

Rekord-Hartmagnete: Glauber-Dynamik als Schlüssel zum Verständnis**

Roberta Sessoli*

Cobalt · Hysterese · Kettenverbindungen ·
Magnetische Eigenschaften · Radikale

Magnetismus, und im Speziellen die Kraft, die magnetischen Materialien über Entfernungen ausüben, fasziniert die Menschheit seit dem Beginn der Zivilisation. Ein Material, das einem magnetischen Feld ausgesetzt wurde, kann seinen magnetisierten Zustand auch nach dem Entfernen des Feldes beibehalten. Die Magnetisierung kann in diesem Fall nur durch das Anlegen eines entgegengesetzten Feldes – des Koerzitivfeldes H_c – wieder aufgehoben werden. Je größer dieses Feld ist, als desto härter bezeichnet man den Magneten. Sehr harte Magnete spielen eine wichtige Rolle in mechanischen Bauteilen und basieren zurzeit auf intermetallischen Verbindungen, hauptsächlich SmCo- und NdFeB-Legierungen. Ein Vergleich der Härte anhand der Koerzitivfelder ist jedoch nicht einfach, da diese stark vom Herstellungsprozess abhängen. So wird die irreversible Bewegung der Domänengrenzen sehr stark von Defekten, Korngrenzen usw. beeinflusst.

Bis jetzt war es nicht möglich, molekulare Magnete herzustellen, die bei hohen Temperaturen mit den metallischen Hartmagneten konkurrieren können. Molekularer Magnetismus spielt aber eine entscheidende Rolle im niederdimensionalen Magnetismus. Es gibt eine große Bibliothek von Bausteinen und Bindegliedern, mit deren Hilfe die magnetische Austauschwirkung eines Moleküls gezielt beeinflusst werden kann. Mithilfe des molekularen Magnetismus konnte außerdem gezeigt werden, dass in Abwesenheit einer langreichweitigen magnetischen Ordnung eine magnetische Hysterese zu beobachten ist – also in Materialien, in denen die magnetische Wechselwirkung entweder auf den nulldimensionalen Raum begrenzt ist (d.h., das Material hat eine endliche Länge in allen drei Raumrichtungen) oder sich die Wechselwirkung auf eine Dimension beschränkt.^[1]

[*] Prof. Dr. R. Sessoli
Dipartimento di Chimica & INSTM (UdR Firenze)
Università degli Studi di Firenze
Via della Lastruccia 3, 50019 Sesto Fiorentino (Italien)
Fax: (+39) 055-457-3372
E-Mail: roberta.sessoli@unifi.it

[**] Ich danke für finanzielle Unterstützung vonseiten der EU durch NE-MAGMANET (FP6-NMP3-CT-2005-515767) sowie der DFG (SPP1137: Molekularer Magnetismus). Ein Dank geht auch an D. Gatteschi, A. Vindigni, L. Bogani und C. de Julián Fernández für anregende Diskussionen. Claudia Loose sei für die Übersetzung ins Deutsche gedankt.

Polynucleare Cluster^[2] und Ketten^[3] werden nun intensiv erforscht, da sie zum einen Informationen magnetisch speichern können (wobei der Magnetismus eine rein molekulare Eigenschaft ist) und zum anderen interessante Quanteneffekte zeigen.^[4] Diese beiden Stoffklassen erhielten die Namen „Einzmolekülmagnete“ (SMMs, Single Molecule Magnets)^[5] und „Einzelkettenmagnete“ (SCMs, Single Chain Magnets).^[6]

In den 1960er Jahren wurde von Glauber vorhergesagt, dass es bei SCMs möglich sei, ein Einfrieren der Magnetisierung zu beobachten.^[7] Er entwickelte ein kinetisches Modell für eine Kette von ferromagnetisch gekoppelten Spins mit einer Ising-Anisotropie (d.h., der Spin ist auf eine Richtung beschränkt und kann nur Auf/Ab-Konfigurationen einnehmen). In diesem Fall kann man die Hysterese auf eine Verlangsamung des Relaxationsprozesses zurückführen, da die charakteristische Zeit τ bei niedrigen Temperaturen exponentiell divergiert [Gl. (1)].

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta E / k_B T) \quad (1)$$

Dabei ist die Barriere ΔE durch die zum Verschmelzen zweier Domänengrenzen notwendige Energie gegeben. Die damit verbundene Inversion eines Spins (Abbildung 1) ist proportional zur Wechselwirkung J_{intra} zwischen den Ketten. Stellt man den Ising-Hamilton-Operator nun als $\mathcal{H} = JS^2 \sum \sigma_i \sigma_{i+1}$ auf (wobei σ nur die Werte ± 1 annehmen kann und

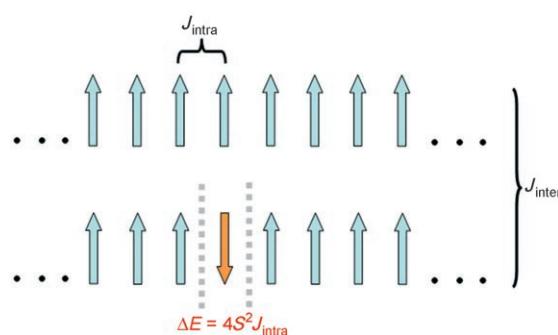


Abbildung 1. In der ferromagnetischen Kette aus Ising-Spins erfordert die Relaxation der Magnetisierung einen Zusammenschluss von benachbarten, entgegengesetzt orientierten Domänen. Die dafür nötige Energie beträgt viermal die Austauschenergie mit den nächsten Nachbarn. Die dreidimensionale Ordnung hingegen basiert auf der viel schwächeren Wechselwirkung zwischen den Ketten.

S der Spin ist), so erhält man für den Energieunterschied $\Delta E = 4S^2 J_{\text{intra}}$.

Das erste System, dessen Eigenschaften mithilfe des Glauber-Modells erklärt werden konnte, war eine Cobalt(II)-Kette,^[8] bei der die Metallionen über Nitronyl-Nitroxid-Radikalen verknüpft sind (Abbildung 2, oben). Bei diesen Ra-

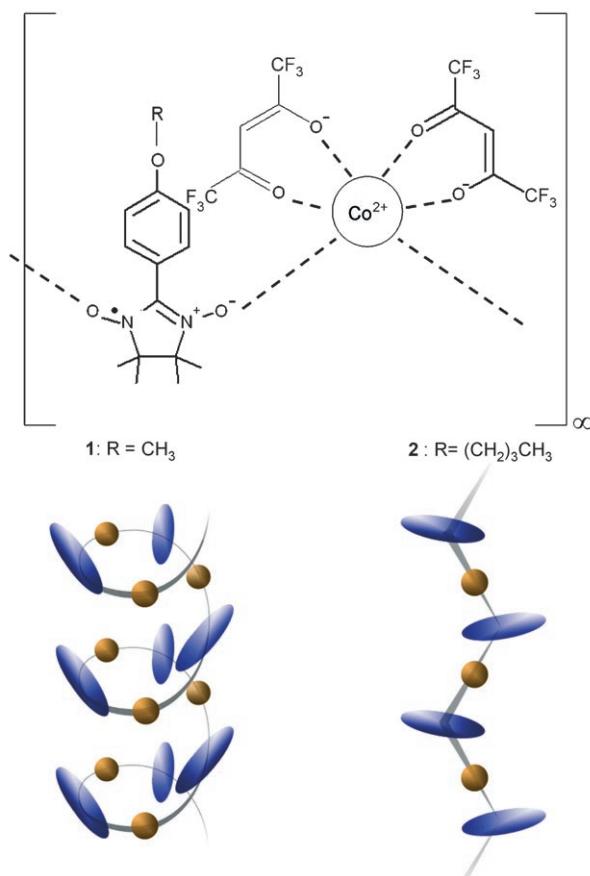


Abbildung 2. Oben: chemische Struktur der Kettenbausteine $[\text{Co}(\text{hfac})_2\text{NIT}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{R}]_n$ ($\text{hfac} = 1,1,1,5,5,5$ -Hexafluor-2,4-pentandion, $\text{NIT} = \text{Nitronyl-Nitroxid-Radikal}$). Unten: eindimensionale Anordnung der Co^{2+} -Spinzentren (blaue Ellipsen) und der Radikale (orange farbene Ellipsen). Die jeweilige Orientierung der ausgezeichneten Co^{2+} -Achsen, hier durch eine Verlängerung der jeweiligen Ellipsenachsen angedeutet, unterscheidet sich zwischen **1** (hier hat die Kette die Form einer trigonalen Helix) und **2** (binäre Schraubenachse).

dikalen ist ein ungepaartes Elektron über beide NO-Gruppen delokalisiert, wodurch der magnetische Austausch sehr effizient wird. Dieses System ist sehr vielfältig, da seine Eigenschaften durch Änderungen der Substituenten an den Fünfringen modifiziert werden können.

Vor kurzem synthetisierten Ishida et al.^[9] ein analoges Derivat mit einem leicht modifizierten NIT- $\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{R}$ -Radikal, bei dem die Methylgruppe (**1**; $\text{R} = \text{CH}_3$) durch die längere *n*-Butyl-Gruppe ersetzt ist (**2**; $\text{R} = (\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$; Abbildung 2). Überraschenderweise zeigt **2** eine wirksamere Wechselwirkung zwischen den Ketten. Eine magnetische Ordnung tritt laut den Autoren bei ungefähr 45 K auf. **2** ist durch ein sehr großes Koerzitivfeld von 52 kOe bei 6 K gekennzeichnet (Abbildung 3). Zum Vergleich: Der Rekord-

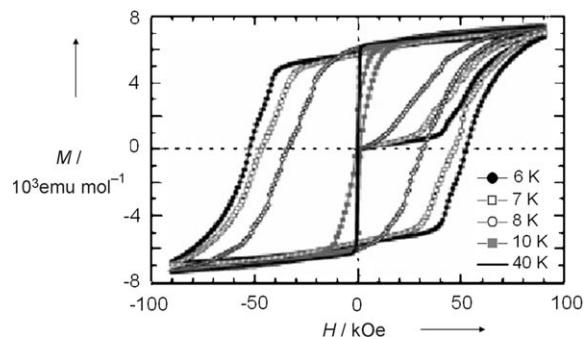


Abbildung 3. Temperaturabhängigkeit der Hysterese an einer Pulverprobe von **2**, aufgenommen im Temperaturbereich zwischen 6 und 40 K. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [9]. Copyright J. Am. Chem. Soc. 2008.

wert beträgt 44 kOe (bei Raumtemperatur) beim handelsüblichen Hartmagneten SmCo_5 . Bisher gibt es erst orientierende Strukturuntersuchungen zu **2**, es wäre jedoch interessant, diese beiden bemerkenswerten Beobachtungen auf die molekulare Natur der Verbindung zurückzuführen.

Die Untersuchungen von Ishida et al. scheinen der Intuition zu widersprechen, dass größere Liganden die Ketten besser voneinander abschirmen können und somit die Temperatur herabsetzen, bei der eine magnetische Ordnung eintritt. Wenn man jedoch mit so anisotropen Metallionen wie Co^{2+} arbeitet, muss man noch andere Faktoren berücksichtigen: Zum Beispiel wird bei **1** die Kettenstruktur von einer dreifachen Schraubenachse in einer trigonalen Raumgruppe gebildet. Somit liegen die bevorzugten Achsen benachbarter Cobalt-Ionen nicht auf einer Linie, sondern fast senkrecht zueinander (Abbildung 2, unten). Ein klarer Beweis dafür ist, dass die magnetische Anisotropie von **1** geringer ist, als es Abschätzungen erwarten lassen, die von der magnetischen Anisotropie des Monomers ausgehen.^[10] Nicht-Kollinearität der bevorzugten Achsen benachbarter Spins ist unter magnetischen Molekülen viel weiter verbreitet als in herkömmlichen Systemen. Dieses Phänomen führt oft daher, dass die Kristallsymmetrie höher ist als die Symmetrie am magnetischen Zentrum, da dessen Symmetrie oft durch unterschiedliche Liganden herabgesetzt wird, die verschiedene Aufgaben erfüllen sollen.

Bei **2** dagegen ist nicht zu erwarten, dass die Modifizierung eines weit entfernt von den NO-Gruppen befindlichen Restes eine direkte Änderung der elektronischen und magnetischen Eigenschaften der Cobalt-Ionen bewirken wird. Die Änderung ist jedoch hinreichend, um eine andere Kristallpackung zu verursachen. Die Kette wird nun von einer binären Schraubenachse in einer monoklinen Raumgruppe gebildet. Die Daten von Ishida et al. lassen darauf schließen, dass die Vorzugsrichtung der Magnetisierung zweier benachbarter Co^{2+} -Ionen nun nahezu parallel zueinander und fast senkrecht zur Kette ist (Abbildung 2). Diese Situation begünstigt eine ferromagnetische dipolare Wechselwirkung zwischen den Ketten, während in **1** die dipolare Wechselwirkung wegen der stärkeren Nicht-Kollinearität reduziert ist.

Es ist offensichtlich die molekulare Natur dieser Materialien, die es ermöglicht, durch kleine Modifikationen an der

Peripherie des Liganden von einem SCM-Verhalten zu einer dreidimensionalen Ordnung zu gelangen. Noch faszinierender ist das sehr hohe Koerzitivfeld von **2**.^[9] Es ist nicht ohne weiteres möglich, die bei tiefen Temperaturen erhaltenen Befunde von Ishida et al. mit den Werten zu vergleichen, die für traditionelle Hartmagnete bei Raumtemperatur gemessen werden. Zwar wird tatsächlich eine Zunahme des H_c -Wertes bei tiefen Temperaturen für metallische Materialien erwartet, aber dieser Zuwachs sollte nicht so drastisch ausfallen, wie der in Abbildung 3^[11] gezeigte. Weitere Untersuchungen sind nötig, um den Ursprung des großen H_c -Wertes in **2** vollständig aufzuklären. Es ist bemerkenswert, dass unterhalb der Ordnungstemperatur die Relaxationszeit der Magnetisierung wie in einem SCM exponentiell divergiert. Die Energiebarriere ΔE , mit 360(6) K fast doppelt so groß wie jene in **1**, ist aber noch vereinbar mit der starken Austauschwechselwirkung innerhalb der Ketten, die durch die Wechselwirkung zwischen den Metallionen und den Nitronyl-Nitroxid-Radikalen^[10] hervorgerufen wird und könnte auch zur magnetischen Ordnung in **2** beitragen.

Die Glauber-Dynamik in **1** und **2** scheint demnach sehr robust und nur wenig von Wechselwirkungen zwischen den Ketten oder sogar dem Phasenübergang beeinflusst zu sein; dieses Verhalten wurde auch theoretisch vorhergesagt.^[12] Könnte die zugrunde liegende Glauber-Dynamik der Ursprung der außergewöhnlichen Härte des Materials sein? Wie in Abbildung 1 gezeigt, resultiert die magnetische Ordnung in quasi eindimensionalen Materialien aus dem Zusammenspiel der starken Austauschkopplungen innerhalb der Ketten, die für die Spinkorrelation in den Ketten verantwortlich ist, und aus der viel schwächeren Wechselwirkung zwischen den Ketten. Die letztgenannte limitiert die Übergangstemperatur von auf Ketten basierenden Materialien. Die Umkehr der Magnetisierung in solch anisotropen Materialien scheint durch den Zusammenschluss von Domänenwänden in den Ketten zu entstehen, wobei nur die starken Kopplungen in den Ketten eine Rolle spielen. So erhält man eine riesige Koerzivität, trotz einer relativ niedrigen Ordnungstemperatur.

Auf dem Charakterisierungsniveau des aktuellen Beitrags von Ishida et al. ist zwar jeder Erklärungsversuch noch spekulativ, die SCMs haben jedoch einen weiteren faszinierenden Aspekt offenbart: Tritt bei den eindimensionalen Bau-

steinen ein Phasenübergang zu einer dreidimensionalen magnetischen Ordnung auf, so hat das ein sehr großes Koerzitivfeld zur Folge, das bei tiefen Temperaturen dermaßen deutlich größer wird, dass diese Materialien ähnlich hart wie die härtesten Seltenerdmetall-Legierungen werden. Interessanterweise war der vorherige H_c -Rekordhalter unter den molekularen Magneten eine andere Verbindung aus eindimensionalen Bausteinen, in denen $\{\text{Mn}^{\text{III}}\}$ -Fragmente von organischen Radikalen verbrückt werden.^[13] Mn^{III} ist ein anderes paramagnetisches Ion mit einer ausgezeichneten Achse der magnetischen Anisotropie, auf dem die meisten bis jetzt bekannten SCMs basieren.^[3, 14]

Online veröffentlicht am 24. Juni 2008

-
- [1] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature* **1993**, 365, 141.
 - [2] D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain, *Molecular Nanomagnets*, Oxford University Press, Oxford, **2006**.
 - [3] C. Coulon, H. Miyasaka, R. Clerac, *Struct. Bonding (Berlin)* **2006**, 122, 2006, 163.
 - [4] D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 278; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 268.
 - [5] H. J. Eppley, S. M. J. Aubin, M. W. Wemple, D. M. Adams, H. L. Tsai, V. A. Grillo, S. L. Castro, Z. M. Sun, K. Folting, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A* **1997**, 305, 167.
 - [6] R. Clerac, H. Miyasaka, M. Yamashita, C. Coulon, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12837.
 - [7] R. J. Glauber, *J. Math. Phys.* **1963**, 4, 294.
 - [8] A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Lalioti, C. Sangregorio, R. Sessoli, G. Venturi, A. Vindigni, A. Rettori, M. G. Pini, M. A. Novak, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1810; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1760.
 - [9] N. Ishii, Y. Okamura, S. Chiba, T. Nogami, T. Ishida, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 24.
 - [10] A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Lalioti, R. Sessoli, L. Sorace, V. Tangoulis, A. Vindigni, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 286.
 - [11] K.-D. Durst, H. Kronmüller, F. T. Parker, H. Oesterreicher, *Phys. Status Solidi A* **1986**, 95, 213.
 - [12] C. Zumer, *Phys. Rev. B* **1980**, 21, 1298.
 - [13] D. K. Rittenberg, K. Sugura, Y. Sakata, S. Mikami, A. J. Epstein, J. S. Miller, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 126.
 - [14] K. Bernot, J. Luzon, R. Sessoli, A. Vindigni, J. Thion, S. Richeter, D. Leclercq, J. Larionova, A. van der Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 1619.