

Hauptgruppe) ist gegenwärtig ein Forschungsschwerpunkt im Bereich endohedraaler Fullerene.^[1] Im Mittelpunkt stehen die Einflüsse des Elektronenübergangs vom Metall M auf den Kohlenstoffkäfig, der Struktur der Fullerene $M_k@C_{2n}$ und der Position der Metallionen im Fullerenkäfig auf die magnetischen Eigenschaften. Mit ESR-Spektroskopie, Photoemissionsmessungen und der Mößbauer-Spektroskopie wurde nachgewiesen, dass Lanthanoid-Ionen in den meisten Fällen dreiwertig sind, z. B. in $Er_k@C_{82}$ (mit $k = 1$ und 2)^[2,3] und in $Dy@C_{2n}$ ($2n = 80, 82, 84$).^[4] Detaillierte Untersuchungen der Magnetisierung von Fullerenen in Abhängigkeit von Temperatur und Magnetfeld bestätigten diesen Befund.^[5–11] Andererseits wurde Europium in Fullerenen der Käfiggröße $2n = 74$ oder 82 als zweiwertig gefunden.^[9,10] Die formale Wertigkeit eines Ions M hängt von der Zahl der Ionen im Fullerenkäfig ab. In $Sc_k@C_{82}$ ($k = 1, 2, 3$) bestimmten Takata et al.^[12] das Scandium als zweiwertig für $k = 1$ oder 2 , wohingegen für $k = 3$ das gesamte Trimer als dreifach geladen (Sc_3^{3+}) angesehen wird, d. h., die formale Oxidationsstufe des Scandiums ist $+I$. Endohedrales Thulium liegt in $Tm@C_{82}$ zweiwertig vor,^[13,14] für $Tm_2@C_{82}$ wird hingegen ein dreiwertiger Zustand angenommen.^[15,16] Strukturuntersuchungen an $Sc_2@C_{84}$,^[17] $Sc_3@C_{82}$,^[12] $La@C_{82}$ ^[18] und $Er_2@C_{82}$ ^[3] weisen auf eine azentrische Position des Metallions im Käfig hin, was zu einer verringerten Symmetrie des Fulleren führt. In $Sc_3@C_{82}$ bilden die Sc-Ionen ein nahezu gleichschenkliges Dreieck.^[12]

Mit der Synthese von Nitridclusterfullerenen wie $Sc_3N@C_{80}$ wurde ein Zugang zu einer neuen Klasse von endohedralen Fullerenen eröffnet, die sehr stabile endohedrale Strukturen der Kohlenstoffkäfige bilden – fast so stabil wie die leeren Kohlenstoffkäfige. In $Sc_3N@C_{80}$ ist das Stickstoffatom mit den drei Scandiumatomen in einer dreiseitigen planaren Anordnung gebunden.^[19,20] Der Sc_3N -Cluster ist an den C_{80} -Käfig chemisch gebunden, wobei der kleinste Sc- C_{80} -Abstand zwischen 2.3 und 2.5 Å liegt.^[19,20] Diese Anordnung wurde in Experimenten mit kurzer Zeitskala nachgewiesen und dürfte bei Experimenten mit langer Zeitskala nicht beobachtbar sein. So liefert die ^{13}C -NMR-Spektroskopie das zeitgemittelte Strukturbild eines nicht wechselwirkenden I_h-C_{80} -Käfigs und eines isotropen Sc_3N -Clusters.^[19] Detailliertere Untersuchungen zeigten eine komplexe Diffusionsdynamik des eingebauten Clusters bei Raumtemperatur.^[21]

Endohedrale Fullerene mit eingeschlossenen Lanthanoid-Ionen sind deshalb so interessant, weil deren $4f$ -Schale nicht aufgefüllt ist, was zu großen magnetischen Momenten und einer Vielzahl interessanter magnetischer Eigenschaften führt. Diese Materialien haben zudem breite Anwendungsmöglichkeiten, z. B. als Kontrastmittel in der Kernspinresonanztomographie, bei Röntgenuntersuchungen, als biologische Tracer und als Radiopharmazeutika.^[22,23] Einige der Anwendungen sind eng mit den einzigartigen magnetischen Eigenschaften dieser Verbindungen verknüpft. Im Folgenden stellen wir erstmalig die magnetische Struktur der (R_3N) -Cluster ($R = Ho, Tb$) der Verbindungen $Ho_3N@C_{80}$ und $Tb_3N@C_{80}$ vor und erklären die unerwarteten magnetischen Momente der eingeschlossenen Nitridcluster. Die Ergebnisse liefern wichtige Information zur Wechselwirkung der magnetischen Momente von Seltenerdmetallen in Fullerenkäfigen. Die magnetischen Eigenschaften werden auch zur Bestim-

Molekulare Magnete

Magnetische Momente der endohedralen Clusterfullerene $Ho_3N@C_{80}$ und $Tb_3N@C_{80}$ – die Rolle des Ligandenfeldes

Manfred Wolf, Karl-Hartmut Müller, Yurii Skourski, Dieter Eckert, Petra Georgi, Matthias Krause und Lothar Dunsch*

Die Untersuchung der elektronischen und magnetischen Eigenschaften endohedraler Fullerene $M_k@C_{2n}$ mit Metallen M (z. B. Seltenerdmetallen R und Metallen der 2. und 3.

[*] Dr. M. Wolf, Dr. K.-H. Müller, Dr. D. Eckert, Dr. P. Georgi, Dr. M. Krause, Prof. Dr. L. Dunsch
IFW Dresden
POB 270116, 01171 Dresden (Deutschland)
Fax: (+49) 351-465-9811
E-mail: l.dunsch@ifw-dresden.de
Dr. Y. Skourski
Max-Planck-Institut für Physik komplexer Systeme
Nöthnitzer Straße 38, 01187 Dresden (Deutschland)

mung der Oxidationsstufen von R in den Strukturen $R_3N@C_{80}$ herangezogen.

Mithilfe einer neuen Präparationsmethode^[24] für Nitrid-clusterfullerene wurden $Ho_3N@C_{80}$ und $Tb_3N@C_{80}$ mit außerordentlich hoher Selektivität und einer für endohedrale Fullere hoh Ausbeute synthetisiert. Wie hier am Beispiel des Holmiums anhand der HPLC-Analyse des Fullerenextraktes gezeigt wird (Abbildung 1), ist $Ho_3N@C_{80}$ der Haupt-

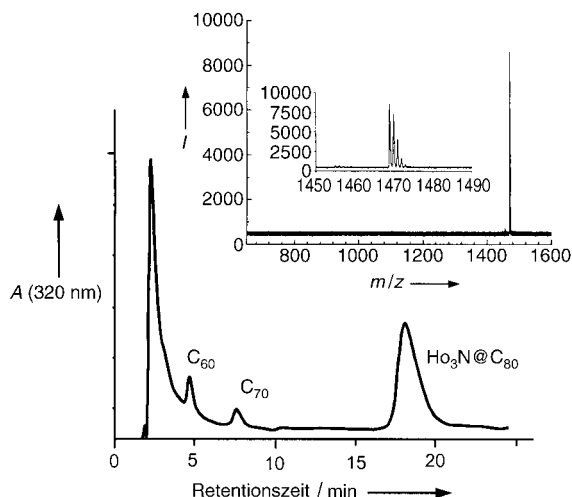


Abbildung 1. HPLC des $Ho_3N@C_{80}$ -Extraktes auf einer Buckyprep-Säule mit Toluol als Elutionsmittel. Das Chromatogramm gibt die optische Absorption bei 320 nm in Abhängigkeit von der Retentionszeit wieder und belegt, dass $Ho_3N@C_{80}$ der Hauptbestandteil des Extraktes ist. Einschub: LD-TOF-Massenspektrum der $Ho_3N@C_{80}$ -Probe zum Nachweis der Reinheit der Verbindung.

bestandteil des erhaltenen Fullerenmischs und daher leicht in einem einzigen HPLC-Lauf zu isolieren. Neben $Ho_3N@C_{80}$ entstehen noch geringe Mengen des endohedrals $Ho_3N@C_{82}$ und größerer Fullerenkäfige. Die hohe Reinheit des abgetrennten Fulleren lässt sich massenspektrometrisch belegen (Abbildung 1, Einschub). Die leeren Fullere C_{60} und C_{70} treten nur als Nebenprodukte auf. $Ho_3N@C_{80}$ und $Tb_3N@C_{80}$ gelten wegen ihrer optischen Bandlücke von ca. 1.75 eV als Verbindungen mit großer Energielücke.^[24] Mit Vis-NIR- und FTIR-Spektroskopie wurde für beide Clusterfullerene die ikosaedrische Käfigsymmetrie I_h des Kohlenstoffkäfigs $C_{80}:7$ nachgewiesen.^[24] Eigene ESR-Untersuchungen im X-Band bei Raumtemperatur deuten in beiden Fällen auf einen diamagnetischen Zustand der Käfige hin.

Die Ergebnisse unserer magnetischen Untersuchungen sind in Abbildung 2 und 3 dargestellt. Die Magnetisierung $M(H,T)$ von $Ho_3N@C_{80}$ und $Tb_3N@C_{80}$ in Abhängigkeit vom Feld H wurde bei unterschiedlichen Temperaturen T gemessen. In beiden Fällen lassen sich die Magnetisierungen $M(H,T)$ als Funktion von nur einer Variablen (HT^{-1}) darstellen, was auf idealen Curie-Paramagnetismus schließen lässt. Die erhaltenen Magnetisierungskurven können mit der Langevin-Funktion $M(H,T) = m_s L(\mu H/k_B T)$ beschrieben werden (μ ist das magnetische Moment der Fullerenmoleküle, k_B die Boltzmann-Konstante). Die so ermittelten magnetischen Momente betragen $\mu = 21 \mu_B$ für $Ho_3N@C_{80}$ und $17 \mu_B$

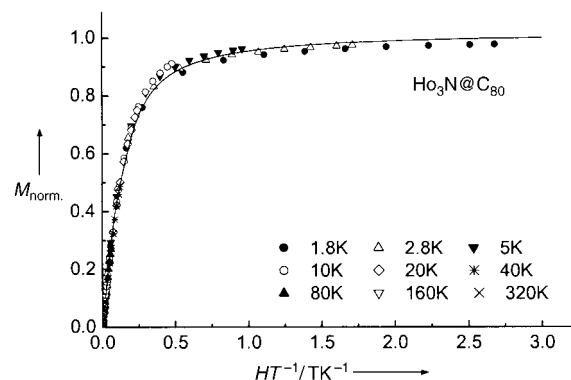


Abbildung 2. Experimentelle Werte (Punkte) der Magnetisierung $M(H,T)$ von $Ho_3N@C_{80}$, korrigiert um den diamagnetischen Anteil und normiert auf die Sättigung. Die durchgezogene Kurve gibt eine angepasste Langevin-Funktion mit einem magnetischen Moment $\mu = 21 \mu_B$ wieder.

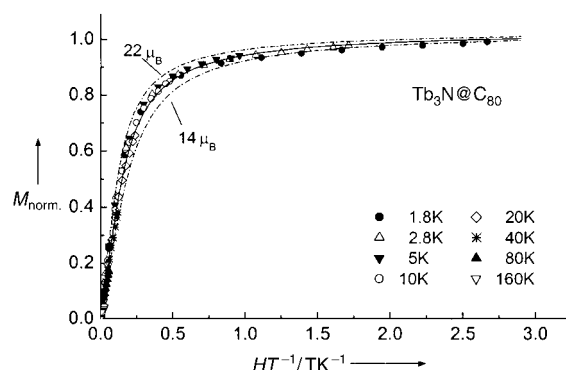


Abbildung 3. Experimentelle Werte (Punkte) der Magnetisierung $M(H,T)$ von $Tb_3N@C_{80}$, korrigiert um den diamagnetischen Anteil und normiert auf die Sättigung. Die durchgezogene Kurve gibt eine angepasste Langevin-Funktion mit einem magnetischen Moment $\mu = 17 \mu_B$ wieder. Die gestrichelten Kurven entsprechen Anpassungen mit $\mu = 14$ und $22 \mu_B$.

für $Tb_3N@C_{80}$. Die hohen magnetischen Momente rechtfertigen es, Quanteneffekte zu vernachlässigen und das magnetische Verhalten mit der Langevin-Funktion zu beschreiben.

Die hier gemessenen magnetischen Momente der Fullerenmoleküle unterscheiden sich deutlich von denen nicht-wechselwirkender Ho^{3+} -Ionen ($10 \mu_B$) und Tb^{3+} -Ionen ($9 \mu_B$). Sie können auch nicht mit einer linearen antiferromagnetischen oder ferromagnetischen Ausrichtung der drei magnetischen Momente in den Fullerenkäfigen erklärt werden. Eine ferromagnetische lineare Ausrichtung würde Werte von $30 \mu_B$ für $Ho_3N@C_{80}$ und $27 \mu_B$ für $Tb_3N@C_{80}$ ergeben. Die Feld- und Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung von $Ho_3N@C_{80}$ und $Tb_3N@C_{80}$ kann gut mit einer stabilen Anordnung der magnetischen Momente der drei Atome R erklärt werden, die im untersuchten Temperatur- und Feldbereich unverändert bleibt. Offensichtlich erfahren die Gesamtmomente der Cluster keine merkbare magnetische Anisotropie, da sonst die Feld- und Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung von dem in Abbildung 2 und 3 gegebenen Verlauf abweichen würde.^[25,26]

Ein Vergleich mit Literaturangaben zu $\text{Sc}_3\text{N@C}_{80}$,^[12] $\text{Er}_3\text{Sc}_{3-k}\text{N@C}_{80}$,^[29] $\text{Lu}_3\text{N@C}_{80}$ ^[23] und $\text{Sc}_3\text{N@C}_{80}$ ^[20] lässt folgende Schlussfolgerungen zu: 1) die drei Ho- bzw. Tb-Ionen bilden ein nahezu gleichseitiges Dreieck mit einem N^{3-} -Ion in der Mitte, wie es in Abbildung 4a dargestellt ist; 2) sowohl im

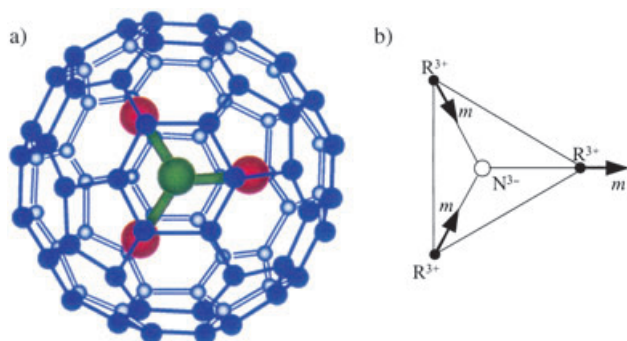


Abbildung 4. a) Struktur eines $\text{R}_3\text{N@C}_{80}$ -Moleküls nach Lit. [18] (blau C, grün N, rot Seltenerdatom); b) Orientierung der einzelnen magnetischen Momente m (Pfeil) der Atome R im (R_3N) -Cluster des Fulleren $\text{R}_3\text{N@C}_{80}$ ($\text{R} = \text{Ho}, \text{Tb}$).

$\text{Ho}_3\text{N@C}_{80}$ als auch im $\text{Tb}_3\text{N@C}_{80}$ liegen die drei R-Ionen im dreiwertigen Zustand vor. Diese Ladungsverteilung wird durch die Ergebnisse aus HPLC-, Vis-NIR- und FTIR-Messungen bestätigt.^[23] Durch die Aufnahme von sechs Elektronen erhält der C_{80} -Käfig eine geschlossene Elektronenschale, wie es bereits beim $\text{Sc}_3\text{N@C}_{80}$ nachgewiesen wurde.^[19,20,27,28] Sowohl vom N^{3-} - als auch vom C_{80}^{6-} -Ion werden keine Beiträge zum magnetischen Moment des Fulleren erwartet. Das magnetische Verhalten wird ausschließlich durch den Cluster $(\text{Ho}^{3+})_3\text{N}^{3-}$ bzw. $(\text{Tb}^{3+})_3\text{N}^{3-}$ bestimmt. Da der Fullerenkäfig im Unterschied zu vielen endohedralen Monometallofullerenen^[30] keinen Spin hat, muss keine Kopplung zwischen den magnetischen Momenten von R und dem magnetischen Moment des Käfigs berücksichtigt werden.

Dass die magnetischen Gesamtmomente μ von $\text{Ho}_3\text{N@C}_{80}$ und $\text{Tb}_3\text{N@C}_{80}$ keine beobachtbare magnetische Anisotropie erfahren, ist in Einklang mit Modellvorstellungen für $\text{Sc}_3\text{N@C}_{80}$,^[19–21] wenn man die Diffusionsdynamik des R_3N -Clusters in Betracht zieht und berücksichtigt, dass die „statischen“ magnetischen Messungen eine noch längere Zeitskala als NMR-Experimente haben.

Andererseits sind die einzelnen R-Ionen einem Ligandenfeld ausgesetzt, sodass eine magnetische Anisotropie der einzelnen magnetischen Momente von R bezüglich lokaler Richtungen im R_3N -Cluster entsteht. Das Ligandenfeld des N^{3-} -Ions im R_3N -Cluster führt zu ausgezeichneten Richtungen der magnetischen Momente von R bezüglich der R-N-Bindungen. Sind diese R-N-Bindungen „magnetisch leichte Richtungen“ und ist die vom Ligandenfeld verursachte magnetische Anisotropie stärker als die Austauschwechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten von R, so werden sich die Momente entlang der Richtung der chemischen Bindungen ausrichten. Für ferromagnetischen Austausch ergibt sich dann die in Abbildung 4b gezeigte Anord-

nung der drei magnetischen Momente. Eine Vektoraddition der drei (klassischen) magnetischen Momente m von R führt zu der Größe $2|m|$, entsprechend $20\mu_B$ für den Ho_3N - und $18\mu_B$ für den Tb_3N -Cluster, was in guter Übereinstimmung mit den oben angegebenen experimentellen Werten ist. Antiferromagnetischer Austausch kann ausgeschlossen werden, da er zu einem Auslösen des Gesamtmoments des $\text{R}_3\text{N@C}_{80}$ -Moleküls führen würde. Die Ladungsverteilung dieser Clusterfullerene kann sehr gut mit der formalen Angabe $(\text{R}^{3+})_3\text{N}^{3-}\text{C}_{80}^{6-}$ beschrieben werden. Da sowohl N^{3-} als auch C_{80}^{6-} nicht zum magnetischen Gesamtmoment beitragen und die magnetischen Momente von R durch den Kohlenstoffkäfig, der eine gefüllte Elektronenschale hat, abgeschirmt sind, wird bei $\text{Ho}_3\text{N@C}_{80}$ und $\text{Tb}_3\text{N@C}_{80}$ keine endliche paramagnetische Curie-Temperatur, keine magnetische Hysterese und kein Unterschied zwischen Messungen an Proben beobachtet, die im Nullfeld oder in einem endlichen Feld abgekühlt wurden. Das (nahezu) völlige Verschwinden der magnetischen Anisotropie wird der gefüllten Elektronenschale des C_{80}^{6-} zugeschrieben. Darin unterscheiden sich die hier beschriebenen Clusterfullerene von endohedralen Monometallofullerenen, bei denen Beiträge des π -Elektrons berücksichtigt werden müssen.^[31]

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, dass sich das magnetische Gesamtmoment des eingeschlossenen (R_3N) -Trimers ($\text{R} = \text{Ho}, \text{Tb}$) weder durch nichtwechselwirkende magnetische Momente von R noch durch dominierende ferromagnetische oder antiferromagnetische Austauschwechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten von R beschreiben lässt. Die Gesamtmomente von $21\mu_B$ ($\text{Ho}_3\text{N@C}_{80}$) und $17\mu_B$ ($\text{Tb}_3\text{N@C}_{80}$) werden vielmehr mit einem neuen Modell für die magnetischen Strukturen der endohedralen Fullerene $\text{Ho}_3\text{N@C}_{80}$ und $\text{Tb}_3\text{N@C}_{80}$ erklärt, demzufolge starke Ligandenfelder innerhalb des (R_3N) -Clusters auf die ferromagnetisch austauschgekoppelten magnetischen Momente von R wirken. Als Ergebnis des Zusammenspiels dieser verschiedenen Arten von Wechselwirkung sind die einzelnen magnetischen Momente von R in den (R_3N) -Clustern nicht parallel (oder antiparallel) zueinander, sondern parallel zu den R-N-Bindungen ausgerichtet.

Experimentelles

Die Clusterfullerene wurden nach einer modifizierten Krätschmer-Huffman-Methode hergestellt. Es wurden zwei Varianten genutzt: In der ersten Variante wurde eine feste Stickstoffquelle eingesetzt, wobei unterschiedliche Mengen an Calciumcyanamid der Metall/Graphit-Pulvermischung zugesetzt wurden. Bei der hier bevorzugten zweiten Variante nutzt man das Konzept der reaktiven Atmosphäre im Lichtbogen,^[32] um das Verhältnis Trimetallnitridclusterfulleren/leeres Fulleren im Extrakt zu erhöhen. In den Synthesen wurden Graphitstäbe, die mit einem Metall/Graphit- oder Metalloxyd/Graphit-Pulvergemisch gefüllt waren, verwendet. Der erhaltene Ruß aus dem Lichtbogenverfahren wurde 20 Stunden in einer Soxhlet-Apparatur mit CS_2 extrahiert. Nichtfullerenische Verbindungen wie polycyclische Kohlenwasserstoffe und andere niedermolekulare Substanzen wurden nach der Extraktion durch Waschen mit Aceton entfernt.

HPLC wurde eingesetzt, um die Fullerene zu trennen und um die gereinigten Fullerene zu analysieren (BuckyPrep-Säule, Nacalai Tesque). Der hohe Gehalt an $\text{R}_3\text{N@C}_{80}$ ($\text{R} = \text{Ho}$ oder Tb) im Fullerenextrakt ermöglicht deren Isolierung in einem einzigen

Trennschritt (4.6 × 250 mm BuckyPrep-Trennsäule). Die Fullerene wurde mit Reinheiten von über 95% erhalten. Die MALDI-TOF-Massenspektren wurden mit einem Biflex-II-Spektrometer (Bruker) in 9-Nitroanthracen als Matrix aufgenommen, wobei die positiven und die negativen Ionen der Fullerene detektiert wurden.

Die magnetischen Messungen wurden mit einem SQUID-Magnetometer im Temperaturbereich zwischen 1.8 und 298 K in Magnetfeldern bis zu 5 Tesla ausgeführt. Da die Probenmengen gering waren (ca. 60 µg bei Ho₃N@C₈₀ und ca. 40 µg bei Tb₃N@C₈₀), wiesen die gemessenen Magnetisierungskurven $M_{\text{exp}}(H, T)$ einen hohen diamagnetischen Anteil χ_{dia} der Suszeptibilität auf, der durch das Messröhrchen bedingt ist. Daher war eine zweistufige Analyse der Magnetisierungskurven erforderlich. Zuerst wurde der Anteil χ_{dia} aus der Anpassung der Funktion $m_s L(\mu H/k_B T) + \chi_{\text{dia}} H$ an $M_{\text{exp}}(H, T)$ bestimmt. Die Werte für die Magnetisierungskurven $M(H, T)$ der Fullerenproben wurden dann aus $M(H, T) = M_{\text{exp}} - \chi_{\text{dia}} H$ erhalten. Die endgültigen Werte für m_s und μ wurden aus einer Anpassung von $m_s L(\mu H/k_B T)$ an diese $M(H, T)$ -Werte gewonnen. Die sehr geringen Änderungen von m_s und μ in diesem Schritt belegen die Konsistenz des angewendeten Verfahrens. Es muss für die Auswertung noch vermerkt werden, dass die geringe Fullerenmenge auf der Wandung des Messröhrchens im SQUID-Magnetometer verteilt ist. Daher ist der Absolutwert der Magnetisierung der Probe nicht ausreichend genau bestimmbar. Die Abhängigkeit der auf m_s normierten Magnetisierung $M(H, T)$ vom Feld und der Temperatur kann jedoch mit einer Genauigkeit von typischerweise 1% bestimmt werden, was durch Reproduzierbarkeit der Messungen belegt wurde. In Bezug auf μ ist die Anpassung der Magnetisierungskurven durch einen Vergleich mit den theoretischen Kurvenverläufen für angenommene μ -Werte von 22 und 14 μ_B für Tb₃N@C₈₀ (siehe Abbildung 3) bestätigt worden.

Eingegangen am 31. Juli 2004,

veränderte Fassung am 10. Januar 2005

Online veröffentlicht am 28. April 2005

Stichwörter: Endohedrale Fullerene · Lanthanoide · Magnetisches Moment · Molekulare Magnete · Paramagnetismus

- [1] H. Shinohara, *Rep. Prog. Phys.* **2000**, 63, 843.
- [2] M. E. J. Boonman, P. H. M. van Loosdrecht, D. S. Bethune, I. Holleman, G. J. M. Meijer, P. J. M. van Bentum, *Phys. B* **1995**, 211, 323.
- [3] R. M. Macfarlane, G. Wittmann, P. H. M. van Loosdrecht, M. de Vries, D. S. Bethune, St. Stevenson, H. C. Dorn, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 79, 1397.
- [4] Yu. S. Grushko, E. G. Alekseev, V. S. Kozlov, L. I. Molkanov, G. Wortmann, H. Giefers, K. Rupprecht, M. A. Khodorkovskii, *Hyperfine Interact.* **2000**, 126, 121.
- [5] H. J. Huang, S. H. Yang, X. X. Zhang, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 1473.
- [6] H. J. Huang, S. H. Yang, X. X. Zhang, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 5928.
- [7] B. Diggs, A. Zhou, C. Silva, S. Kirkpatrick, N. T. Nuhfer, M. E. McHenry, D. Petasis, S. A. Majetich, B. Brunett, J. O. Artman, S. W. Staley, *J. Appl. Phys.* **1994**, 75, 5879.
- [8] A. Bartl, L. Dunsch, J. Fröhner, G. Seifert, D. Eckert, M. Wolf, K.-H. Müller, *SPIE J.* **1997**, 3142, 36.
- [9] L. Dunsch, D. Eckert, J. Fröhner, A. Bartl, P. Kuran, M. Wolf, K.-H. Müller, *Electrochem. Soc. Proc.* **1998**, 6, 955.
- [10] K.-H. Müller, L. Dunsch, D. Eckert, M. Wolf, A. Bartl, *Synth. Met.* **1999**, 103, 2417.
- [11] H. Funasaka, K. Sakurai, Y. Oda, K. Yamamoto, T. Takahashi, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 232, 273.

- [12] M. Takata, E. Nishibori, M. Sakata, M. Inakuma, E. Yamamoto, H. Shinohara, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 83, 2214.
- [13] T. Pichler, M. S. Golden, M. Knupfer, J. Fink, U. Kirbach, P. Kuran, L. Dunsch, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 79, 3026.
- [14] T. Pichler, M. Knupfer, M. S. Golden, T. Böske, J. Fink, U. Kirbach, P. Kuran, L. Dunsch, C. Jung, *Appl. Phys. A* **1998**, 66, 281.
- [15] „Nanonetwork Materials“: K. Kikuchi, K. Sakaguchi, O. Norio, T. Kodama, H. Nishikawa, I. Ikemoto, K. Kohdate, D. Matsumura, T. Yokoyama, T. Ohta, *AIP Conf. Proc.* **2001**, 590, 473.
- [16] K. Kikuchi, K. Akiyama, K. Sakaguchi, T. Kodama, H. Nishikawa, I. Ikemoto, T. Ishigaki, Y. Achiba, K. Sueki, H. Nakahara, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 319, 472.
- [17] M. Takata, E. Nishibori, B. Umeda, M. Sakata, M. Inakuma, E. Yamamoto, H. Shinohara, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 3330.
- [18] W. Andreoni, A. Curioni, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 834.
- [19] S. Stevenson, G. Rice, T. Glass, K. Harich, F. Cromer, M. R. Jordan, J. Craft, E. Hadju, R. Bible, M. M. Olmstead, K. Maitra, A. J. Fisher, A. L. Balch, H. C. Dorn, *Nature* **1999**, 401, 55.
- [20] M. Krause, H. Kuzmany, P. Georgi, L. Dunsch, K. Vietze, G. Seifert, *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 6596.
- [21] „Structural and Electronic Properties of Molecular Nanostructures“: K. Vietze, G. Seifert, *AIP Conf. Proc.* **2002**, 633, 39.
- [22] M. Mikawa, H. Kato, M. Okumura, M. Narataki, Y. Kanazawa, N. Miwa, H. Shinohara, *Bioconjugate Chem.* **2001**, 12, 510.
- [23] E. B. Iezzi, J. C. Duchamp, K. R. Fletcher, T. E. Glass, H. C. Dorn, *Nano Lett.* **2002**, 2, 1187.
- [24] L. Dunsch, M. Krause, J. Noack, P. Georgi, *J. Phys. Chem. Solids* **2004**, 65, 309.
- [25] H. D. Williams, K. O'Grady, M. El Hilo, R. W. Chantrell, *J. Magn. Magn. Mater.* **1993**, 122, 129.
- [26] M. Respaud, *J. Appl. Phys.* **1999**, 86, 556.
- [27] J. M. Campanera, C. Bo, M. M. Olmstead, A. L. Balch, J. M. Poblet, *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 12356.
- [28] T. Akasaka, S. Nagase, K. Kobayashi, M. Wälchli, K. Yamamoto, H. Funasaka, M. Kako, T. Hoshino, T. Erata, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1716; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1643.
- [29] R. M. Macfarlane, D. S. Bethune, S. Stevenson, H. C. Dorn, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 343, 229.
- [30] K. Furukawa, S. Okubo, H. Kato, H. Shinohara, T. Kato, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 10933.
- [31] M. Inakuma, H. Kato, A. Taninaka, H. Shinohara, T. Enoki, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 6965.
- [32] L. Dunsch, P. Georgi, F. Ziegs, H. Zöller, Deutsches Patent, DE 10301722A1, **2003**.