

# Kühlen mit magnetischen Molekülen\*\*

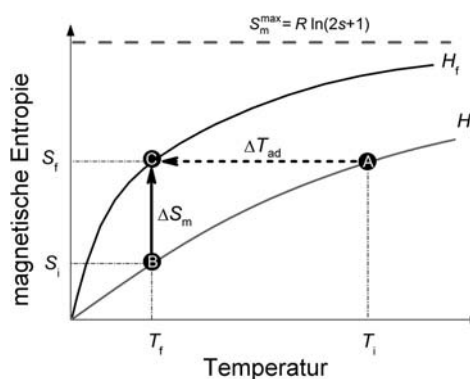
Roberta Sessoli\*

Adiabatische Entmagnetisierung · Gadolinium ·  
Moleküle mit großem Spin · Magnetokalorischer  
Effekt · Molekularer Magnetismus

Die Ausnutzung magnetischer Materialien ist in unserem täglichen Leben allgegenwärtig, wobei die jüngsten Anwendungen von der Medizin bis hin zur Tribologie reichen. Ein spezielles Merkmal magnetischer Materialien ist, dass die Temperaturänderung der Änderung des angelegten magnetischen Feldes unter adiabatischen Bedingungen folgt. Diese Beobachtung wurde zuerst 1881 in metallischem Eisen gemacht. Die ersten Untersuchungen, mithilfe dieses „magnetokalorischen Effekts“ (MKE) in paramagnetischen Salzen tiefe Temperaturen zu erzielen, sind ein Teil des Nobelvortrages von William F. Giauque, der 1949 den Nobelpreis in Chemie erhielt.

Der MKE, der während der adiabatischen Entmagnetisierung in einem Temperaturabfall resultiert, ist eine geeignete Alternative, um bis zur Gasdekompression zu kühlen.<sup>[1]</sup> Er kann in der zyklischen Magnetisierung und Entmagnetisierung genutzt werden, indem die thermische Verbindung mit dem Bad an- und ausgeschaltet wird (Carnot-Prozess). Weil dieser Ansatz keine mechanische Bewegung erfordert, ist er energetisch effizienter und einfacher zu nutzen als die Standardkühlung mit Kryogeneratoren oder die <sup>3</sup>He-<sup>4</sup>He-Verflüssigung. Seine Verwendung ist insbesondere für Anwendungen unter anspruchsvollen Bedingungen wie in der Luft- und Raumfahrt reizvoll.

Der MKE basiert auf sehr einfachen Grundprinzipien der Thermodynamik, nämlich auf der Entropieänderung  $\Delta S_m$  eines magnetischen Systems, das sobald es einmal einem magnetischen Feld ausgesetzt ist, die magnetischen Momente polarisiert und dadurch die Freiheitsgrade des Systems reduziert. Wenn das Feld wieder auf Null zurück gebracht wird, erhöht sich der magnetische Beitrag zu der Entropie (Abbildung 1). Wenn der Prozess der Entmagnetisierung ohne Wärmeabfluss von der Umgebung zum magnetischen System stattfindet, das heißt, unter adiabatischen Bedingungen, kommt es zu einem Temperaturabfall des magnetischen Systems  $\Delta T_{ad}$ . Die beiden Parameter  $\Delta S_m$  und  $\Delta T_{ad}$  charakterisieren die magnetokalorischen Eigenschaften des Materials. Um zu verstehen, welches die Schlüsselparameter sind, mit



**Abbildung 1.** Zur Thermodynamik des Entmagnetisierungsprozesses. Durch Änderung des magnetischen Felds von dem Anfangswert  $H_i$  auf einen Endwert  $H_f < H_i$  steigt die magnetische Entropie um  $\Delta S_m$  während des isothermen Prozesses von B nach C, während im Verlauf des adiabatischen Prozesses von A nach C die Temperatur um  $\Delta T_{ad}$  sinkt. Die maximale magnetische Entropie für ein System mit einem Spin  $s$ ,  $R \ln(2s+1)$ , ist als gestrichelte graue Linie angedeutet.

denen während des Designs optimierter MKE-Materialien gespielt werden muss, ist es hilfreich, sich einige fundamentale thermodynamische Beziehungen in Erinnerung zu rufen. In den Gleichungen (1) und (2) ist  $H$  das angelegte magnetische Feld,  $M$  ist die feld- und temperaturabhängige Magnetisierung, und  $C$  ist die Wärmekapazität.<sup>[1]</sup>

$$\Delta S_m(T, \Delta H) = \int_{H_i}^{H_f} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (1)$$

$$\Delta T_{ad}(T, \Delta H) = \int_{H_i}^{H_f} \left( \frac{T}{C} \right)_H \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (2)$$

Die erste Anforderung für eine große magnetokalorische Effizienz ist daher eine starke Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung. Dies wird für Ferromagnete nahe an der Ausrichtungstemperatur beobachtet, während dies für Paramagnete nur bei tiefer Temperatur erreicht werden kann. Daher werden ferromagnetische Materialien, hauptsächlich basierend auf Lanthanoidlegierungen oder in letzter Zeit auf Manganiten, für Kühlungsanwendungen um Raumtemperatur untersucht, während paramagnetische Entmagnetisierung für tiefe Temperaturen genutzt wird. Kernspins, die nur bei sehr tiefen Temperaturen durch ein magnetisches Feld polarisiert werden, kommen zum Einsatz, um Temperaturen im Sub-Millikelvin-Bereich zu erreichen. Die Forschung an

[\*] Prof. Dr. R. Sessoli  
Department für Chemie und INSTM  
Università degli Studi di Firenze  
Via della Lastruccia, 3-16, 50019 Sesto Fiorentino (Italien)  
E-Mail: roberta.sessoli@unifi.it

[\*\*] Die finanzielle Unterstützung des European Research Council durch den Advanced Grant MolNanoMaS sei hier anerkannt.

Hochtemperatur-magnetokalorischen Materialien, um die Standardkühlung zu ersetzen, stößt auf Probleme, die hauptsächlich mit der thermischen Hysterese von magnetisch geordneten Materialien zusammenhängen. Auf der anderen Seite benötigt die Verwendung paramagnetischer Materialien als Tieftemperaturkühlmittel allerdings relativ große Felder, um die die relevante Kühlleistung zu erreichen. Der molekulare Magnetismus scheint in der Lage zu sein, eine alternative Route für Tieftemperatur-MKE-Materialien mit großem Potenzial zu bieten. Die letzten zwei Jahrzehnte waren durch intensive Studien an magnetischen Molekülen charakterisiert, die sich bei tiefen Temperaturen durch eine sehr langsame Relaxation der Magnetisierung und durch das Auftreten einer magnetischen Hysterese molekularen Ursprungs auszeichnen.<sup>[2]</sup> Diese Materialien, allgemein bekannt als Einzelmolekülmagnete (single-molecule magnets, SMMs), sind gewöhnlich mehrkernige Koordinationsverbindungen mit einer großen Spinmultiplizität im Grundzustand, die durch moderate intramolekulare magnetische Wechselwirkungen hervorgerufen wird, einer starken magnetischen Anisotropie und verschwindenden intermolekularen Wechselwirkungen.

Die erste Studie des MKE in magnetischen Molekülen konzentrierte sich auf die am häufigsten untersuchten SMMs  $\text{Mn}_{12}$  und  $\text{Fe}_8$ .<sup>[3]</sup> Was als Nebenprodukte bei der Untersuchung von SMMs aufgefasst werden kann, könnte sich jedoch als vielversprechende magnetische Kältemittel herausstellen. In der Tat ist die simultane Optimierung des Spinwerts und der magnetischen Anisotropie keine einfache Aufgabe. Die jüngste Literatur ist gespickt mit Berichten über Verbindungen mit extrem hohen Spinwerten im Grundzustand. Den Rekord hält ein molekularer  $\text{Mn}_{19}$ -Cluster mit einem Spin von 83/2, aber ohne signifikante magnetische Anisotropie.<sup>[4]</sup> Ein Molekül mit einer großen Spinmultiplizität verfügt – in Abwesenheit von magnetischer Anisotropie, die die Energiezustände im Nullfeld aufspaltet – über eine große magnetische Entropie, die im MKE genutzt werden kann. Die Kühlleistung ist allerdings mit  $\Delta S_m$  verbunden, einer extensiven Größe, und für die Anwendung als Kühlmittel ist der spezifische Wert der Masseneinheit relevant. Der Vorteil durch die Nutzung von magnetischen Molekülen, in denen die Dichte der magnetischen Zentren wesentlich kleiner als in paramagnetischen Salzen ist, könnte unbedeutend erscheinen, aber die Gleichungen (1) und (2) zeigen uns, dass die Reaktion auf das Feld und die Temperatur die relevanten Parameter sind – und diese steigen, ebenso wie die Suszeptibilität, nach dem Curie-Gesetz mit dem Quadrat des Spinwerts.

Diese Route nutzend, wurde 2005 über einen molekularen  $\text{Fe}_{14}$ -Cluster mit einem großen MKE berichtet, der durch einen Grundzustand mit  $s = 25$  und eine verschwindend kleine magnetische Anisotropie charakterisiert wird.<sup>[5]</sup> Der Rekord wird immer wieder gebrochen, da mehr und mehr magnetische Moleküle synthetisiert und auf den MKE hin getestet werden. Zwei miteinander verbundene Forschungsgruppen haben vor kurzem in der *Angewandten Chemie* über Moleküle mit sehr großen  $\Delta S_m$ -Werten berichtet (Tabelle 1). Im ersten Fall isolierten Zheng et al. molekulare 3d-4f-Cluster mit flexibel verbrückenden Phosphonatliganden.<sup>[6]</sup> In dem

**Tabelle 1:** Abgeschätzte spezifische Entropieänderung  $-\Delta S_m$  beim Anlegen des magnetischen Felds  $\mu_0 H$  und die Temperatur  $T$  für einige magnetisch isotrope molekulare Cluster.<sup>[a]</sup>

	$-\Delta S_m$ [J K <sup>-1</sup> kg <sup>-1</sup> ]	$\mu_0 H$ [T]	$T_{\text{max}}$ [K]	Lit.
$\text{Fe}_{14}$	17.6	7	6	[5]
$\text{Mn}_{10}$	13.0	7	2.2	[11]
$\text{Mn}_{14}$	25	7	3.8	[12]
$\text{Gd}_7$	23	7	3	[13]
$\text{Cu}_5\text{Gd}_4$	31	9	3	[14]
$\text{Ni}_6\text{Gd}_6$	26.5	7	3	[6]
$\text{Gd}_2$	41.6	7	1.8	[8]
$\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$	27	5	5	[15]

[a] Die Cluster sind abgekürzt nach den enthaltenen Metallatomen benannt. Zum Vergleich sind in der letzten Reihe die Werte für Gadolinium-Gallium-Granat, den Standard für kommerzielle Tieftemperatur-MKE-Anwendungen, angegeben.

Molekül bilden sechs  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen ( $s = 1$ ) und sechs dreifach positiv geladene Seltenerdmetallionen einen wie ein Rugbyball geformten Käfig. Der Magnetismus deutet auf schwache Wechselwirkungen zwischen den Lanthanoidionen ( $\text{Gd}^{3+}$  und  $\text{Dy}^{3+}$ ) selbst und mit den  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen hin. Dagegen zeigen die  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen, die in Dreiecken auf den Spitzen des Rugbyballförmigen Moleküls angeordnet sind, moderate ferromagnetische Wechselwirkungen. Interessanterweise induziert die niedrige Symmetrie des Moleküls, die für Phosphonate in multiplen Verbrückungsmodi typisch ist, in den  $\text{Ni}_3$ -Einheiten ebenfalls eine schwache antiferromagnetische Wechselwirkung. Das Ergebnis dieser konkurrierenden magnetischen Wechselwirkungen ist eine Spinfrustration, die die Zustandsdichte nahe dem Grundzustand erhöht. Daraus resultiert eine Entropiezunahme, wenn das Material entmagnetisiert wird. Die Rolle der Frustration im MKE wurde theoretisch untersucht, und man fand, dass dieses Phänomen sehr hilfreich beim Entwurf molekularer Materialien für magnetokalorische Anwendungen sein kann.<sup>[7]</sup>

Direkt danach erzielten Evangelisti et al. einen neuen Rekordwert von  $41.6 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$  für  $-\Delta S_m$ . Das magnetische Molekül ist ein einfaches  $\text{Gd}^{3+}$ -Dimer, das schwache ferromagnetische intramolekulare Wechselwirkungen zeigt.<sup>[8]</sup> Solch ein großer Effekt, abgeschätzt über die Magnetisierung und Messungen der spezifischen Wärmekapazität, und zum ersten Mal durch direkte Messungen des MKE bestätigt, resultiert aus der Verwendung schlichter Acetatliganden, wodurch der Anteil an magnetischen Komponenten erhöht wird. Es wäre interessant, analoge Materialien zu untersuchen, in denen fast alle  $\text{Gd}^{3+}$ - durch  $\text{Y}^{3+}$ -Zentren ersetzt sind. Auf diese Weise würden die meisten dimeren Einheiten nur ein paramagnetisches Zentrum enthalten, sodass man die Rolle der schwachen intramolekularen magnetischen Wechselwirkungen aufklären könnte. Das Material ist jedoch auch aus anderen Gründen attraktiv. Zunächst wird ein signifikanter MKE auch in relativ schwachen magnetischen Feldern beobachtet. Ein weiteres besonderes Merkmal ist die starke Temperatursenkung unter adiabatischer Magnetisierung, die 3 K bei einer Änderung des magnetischen Felds von einem Tesla beträgt.

In der Tat wird ein großes  $\Delta T_{\text{ad}}$  benötigt, um eine effiziente Kühlung zu erreichen, dies ist jedoch umgekehrt pro-

portional zu der Wärmekapazität. Bei Temperaturerhöhung überwiegt in komplexen magnetischen Molekülen der nicht-magnetische Anteil der spezifischen Wärmekapazität (vibronisch und elektronisch) schnell den magnetischen; dies begrenzt die Nutzung molekularer magnetischer Materialien für die Kühlung auf Temperaturen um die von flüssigem Helium.

Die signifikant gesteigerte Effizienz des MKE molekularer Materialien vergrößert ihre Anwendungsmöglichkeiten, jedoch muss ein anderes Problem überwunden werden. Um als Kühlmittel zu wirken, muss das MKE-Material mit dem zu kühlenden System in Verbindung gebracht werden, und Wärme muss während der Entmagnetisierung von dem System zu dem Kühlmedium fließen, während bei angelegtem magnetischen Feld das Kältemittel mit einem thermischen Bad in Kontakt sein muss, um die freigesetzte Wärme weiterzugeben. In all diesen Stadien muss eine gute thermische Leitfähigkeit gewährleistet sein, im Allgemeinen sind molekulare Materialien jedoch keine guten Wärmeleiter. Da der MKE magnetischer Materialien kein kooperatives Phänomen ist, schlagen Evangelisti et al. sehr spezielle Anwendungen auf der Ebene eines einzelnen Moleküls vor.<sup>[9]</sup> Durch Abscheidung eines dünnen Films oder direktes Aufpfropfen der Moleküle auf eine Oberfläche kann das Problem der geringen Wärmeleitfähigkeit gelöst werden. Magnetische Moleküle auf Oberflächen waren vor kurzem der Schwerpunkt einer intensiven Studie,<sup>[10]</sup> und molekulares Kühlen im Nanomaßstab erscheint als ein faszinierendes neues Szenario.

Eingegangen am 27. Juni 2011

Online veröffentlicht am 31. Oktober 2011

- [1] V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner, *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, *200*, 44–56.
- [2] D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain, *Molecular Nanomagnets*, Oxford University Press, Oxford, Großbritannien, **2006**.
- [3] F. Torres, J. M. Hernandez, X. Bohigas, J. Tejada, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 3248–3250.
- [4] A. M. Ako, I. J. Hewitt, V. Mereacre, R. Clerac, W. Wernsdorfer, C. E. Anson, A. K. Powell, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5048–5051; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4926–4929.
- [5] M. Evangelisti, A. Candini, A. Ghirri, M. Affronte, E. K. Brechin, E. J. L. McInnes, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 072504.
- [6] Y. Z. Zheng, M. Evangelisti, R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3776–3779; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3692–3695.
- [7] J. Schnack, R. Schmid, J. Richter, *Phys. Rev. B* **2007**, *76*, 054413.
- [8] M. Evangelisti, O. Roubeau, E. Palacios, A. Camón, T. N. Hooper, E. K. Brechin, J. J. Alonso, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6736–6739; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6606–6609.
- [9] M. Evangelisti, E. K. Brechin, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 4672–4676.
- [10] A. Cornia, M. Mannini, P. Sainctavit, R. Sessoli, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3076–3091.
- [11] M. Manoli, R. D. L. Johnstone, S. Parsons, M. Murrie, M. Affronte, M. Evangelisti, E. K. Brechin, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4540–4544; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4456–4460.
- [12] M. Manoli, A. Collins, S. Parsons, A. Candini, M. Evangelisti, E. K. Brechin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11129–11139.
- [13] J. W. Sharples, Y. Z. Zheng, F. Tuna, E. J. L. McInnes, D. Collison, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7650–7652.
- [14] S. K. Langley, N. F. Chilton, B. Moubaraki, T. Hooper, E. K. Brechin, M. Evangelisti, K. S. Murray, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1166–1169.
- [15] R. D. McMichael, J. J. Ritter, R. D. Shull, *J. Appl. Phys.* **1993**, *73*, 6946–6948.