-Ionen antiparallel, so dass $S_{z,tot} = \pm 9$ gilt. Für Zustände mit betragsgrößerem $S_{z,tot}$ müssten die Spins der Nickel-Ionen mit denen der Mangan-Ionen parallel stehen, was jedoch aufgrund der sehr starken antiferromagnetischen Wechselwirkung zu sehr hohen Energien führt, so dass diese Zustände nicht berücksichtigt wurden.

Beim Betrachten der Abbildung fällt auf, dass sich drei lokale Maxima ergeben. Dazwischen liegen lokale Minima bei exakt $S_{z,tot} = \pm 3$. Wenn man für die Trimere von $S = 3$ -Einheiten ausgeht, so sind an diesen Minima jeweils ein Spin vollständig umgeklappt. Aufgrund der ferromagnetischen Wechselwirkung zwischen den Spins ist die Energie gegenüber dem Grundzustand leicht erhöht. Bei den Zuständen dazwischen sind die Spins nur teilweise umgeklappt, und aufgrund der negativen Nullfeldaufspaltung sind die Energien hier erhöht.

Für längere Ketten wiederholt sich diese Struktur: Bei $S_{z,tot} = 3N - 6, 3N - 12, 3N -$

18, ... findet sich jeweils ein lokales Minimum, und dazwischen wiederholt sich der Anstieg wie zwischen $S_z^{tot} = \pm 3$ in Abbildung 4.14. Die einzelnen Energien variieren dabei $N = 2$ nach $N = 3$ um weniger als 0.1 %, so dass ein exzellentes Konvergenzverhalten vorliegt.

Die Argumentation von Oshima *et al.* ist nun wie folgt: Der Übergang von $S_z^{tot} = \pm 3N$ nach $S_z^{tot} = \pm(3N - 1)$, also mit $\Delta S_z^{tot} = 1$, entspreche einer Spinwelle. Diese habe die Wellenzahl $k = 0$, da der Zustand mit der niedrigsten Energie betrachtet wurde und ist somit per ESR-Spektroskopie anregbar. Der Übergang von $S_z^{tot} = \pm 3N$ nach $S_z^{tot} = \pm(3N - 6)$, also mit $\Delta S_z^{tot} = 6$, entspreche hingegen einem Spincluster. Diese Auffassung kommt daher, dass sie auf das ursprüngliche Ising-Modell rekurrieren, bei dem tatsächlich nur der Maximal- und Minimalwert für die z -Komponente erlaubt ist. Im modifizierten Ising-Modell hingegen, das nur auf die Anisotropie der Kopplung abzielt und ansonsten alle Spinzustände zulässt, entspräche der Übergang mit $\Delta S_z^{tot} = 1$ ebenso einem Spincluster.

Weiterhin argumentieren Oshima *et al.*, dass die Spinwelle deswegen beobachtet werde, weil sie energetisch tiefer als der Spincluster liege. Dies ändere sich jedoch bei steigender Nullfeldaufspaltung, denn die Anregungsenergie für die Spinwelle steige linear mit steigendem $|D_{Mn}|$ an, während die Anregungsenergie für den Spincluster schnell auf einen konstanten Wert konvergiere, der vor allem von J_{MnMn} abhängt. Ab $D_{Mn} = -5.7$ K sei daher die Energie für den Spincluster geringer als die Energie für die Spinwelle und müsste dann eine Rolle spielen.

Die bisherigen Betrachtungen waren nur für den Fall ohne äußeres Magnetfeld, also für den Übergang, der in den FDMR-Spektren (Abbildung 4.13) beobachtet wurde. Bei longitudinalem Magnetfeld ist der Fall trivial, denn der hierfür benötigte Zeeman-Term mit $\vec{B} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & B_z \end{pmatrix}$ kommutiert mit dem Term der Nullfeldaufspaltung und dem Heisenberg-Austauschterm. Die Eigenvektoren bleiben daher unbeeinflusst, und für die Energie addiert sich lediglich ein Term, der proportional zum Magnetfeld ist, so dass man erwartet, dass das Signal mit steigendem Feld linear ansteigt, was tatsächlich beobachtet wurde (Signal I). Man würde prinzipiell auch einen absteigenden Ast erwarten, da der Übergang aus $S_{z,tot} = +3N$ oder aus $S_{z,tot} = -3N$ stattfinden kann. Dieser wurde jedoch weder hier noch in der Literatur beobachtet. Man könnte dies damit erklären, dass die Verbindung aufgrund der langsamen Relaxation der Magnetisierung nicht im thermodynamischen Gleichgewicht gemessen wurde, aber bei 5 K beträgt die Relaxationszeit nur noch ca. 1×10^{-4} s [33] und ist damit zu vernachlässigen. Andererseits könnte man

argumentieren, dass der absteigende Ast einem Übergang aus einem angeregten Zustand heraus entspricht, die weniger intensiv als Übergänge aus dem Grundzustand sind. Da die Linien in den Spektren sehr breit und die Signale nicht allzu intensiv sind, ist denkbar, dass der Übergang deswegen nicht beobachtet wird.

Bei transversalem Magnetfeld ergeben sich jedoch mehrere Schwierigkeiten, da der Zeeman-Term nicht mehr mit dem Term für die Nullfeldaufspaltung kommutiert. Zum einen sind die Matrizen in keiner gängigen Basis mehr blockdiagonal, so dass die Diagonalisierung deutlich aufwendiger wird. Zum anderen ist die Quantenzahl S_z nicht mehr definiert und die Zustandsvektoren sind eine unbekannte Funktion des Magnetfeldes, so dass die Zustände nicht mehr eindeutig identifiziert werden können. Somit muss die gesamte Hamilton-Matrix bei verschiedenen Magnetfeldern diagonalisiert werden, was aufgrund der Größe der Matrix nur numerisch möglich ist. Da die Energie, die zu einem Zustand gehört, als Funktion des Feldes stetig sein sollte, kann man diese bei hinreichend kleinen Magnetfeldschritten zu durchgängigen Kurven verbinden. Verfolgt man diese Kurven ins Nullfeld zurück, so kann man die Zustände dennoch identifizieren.

Verfolgt man dabei den Übergang, den man im Nullfeld sieht, mit steigendem transversalem Magnetfeld, erhält man einen Verlauf für die Energiedifferenz wie in Abbildung 4.15. Die hier berechneten Werte weichen stark von denen ab, die Oshima *et al.* veröffentlichten [79, Abbildung 4], denn dort ist das Minimum der Kurve bei rund 6 T und 0 GHz. Zudem liegen die gemessenen Werte für Signal II deutlich von der hier berechneten Kurve entfernt. Auch würde man bei den Spektren zwischen 180 GHz und 220 GHz ein weiteres ESR-Signal bei tieferen Magnetfeldern von rund 4 T bis 6 T erwarten, sowohl mit der hier berechneten Kurve als auch mit der in der Literatur beschriebenen Kurve. Dieses Signal wurde jedoch weder hier noch in der Literatur beobachtet.

Neben der Tatsache, dass gewisse Teile der Analyse von Oshima *et al.* nicht reproduzierbar sind, ist deren Interpretation auch sonst problematisch. Denn ob ein spektroskopischer Übergang beobachtet wird, hängt weniger davon ab, ob es einen energetisch günstigeren gibt. Unmittelbar nach der Absorption befindet sich das System nicht mehr im thermodynamischen Gleichgewicht, weshalb die Besetzung energetisch ungünstiger Zustände durchaus denkbar ist. Stattdessen lautet die Frage, ob für diesen Übergang das Übergangsmatrixelement ungleich null ist. Da jedoch das ursprüngliche Ising-Modell, wie bereits in Abschnitt 2.1 erwähnt, keine realistischen Zustandsvektoren liefert, ist auch nicht davon auszugehen, dass realistische Übergangsmatrixelemente berechnet wer-

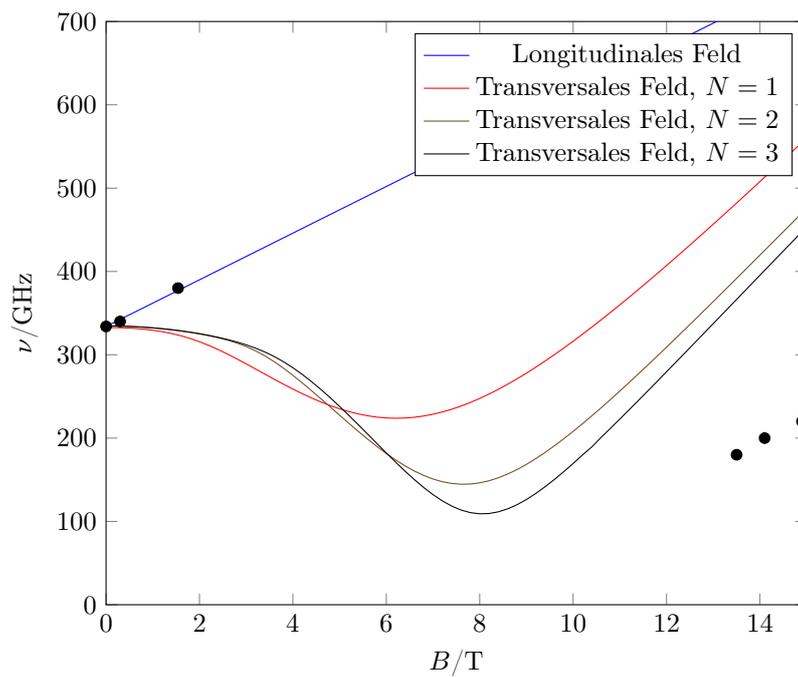


Abbildung 4.15.: Die Lage der ESR-Übergänge wie in [79] berechnet gemäß dem Heisenberg-Modell. Im Vergleich zur Literatur ist der Verlauf für Übergänge bei transversalem Magnetfeld nicht reproduzierbar, und die gemessenen Übergänge weichen deutlich von den theoretischen Kurven ab.

den können. Des weiteren wurden die Energien in Abbildung 4.14 mit dem Heisenberg-Modell berechnet. Doch selbst das vollständige Umklappen eines Spins im Heisenberg-Modell führt nicht dazu, dass die Anregung plötzlich lokal ist, denn die Ursache dafür, dass im Heisenberg-Modell die Anregungen über die ganze Kette delokalisiert sind, sind die Auf- und Absteigeoperatoren in Gleichung (2.9), die auch wirken, wenn ein Spin vollständig umklappt. Denn ansonsten wäre es für eine Kette mit $S = \frac{1}{2}$ unmöglich, zwischen Spincluster und Spinwellen zu unterscheiden, da hier ausschließlich das vollständige Umklappen des Spins möglich ist.

4.2.1.2. Eigene Analyse

Heisenberg-Modell Daher wurde die Analyse der HF-ESR-Spektren wiederholt. Begonnen wurde mit dem Heisenberg-Modell mit Hamilton-Operator (4.9). Für das Nullfeld und longitudinales Magnetfeld wurde die Analyse übernommen. Für das transversale Magnetfeld wurde die Analyse jedoch aufgrund der Unstimmigkeiten in der Literatur wiederholt. Um zu bestimmen, welcher Übergang beobachtet wird, wurde das Übergangsmatrixelement gemäß Gleichung (2.49) berechnet.

Für gewöhnlich ist das Koordinatensystem so definiert, dass das statische Magnetfeld \vec{B}_0 entlang der z -Achse und das Mikrowellenmagnetfeld \vec{B}_1 entlang der x -Achse orientiert ist. In einer Pulverprobe findet man verschiedene Orientierungen für die einzelnen Moleküle vor. Mittels Drehmatrizen muss man daher die Tensoren drehen, die im Hamilton-Operator vorkommen. Man erhält somit für jede Orientierung einen unterschiedlichen Hamilton-Operator mit jeweils unterschiedlichen Eigenvektoren, die jeweils unterschiedliche Übergangsmatrixelemente liefern.

Mathematisch äquivalent dazu ist eine andere Methode, bei der die Vektoren \vec{B}_0 und \vec{B}_1 vertauscht wurden. Für das longitudinale Magnetfeld bleiben diese wie gehabt, und für das transversale Magnetfeld ist \vec{B}_0 entlang der x -Achse orientiert, \vec{B}_1 entlang der z -Achse. Für den Hamilton-Operator ändert sich somit der Zeeman-Term, für das Übergangsmatrixelement der anzuwendende Operator (siehe auch Abbildung 4.16).

Man erhält folgende Ausdrücke für die Übergangsmatrixelemente bei longitudinalem und transversalem Magnetfeld:

$$I_{long} = |\langle f(B_z) | \hat{S}_x | i(B_z) \rangle|^2 = |\langle f(B_z) | \frac{1}{2}(\hat{S}_+ + \hat{S}_-) | i(B_z) \rangle|^2 \quad (4.10)$$

$$I_{trans} = |\langle f(B_x) | \hat{S}_z | i(B_x) \rangle|^2 = |\langle f(B_y) | \hat{S}_z | i(B_y) \rangle|^2 \quad (4.11)$$

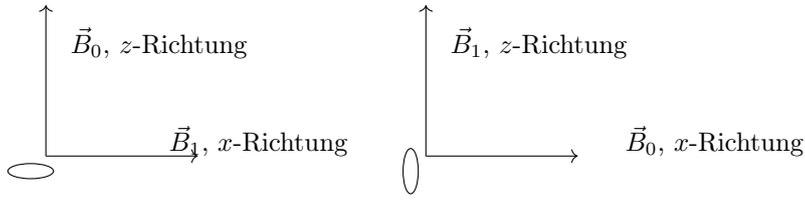


Abbildung 4.16.: Berechnung der Übergangsmatrixelemente für das transversale Magnetfeld. Die Tensoren sind hier als Ellipse für einen prolaten, axialen Tensor dargestellt. Links ist die Situation wie in einer Pulverprobe: Das äußere Magnetfeld und das Mikrowellenmagnetfeld sind weiterhin in z - bzw. x -Richtung orientiert, aber die Tensoren sind verdreht. Rechts ist die Situation, wie sie hier gerechnet wurde: Das äußere Magnetfeld und das Mikrowellenmagnetfeld sind nun in x - bzw. z -Richtung, und die Tensoren sind wie gehabt.

Dabei bedeutet $|i(B_q)\rangle$ bzw. $|f(B_q)\rangle$, dass das Magnetfeld im Zeeman-Term entlang der Koordinate q ausgerichtet ist.

Aus dem Grundzustand erhält man bei transversalem Magnetfeld lediglich einen sehr starken Übergang zwischen den Zuständen, die im Nullfeld die beiden entarteten Grundzustände darstellen, für die jeweils $S_z^{tot} = \pm 3N$ gilt. Mit steigendem transversalen Feld wird die Entartung langsam aufgehoben, bis die Energiedifferenz zwischen diesen Zuständen stark ansteigt und in einen annähernd linearen Zusammenhang zwischen Energie und Magnetfeld übergeht. Dies ist der Fall, wenn der Zeeman-Term den Hamilton-Operator dominiert und alle anderen Terme vernachlässigbar sind. Je größer daher die Austausch- und die Nullfeldwechselwirkung sind, bei desto höheren Magnetfeldern beginnt die Energiedifferenz des Übergangs anzusteigen.

Die Energiedifferenz und das Übergangsmatrixelement dieses Übergangs sind in Abbildung 4.17 dargestellt. Sie wurden mit den Parametern $J_{MnNi} = -37(2)$ K, $J_{MnMn} = 1.2(4)$ K und $D_{Mn} = -5.0(1)$ K und für $N = 2$ und $N = 3$ mit jeweils periodischen Randbedingungen gerechnet. Das Konvergenzverhalten der Energiedifferenz für die steigende Kettenlänge ist sehr gut. Die Abweichungen von $N = 2$ nach $N = 3$ liegen bei Feldern über 12 T bei weniger als 2%. Das Übergangsmatrixelement geht für niedrige Felder gegen $9N^2$. Hier sollte jedoch kein Übergang zu beobachten sein, da die Energiedifferenz und somit auch die Populationsdifferenz sehr gering ist und dieser Frequenzbereich

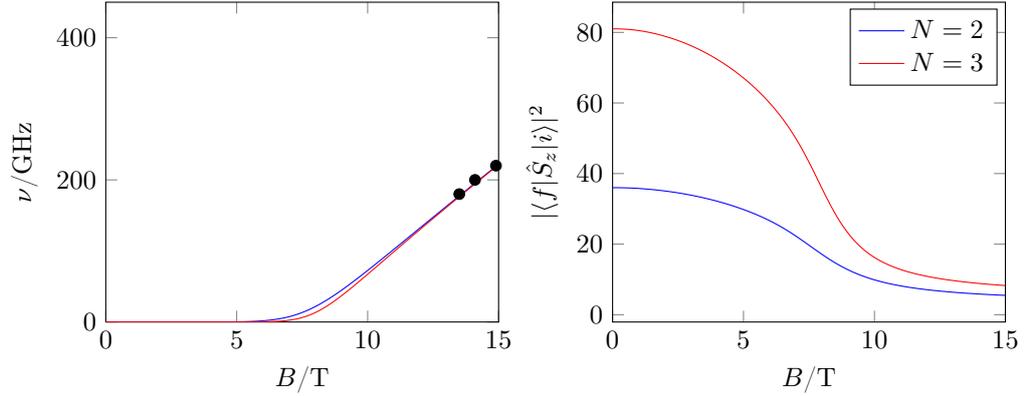


Abbildung 4.17.: Der ESR-Übergang beim Heisenberg-Modell für transversales Magnetfeld. Links ist die Energiedifferenz und rechts das Übergangsmatrixelement in Abhängigkeit des Magnetfelds.

auch instrumentell nicht zugänglich ist. Mit steigendem Magnetfeld nimmt das Übergangsmatrixelement rasch ab. In dem Bereich, in dem die Energiedifferenz linear mit dem Magnetfeld ansteigt, ist es annähernd konstant und fällt nur noch langsam ab. Für kleine Magnetfelder divergiert das Übergangsmatrixelement zwar stark mit steigender Kettenlänge, aber in diesem Bereich ist der Übergang ohnehin nicht zu beobachten. Im relevanten Bereich ist die Differenz von $N = 2$ nach $N = 3$ deutlich geringer, so dass eine Konvergenz auf einen konstanten Wert angenommen werden kann.

Somit löst die hier verwendete Analyse der Spektren das Problem, dass bei tiefen Magnetfeldern und tiefen Frequenzen ein Übergang fehlt. Des weiteren lassen sich die Spektren mit dem Heisenberg-Modell erklären, was somit ebenso wie in der Literatur auf das Vorhandensein einer kollektiven Anregung hinweist.

Ising-Modell Dennoch wurde zusätzlich versucht, ob nicht auch das Ising-Modell geeignet wäre, um die Spektren zu beschreiben. Hierfür wurde folgender Hamilton-Operator angenommen:

$$\begin{aligned}
 \hat{H} = \sum_{i=1}^N & (-J_{\text{MnNi}}(\hat{S}_{\text{Mn}1,i,z}\hat{S}_{\text{Ni},i,z} + \hat{S}_{\text{Ni},i,z}\hat{S}_{\text{Mn}2,i,z}) \\
 & - J_{\text{MnMn}}\hat{S}_{\text{Mn}2,i,z}\hat{S}_{\text{Mn}1,i+1,z} \\
 & + D(\hat{S}_{\text{Mn}1,i,z}^2 + \hat{S}_{\text{Mn}2,i,z}^2)) + \hat{H}_{ze}
 \end{aligned} \tag{4.12}$$

Bei Spinclustern gibt es im Gegensatz zu Spinwellen keine Wellenzahl k , so dass man nicht mehr einfach davon ausgehen kann, dass die Anregung in den energetisch niedrigsten Zustand stattfindet. Um zu bestimmen, welche Übergänge stattfinden, wurden Übergangsmatrixelemente wie schon für das Heisenberg-Modell berechnet.

Zuerst wurden die Übergangsmatrixelemente im Nullfeld unter periodischen Randbedingungen berechnet. Aus dem Grundzustand erhält man hier insgesamt $3N$ Übergänge. Da man im Ising-Modell lokale Anregungen hat, gibt es pro Spin genau eine Anregung. Alle Übergänge sind aus dem Grundzustand mit $S_{z,tot} = \pm 3N$ in einen Zustand mit $S_{z,tot} = \pm(3N-1)$. Die Auswahlregel $\Delta S_z = \pm 1$ gilt weiterhin, während die Auswahlregel $\Delta S = 0$ aufgehoben ist, weil der Hamilton-Operator 4.12 nicht mit \hat{S}^2 kommutiert. Eine Anregung vom Grundzustand unmittelbar in einen zwei- oder höherzähligen Spincluster ist entgegen der Behauptung von Oshima *et al.* nicht möglich, weshalb die Tatsache, dass neben Signal I keine weiteren Signale in diesem Frequenz-Feld-Bereich auftauchen, kein Argument entgegen dem Ising-Modell ist. Für die Mangan- und die Nickel-Spins erhält man jeweils unterschiedliche Anregungen. Für die Mangan-Spins erhält man $2N$ Übergänge mit $\Delta E = |J_{MnNi}| + 2J_{MnMn} + 3|D|$. Für die Nickelspins erhält man N Übergänge mit $\Delta E = 4|J_{MnNi}|$. Alle Übergänge haben das gleiche Übergangsmatrixelement 2.

Um den Nullfeldübergang zu erklären, muss man die Parameter im Vergleich zum Heisenberg-Modell deutlich absenken. Eine Spinwelle hat bei gleichem J eine deutlich niedrigere Energie als ein Spincluster, da die Delokalisierung der Anregung die Energie absenkt, was auch im direkten Vergleich von Gleichung (2.7) mit Gleichung (2.15) ersichtlich ist. Setzt man die gefundenen Parameter des Heisenberg-Modells für den Mangan-Übergang ein, erhält man eine Frequenz von 1148 GHz, was deutlich zu hoch ist. Der Übergang für die Nickelspins liegt bei derselben Kopplungsstärke wie im Heisenberg-Modell bei 3100 GHz. Selbst wenn die Kopplungsstärke deutlich geringer sein sollte, ist dennoch davon auszugehen, dass der Übergang außerhalb des Messbereichs liegt.

Für ein longitudinales Magnetfeld ist die Situation wieder trivial: Man erhält Signal I und $g = 2$. Für das transversale Magnetfeld erhält man die gleichen Resultate wie schon beim Heisenberg-Modell (Abbildung 4.18): Es ist der Übergang zwischen den Zuständen, die im Nullfeld die beiden entarteten Grundzustände darstellen, für die $S_{z,tot} = \pm 3N$ gilt. Für eine genauere Beschreibung wird auf das Heisenberg-Modell verwiesen. Mit den Parametern $J_{MnMn} = 1.5(1)$ K, $J_{MnNi} = -4.0(1)$ K und $D_{Mn} = -3.0(1)$ K kann man die experimentellen Daten reproduzieren. Zwar scheinen die Spektren mit dem Ising-

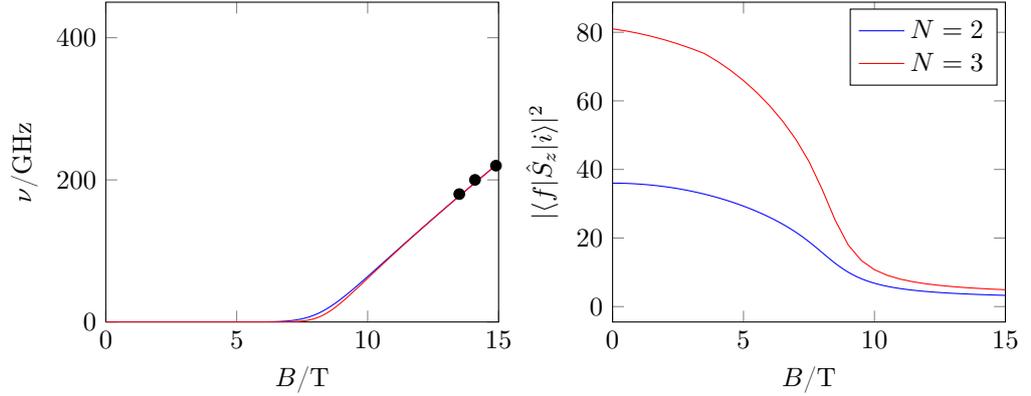


Abbildung 4.18.: Der ESR-Übergang beim Ising-Modell für transversales Magnetfeld. Links ist die Energiedifferenz und rechts das Übergangsmatrixelement in Abhängigkeit des Magnetfelds.

Modell gut zu erklären zu sein, jedoch ist der verwendete Parametersatz nicht mit den magnetometrisch bestimmten Daten in Einklang zu bringen. Somit könnte man an dieser Stelle eine eindeutige Entscheidung zugunsten kollektiver Anregungen treffen.

Halb-Ising-Modell Dennoch wurde ein weiteres Modell versucht, bei dem innerhalb der Trimere, zwischen den Mangan- und den Nickel-Spins, Heisenberg-Kopplungen und zwischen den Trimeren, zwischen den Mangan-Spins, Ising-Kopplungen angenommen wurden, was zu folgendem Hamilton-Operator führt:

$$\begin{aligned}
 \hat{H} = \sum_{i=1}^N & (-J_{\text{MnNi}}(\hat{S}_{\text{Mn}1,i}\hat{S}_{\text{Ni},i} + \hat{S}_{\text{Ni},i}\hat{S}_{\text{Mn}2,i}) \\
 & - J_{\text{MnMn}}\hat{S}_{\text{Mn}2,i,z}\hat{S}_{\text{Mn}1,i+1,z} \\
 & + D(\hat{S}_{\text{Mn}1,i,z}^2 + \hat{S}_{\text{Mn}2,i,z}^2)) + \hat{H}_{ze}
 \end{aligned} \tag{4.13}$$

Dieses Modell wird im Folgenden als »Halb-Ising-Modell« bezeichnet. Es passt sehr gut zu den magnetometrischen Daten, denn für tiefe Temperaturen wurde die Mangan-Mangan-Kopplung dort ebenfalls mit dem Ising-Modell beschrieben [33]. Für hohe Temperaturen wurde zwar eine Heisenberg-Kopplung zwischen den Mangan-Ionen angenommen, die jedoch lediglich aus der Mean-Field-Näherung bestimmt wurde, welche nicht sehr exakt ist. Für die dynamischen magnetischen Eigenschaften wurden die Trimere als $S = 3$ -Spins genähert, was bei tiefen Temperaturen eine sinnvolle Näherung ist, die wiederum über

Ising-Kopplungen verbunden sind. Spinwellen sind auch für finite magnetische Cluster bekannt [90, 91], so dass sich innerhalb eines Trimers eine solche ausbilden könnte, jedoch kann sich diese aufgrund der Ising-Kopplung zwischen den Trimern nicht über die gesamte Kette erstrecken, so dass man hier nicht von einer kollektiven Anregung über die gesamte Kette sprechen kann.

Für die Übergänge im Nullfeld erhält man aus dem Grundzustand N Übergänge mit einem Übergangsmatrixelement von jeweils 6. Da es sich um lokale Anregungen innerhalb eines Trimers handelt, findet man auch einen Übergang je Trimer. Für die Energie gibt es keinen einfachen Ausdruck wie für das Ising-Modell. Verwendet man die gleichen Werte für die Parameter wie im Heisenberg-Modell, erhält man den zu hohen Wert für den Nullfeldübergang von 411 GHz. Wie bereits beim Ising-Modell diskutiert, haben lokale Anregungen bei gleicher Kopplungsstärke eine höhere Energie als kollektive Anregungen.

Für das longitudinale Magnetfeld erhält man wieder Signal I, und für das transversale Magnetfeld wieder die gleiche Situation wie bereits im Heisenberg- und im Ising-Modell. Die Energiedifferenz und das Übergangsmatrixelement für den Übergang bei transversalem Magnetfeld ist in Abbildung 4.19 zu sehen. Der verwendete Parametersatz lautet $J_{\text{MnNi}} = -37(1) \text{ K}$, $J_{\text{MnMn}} = 1.2(1) \text{ K}$ und $D_{\text{Mn}} = -4.1(1) \text{ K}$. Die Energiebarriere eines isolierten Trimers beträgt mit diesen Parametern 23.8 K (siehe Abbildung 4.20), was mit Gleichung (1.2) eine Energiebarriere von $\Delta_{\text{theo}} = 67 \text{ K}$ ergibt, was nahe der experimentell gefundenen Barriere von $\Delta_{\text{exp}} = 71 \text{ K}$ liegt.

Zusammenfassung Es wurde versucht, die Spektren mit drei verschiedenen Modellen zu erklären: dem Heisenberg-Modell, dem Ising-Modell und dem Halb-Ising-Modell (Tabelle 4.3). Direkt verworfen werden kann dabei das Ising-Modell, da seine Parameter sehr unrealistisch sind, wenn man sie mit den magnetometrisch ermittelten vergleicht. Die Parameter für das Halb-Ising- und das Heisenberg-Modell sind sich wiederum sehr ähnlich, was daran liegt, dass lediglich die Art der Kopplung zwischen den Mangan-Ionen geändert wird. Diese wiederum ist jedoch der betragsmäßig kleinste Parameter und hat daher nur einen geringen Einfluss auf das Verhalten des Systems. Einzig aufgrund der ESR-Spektren ist nicht zweifelsfrei zwischen dem Heisenberg- und dem Halb-Ising-Modell zu entscheiden, was auch bedeutet, dass nicht zweifelsfrei zwischen lokalen und kollektiven Anregungen unterschieden werden kann. Dies motiviert, die Verbindung ebenso mittels INS zu untersuchen, was in Abschnitt 4.5 beschrieben ist. Zuvor sollen jedoch noch die

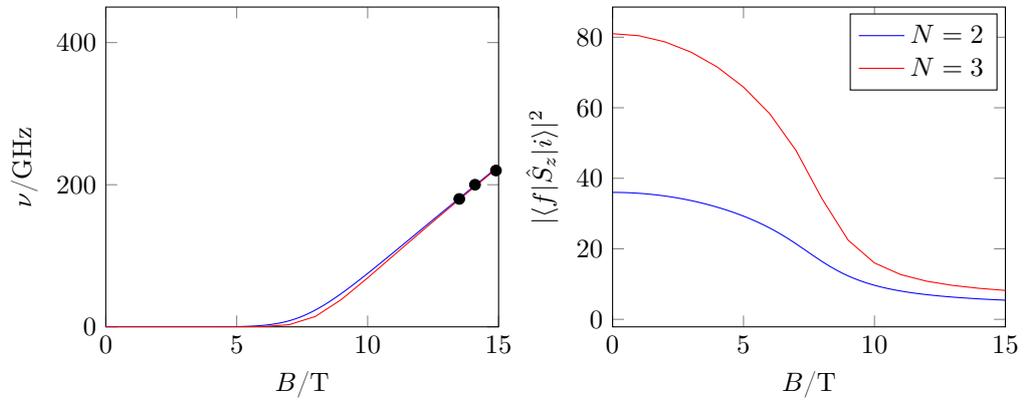


Abbildung 4.19.: Der ESR-Übergang beim Halb-Ising-Modell für transversales Magnetfeld. Links ist die Energiedifferenz und rechts das Übergangsmatrixelement in Abhängigkeit des Magnetfelds.

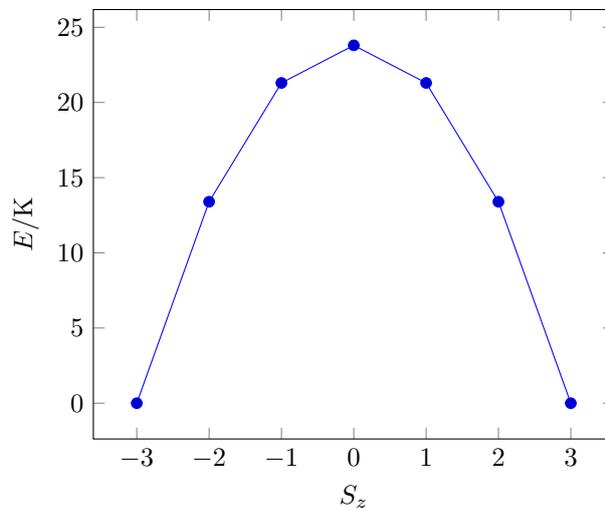


Abbildung 4.20.: Energiebarriere eines isolierten Trimers für das Halb-Ising-Modell. Dargestellt ist das tiefste $S = 3$ -Multipllett, das mit $\Delta = 23.8$ K zu $D_{S=3} = -2.6$ K führt.

Tabelle 4.3.: Die erhaltenen Parameter des Spinsystems für die drei verschiedenen Modelle. In der Spalte »Visualisierung« steht ein H für eine Heisenberg-Kopplung, ein I für eine Ising-Kopplung.

Modell	Visualisierung	J_{MnMn}/K	J_{MnNi}/K	D_{Mn}/K
Heisenberg	$\dots\text{Mn}\text{---}^H\text{---}\text{Mn}\text{---}^H\text{---}\text{Ni}\text{---}^H\text{---}\text{Mn}\text{---}^H\text{---}\text{Mn}\dots$	-37(2)	1.2(4)	-5.0(1)
Ising	$\dots\text{Mn}\text{---}^I\text{---}\text{Mn}\text{---}^I\text{---}\text{Ni}\text{---}^I\text{---}\text{Mn}\text{---}^I\text{---}\text{Mn}\dots$	-4.0(1)	1.5(1)	-3.0(1)
Halbising	$\dots\text{Mn}\text{---}^I\text{---}\text{Mn}\text{---}^H\text{---}\text{Ni}\text{---}^H\text{---}\text{Mn}\text{---}^I\text{---}\text{Mn}\dots$	-37(1)	1.2(1)	-4.1(1)

ESR-Spektren weiterer Verbindungen besprochen werden.

4.3. Mn_2Fe

$(\text{NEt}_4)[\text{Mn}_2(5\text{-MeOsalen})_2\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (**4**, 5-MeO- H_2salen = 5-Methoxy-Bis(salicyliden)-tetramethylethylendiamin) wurde ursprünglich 2005 von der Arbeitsgruppe von R. Clérac synthetisiert und magnetometrisch untersucht [34]. Die Verbindung ähnelt strukturell den bereits beschriebenen **1**, **2** und **3**. Abermals sind zwei Mangan(III)-Ionen jeweils von einem Salen-Liganden koordiniert, die wiederum über π - π -Stapelwirkungen verbunden sind. An die freie Koordinationsstelle, die jedes Mangan-Ion aufweist, koordiniert das Stickstoff-Atom eines Cyanid-Ions. Das Kohlenstoffatom desselben Cyanid-Ions koordiniert an ein Eisen(III)-Ion, das wiederum oktaedrisch von sechs Cyanid-Ionen umgeben ist. Das Cyanid-Ion, das gegenüber dem verbrückenden Cyanid-Ion liegt, koordiniert an ein weiteres Mangan-Ion, so dass sich eine Kette aus Mn-Fe-Mn-Einheiten ausbildet (siehe auch Abbildung 4.21).

Die Mangan-Ionen sind im Zustand $S = 2$, die Eisen-Ionen aufgrund der Cyanid-Liganden, die als π -Akzeptoren für eine starke Ligandenfeldaufspaltung sorgen, im Zustand $S = \frac{1}{2}$. Das System lässt sich mit dem folgenden Hamilton-Operator beschreiben:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -J_{\text{MnMn}} \sum_{i=1}^N \hat{S}_{\text{Mn}2,i} \hat{S}_{\text{Mn}1,i+1} - J_{\text{MnFe}} \sum_{i=1}^N (\hat{S}_{\text{Mn}1,i} + \hat{S}_{\text{Mn}2,i}) \hat{S}_{\text{Fe},i} \\ & + D_{\text{Mn}} \sum_{i=1}^N (\hat{S}_{z,\text{Mn}1,i}^2 + \hat{S}_{z,\text{Mn}2,i}^2) + \hat{H}_{ze} \end{aligned} \quad (4.14)$$

Innerhalb des Trimers herrscht eine starke ferromagnetische Kopplung, die den Wert $J_{\text{MnFe}} = 13 \text{ K}$ hat. Die Kopplung zwischen den Mangan-Ionen ist ebenfalls ferromagne-

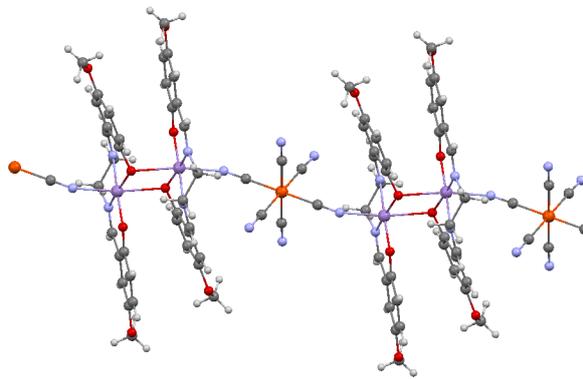


Abbildung 4.21.: Die Struktur von **4**, bestimmt über Einkristallröntgendiffraktometrie [34]. In der Mitte ist die $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ -Einheit zu sehen, umgeben von den beiden Mangan-Ionen, die jeweils von einem Salen-Derivat umgeben sind. Diese Einheit bildet das Mn–Fe–Mn-Trimer. Um die Kette zu verdeutlichen, sind um dieses Trimer in beide Richtungen jeweils ein weiteres Mangan- und ein Eisen-Ion mit den zugehörigen Liganden abgebildet. Kohlenstoff ist grau, Wasserstoff weiß, Mangan dunkelviolet, Stickstoff hellviolett, Sauerstoff rot und Eisen orange.

tisch und wurde über die Mean-Field-Näherung zu $J_{\text{MnMn}} = 0.28 \text{ K}$ bestimmt. Bei tiefen Temperaturen können die Trimere somit als $S = \frac{9}{2}$ -Einheiten angenommen werden. Diese haben eine negative Nullfeldaufspaltung, deren Wert aus der Magnetisierungskurve eines Einkristalls mit $D_{S=9/2} = -0.94 \text{ K}$ bestimmt wurde.

Bei den dynamischen magnetischen Eigenschaften wurde eine langsame Relaxation bei Temperaturen bis 2.5 K festgestellt. Es ergaben sich zwei Energiebarrieren, einmal $\Delta_1 = 31 \text{ K}$ für Temperaturen über 1.4 K und einmal $\Delta_2 = 25 \text{ K}$ für Temperaturen unter 1.4 K . Die Ursache hierfür ist die endliche Größe des Systems (vgl. Abschnitt 2.1.3), was sich bei tiefen Temperaturen bemerkbar macht.

Strukturell verwandt ist die Verbindung $(\text{PPN})[\text{Mn}_2(\text{salphen})_2(\text{MeOH})_2\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (**5**, PPN^+ = Bis(triphenylphosphoranylid)ammonium, $\text{H}_2\text{salphen}$ = N,N' -Bis(salicyliden)-1,2-diaminobenzol), die 2015 erstmals synthetisiert und magnetometrisch untersucht wurde [92]. Hier findet sich ebenso das $\text{Mn}^{\text{III}}-\text{Fe}^{\text{III}}-\text{Mn}^{\text{III}}$ -Motiv, wobei die Salen-Derivate hier nur einfach vorkommen; an die freie Koordinationsstelle des Mangans koordiniert hier kein weiteres Salen-Derivat, sondern ein Methanol-Molekül. Es handelt sich somit um ein monomeres Äquivalent zur Kette **4**, das durch den Vergleich erlaubt, die Effekte der Kette zu beobachten.

Verbindung **5** ist ein SMM mit einer ferromagnetischen Kopplung $J_{\text{MnFe}} = 12.9(1) \text{ K}$ und negativer Nullfeldaufspaltung $D_{\text{Mn}} = -4.5 \text{ K}$. Die Relaxationszeit folgt einem Arrhenius-Gesetz mit einer Energiebarriere von $\Delta = 22.2 \text{ K}$.

4.3.1. Monomeres Äquivalent

Von **5** wurden HF-ESR-Spektren bei Frequenzen von 100 GHz bis 380 GHz und einer Temperatur von 5 K aufgenommen, die in Abbildung 4.22 zu sehen sind. Bei geringen Feldern findet sich für Frequenzen über 250 GHz ein intensives Signal, das mit steigender Frequenz linear zu größeren Feldern wandert (Signal Ia). Ebenso findet sich bei tieferen Frequenzen ein Signal, das bei sinkender Frequenz linear zu höheren Feldern wandert (Signal Ib). Durch Extrapolation der beiden Signale ins Nullfeld ergibt sich eine Anregungslücke von 250 GHz . Ein weiteres Signal findet sich bei tiefen Feldern und Frequenzen von über 180 GHz , das bei steigender Frequenz linear zu höheren Feldern wandert (Signal II). Ein absteigender Ast ist hier nur schwerlich zu beobachten, da die hierfür notwendigen Frequenzen instrumentell nicht zugänglich sind. Extrapolation ins Nullfeld

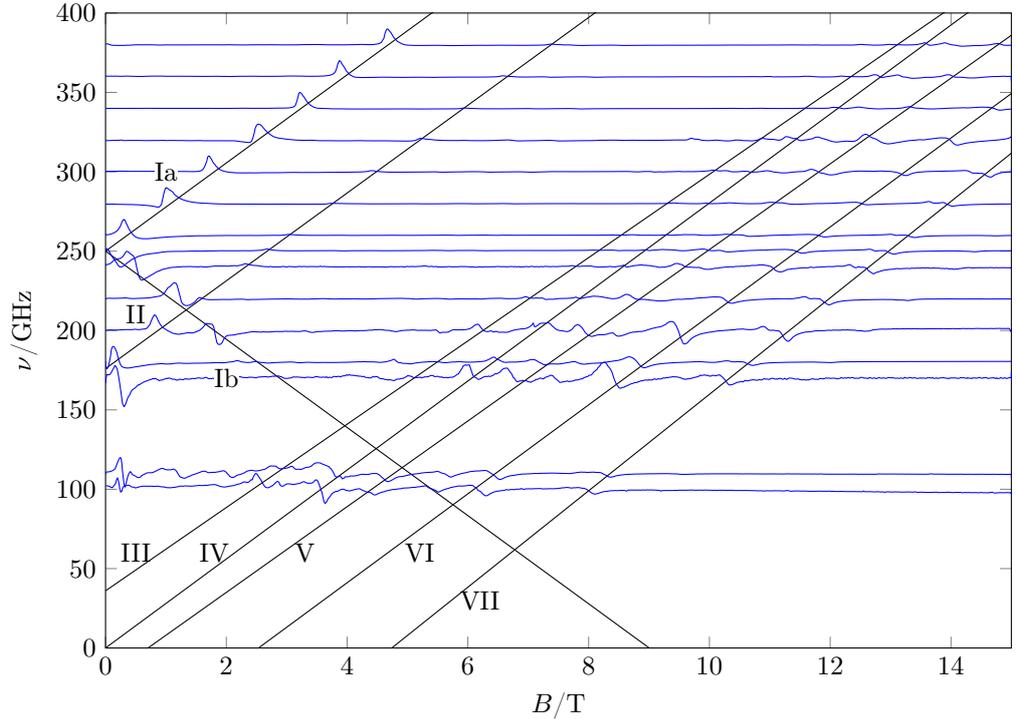


Abbildung 4.22.: Die ESR-Spektren von **5** bei 5 K. Die Spektren sind jeweils auf ihr Maximum normiert. Die schwarzen Linien wurden eingezeichnet, um die Positionen der ESR-Übergänge besser hervorzuheben.

ergibt hier eine Anregungslücke von 176 GHz. Weiterhin gibt es eine Reihe weiterer Signale unterschiedlicher Intensität bei höheren Feldern (Signal III–VII), die allesamt mit steigender Frequenz linear zu höheren Feldern wandern. Bei 100 GHz sind diese in einem Feldbereich von 2.5 T bis 8 T zu finden, und sie sind über den gesamten Frequenzbereich zu sehen, wobei bei hohen Frequenzen einige Signale über die maximale Magnetfeldstärke von 15 T hinauswandern und daher nicht mehr zu sehen sind.

Es wurde erst versucht, die Spektren mit einer Heisenberg-Kopplung und einer Nullfeldaufspaltung der Mangan-Ionen, also folgenden Hamilton-Operator, zu simulieren:

$$\begin{aligned}
 \hat{H} = & -J_{\text{MnFe}}(\hat{S}_{\text{Mn1}}\hat{S}_{\text{Fe}} + \hat{S}_{\text{Mn2}}\hat{S}_{\text{Fe}}) \\
 & + D_{\text{Mn}}(\hat{S}_{\text{Mn1},z}^2 + \hat{S}_{\text{Mn2},z}^2) \\
 & + E_{\text{Mn}}(\hat{S}_{\text{Mn1},x}^2 - \hat{S}_{\text{Mn1},y}^2 + \hat{S}_{\text{Mn2},x}^2 - \hat{S}_{\text{Mn2},y}^2)
 \end{aligned} \tag{4.15}$$

Jedoch gelang es nicht, brauchbare Spektren zu simulieren. Lediglich die Signale bei nied-

rigen Feldern konnten reproduziert werden, und dies auch lediglich mit unrealistischen Parametern, die stark von den magnetometrisch ermittelten abweichen. In strukturell verwandten Verbindungen, die jedoch Osmium und Ruthenium anstatt Eisen enthalten, konnten ESR- und INS-Spektren nur erklärt werden, indem eine anisotrope Kopplung angenommen wurde [92, 93], was bei Eisen(III)-Lowspin aufgrund des Einflusses des Bahndrehimpulses erwartet werden kann. Daher wurde folgender Hamilton-Operator angenommen:

$$\hat{H} = \hat{S}_{\text{Fe}} \mathbf{J} (\hat{S}_{\text{Mn},1} + \hat{S}_{\text{Mn},2}) + \hat{S}_{\text{Mn}1} \mathbf{D} \hat{S}_{\text{Mn}1} + \hat{S}_{\text{Mn}2} \mathbf{D} \hat{S}_{\text{Mn}2} \quad (4.16)$$

Das Koordinatensystem wurde dabei so gewählt, dass \mathbf{J} eine Diagonalmatrix ist. Der Tensor \mathbf{D} kann relativ zum Austauschensor verdreht sein, so dass er nicht notwendigerweise diagonal ist. Der diagonalisierte Tensor $\tilde{\mathbf{D}} = \text{diag}(-1/3D \quad -1/3D \quad 2/3D)$ kann durch eine Rotationsmatrix in \mathbf{D} überführt werden:

$$\mathbf{D} = \mathbf{R} \tilde{\mathbf{D}} \mathbf{R}^{-1} \quad (4.17)$$

Unter der Annahme, dass die Hauptachsen von \mathbf{J} auf den CN-Fe-Bindungen liegen, und dass die z -Achse von $\tilde{\mathbf{D}}$ auf der Jahn-Teller-Achse des Oktaeders liegt, erhält man

$$\mathbf{R} = \mathbf{r}_z(\phi) \mathbf{r}_x(\theta) \quad (4.18)$$

bestehend aus einer Drehung um die z -Achse mit $\phi = 49.3^\circ$ und einer Drehung um die x -Achse mit $\theta = 45^\circ$.

Unter diesen Annahmen kann man die Spektren mit dem Parametersatz $J_{xx} = -44 \text{ K}$, $J_{yy} = -51.8 \text{ K}$, $J_{zz} = 57.8 \text{ K}$ und $D_{\text{Mn}} = -2.8 \text{ K}$ beschreiben. Zugehörige Simulationen sind in Abbildung 4.23 zu sehen. Die Signale bei tiefen Feldern (Ia, Ib und II) werden hervorragend reproduziert, während bei den anderen Signalen lediglich Signal VI gut in Messung und Simulation übereinstimmt. Die anderen Signale sind entweder in der Simulation zu schwach oder leicht verschoben. Der Mittelwert der Komponenten des Austauschensors beträgt 20.6 K , was erheblich vom magnetometrisch gefundenen Wert von 12.9 K abweicht. Ebenso ist die Nullfeldaufspaltung deutlich betragskleiner als die magnetometrisch ermittelte (-4.5 K). Diese Divergenz wurde jedoch auch schon bei den Mn_2Os - und der Mn_2Ru -Verbindung gefunden [92, 93], des weiteren zeigt eine Berechnung der Suszeptibilität aus beiden Parametersätzen, dass beide Kurven sehr nah beieinander liegen (siehe Abbildung 4.24).

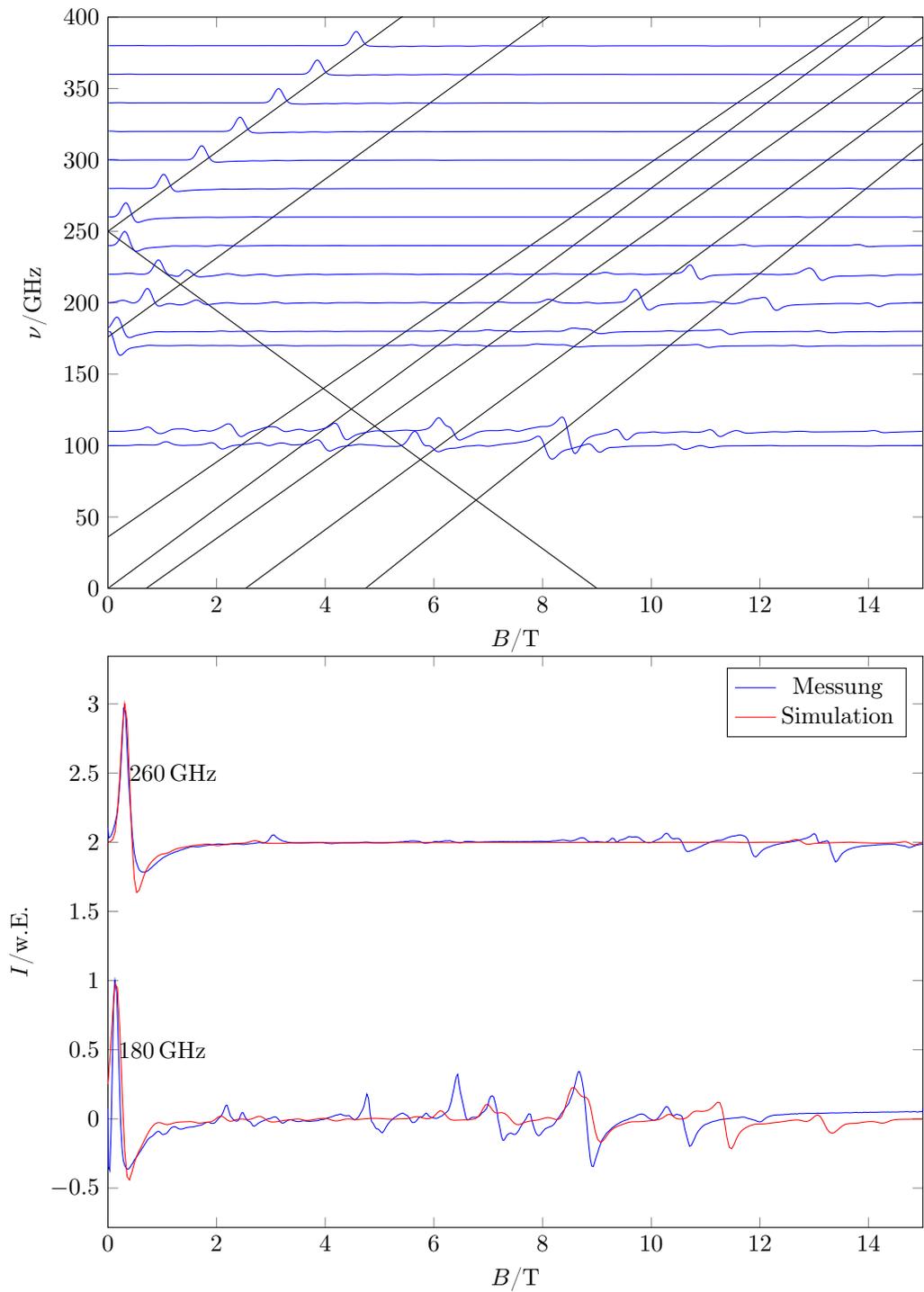


Abbildung 4.23.: Die Simulationen der ESR-Spektren aus Abbildung 4.22. Oben sind alle Frequenzen im Überblick, unten sind exemplarisch die Simulation bei 180 GHz und bei 260 GHz mit den gemessenen Spektren gegenübergestellt.

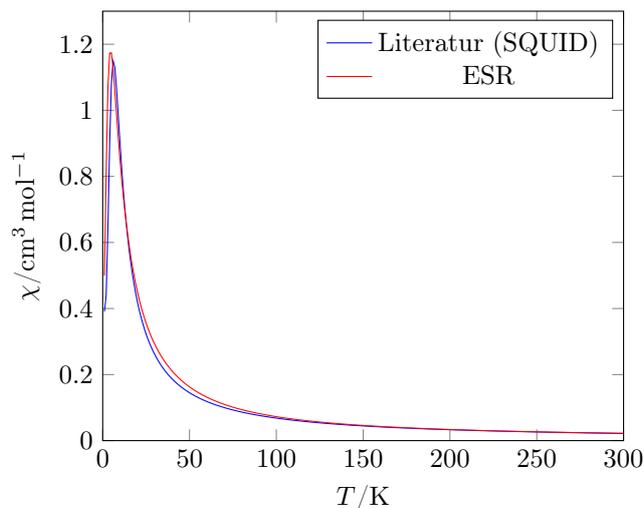


Abbildung 4.24.: Berechnete Suszeptibilitäten von **5** mit dem Parametersatz der über Magnetometrie erhaltenen Parameter aus der Literatur sowie mit dem Parametersatz aus der ESR-Spektroskopie. Die Kurven weichen nur geringfügig von einander ab.

4.3.2. ESR-Spektren der Kette

Ebenso wurden von **4** ESR-Spektren bei einer Temperatur von 5 K und Frequenzen von 170 GHz bis 380 GHz gemessen, die in Abbildung 4.25 zu sehen sind. Bei niedrigen Feldern sind zwei Signale zu sehen, die um 300 GHz erscheinen und mit steigenden Feldern entweder linear zu höheren Feldern (Signal Ia) oder zu niedrigeren Feldern (Signal Ib) wandern. Durch Extrapolation ins Nullfeld erhält man zwei unterschiedliche Übergänge, einen bei 312 GHz für Signal Ia, einen bei 294 GHz für Signal Ib. Weiterhin ist ein starkes Signal zu sehen, das sich auf einer Ursprungsgeraden im Frequenz-Feld-Plot befindetet (Signal II). Ein letztes Signal ist bei hohen Feldern zu sehen, das mit steigendem Feld zu hohen Frequenzen wandert (Signal III).

Es fällt auf, dass Signal III bei Frequenzen unter 250 GHz stark an Intensität verliert. Dies hängt damit zusammen, dass unterhalb dieser Frequenz mit dem Frequenzverdoppeler, oberhalb mit dem Frequenzverdreifacher gemessen wird. Zudem ist im Spektrum bei 210 GHz ein Signal bei 0.80 T zu sehen. Jedoch ist bei benachbarten Frequenzen in diesem Magnetfeldbereich nichts zu sehen. Weiterhin sind die Spektren in Abbildung 4.25 auf das Maximum normiert, das in diesem Frequenzbereich durch Signal II gegeben ist. Dieses

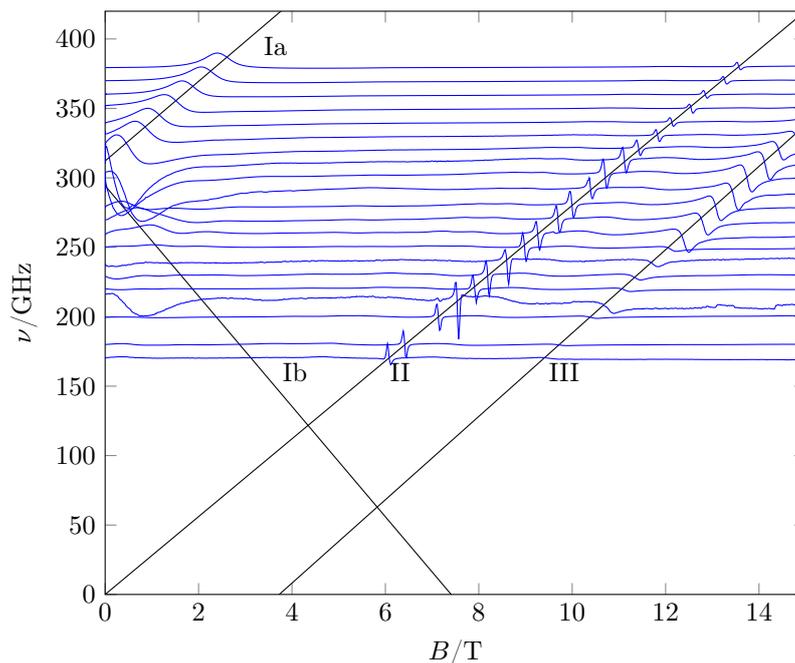


Abbildung 4.25.: ESR-Spektren von **4** bei 5 K. Die Spektren wurden jeweils auf ihr Maximum normiert. Die schwarzen Linien wurden eingezeichnet, um die Positionen der ESR-Übergänge besser hervorzuheben.

ist jedoch bei 210 GHz deutlich schwächer, so dass auch Unebenheiten in der Basislinie durch die Normierung hervorgehoben werden.

Zusätzlich wurden FDMR-Spektren im Nullfeld aufgenommen (Abbildung 4.26). Im Frequenzbereich von 200 GHz bis 350 GHz ist bei 5 K lediglich ein Signal zu sehen, das bei 303.9 GHz liegt, was dem Mittelwert der beiden durch Extrapolation gewonnenen Werte entspricht. Es entspricht den zusammenlaufenden Signalen Ia und Ib. Die Diskrepanz zwischen den ESR- und den FDMR-Spektren kann durch eine hohe Linienbreite in den ESR-Spektren erklärt werden, die die Lokalisierung der Signale erschwerte. Ein weiteres Spektrum, das im Frequenzbereich von 95 GHz bis 170 GHz aufgenommen wurde, zeigt bei den Temperaturen 6 K, 10 K, 20 K und 35 K keinerlei Signal. Damit ist auch ausgeschlossen, dass das oben besprochene Signal im ESR-Spektrum bei 210 GHz eine Relevanz hat.

Insgesamt ähnelt die Situation stark Verbindung **3** in Abschnitt 4.2. Besonders markant ist der Vergleich mit den Spektren des monomeren Äquivalents **5**, die deutlich mehr

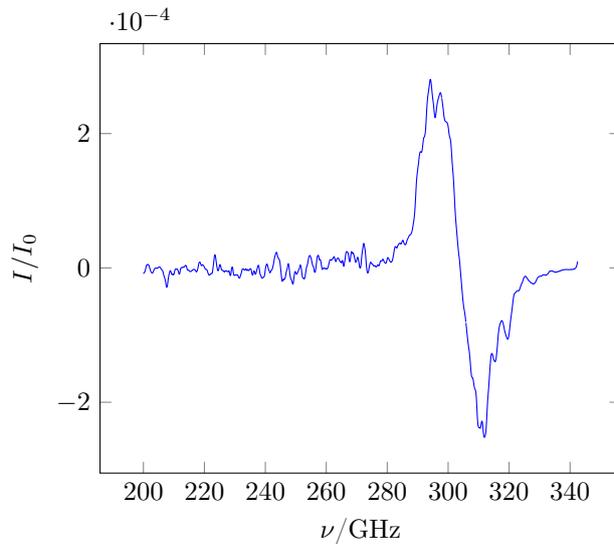


Abbildung 4.26.: FDMR-Spektrum ohne äußeres Magnetfeld von **4** bei 5 K.

ESR-Übergänge zeigen, wie man es auch von einem austauschgekoppelten Cluster erwartet. Aufgrund der Wechselwirkung in der Kette erhält man somit deutlich einfachere Spektren. Für die Analyse der ESR-Spektren die gleichen Modelle, die auch schon dort diskutiert wurden, verwendet. Dies sind eine Heisenberg-Kopplung zwischen allen Spins (kollektive Anregungen), eine Ising-Kopplung zwischen allen Spins (lokale Anregung) und eine Ising-Kopplung zwischen den Trimeren sowie eine Heisenberg-Kopplung innerhalb der Trimere (Halbising-Modell, lokale Anregung).

In Hinblick auf die anisotrope Austauschwechselwirkung bei dem monomeren Äquivalent **5** sollte man ebenfalls bei der Kette eine ebenso anisotrope Austauschwechselwirkung erwarten. Jedoch besteht bei den sehr übersichtlichen Spektren schnell die Gefahr einer Überparameterisierung, d.h. dass man keinen Parametersatz eindeutig den Spektren zuordnen kann.

Die Modelle wurden unter periodischen Randbedingungen und einer Kettenlänge von drei Trimeren, $N = 3$, gerechnet. Sie resultieren wie bereits in Verbindung **3** in einem ESR-Übergang mit Nullfeldlücke für longitudinales Magnetfeld, der sich bei steigendem Feld aufspaltet und linear zu höheren bzw. niedrigeren Frequenzen bewegt (Signal Ia und Signal Ib), sowie einen Übergang für transversales Magnetfeld, der erst bei höheren Magnetfeldern sichtbar wird und dann mit steigendem Feld linear zu höheren Frequenzen

wandert (Signal III). Signal II entspricht $g = 2$ und wurde daher wieder einer Verunreinigung zugeordnet.

Heisenberg-Modell Für das Heisenberg-Modell ergibt sich folgender Hamilton-Operator:

$$\begin{aligned}
\hat{H} = & D \sum_{i=1}^N (\hat{S}_{\text{Mn}1,i,z}^2 + \hat{S}_{\text{Mn}2,i,z}^2) \\
& - J_{\text{MnFe}} \sum_{i=1}^N \hat{S}_{\text{Fe},i} (\hat{S}_{\text{Mn}1,i} + \hat{S}_{\text{Mn}2,i}) \\
& - J_{\text{MnMn}} \sum_{i=1}^N \hat{S}_{\text{Mn}2,i} \hat{S}_{\text{Mn}2,i+1} + \hat{H}_{ze}
\end{aligned} \tag{4.19}$$

Wie bereits für Verbindung **3** kann man die Energien für $k = 0$ ohne äußeres Magnetfeld für jedes S_z -Multiplett berechnen (vgl. Abschnitt 4.2.1.1), was in Abbildung 4.27 dargestellt ist. Der Grundzustand ist bei $S_{z,tot} = \pm \frac{9}{2}N = \pm \frac{27}{2}$. Eine Anregung in den Zustand $S_{z,tot} = \pm(\frac{27}{2} - 1)$ entspricht einer Spinwelle. Mit den Parametern $J_{\text{MnMn}} = 0.3 \text{ K}$, $J_{\text{MnFe}} = 13.1(10) \text{ K}$ und $D_{\text{Mn}} = -5.7(1) \text{ K}$ erhält man für diese eine Energie von 14.57 K, was mit 303.7 GHz sehr nah an der aus dem FDMR-Spektrum ermittelten Frequenz ist. Dabei ist anzumerken, dass sich J_{MnMn} kaum auf die Energie dieses Übergangs auswirkt und daher willkürlich auf 0.3 K gesetzt wurde, da dieser Wert nah an dem magnetometrisch gefundenen liegt. Gemäß den Überlegungen von Oshima *et al.* [79], die auf dem ursprünglichen Ising-Modell beruhen, entspräche der Übergang zu $S = -\frac{9}{2}$ einem Spincluster. Dieser wiederum hat mit obigen Parametern eine Energie von 46.6 GHz, was deutlich unter der beobachteten Nullfeldlücke liegt. Dies liegt zwar außerhalb des Frequenzbereiches, jedoch zeigen die Verbindungen **1** und **2**, dass ein solches Signal mit steigendem Magnetfeld zu höheren Frequenzen wandert und auch über einen langen Frequenzbereich sichtbar ist. Bei 170 GHz müsste dieses Signal bei rund 4.6 T auftauchen und schließlich bei rund 450 GHz aus dem Magnetfeldbereich verschwinden. Ein derartiges Signal wurde jedoch nicht beobachtet. Doch auch davon abgesehen ist gemäß dem modifizierten Ising-Modell das Übergangsmatrixelement für einen solchen Übergang ohnehin 0, so dass allein aus dieser Betrachtung noch keine Entscheidung für lokale oder kollektive Anregungen getroffen werden kann. Neben den bereits in Abschnitt 4.2.1.1 vorgebrachten Argumenten ist dies ein weiteres Indiz, dass das $|D/J|$ -Verhältnis nicht auf die Art, wie Oshima *et al.* ausführen, über die Art der Anregungen in einer Spinkette entscheidet.

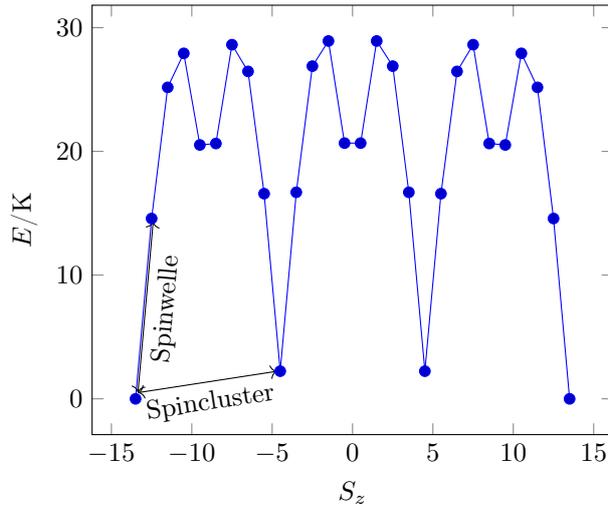


Abbildung 4.27.: Die Energien für **4** nach dem Heisenberg-Modell. Aufgetragen ist jeweils der niedrigste Energiezustand eines jeden $S_{z,tot}$ -Multipletts, was $k = 0$ entspricht.

Aus der Steigung der Signale Ia und Ib kann man den g -Wert bestimmen, der den Wert $g_{\parallel} = 2.04$ hat. Im transversalen Magnetfeld verhält sich der ESR-Übergang wieder wie in Verbindung **3**: Man erhält einen Übergang zwischen den Zuständen, die im Nullfeld dem entarteten Grundzustand mit $S_{z,tot} = \pm \frac{9}{2}N$ entsprechen. Ab einer charakteristischen Feldstärke wächst die Energiedifferenz stark an und geht in einen linearen Zusammenhang über. Das Übergangsmatrixelement geht bei kleinen Feldern gegen $9N^2$ und sinkt stark ab, sobald die Energiedifferenz stark ansteigt, um dann auf einem annähernd konstanten Wert zu bleiben (siehe Abbildung 4.28). Die bereits für den Nullfeldübergang ausgewählten Parameter geben ebenso den Verlauf des transversalen Signals wieder. Aus der Steigung von Signal III erhält man $g_{\perp} = 2.12$. Zudem hat hier J_{MnMn} einen größeren Einfluss auf die Energiedifferenz, so dass der Fehler zu $J_{MnMn} = 0.3(5)$ K bestimmt werden kann. Für die Energiedifferenz ist das Konvergenzverhalten bei wachsender Kettenlänge N sehr gut, für das Übergangsmatrixelement bei hohen Feldern (und damit im relevanten Bereich) annehmbar.

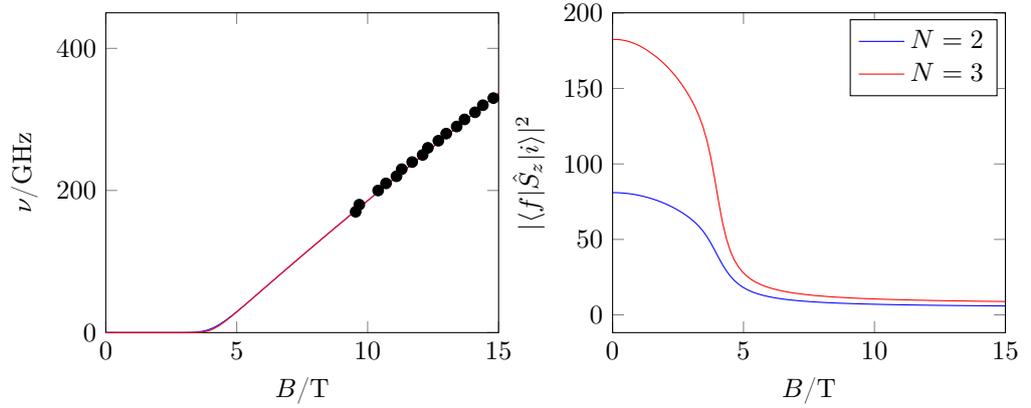


Abbildung 4.28.: Der transversale Übergang erklärt durch das Heisenberg-Modell. Links ist die Energiedifferenz in Abhängigkeit des äußeren Magnetfeldes abgebildet, rechts das Übergangsmatrixelement.

Ising-Modell Ising-Kopplungen zwischen allen Spins ergeben den Hamilton-Operator:

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_I &= D \sum_{i=1}^N (\hat{S}_{\text{Mn}1,i,z}^2 + \hat{S}_{\text{Mn}2,i,z}^2) \\
 &\quad - J_{\text{MnFe}} \sum_{i=1}^N \hat{S}_{\text{Fe},i,z} (\hat{S}_{\text{Mn}1,i,z} + \hat{S}_{\text{Mn}2,i,z}) \\
 &\quad - J_{\text{MnMn}} \sum_{i=1}^N \hat{S}_{\text{Mn}2,i,z} \hat{S}_{\text{Mn}2,i+1,z} + \hat{H}_{ze}
 \end{aligned} \tag{4.20}$$

Die Resultate sind ganz analog zu denen von Verbindung **3**. Für die Übergänge im Nullfeld erhält man insgesamt $3N$ Übergänge. Da das Ising-Modell zu lokalen Anregungen führt, erhält man einen Übergang pro Spin. Es ergeben sich $2N$ Übergänge für die Mangan-Spins, die eine Energiedifferenz von $\frac{1}{2}J_{\text{MnFe}} + 2J_{\text{MnMn}} + 3|D_{\text{Mn}}|$ und ein Übergangsmatrixelement von 4 haben, sowie N Übergänge für die Eisenspins mit einer Energiedifferenz von $4J_{\text{MnFe}}$ und einem Übergangsmatrixelement von 1. Somit müsste der Mangan-Übergang acht Mal intensiver als der Eisen-Übergang sein, so dass es sein könnte, dass letzterer bereits im Rauschen untergeht.

Um den Nullfeldübergang mit dem Mangan-Übergang des Ising-Modells zu erklären, kann man den Parametersatz $J_{\text{MnMn}} = 0.3(2)$ K, $J_{\text{MnFe}} = 2.4(3)$ K und $D_{\text{Mn}} = -4.2(1)$ K heranziehen. Diese Parameter können ebenso den Übergang mit transversalem Magnetfeld beschreiben (Abbildung 4.29), der sich wieder wie der des Heisenberg-Modells ver-

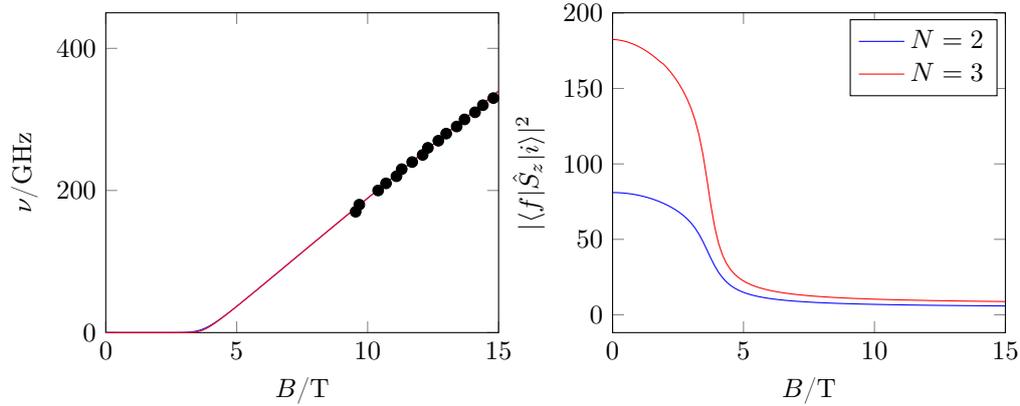


Abbildung 4.29.: Der transversale Übergang erklärt durch das Ising-Modell. Links ist die Energiedifferenz in Abhängigkeit des äußeren Magnetfeldes abgebildet, rechts das Übergangsmatrixelement.

hält. Der Übergang mit longitudinalem Magnetfeld führt zu den Signalen Ia und Ib

Wie schon bei Verbindung **3** ist das Ising-Modell ungeeignet, um die ESR-Spektren zu erklären, da dies nur mit einem unrealistischen Parametersatz gelingt, der von den magnetometrisch gefundenen Parametern sehr stark abweicht und daher wohl auszuschließen ist.

Halbising-Modell Die Annahme von Heisenberg-Kopplungen innerhalb der Trimere und Ising-Kopplungen zwischen den Trimeren ergibt folgenden Hamilton-Operator:

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_{HI} = & D \sum_{i=1}^N (\hat{S}_{Mn1,i,z}^2 + \hat{S}_{Mn2,i,z}^2) \\
 & - J_{MnFe} \sum_{i=1}^N \hat{S}_{Fe,i} (\hat{S}_{Mn1,i} + \hat{S}_{Mn2,i}) \\
 & - J_{MnMn} \sum_{i=1}^N \hat{S}_{Mn2,i,z} \hat{S}_{Mn2,i+1,z} + \hat{H}_{ze}
 \end{aligned} \tag{4.21}$$

Dieses Modell deckt hervorragend die dynamischen und statischen magnetischen Eigenschaften ab. Für die Relaxation, die nur bei tiefen Temperaturen beobachtet wurde, wurde eine $S = \frac{9}{2}$ -Einheit angenommen, so dass man mit der Glauber-Dynamik argumentieren konnte, die Ising-Kopplungen erfordert. Für die statischen magnetischen Eigenschaften wurde J_{MnMn} über die Mean-Field-Näherung bestimmt, die jedoch nicht

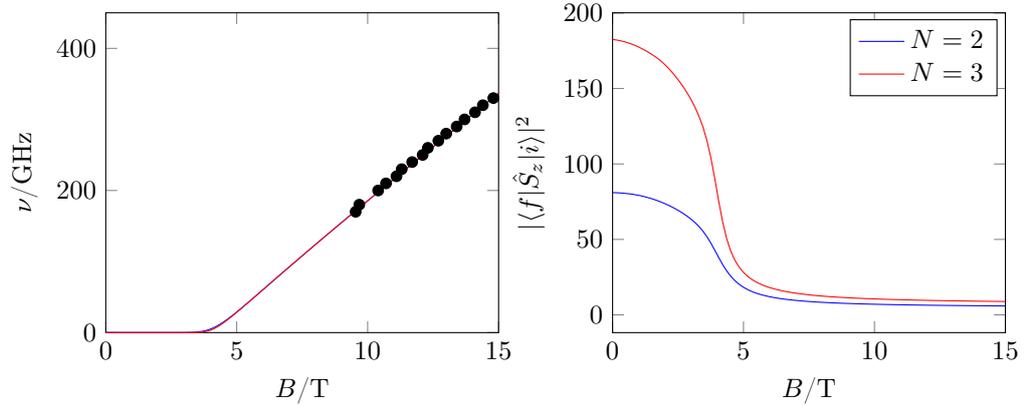


Abbildung 4.30.: Der transversale Übergang erklärt durch das Halb-Ising-Modell. Links ist die Energiedifferenz in Abhängigkeit des äußeren Magnetfeldes abgebildet, rechts das Übergangsmatrixelement.

sehr genau ist, insbesondere bei derart schwachen Kopplungen, so dass Abweichungen durchaus denkbar sind.

Für die Übergänge im Nullfeld erhält man mit den Parametern $J_{\text{MnFe}} = 12.5(5)$ K, $J_{\text{MnMn}} = 0.3(3)$ K und $D_{\text{Mn}} = -5.5(1)$ K im Nullfeld N Übergänge mit einem Übergangsmatrixelement von je 8.87 und einer Energie von je 302 GHz. Zusätzlich existieren noch N Übergänge mit einem Übergangsmatrixelement von je 0.1286 und einer Energie von je 1243 GHz. Diese sind aber im Verhältnis zu ersteren nur sehr schwach und es ist daher nicht davon auszugehen, dass man sie beobachten kann. Die beiden Übergänge entsprechen jeweils einer Anregung einer Spinwelle innerhalb eines Trimers (die sich *nicht* über die gesamte Kette erstreckt), wobei der stärkere Übergang der Anregung mit $k = 0$ entspricht und der zweite Übergang der Anregung mit $k \neq 0$. Dieser ist eigentlich verboten, aber aufgrund der durch die Nullfeldaufspaltung entstehenden Anisotropie ist er schwach erlaubt. Die Anregungsenergie und das Übergangsmatrixelement für das transversale Magnetfeld sind in Abbildung 4.30 dargestellt und ähneln wieder den Ergebnissen des Heisenberg-Modells.

Mit longitudinalem Magnetfeld erhält man wieder Signal Ia und Signal Ib und $g_{\parallel} = 2.04$. Mit transversalem Magnetfeld erhält man wieder einen Übergang wie er schon für das Heisenberg-Modell gefunden wurde. Mit den Parametern aus dem Nullfeldübergang und $g_{\perp} = 2.12$ erhält man einen Verlauf wie in Abbildung 4.30.

Tabelle 4.4.: Die erhaltenen Parameter des Spinsystems für die drei verschiedenen Modelle. In der Spalte »Visualisierung« steht ein H für eine Heisenberg-Kopplung, ein I für eine Ising-Kopplung.

Modell	Visualisierung	J_{MnMn}/K	J_{MnFe}/K	D_{Mn}/K
Heisenberg	$\dots\text{Mn}\text{---}^H\text{---}\text{Mn}\text{---}^H\text{---}\text{Fe}\text{---}^H\text{---}\text{Mn}\text{---}^H\text{---}\text{Mn}\dots$	13.1(10)	0.3(5)	-5.7(1)
Ising	$\dots\text{Mn}\text{---}^I\text{---}\text{Mn}\text{---}^I\text{---}\text{Fe}\text{---}^I\text{---}\text{Mn}\text{---}^I\text{---}\text{Mn}\dots$	2.4(3)	0.3(2)	-4.2(1)
Halbising	$\dots\text{Mn}\text{---}^I\text{---}\text{Mn}\text{---}^H\text{---}\text{Fe}\text{---}^H\text{---}\text{Mn}\text{---}^I\text{---}\text{Mn}\dots$	12.5(5)	0.3(3)	-5.1(1)

Zusammenfassung Die Modelle und die gefundenen Parameter sind in Tabelle 4.4 noch einmal dargestellt. Während man das Ising-Modell ausschließen kann, sind das Heisenberg- und das Halb-Ising-Modell gleichermaßen plausibel. Im Vergleich zu Verbindung **3** sind hier die Unterschiede zwischen dem Heisenberg- und dem Halb-Ising-Modell sogar noch geringer, was daran liegt, dass J_{MnMn} , also der Parameter des einzigen Terms im Hamilton-Operator, der beim Wechsel zwischen diesen beiden Modellen geändert wird, einen geringeren Wert und daher auch nur einen geringeren Einfluss auf die Spektren hat. Einzig aufgrund der ESR-Spektren ist es daher auch hier nicht möglich, zwischen kollektiven und lokalen Anregungen zu unterscheiden.

4.4. NiN₃

$[\text{Ni}(\text{ccbp})(\text{N}_3)] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**6**, Hccbp = 4-Carboxy-1-(4-carboxybenzyl)pyridin) wurde erstmals 2014 von Zhang *et al.* synthetisiert und magnetometrisch untersucht [94]. Es konnte kein für die Röntgendiffraktometrie geeigneter Einkristall gewonnen werden, jedoch ist wegen der Gleichheit der Pulverröntgendiffraktogramme davon auszugehen, dass die Struktur äquivalent zu den in derselben Veröffentlichung beschriebenen Mangan- und Cobalt-Analoga ist (Abbildung 4.31). Demgemäß sind die Nickel-Ionen oktaedrisch koordiniert. Dabei sind vier Koordinatenstellen in einer Ebene von Sauerstoffatomen von je vier ccbp⁻-Liganden koordiniert. Das jeweils andere Sauerstoffatom derselben Säuregruppe koordinieren dabei an ein weiteres Nickel-Ion innerhalb der Kette, wobei die eine Hälfte der Liganden an das Nickel-Ion in die eine Richtung und die andere Hälfte der Liganden an das Nickel-Ion in die andere Richtung der Kette koordinieren. An die beiden noch freien Koordinationstellen der Nickel-Ionen koordiniert jeweils ein Azid-Ion, das

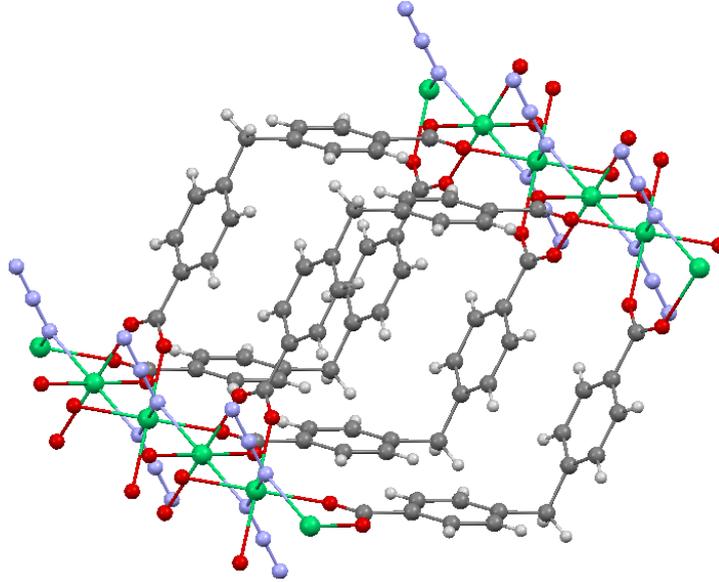


Abbildung 4.31.: Die Struktur von **6**. Es wird davon ausgegangen, dass die Struktur äquivalent zu ebenfalls beschriebenen Mangan- und Cobalt-Ketten ist [94]. Sowohl links unten als auch rechts oben ist eine Nickelkette zu sehen. Kristallwassermoleküle wurden zur Wahrung der Übersichtlichkeit ausgeblendet. Nickel ist grün, Kohlenstoff grau, Wasserstoff weiß, Sauerstoff rot und Stickstoff hellviolett.

auch an das jeweils benachbarte Nickel-Ion in beide Richtungen der Kette koordiniert.

Die magnetometrischen Messungen ergaben, dass die Nickel-Ionen jeweils im Zustand $S = 1$ sind. Sie sind entlang der Kette ferromagnetisch gekoppelt und haben eine negative Nullfeldaufspaltung. Die Parameter für das Spinsystem gemäß dem Hamilton-Operator

$$\hat{H} = -J \sum \hat{S}_i \hat{S}_{i+1} + D \sum \hat{S}_{z,i}^2 \quad (4.22)$$

betragen $g = 2.29$, $J = 45.7 \text{ K}$ und $D = -3.0 \text{ K}$. Diese Daten sind jedoch mit Vorsicht zu genießen, da die zugehörige Gleichung [95, Seite 58] nur bei Temperaturen über $2J/k$ gültig ist und die markanten Merkmale der χT -Kurve hier unterhalb dieser Temperatur liegen (Abbildung 4.32). Bei den dynamischen magnetischen Eigenschaften konnte keine langsame Relaxation der Magnetisierung beobachtet werden. Zwar zeigten AC-Messungen einen Anstieg der imaginären Suszeptibilität bei tiefen Temperaturen, aber das Maximum lag unter 1.8 K und somit außerhalb des Messbereiches.

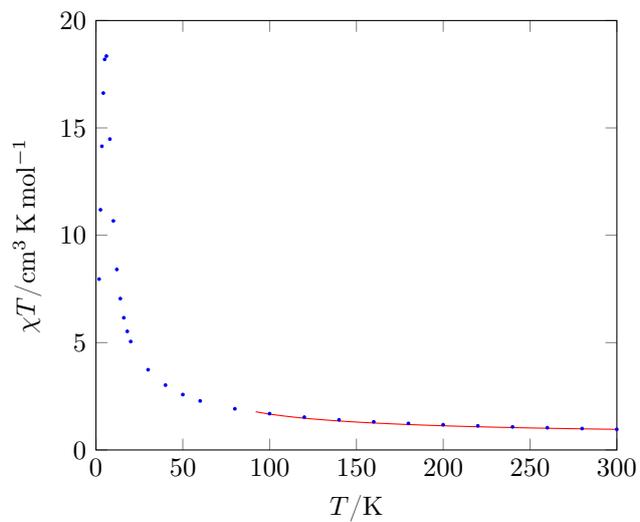


Abbildung 4.32.: Die gemessene Suszeptibilität von **6** mit dem nach der Gleichung von de Neef [95, Seite 58] berechneten Verlauf. Da diese Gleichung nur bei hohen Temperaturen gültig ist, können die markanten Merkmale der Kurve durch die Gleichung nicht reproduziert werden, insbesondere das Maximum bei $T = 6 \text{ K}$ mit $\chi T_{max} = 18.35 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ (Literatur: Maximum bei $T = 6.1 \text{ K}$ mit $\chi T_{max} = 20.0 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ [94]).

4.4.1. Synthese

Für die Synthese des organischen Liganden wurde zu Beginn eine Vorschrift von Cheng *et al.* verwendet [96]. Dort wurden Isonicotinsäure und *p*-(Brommethyl)benzoesäure in DMF gelöst, um in einer nukleophilen Substitution mit Bromid als Abgangsgruppe das gewünschte Produkt zu ergeben. Jedoch ergab sich im Gegensatz zur in der Literatur beschriebenen Vorschrift auch nach stundenlangem Rühren und Temperaturen von bis zu 153 °C kein Niederschlag. Eine Lösung dieses Problems könnten die pK_s -Werte von Isonicotinsäure sein, die für die Carboxy-Gruppe 4.84 und für das Stickstoffatom 12.23 betragen [97, Seite 434]. Demnach sind nur ein Bruchteil der Stickstoffatome unprotoniert, womit die Reaktion in Ermangelung eines freien Elektronenpaares nicht ablaufen kann. Zwar können die pK_s -Werte in DMF von denen in wässriger Lösung abweichen, aber es ist fraglich, ob die Abweichungen derart stark sind. Außerdem wurde mit *p*-(Brommethyl)benzoesäure eine weitere Säure zu der Reaktionslösung hinzugegeben. Die Zugabe verschiedener Basen (Triethylamin und Natriumhydrid) zu der Lösung erbrachte keine Verbesserung, ebenso die Verwendung von wasserfreiem DMF unter Schutzgas wie auch eine Variation des Lösungsmittels (Aceton und Ethanol).

Daher wurde als alternativer Ansatz die Verwendung von Schutzgruppen gewählt. Die Carboxylgruppen wurden jeweils mit Ethanol verestert, im Anschluss wurde die Kopplung der Ester mit einer nukleophilen Substitution durchgeführt und zuletzt wurden beide Estergruppen durch alkalische Verseifung wieder in Säuregruppen überführt (Abbildung 4.33). Isonicotinsäure wurde nach einem Patent von Wu *et al.* [98] verestert. Für die Veresterung von *p*-(Brommethyl)benzoesäure wurde eine Vorschrift von Vassiliou *et al.* [99], die für die Veresterung mit Methanol gilt, modifiziert. Aus dem NMR-Spektrum ging hervor, dass sich dabei ein Nebenprodukt bildet, bei dem zusätzlich zur Veresterung eine nukleophile Substitution am Methylenkohlenstoff mit Ethanol als Nukleophil abläuft. Durch eine Reduzierung der Reaktionsdauer konnte dieses Nebenprodukt auf wenige Spuren minimiert werden. Von einer Abtrennung des Nebenprodukts wurde abgesehen, da es die Folgereaktion nicht weiter stören sollte.

Beim Schritt der Kopplung der beiden Ester, für die eine Vorschrift von [100] als Vorbild genommen wurde, bei der man ebenfalls elektronenziehende Gruppen am Aromaten hat, erhielt man hier tatsächlich einen Niederschlag. Mit dem NMR-Spektrum war zu erkennen, dass die Kopplung tatsächlich stattgefunden hat. Bei den Vorstufen – sowohl

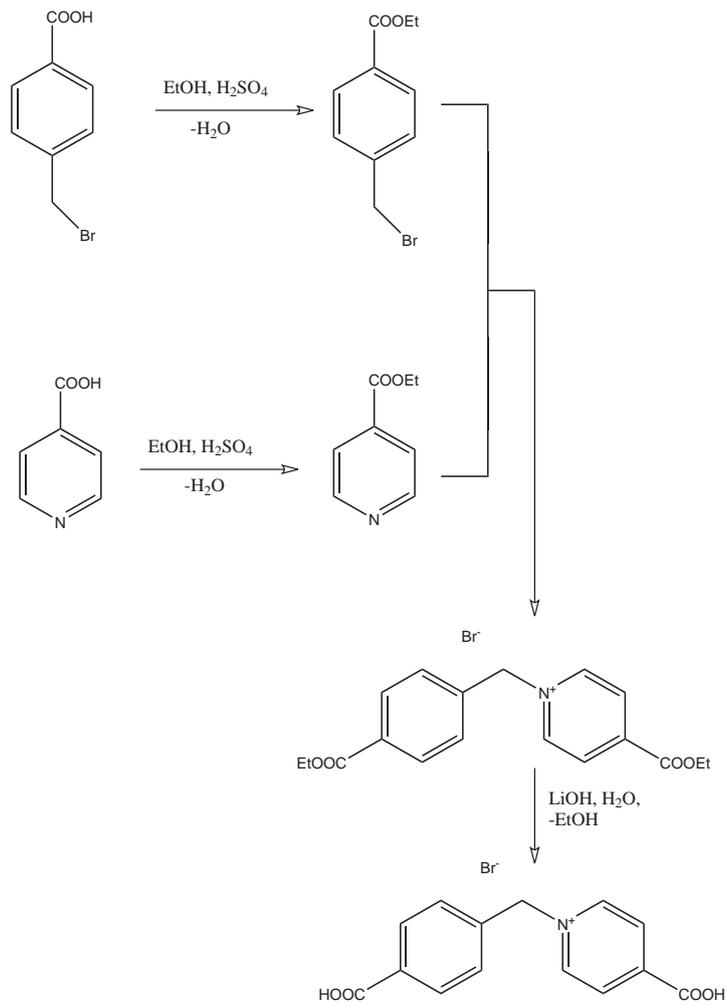


Abbildung 4.33.: Die Syntheseroute für ccbpBr.

bei den veresterten als auch den unveresterten – sind für die Signale der aromatischen Protonen die Dubletts von Dubletts aufgelöst, bei der gekoppelten Verbindung ist dies nicht mehr der Fall. Dies kann dadurch erklärt werden, dass das größere Molekül aufgrund des größeren Trägheitsmoments langsamer rotiert als die ungekoppelten Moleküle. Dadurch werden Magnetfeldinhomogenitäten nicht mehr herausgemittelt, wodurch es zu einer Verbreiterung der Linien kommt.

Für die Synthese des Komplexes schließlich ist es sehr wichtig, dass die Konzentrationen der Komponenten nicht zu hoch sind. Steigt die Konzentration von $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ über 0.1 mol l^{-1} oder die Konzentration von NaN_3 und ccbpBr über 0.01 mol l^{-1} , fällt sofort ein grüner amorpher Niederschlag aus, der aufgrund SQUID- und ESR-Messungen klar als unerwünschtes Nebenprodukt identifiziert werden konnte. Selbst bei einem kontrollierten, sehr langsamen Auskristallisieren in der H-Röhre benötigte es mehrere Versuche, um das gewünschte Produkt zu erhalten. Der erfolgreiche Versuch verwendete die gleichen Konzentrationen wie in der Literatur, allerdings wurden die Lösungen mit Methanol statt mit Ethanol überschichtet.

4.4.2. ESR-Spektren

Von **6** wurden bei 5 K ESR-Spektren bei Frequenzen von 90 GHz bis 440 GHz aufgenommen (Abbildung 4.34). In den Spektren gibt es ein markantes Signal, das mit steigender Frequenz linear zu höheren Feldern wandert (Signal I). Im Frequenz-Feld-Schaubild befindet es sich knapp unterhalb der Ursprungsgeraden; durch Extrapolation ins Nullfeld erhält man einen Achsenabschnitt von -31.3 GHz . Ebenso sichtbar, aber deutlich schwächer, ist ein zweites Signal, das ebenso mit steigender Frequenz linear zu höheren Feldern wandert (Signal II), jedoch erhält man hier einen positiven Achsenabschnitt von 139.8 GHz . In der Vergrößerung fällt auf, dass sich zwischen diesen Signalen zahlreiche weitere befinden; exemplarisch ist dies für 320 GHz in Abbildung 4.35 gezeigt. Stellenweise sind diese Signale jedoch nur schwach ausgeprägt und gehen daher im Rauschen unter. Da die Anzahl der Signale sowie deren Abstand zueinander bei den einzelnen Frequenzen stark variiert, ist es hier nicht möglich, klar zu definieren, welche der Signale bei verschiedenen Frequenzen jeweils zusammengehören.

Ein monomeres Äquivalent, mit dem man den Einfluss der Effekte der Kette auf die Spektren untersuchen könnte, existiert hier nicht; jedoch ist dies auch nicht notwen-

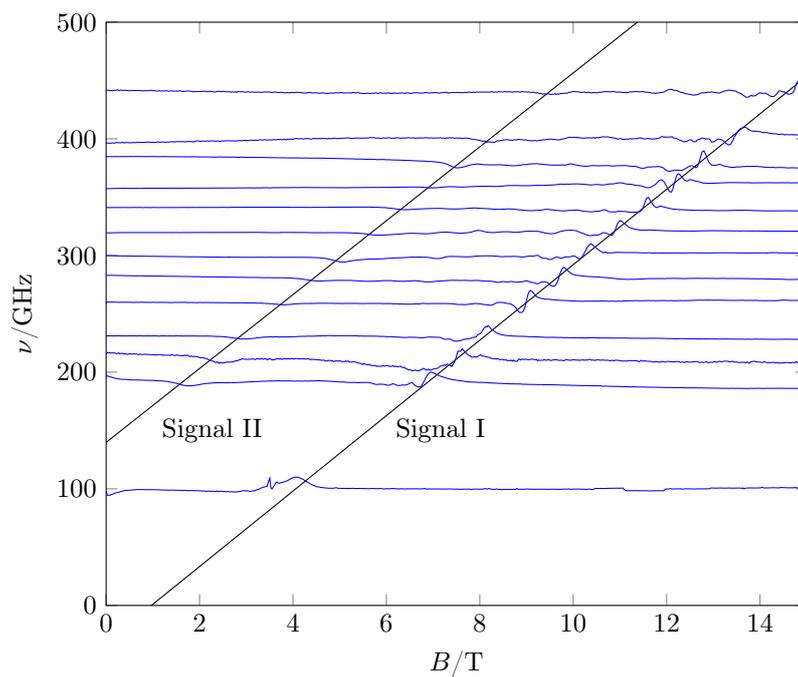


Abbildung 4.34.: ESR-Septkren von **6** bei 5 K. Die Spektren wurden jeweils auf ihr Maximum normiert. Die schwarzen Linien wurden eingezeichnet, um die Positionen der ESR-Übergänge besser hervorzuheben.

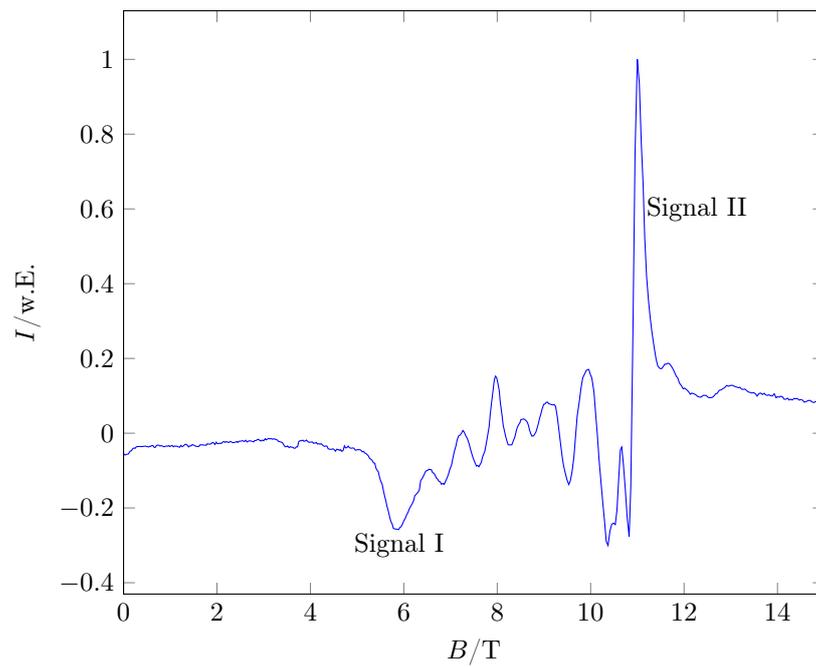


Abbildung 4.35.: ESR-Spektrum von **6** bei 5 K und 320 GHz. Zwischen Signal I und Signal II finden sich zahlreiche weitere Signale, die jedoch nicht in allen Frequenzen eindeutig zu erkennen sind.

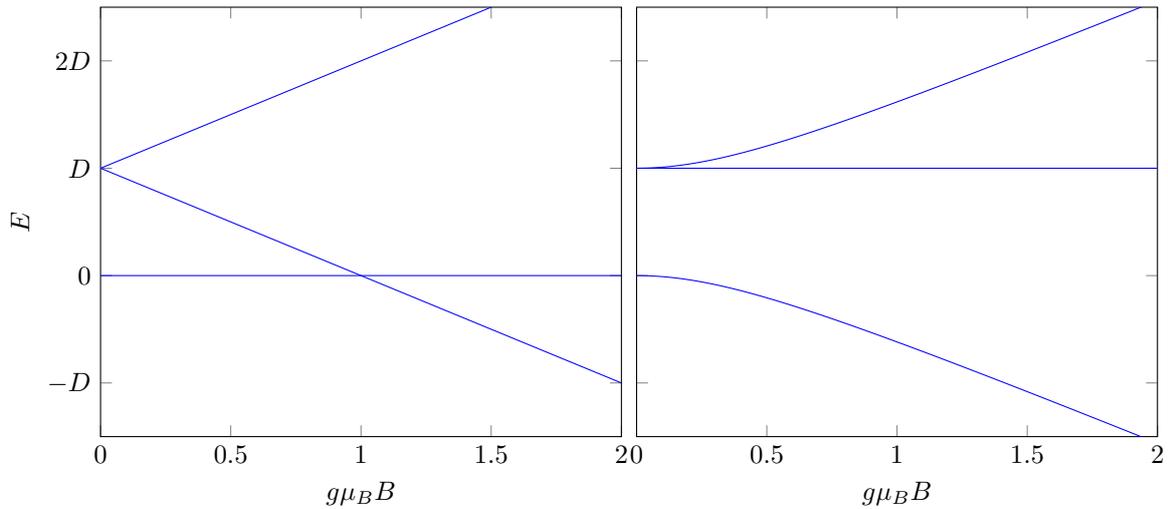


Abbildung 4.36.: Das Energieniveau-Schema für ein oktaedrisch koordiniertes Nickel-Ion mit negativer Nullfeldaufspaltung bei longitudinalem Magnetfeld (links) und transversalem Magnetfeld (rechts).

dig, da dieses monomere Äquivalent lediglich ein oktaedrisch koordiniertes Nickel-Ion mit negativer Nullfeldaufspaltung wäre. Dessen Spektren sind jedoch simpel und können leicht theoretisch erörtert werden. Im Nullfeld gibt es einen entarteten Grundzustand mit $S_z = \pm 1$, sowie den angeregten Zustand $S_z = 0$, der um die Energie D höher liegt. Die Aufspaltungen, die sich aus der Zeeman-Wechselwirkung ergeben, sind in Abbildung 4.36 dargestellt.

Für das ESR-Spektrum des zugehörigen Komplexes ergibt sich eine Nullfeldlücke, deren Größe genau D entspricht. Der Verlauf der Signale als Funktion des Magnetfeldes ist in Abbildung 4.37 dargestellt. Aus den Boltzmannfaktoren und Übergangsmatrixelementen geht hervor, dass bei tiefen Temperaturen der longitudinale Übergang mit der größten Energiedifferenz und der transversale Übergang mit der geringsten Energiedifferenz die beiden intensivsten Übergänge sind. Die anderen Übergänge sind kaum zu beobachten. Derartige Spektren wurden bereits in der Literatur beschrieben [101].

Möchte man diese Erkenntnisse darauf übertragen, wie die Spektren der Kette aussehen, so ist zu bedenken, dass sich Verbindung **6** gemäß den magnetometrisch bestimmten Parametern im Bereich $J \gg D$ befindet. Man kann daher annehmen, dass es mehrere Spin-Multipletts gibt, die hinreichend separiert sind und kaum miteinander wechselwir-

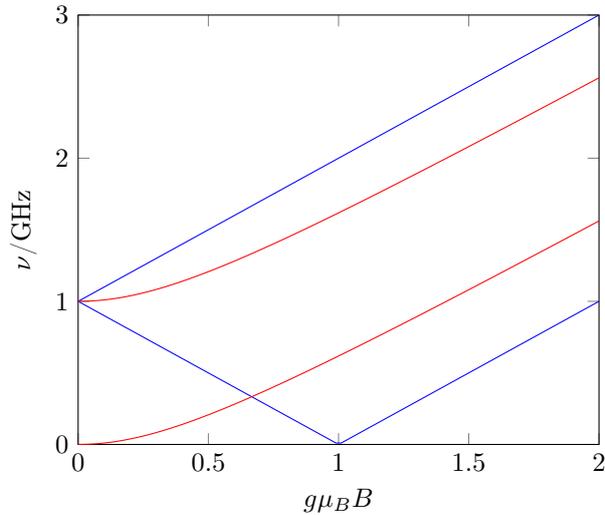


Abbildung 4.37.: Die Position der ESR-Übergänge oktaedrisch koordiniertes Nickel-Ion mit $D = -1$ GHz. Die blauen Linien resultieren aus Übergängen mit longitudinalem Magnetfeld, die roten aus Übergängen mit transversalem Magnetfeld.

ken. Insbesondere sind sie unempfindlich auf Änderungen des Parameters J , so dass die Kopplung keinen erkennbaren Einfluss auf die Spektren hat. Bei hinreichend tiefen Temperaturen sieht man nur die Übergänge im energetisch tiefsten Multiplett, so dass die Spektren denen eines ungekoppelten Einzel-Ions entsprechen [102, Abschnitt 3.2 und 3.3]. Dabei wächst die Spinquantenzahl S jedoch mit steigender Kettenlänge, und aufgrund der Nullfeldaufspaltung ist diese für das Aussehen der Spektren relevant. Mit steigendem S sinkt jedoch auch D des gekoppelten Spinmultipletts, so dass sich die Effekte einigermaßen kompensieren [103]. Für immer größere Ketten kommt es zusätzlich zu dem Effekt, dass die Energiedifferenz zwischen den Spinmultipletts abnimmt. Gleichzeitig hebt die Anisotropie durch die Nullfeldaufspaltung die strenge Gültigkeit der Auswahlregel $\Delta S = 0$ auf, so dass es auch zu Übergängen zwischen den Spinmultipletts kommt, die jedoch nicht sehr intensiv sind. Gegenüber dem monomeren Äquivalent erwartet man daher in der Kette, dass das Grundmuster in Abbildung 4.37 erhalten bleibt, aber zusätzliche, schwächere Signale zu beobachten sein werden.

Für die hier gemessenen Spektren wäre Signal I der Übergang bei transversalem Magnetfeld und Signal II der Übergang bei longitudinalem Magnetfeld. Aus den Achsen-

abschnitten lässt sich jeweils D bestimmen, womit man für den transversalen Übergang $D = -2.9 \text{ K}$ erhält, während der longitudinale Übergang zu $D = -6.7 \text{ K}$ führt, wobei die Werte für D jeweils unabhängig von der Kettenlänge sind. Die Haldane-Lücke, nach der es für ganzzahlige Spinketten eine Energielücke zwischen dem Grund- und dem ersten angeregten Zustand geben sollte [104], kommt als Ursache hierfür nicht in Frage, da diese nur bei antiferromagnetischer Kopplung auftritt. Neben dieser durchaus signifikanten Abweichung vermag dieses erste, simple Modell auch nicht die zahlreichen Signale zwischen diesen beiden terminalen Signalen zu erklären.

Daher wurden verschiedene elaboriertere Modelle versucht: Anisotrope Kopplung, verdrehte Tensoren, Wechselwirkung zwischen übernächstem Nachbarn und biquadratische Austauschwechselwirkung, die jedoch allesamt keinen Erfolg brachten. Dieser stellte sich ein, als zusätzlich zum Hamilton-Operator (4.22) eine rhombische Nullfeldaufspaltung $E \neq 0$ berücksichtigt wurde:

$$\hat{H} = -J \sum_{i=1}^N \hat{S}_i \hat{S}_{i+1} + D \sum_{i=1}^N \hat{S}_{z,i}^2 + E \sum_{i=1}^N (\hat{S}_{x,i}^2 + \hat{S}_{y,i}^2) \quad (4.23)$$

Gegenüber den vorherig untersuchten Systemen hat Verbindung **6** den Vorteil, dass das Spinsystem deutlich kleiner ist. Die Nickel-Ionen befinden sich jeweils im Zustand $S = 1$, weshalb der Hilbertraum lediglich die Dimension 3^N hat. Somit lassen sich Rechnungen für deutlich längere Kettenfragmente durchführen, auch eine Simulation der Spektren mittels EasySpin wird möglich. Alle Berechnungen wurden wieder mit periodischen Randbedingungen durchgeführt, also mit einer Kopplung zwischen dem N -ten und dem ersten Spin.

In Abbildung 4.38 sind für verschiedene Kettenlängen alle Übergänge im Nullfeld aufgelistet, deren Intensität mindestens 10 % des intensivsten Übergangs beträgt. Als Parameter wurden hier $J = 45 \text{ K}$, $D = -6.9 \text{ K}$, $E = 0.20D$ verwendet. Für den Übergang mit der größten Energiedifferenz, der zugleich auch der intensivste ist, hat man dabei ein gutes Konvergenzverhalten. Lediglich von $N = 3$ nach $N = 4$ sinkt dieser leicht ab, bleibt dann aber stabil. Signal II resultiert aus diesem Übergang. Ebenso erhält man mehrere Übergänge bei tieferen Frequenzen, für die jedoch keine Konvergenz feststellbar ist. Diese sorgen für die mannigfaltigen Signale zwischen Signal I und Signal II. Signal I wiederum resultiert aus einem Übergang bei transversalem Magnetfeld und ist im Nullfeld nicht sichtbar. Die Nullfeldübergänge sind in diesem Bereich von J gänzlich unabhängig, hängen aber stark von D und E ab.

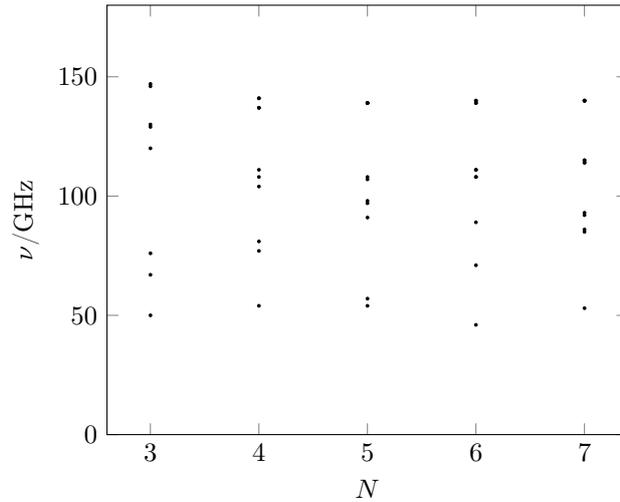


Abbildung 4.38.: Berechnete Nullfeldübergänge von **6** in GHz in Abhängigkeit der Kettenlänge. Es wurden ausschließlich Übergänge berücksichtigt, deren Intensität mindestens 10 % der Intensität des stärksten Übergangs beträgt.

Weiterhin wurden die Spektren mit Easyspin simuliert. Eine Übersicht der Simulationen für $N = 3$ ist in Abbildung 4.39 zu sehen. Als Parameter wurden $g = 2.31(2)$, $D = -6.9(1)$ K, $E = 0.20D$ und $J = 45$ K verwendet. Wie schon bei den Nullfeldübergängen hat eine Manipulation der Kopplungskonstante keinerlei Einfluss auf die Simulation. Sowohl Signal I wie auch Signal II bei hohen Feldern werden durch die Simulation wiedergegeben. Für 260 GHz ist die Simulation für $N = 3$ und $N = 4$ in Abbildung 4.40 zu sehen. Die Signale am Rand werden jeweils reproduziert, bei den Signalen dazwischen gibt es jedoch Abweichungen. Bei einer Erhöhung der Kettenlänge wird die Simulation zwischen den Randsignalen komplizierter, so dass die komplette Struktur womöglich mit größeren Kettenlängen korrekt wiedergegeben wird. Da jedoch die Berechnung der Eigenwerte für $N = 5$ nicht mehr konvergiert, kann davon ausgegangen werden, dass EasySpin hier bereits an seine Grenzen stößt.

Die Abweichungen zwischen Messung und Simulation können auch erklärt werden, wenn man bedenkt, dass die Probe außerordentlich klein war. In der Tat bestand sie aus vier Kristallen. Diese wurden zwar verrieben, aber bei einer ungenügenden Verreibung ist es denkbar, dass zu wenig unterschiedliche Orientierungen in der Probe vorhanden

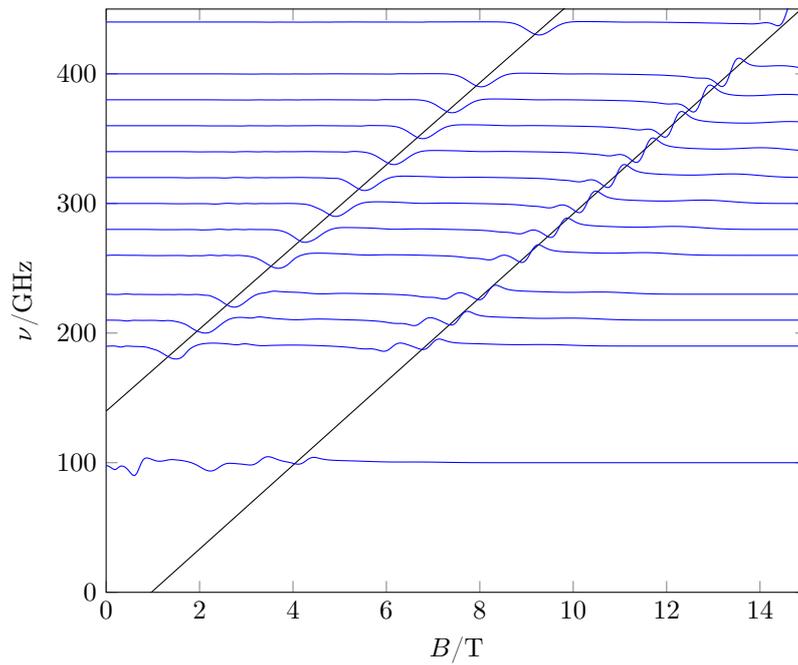


Abbildung 4.39.: Simulationen der ESR-Spektren aus Abbildung 4.34 mit $N = 3$.

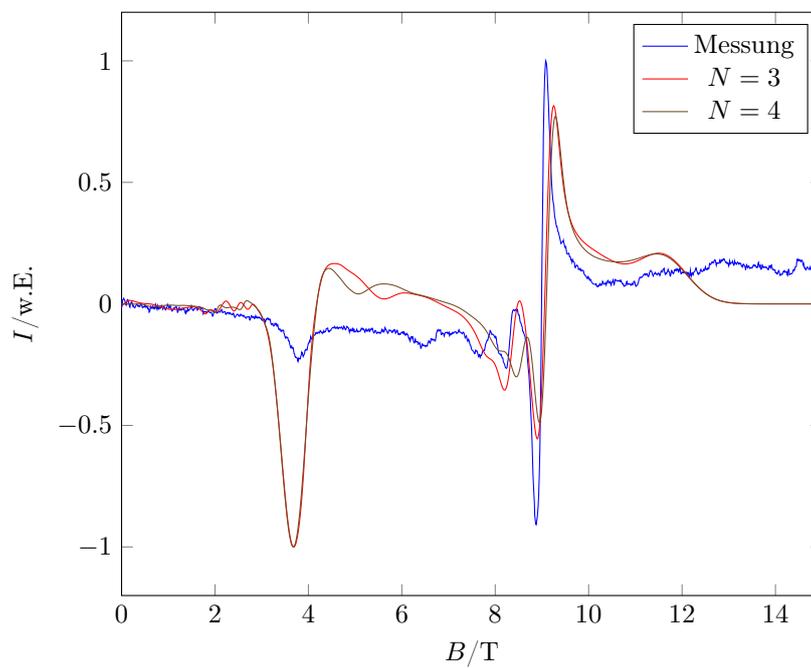


Abbildung 4.40.: Simulation des ESR-Spektrums bei 260 GHz.

waren und daher nicht von einer idealen Pulverprobe ausgegangen werden kann. So ist die Intensität von Signal I in der Simulation durchweg deutlich größer als in der Messung, und auch die komplizierte Struktur zwischen den beiden Signalen könnte nicht der einer korrekten Pulverprobe entsprechen.

Wenn man die hier ermittelten Werte der Nullfeldaufspaltung mit der Literatur vergleicht, so fällt auf, dass diese für oktaedrisch koordinierte Nickel(II)-Ionen generell einen großen Bereich annehmen kann: Es wurden Werte zwischen -31 K [105] und 16 K [106] berichtet. Mit $D = -6.9\text{ K}$ liegt damit der Wert von **6** in einem gängigen Bereich. Für den E -Term sind Werte bis zu $0.33D$ bekannt [107], so dass **6** auch hier nicht aus dem Rahmen fällt.

Jedoch wurde in der Literatur ein Zusammenhang zwischen der Geometrie und der Nullfeldaufspaltung berichtet [108]: Bei einem elongierten Oktaeder ist D demnach positiv, bei einem gestauchten Oktaeder ist D negativ, und bei einem unverzerrten Oktaeder gilt $D = 0$. Weiterhin wurde ein Zusammenhang $D = \frac{1}{2}\lambda(g_{zz} - g_{xx})$ gefunden [105], wobei λ die Spin-Bahn-Kopplungskonstante ist. Zwar existiert von **6** keine Kristallstruktur, doch die Cobalt(II)- und Mangan(II)-Analoge haben eine unverzerrt-oktaedrische Koordinationsumgebung, so dass dies auch bei **6** sehr wahrscheinlich angenommen werden kann [94]. Auch ist bei der Elektronenkonfiguration für Nickel(II), d^8 High-Spin, kein Jahn-Teller-Effekt zu erwarten, der an der Struktur etwas ändern würde. Eine g -Wert-Anisotropie konnte anhand der Spektren ebenfalls nicht gefunden werden. Jedoch sind auch Ausnahmen dieser Zusammenhänge bekannt [109], so dass eher von einer Regel als von einem strengen Gesetz auszugehen ist.

Bisher wurde lediglich der Fall einer Heisenberg-Kopplung diskutiert. Im Falle einer Ising-Kopplung ergibt sich eine Nullfeldlücke in Höhe von $4J + |D|$, was mit den magnetometrisch ermittelten Parametern den Wert 3850 GHz ergibt. Sollten sich viele Defektstellen im Kristall befinden, existieren auch viele Kettenendglieder, also Nickel-Ionen mit nur einem Nachbarn, was zu einer Nullfeldlücke von $2J + |D| = 1948\text{ GHz}$ führt. Ferninfrarotspektroskopiemessungen von 600 GHz bis $18\,000\text{ GHz}$ (20 cm^{-1} bis 600 cm^{-1}) ergaben jedoch keinen magnetischen Übergang, so dass eine Ising-Kopplung ausgeschlossen werden kann, auch falls die Kopplungskonstante stark vom Literaturwert abweichen sollte.

Da sich die ESR-Spektren zweifelsfrei nur mit dem Heisenberg-Modell erklären lassen, bedeutet dies, dass kollektive Anregungen in **6** vorliegen.

4.5. Mn₂Ni (II)

Um die Frage nach der Art der Anregung in Verbindung **3** endgültig zu beantworten, wurde an der Verbindung inelastische Neutronenstreuung gemessen. Dabei sind zwei Aspekte von Interesse: Einerseits besteht die Möglichkeit, eine Dispersionsrelation zu beobachten, was ein klarer Hinweis auf eine kollektive Anregung wäre. Andererseits besteht die Möglichkeit, Übergänge aus angeregten Zuständen zu beobachten, die ein klares Zeichen für lokale Anregungen wären (siehe Abschnitt 4.1 und 4.3.1). Mögliche heiße Übergänge sind im Vergleich zur ESR-Spektroskopie deswegen eher zu beobachten, da bei der INS nur die absolute Besetzung des Anfangszustands, nicht aber die Differenz der Besetzungen zwischen Anfangs- und Endzustand relevant sind.

Die Messungen am IN6-Spektrometer bei 1.5 K und einer Wellenlänge der eingehenden Neutronen von 5.1 Å (entspricht einer Energie von 3.14 meV) sind in Abbildung 4.41 zu sehen. Es ist nur der Bereich, bei dem das Neutron Energie an das System abgibt, abgebildet. Zu sehen ist ein starkes Signal bei $\Delta E = 0$, was der elastischen Streuung entspricht. Weiterhin ist im Bereich von rund 1.4 meV ein Signal zu sehen. Zur besseren Übersicht wurde eine Auftragung der Intensität über der übertragenen Energie gemacht (Abbildung 4.42). Dazu wurde über den Bereich von $Q = 0.6 \text{ \AA}^{-1}$ bis $Q = 1.6 \text{ \AA}^{-1}$ integriert. Zu sehen ist abermals ein Signal bei 1.39 meV, dessen Linienbreite 0.1 meV beträgt. Zudem ist ein weiteres Signal bei 1.98 meV zu sehen, das jedoch sehr am Rande des Messbereichs liegt und daher eher als ein Artefakt einzustufen ist. Weiterhin fällt auf, dass der Hintergrund sehr intensiv ist und dass das Signal der elastischen Streuung sehr breit ist. Dies kann durch die großen organischen Liganden in dem System erklärt werden, die zahlreiche Protonen enthalten, die wiederum für inkohärente Streuung sorgen, weil sie durch ihre geringe Masse eine hohe Beweglichkeit aufweisen. Vor allem die Methylgruppen der saltmen²⁻-Liganden können rotieren, was aufgrund des Tunneleffekts auch bei derart niedrigen Temperaturen möglich ist [110, 111]. Das Signal bei 1.39 meV entspricht auch dem bereits in den FDMR-Messungen beobachteten Signal (vgl. Abbildung 4.13). Position und Linienbreite stimmen dabei überein (INS: 336 GHz, Linienbreite 24 GHz; FDMR: 334 GHz, Linienbreite 29 GHz). Dieses Signal muss magnetischen Ursprungs sein, da es im ESR-Spektrum als Funktion des Magnetfeldes wandert.

Im Falle einer Spinwelle sollte eine Dispersion beobachtet werden (vgl. Abschnitte 2.1.1 und 2.3.1). Für einer sehr kleine Kopplung J könnte die Dispersion nicht aufgelöst

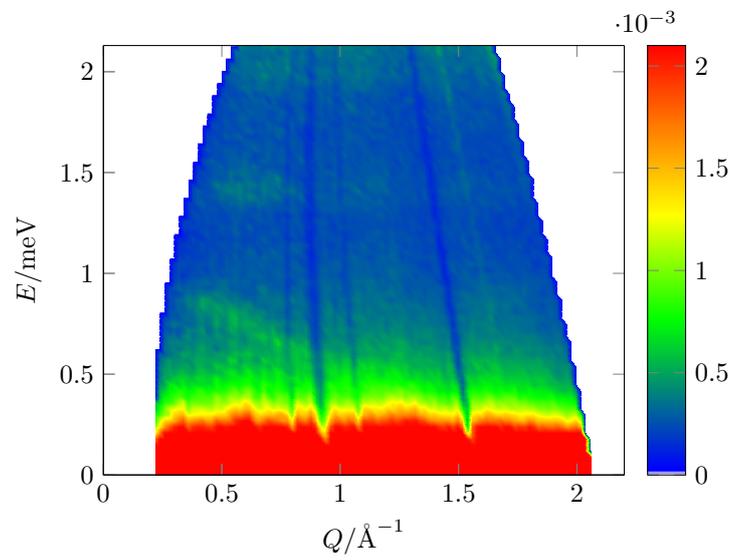


Abbildung 4.41.: INS-Messungen an **3** bei 1.5 K am IN6-Spektrometer

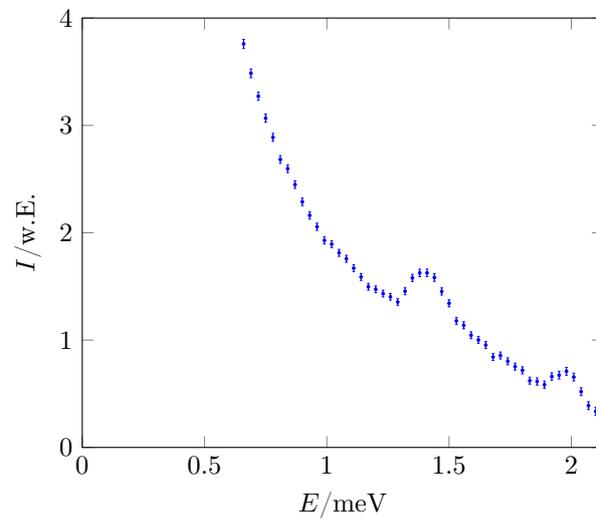


Abbildung 4.42.: Die Intensität als Funktion des Energieübertrags für die Messdaten aus
Abbildung 4.41 für $0.6 \text{ \AA}^{-1} < q < 1.6 \text{ \AA}^{-1}$.

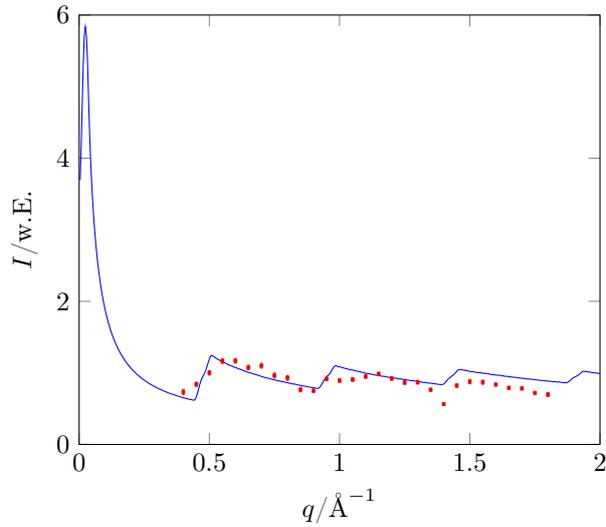


Abbildung 4.43.: Die q -Abhängigkeit des Signals bei 1.39 meV für $1.25 \text{ meV} < E < 1.55 \text{ meV}$. Eingezeichnet ist weiterhin die berechnete q -Abhängigkeit für den Fall, dass eine Dispersionsrelation vorliegt.

sein. Dann müsste jedoch die Linienbreite des Signals der INS-Messung größer als in der FDMR-Messung sein, wo man bei $q = 0$ misst. Ist die Dispersion aufgelöst, würde man zwei Signale erwarten, deren Abstand von J abhängt, und die jeweils eine charakteristische q -Abhängigkeit zeigen. Ein oberes Signal wurde nicht beobachtet, aber mit dem Wert der ESR-Daten $J = 1.3 \text{ K}$ wäre dies bei 2.7 meV zu erwarten, was außerhalb des Messbereichs liegt.

Die q -Abhängigkeit des Signals ist in Abbildung 4.43 zu sehen. Es wurde zwischen 1.25 meV und 1.55 meV integriert. Zusätzlich eingezeichnet ist der aus den über ESR ermittelten Parametern erwartete Verlauf beim Vorhandensein einer Dispersion. Es fällt eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den erwarteten Werten auf. Diese Übereinstimmung ist jedoch mit Vorsicht zu genießen. Zum einen ist das Signal nur sehr schwach gegenüber dem Hintergrund. Zum anderen befinden sich im IN6-Spektrometer zwei Metallstangen, die Neutronen absorbieren und daher bei bestimmten Streuwinkeln und somit bei bestimmten Streuvektoren zu einer verminderten Intensität führen. Die Stangen befinden sich ausgerechnet dort, wo die Signalintensität auch nach den theoretischen Erwartungen abfällt.

Um daher aussagekräftigere Messergebnisse zu erhalten, wurden die Messungen mit

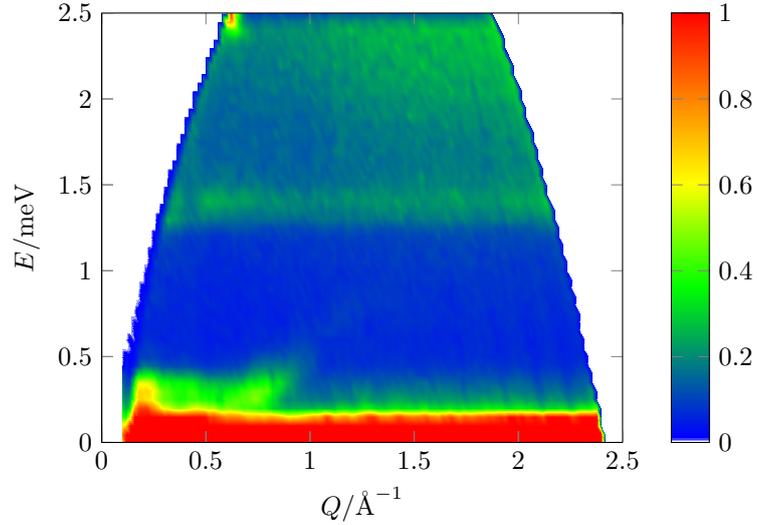


Abbildung 4.44.: INS-Messungen an **3** bei 1.6 K am IN5-Spektrometer

größerer Probenmenge am IN5-Spektrometer wiederholt, das eine höhere Empfindlichkeit aufweist. Die Messungen bei 1.6 K und einer Wellenlänge der eingehenden Neutronen von 4.8 \AA (entspricht 3.55 meV) sind in Abbildung 4.44 zu sehen. Abermals ist bei $\Delta E = 0$ ein starkes Signal zu sehen, und auch das Signal bei 1.39 meV ist wieder sichtbar. Für die Auftragung der Intensität über dem Energietransfer wurde von $q = 0.45 \text{ \AA}^{-1}$ bis $q = 0.95 \text{ \AA}^{-1}$ integriert. Für verschiedene Temperaturen ist diese Auftragung in Abbildung 4.45 zu sehen. In der Auftragung fällt auf, dass das Signal mit höheren Temperaturen zu niedrigeren Energien wandert. Für 7 K ergeben sich 1.38 meV , für 11 K 1.36 meV und für 15 K 1.28 meV , was durchaus signifikant ist. Bei 20 K ist das Signal nicht mehr zu erkennen. Ein genauere Blick offenbart, dass es sich um zwei Signale zu handeln scheint, von denen nur eines wandert, da die spektrale Dichte vor allem bei niedrigeren Energietransfers zunimmt. Ein derartiges Verhalten wurde in den FDMR-Messungen nicht beobachtet, wo dasselbe Signal bei Temperaturen von über 10 K im Hintergrund verschwindet.

Die q -Abhängigkeit des Signals bei 1.39 meV ist in Abbildung 4.46 zu sehen. Das Signal ist dabei bei allen Temperaturen annähernd flach und zeigt keine besondere q -Abhängigkeit. Die periodische Struktur wie für eine Dispersion erwartet bleibt dabei aus.

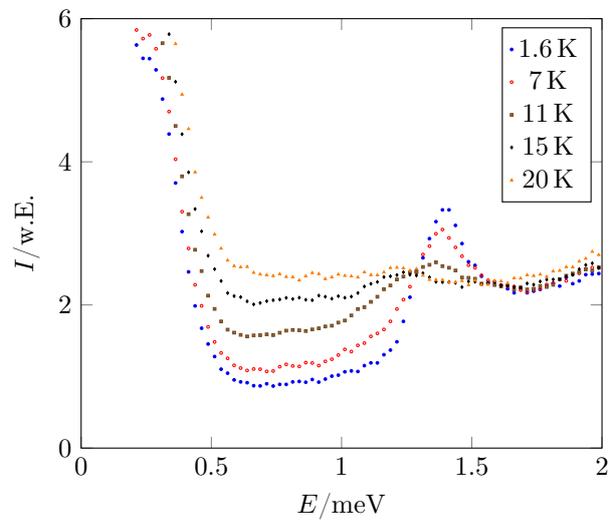


Abbildung 4.45.: Die Intensität als Funktion des Energieübertrags bei verschiedenen Temperaturen für die Messdaten aus Abbildung 4.44 für $0.45 \text{ \AA}^{-1} < q < 0.95 \text{ \AA}^{-1}$.

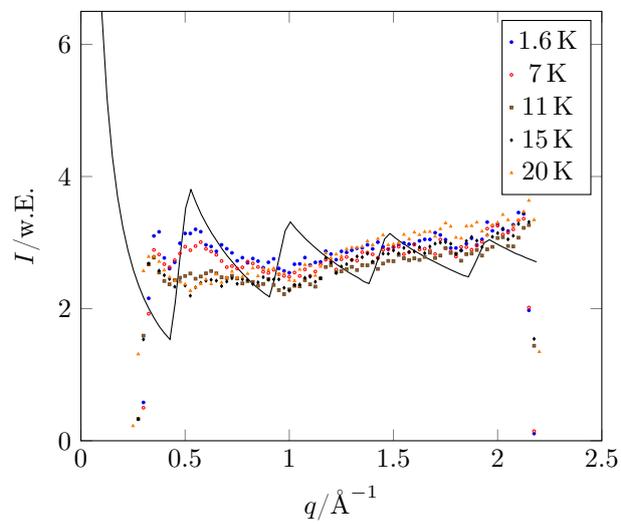


Abbildung 4.46.: Die q -Abhängigkeit des Signals bei 1.39 meV für $1.2 \text{ meV} < E < 1.6 \text{ meV}$. Eingezeichnet ist weiterhin die berechnete q -Abhängigkeit für den Fall, dass eine Dispersionsrelation vorliegt.

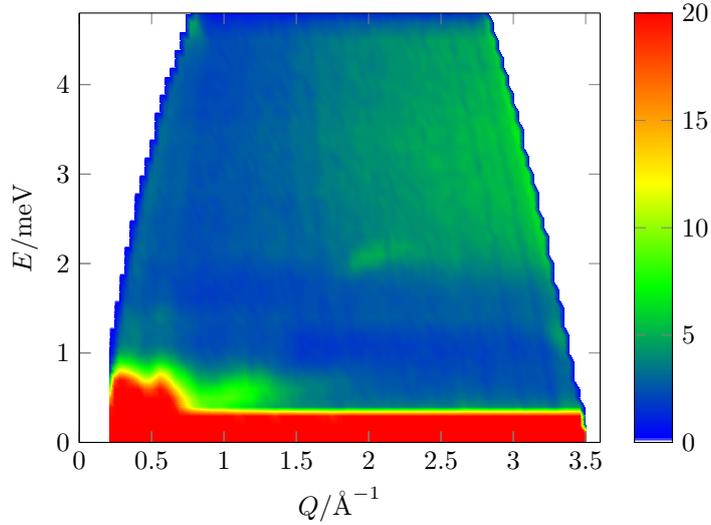


Abbildung 4.47.: INS-Messungen an **3** bei 1.6 K mit einer Wellenlänge der einfallenden Neutronen von 3.3 Å.

Um dennoch weiter zu prüfen, ob eine Dispersion zu sehen ist, wurde ein weiteres Spektrum mit Neutronen bei einer einfallenden Wellenlänge von $\lambda = 3.3 \text{ \AA}$ (7.52 meV) gemessen. Dieses erlaubt, einen deutlich größeren Energietransfer (bis 4.8 meV) zu messen, wodurch ermöglicht wird, auch den oberen Ast der Dispersion zu beobachten. Das Spektrum bei 1.6 K ist in Abbildung 4.47 dargestellt. Das Signal bei 1.39 meV ist hier nur sehr schwach zu sehen. Für hohe Werte von $q > 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ und $\Delta E > 2 \text{ meV}$ ist ebenso eine starke Streuintensität zu sehen. In diesem Bereich findet man typischerweise die Signale, die aus Anregung von Phononen resultieren. Die Intensität solcher Anregungen ist proportional zu q^2 [90], weshalb sie auch erst bei einem hohen Impulsübertrag sichtbar sind. Ein oberer Ast für die Dispersion ist allerdings nicht zu sehen. Verdeutlicht wird das noch einmal in der Auftragung der Intensität über Energietransfer, die in Abbildung 4.48 zu sehen ist und für die zwischen 0.8 \AA^{-1} und 1.0 \AA^{-1} integriert wurde.

Nachdem klar wurde, dass keine Dispersion beobachtet werden konnte, werden noch die heißen Übergänge diskutiert. Dies wurde auf Grundlage des Halb-Ising-Modells gemacht (Hamilton-Operator (4.13)), wobei die Übergangsmatrixelemente für eine Kettenlänge von $N = 2$ berechnet wurden. Für den Übergang aus dem Grundzustand erhält man ein Übergangsmatrixelement von 6.01. Aus dem Zustand, der dabei erreicht wird, erhält man zwei Übergänge, einen mit einer Energiedifferenz von 0.9 meV und einer Intensität von

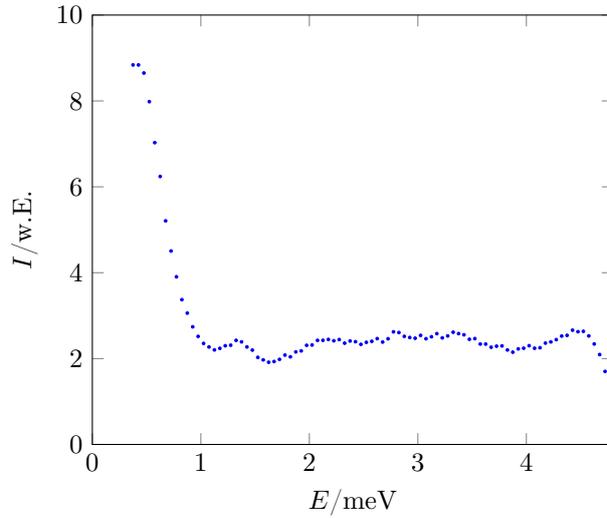


Abbildung 4.48.: Die Intensität als Funktion des Energieübertrags für die Messdaten aus Abbildung 4.47 für $0.8 \text{ \AA}^{-1} < q < 1.0 \text{ \AA}^{-1}$. Das Signal bei 1.4 meV ist hier nur schwach zu erkennen. Weitere Signale tauchen nicht auf oder sind gegenüber dem Hintergrund nicht intensiv genug.

9.95 und einer Energiedifferenz von 1.31 meV und einem Übergangsmatrixelement von 6.01 (siehe Abbildung 4.49).

Für die endgültige Intensität ist noch der Boltzmannfaktor zu berücksichtigen, der in Tabelle 4.5 dargestellt ist. Selbst bei 15 K ist der Grundzustand noch dreifach so stark besetzt wie der angeregte Zustand. Berücksichtigt man noch zusätzlich die Übergangsmatrixelemente, so erhält man bei dieser Temperatur für den Übergang mit 0.9 meV eine relative Intensität im Vergleich zum Übergang aus dem Grundzustand von 0.55 und für den Übergang mit 1.31 meV eine relative Intensität von 0.33. Doch bei 15 K ist bereits der Übergang aus dem Grundzustand nur schwer zu erkennen, so dass es schwierig sein sollte, diese Übergänge zu betrachten. Bei 7 K ist zwar der Übergang besser zu beobachten, allerdings betragen die relativen Intensitäten nur noch 0.14 für den Übergang bei 0.9 meV bzw. 0.087 für den Übergang bei 1.31 meV.

Das Wandern des Signals zu tieferen Energiedifferenzen bei höheren Temperaturen könnte durch den heißen Übergang bei 1.31 meV erklärt werden. Beim genauen Betrachten von Abbildung 4.45 fällt nämlich auf, dass tatsächlich nur auf der linken Seite spektrale Dichte hinzukommt, und nicht das ganze Signal wandert. Dies könnte damit erklärt

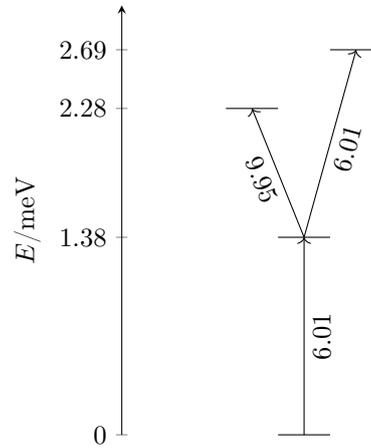


Abbildung 4.49.: Übergänge für das Halb-Ising-Modell mit $N = 2$. An den Pfeilen steht jeweils das Übergangsmatrixelement für diesen Übergang. Aus dem Grundzustand heraus gibt es einen Übergang, aus dem heraus es wiederum zwei heiße Übergänge gibt.

Tabelle 4.5.: Die Boltzmannfaktoren für den Grundzustand und den angeregten Zustand, der durch den mittels INS beobachteten Übergang beobachtet wurde.

T/K	Grundzustand	Angeregter Zustand
1.6	1.0	0.0
7	0.68	0.06
11	0.38	0.08
15	0.24	0.08
20	0.14	0.06

werden, dass der heiße Übergang langsam sichtbar wird. Ein Problem hierbei ist jedoch, dass der Übergang bei 0.9 meV nicht beobachtet wird, obwohl dieser eigentlich intensiver sein müsste. Lediglich bei 20 K ist in diesem Bereich ein geringes Anwachsen der Intensität zu beobachten, das aber nur sehr schwach ist und daher nicht notwendigerweise einem INS-Signal zugeordnet werden kann. Um einen besseren Überblick zu erhalten, wurden aus den Intensitäten und Energiedifferenzen der Übergänge Spektren berechnet, wobei für die Linienform Gaußfunktionen

$$I = A \exp(-\alpha(E - E_0)^2) \quad (4.24)$$

gewählt wurden. Dabei wurde mit steigender Temperatur eine zunehmende Linienbreite angenommen, wobei $\alpha = 100 \text{ meV}^{-1}$ bei $T = 1.6 \text{ K}$, $\alpha = 50 \text{ meV}^{-1}$ bei $T = 7 \text{ K}$, $\alpha = 20 \text{ meV}^{-1}$ bei $T = 11 \text{ K}$ und $T = 15 \text{ K}$ sowie $\alpha = 10 \text{ meV}^{-1}$ bei $T = 20 \text{ K}$ gewählt wurde. Die resultierenden Spektren sind in Abbildung 4.50 dargestellt. Es ist zu sehen, dass die Wanderung des Signals zu tieferen Energien bei höheren Temperaturen gut erklärt werden kann, dass jedoch der erwartete Übergang bei 0.9 meV nicht beobachtet wird.

Somit konnte über die inelastische Neutronenstreuung die Entscheidung getroffen werden, für die die Ergebnisse der ESR-Spektroskopie nicht aussagekräftig genug waren: Aufgrund dem Fehlen einer Dispersion sowie dem – wenn auch nur sehr schwachen – Auftreten heißer Übergänge ist das Halb-Ising-Modell die sinnvollere Beschreibung für Verbindung **3**, so dass in dieser Verbindung von lokalen Anregungen ausgegangen werden muss.

4.6. Abschließende Diskussion

Die Werte für $x = |J/D|$ sind für alle untersuchten Spinketten noch einmal in Tabelle 4.6 zusammengestellt. Für **3** und **4** wurde D bestimmt, indem die Eigenwerte einer isolierten Trimereinheit ($S = 3$ für **3** und $S = \frac{9}{2}$ für **4**) berechnet wurden, und dann die Energiebarriere aus dem energetisch tiefsten Spinmultiplett bestimmt wurde, aus der $D = \Delta/S^2$ berechnet wurde. Vergleicht man die Spektren in der Reihenfolge mit steigendem x -Wert, so lassen sich drei Fälle unterscheiden. Für Verbindung **2** sind die Spektren von einem nulldimensionalen System nicht zu unterscheiden. Für **3** und **4** sind die Spektren im Vergleich zu einem nulldimensionalen System deutlich simpler, was insbesondere für **4** durch den Vergleich mit einem monomeren Äquivalent gezeigt werden konnte. Für **6** wiederum

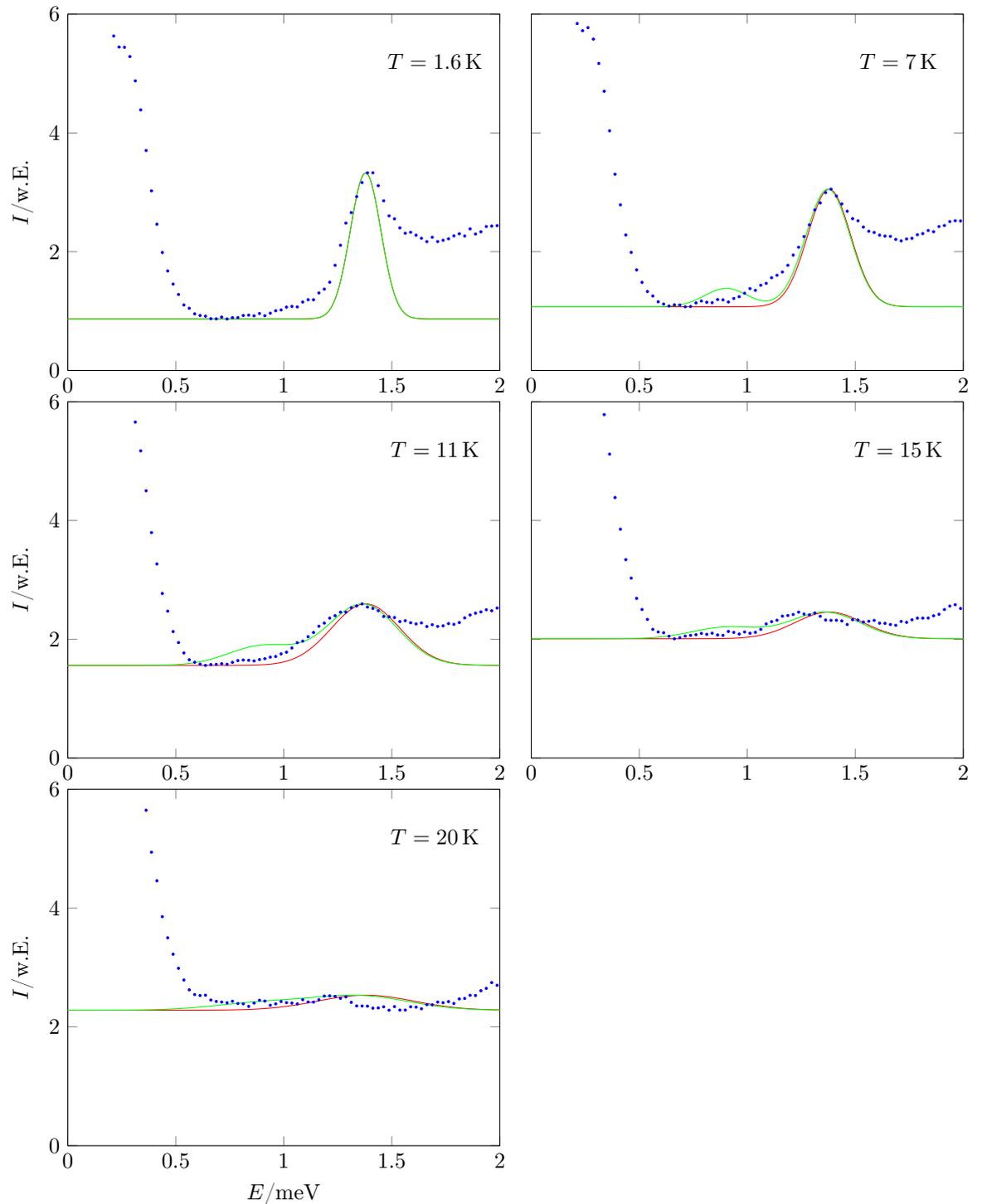


Abbildung 4.50.: Berechnete INS-Spektren von **3** gemäß den Übergängen in Abbildung 4.49 und den Boltzmannfaktoren in Tabelle 4.5 ohne den elastischen Peak. In rot ist das berechnete Spektrum dargestellt, das nur den Übergang aus dem Grundzustand berücksichtigt, in grün das Spektrum, das auch Übergänge aus angeregten Zuständen berücksichtigt. Dies vermag das Wandern des Signals zu tieferen Energien bei höheren Temperaturen zu erklären.

Tabelle 4.6.: Das Verhältnis zwischen Kopplungsstärke und Nullfeldaufspaltung der untersuchten Spinketten

Verbindung	Abschnitt	$x = J/D $	Anregung
2	4.1.2	0.0425	Lokal
4	4.3	0.155	Lokal
3	4.2	0.357	Lokal
6	4.4	6.52	Kollektiv

sind die Spektren komplizierter als man es für ein nulldimensionales System erwarten würde.

Man könnte als Ursache für dieses Verhalten die verschiedenen Werte des Parameters x vermuten, aber andere Erklärungen scheinen ergiebiger zu sein. So ist für **2** nicht nur x sehr klein, sondern auch der Absolutwert von J' (-0.08 K). Die Ketteneigenschaften wurden in der Literatur aus der Energiebarriere der Relaxation deduziert, da eine ausschließliche Berücksichtigung der Nullfeldaufspaltung eine geringere Energiebarriere als die experimentell gefundene ergibt [85]. Jedoch wurde hier eine betragsgrößere Einzelionen-Nullfeldaufspaltung als in der Literatur gefunden (-5.1 K statt -4.5 K), was auch zu einer größeren Energiebarriere (-30.2 K anstatt 26.4 K) führt. Dieser neue Wert wiederum liegt sehr nah an der experimentell gefundenen Energiebarriere (31 K), weshalb man die Relaxation somit auch ohne den Einfluss der Inter-Dimer-Austauschwechselwirkung J' erklären kann. Es sei noch angemerkt, dass in der Literatur Relaxation nur bei Temperaturen kleiner als 3.7 K gemessen wurde. Die HF-ESR-Spektren wurden jedoch bei Temperaturen über 5 K aufgenommen, und es ist denkbar, dass sich die Situation bei tieferen Temperaturen ändert. Phononen sorgen dafür, dass die Struktur nicht starr ist, weswegen D eine Temperaturabhängigkeit aufweisen kann [112], jedoch wurde diese bei derart niedrigen Temperaturen bisher noch nicht beschrieben. Man kann schlussfolgern, dass gar keine Kette beobachtet wurde, sondern isolierte, nulldimensionale Systeme, weshalb die Unterscheidung zwischen lokalen und kollektiven Anregungen ihren Sinn verliert. In diesem Zusammenhang ist interessant, dass die Kopplungskonstante von **4** auch nicht sehr viel größer ist ($J = 0.3$ K, aber dennoch klar in den Spektren Ketteneigenschaften beobachtet werden konnten). Womöglich ist die Kopplung in **2** daher noch deutlich kleiner als durch die magnetometrischen Daten vermutet.

Dass die Spektren von **6** einen komplizierteren Eindruck als ein entsprechendes nulldimensionales System machen, liegt vor allem an dem verhältnismäßig großen Wert für die rhombische Nullfeldaufspaltung E in diesem System, der für eine Aufspaltung von ohne diesen Term entarteten Zustände sorgt und daher zu komplizierteren Spektren führt.

Somit sind **3** und **4** der Normalfall. Es stellt sich die Frage, warum man in den Kettenverbindungen weniger ESR-Übergänge als in nulldimensionalen Clustern beobachtet. Dies kann man unter Berücksichtigung der thermischen Besetzung erklären. Der Hilbertraum einer Spinkette wächst mit der Anzahl der Spins exponentiell an, weshalb auch die Zustandssumme exponentiell wächst, wodurch die thermischen Populationen stark sinken, da durch die Zustandssumme dividiert wird. Dies verringert letztlich die Intensität der Übergänge. Der Sachverhalt sei an einem einfachen Beispiel erläutert: Es werden N isolierte Spins mit einer Kette aus N Spins verglichen. Das isolierte System wird mit den Parametern $S = 1$ und $D = -1\text{K}$ beschrieben. Geht man von einem unendlich schwachen Magnetfeld aus, so ist das System im Grundzustand $S_z = -1$. Man kann über die Boltzmannverteilung die Populationsdifferenz für den Übergang nach $S_z = 0$ berechnen. Da man N derartige Systeme annimmt, muss die Populationsdifferenz für die Signalintensität mit N multipliziert werden.

Die Spinkette besteht aus Spins mit $S = 1$ und hat eine ferromagnetische Ising-Kopplung mit $J = 0.5\text{K}$, was zur gleichen Energiebarriere führt. Es wird wieder ein unendlich schwaches Magnetfeld angenommen, so dass der Grundzustand $S_{z,tot} = -N$ beträgt. Abermals können die Populationsdifferenzen über die Boltzmannverteilung berechnet werden. Es gibt N Übergänge in die Zustände mit $S_{z,tot} = -(N + 1)$, so dass die Populationsdifferenz ebenfalls mit N multipliziert werden muss, um die Signalintensität zu erhalten. Die Intensität in Abhängigkeit von N unter Berücksichtigung sowohl der thermischen Besetzung als auch der Übergangsmatrixelemente ist in Abbildung 4.51 gezeigt. Der Unterschied ist gravierend, was vor allem daran liegt, dass der Grundzustand der Kette nicht entartet ist und daher weniger Übergänge existieren. Berücksichtigt man in der Kette zusätzlich den Übergang vom ersten (N -fach entartet) in den zweiten ($(\frac{1}{2}N^2 - \frac{1}{2}N + 3)$ -fach entartet) angeregten Zustand, so erhält man $\frac{1}{2}N^3 - \frac{1}{2}N^2 + 3N$ Übergänge. Doch auch hier liefern die isolierten Spins eindeutig das intensivere Signal.

Es wurde postuliert, dass die Art der Anregungen vom Verhältnis von D und J abhängen. Betrachtet man Tabelle 4.6, so bestätigt diese diesen Sachverhalt. Dennoch soll hier eine ausführlichere Diskussion folgen. Die Nullfeldaufspaltung hat ihre Ursache in der

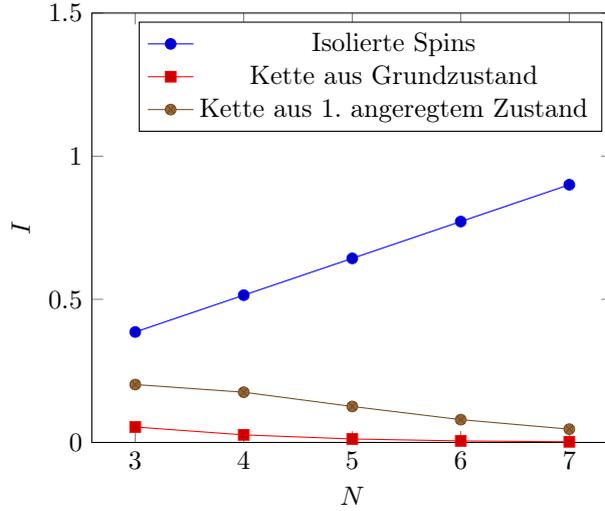


Abbildung 4.51.: Intensitäten für N isolierte Spins und eine Ising-Kette aus N Spins bei $T = 5$ K. Aufgrund der deutlich größeren Zustandssumme ist die Intensität für die Kette deutlich geringer. Bei steigender Temperatur wird der Unterschied immer markanter.

Spin-Bahn-Wechselwirkung, die zu einer Wechselwirkung zwischen dem elektronischen Grundzustand und angeregten elektronischen Zuständen führt. Durch Störungsrechnung zweiter Ordnung erhält man den Ausdruck [113]

$$D_{\alpha\beta} = \lambda^2 \sum_i \frac{\langle g | \hat{L}_\alpha | e_i \rangle \langle e_i | \hat{L}_\beta | g \rangle}{E_i - E_g} \quad (4.25)$$

In dieser Gleichung sind α und β die kartesischen Koordinaten x , y und z . λ ist die Spin-Bahn-Kopplungskonstante und \hat{L} ist der Bahn-Drehimpulsoperator. $|g\rangle$ ist der elektronische Grundzustand und $|e_i\rangle$ sind die elektronischen angeregten Zustände mit den dazugehörigen Energien E_g und E_i . Ein anschaulicher Zusammenhang zwischen chemischer Struktur und **D**-Tensor ist aus dieser Gleichung jedoch nur schwerlich zu ermitteln [114], auch wenn vereinzelt magneto-strukturelle Korrelationen bekannt sind [106, 115, 116]. Grundsätzlich sorgt dabei eine möglichst asymmetrische Koordinationsumgebung auch für eine große Nullfeldaufspaltung.

Für den **J**-Tensor ergibt sich durch Störungsrechnung dritter Ordnung die Gleichung

[117]

$$\mathbf{J} = J_{iso}\mathbf{E} + \mathbf{J}_A + \mathbf{J}_B \quad (4.26)$$

$$J_{A,\alpha\beta} = \lambda_A^2 \sum_{ij} \frac{\langle g_A | \hat{L}_{A,\alpha} | e_{A,i} \rangle \langle e_{A,j} | \hat{L}_{A,\beta} | g_A \rangle}{(E_{A,i} - E_{A,g})(E_{A,j} - E_{A,g})} \times \langle e_{A,i} g_B | \hat{H}_{int} | e_{A,j} g_B \rangle \quad (4.27)$$

\mathbf{E} ist eine Einheitsmatrix, A und B stehen für die beiden Spinzentren. Der Ausdruck für \mathbf{J}_B ist analog zu obigem für \mathbf{J}_A , wobei nur alle A und B zu vertauschen sind. $\hat{H}_{int} = e^2/4\pi\epsilon_0 \cdot r^{-2}$ berücksichtigt die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Elektronen. Ansonsten sind die Bezeichnungen wie auch schon in Gleichung (4.25). Die Summe $\mathbf{J}_A + \mathbf{J}_B$ gibt lediglich den anisotropen Teil der Austauschwechselwirkung an und ist daher spurlos, weshalb $J_{iso} = \frac{1}{2}(J_{xx} + J_{yy} + J_{zz})$ ist.

Vergleicht man Gleichung (4.25) und (4.27), so sind sich diese im Grunde genommen sehr ähnlich, jedoch wird für \mathbf{J} jeder Summand mit einem Term $\langle e_{A,i} g_B | \hat{H}_{int} | e_{A,j} g_B \rangle$ multipliziert. Dieser beschreibt eine Wechselwirkung zwischen dem elektronischen Grundzustand des einen Spin-Zentrums und einem angeregten elektronischen Zustand des anderen Spin-Zentrums und entspricht einem Austauschintegral in der Valenzbindungstheorie:

$$\langle e_{A,i} g_B | \hat{H}_{int} | e_{A,j} g_B \rangle = \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\psi_{e,A,j}(\vec{r}_1) \psi_{e,A,i}^*(\vec{r}_1) \psi_{g,B}(\vec{r}_2) \psi_{g,B}^*(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad (4.28)$$

Hier sind ψ die elektronischen Ortswellenfunktionen. Die Indizes haben die gleiche Bedeutung wie oben. Weder der Betrag noch das Vorzeichen dieses Terms ist abschätzbar, weshalb kein einfach zu erkennender, allgemeiner Zusammenhang für die Anisotropie von \mathbf{J} und die Nullfeldaufspaltung zu erkennen ist.

Lediglich für den einfachen Fall, wenn man annimmt, dass aufgrund der Spin-Bahn-Wechselwirkung nur ein angeregter Zustand mit dem Grundzustand wechselwirkt, kann man Gleichung (4.27) vereinfachen:

$$J_{A,\alpha\beta} = \lambda_A^2 \frac{\langle g_A | \hat{L}_\alpha | e_A \rangle \langle e_A | \hat{L}_\beta | g_A \rangle}{E_A - E_{A,g}} \langle e_A g_B | \hat{H}_{int} | e_A g_B \rangle \quad (4.29)$$

$$= D_{A,\alpha\beta} \langle e_{A,i} g_B | \hat{H}_{int} | e_{A,j} g_B \rangle \quad (4.30)$$

Hier ist der anisotrope Teil der Austauschwechselwirkung direkt proportional zur Nullfeldaufspaltung, jedoch ist die Näherung sehr grob und kann bereits in einfachen Beispielen versagen [118, 119]. Es ist daher durchaus denkbar, dass es für x keine universell gültige Grenze gibt, an der der Übergang von lokalen zu kollektiven Anregungen stattfindet.

In den theoretischen Grundlagen wurde neben dem Ising- und dem Heisenberg-Modell auch das δ -Modell (Gleichung (2.18)) eingeführt, das über eine axiale Anisotropie verfügt, die über den Parameter δ bestimmt wird, mit den Grenzfällen $\delta = 0$ (Ising-Modell) und $\delta = 1$ (Heisenberg-Modell). Tatsächlich hätten alle Spektren auch mit dem δ -Modell erklärt werden können, denn für $\delta < 1$ kann man in diesem Falle J senken und D erhöhen und erhält dennoch ähnliche Spektren.

Bei genauerer Betrachtung ist dies auch einsichtig, denn eine Absenkung von δ hat auf das Verhalten des Spinsystems bei ferromagnetischer Kopplung den gleichen Effekt wie eine negative Nullfeldaufspaltung. Dies kann sich mit einem Beispiel zweier ferromagnetisch gekoppelter Spins klarmachen: Bei einer lediglich isotropen Wechselwirkung werden diese im Grundzustand parallel stehen, wobei die absolute Orientierung im Raum irrelevant ist. Durch Einführung einer negativen Nullfeldaufspaltung werden die Spins nun eine bevorzugte Absolutorientierung haben, nämlich entlang der z -Achse. Für $\delta < 1$ ist der durch die Kopplung entstehende Energiegewinn in z -Richtung größer als in x - oder y -Richtung, weshalb auch hier die Spins bevorzugt entlang der z -Achse orientiert sein werden. Für gekoppelte Spinsysteme hängt die Nullfeldaufspaltung des Gesamtspins auch von der Anisotropie der Kopplung ab, und für unendlich lange Ketten erhält man näherungsweise $D = \frac{1}{2}J(1 - \delta)$.

Sowohl Heisenberg- als auch Ising-Kopplungen sind nur Näherungen, und realistische Systeme dürften kompliziertere Kopplungen aufweisen. So sorgt die stets vorhandene dipolare Wechselwirkung zu einem Beitrag in x - und y -Richtung, was das Ising-Modell ausschließt, und zerstört jede Isotropie, was das Heisenberg-Modell ausschließt. Zwar sind dipolare Wechselwirkungen im Vergleich zur Austauschwechselwirkung für gewöhnlich sehr schwach und können meist vernachlässigt werden, aber strenggenommen werden das Ising- und das Heisenberg-Modell ungültig.

Für einen SCM ist Anisotropie eine notwendige Voraussetzung. Diese kann sowohl als Nullfeldaufspaltung oder im Kopplungstensor eingeführt werden. Nach obigen Überlegungen könnte man statt dem anisotropen Heisenberg-Modell (Gleichung (2.23)) ebenso das δ -Modell verwenden, wobei man über $\delta = 1 - \frac{2}{x}$ aus $x = |J/D|$ einen Zusammenhang zwischen diesen Modellen herstellen kann. Für $D = \frac{1}{2}J$ erhält man somit das Ising-Modell, und für $D \rightarrow 0$ bzw. $J \rightarrow \infty$ das Heisenberg-Modell. Die untersuchten SCMs haben $x < 0.5$, so dass die Anisotropie sogar noch stärker als im Ising-Modell sein müsste. Ebenso erhält man für **6** einen Wert von $\delta = 0.69$, wobei das δ -Modell hier eigentlich kei-

ne allzu geeignete Beschreibung sein dürfte, da die starke rhombische Nullfeldaufspaltung auch für unterschiedliche Kopplungsstärken in x - und y -Richtung sorgen sollte.

Für den Relaxationsmechanismus wurde bisher nur das Ising-Modell [54] und das anisotrope Heisenberg-Modell [60] berücksichtigt. Eine Untersuchung des δ -Modells steht noch aus. Grundsätzlich würde man für das δ -Modell ebenso Spinwellen erwarten, wenn auch die Dispersion weniger intensiv ausfällt als für das Heisenberg-Modell. Für $\delta \rightarrow 0$ wird die Dispersion irgendwann so gering, dass man nicht mehr sinnvoll von Spinwellen sprechen kann. Daher könnten Wechselwirkungen zwischen Spinwellen und Domänenwänden ebenso das Relaxationsverhalten beeinflussen wie auch beim anisotropen Heisenberg-Modell. Dabei ist interessant, dass **6** mit einem δ -Wert nahe am Heisenberg-Modell und damit mit einer starken Dispersion im Gegensatz zu **3** und **4** kein SCM-Verhalten aufweist.

5. Quantenkohärenz

5.1. Cu(tp)

[Cu(tp)(H₂O)₂] · H₂O (**7**, H₂tp = Terephthalsäure) wurde erstmals 1999 von Deakin *et al.* synthetisiert und magnetometrisch untersucht [120]. In der Verbindung sind Kupfer(II)-Ionen oktaedrisch von Sauerstoff koordiniert (Abbildung 5.1). Davon gehören vier Sauerstoffatome, die in einer Ebene liegen, jeweils zu einem Wassermolekül. Die anderen beiden Sauerstoffatome gehören jeweils zu einem Terephthalat-Anion. Die Oktaeder sind in eine Richtung kantenverknüpft, so dass ein Wassermolekül immer an zwei Kupfer-Ionen koordiniert. Das andere Sauerstoffatom einer Säuregruppe koordiniert ebenfalls an ein benachbartes Kupferion, wobei je ein Terephthalsäure-Molekül zusätzlich an das linke und die andere zusätzlich an das rechte Kupferion koordiniert.

Die Kupfer-Ionen befinden sich jeweils im Zustand $S = \frac{1}{2}$. Zwischen zwei benachbarten Kupfer-Ionen existiert eine antiferromagnetische, isotrope Kopplung mit $J = -18.3$ K gemäß dem Hamilton-Operator

$$\hat{H} = -J \sum_i \hat{S}_i \hat{S}_{i+1} + \hat{H}_{ze} \quad (5.1)$$

Für diese Untersuchungen wurden die Ketten mit Zink(II)-Ionen dotiert, so dass man die Summenformel [Cu_{1-x}Zn_x(tp)(H₂O)₂] · H₂O erhält, x ist der Dotierungsgrad. Dieser wurde über ICP-OES bestimmt. Die Ergebnisse der verschiedenen Ansätze sind in Tabelle 5.1 dargestellt. Es fällt auf, dass der ermittelte Dotierungsgrad stets deutlich geringer ist, als Zink zu der Reaktion gegeben wurde. Dies kann damit erklärt werden, dass bei den Kupfer-Ionen eine Stabilisierung durch das Ligandenfeld stattfindet, bei den Zink-Ionen jedoch nicht. Somit ist eine Kupferkette im Vergleich mit einer Zinkkette thermodynamisch begünstigt.

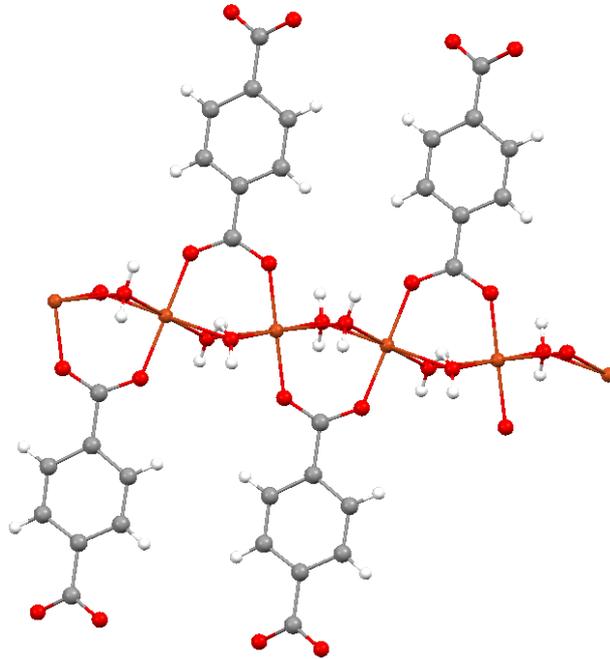


Abbildung 5.1.: Die Struktur von **7** gemäß [120], die durch Röntgenbeugung am Einkristall bestimmt wurde. Zu sehen ist ein Kettenfragment bestehend aus sechs Kupfer-Ionen. Kristallwassermoleküle wurden dabei ausgeblendet. Kohlenstoff ist grau, Wasserstoff ist weiß, Sauerstoff ist rot, und Kupfer ist orange.

Tabelle 5.1.: Dotierungsgrade. **7a** ist die undotierte Verbindung. Unter der Annahme, dass der Fehler für Kupfer $0.5 \mu\text{g l}^{-1}$ und der Fehler für Zink $0.065 \mu\text{g l}^{-1}$ beträgt [121, Seite 4-69], liegt der Fehler für x in der Größenordnung 1×10^{-5} und ist hier vernachlässigbar.

Ansatz	Eingesetzt	Gemessen
7b	0.09	0.0186
7c	0.17	0.0654
7d	0.30	0.1732
7e	0.30	0.2201
7f	0.40	0.3082
7g	0.50	0.1217

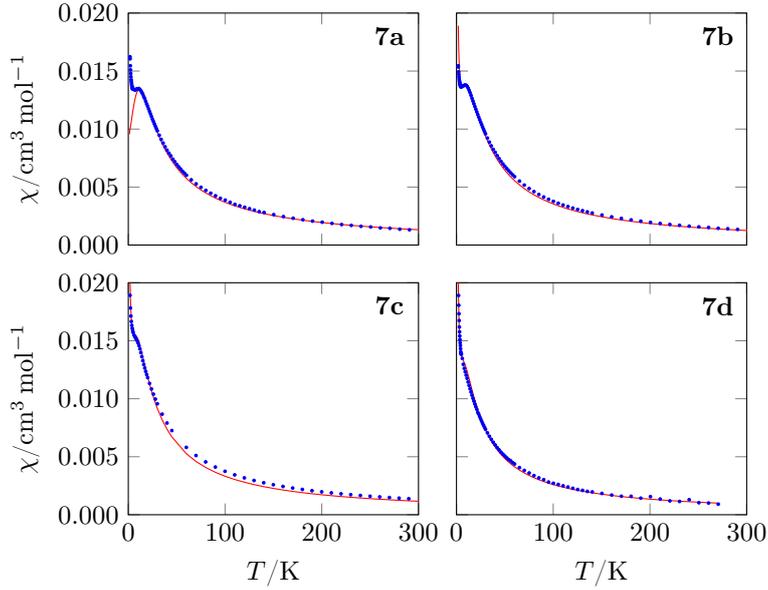


Abbildung 5.2.: Die Suszeptibilitäten in Abhängigkeit der Temperatur für **7a–d**. Zu sehen ist auch der theoretische Verlauf der Kurve, für **7a** nach dem Bonner-Fisher-Modell, und für **7b–d** mit statistischer Gewichtung der Kettenfragmente.

5.1.1. Magnetometrie

Um den Einfluss der Dotierung auf die magnetischen Eigenschaften zu untersuchen, wurden die Ansätze mittels SQUID-Magnetometrie untersucht. Es wurde die Suszeptibilität in Abhängigkeit der Temperatur bestimmt. Die Messergebnisse sind in Abbildung 5.2 und 5.3 dargestellt. Die Suszeptibilität verläuft bei Temperaturen über 50 K nach einem Curie-Weiss-Gesetz. Bei tiefen Temperaturen findet sich im χ - T -Diagramm ein Plateau, das umso ausgeprägter ist, je geringer der Dotierungsgrad ist.

Um die Suszeptibilität der undotierten Verbindung zu erklären, kann man auf Rechnungen von Bonner und Fisher [122] zurückgreifen, die thermodynamische Daten für Spin- $\frac{1}{2}$ -Ketten gemäß dem Hamilton-Operator (5.1) berechneten. Der dabei gefundene Verlauf der Suszeptibilität kann für antiferromagnetische Kopplungen durch folgende Gleichung [123] beschrieben werden (mit $x = |J|/kT$):

$$\chi(T) = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{kT} \frac{0.25 + 0.074975x + 0.075234x^2}{1 + 0.9931x + 0.172135x^2 + 0.757825x^3} \quad (5.2)$$

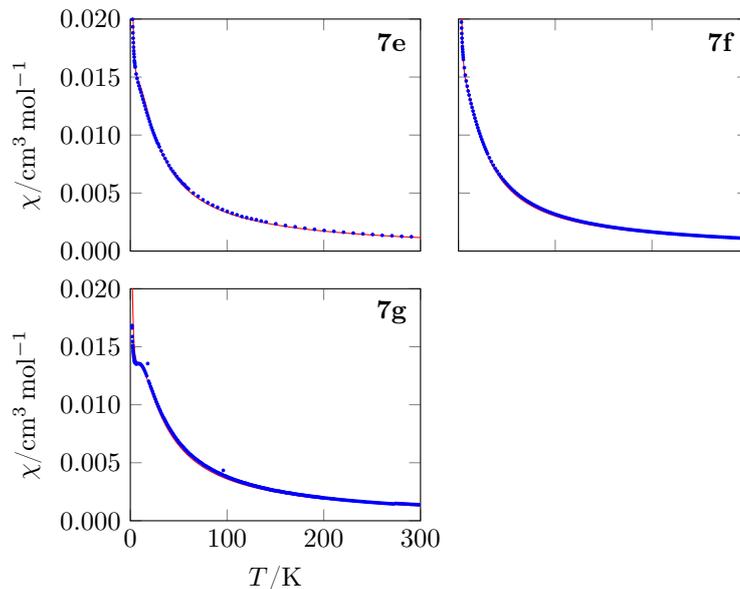


Abbildung 5.3.: Die Suszeptibilitäten in Abhängigkeit der Temperatur für **7e–g**. Zu sehen ist auch der theoretische Verlauf der Kurve mit statistischer Gewichtung der Kettenfragmente.

Die Koeffizienten in Gleichung (5.2) wurden numerisch gefunden und sind zwar für einen großen Bereich gültig, aber eigentlich eine Funktion von J . Insbesondere für kleine Kopplungskonstanten im einstelligen Kelvin-Bereich sind starke Abweichungen von Gleichung (5.2) und dem tatsächlichen Verlauf der Suszeptibilität zu erwarten. Für die Suszeptibilität findet man nach Gleichung (5.2) ein Maximum bei $T = 0.641|J|/k$.

In Abbildung 5.2 sind für **7a** die theoretische Kurve nach dem Bonner-Fisher-Modell sowie die Messdaten gemeinsam dargestellt. Als Parameter wurden $g = 2.10$ und $J = -18.0\text{ K}$ eingesetzt, was sich gut mit den Literaturdaten deckt. Bei Temperaturen über 10 K hat man eine sehr gute Übereinstimmung, während bei tieferen Temperaturen die gemessene Suszeptibilität ansteigt, die Bonner-Fisher-Kurve jedoch absinkt. Diese Diskrepanz kann durch Verunreinigungen erklärt werden, was bei der Diskussion der dotierten Ketten ersichtlich wird.

Für diese wurden Suszeptibilitäten jeweils für Kettenfragmente unterschiedlicher Länge

berechnet. Die Suszeptibilität der Verbindung kann daraus gemäß

$$\chi = x^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} (1-x)^n \chi_n \quad (5.3)$$

berechnet werden [124], wobei χ_n die Suszeptibilität eines Fragments der Länge n ist. Im Gegensatz zum Bonner-Fisher-Modell erhält man nun kein Maximum, sondern ein Plateau gefolgt von einem Anstieg bei tieferen Temperaturen, ähnlich wie in den gemessenen Werten. Für die Anpassung des theoretischen Verlaufs der Suszeptibilitätskurven an die gemessenen Werte wurden Kettenfragmente bis einschließlich $n = 11$ berücksichtigt, der Dotierungsgrad aus den ICP-OES-Messungen übernommen und J variiert. Die Suszeptibilität der einzelnen Kettenfragmente wurden mit der van-Vleck-Gleichung berechnet. Die erhaltenen Werte für J sind in Tabelle 5.2 dargestellt. Sie sind in derselben Größenordnung wie bei der undotierten Verbindung. Abweichungen lassen sich dadurch erklären, dass die Kurve mit steigendem Dotierungsgrad immer unspezifischer wird. Da mit steigendem Dotierungsgrad immer mehr magnetisch isolierte Kupfer-Ionen vorliegen, hat J einen deutlich geringeren Einfluss auf die Suszeptibilität, weswegen auch der Fehler für J ansteigt. Ansonsten passen die gemessenen Kurven sehr gut mit den aus dem Modell erwarteten Suszeptibilitäten zusammen, so dass die Magnetisierungsmessungen ein gutes Indiz dafür sind, dass die Dotierung tatsächlich funktioniert hat.

Zudem lassen sich die Abweichungen in der undotierten Kette vom Bonner-Fisher-Modell erklären: Ansatz **7b** zeigt, dass bereits eine Dotierung von 1.86 % ausreicht, um signifikante Abweichungen vom Bonner-Fisher-Modell zu erhalten. Da das in der Synthese eingesetzte Kupferchlorid lediglich eine Reinheit von 99 % hatte, kann man das abweichende Verhalten in **7a** gut durch natürliche Verunreinigungen erklären.

5.1.2. ESR-Spektroskopie

Um die Kohärenzzeit zu bestimmen, wurden die Ansätze mit gepulster ESR-Spektroskopie untersucht. Zur Vorbereitung wurden zuerst cw-ESR-Spektren bei 12 K und 9.47 GHz aufgenommen, die in Abbildung 5.4 und 5.5 zu sehen sind. Die Spektren sind dabei für die Ansätze aller Dotierungen sehr ähnlich und haben ein Maximum bei rund 295 mT sowie ein Signal erster Ableitung, das bei ca. 322 mT durch die Nulllinie geht.

Es handelt sich um das charakteristische Spektrum einer Verbindung mit axialem g -Tensor und $g_{\parallel} > g_{\perp}$. Weitere Wechselwirkungen, wie eine Hyperfeinwechselwirkung oder

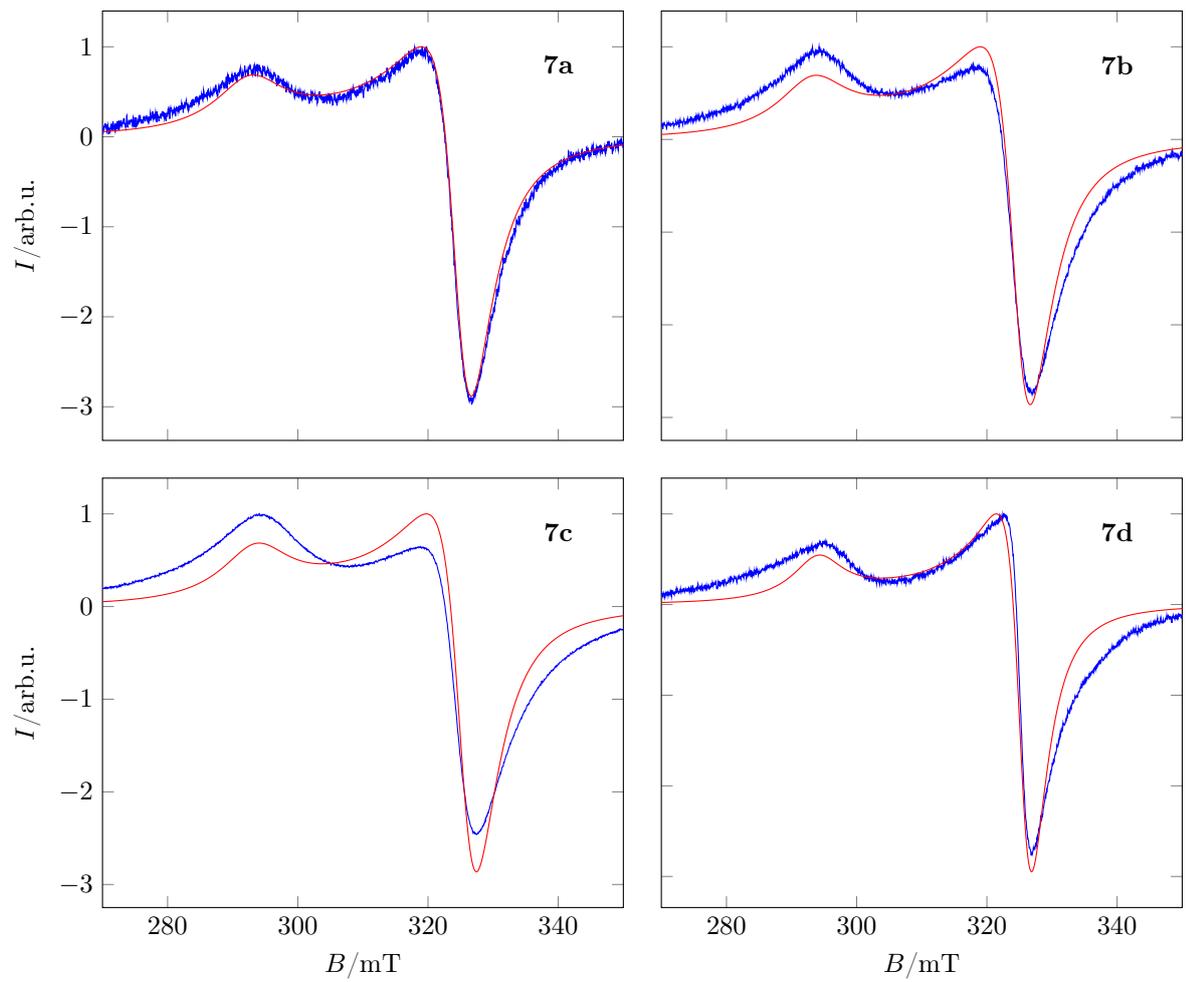


Abbildung 5.4.: cw-ESR-Spektren von **7a–d** bei 9.47 GHz und 12 K sowie die zugehörigen Simulationen.

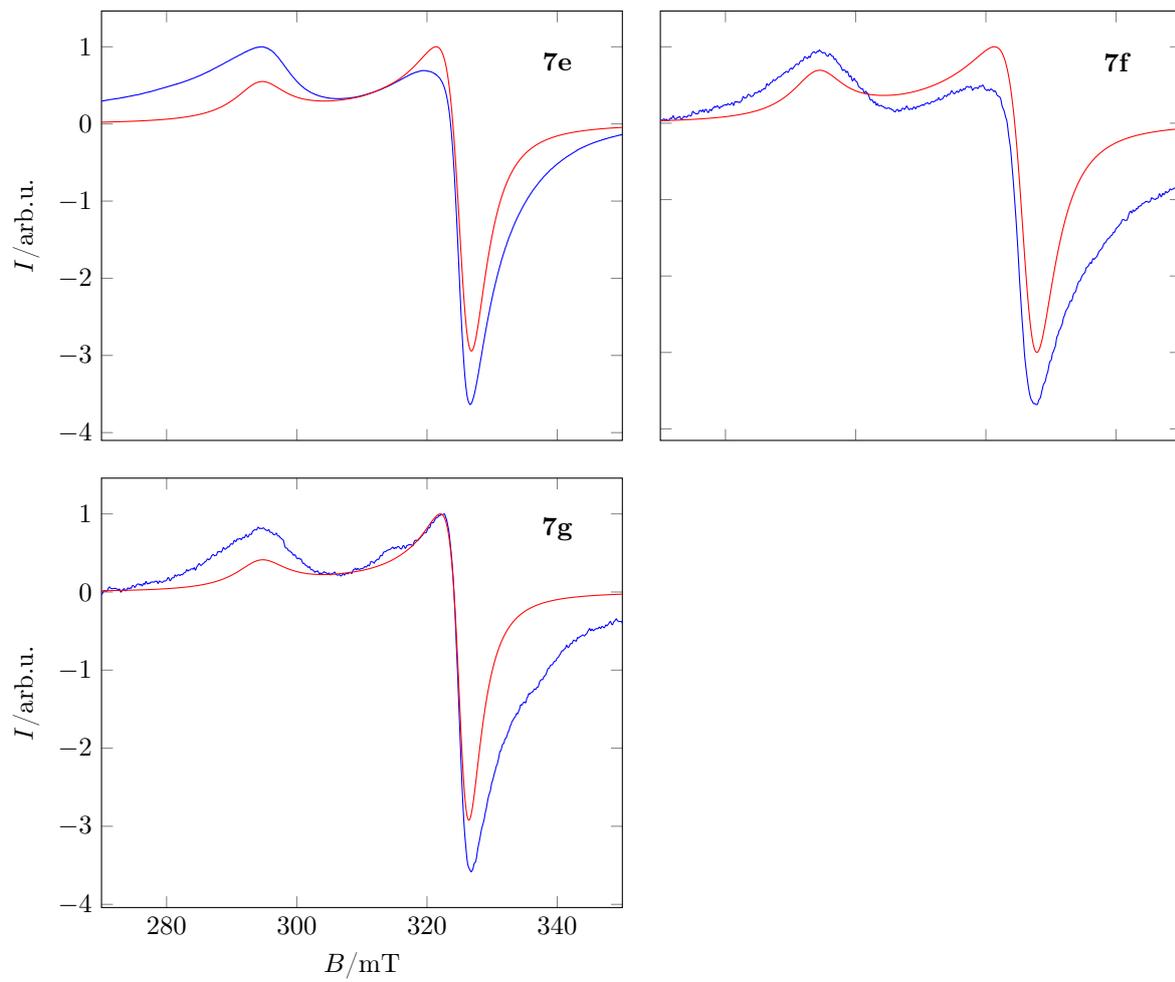


Abbildung 5.5.: cw-ESR-Spektren von **7e–g** bei 9.47 GHz und 12 K sowie die zugehörigen Simulationen.

Tabelle 5.2.: Die per SQUID-Magnetometrie ermittelten Kopplungskonstanten von **7**

Ansatz	J/K
7a	-18.0(2)
7b	-19.9(9)
7c	-17.1(12)
7d	-16.7(14)
7e	-20.0(22)
7f	-20.8(39)
7g	-22.0(11)

Tabelle 5.3.: Die per cw-ESR-Spektroskopie ermittelten g -Werte von **7**

Ansatz	g_{\perp}	g_{\parallel}
7a	2.085	2.31
7b	2.085	2.305
7c	2.08	2.303
7d	2.08	2.30
7e	2.08	2.297
7f	2.075	2.298
7g	2.081	2.297

Wechselwirkungen aus der Kette, sind nicht ersichtlich. Letztere sind auch nicht zu erwarten, da die Kopplung zwischen den Spins rein isotrop ist und auch keine Nullfeldaufspaltung vorliegt. Die Spins koppeln in der Kette zu immer größeren Spinmultipletts, die wiederum keine andere Wechselwirkung als die Zeeman-Wechselwirkung erfahren. Somit sind in Multipletts mit $S > \frac{1}{2}$ zwar mehrere Übergänge möglich, die jedoch alle die gleiche Energie haben und daher nur in einem ESR-Signal resultieren.

Die Linienform wurde als Lorentzverbreiterung angenommen. Stellenweise werden Abweichungen in der Linienform zwischen Simulation und Messung beobachtet, insbesondere für **7c,e-g**, was mit Problemen bei der Einstellung der Mikrowellenphase zusammenhängt. Die Werte für den g -Tensor sind annähernd konstant und in Tabelle 5.3 dargestellt.

Um letztlich Quantenkohärenz zu beobachten, wurden alle Proben ebenfalls mittels gepulster ESR-Spektroskopie bei 35 GHz und 3.2 K untersucht. Dabei zeigte keine Pro-

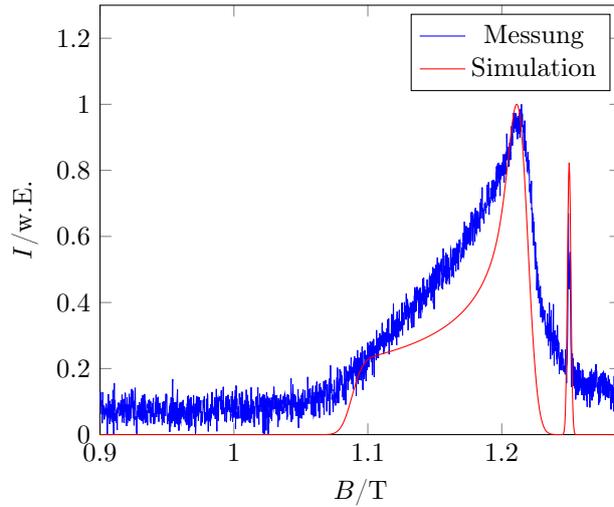


Abbildung 5.6.: Echodetektiertes Spektrum von $7g$ bei 3.2 K und 35 GHz.

be ein Spinecho, lediglich $7g$ zeigte ein Signal, das in Abbildung 5.6 zu sehen ist. Man sieht ein sehr breites Signal mit einem Maximum bei 1.21 T und ein sehr schmales Signal bei 1.25 T. Das breite Signal lässt sich mit den Parametern $g_{\perp} = 2.056$ und $g_{\parallel} = 2.298$ erklären. Das schmale Signal kann mit einer Verunreinigung in Höhe von 5 % mit $g = 2$ erklärt werden. Der Wert für g_{\parallel} weicht signifikant von dem per cw-ESR-Spektroskopie gefundenen Wert ab, und des weiteren wurde ein ähnliches Signal auf diesem Spektrometer auch bei leeren Proberöhrchen beobachtet, weshalb es als Artefakt eingestuft wurde. Es ist also nicht davon auszugehen, dass 7 bei den Dotierungsgraden aus Tabelle 5.1 Quantenkohärenz aufweist.

5.1.3. Theoretische Betrachtungen

Nachdem experimentell keine Quantenkohärenz in 7 festgestellt werden konnte, wurde das System stattdessen theoretisch untersucht. Als Modell wurde ein Magnetfeld in z -Richtung angenommen, eine Heisenberg-Kopplung zwischen zwei benachbarten Spins innerhalb einer Kette sowie dipolare Wechselwirkungen jeweils zwischen allen Spins innerhalb einer Kette. Dabei wurden die Anteile der dipolaren Wechselwirkung in x - und in y -Richtung vernachlässigt. Diese Terme führen in der ungekoppelten Basis zu Außerdiagonalelementen in der Matrix. Die Terme des Zeeman-Terms hingegen ergeben Diagonalelemente. Bei den verwendeten Magnetfeldern ist die Zeeman-Wechselwirkung

deutlich größer als die dipolaren Wechselwirkungen, so dass man die Terme außerhalb der Diagonalen vernachlässigen kann. Man erhält damit folgenden Hamilton-Operator:

$$\hat{H} = G \sum_i \hat{S}_{z,i} - J \sum_i \hat{S}_i \hat{S}_{i+1} - \sum_{i>j} \frac{J_{0,zz}}{(i-j)^3} \hat{S}_{z,i} \hat{S}_{z,j} \quad (5.4)$$

Hier ist $G = g\mu_B B$ mit dem g -Wert, μ_B für das Bohrsche Magneton und B für das Magnetfeld. J ist die Heisenberg-Wechselwirkung und \mathbf{J}_0 die dipolare Wechselwirkung zwischen zwei benachbarten Spins, die über

$$\mathbf{J}_0 = \frac{g^2 \mu_B^2}{2hr^3} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{pmatrix} \quad (5.5)$$

gegeben ist [125, Seite 34]. h ist das Plancksche Wirkungsquantum und r der Abstand zwischen zwei benachbarten Spins, der in diesem System $r = 3.15 \times 10^{-10}$ m beträgt, was $J_{0,z} = 1.935$ GHz $\hat{=}$ 0.0929 K ergibt.

Die Spins sind zu Beginn aufgrund der antiferromagnetischen Wechselwirkung näherungsweise im Néel-Zustand, das heißt alternierend im $|\uparrow\rangle$ - und $|\downarrow\rangle$ -Zustand. Nach dem 90° -Puls sind diese alternierend in $|\rightarrow\rangle$ - und $|\leftarrow\rangle$ -Zustand (Vgl. Abschnitt 2.3.3). Dies wurde als Ausgangszustand genommen, für den der reduzierte Dichteoperator eines einzelnen Spins analog zu Abschnitt 2.2.4 berechnet wurde. Man erhält den Ausdruck

$$\hat{\rho}_{sys}(t) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & e^{-iGt} r(t) \\ e^{iGt} r^*(t) & 1 \end{pmatrix} \quad (5.6)$$

Der Term $e^{\pm iGt}$ sorgt für die Larmor-Präzession. Die Funktion $r(t)$ sorgt für die Dekohärenz. Es gilt $r(0) = 1$ und $r(t) \rightarrow 0$ für $t \rightarrow \infty$. Man erhält einen ähnlichen Ausdruck wie bereits für das einfachere Modell aus Abschnitt 2.2.4:

$$r(t) = \frac{1}{2^N} \sum_{n=1}^{2^N} e^{-iE_n t} \quad (5.7)$$

$$E_n = J_0 \sum_{i=1}^N \frac{(-1)^{x_i}}{\lceil i/2 \rceil^3} \quad (5.8)$$

N ist die Anzahl der Spins in der Umgebung. Im Ausdruck E_n wird über alle Spins des Zustands n der Umgebung aufaddiert. Ist die z -Komponente des i -ten Spins positiv, ist $x_i = 1$, ist sie negativ, ist $x_i = 0$. Die Klammern $\lceil \rceil$ bedeuten, dass zur nächsten Ganzzahl aufgerundet werden soll. Dies ist notwendig, da es immer zwei Spins gibt – je einen links und einen rechts –, die die gleiche Entfernung haben.

Explizit keine Rolle spielt für $r(t)$ der Zeeman-Term, denn dieser enthält keine Wechselwirkung zwischen System und Umgebung. Ebenso spielt die Heisenberg-Kopplung explizit keine Rolle für die Dekohärenz. Dies liegt daran, dass mit dem Heisenberg-Term alle Spinoperatoren (\hat{S}_x , \hat{S}_y und \hat{S}_z) kommutieren. Es kann somit kein für Dekohärenz anfälliger Zustand per Superauswahl (Vgl. Abschnitt 2.2.3) ausgewählt werden. Folglich kann ausschließlich eine anisotrope Kopplung Dekohärenz verursachen. Ebenso ist die Kopplung zwischen den Spins der Umgebung irrelevant. Es zählen daher nur Kopplung unmittelbar zwischen System und Umgebung. Dies kann dadurch erklärt werden, dass Verschränkung nicht transitiv ist: Wenn System A mit System B verschränkt ist und System B mit System C verschränkt ist, bedeutet dies nicht notwendigerweise, dass System A mit System C verschränkt ist [126].

Um daraus die Dekohärenz für ein dotiertes System zu berechnen, ist noch zu bedenken, dass jeder Spin aufgrund der statistischen Verteilung der Kupfer- und Zink-Ionen eine unterschiedliche Umgebung hat. Daher wurden die Spins der Umgebung mit einer Wahrscheinlichkeit von x entfernt. Die Rechnung wurde dann für verschiedene, jeweils zufällig generierte Umgebungen wiederholt, von denen dann das arithmetische Mittel gebildet wurde. In Abbildung 5.7 ist der Erwartungswert des System-Spins in der xy -Ebene für verschiedene Dotierungen und jeweils 100 Wiederholungen und sieben Spins zur rechten wie zur linken zu sehen. Bei höheren Werten für die Wiederholungen und für die Anzahl der Spins sind die Änderungen an der berechneten Kurve vernachlässigbar klein.

Für $t = 0$ ist der Erwartungswert wie erwartet bei $\frac{1}{2}$, um dann rasch innerhalb weniger Nanosekunden stark abzufallen. Er bleibt dann annähernd bei 0, außer bei der höchsten Dotierung, wo er auf einen Bereich von 0.16 abfällt. Zu sehen ist weiterhin ein Rauschen, das immer stärker wird, je höher der Dotierungsgrad ist. Für einen Dotierungsgrad von $x = 0.8$ kann man den Verlauf mit einem exponentiellen Zerfall mit einer Kohärenzzeit von $\tau = 19.30$ ns beschreiben. Für die geringeren Dotierungsgrade ist der Zerfall deutlich zu schnell, um sinnvoll eine Exponential- oder sonstige Funktion anzupassen.

Das Rauschen rührt daher, dass $r(t)$ eine Summe aus periodischen Funktionen ist [66]. Es nimmt mit steigendem Dotierungsgrad zu, da sich die zufälligen Umgebungen weniger ähneln als bei niedrigeren Dotierungsgraden. Im Mittel hat man bei einem Dotierungsgrad von $x = 0.2$ 11.2 Spins in der Umgebung; bei einem Dotierungsgrad von $x = 0.8$ lediglich 2.8. Bei einem hohen Dotierungsgrad werden zwei verschiedene Umgebungen

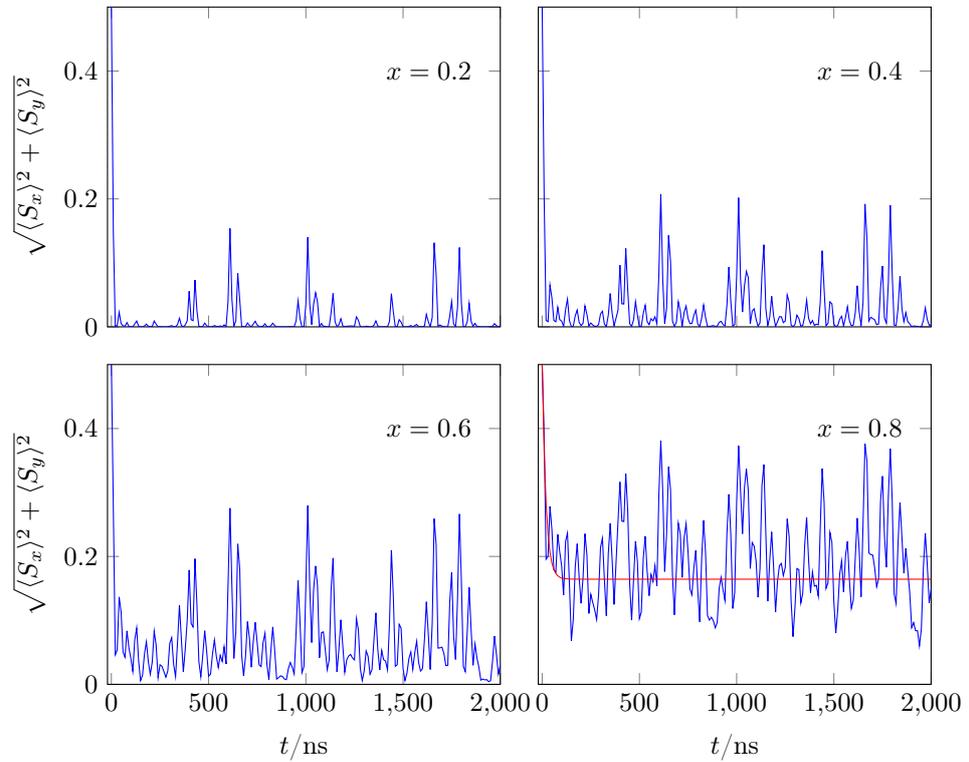


Abbildung 5.7.: Der Erwartungswert der Magnetisierung in der xy -Ebene als Funktion der Zeit bei verschiedenen Dotierungsgraden. Die Zeit geht dabei bis 2000 ns, was ungefähr der in einem Gepulste-ESR-Spektroskopie-Experiment verwendeten Zeitskala entspricht. Die Magnetisierung geht innerhalb nur weniger Nanosekunden auf 0 zurück. Mit steigendem Dotierungsgrad wird der Zerfall der Magnetisierung zwar langsamer, aber immer noch deutlich zu schnell, um ihn messen zu können. Für $x = 0.8$ kann er durch eine Exponentialfunktion mit $\tau = 19.3$ ns beschrieben werden.

daher mit größerer Wahrscheinlichkeit Spins mit unterschiedlichen Abständen und somit mit unterschiedlichen Kopplungskonstanten aufweisen als bei geringem Dotierungsgrad.

Die für den höchsten Dotierungsgrad von $x = 0.8$ erhaltene Kohärenzzeit ist mit unter 20 ns deutlich zu klein, um mittels gepulster ESR-Spektroskopie beobachtet werden zu können. Allein die Totzeit nach jedem Puls, in der keine Magnetisierung gemessen werden kann, beträgt in diesem Frequenzbereich typischerweise zwischen 50 ns bis 100 ns [125, Seite 235]. Zudem wurden in diesem Modell längst nicht alle Wechselwirkungen mit der Umgebung berücksichtigt, denn es kommen noch Wechselwirkungen mit Kernspins, Elektronenspins benachbarter Ketten, Phononen und der Einfluss fluktuierender Magnetfelder hinzu, so dass die hier berechnete Kohärenzzeit lediglich eine Obergrenze für die tatsächliche Kohärenzzeit darstellt.

Ein Grund, warum selbst ein hoher Dotierungsgrad zu keinem nennenswerten Anstieg der Kohärenzzeit führt, liegt darin, dass es für die Dekohärenz keinen Effekt hat, die Heisenberg-Kopplungen zu unterbinden. Eine dipolare Wechselwirkung zwischen zwei nicht benachbarten Kupferspins bleibt davon unbeeinflusst, ob sich zwischen diesen beiden Spins weitere Kupferspins oder nicht befinden. Die Wechselwirkungen werden erst dann vernachlässigbar klein, wenn der Kehrwert der zugehörigen Frequenz J/h deutlich geringer als die verwendete Zeitskala ist. Bei den oben angenommenen 2000 ns ist dies der Fall, wenn $J/h \ll 500$ kHz ist, was nach Gleichung (5.5) einem Elektron-Elektron-Abstand 4.94×10^{-7} m entspricht, was wiederum ungefähr dem 1500fachen Abstand zwischen zwei Kupferionen entspricht. Um dies zu gewährleisten, benötigt man einen Dotierungsgrad, der derart hoch ist, dass man ausschließlich einzelne Kupferionen und keine Kettenfragmente mehr vorfindet.

5.2. Konsequenzen für Qubit-Design

Zwar konnte das ursprüngliche Ziel, Quantenkohärenz in Spinketten zu beobachten, nicht erreicht werden. Aus der theoretischen Betrachtungen konnten jedoch dennoch sehr wertvolle Erkenntnisse gewonnen werden, die eine hohe Relevanz für die Verwendung von molekularen Magneten als Qubits haben.

Zum einen ist herauszustellen, dass es die Anisotropie einer Kopplung zwischen zwei Spins ist, die für die Dekohärenz verantwortlich ist. Genauer ist es die Differenz zwischen den Komponenten des Austauschensors, was für den einfachen Fall $J_{\perp} = J_{xx} = J_{yy}$ und

$J_{\parallel} = J_{zz}$ und einem System bestehend aus zwei Spins gezeigt werden kann. Mit dem Hamilton-Operator

$$\hat{H} = G(\hat{S}_{z,1} + \hat{S}_{z,2}) - J_{\parallel}\hat{S}_{z,1}\hat{S}_{z,2} - J_{\perp}(\hat{S}_{x,1}\hat{S}_{x,2} + \hat{S}_{y,1}\hat{S}_{y,2}) \quad (5.9)$$

ergibt sich nach dem Lösen der zeitabhängigen Schrödingergleichung bei der Annahme, dass beide Spins zu Beginn im jeweils $|\rightarrow\rangle$ -Zustand sind, für die Erwartungswerte der Komponenten des Gesamtspins

$$\langle S_z(t) \rangle = 0 \quad (5.10)$$

$$\langle S_x(t) \rangle = 2 \cos Gt \cos \frac{1}{2}(J_{\perp} - J_{\parallel})t \quad (5.11)$$

$$\langle S_y(t) \rangle = 2 \sin Gt \cos \frac{1}{2}(J_{\perp} - J_{\parallel})t \quad (5.12)$$

Der erste Faktor entspricht der normalen Larmor-Präzession, der zweite Faktor sorgt für eine Änderung der Amplitude. Da die Umgebung mit nur einem Spin sehr klein ist, ist die Dekohärenz nicht nachhaltig, sondern muss durch die Kosinus-Funktion beschrieben werden. Jedoch zeigt sich, dass sich die Amplitude umso schneller ändert, je größer die Differenz zwischen J_{\parallel} und J_{\perp} ist. Da der Kosinus eine symmetrische Funktion ist, ist es auch unwichtig, ob $J_{\parallel} > J_{\perp}$ oder $J_{\perp} > J_{\parallel}$ ist.

Isotrope Kopplungen können im Falle der Dekohärenz vernachlässigt werden, so dass man beim Koppeln mehrerer Qubits ohne Probleme Heisenberg-Kopplungen beliebiger Stärke benutzen kann. Ein Problem stellen jedoch dipolare Kopplungen dar, die intrinsisch anisotrop sind. Es ist auch nicht möglich, durch eine starke isotrope Kopplung die dipolare Kopplung zu überdecken, da wie oben aufgezeigt immer die Absolutdifferenz und nicht das Verhältnis relevant ist.

Eine Möglichkeit wäre jedoch, eine gezielt anisotrope Kopplung zu erhalten, die die dipolare Wechselwirkung gerade kompensieren kann:

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_{dip} + \mathbf{J}_{aniso} = J_{dip} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{pmatrix} + J_{aniso} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \end{pmatrix} \quad (5.13)$$

Wenn in diesem Fall $J_{dip} = J_{aniso}$ ist, erhält man eine insgesamt isotrope Kopplung. Die anisotrope Kopplung wiederum hängt in vielen Fällen von den g -Tensoren der Spins ab [102, Kapitel 2.3], so dass man durch eine geschickte Manipulation der g -Tensoren obige Bedingungen erreichen könnte.

Weiterhin zu beachten ist der Ausgangszustand der Umgebung. Sind alle Spins entweder parallel oder antiparallel in Richtung der Austauschwechselwirkung, also im obigen Fall in z -Richtung, erhält man für $r(t)$ einen deutlich vereinfachten Ausdruck:

$$r(t) = e^{-iE_{n'}t} \quad (5.14)$$

Dies liegt daran, dass Gleichung (5.7) aus der allgemeinen Form (2.45) abgeleitet werden kann. Ist jeder Spin der Umgebung in einem Eigenzustand des \hat{S}_z -Operators, ist $c_n = \delta_{nn'}$, so dass in der Summe nur noch ein Summand übrig bleibt. Nun kann man die Dekohärenz sehr präzise über $E_{n'}$ steuern. Im Optimalfall ist die Umgebung wie in dem Modell der Kette, so dass immer jeweils zwei Spins die gleiche Kopplung haben. Stehen diese beiden Spins nun jeweils immer antiparallel zueinander, ist $E_{n'} = 0$ und die Dekohärenz aufgrund der Spin-Spin-Wechselwirkungen somit vollständig unterdrückt. Dabei ist jedoch zu beachten, dass in der Realität selbst in einem solchen Zustand dennoch Dekohärenz beobachtet wird. Denn neben der quantenmechanischen Dekohärenz gibt es auch Effekte, die klassischer Dekohärenz von Superpositionen entsprechen. Diese werden ausgelöst durch fluktuierende Magnetfelder, die wiederum ihren Ursprung in Gitteroszillation der spintragenden Ionen und Atome sowie in Flip-Flop-Prozessen, bei denen zwei Spins gleicher Energie gleichzeitig umklappen, haben. Aufgrund des fluktuierenden Magnetfeldes fluktuiert auch die Larmorfrequenz, so dass die Phase der Koeffizienten in der Superposition nicht mehr konstant ist.

6. Experimentelles

6.1. Synthese

Sofern nicht anders angegeben, wurde stets demineralisiertes Wasser verwendet. Kommerziell vorhandene Chemikalien und Lösungsmittel wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet.

6.1.1. Synthese von 6

Veresterung von Isonicotinsäure Isonicotinsäure (2.00 g, 16.2 mmol) wurden mit 20 ml Ethanol versetzt. Zu dieser Suspension wurde unter Rühren konzentrierte Schwefelsäure (1.6 g, 16.3 mmol) zugegeben. Die Suspension wurde bei 80 °C Ölbadtemperatur für 45 Stunden gerührt, wobei sich der Feststoff beim Erreichen der Zieltemperatur löste. Im Anschluss wurde der Reaktionskolben im Eisbad abgekühlt und 10 ml Wasser hinzugegeben. Es wurde solange Natriumhydrogencarbonat hinzugegeben, bis die Lösung neutral wurde, wobei ein weißer Feststoff ausfiel. Die Suspension wurde dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit konzentrierter wässriger Natriumchloridlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Danach wurde das Ethylacetat bei einer Badtemperatur von 40 °C und einem Druck von 220 mbar im Rotationsverdampfer abdestilliert. Eine wohlriechende, farblose Flüssigkeit und ein farbloser Feststoff blieben zurück. Die Flüssigkeit ist das gewünschte Produkt und wurde durch Abpipettieren getrennt. Man erhielt 0.653 g Produkt (4.32 mmol, 21 % Ausbeute). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 8.78 ppm (dd, $J_1 = 6.16$ Hz, $J_2 = 3.00$ Hz, 2H), 7.87 ppm (dd, $J_1 = 6.00$ Hz, $J_2 = 2.69$ Hz, 2H), 4.43 ppm (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 1.42 ppm (t, $J = 7.2$ Hz, 3H). EA (C₈H₉NO₂) berechnet: C 63.56 %, H 6.00 %, N 9.19 %, gefunden: C 63.35 %, H 5.968 %, N 9.17 %.

Veresterung von *p*-(Brommethyl)benzoesäure *p*-(Brommethyl)benzoesäure (1.00 g, 4.65 mmol) wurden in 16 ml Ethanol gelöst und mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Die Lösung wurde bei 80 °C Ölbadtemperatur für zwei Stunden gerührt, was zu einer Lösung mit einem leichten Gelbstich führte. Nachdem der Kolben im Eisbad gekühlt wurde, wurden 20 ml Wasser hinzugegeben; dabei fiel ein weißer Feststoff aus. Dieser wurde abfiltriert und in 60 ml Ethylacetat/Diethylether (Volumenverhältnis 1:1) gelöst. Die Lösung wurde mit konzentrierter wässriger NaHCO₃-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von 40 °C und einem Druck von 20 mbar abdestilliert. Zurück bleibt ein farbloser Feststoff (0.426 g, 1.75 mmol, 38 % Ausbeute). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 8.02 ppm (dd, *J*₁ = 8.53 Hz, *J*₂ = 4.58 Hz, 2H), 7.46 ppm (dd, *J*₁ = 8.53 Hz, *J*₂ = 4.74 Hz, 2H), 4.50 ppm (s, 2H), 4.38 ppm (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 1.40 ppm (t, *J* = 7.1 Hz, 3H). EA (C₁₀H₁₁BrO₂) berechnet: C 49.41 %, H 4.56 %, gefunden C 49.72 %, H 4.703 %.

Kopplung der Ester Ethylisonicotinat (0.180 g, 1.19 mmol) wurden in 2.5 ml Aceton gelöst. *p*-Bromtoluolsäureethylester (0.321 g, 1.32 mmol) wurden in 2.5 ml Toluol gelöst. Die Lösungen wurden vereinigt und bei 80 °C Ölbadtemperatur für sechs Stunden gerührt. Dabei fiel ein gelber Feststoff aus, der abfiltriert und mit Diethylether gewaschen wurde. Es konnten 0.273 g (0.69 mmol, 58 % Ausbeute) Produkt isoliert werden. ¹H-NMR (D₂O): δ 9.17 ppm (d, *J* = 6.8 Hz, 2H), 8.58 ppm (d, *J* = 6.5 Hz, 2H), 8.10 ppm (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.60 ppm (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 6.02 ppm (s, 2H), 4.53 ppm (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 4.40 ppm (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 1.44 ppm (t, *J* = 7.1 Hz, 3H), 1.39 ppm (t, *J* = 7.1 Hz, 3H). EA (C₁₈H₂₀NO₄Br) berechnet: C 54.84 %, H 5.11 %, N 3.55 %, gefunden: C 54.71 %, H 5.202 %, N 3.51 %. IR: $\tilde{\nu}$ 3410 cm⁻¹ (b), 2969 cm⁻¹ (mb), 3117 cm⁻¹ (w), 2969 cm⁻¹ (mb), 1726 cm⁻¹ (s), 1286 cm⁻¹ (s), 1113 cm⁻¹ (s).

Verseifung der Estergruppen 1-(4-Carboxylatobenzyl)pyridinium-4-carboxylsäurediethylester (0.110 g, 0.28 mmol) wurde in 2 ml Wasser gelöst. Zu der Lösung wurde LiOH (0.0166 g, 0.7 mmol) zugegeben. Die Lösung wurde bei einer Ölbadtemperatur von 70 °C für fünf Stunden gerührt. Im Anschluss wurde die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und im Stickstoffstrom getrocknet, bis nur noch ein viskoser Rest übrig war. Zu diesem wurden 20 ml Aceton hinzugegeben, wobei ein farbloser Feststoff zurückblieb. Dieser wurde abfiltriert und mit Aceton und Diethylether gewaschen. Es wurden 0.0815 g

(0.24 mmol, 86 % Ausbeute) Produkt isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (D_2O): δ 8.96 ppm (d, $J = 6.8$ Hz, 2H), 8.27 ppm (d, $J = 6.6$ Hz, 2H), 7.91 ppm (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.51 ppm (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 5.89 ppm (s, 2H). EA ($\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{NO}_4\text{Br}$) berechnet: C 49.73 %, H 3.58 %, N 4.14 %, gefunden C 48.77 %, H 3.654 %, N 4.07 %. IR: $\tilde{\nu}$ 3316 cm^{-1} (sb), 1621 cm^{-1} (s), 1389 cm^{-1} (s), 1015 cm^{-1} (m).

Synthese des Komplexes $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.50 mmol, 120 mg) wurden in 15 ml Wasser gelöst. NaN_3 (1.0 mmol, 65 mg) und ccbpBr (0.50 mmol, 165 mg) wurden in 15 ml Wasser gelöst. Die beiden Lösungen wurden jeweils in einen Arm einer H-Röhre gegeben und mit rund 20 ml Methanol überschüttet, so dass die Verbindungsröhre vollständig mit Lösungsmittel gefüllt war. Nach rund zwei Monaten wurde grüner, polykristalliner Feststoff (1.1 mg, 2.6×10^{-3} mmol, 0.5 % Ausbeute) im Mittelstück isoliert. Das Produkt wurde über Pulverröntgendiffraktometrie und SQUID-Magnetometrie charakterisiert.

6.1.2. Synthese von 7

154 mg Dinatriumterephthalat (154 mg, 0.73 mmol) wurden in 20 ml Wasser gelöst. $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (134 mg, 0.78 mmol) wurden in 20 mmol Wasser gelöst. Die Kupferchloridlösung wurde langsam zu der Dinatriumterephthalatlösung getropft. Dabei fiel ein hellblauer Feststoff aus, der abfiltriert und an der Luft getrocknet wurde. Man erhält 158 mg (0.56 mmol, 77 % Ausbeute).

Für die dotierten Ansätze mit Dotierungsgrad x wurde die zweite Lösung mit $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($106 \cdot x$ mg, $0.78 \cdot x$ mmol) und ZnCl_2 ($132 \cdot (1 - x)$ mg, $0.78 \cdot (1 - x)$ mmol) verwendet.

IR: $\tilde{\nu}$ 3109 cm^{-1} (sb), 1544 cm^{-1} (s), 1502 cm^{-1} (s), 1428 cm^{-1} (s), 1393 cm^{-1} (s), 1294 cm^{-1} .

6.1.3. Weitere Synthesen

1, **2**, **3** und **4** wurden von Dr. David Aguilà an der Universität Bordeaux synthetisiert. Die Probe für INS wurde von Dr. David Aguilà und Dr. Abhishake Mondal an der Universität Bordeaux synthetisiert. **5** wurde von Dr. Dawid Pinkowicz an der Universität Krakau synthetisiert.

6.2. Messungen und Datenverarbeitung

Die cw-ESR-Spektren wurden mit dem Spektrometer *EMX EPR Spectrometer* des Herstellers *Bruker* mit einem Helium-Durchflusskryostat des Herstellers *Oxford Instruments* bei einer Mikrowellenfrequenz von 9.47 GHz aufgenommen. Gepulste ESR-Messungen wurden an einem von Dr. Igor Tkach am Institut für Physikalische Chemie konstruierten Spektrometer [127] bei 35 GHz durchgeführt. Die Proben wurden vor der Messung am Hochvakuum evakuiert.

Hochfeld-ESR-Messungen wurden an einem von Dr. Petr Neugebauer am Institut für Physikalische Chemie konstruierten Spektrometer durchgeführt. Bei diesem Spektrometer fungieren als Strahlungsquelle Signalgeneratoren im Bereich 0 bis 20 GHz von Anritsu und VDI. Mit Verstärker und Vervielfacher (VDI) werden Frequenzen von 80 bis 1100 GHz erreicht. Das Spektrometer verfügt über eine quasioptische Brücke (Thomas Keating), ein InSb-Bolometer (QMC Instruments) als Detektor sowie einen Oxford Instruments 15/17 T Kryomagnet mit Temperaturen von 1.5 bis 300 K. Die Proben wurden als Pressling mit 5 mm Durchmesser und Massen von jeweils rund 50 mg gemessen. **6** wurde als Pressling in Eicosan gemessen.

Magnetometrische Messungen wurden mit einem SQUID-Magnetometer *Magnetic Property Measurement System XL-7* des Herstellers *Quantum Design* (**7a**, **7b**, **7c** und **7d**) bzw. mit einem *Magnetic Property Measurement System 3* desselben Herstellers (alle übrigen Proben) durchgeführt. Die Proben wurden als fein verriebenes Pulver in Teflon eingewickelt und bei einem Feld von 100 mT gemessen. Die Suszeptibilität wurde durch Division der Magnetisierung durch das Magnetfeld berechnet und im Anschluss der diamagnetische Anteil abgezogen, der über die Pascal'schen Konstanten [128] berechnet wurde.

Die IR-Spektren wurden mit dem Spektrometer *Alpha-T* des Herstellers *Bruker* bei Raumtemperatur als KBr-Pressling aufgenommen. Für die Bandenintensitäten wurden folgende Abkürzungen verwendet: s (stark), m (mittelstark), w (schwach), b (breit).

Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit einem *Avance 300* bei 250 MHz des Herstellers *Bruker* von Herrn Sascha Wegner aufgenommen. Als Standard diente dabei Tetramethylsilan (SiMe₄).

Atomabsorptionsspektroskopie wurde mit einem ICP-OES der Firma Varian 725 ES [129] in wässriger Lösung von Herrn Wolfgang Ross am Institut für Feuerungs- und

Kraftwerktechnik gemessen.

Die Elementaranalysen wurden von Frau Barbara Förtsch auf einem *Perkin Elmer 2400 CHN/O Analyser* durchgeführt.

Inelastische Neutronenstreuung wurde am Institut Laue-Langevin in Grenoble mit dem IN6- bzw. IN5-Spektrometer durchgeführt. Für IN6 wurden ca. 0.9 g undeuterierte Probe, für IN5 ca. 1.9 g undeuterierte Probe verwendet. Die Proben wurden in einem Aluminiumzylinder verteilt. Die Datenverarbeitung erfolgte mit dem Programm Lamp [130]. Die Daten wurden auf Vanadium normiert.

FDMR-Messungen von **4** wurden von Dr. Raphael Marx auf einem selbstgebauten Spektrometer durchgeführt [131, Kapitel 3]. FDMR-Messungen von **3** wurden am 1. Physikalisches Institut mit einem Spektrometer, das Backward-Wave-Oszillatoren als Strahlungsquelle und einer Golay-Zelle als Detektor verwendet [132], gemessen.

Magnetische FIR-Messungen wurden von Dr. Milan Orlita am Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses in Grenoble auf einem *Bruker IFS 66v/s FTIR* bei 4.2 K gemessen. Die Probe befand sich in einer supraleitenden Zylinderspule mit Feldern bis zu 11 T. Als Strahlungsquelle diente eine Quecksilberlampe und ein Bolometer als Detektor.

Alle Rechnungen wurden mit *Matlab* unter Verwendung der Easyspin-Bibliotheken [133] durchgeführt. Eigenvektoren größerer Vektorräume wurden mit *Wolfram Mathematica* berechnet, da Matlab hier Konvergenzprobleme hatte. Anpassungen von Funktionen an Messdaten wurden mit dem Programm *gnuplot* unter Anwendung des Levenberg-Marquardt-Algorithmus [134] durchgeführt.

7. Schlussfolgerungen und Ausblick

Vier verschiedene Spinketten wurden ausführlich über ESR-Spektroskopie untersucht, um die Art der Anregungen festzustellen. In der Tat fand man für den Bereich mit großen Nullfeldaufspaltungen bei geringen Kopplungsstärken lokale Anregungen und für große Kopplungskonstanten bei geringer Nullfeldaufspaltung kollektive Anregungen. Allerdings sind lediglich für $D \ll J$ und $J \gg D$ die Ergebnisse eindeutig; für den Mittelbereich lassen sich die Resultate unterschiedlich interpretieren. Es sei noch einmal betont, dass Spinwellen bzw. Spincluster nur indirekt über ESR-Spektroskopie beobachtet werden können. Stattdessen findet man lediglich das Modell, das besser geeignet ist, um die Spektren zu beschreiben, und aus der Wahl dieses Modells ergibt sich die Art der Anregung. Dies ändert sich bei INS, bei der man über eine Dispersion sofort eine Spinwelle erkennen kann, was auch in den Untersuchungen dieser Arbeit die Frage eindeutig klären konnte. Der Nachteil ist jedoch, dass INS-Messungen experimentell sehr aufwendig sind, da man sehr große Probenmengen benötigt und Spektrometer nicht überall zur Verfügung stehen. Jedoch sollte es prinzipiell auch möglich sein, über optische Streumethoden Spinwellen zu detektieren, wozu vor kurzem von Röhlberger ein Messverfahren vorgeschlagen wurde [135], das allerdings noch nicht praktisch realisiert wurde.

Um die Anisotropie der Kopplung und damit die Art der Anregung weiter zu untersuchen, könnten auch *ab initio* Rechnungen eine geeignete Wahl darstellen. Den isotropen Teil der Kopplung zu berechnen, ist dabei nicht sehr aufwendig, da dieser einfach über die Energiedifferenz zwischen den verschiedenen Spinzuständen zugänglich ist [136]. Doch auch, um die anisotrope Wechselwirkung zu berechnen, lassen sich in der Literatur Verfahren finden [137], die jedoch nur auf Festkörperverbindungen und nicht auf molekulare Strukturen angewandt wurden. Die *ab initio* Rechnungen könnten insbesondere deswegen sehr aufschlussreich sein, da experimentell nur schwer zwischen dem anisotropen Heisenberg-Modell und dem δ -Modell zu unterscheiden ist.

In dotierten Spinketten konnte keine Quantenkohärenz nachgewiesen werden, jedoch

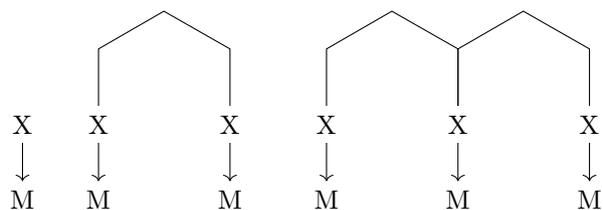


Abbildung 7.1.: Methode, mit der Qubits flexibel zu Systemen definierter Größe gekoppelt werden können. Hierfür ist ein Ligand mit genau definierter Anzahl Koordinationsstellen notwendig, die flexibel erweitert werden können. Hier sind Systeme mit einem, zwei und drei Qubits schematisch zu sehen

konnte eine theoretische Untersuchung des Problems zeigen, dass dies auch nicht zu erwarten ist. Stattdessen konnte die wertvolle – und bisher im Bereich des molekularen Magnetismus kaum beachtete – Einsicht gewonnen werden, dass es die Anisotropie der Kopplung ist, die für die Dekohärenz verantwortlich ist.

Um das Problem, inwieweit ein System gekoppelter Qubits im Vergleich zu einem einzelnen Qubit eine schnellere Dekohärenz aufweist, dennoch weiter untersuchen zu können, bietet sich ein anderer Ansatz an. Hierfür wäre die Synthese eines organischen Liganden notwendig, der eine genau definierte Anzahl an Koordinationsstellen bietet, die dabei flexibel erweitert werden kann. Dieses Prinzip ist schematisch in Abbildung 7.1 dargestellt. Dies dürfte synthetisch eine große Herausforderung sein, denn aufgrund des Chelat-Effekts ist zu erwarten, dass die verschiedenen Koordinationsstellen an ein einzelnes Ion koordinieren anstatt an unterschiedliche. Dennoch haben diese Systeme gegenüber den dotierten Spinketten große Vorteile: Man erhält Systeme mit definierter Größe und keine statistische Zusammensetzung aus Systemen unterschiedlicher Größe. Zudem könnte man die entstehenden Komplexe lösen und somit die intermolekularen Wechselwirkungen unterbinden, wodurch die Kohärenzzeiten in einen messbaren Bereich vordringen dürften.

Es zeigte sich, dass für die Untersuchungen dieser Arbeit auch in Hinblick auf mögliche Anwendungen die Anisotropie der Kopplung das entscheidende Element ist. Während sie für SCM und für die langsame Relaxation der Magnetisierung möglichst groß sein soll, muss sie für gekoppelte Qubits und für eine möglichst langsame Dekohärenz möglichst klein sein.

A. Literatur

- [1] W. Heisenberg: *Der Teil und das Ganze. Gespräche im Umkreis der Atomphysik*, R. Piper, München 1971.
- [2] K. von Meyenn: *Quantenmechanik und Weimarer Republik*, Vieweg, Wiesbaden 1994.
- [3] E. Schrödinger: *Die gegenwärtige Situation in der Quantenmechanik*, *Naturwissenschaften*, **23**, 807–812 (1935).
- [4] A. Einstein, B. Podolsky, N. Rosen: *Can Quantum-Mechanical Description of Physical Reality Be Considered Complete?*, *Phys. Rev.* **47**, 777–780 (1935).
- [5] W. Heisenberg: *Die Kopenhagener Deutung der Quantenmechanik* in ders. *Physik und Philosophie*, 8. Aufl., S. Hirzel, Stuttgart 2011, S. 67–86.
- [6] S. Saunders, J. Barrett, A. Kent, D. Wallace: *Many Worlds?*, Oxford University Press 2012.
- [7] P. R. Holland: *The Quantum Theory of Motion*, Cambridge University Press 2008.
- [8] M. Schlosshauer: *Elegance and Enigma: The Quantum Interviews*, Springer, Berlin, Heidelberg 2011.
- [9] A. Dei, D. Gatteschi: *Molekulare Nanomagnete als Testobjekte für die Quantenmechanik*, *Angew. Chem.* **123**, 12054–12060 (2011).
- [10] P. Curie: *Propriétés Magnétiques des Corps à Diverses Températures*, Dissertation, Universität Paris, 1895.
- [11] W. Voigt, S. Kinoshita: *Bestimmung absoluter Werte von Magnetisierungszahlen, insbesondere für Kristalle*, *Ann. Phys.* **329**, 492–514 (1907).

- [12] A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A. L. Barra, L. C. Brunel, M. Guillot: *Alternating current susceptibility, high field magnetization, and millimeter band EPR evidence for a ground $S = 10$ state in $[Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4] \cdot 2 CH_3COOH \cdot 4 H_2O$* , J. Am. Chem. Soc. **113**, 5873–5874 (1991).
- [13] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, A. K. Novak: *Magnetic bistability in a metal-ion cluster*, Nature, **365**, 141–144 (1993).
- [14] R. Sessoli: *Large Magnetic Anisotropy in High Spin Clusters; a Route to Magnetic Hysteresis at the Molecular Level*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **274**, 145–157 (1995).
- [15] H. Oshio, N. Hoshino, T. Ito: *Superparamagnetic Behavior in an Alkoxo-Bridged Iron(II) Cube*, J. Am. Chem. Soc. **122**, 12602–12603 (2000).
- [16] Z. Sun, D. Hendrickson, Z. Sun, C. Grant, S. Castro, G. Christou: *Single-molecule magnets: out-of-phase ac susceptibility signals from tetranuclear vanadium(III) complexes with an $S = 3$ ground state*, Chem. Commun. 721–722 (1998).
- [17] C. Cadiou, M. Murrie, C. Paulsen, V. Villar, W. Wernsdorfer, R. E. P. Winpenny: *Studies of a nickel-based single molecule magnet: resonant quantum tunnelling in an $S = 12$ molecule*, Chem. Commun. 2666–2667 (2001).
- [18] A. L. Barra, A. Caneschi, D. Gatteschi, D. P. Goldberg, R. Sessoli: *Slow Magnetic Relaxation of $[Et_3NH]_2Mn(CH_3CN)_4(H_2O)_2[Mn_{10}O_4(biphen)_4Br_{12}]$ (biphen = 2,2'-biphenoxide) at Very Low Temperature*, J. Solid State Chem. **145**, 484–487 (1999).
- [19] J. M. Zadrozny, D. J. Xiao, M. Atanasov, G. J. Long, F. Grandjean, F. Neese, J. R. Long: *Magnetic blocking in a linear iron (I) complex*, Nature chemistry, **5**, 577–581 (2013).
- [20] J. R. Friedman, M. P. Sarachik, J. Tejada, R. Ziolo: *Macroscopic Measurement of Resonant Magnetization Tunneling in High-Spin Molecules*, Phys. Rev. Lett. **76**, 3830–3833 (1996).
- [21] R. E. P. Winpenny: *Quantum Information Processing Using Molecular Nanomagnets As Qubits*, Angewandte Chemie International Edition, **47**, 7992–7994 (2008).
- [22] M. A. Nielsen, I. L. Chuang: *Quantum Computation and Quantum Information*, Cambridge University Press, Cambridge 2000.

- [23] M. N. Leuenberger, D. Loss: *Quantum computing in molecular magnets*, Nature, **410**, 789–793 (2001).
- [24] L. K. Grover: *Quantum Computers Can Search Arbitrarily Large Databases by a Single Query*, Phys. Rev. Lett. **79**, 4709–4712 (1997).
- [25] A. Ardavan, O. Rival, J. J. L. Morton, S. J. Blundell, A. M. Tyryshkin, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny: *Will Spin-Relaxation Times in Molecular Magnets Permit Quantum Information Processing?*, Phys. Rev. Lett. **98**, 057201 (2007).
- [26] C. J. Wedge, G. A. Timco, E. T. Spielberg, R. E. George, F. Tuna, S. Rigby, E. J. L. McInnes, R. E. P. Winpenny, S. J. Blundell, A. Ardavan: *Chemical Engineering of Molecular Qubits*, Phys. Rev. Lett. **108**, 107204 (2012).
- [27] G. Mitrikas, Y. Sanakis, C. P. Raptopoulou, G. Kordas, G. Papavassiliou: *Electron spin-lattice and spin-spin relaxation study of a trinuclear iron(III) complex and its relevance in quantum computing*, Phys. Chem. Chem. Phys. **10**, 743–748 (2008).
- [28] Y. Krupskaya, R. Zaripov, E. Vavilova, V. Miluykov, I. Bezkishko, D. Krivolapov, O. Kataeva, O. Sinyashin, E. Hey-Hawkins, V. Voronkova, K. Salikhov, V. Kataev, B. Büchner: *Electron spin coherence in antiferromagnetically coupled binuclear Mn complexes*, Phys. Rev. B, **84**, 092402 (2011).
- [29] P. Lutz, R. Marx, D. Dengler, A. Kromer, J. van Slageren: *Quantum coherence in a triangular Cu₃ complex*, Mol. Phys. **111**, 2897–2902 (2013).
- [30] K. Bader, D. Dengler, S. Lenz, S.-D. Endeward, P. Neugebauer, J. van Slageren: *Room temperature quantum coherence in a potential molecular qubit*, Nat. Commun. **5**, 5304 (2014).
- [31] A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Laloti, C. Sangregorio, R. Sessoli, G. Venturi, A. Vindigni, A. Rettori, M. G. Pini, M. A. Novak: *Cobalt(II)-Nitronyl Nitroxide Chains as Molecular Magnetic Nanowires*, Angew. Chem. Int. Ed. **40**, 1760–1763 (2001).
- [32] C. Coulon, H. Miyasaka, R. Clérac: *Single-Chain Magnets: Theoretical Approach and Experimental Systems*, Struct. Bond. **122**, 163–206 (2006).

- [33] R. Clérac, H. Miyasaka, M. Yamashita, C. Coulon: *Evidence for Single-Chain Magnet Behavior in a MnIII-NiII Chain Designed with High Spin Magnetic Units: A Route to High Temperature Metastable Magnets*, J. Am. Chem. Soc. **124**, 12837–12844 (2002).
- [34] M. Ferbinteanu, H. Miyasaka, W. Wernsdorfer, K. Nakata, K.-i. Sugiura, M. Yamashita, C. Coulon, R. Clérac: *Single-Chain Magnet (NEt₄)[Mn₂(5-MeOsalen)₂Fe(CN)₆] Made of Mn^{III}-Fe^{III}-Mn^{III} Trinuclear Single-Molecule Magnet with an S_T = 9/2 Spin Ground State*, J. Am. Chem. Soc. **127**, 3090–3099 (2005).
- [35] T.-F. Liu, D. Fu, S. Gao, Y.-Z. Zhang, H.-L. Sun, G. Su, Y.-J. Liu: *An Azide-Bridged Homospin Single-Chain Magnet: [Co(2,2'-bithiazoline)(N₃)₂]*, J. Am. Chem. Soc. **125**, 13976–13977 (2003).
- [36] Z.-M. Sun, A. V. Prosvirin, H.-H. Zhao, J.-G. Mao, K. R. Dunbar: *New type of single chain magnet based on spin canting in an antiferromagnetically coupled Co(II) chain*, J. Appl. Phys. **97**, 10B305 (2005).
- [37] T. S. Venkatakrisnan, S. Sahoo, N. Bréfuel, C. Duhayon, C. Paulsen, A.-L. Barra, S. Ramasesha, J.-P. Sutter: *Enhanced Ion Anisotropy by Nonconventional Coordination Geometry: Single-Chain Magnet Behavior for a [Fe^{II}L₂Nb^{IV}(CN)₈] Helical Chain Compound Designed with Heptacoordinate FeII*, J. Am. Chem. Soc. **132**, 6047–6056 (2010).
- [38] X. Feng, J. Liu, T. D. Harris, S. Hill, J. R. Long: *Slow Magnetic Relaxation Induced by a Large Transverse Zero-Field Splitting in a Mn^{II}Re^{IV}(CN)₂ Single-Chain Magnet*, J. Am. Chem. Soc. **134**, 7521–7529 (2012).
- [39] R. Ishikawa, K. Katoh, B. K. Breedlove, M. Yamashita: *MnIII(tetra-biphenylporphyrin)-TCNE Single-Chain Magnet via Suppression of the Interchain Interactions*, Inorg. Chem. **51**, 9123–9131 (2012).
- [40] H. Miyasaka, A. Saitoh, M. Yamashita, R. Clerac: *A Mn^{III}₂Ni^{II} single-chain magnet separated by a thick isolating network of BPh₄⁻ anions*, Dalton Trans. 2422–2427 (2008).
- [41] E. Bartolome, J. Bartolome, A. Arauzo, J. Luzon, L. Badia, R. Cases, F. Luis, S. Melnic, D. Prodius, S. Shova, C. Turta: *Antiferromagnetic single-chain magnet*

- slow relaxation in the Tb($[\alpha]$ -fur) $_{3n}$ polymer with non-Kramers ions*, J. Mater. Chem. C, **4**, 5038–5050 (2016).
- [42] R. Liu, C. Xiong, S. Zhao, J. Wu, Q. Li, D. Fang: *Slow magnetic relaxation in one dimensional nitronyl nitroxide-Dy(III) chain suggesting single-chain magnet behavior*, Inorg. Chem. Commun. **22**, 104–107 (2012).
- [43] R. A. A. Cassaro, S. G. Reis, T. S. Araujo, P. M. Lahti, M. A. Novak, M. G. F. Vaz: *A Single-Chain Magnet with a Very High Blocking Temperature and a Strong Coercive Field*, Inorg. Chem. **54**, 9381–9383 (2015).
- [44] C. Coulon, R. Clérac, L. Lecren, W. Wernsdorfer, H. Miyasaka: *Glauber dynamics in a single-chain magnet: From theory to real systems*, Phys. Rev. B, **69**, 132408 (2004).
- [45] E. Heintze, F. El Hallak, C. Clauß, A. Rettori, M. G. Pini, F. Totti, M. Dressel, L. Bogani: *Dynamic control of magnetic nanowires by light-induced domain-wall kickoffs*, Nat. Mater. **12**, 202–206 (2013).
- [46] N. Hoshino, F. Iijima, G. N. Newton, N. Yoshida, T. Shiga, H. Nojiri, A. Nakao, R. Kumai, Y. Murakami, H. Oshio: *Three-way switching in a cyanide-bridged [CoFe] chain*, Nat. Chem. **4**, 921–926 (2012).
- [47] R. Boča: *Theoretical Foundations of Molecular Magnetism*, Elsevier, Lausanne 1999.
- [48] W. Lenz: *Beitrag zum Verständnis der magnetischen Erscheinungen in festen Körpern*, Phys. Z. **21**, 613 (1920).
- [49] E. Ising: *Beitrag zur Theorie des Ferromagnetismus*, Z. Phys. **31**, 253–258 (1925).
- [50] W. Heisenberg: *Zur Theorie des Ferromagnetismus*, Z. Phys. **49**, 619–636 (1928).
- [51] D. D. Stancil, A. Prabhakar: *Spin Waves. Theory and Applications*, Springer, New York 2009.
- [52] H. Ibach, H. Lüth: *Festkörperphysik. Einführung in die Grundlagen*, 7. Aufl., Springer, Heidelberg 2009.
- [53] F. Keffer, H. Kaplan, Y. Yafet: *Spin Waves in Ferromagnetic and Antiferromagnetic Materials*, Am. J. Phys. **21**, 250–257 (1953).

- [54] R. J. Glauber: *Time-Dependent Statistics of the Ising Model*, J. Math. Phys. **4**, 294–307 (1963).
- [55] W.-X. Zhang, R. Ishikawa, B. Breedlove, M. Yamashita: *Single-chain magnets: beyond the Glauber model*, RSC Adv. **3**, 3772–3798 (2013).
- [56] N. D. Mermin, H. Wagner: *Absence of Ferromagnetism or Antiferromagnetism in One- or Two-Dimensional Isotropic Heisenberg Models*, Phys. Rev. Lett. **17**, 1133–1136 (1966).
- [57] A. Vindigni: *Statistics and game theory in single-chain magnet relaxation*, Inorg. Chim. Acta, **361**, 3731–3739 (2008).
- [58] A. Vindigni, A. Rettori, L. Bogani, A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, M. A. Novak: *Fast switching of bistable magnetic nanowires through collective spin reversal*, Appl. Phys. Lett. **87**, 073102 (2005).
- [59] B. Barbara: *Magnetization processes in high anisotropy systems*, J. Magn. Magn. Mat. **129**, 79–86 (1994).
- [60] O. V. Billoni, V. Pianet, D. Pescia, A. Vindigni: *Static and dynamic properties of single-chain magnets with sharp and broad domain walls*, Phys. Rev. B, **84**, 064415 (2011).
- [61] H. D. Zeh: *On the interpretation of measurement in quantum theory*, Found. Phys. **1**, 69–76 (1970).
- [62] H. D. Zeh: *Toward a quantum theory of observation*, Found. Phys. **3**, 109–116 (1973).
- [63] O. Kübler, H. D. Zeh: *Dynamics of quantum correlations*, Ann. Phys. (New York), **76**, 405–418 (1973).
- [64] W. Zurek: *Decoherence and the transition from quantum to to classical*, Phys. Today, **44**, 36–44 (1991).
- [65] M. Schlosshauer: *Decoherence and the quantum-to-classical transition*, Springer, Heidelberg 2007.
- [66] W. H. Zurek: *Environment-induced superselection rules*, Phys. Rev. D, **26**, 1862–1880 (1982).

- [67] F. M. Cucchietti, J. P. Paz, W. H. Zurek: *Decoherence from spin environments*, Phys. Rev. A, **72**, 052113 (2005).
- [68] F. M. Cucchietti, H. M. Pastawski, D. A. Wisniacki: *Decoherence as decay of the Loschmidt echo in a Lorentz gas*, Phys. Rev. E, **65**, 045206 (2002).
- [69] J. Jensen, A. R. Mackintosh: *Rare Earth Magnetism: Structures and Excitations*, Clarendon Press, Oxford 1991.
- [70] P. Debye: *Interferenz von Röntgenstrahlen und Wärmebewegung*, Ann. Phys. (Berlin), **348**, 49–92 (1913).
- [71] I. Waller: *Zur Frage der Einwirkung der Wärmebewegung auf die Interferenz von Röntgenstrahlen*, Z. Phys. **17**, 398–408 (1923).
- [72] A. Furrer, O. Waldmann: *Magnetic cluster excitations*, Rev. Mod. Phys. **85**, 367–420 (2013).
- [73] H. J. Guggenheim, M. T. Hutchings, B. D. Rainford: *Neutron-Scattering Determination of Spin-Wave Dispersion Relations in FeF_2* , J. Appl. Phys. **39**, 1120–1121 (1968).
- [74] H. A. Mook, R. M. Nicklow, E. D. Thompson, M. K. Wilkinson: *Spin-Wave Spectrum of Nickel Metal*, J. Appl. Phys. **40**, 1450–1451 (1969).
- [75] W. C. Koehler, H. R. Child, R. M. Nicklow, H. G. Smith, R. M. Moon, J. W. Cable: *Spin-Wave Dispersion Relations in Gadolinium*, Phys. Rev. Lett. **24**, 16–18 (1970).
- [76] B. Thielemann, C. Rüegg, H. M. Rønnow, A. M. Läuchli, J.-S. Caux, B. Normand, D. Biner, K. W. Krämer, H.-U. Güdel, J. Stahn, K. Habicht, K. Kiefer, M. Boehm, D. F. McMorrow, J. Mesot: *Direct Observation of Magnon Fractionalization in the Quantum Spin Ladder*, Phys. Rev. Lett. **102**, 107204 (2009).
- [77] A. Abragam, B. Bleaney: *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Dover Publications, New York 1986.
- [78] A. Schweiger, G. Jeschke: *Principles of Pulsed Electron Paramagnetic Resonance*, Oxford University Press, New York 2001.
- [79] Y. Oshima, H. Nojiri, K. Asakura, T. Sakai, M. Yamashita, H. Miyasaka: *Collective magnetic excitation in a single-chain magnet by electron spin resonance measurements*, Phys. Rev. B, **73**, 214435 (2006).

- [80] D. P. DiVincenzo: *The Physical Implementation of Quantum Computation*, Fortschr. Phys. **48**, 771–783 (2000).
- [81] D. P. DiVincenzo: *Two-bit gates are universal for quantum computation*, Phys. Rev. A, **51**, 1015–1022 (1995).
- [82] H. Miyasaka, R. Clérac, W. Wernsdorfer, L. Lecren, C. Bonhomme, K.-i. Sugiura, M. Yamashita: *A Dimeric Manganese(III) Tetradentate Schiff Base Complex as a Single-Molecule Magnet*, Angew. Chem. **116**, 2861–2865 (2004).
- [83] D. Gatteschi, A. L. Barra, A. Caneschi, A. Cornia, R. Sessoli, L. Sorace: *EPR of molecular nanomagnets*, Coord. Chem. Rev. **250**, 1514–1529 (2006).
- [84] J. Limburg, J. S. Vrettos, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, J. C. de Paula, A. Hassan, A.-L. Barra, C. Duboc-Toia, M.-N. Collomb: *High-Frequency EPR Study of a New Mononuclear Manganese(III) Complex: [(terpy)Mn(N₃)₃] (terpy = 2,2':6',2''-Terpyridine)*, Inorg. Chem. **40**, 1698–1703 (2001).
- [85] L. Lecren, W. Wernsdorfer, Y.-G. Li, A. Vindigni, H. Miyasaka, R. Clérac: *One-Dimensional Supramolecular Organization of Single-Molecule Magnets*, J. Am. Chem. Soc. **129**, 5045–5051 (2007).
- [86] A. Drabinska, A. Wołos, M. Kaminska, W. Strupinski, J. M. Baranowski: *Contactless microwave studies of weak localization in epitaxial graphene*, Phys. Rev. B, **86**, 045421 (2012).
- [87] A. Wołos, A. Drabinska: *Application of microwave spectroscopy to studies of electron transport properties*, J. Cryst. Growth, 314–318 (2014).
- [88] C. Lanczos: *An iteration method for the solution of the eigenvalue problem of linear differential and integral operators*, J. Res. Nat. Bur. Std. **45**, 255–282 (1950).
- [89] T. Sakai, T. Tonegawa, K. Okamoto: *Elementary Excitations and Spin Dynamics in Nanowire Quantum Magnets*, Int. J. Mod. Phys. C, **20**, 1467–1476 (2009).
- [90] S. Stuibler, G. Wu, J. Nehr Korn, J. Dreiser, Y. Lan, G. Novitchi, C. E. Anson, T. Unruh, A. K. Powell, O. Waldmann: *Inelastic Neutron Scattering on an Mn₁₀ Supertetrahedron: Assessment of Exchange Coupling Constants, Ferromagnetic Spin Waves and an Analogy to the Hückel Method*, Chem. Eur. J. **17**, 9094–9106 (2011).

- [91] J. Dreiser, O. Waldmann, C. Dobe, G. Carver, S. T. Ochsenbein, A. Sieber, H. U. Güdel, J. van Duijn, J. Taylor, A. Podlesnyak: *Quantized antiferromagnetic spin waves in the molecular Heisenberg ring CsFe₈*, Phys. Rev. B, **81**, 024408 (2010).
- [92] D. Pinkowicz, H. I. Southerland, C. Avendaño, A. Prosvirin, C. Sanders, W. Wernsdorfer, K. S. Pedersen, J. Dreiser, R. Clérac, J. Nehr Korn, G. G. Simeoni, A. Schnegg, K. Holldack, K. R. Dunbar: *Cyanide Single-Molecule Magnets Exhibiting Solvent Dependent Reversible “On” and “Off” Exchange Bias Behavior*, J. Am. Chem. Soc. **137**, 14406–14422 (2015).
- [93] J. Dreiser, K. S. Pedersen, A. Schnegg, K. Holldack, J. Nehr Korn, M. Sigrist, P. Tregenna-Piggott, H. Mutka, H. Weihe, V. S. Mironov, J. Bendix, O. Waldmann: *Three-Axis Anisotropic Exchange Coupling in the Single-Molecule Magnets NEt₄[Mn^{III}₂(5-Brsalen)₂(MeOH)₂ M^{III}(CN)₆] (M=Ru, Os)*, Chem. Eur. J. **19**, 3693–3701 (2013).
- [94] J.-Y. Zhang, K. Wang, X.-B. Li, E.-Q. Gao: *Magnetic Coupling and Slow Relaxation of Magnetization in Chain-Based MnII, CoII, and NiII Coordination Frameworks*, Inorg. Chem. **53**, 9306–9314 (2014).
- [95] T. de Neef: *Some Applications of Series Expansions in Magnetism*, Dissertation, Universität Eindhoven, 1975.
- [96] M. Chen, M.-Z. Chen, C.-Q. Zhou, W.-E. Lin, J.-X. Chen, W.-H. Chen, Z.-H. Jiang: *Towards polynuclear metal complexes with enhanced bioactivities: Synthesis, crystal structures and DNA cleaving activities of CuII, NiII, ZnII, CoII and MnII complexes derived from 4-carboxy-1-(4-carboxybenzyl) pyridinium bromide*, Inorg. Chim. Acta, **405**, 461–469 (2013).
- [97] Z. Rapport: *CRC Handbook of Tables for Organic Compound Identification*, 3. Aufl., CRC Press, Boca Raton, USA 1967.
- [98] H. Wu, R. Kim, J. Liu, X. Gao, S. Boga, D. Guiadeen, J. Kozlowski, W. Yu, R. Anand, Y. Yu, O. B. Selyutin, Y.-D. Gao, S. Liu, C. Yang, W. Hongjian: *Btk inhibitors*, Patent WO 2014114185 A1 (2014).
- [99] S. Vassiliou, M. Xeilari, A. Yiotakis, J. Grembecka, M. Pawelczak, P. Kafarski, A. Mucha: *A synthetic method for diversification of the P1' substituent in phosphinic*

dipeptides as a tool for exploration of the specificity of the S1' binding pockets of leucine aminopeptidases, Bioor. Med. Chem. **15**, 3187–3200 (2007).

- [100] W. Peng, S. Zhu: *Reactions of N-benzyl-pyridinium or -isoquinolinium ylides with ethyl 3-fluoro-3-(fluoroalkyl)acrylates to give fluoroalkyl-substituted indolizine and pyrrolo[2,1-a]isoquinoline derivatives*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, **23**, 3204–3210 (2001).
- [101] O. V. Nesterova, S. R. Petrusenko, V. N. Kokozay, B. W. Skelton, J. Jezierska, W. Linert, A. Ozarowski: *Structural, magnetic, high-frequency and high-field EPR investigation of double-stranded heterometallic $[(Ni(en)_2)_2(NCS)_4Cd(NCS)_2] \cdot CH_3CN$ polymer self-assembled from cadmium oxide, nickel thiocyanate and ethylenediamine*, Dalton Trans. 1431–1436 (2008).
- [102] A. Bencini, D. Gatteschi: *EPR of Exchange Coupled Systems*, Springer, Heidelberg 1990.
- [103] O. Waldmann: *A Criterion for the Anisotropy Barrier in Single-Molecule Magnets*, Inorg. Chem. **46**, 10035–10037 (2007).
- [104] I. Affleck: *Quantum spin chains and the Haldane gap*, J. Phys. Condens. Matter, **1**, 3047–3072 (1989).
- [105] R. Boča, L. Dlháň, W. Haase, R. Herchel, A. Mašlejová, B. Papánková: *Limiting negative zero-field splitting in tetrakis(imidazole)bis(acetato) nickel(II) complex*, Chem. Phys. Lett. **373**, 402–410 (2003).
- [106] J. Titiš, R. Boča, L. Dlháň, T. Ďurčková, H. Fuess, R. Ivaníková, V. Mrázová, B. Papánková, I. Svoboda: *Magnetostructural correlations in heteroleptic nickel(II) complexes*, Polyhedron, **26**, 1523–1530 (2007).
- [107] M. Atanasov, P. Comba, S. Helmle, D. Müller, F. Neese: *Zero-Field Splitting in a Series of Structurally Related Mononuclear Ni^{II}-Bispidine Complexes*, Inorg. Chem. **51**, 12324–12335 (2012).
- [108] B. J. Kennedy, K. S. Murray, M. A. Hitchman, G. L. Rowbottom: *Metal-ligand bonding parameters and magnetic properties of some previously reported tetragonal nickel(II) complexes*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 825–830 (1987).
- [109] V. A. W. L. Groeneveld, J. Reedijk: *Ligand-Field Calculations on Pseudo-Tetragonal Ni(II) Compounds*, Z. Naturforsch. A, **32**, 632–640 (1977).

- [110] M. Matsushita, T. Momose, T. Shida: *Internal rotation of the methyl group in the radical cation of dimethyl ether*, J. Chem. Phys. **92**, 4749–4758 (1990).
- [111] S. Kubota, M. Matsushita, T. Shida, A. Abu-Raqabah, M. C. R. Symons, J. L. Wyatt: *Internal Rotation of the Methyl Groups in the *t*-Butyl Radical as Studied by ESR*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **68**, 140–145 (1995).
- [112] W.-C. Zheng, S.-Y. Wu: *Theoretical studies of the temperature dependence of zero-field splitting of Cr^{3+} centers in ruby*, Phys. Rev. B, **54**, 1117–1122 (1996).
- [113] R. Boča: *Zero-field splitting in metal complexes*, Coord. Chem. Rev. **248**, 757–815 (2004).
- [114] F. Neese, D. A. Pantazis: *What is not required to make a single molecule magnet*, Faraday Discuss. **148**, 229–238 (2011).
- [115] B. Papánková, R. Boča, Ľ. Dlháň, I. Nemeč, J. Titiš, I. Svoboda, H. Fuess: *Magneto-structural relationships for a mononuclear Co(II) complex with large zero-field splitting*, Inorg. Chim. Acta, **363**, 147–156 (2010).
- [116] C. Duboc, M.-N. Collomb, J. Pécaut, A. Deronzier, F. Neese: *Definition of Magneto-Structural Correlations for the MnII Ion*, Chem. Eur. J. **14**, 6498–6509 (2008).
- [117] J. Kanamori: *Anisotropy and Magnetostriction of Ferromagnetic and Antiferromagnetic Materials* in G. T. Rado, H. Suhl: *Magnetism. Volume I*, Academic Press, New York und London 1963, S. 127–204.
- [118] A. Bencini, D. Gatteschi, C. Zanchini, W. Haase: *Anisotropic exchange in transition-metal dinuclear complexes. Bis[μ -2-(diethylamino)ethanolato]dibromodicopper(II)*, Inorg. Chem. **24**, 3485–3486 (1985).
- [119] M. F. Charlot, Y. Journaux, O. Kahn, A. Bencini, D. Gatteschi, C. Zanchini: *Anisotropic exchange in bridged copper(II) dimers: a topological approach*, Inorg. Chem. **25**, 1060–1063 (1986).
- [120] L. Deakin, A. M. Arif, J. S. Miller: *Observation of Ferromagnetic and Antiferromagnetic Coupling in 1-D and 2-D Extended Structures of Copper(II) Terephthalates*, Inorg. Chem. **38**, 5072–5077 (1999).
- [121] K. Cammann: *Instrumentelle Analytische Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin 2001.

- [122] J. C. Bonner, M. E. Fisher: *Linear Magnetic Chains with Anisotropic Coupling*, Phys. Rev. **135**, A640–A658 (1964).
- [123] W. E. Estes, D. P. Gavel, W. E. Hatfield, D. J. Hodgson: *Magnetic and structural characterization of dibromo- and dichlorobis(thiazole)copper(II)*, Inorg. Chem. **17**, 1415–1421 (1978).
- [124] M. Wortis: *Griffiths singularities in the randomly dilute one-dimensional Ising model*, Phys. Rev. B, **10**, 4665–4671 (1974).
- [125] A. Schweiger, G. Jeschke: *Principles of Pulsed Electron Paramagnetic Resonance*, Oxford University Press, New York 2001.
- [126] T. Bigaj: *Entanglement of N Distinguishable Particles*, Studies in Logic, Grammar and Rhetoric, **27**, 25–35 (2012).
- [127] I. Tkach, A. Baldansuren, E. Kalabukhova, S. Lukin, A. Sitnikov, A. Tsvir, M. Ischenko, Y. Rosentzweig, E. Roduner: *A Homebuilt ESE Spectrometer on the Basis of a High-Power Q-Band Microwave Bridge*, Appl. Magn. Reson. **35**, 95–112 (2008).
- [128] G. A. Bain, J. F. Berry: *Diamagnetic Corrections and Pascal's Constants*, J. Chem. Educ. **85**, 532–536 (2008).
- [129] E. Hanelt: *Verfahren zum Zerkleinern von Silicium und Verwendung des zerkleinerten Siliciums in einer Lithium-Ionen-Batterie*, Patent DE 102013215257 A1 (2015).
- [130] D. Richard, M. Ferrand, G. Kearley: *Lamp, the large array manipulation program*, J. Neutron Research, **4**, 33–39 (1996).
- [131] R. Marx: *Magnetic Resonance Spectroscopy for the Determination of Magnetic Anisotropy*, Dissertation, Universität Stuttgart, 2016.
- [132] J. van Slageren, S. Vongtragool, B. Gorshunov, A. A. Mukhin, N. Karl, J. Krzystek, J. Telser, A. Müller, C. Sangregorio, D. Gatteschi, M. Dressel: *Frequency-domain magnetic resonance spectroscopy of molecular magnetic materials*, Phys. Chem. Chem. Phys. **5**, 3837–3843 (2003).
- [133] S. Stoll, A. Schweiger: *EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR*, J. Magn. Reson. **178**, 42–55 (2006).

- [134] D. W. Marquardt: *An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters*, J. Soc. Indust. Appl. Math. **11**, 431–441 (1963).
- [135] R. Röhlsberger: *Photon Polarization Precession Spectroscopy for High-Resolution Studies of Spin Waves*, Phys. Rev. Lett. **112**, 117205 (2014).
- [136] E. Ruiz, A. Rodríguez-Forteza, J. Cano, S. Alvarez, P. Alemany: *About the calculation of exchange coupling constants in polynuclear transition metal complexes*, J. Comp. Chem. **24**, 982–989 (2003).
- [137] K. Riedl, D. Guterding, H. O. Jeschke, M. J. P. Gingras, R. Valentí: *Ab initio determination of spin Hamiltonians with anisotropic exchange interactions: The case of the pyrochlore ferromagnet $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$* , Phys. Rev. B, **94**, 014410 (2016).

B. Verzeichnis der untersuchten Verbindungen

Kürzel	Name	Literaturstelle
1	$[\text{Mn}_2(\text{saltmen})_2(\text{ReO}_4)]$	[82]
2	$[\text{Mn}_2(\text{salpn})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$	[85]
3	$[\text{Mn}_2(\text{saltmen})_2\text{Ni}(\text{pao})_2(\text{py})_2](\text{ClO}_4)_2$	[33]
4	$(\text{NEt}_4)[\text{Mn}_2(5\text{-MeOsalen})_2\text{Fe}(\text{CN})_6]$	[34]
5	$(\text{PPN})[\text{Mn}_2(\text{salphen})_2(\text{MeOH})_2\text{Fe}(\text{CN})_6]$	[92]
6	$[\text{Ni}(\text{ccbp})(\text{N}_3)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	[94]
7	$[\text{Cu}(\text{tp})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	[120]

$\text{H}_2\text{saltmen}$ = Bis(salicyliden)tetramethylethylendiamin; H_2salpn = Bis(salicyliden)propylendiamin; Hpao = 2-Pyridinaldoxim; py = Pyridin; 5-MeO- H_2salen = 5-Methoxy-Bis(salicyliden)tetramethylethylendiamin; PPN^+ = Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium; $\text{H}_2\text{salphen}$ = *N,N'*-Bis(salicyliden)-1,2-diaminobenzen; Hccbp = 4-Carboxy-1-(4-carboxybenzyl)pyridin; H_2tp = Terephthalsäure

C. Anmerkungen zur Notation

Operatoren sind mit einem Dach gekennzeichnet: \hat{O} . Vektoren im \mathbb{R}^3 sind mit einem Pfeil gekennzeichnet: \vec{B} . Tensoren sind durch Fettdruck dargestellt: \mathbf{D} . Quantenmechanische Zustandsvektoren werden ausschließlich über die Braket-Schreibweise dargestellt: $|a\rangle$. Die Boltzmann-Konstante wurde auf $k = 1$ gesetzt, so dass Energien in Kelvin angegeben sind. Zum besseren Verständnis wurde das Formelzeichen k in allen Gleichungen trotzdem explizit angegeben. Alle Spinoperatoren wurden durch \hbar dividiert, $\hat{S}_q = \hbar^{-1}\hat{S}_{q,real}$ mit $q = x, y, z, +, -$ so dass alle Angaben von S und S_z dimensionslos sind. Angaben von Kopplungskonstanten sind für die Notation $-J\hat{S}_1\hat{S}_2$ angegeben. Wurden Literaturwerte übernommen, die eine andere Notation benutzen, wurden diese entsprechend umgerechnet.

Folgende Symbole und Abkürzungen werden verwendet:

\vec{B}	magnetische Induktion
D	Nullfeldaufspaltung
DMF	Dimethylformamid
E	Energie, rhombische Nullfeldaufspaltung
EA	Elementaranalyse
ESR	Elektronenspinresonanz
et al.	et alii
$ f\rangle$	Endzustand
FIR	Ferninfrarot
g	g -Wert
h	Plancksches Wirkungsquantum
\hat{H}	Hamilton-Operator
\mathcal{H}	Hilbertraum
I	Intensität

$ i\rangle$	Anfangszustand
ICP-OES	inductively coupled plasma optical emission spectrometry
INS	Inelastische Neutronenstreuung
IR	Infrarot
J	Kopplungskonstante
k	Wellenzahl, Boltzmannkonstante
\vec{k}	Wellenvektor
N	Kettenlänge
N_A	Avogadro-Konstante
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
\vec{q}	Streuvektor
r	Abstand
S	Spinquantenzahl
SCM	Single-chain magnet
SMM	Singe-molecule magnet
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
T	Temperatur
w.E.	willkürliche Einheit
Z	Zustandssumme
Δ	Energiebarriere
λ	Wellenlänge
μ_B	Bohrsches Magneton
ν	Frequenz
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
τ	Kohärenzzeit, Relaxationszeit
χ	Magnetische Suszeptibilität