



Molekulare magnetische Materialien**

Eugenio Coronado,* Fernando Palacio und Jaume Veciana

Von Bulk-Magneten zu multifunktionalen Materialien und Nanomagneten

Die Jagd nach neuartigen, auf Molekülen basierenden Magneten (Molekülmagnete) mit hohen kritischen Temperaturen T_c wird beständig vorangetrieben. Es gibt zwei Raumtemperaturmagneten, die allerdings Metall enthalten. Die Suche nach **rein organischen Magneten mit hoher kritischer Temperatur** ist nach wie vor eine Herausforderung.

Die Gruppe von K. Awaga (Nagoya University, Japan) berichtete, dass das heterocyclische Thiazylradikalkation [BBDTA]^{•+} in Form des [GaCl₄]⁻-Salzes diamagnetisch ist, wenn es in CH₃CN gelöst ist, sich aber bei 6.7 K ferromagnetisch ordnet, wenn es lösungsmittelfrei vorliegt.^[1] Diese Temperatur ist um eine Größenordnung höher als für organische Ferromagnete sonst typisch. K. Takeda (Kyushu University, Japan) beschrieb, dass beim Anlegen eines Drucks von 17 kbar an den verkanteten Antiferromagneten 4-NCC₆F₄CN₂S₂, der von J. M. Rawson (Universität Cambridge, UK) entdeckt wurde, die kritische Temperatur von $T_c = 35.5$ K auf nahezu das Doppelte steigt ($T_c = 70$ K) – dies ist der höchste jemals berichtete Wert für einen organischen Magneten unter Druck.

Im Hinblick auf Metalle ist eine bislang unerforschte Möglichkeit das Design von neuartigen Magneten, deren Magnetismus auf der Wechselwirkung von 3d/4d- und 4d/5d-Übergangsmetallionen sowie auf p-f-Wechselwirkungen beruht. Eine interessante Gruppe neuartiger **3d/4d-Ferrimagnete** bilden die von J. P. Sutter (ICMCB, Frankreich) beschriebenen Verbindungen des Typs [Mn₂(tea)Mo(CN)₇] · xH₂O (tea: Triethanolamin) mit T_c -Werten bis zu 106 K. Diese Ergebnisse belegen das Potenzial von Übergangsmetallionen der fünften und sechsten Periode für die künftige Entwicklung von Molekülmagneten. **p-f-Ferrimagnete**, die aus Gd³⁺-Ionen ($S = 7/2$) und entweder 7,7,8,8-Tetracyano-*p*-chinodimethanid [TCNQ]^{•-} oder Tetracyanoethanid [TCNE]^{•-} bestehen und sich unter 3 K ordnen, wurden von K. R. Dunbar (Texas A&M University, USA) und J. S. Miller (University of Utah, USA) beschrieben. Demnach können schwache Austauschkopplungen unter Beteiligung stark abgeschirmter Orbitale zu magnetischer Ordnung führen, wenn auch bei tiefen Temperaturen.

Zusätzlich zur Entdeckung neuartiger Materialien mit höheren kritischen Temperaturen und unterschiedlichen magnetischen Kopplungsmechanismen sucht man nach **multifunktionalen magnetischen Materialien**, die eine weitere interessante physikalische (oder chemische) Eigenschaft aufweisen. Ebenfalls interessiert ist man an den so

genannten **Einzelmolekülmagneten** (single-molecule magnet, SMM). Mit Blick auf multifunktionelle Materialien sind chirale, photomagnetische sowie magnetooptische Materialien und magnetische Leiter reizvoll. **Chirale Magnete** entwickeln sich zu einer bedeutenden Klasse bifunktionaler Materialien, weil sie eine Kopplung zwischen optischer Aktivität und Ferromagnetismus aufweisen können. Koordinationsverbindungen dieser Art, die ein- bis dreidimensionale Struktur motive aufweisen, wurden von mehreren europäischen und japanischen Gruppen untersucht.^[2] Es muss allerdings noch gezeigt werden, dass diese Materialien magnetochiralen Dichroismus aufweisen und dass ihre Spins eine chirale Anordnung einnehmen, wenn die Materialien geordnet vorliegen. Auch **Molekülphotomagnete** sind von beträchtlichem Interesse im Hinblick auf Anwendungen als Datenspeicher und in der Signalverarbeitung. Während der letzten sechs Jahre wurde in Japan, Europa und in den USA photoinduzierter Magnetismus (PIM) nachgewiesen, generiert und an vielen unterschiedlichen Materialien studiert, wobei hauptsächlich Materialien mit der Struktur von Berliner Blau verwendet wurden. Die Korrelation des PIM mit den strukturellen Änderungen, die durch die Bestrahlung induziert wurden, war problematisch und vereitelte wesentliche Fortschritte auf diesem Gebiet. K. Hashimoto (Universität Tokio, Japan) et al. wiesen röntgenographisch an Einkristallen von CsCo^{II}[W^V(CN)₈](3-NC₅H₄CN)₂ große Geometrieverzerrungen beim photoinduzierten Übergang von einer paramagnetischen zu einer ferrimagnetischen Phase nach. Auch berichtete die Gruppe über einen neuartigen zeitabhängigen Photomagnetismus bei RbMn^{II}[Fe^{III}(CN)₆]. Im magnetisch geordneten Zustand wird dieses Material entmagnetisiert, wenn es bei 3 K mit einem Laserpuls bestrahlt wird. Nach dem Abschalten des Lasers wird die ursprüngliche Magnetisierung wiederhergestellt. Zusätzlich zu den mit Licht „einstellbaren“ Magneten bilden **Spin-Crossover-Materialien** eine weitere wichtige Gruppe bistabiler, schaltbarer Materialien, deren magnetische Eigenschaften und Farben reversibel durch Licht, Temperatur oder Druck verändert werden können, was Anwendungen

[*] Prof. Dr. E. Coronado
Instituto de Ciencia Molecular
Universidad de Valencia
Doctor Moliner 50, 46100 Burjassot
(Spanien)

Fax: (+34) 96-354-4415

E-mail: eugenio.coronado@uv.es

Prof. Dr. F. Palacio
Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón
CSIC – Universidad de Zaragoza (Spanien)
Prof. Dr. J. Veciana
Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona
CSIC (Spanien)

[**] VIII. Internationale Konferenz über Molekülmagnete, ICMM 2002, 5.–10. Oktober 2002, Valencia, Spanien. ICMM 2002 wurde teilweise von der European Science Foundation (Förderprogramm Molekulare Magnete), der Generalitat Valenciana sowie dem spanischen Ministerium für Wissenschaft und Technik unterstützt. Wir danken J. S. Miller für hilfreiche Anmerkungen zur Verbesserung dieses Manuskripts.

wie Thermodisplays, optische Werkzeuge und Drucksensoren verspricht. Mit Blick darauf berichtete J. A. Real (ICMol, Universität Valencia, Spanien) über cyanidverbrückte, dreidimensionale Fe^{II} -M-Dimetallnetzwerke (M : Ni^{II} , Pd^{II} , Pt^{II} , Cu^{I} , Ag^{I} , Au^{I}), die kooperative Spinübergänge mit großen Hysteresen und drastischen Farbänderungen zeigen. Ähnliche Effekte beschrieb O. Sato (Kanagawa Academy of Science and Technology, Japan) bei einkernigen Eisen(III)-Komplexen mit starken intermolekularen π - π -Wechselwirkungen. Dabei wurde erstmals bei Eisen(III) ein lichtinduzierter Spinübergang (Light-Induced Excited Spin State Trapping; LIESST)^[3] beobachtet. Weiterhin wurden bemerkenswerte Fortschritte bei der Physik dieser Materialien gemacht, etwa durch Auslösen der Spinumkehr durch Anlegen eines gepulsten Hochmagnetfelds an $\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2(\text{fsa})_2\text{en})\text{py}_2$ ($\text{H}_2(\text{fsa})_2\text{en}$: N,N' -Ethylen-bis(3-carboxysalicylaldehydaminat), worüber A. Bousseksou (LCC Toulouse, Frankreich) berichtete.

Bei multifunktionalen Materialien mit kombinierten magnetischen und Leitungseigenschaften wurden beträchtliche Fortschritte gemacht. Das Einschleiben von Bis(ethylendithio)tetrathiafulvalen (BEDT-TTF), das Leitfähigkeit und sogar Supraleitfähigkeit ermöglicht, in ein anorganisches, magnetisch geordnetes System ermöglichte die Entwicklung des ersten molekularen Ferromagneten mit metallischer Leitfähigkeit.^[4] Diese Strategie wies den Weg zum Design neuartiger **ferromagnetischer molekularer Leiter** aus Mn^{II} - Cr^{III} - und Co^{III} -tris(oxalato)-bimetallanionenschichten mit alternierenden BEDT-TTF-artigen Kationenschichten, wie J. R. Galán-Mascarós und E. Coronado (ICMol, Universidad de Valencia, Spanien) beschrieben. Eine weitere wichtige Materialklasse sind die **magnetischen Supraleiter**. Diese werden aus Bis(ethylendithio)tetraselenafulvalen (BETS) und den magnetischen Anionen $[\text{FeX}_4]^-$ (X : Cl, Br) ($S = 5/2$) gebildet und weisen neuartige physikalische Eigenschaften auf, etwa feldinduzierte Supraleitfähigkeit, wie die Gruppe von H. Kobayashi (IMS Okazaki, Japan) feststellte. Die dritte interessante Materialklasse sind die **auf TTF basierenden Magnete**, die von S. S. Turner und P. Day (Royal Institution, London, UK)

beschrieben wurden. Die Verbindungen werden aus gemischten Stapeln aus $[\text{TTF}]^{+/-}$ -Ionen und schwefelhaltigen magnetischen Anionen gebildet, die die interionischen $\text{S} \cdots \text{S}$ -Wechselwirkungen sowie die π -Stapelung verbessern, wodurch beträchtliche Austauschwechselwirkungen zwischen den beiden Komponenten und magnetische Ordnung resultieren.

Multifunktionelle magnetische Materialien sind nicht ausschließlich auf solche beschränkt, bei denen Magnetismus mit einer weiteren physikalischen Eigenschaft kombiniert ist. Auch eine chemische Eigenschaft, etwa die Fähigkeit Lösungsmittel zu adsorbieren, kann vorhanden sein. Zwei interessante Beispiele nanoporöser Strukturen, die als magnetische Solvenssensoren Verwendung finden könnten, wurden von D. Ruiz-Molina und J. Veciana (ICMAB Barcelona, Spanien) sowie von T. Ishida (University of Electro-Communications, Tokio, Japan) und deren Mitarbeitern vorgestellt. Beim zuerst genannten Beispiel handelt es sich um einen schwammartigen Magneten, der nach einem Metall-Radikal-Ansatz unter Verwendung eines dreifach Carbonsäure-substituierten Radikals und Kupferionen erhalten wurde. Das zweite Material wurde durch Verwenden eines Kupferkomplexes sowie von Nitronitroxid-Radikalen erhalten.

Einzelmolekül-Nanomagnete weisen eine langsame Relaxation der Magnetisierung auf, wobei die magnetische Hysterese analog zu Bulk-Materialien, allerdings unter Auftreten von Quanteneffekten verläuft.^[5] Dies wurde erstmals bei $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{16}(\text{OH}_2)_4$ -Clustern (Mn_{12}) nachgewiesen. Danach wurden beträchtliche Anstrengungen unternommen, um neue SM-Magnete aufzuspüren und ihre physikalischen Besonderheiten zu untersuchen. Obgleich die Blocktemperatur noch über den Siedepunkt des Heliums gesteigert werden muss, wurden grundlegende Fortschritte gemacht. Dazu zählen 1) das von G. Christou (University of Florida, Gainesville, USA) und D. Hendrickson (University of California, San Diego, USA) beschriebene, durch Austauschwechselwirkungen beeinflusste Quantentunneln in einem supramolekularen Dimer, das aus zwei Tetramangan-SM-Magneten besteht, die anti-

ferromagnetisch gekoppelt sind. 2) Der Nachweis resonanten Quantentunnelns zwischen Zuständen, die zu verschiedenen Spinmultipletts gehören, worüber R. Sessoli (Universität Florenz, Italien) anhand eines achtkernigen Eisen(III)-Clusters ohne Inversionszentrum berichtete. Hier weisen die einzelnen Spins unterschiedliche magnetische Anisotropien und effizientes Mischen zwischen dem Grundzustand ($S = 10$) und dem ersten angeregten Zustand ($S = 9$) auf sowie resonantes Tunneln bei den Feldern, bei denen zu verschiedenen Multipletts gehörende Niveaus in Übereinstimmung gebracht werden können. 3) Der von M. Evangelisti (Universität Leiden, Niederlande) erbrachte Nachweis langreichweitiger magnetischer Ordnung in einem Tetramangan-SM-Magneten ($S = 9/2$), der von G. Christou hergestellt wurde. Demnach wird bei 0.21 K und magnetische Ordnung in Abwesenheit eines Feldes beobachtet, die durch Anlegen eines Magnetfeldes von nur 500 Oe aufgehoben werden kann. Inkohärentes Quantentunneln und eine ausreichend schnelle Spin-Gitter-Relaxation bei sehr tiefen Temperaturen wurden zur Erklärung dieses Ergebnisses postuliert. Wie SMM-Cluster sind auch einige Ketten bistabil und weisen eine langsame Relaxation der Magnetisierung auf, wie an der Verbindung $\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{NITR})$ (hfac : Hexafluoracetylacetonat; NITR : Nitronitroxid) von Sessoli, Gatteschi und Mitarbeitern gezeigt wurde (Universität Florenz, Italien). Diese Verbindungen werden **Einzelkettenmagnete** (single-chain magnets) genannt. Dimetallische Kettenkomplexe mit Mn^{III} - Ni^{II} und Fe^{III} - Co^{II} , die sich ähnlich verhalten, wurden von H. Miyasaka, M. Yamashita (Tokyo Metropolitan University, Japan), R. Clérac (CRPP, Pessac, Frankreich) sowie F. Lloret und M. Julve (ICMol, Universidad de Valencia, Spanien) und anderen beschrieben. Die langsame Magnetorelaxation dieser Systeme ist möglicherweise zur Datenspeicherung in kleineren Speicherbauteilen nutzbar, da die Hysterese anscheinend mit einem kooperativen Verhalten innerhalb der Kette zu tun hat und ihr Verlauf unabhängig von Wechselwirkungen zwischen Ketten ist. Das Tunneln der Magnetisierung in diesen Systemen wird derzeit intensiv erforscht.

Von Materialien zu Anwendungen

Anwendungen von Molekülmagneten sind das Ziel zunehmender Untersuchungen, da wachsendes Interesse an der Nutzung in elektronischen Anwendungen, als Speichermedien und anderen Nanotechnologien besteht. In den letzten Jahren wurden viele Materialklassen beschrieben, die verbesserte magnetische Eigenschaften aufweisen, und viele weitere Materialien werden erwartet. Während die meisten untersuchten Materialien kristallin sind, wurden auch beträchtliche Fortschritte dabei erzielt, diese **Materialien in Form dünner Filme sowie als Nanopartikel** herzustellen oder sie in oder auf feste Träger ein- bzw. anzulagern oder in Polymermatrices einzubauen. Die kontrollierte Anordnung von Molekülmagneten sowie SM-Magneten zu Supramolekülen macht ständig Fortschritte. D. R. Talham (University of Florida, Gainesville, USA) organisierte zweidimensionale Nanostrukturen von Molekülmagnetmaterialien unter Verwendung der Langmuir-Blodgett-Methode zu Filmen, isolierten Monoschichten, Doppelschichten und geordneten Mehrfachschichten. Mit Blick auf SM-Magnete und andere Nanomaterialien berichtete C. Rovira (ICMAB, Barcelona, Spanien), dass Mn_{12} auf die Oberfläche eines polymeren dünnen Films aufgebracht werden kann. In einer anderen Arbeit zeigte H. Nishide (Waseda University, Japan), dass nanometergroße High-Spin-Polyradikale auf einer Silicioberfläche abgelagert und sogar strukturiert werden können. Durch Atomkraft- (AFM) und Magnetkraftmikroskopie (MFM) konnte gezeigt werden, dass SM-Quantendots erhalten wurden, was für Anwendungen als Speichermedien sowie als Quantencomputer wichtig sein könnte. T. Sugawara (Universität Tokio, Japan) beschrieb die Funktionalisierung von Nitronylnitroxid-Radikalen mit Thiolgruppen und das Anbringen der so modifizierten Radikale auf Goldnanopartikeln. Spektroskopischen Untersuchungen zufolge sind die Nitroxid-Spins magnetisch mit den Leitungselektronen des Goldes gekoppelt, so dass ein magnetischer Quantendot entsteht.

Ein wichtiges Gebiet, dass sich derzeit entwickelt und bei dem magneto-

resistive Materialien untersucht werden, ist die **Spintronik**, die die Erhöhung von Rechenleistung und Signalverarbeitung ermöglicht und dabei weniger Energie benötigt. Konventionelle Halbleiter (z.B. Si) und konventionelle Metalle (z.B. Cu) weisen gleiche Dichten von Elektronen mit entgegengesetztem Spin auf. In elektronischen Bauteilen beeinflussen elektrische Felder Elektronen unabhängig von deren Spinorientierung. Die Spintronik nutzt den Spin ebenso wie die Ladung der Elektronen; zum Funktionieren sind Ladungen mit einer Hauptspinrichtung nötig. Dies ließ sich in Halbleitern – etwa in mangan-dotiertem GaAs – bei niedrigen Temperaturen realisieren, allerdings kann die Spinorientierung bei Materialien mit derart hohen Ordnungszahlen schnell „vergessen“ werden. Untersuchungen an dünnen Filmen des halbleitenden Magneten $\text{V}(\text{TCNE})_2$, der oberhalb von Raumtemperatur magnetisch bleibt, wurden von A. J. Epstein (Ohio State University, USA) und J. S. Miller (University of Utah, USA) vorgestellt, und es erwies sich, dass diese Verbindung als Spintronik-Material sehr geeignet ist.

Herausforderungen und Möglichkeiten

Wissenschaftliches Interesse und Neugier, die sich anfangs auf die Synthese neuartiger Molekülmagnetmaterialien konzentrierten, erstrecken sich nun auf die Entwicklung komplexerer Materialien mit einer oder mehreren spezifischen Eigenschaften sowie auf Materialien, die mit Blick auf bestimmte Anwendungen entwickelt werden. Die Schnittstelle Molekül/Nanomaterial zur Herstellung von Speichermedien, Quantencomputern u.a. wird zunehmend erforscht und neue Techniken wie die Spintronik werden in diese Gebiete eingegliedert. Sie stimulieren das Design neuartiger Materialien, wobei der Trend eindeutig zur Molekülelektronik geht.

Eine künftige Forschungsrichtung wird sich mit einer intrinsischen Eigenschaft von Molekülen beschäftigen: mit ihren kleinen Abmessungen. Wie sich bei Molekülnanomagneten bereits zeigen ließ, wird das Design neuartiger funktioneller molekularer Materialien

neue und unerwartete Überraschungen und Anwendungen ergeben. Das organisierte Anordnen und kontrollierte Positionieren von magnetischen Molekülen und Materialien in ein, zwei oder drei Dimensionen ist ein wichtiges Ziel für die Zukunft. Schließlich ist Multifunktionalität ein allgemeiner Trend in den Materialwissenschaften, und auf Molekülen basierende Materialien ziehen viel Aufmerksamkeit auf sich, da von diesen bereits bekannt ist, dass sie die meisten technologisch wichtigen Eigenschaften aufweisen, die traditionell nur von auf Atomen basierenden anorganischen Feststoffen erwartet werden (z.B. magnetische Ordnung, elektrische Leitfähigkeit, Supraleitfähigkeit, Ferroelektrizität).^[6]

Der Einsatz organischer Synthesemethoden zum Modifizieren und Kombinieren von Eigenschaften rechtfertigt den Optimismus, den der Molekülsatz für die Entwicklung von neuartigen Materialien liefert und der in der auf Atomen basierenden Festkörperchemie keine Parallele hat. In diesem Zusammenhang können neuartige Doppelfunktionsmaterialien wie ferromagnetische (Supra)leiter und chirale (Supra)leiter erwartet werden sowie Materialien, in denen Ferromagnetismus, (Supra)leitfähigkeit und Flüssigkristallinität mit Bistabilität kombiniert ist, die in SM-Magneten oder Spin-Crossover-Materialien vorhanden ist. Wir freuen uns darauf, über die Fortschritte bei der Entwicklung dieser Materialien sowie der entsprechenden Eigenschaften bei der ICMM 2004 in Japan zu hören.

- [1] W. Fujita, K. Awaga, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 367, 385.
- [2] Ein Beispiel für diesen neuen Materialtyp wird gegeben in: M. Minguet, D. Luneau, E. Lhotel, V. Villar, C. Paulsen, D. B. Amabilino, J. Veciana, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 606; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 586.
- [3] P. Gülich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2109; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2024.
- [4] E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. J. Gómez-García, V. Laukhin, *Nature* **2000**, 408, 447.
- [5] D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 278; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 268.
- [6] J. S. Miller, *Adv. Mater.* **1990**, 2, 98.