

Molekulare Nanomagnete als Testobjekte für die Quantenmechanik**

Andrea Dei und Dante Gatteschi*

Magnetische Eigenschaften · Nanostrukturen ·
Quantenchemie · Spintronik · Schaltbare Magnete

Vor Urzeiten haben Menschen die Verwendung magnetischer Materialien erlernt, ein wahres Verständnis vom Magnetismus wurde aber erst mit dem Aufkommen der Quantenmechanik erlangt.^[1–3] In den letzten Jahren ist vor allem das Gebiet des Nanomagnetismus in Erscheinung getreten, das sich mit der Untersuchung von magnetischen Objekten im Größenbereich 1–100 nm befasst.^[4] Molekulare Nanomagnete (MNMs), die aus individuell ansteuerbaren magnetischen Molekülen bestehen, haben eine beachtliche Aufmerksamkeit erlangt, nachdem bei einigen dieser Moleküle die Koexistenz von Quanten- und klassischen Effekten entdeckt wurde, wie z.B. Hysterese und Quantentunneln der Magnetisierung in Einzelmolekülmagneten (single molecule magnets, SMMs).^[5–15] [Mn₁₂O₁₂(O₂CR)₁₆(H₂O)₄] (Mn12) ist der Archetyp von Einzelmolekülmagneten, dessen langsame magnetische Relaxation aus dem hohen Spingrundzustand in Kombination mit einer großen magnetischen Anisotropie vom Ising-Typ resultiert. Der Cluster verhält sich wie ein Festkörpermaterial, da zur Umkehrung der Magnetisierungsrichtung eine große Energiebarriere überwunden werden muss. Die potentielle Verwendung solcher bistabilen Systeme in der magnetischen Datenspeicherung hat intensive Forschungen mit Blick auf den Entwurf und die Synthese solcher Moleküle angeregt. Allerdings erfordert die Anwendung magnetischer Moleküle die Lösung verschiedenster Probleme, von der Adressierbarkeit einzelner Spins bis hin zum sogenannten Quantenmessungs- und Interpretationsproblem, das seit dem Aufkommen der Quantentheorie diskutiert wird. Die Möglichkeit, auf eine „Schrödingers Katze“ zu treffen,^[16] sollte daher stets im Sinn behalten werden. Die zunehmende Verkleinerung von Magneten hat unsere Sichtweise der kondensierten Materie tiefgreifend beeinflusst. In der Tat bieten MNMs viele neue Möglichkeiten zum Studium

von Quanteneffekten, die Gegenstand intensiver Forschungen im Bereich der Spintronik^[14,17–27] und des QuantenComputing^[28–36] sind. Während die Spintronik-Forschung nach Wegen sucht, neben der Ladung auch den Spin des Elektrons für die Informationsverarbeitung heranzuziehen, sollen Quantencomputer quantenmechanische Effekte zur Ausführung von Logikoperationen nutzen. Auf beiden Gebieten können MNMs den entscheidenden Beitrag liefern.

Das Ziel dieses Essays ist es, die in MNMs beobachteten Quanteneffekte vorzustellen und zu zeigen, wie diese Systeme einzigartige Möglichkeiten für die direkte Messung solcher Effekte bieten. Wir glauben, dass MNMs einen wichtigen Beitrag zum Verständnis der Quantenmechanik liefern können und zur Entdeckung neuer interessanter Eigenschaften der Materie führen werden. Um neue Systeme immer höherer Komplexität entwerfen zu können, ist es wichtig, dass viele traditionelle Konzepte, wie Quantentunneln, Kohärenz, Dekohärenz, Verschränkung und Überlagerung auf einem direkten und intuitiven Weg verstehbar gemacht werden.

Quantenmechanische Utensilien

Mittels des Spins können wir Elektronen als elementares Logik-Bit oder Informationsquant auffassen. Fortschritte in der instrumentellen Technologie haben Werkzeuge zur Verfügung gestellte, um individuelle Spins in Festkörpersystemen messen zu können. Potentielle Anwendungen umfassen nicht nur die Detektion der verwendeten Objekte, sondern auch deren Manipulation. Beim klassischen Studium von Festkörpern kann dies ganz einfach durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes erreicht werden – wie aber soll man den Spinzustand einer kleinen Anzahl von Molekülen selektiv verändern? Mit einem Quantensystem, wie es durch die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung beschrieben wird, ist es im Prinzip möglich, den Zustand des Systems zu einer beliebigen Zeit anzugeben, vorausgesetzt, dass der Anfangszustand des Quantensystems und der Hamilton-Operator bekannt sind. Ein einfacher Fall ist durch die zwei Basisvektoren $|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$ gegeben (oder, in Bit-Sprache, $|0\rangle$ und $|1\rangle$). Die Definition ist allgemeingültig, wird hier aber speziell auf Spins angewendet. Der Spinzustand $|\psi\rangle$ kann einen der beiden Basiszustände repräsentieren und kennzeichnet die Kompo-

[*] Prof. A. Dei, Prof. D. Gatteschi

Dipartimento di Chimica „U. Schiff“ und UdR INSTM

Università di Firenze

Via della Lastruccia, 3, 50019 Sesto Fiorentino, Firenze (Italy)

E-Mail: dante.gatteschi@unifi.it

Homepage: <http://www.unifi.it/lamm/>

[**] Die Autoren danken Lapo Bogani, Andrea Caneschi, Andrea Cornia, Matteo Mannini, Claudio Sangregorio, Roberta Sessoli, Lorenzo Sorace und Federico Totti für anregende Diskussionen sowie Matteo Mannini für Hilfe mit den Graphiken. Dank für finanzielle Unterstützung geht an das MolSpinQIP-Forschungsprogramm (FP7-ICT-2007-211284) und das PRIN (2008-fzk5ac).

nenten des Spins entlang dem äußeren Magnetfeld [Gleichung (1)]:

$$|\psi\rangle = |\uparrow\rangle \quad \text{und} \quad |\psi\rangle = |\downarrow\rangle \quad (1)$$

Weil wir es mit einem Quantenobjekt zu tun haben, kann sich das System auch in einem der beiden infiniten Zustände $|\psi\rangle = c_{\uparrow}|\uparrow\rangle + c_{\downarrow}|\downarrow\rangle$ befinden (c_{\uparrow} und c_{\downarrow} sind komplexe Zahlen), sodass sich $|c_{\uparrow}|^2 + |c_{\downarrow}|^2 = 1$ ergibt. Man sagt, dass sich das System in einer Überlagerung von Zuständen befindet. Eine solche Überlagerung von Zuständen steht im Gegensatz zu dem, was wir in der makroskopischen Welt wahrnehmen, dass nämlich immer nur eine der möglichen Alternativen durch Messungen erfasst wird und man immer zum selben Ergebnis kommt. Die Evolution der Zustände wird durch Gleichung (2) beschrieben (in der θ und ϕ sphärische Koordinaten sind):

$$c_{\uparrow} = e^{-i\phi/2} \cos(\theta/2) \quad \text{und} \quad c_{\downarrow} = e^{i\phi/2} \sin(\theta/2) \quad (2)$$

Zwei Prozesse können unseren Quantenzustand ändern: Variation von θ ändert den Spin, während Variation von ϕ nur die Phase der Wellenfunktion ändert. Ein System kann in einem intermediären Spinzustand starten, für den weder $|\psi\rangle = |\uparrow\rangle$ noch $|\psi\rangle = |\downarrow\rangle$ gilt, und kann sich entlang der Kugelfläche bewegen, indem es bei gleichbleibendem Höhenwinkel θ nur den Azimutwinkel ϕ ändert. Wenn die Bewegung entlang θ langsam ist, können wir das System als klassisches Bit nutzen. Wenn alle Spins in der Probe die gleiche Evolutionsgeschwindigkeit haben, evolviert das System kohärent und wir können versuchen, es als Quanteninformationseinheit (Qubit) zu nutzen.

Im Prinzip kann das System fortwährend in einem kohärenten Zustand rotieren, allerdings werden Wechselwirkungen mit der Umgebung die Kohärenz zerstören.^[37–39] Deko-

ärenz ist ein Maß für die Instabilität des Zustands, die durch τ_d , die charakteristische Zeit, in der das Quantenobjekt seine Phase durch Wechselwirkungen mit der Umgebung verliert, verfolgt werden kann. Kohärenz oder Dekohärenz sind zwei fundamentale Aspekte von Quantensystemen. Kohärenz ist der Ausdruck von Korrelationen zwischen den beiden Zuständen, Dekohärenz betrifft die Zerstörung der Korrelation und das Zusammenlaufen der überlagerten Zustände in einen Einzelzustand. In anderen Worten entspricht Kohärenz einem gegebenen Überlagerungszustand, der aufgrund von Wechselwirkungen mit der Umgebung zu einem Nichtquantenzustand zerfällt.

Für viele mögliche Anwendungen muss die Kohärenzzeit lang sein. Dies kann auf verschiedenen Wegen erreicht werden, und der erste Schritt ist sicher die Wahl des Systemtyps. Es scheint offensichtlich, dass ein auf Elektronenspins basierendes System eine intrinsisch kürzere Dekohärenzzeit hat, als ein auf Kernspins basierendes System. Molekulare Magnete sind oft Systeme, in denen ungepaarte Elektronen räumlich eingegrenzt sind, sodass ihre Energieniveaus so beschrieben werden können, als handele es sich um Quantenobjekte. Man stelle sich einen Satz von paramagnetischen Metallionen vor, die aufgrund von Wechselwirkungen mit der Umgebung, in der sie als Gastspezies eingebettet vorliegen, nie isoliert sind. Ein fundamentaler Dekohärenzmechanismus beruht auf der Wechselwirkungen mit Phononen. Diese Wechselwirkung bestimmt die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 . Die Kopplung des Elektronenspins mit einem Kernspin induziert eine Phasenverschiebung sowie einen Intensitätsabfall; die resultierende Komponente ist dabei in der transversalen Phasenebene orientiert. Dies ist der wirksamste Prozess für die Bestimmung der Dekohärenz eines Quantenzustands. Seine Zeitskala wird durch die transversale Relaxationszeit T_2 festgelegt, d.h. die Zeit, die für das Ausfächeren der Magnetisierung aus der Normalenebene zur Nettomagnetisierung null benötigt wird.

Bis hierhin haben wir einzelne Quantenobjekte betrachtet, die mit der Umgebung wechselwirken. Betrachten wir nun zwei unabhängige Quantenobjekte und schalten zu einem bestimmten Zeitpunkt eine Wechselwirkung zwischen ihnen an. Falls der resultierende gemischte Zustand so beschaffen ist, dass er nicht als Produkt von Einzelzuständen beschrieben werden kann, spricht man von einem verschränkten System.^[40] Falls das System kohärent ist, dann wird die Korrelation beim Ausschalten der Wechselwirkung bestehen bleiben, ungeachtet von Zeit und Distanz. Ein allgemeiner Zustand zweier Spins kann durch Gleichung (3) beschrieben werden (in der alle Koeffizienten c komplexe Zahlen sind):

$$|\Psi\rangle = c_{\uparrow\uparrow}|\uparrow\uparrow\rangle + c_{\uparrow\downarrow}|\uparrow\downarrow\rangle + c_{\downarrow\uparrow}|\downarrow\uparrow\rangle + c_{\downarrow\downarrow}|\downarrow\downarrow\rangle \quad (3)$$

Wenn alle Koeffizienten c durch das Produkt der zugehörigen Einzelspins c_{\uparrow} und c_{\downarrow} gegeben sind, können die gemischten Zustände als das Produkt der ursprünglichen Einzelzustände $|\Psi\rangle = |\psi\rangle_1 |\psi\rangle_2$ ausgedrückt werden. Es gibt allerdings Zustände, für die dies nicht gilt, z.B. die maximal verschränkten Zustände [Gl. (4)]:



Andrea Dei wurde 1943 geboren und ist seit 1981 Professor für Anorganische Chemie an der Universität Florenz. Seine Forschungen gelten der Synthese von Metallkomplexen als potentielle Bausteine molekularer Magnete und der Synthese von elektronisch instabilen Molekülen mit Redoxisomerie und photomagnetischer Aktivität. Sein weiteres Interesse gilt der Wissenschaftsphilosophie.



Dante Gatteschi ist seit 1980 Professor für Chemie an der Universität Florenz. Nachdem er anfänglich über Koordinationsverbindungen forschte, rückte zunehmend die Entwicklung molekularer Magnete in den Mittelpunkt seiner Arbeiten, und er gilt als einer der Wegbereiter auf diesem Gebiet.

$$|\Psi_{\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|\uparrow\downarrow\rangle \pm |\downarrow\uparrow\rangle]; |\Phi_{\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|\uparrow\uparrow\rangle \pm |\downarrow\downarrow\rangle] \quad (4)$$

Wenn ein Zustand auf einen seiner Eigenzustände projiziert wird, ist auch die Projektion auf den anderen Zustand bekannt.

Das Konzept verschränkter Zustände bietet einen Ansatzzpunkt, um die klassischen Eigenschaften der makroskopischen Welt aus quantenmechanischen Beschreibungen abzuleiten. Tatsächlich ist es nicht leicht zu erklären, weshalb ein Beobachter stets das gleiche Ergebnis bei der Untersuchung eines Quantensystems erhält, das im Prinzip gemäß seiner Überlagerungseigenschaften eine Mannigfaltigkeit von Antworten liefern sollte.

Das ursprüngliche Konzept der Kopenhagener Schule^[41] geht von einer Separation zwischen Quantenwelt und klassischer Welt aus, sowie von der Tatsache, dass immer eine klassische Apparatur benötigt wird, um eine Messung durchzuführen. Dies sollte den Umstand erklären, dass alle Messungen nur einen beschränkten Bereich von Ergebnissen liefern.^[42] Es scheint Einigkeit darin zu geben, dass Quantensysteme nie von ihrer Umgebung isoliert sind (d.h., es sind offene und keine abgeschlossenen Systeme, wie sie durch die Schrödinger-Gleichung beschrieben werden).^[43,44] Bei der Verschränkung des Quantensystems mit der Umgebung verschwinden die Interferenzterme praktisch, sodass auch die Möglichkeit, die Überlagerung von Quantenzuständen zu beobachten, verlorengingeht. Zurek^[45,46] schlug vor, dass die umgebungsinduzierte Dekohärenz eine Superselektion zur Folge hat, sodass in der Messung nur ein Ergebnis unter all den durch die Überlagerung entstehenden Ergebnissen beobachtet wird. Es ist offensichtlich, dass diese Eigenschaft für das Verständnis von Quanteninformation, die einer dem Quantenzustand intrinsischen physikalischen Information entspricht, essenziell ist.

Einzelmolekülmagnete

Wir haben uns noch einmal kurz die Hauptmerkmale von SMMs in Gedächtnis gerufen, deren Bedeutung für Quanteneffekte in mesoskopischer Materie weitreichend diskutiert wurde. Andere Meilensteine waren die Beobachtung von Quanteninterferenz (analog zur Berry-Phase) in einem Fe8-Cluster und von Spinpaarung in Abhängigkeit vom Tunneln der Magnetisierung.^[47,48]

SMMs wurden in großer Anzahl hergestellt, allerdings wurden mit Blick auf anwendungsrelevante Eigenschaften, insbesondere die Blocking-Temperatur, keine substantiellen Fortschritte im Vergleich zur Mn12-Verbindung erzielt.^[10,15,49] Versuche zur Erhöhung der Blocking-Temperatur beruhen auf der Erhöhung des Spins S des Grundzustands und der magnetischen Anisotropiebarriere. Es muss hervorgehoben werden, dass das Arrhenius-Gesetz [Gl. (5)] für tiefe Temperaturen gilt und dass τ_0 bei hohen Temperaturen der Schlüsselparameter für die Relaxationseigenschaften eines Systems ist. Überraschenderweise wurde von keinen Versuchen berichtet, eine Strukturkorrelation für diesen Parameter zu erhalten.

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta/T) \quad (5)$$

Das einfachste Beispiel von SMMs sind geometrisch flache Moleküle wie die 4f-Metall-Komplexe von Phthalocyaninen (Pc; Abbildung 1). Es wurde gefunden, dass die langsame Magnetisierungsrelaxation des Terbium(III)-Komplexes bei höheren Temperaturen erfolgt als bei den übergangsmetallbasierten mehrkernigen SMMs.^[50] Bei tiefen Temperaturen war die Wechselwirkung der Elektronen- und Kernspins deutlich beobachtbar.

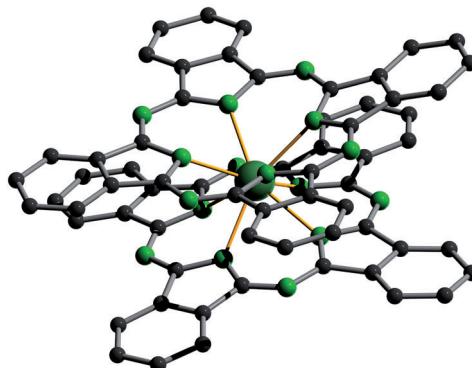


Abbildung 1. Kristallstruktur des Komplexes $[\text{TbPc}_2]$. Tb olivgrün, N grün, C schwarz.

Vor kurzem wurde entdeckt, dass eine Submonolage des SMM Fe4 auf Gold magnetische Hysterese unterhalb von 1 K aufweist (Abbildung 2).^[51] Dieses Ergebnis zeigt, dass nach Anbringen des Systems an einer metallischen Oberfläche die ursprünglichen SMM-Eigenschaften erhalten bleiben.

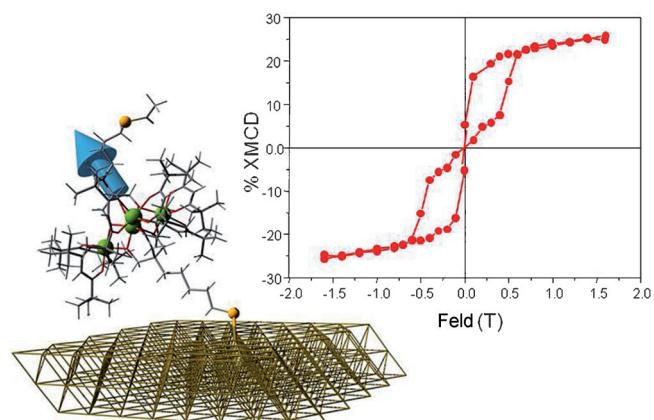


Abbildung 2. DFT-optimierte Struktur des Fe4-Clusters auf einer Goldoberfläche (links) und durch XMCD detektiertes magnetisches Verhalten (rechts). Aus Lit. [27].

Molekulare Spintronik

Für die kommenden Jahre erwartet man, dass MNMs verstärkt im Rahmen der molekularen Spintronik erforscht

werden. Das Erreichen zweier Ziele steht dabei in Aussicht: 1) die Möglichkeit, Ladungsflüsse durch magnetische Effekte zu polarisieren, und 2) die Möglichkeit einer Spinumkehr durch polarisierte Ladungsflüsse; damit wäre es möglich, magnetische Information zu verschlüsseln und zu speichern.

In Betracht kommende MNMs müssen in der Lage sein, als Abstandhalter zwischen der Source- und Drain-Elektrode zu fungieren, und gleichzeitig ihre magnetischen Eigenschaften beizubehalten. Unter diesen Bedingungen wird der Ladungstransport durch den Spin des Moleküls und dessen Kopplung mit der metallischen Schnittstelle kontrolliert.^[14,52] Ist die Kopplung schwach, kann der Ladungstransport durch Tunneln von Elektronen zwischen den Metall- und den MNM-Molekülorbitalen stattfinden. In diesem Fall können die Resonanzbedingungen durch Verschieben der Energieniveaus mittels einer externen Vorspannung erreicht werden. Ist die Kopplung stark, findet sowohl resonantes (austauschgekoppeltes) als auch Kondo-Tunneln statt.

Mithilfe von spinpolarisierter Rastertunnelmikroskopie (STM) kann der Spinzustand eines paramagnetischen Moleküls gelesen und gesteuert werden.^[53,54] Intensiv erforscht werden molekulare Spinventile, molekulare Spintransistoren, Spinfilter und -gleichrichter sowie Nano-SQUIDs. Die Beschreibung der magnetischen Eigenschaften dieser Moleküle im stromdurchflossenen Zustand zwischen Source- und Drain-Elektrode ist problematisch, da es sich um einen Nichtgleichgewichtszustand handelt^[55] und die Anwendung von Variationsmethoden damit ausgeschlossen ist. Man kann jedoch erwarten, dass SMMs aufgrund ihrer intrinsischen Natur eine schwache Kopplung mit den metallischen Oberflächen erfahren. Ein elegantes Beispiel für die magnetische Steuerung eines elektrischen Flusses wurde durch Wende vorgestellt,^[56] der eine magnetische Wechselwirkung zwischen Eisenporphyrinen auf ferromagnetischen Eisen- und Nickelsubstraten beobachtete.

Im Prinzip sind Techniken verfügbar, um die Spineigenschaften dieser Systeme auslesen und steuern zu können. Vor allem spinpolarisierte STM-Spektroskopie oder Bruchkontakt-Techniken sind hierfür bestens geeignet. Allerdings sind die strikten Hochvakuumbedingungen und starken Magnetfelder, die diese Techniken erfordern, bislang nicht kompatibel mit SMMs. Zum Beispiel wurde auch das Schalten zwischen zwei bistabilen magnetischen Zuständen (Spinumkehr) durch einen spinpolarisierten Elektronenfluss zwar theoretisch vorhergesagt, aber noch nicht experimentell demonstriert. Man nimmt an, dass der gegenseitige Übergang zwischen den Spinzuständen durch Austauschkopplung zwischen den polarisierten Elektronenspins im LUMO und dem Spin *S* des SMM erfolgen kann. Jüngste Ergebnisse unserer Arbeitsgruppe, bei denen isolierte SMMs auf Gold präpariert und durch Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) und Röntgen-induzierte magnetische Zirkardichroismus-(XMCD)-Techniken charakterisiert wurden, illustrieren den momentanen Stand der Forschungen auf diesem Gebiet.^[50,51] Auch wenn diese Techniken nur gemittelte Informationen über die magnetischen Eigenschaften eines Satzes oberflächenfixierter Moleküle zur Verfügung stellen, sollten diese Studien doch einen guten Startpunkt für die Beschreibung eines SMM-Systems auf nanostrukturellen Ebene bieten.

Eine Beschreibung mittels spinpolarisierter STM-Techniken wäre ohne Frage wünschenswert.^[53]

Schaltbare Magnete

Abgesehen von der langsamen Relaxation sollten ideale Magnete Eigenschaften aufweisen, die über einen äußeren Parameter wie Temperatur, Druck oder elektromagnetische Strahlung leicht eingestellt werden können.^[13] Die am häufigsten untersuchten schaltbaren Magnete sind Spincrossover-,^[57–60] Polycyanometallat-,^[61–63] und Metalldioxolenkomplexe, welche Redoxisomerie zeigen.^[64–68] Zu den attraktiven Besonderheiten dieser Systeme zählen die Möglichkeit einer optisch induzierten Umwandlung zwischen verschiedenen magnetischen Zuständen unterschiedlicher Leitfähigkeiten sowie die Möglichkeit zur Untersuchung des Stark-Effekts.^[17]

Cobaltdioxolenkomplexe unterliegen Redoxisomerierung durch einen intermolekularen Elektronentransfer zwischen dem Liganden und dem Metallion (Abbildung 3). Das Interessante daran ist, dass die beiden Redoxisomere, z. B. Co^{III}(cat) und Co^{II}(SQ) (cat = Catecholato-Form und SQ = Semichinonato-Form von *o*-Chinon) unterschiedliche optische und magnetische Eigenschaften aufweisen. Co^{III}(cat) ist diamagnetisch, wogegen Co^{II}(SQ) einen Triplett-Grundzustand aufweist. Da der Redoxprozess reversibel ist, können diese Systeme, zwischen zwei Elektroden angebracht, als Aviram-Ratner-Dioden^[69] genutzt werden. Bei kryogenen Temperaturen ist die Co^{III}(cat)-Ladungsverteilung thermodynamisch bevorzugt, aber die metastabile Co^{II}(SQ)-Spezies kann photogeneriert werden.^[70–72] Wird die Bestrahlung gestoppt, relaxiert die metastabile Komponente in zwei Regimes: einem nahezu temperaturunabhängigen Regime bis 20 K und einem temperaturaktivierten Verhalten bei höheren Temperaturen. Typische Lebensdauern liegen im Bereich 10⁴–10⁷ s bei 10 K und 1–200 ns bei Raumtemperatur. Das

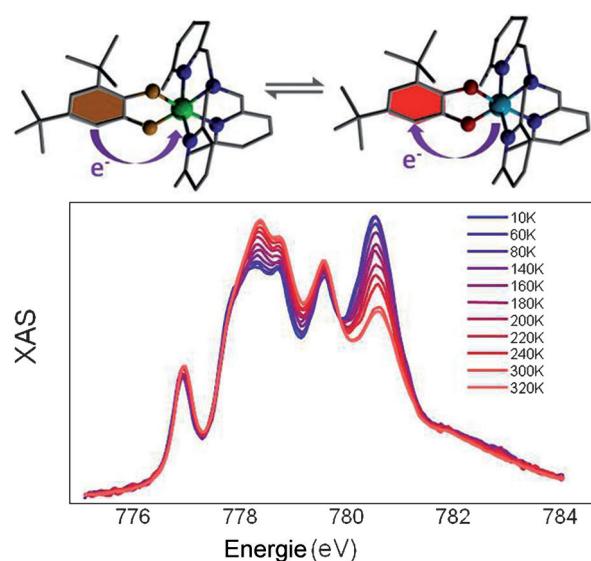


Abbildung 3. Temperaturabhängige Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) an der CoL_{2,3}-Kante eines Cobaltdioxolen-Komplexes (unten) und zugehöriges Tautomerengleichgewicht (oben). Aus Lit. [68].

beobachtete Relaxationsverhalten kann im Rahmen eines nichtadiabatischen Multiphononenrelaxationsmodell interpretiert werden, wie es für Spincrossover-Komplexe vorgeschlagen wurde.^[73] Diese Beschreibung sollte innerhalb der Randbedingungen starker vibronischer Kopplungen zwischen zwei unterschiedlichen Spinzuständen in unterschiedlichen Kernkonfigurationen möglich sein.^[74] Die Geschwindigkeitskonstante des Prozesses ist tunnelabhängig und ist durch die Überlappung zwischen den vibronischen Wellenfunktionen der Anfangs- und Endzustände bestimmt. Bei hohen Temperaturen sind die angeregten Schwingungsniveaus besetzt und die Relaxationsgeschwindigkeit folgt dem Arrhenius-Gesetz, wogegen bei tiefen Temperaturen, bei denen nur die Schwingungsgrundzustände der Co^{II}(SQ)-Spezies besetzt sind, eine temperaturunabhängige Relaxationsgeschwindigkeit beobachtet wird. Diese Vorgänge können im Sinne einer Quantenkohärenz zwischen Schwingungszuständen und einer Quantendekohärenz mit der Umgebung subsummiert werden. Die Überlegungen stützen das Gesamtbild eines Relaxationsprozesses unter Beteiligung zweier eng gekoppelter, co-evolvierender Systeme. Die Möglichkeit, eine gegenseitige Umwandlung mithilfe eines elektrischen Feldes herbeizuführen, ist derzeit Gegenstand der Forschung.

Quantencomputer: Schlüsselkonzepte

Klassische Computer funktionieren auf der Grundlage, dass ein Zustand durch eine Sequenz von binären an- und ausgeschalteten Subzuständen (Bits) festgelegt wird. Quantencomputer (QCs) ersetzen solche Zustände durch eine Quantenüberlagerung von Zuständen, wie sie etwa in der Einleitung beschrieben werden. Dies bedeutet, dass das System in einem Zustand existiert, der durch die Linearkombinationen der verschiedenen möglichen Zustände ausgedrückt wird. Die fundamentale Eigenschaft des Systems ist, dass die Überlagerung viele Rechenoperationen zur gleichen Zeit erlaubt, weil die Evolution des Systems die simultane Evolution aller Zustände beinhaltet. Anders ausgedrückt: Die in einem Qubit enthaltene Information ist die gleiche wie ein digitales Bit, der Unterschied liegt aber darin, wie Information verarbeitet wird.

Das Potential von QCs wurde bereits in den 70er Jahren erkannt,^[75,76] einen funktionsfähigen Quantencomputer gibt es aber bis heute noch nicht. Einer der Hauptgründe hierfür ist die Schwierigkeit, die DiVincenzo-Kriterien^[77] zu erfüllen, die fundamentale Anforderungen an die Entwicklung eines funktionierenden QC stellen. Kernspins erfüllen alle diese Kriterien, und tatsächlich basierten darauf die ersten Versuche zur Entwicklung eines QC. Der entscheidende Nachteil von Kernspins sind jedoch ihre intrinsisch langsamen Prozesszeiten, was einen möglichen Nutzen gravierend einschränkt. Demzufolge basieren alle anderen Beispiele auf Elektronenspin-Qubits.

Quantensysteme sind inzwischen ausreichend gut verstanden,^[32,35] allerdings sind Dekohärenzzeiten noch immer Gegenstand der Diskussion, da es einige Zweifel gibt, ob es möglich sein wird, wirklich lange Kohärenzzeiten bei Raumtemperatur zu erhalten. Während quantenoptische Systeme

wie Rydberg- und matrixisierte Atome extrem lange Kohärenzzeiten aufweisen, werden die besten Elektronenkovärenzzeiten in Festkörpersystemen durch Stickstoffvakanten in Diamant erreicht (Mikro- bis Millisekunden bei Raumtemperatur). Das aber noch immer problematischste Kriterium ist, dass individuelle Qubits so angeordnet sein müssen, dass sie auf eine bekannte Weise miteinander kommunizieren. Derzeitige Versuche zur Lösung dieses Problems liefern bereits sehr interessante Ergebnisse. Unserer Meinung nach ist dies der Punkt, an dem sich molekulare Systeme besonders auszeichnen: Bei einer molekularen Struktur sind die Zentren automatisch geordnet und definiert platziert, sodass keine weitere Strukturierung notwendig ist.

Um korrekt zu arbeiten, muss das System von Qubits kohärent sein. Molekulare Cluster haben in dieser Hinsicht verschiedene Vorteile (neben der Tatsache, sehr gut charakterisierte identische Objekte zu sein): 1) die Konstruktion maßgeschneiderter Moleküle durch sorgfältiges Anpassen der Eigenschaften des Systems; 2) die Steuerung der intermolekularen Wechselwirkungen durch Techniken der supramolekularen Chemie, die ein An- und Ausschalten erlauben; 3) ihre intrinsisch langen Kohärenzzeiten, die auf molekularer Ebene gesteuert werden können.^[30,35,80]

Der gezielte Entwurf von Systemen, die als Qubits genutzt werden können, macht es erforderlich, Messungen der Verschränkung in geeigneter Weise auszuführen. Für Magnetresonanzmessungen kann die Anwesenheit eines magnetischen Kerns je nach Experiment vorteilhaft oder nachteilig sein. Mehring und Mitarbeiter untersuchten Verschränkungseigenschaften von Elektronen- und Kernspins in EPR/NMR-spektroskopischen Experimenten an CH-Malonyradikalen, die in Malonsäure-Einkristallen eingefroren waren.^[81] Ähnliche Ergebnisse wurden für ¹⁵N-Endofullerene erhalten.^[82] Andere Arbeitsgruppen untersuchten komplexere Strukturen mit 3d-Metallionen.^[35,83,84] Ein früher Ansatz, bei dem ein $S = \frac{1}{2}$ -System auf komplexem Weg erhalten wurde, geht auf Ardavan et al. zurück,^[28] die eine relativ lange Relaxationszeit in Cr₇Ni beobachteten.

Abschließende Bemerkungen

Jüngste technische Fortschritte haben es ermöglicht, die magnetischen Eigenschaften von Einzelmolekülen oder von Clustern bestehend aus wenigen Molekülen zu beobachten. Damit ist es nun möglich, neue Arten von Informationen zu gewinnen und über neuartige Anwendungen nachzudenken. Optische Bestrahlung, Spindrehmomentmechanismen und elektrostatisches Potential können als äußere Stimuli zur Manipulation von Spins vorgeschlagen werden. Molekulare Nanomagnete bieten diesbezüglich zwei Vorteile: 1) Sie weisen räumlich eingegrenzte Elektronen auf, und 2) sie stellen identische Einheiten zur Verfügung. Der erste Punkt ist extrem wichtig, da frei bewegliche Ladungen eine starke Quelle für Dekohärenz sind. Des Weiteren ist es im Prinzip möglich, die Strukturparameter eines MNM zu kennen, was die Beschreibung eines Quantenobjekts mittels klassischer Observablen, unabhängig von Quantenbetrachtungen erlaubt.

Es gibt keinen Zweifel, dass dieser Ansatz auch neue Probleme hervorbringt. Bisher war die Entwicklung von MNMs durch die Hypothese bestimmt, dass diese Moleküle als Quantenbox mit einem inhärenten Satz von diskreten oder entarteten Energieniveaus beschrieben werden können. Diese Beschreibung geht teilweise oder ganz verloren, wenn ein Elektron durch das Molekül fließt – die Eigenschaften des Systems werden nun durch die Wechselwirkungen mit Elektroden und die Eigenschaften der transienten angeregten Zustände bestimmt. Es ist in der Tat nicht klar, ob unter diesen Nichtgleichgewichtsbedingungen die Beschreibung als Quantenbox gültig bleibt. Diese Fragen sind extrem wichtig, wenn solche Systeme mit Blick auf Datenspeicherung und Datenverarbeitung untersucht werden sollen.

Ein ebenfalls wichtiges Problem ist das der Quantenmessungen, deren Wesen seit achtzig Jahren Gegenstand der Debatte innerhalb der theoretischen Physik ist. Der Ansatz sagt voraus, dass das in der Physik fundamentale Galilei'sche Konzept der Reproduzierbarkeit von Beobachtungen nicht gültig ist und – was grundlegend verschieden ist – durch die Reproduzierbarkeit statistischer Experimente ersetzt werden muss. Darüber hinaus müssen wir akzeptieren, dass das Ergebnis einer Messung wohldefiniert ist, im offenen Gegensatz zu einer Überlagerung von Ergebnissen, wie wir sie nach der Theorie erwarten sollten. Anders ausgedrückt: Wir setzen für das Quantenobjekt eine Beschreibung voraus, die keinen Bestand hat, wenn wir das Objekt selbst betrachten. Zwei Überlegungen sind notwendig. Die erste ist, dass kein Phänomen als Phänomen betrachtet werden kann, wenn es nicht beobachtet wird. Die zweite ist, dass ein kognitiver Akt nicht die Relativität und Objektivität der Beziehung zwischen Objekt und Betrachter außer Acht lassen kann. In diesem Sinn müssen wir akzeptieren, dass wir Informationen über Quantenobjekte nur auf indirektem Weg erhalten können. Die Messung, die wir in unserem Labor durchführen, hängt davon ab, auf welchem Weg das Quantenobjekt mit der Umgebung wechselwirkt. Die Information die wir beziehen, ist folglich eine solche, die das Quantenobjekt an die mit ihm verschränkte Umgebung übermittelt. Aus diesem Grund ist die Berücksichtigung von umgebungsinduzierter Dekohärenz, also eine Situation, in der die Umgebung selbst als Beobachter agiert und Überlagerungen zerstört, essenziell. Die gleichen Überlegungen gelten, gemäß der Kopenhagener Schule, für die Wechselwirkung zwischen Quantenobjekt und Messapparatur: Das Ergebnis ist das gleiche, selbst unabhängig vom Betrachter. Es muss aber betont werden, dass dies nur einer der möglichen Wege ist, sich begreiflich zu machen, wie Quanteninformation in klassische Information umgewandelt werden kann.

Wir ziehen die Schlussfolgerung, dass der bisherige Ansatz zur Behandlung von molekularem Magnetismus mit vielen Einschränkungen verbunden ist, sobald wir molekulare Einzelobjekte betrachten. Tatsächlich gehorcht dieser Ansatz dem Konzept einer Wissenschaft auf der Basis von Experimenten, in denen es im Prinzip möglich ist, den Wert einer Eigenschaft eines diskreten molekularen Systems zu kennen. In diesem Fall ist es unabdingbar, das Experiment unter möglichst einfachen Bedingungen zu planen und jegliche Störfaktoren möglichst auszuschließen. Es muss realisiert

werden, dass das Experiment nur ein Werkzeug ist und nicht die Gesamtheit unseres Wissens in sich trägt. Quantenphänomene sind durch Ganzheitlichkeit oder Unseparierbarkeit charakterisiert, zu erkennen am Phänomen der Verschränkung. Diese Eigenschaft differenziert die Quantenphysik von der klassischen Physik, und sie verlangt zwei völlig gegensätzliche kognitive Ansätze. Dieses Konzept ist nicht neu, denn es ist der Schrödinger-Gleichung intrinsisch, wurde aber – überraschenderweise – von der Wissenschaft weitgehend ignoriert. Verschränkung ist gleichbedeutend mit Unseparierbarkeit und bedeutet im Grunde, dass, wenn zwei Zustände verschränkt sind, die Eigenschaften der beiden Einzelzustände nicht separat bestimmt werden können. Dies ist ein bestimmendes Merkmal der mikroskopischen Welt und ist deshalb der Schlüssel zur Beschreibung aller Aspekte der Wechselwirkung eines Moleküls als Quantenobjekt mit sich selbst, der Umgebung, der Messapparatur und dem Beobachter. Dies ist die wichtige Lektion, die wir von zukünftigen Entwicklungen im Bereich des molekularen Magnetismus lernen können.

Eingegangen am 1. Februar 2011,
veränderte Fassung am 14. Juni 2011
Online veröffentlicht am 7. November 2011

-
- [1] W. Heisenberg, *Z. Phys.* **1926**, *38*, 411.
 - [2] P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1929**, *123*, 714.
 - [3] J. H. Van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibility*, Oxford University Press, Oxford, **1932**.
 - [4] D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain, *Molecular Nanomagnets*, Oxford University Press, Oxford, **2006**.
 - [5] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature* **1993**, *365*, 141.
 - [6] L. Gunther, B. Barbara, *Quantum Tunneling of Magnetization*, *QTM '94*, Kluwer, Dordrecht, **1995**.
 - [7] L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara, *Nature* **1996**, *383*, 145.
 - [8] 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.
 - [9] W. Wernsdorfer, N. Aliaga-Alcude, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Nature* **2002**, *416*, 406.
 - [10] D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 278; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 268.
 - [11] E. Coronado, A. Forment-Aliaga, A. Gaita-Ariño, C. Giménez-Saiz, F. M. Romero, W. Wernsdorfer, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6278; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6152.
 - [12] C. J. Milios, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, S. Moggach, S. Parsons, S. P. Perlepes, G. Christou, E. K. Brechin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8139.
 - [13] O. Sato, J. Tao, Y.-Z. Zhang, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2200; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2152.
 - [14] L. Bogani, W. Wernsdorfer, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 179.
 - [15] B. Barbara, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 3371.
 - [16] E. Schrödinger, *Naturwissenschaften* **1935**, *23*, 807; E. Schrödinger, *Naturwissenschaften* **1935**, *23*, 824; E. Schrödinger, *Naturwissenschaften* **1935**, *23*, 844.
 - [17] S. Sanvito, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 4455.
 - [18] F. Meier, V. Cerletti, O. Gywat, D. Loss, D. D. Awschalom, *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 195315.
 - [19] A. R. Rocha, V. M. Garcia-Suarez, S. W. Bailey, C. J. Lambert, J. Ferrer, S. Sanvito, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 335.

- [20] A. Fert, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6042; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5956.
- [21] M. Mannini, F. Pineider, P. Sainctavit, C. Danieli, E. Otero, C. Sciancalepore, A. M. Talarico, M.-A. Arrio, A. Cornia, D. Gatteschi, R. Sessoli, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 194.
- [22] V. A. Dedić, L. E. Hueso, I. Bergenti, C. Taliani, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 707.
- [23] L. Catala, D. Brinzei, Y. Prado, A. Gloter, O. Stephan, G. Rogez, T. Mallah, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 189; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 183.
- [24] J. J. Parks, A. R. Champagne, G. R. Hutchison, S. Flores-Torres, H. D. Abruña, D. C. Ralph, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 026601.
- [25] S. Lothl, M. Etzkorn, C. P. Lutz, D. M. Eigler, A. J. Heinrich, *Science* **2010**, *329*, 1628.
- [26] S. Loth, K. von Bergmann, M. Ternes, A. F. Otte, C. P. Lutz, A. J. Heinrich, *Nat. Phys.* **2010**, *6*, 340.
- [27] M. Mannini, F. Pineider, C. Danieli, F. Totti, L. Sorace, P. Sainctavit, M.-A. Arrio, E. Otero, L. Joly, J. C. Cesar, A. Cornia, R. Sessoli, *Nature* **2010**, *468*, 417.
- [28] A. Ardavan, O. Rival, J. J. Morton, S. J. Blundell, A. M. Tyryshkin, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 057201.
- [29] N. Baadji, M. Piacenza, T. Tugsuz, F. Della Sala, G. Maruccio, S. Sanvito, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 813.
- [30] M. N. Leuenberger, D. Loss, *Nature* **2001**, *410*, 789.
- [31] F. Troiani, A. Ghiri, M. Affronte, S. Carretta, P. Santini, G. Amoretti, S. Piligkos, G. Timco, R. E. P. Winpenny, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 207208.
- [32] J. Lehmann, A. Gaita-Ariño, E. Coronado, D. Loss, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 312.
- [33] J. Lehmann, A. Gaita-Ariño, E. Coronado, D. Loss, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 1672.
- [34] A. Ardavan, S. J. Blundell, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 1754.
- [35] P. C. E. Stamp, A. Gaita-Ariño, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 1718.
- [36] G. A. Timco, S. Carretta, F. Troiani, F. Tuna, R. J. Pritchard, C. A. Muryn, E. J. L. McInnes, A. Ghirri, A. Candini, P. Santini, G. Amoretti, M. Affronte, R. E. P. Winpenny, *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 173.
- [37] E. Schrödinger, *Naturwissenschaften* **1926**, *14*, 664.
- [38] J. R. Klauder, B. Skagerstam, *Coherent States*, World Scientific, Singapore, **1985**, p. 33.
- [39] P. C. E. Stamp, *Studies His. Phil. Mod. Phys.* **2006**, *37*, 467.
- [40] E. Schrödinger, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1935**, *31*, 555.
- [41] J. von Neumann, *Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik*, Springer, Berlin, **1932**.
- [42] J. S. Bell, *Speakable and Unspeakable in Quantum Mechanics*, Cambridge University Press, Cambridge, **1987**.
- [43] H. D. Zeh, *Found. Phys.* **1970**, *1*, 69.
- [44] E. Joos, H. D. Zeh, C. Kiefer, D. Giulini, J. Kupsch, I.-O. Stamatescu, *Decoherence and the Appearance of a Classical World in Quantum Theory*, 2nd ed., Springer, New York, **2003**.
- [45] W. H. Zurek, *Phys. Today* **1991**, *44*, 36.
- [46] W. H. Zurek, *Rev. Mod. Phys.* **2003**, *75*, 715.
- [47] W. Wernsdorfer, R. Sessoli, *Science* **1999**, *284*, 133.
- [48] W. Wernsdorfer, S. Bhaduri, C. Boskovic, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 180403.
- [49] R. Sessoli, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 3356.
- [50] N. Ishikawa, M. Sugita, W. Wernsdorfer, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2991; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2931.
- [51] L. Margheriti, D. Chiappe, M. Mannini, P.-E. Car, P. Sainctavit, M.-A. Arrio, F. B. de Mongeot, J. C. Cesar, F. M. Piras, A. Magnani, E. Otero, A. Caneschi, R. Sessoli, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 5488.
- [52] E. A. Osorio, K. Moth-Pulsen, H. S. J. van der Zant, J. Paaske, P. Hedegård, K. Flensberg, J. Bendix, T. Bjørnholm, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 105.
- [53] a) F. Meier, L. Zhou, J. Wiebe, R. Wiesendanger, *Science* **2008**, *320*, 82; b) R. Wiesendanger, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2011**, *15*, 1.
- [54] C. F. Hirjibehedin, C.-Y. Lin, A. F. Otte, M. Ternes, C. P. Lutz, B. Jones, A. J. Heinrich, *Science* **2007**, *317*, 1199.
- [55] M. Stamenova, S. Sanvito, T. Todorov, *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 134407.
- [56] H. Wende, M. Bernien, J. Luo, C. Sorg, N. Ponpandian, J. Kurde, J. Miguel, M. Piantek, X. Xu, P. Eckhold, W. Kuch, K. Baberschke, P. M. Panchmatia, B. Sanyal, P. M. Oppeneer, O. Eriksson, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 516.
- [57] P. Gütlich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2109; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2024.
- [58] *Top. Curr. Chem.* **2004**, 233–235 (Hrsg.: P. Gütlich, H. A. Goodwin).
- [59] J.-F. Létard, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2550.
- [60] M.-L. Boillot, S. Pillet, A. Tissot, E. Rivière, N. Claiser, C. Lecomte, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4729.
- [61] O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Science* **1996**, *272*, 704.
- [62] A. Bleuzen, C. Lomenech, V. Escax, F. Villain, F. Varret, C. Cartier dit Moulin, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6648.
- [63] A. Dei, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1184; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1160.
- [64] D. N. Hendrickson, C. G. Pierpont, *Top. Curr. Chem.* **2004**, *234*, 63.
- [65] A. Dei, D. Gatteschi, C. Sangregorio, L. Sorace, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 827.
- [66] E. Evangelio, D. Ruiz-Molina, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2957.
- [67] C. Carbonera, A. Dei, J. F. Létard, C. Sangregorio, L. Sorace, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3198; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3136.
- [68] G. Poneti, M. Mannini, L. Sorace, P. Sainctavit, M.-A. Arrio, E. Otero, J. C. Cesar, A. Dei, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1998; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1954.
- [69] C. Joachim, J. K. Gimzewski, A. Aviram, *Nature* **2000**, *408*, 541.
- [70] O. Sato, S. Hayami, Z.-Z. Gu, K. Takahshi, R. Nakjima, A. Fujishima, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *355*, 169.
- [71] A. Beni, A. Dei, M. Rizzitano, L. Sorace, *Chem. Commun.* **2007**, 2160.
- [72] P. Dapporto, A. Dei, G. Poneti, L. Sorace, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10915.
- [73] E. Buhks, G. Navon, M. Bixon, J. Jortner, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2918.
- [74] A. Hauser, *Top. Curr. Chem.* **2004**, 235, 155.
- [75] S. Holevo, *Probl. Inf. Transm. (Engl. Transl.)* **1973**, *9*, 177.
- [76] P. Poplavskii, *Uspekhi Fizicheskikh Nauk* **1975**, *115*, 465.
- [77] D. DiVincenzo, *Phys. Rev. A* **1995**, *51*, 1015.
- [78] G. Balasubramanian, P. Neumann, D. Twitchen, M. Markham, R. Kolesov, N. Mizuochi, J. Isoya, J. Achard, J. Beck, J. Tissler, V. Jacques, P. R. Hemmer, F. Jelezko, J. Wrachtrup, *Nature Mater.* **2009**, *8*, 383.
- [79] J. Wrachtrup, F. Jelezko, *J. Phys. Cond. Matt.* **2006**, *18*, S807.
- [80] M. Affronte, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 1731.
- [81] M. Mehring, J. Mende, W. Scherer, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 153001.
- [82] M. Mehring, W. Scherer, A. Weidinger, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 206603.
- [83] S. Bertaina, S. Gambarelli, T. Mitra, B. Tsukerblat, A. Müller, B. Barbara, *Nature* **2008**, *453*, 203.
- [84] G. A. Timco, E. J. L. McInnes, R. J. Pritchard, F. Tuna, R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9827; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9681.