

# Erforschung des Niemandslandes zwischen molekularen Magneten und magnetischen Nanopartikeln

Dante Gatteschi,\* Maria Fittipaldi, Claudio Sangregorio und Lorenzo Sorace

Cluster · Eisen · EPR-Spektroskopie ·

Magnetische Eigenschaften · Nanopartikel

**E**in Vergleich der strukturellen und magnetischen Eigenschaften von molekularen Nanomagneten und magnetischen Nanopartikeln kann hilfreich sein, um ein tieferes Verständnis des magnetischen Verhaltens im Zwischenbereich zwischen molekularen und Bulkobjekten zu gewinnen. In dieser Hinsicht sind Eisen-Oxo-Cluster besonders interessant, weil hier eine Reihe von molekularen Systemen existiert, die der Größe von magnetischen Eisenoxid-Nanopartikeln nahekommen. In diesem Kurzaufsatze geben wir einen Überblick über Literaturdaten, mit dem Ziel, ein besseres Verständnis davon zu erlangen, wie die Eigenschaften molekularer Nanomagnete in magnetischen Nanopartikeln in Erscheinung treten und umgekehrt.

## 1. Einleitung

Eisenoxide zählen wahrscheinlich zu den ersten Funktionsmaterialien (Farbe, Magnetismus), von denen der Mensch Gebrauch machte. Die Nanorevolution hat das Interesse an diesen Materialien nochmals befeuert und völlig neue Möglichkeiten aufgezeigt. Die Eigenschaften nanoskopischer magnetischer Eisenoxide werden in so verschiedenen Gebieten wie der Nanomedizin und der Informationstechnologie erforscht.<sup>[1]</sup> Eisenoxidpartikel sind in praktisch allen Größen vom Mikro- bis zum Nanobereich verfügbar und können somit auf unterschiedlichen Größenskalen mit dementsprechend verschiedenartigen Eigenschaften untersucht werden. Partikel größer als 10 nm (entsprechend mehr als 10<sup>5</sup> Eisenionen) betrachtet man üblicherweise als kleine Ausschnitte der Festkörperperoxyde, und ihre magnetischen Eigenschaften werden „von oben herab“ interpretiert. Andererseits könnte für Partikel im Größenbereich 1–5 nm (entsprechend 10–10000 Eisenionen) eine molekulare Interpretation („von unten“) geeigneter sein. Speziell dieser Größenbereich ist vielversprechend, um neue Eigenschaften im Zusammenhang

mit der Koexistenz von klassischem und Quantenverhalten zu beobachten.<sup>[2–5]</sup>

Tatsächlich wurden die Forschungen zum molekularen Nanomagnetismus durch die Entdeckung angeregt, dass sich bestimmte Moleküle als Einzelmolekülmagnete (SMMs) verhalten, d.h. eine eingefrorene Magnetisierung bei niedriger Temperatur und eine gestufte magnetische Hysterese zeigen.<sup>[6,7]</sup> Die gestufte magnetische Hysterese ist der Beweis für die Koexistenz von Quanten- und klassischen Effekten. Dieser Durchbruch eröffnete eine Suche nach SMMs mit „verbesserten“ Eigenschaften, die einige neue Moleküle hervorbrachte, die eine langsame Relaxation ihrer Magnetisierung zeigen, sowie eine große Zahl von Clustern, die das nicht tun. All diese Komplexe, die als molekulare Nanomagnete (MNMs) bezeichnet werden,<sup>[8]</sup> bieten die Möglichkeit, den Übergang zwischen dem Verhalten eines einzelnen paramagnetischen Zentrums und dem eines Clusters mit  $n$  Ionen zu verstehen (wobei  $n$  sehr große Werte annehmen kann).

Ein verwandtes, aktives Feld ist das der großen Eisen-Oxo-Cluster, deren Erforschung ursprünglich von der Suche nach neuen Modellen für die Eisen-Biomineralisation und die Bildung natürlicher Oxohydroxide ausgelöst wurde.<sup>[9–11]</sup> Mit dem molekularen Ansatz konnten molekulare Eisen-Oxo-Nanomagnete mit  $n = 30$  erzeugt werden. Der nächste Schritt wäre der Bereich  $n = 100$ –1000, den magnetische Nanopartikel (MNPs) gegenwärtig besser abdecken. Deshalb besteht ein Bedarf an der kontrollierten Synthese von Clustern mit großen  $n$  und an der gezielten Suche nach neu emergierenden Eigenschaften.<sup>[12]</sup>

Das Ziel dieses Kurzaufsatzes ist es, die teils sehr spezialisierte Literatur dieses Gebiets auf einen gemeinsamen Nenner zu bringen, indem wir das gegenwärtige Verständnis der Korrelation zwischen strukturellen und magnetischen

[\*] Prof. D. Gatteschi, Dr. M. Fittipaldi, Dr. L. Sorace

Department of Chemistry and RU INSTM, University of Florence

Via della Lastruccia 3, 50019 Sesto Fiorentino (FI) (Italien)

E-Mail: dante.gatteschi@unifi.it

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

Dr. C. Sangregorio

CNR ISTM, via C. Golgi 19, 20133 Milan (Italien)

Eigenschaften von MNPs im Größenbereich 1–5 nm zusammenfassen und diese Eigenschaften mit denen von Eisen-Oxo-Molekülen vergleichen. Wir wollen nicht alle berichteten Eisen-Oxo-Cluster in Detail diskutieren (hierfür sind exzellente Übersichtsartikel verfügbar),<sup>[9a]</sup> sondern uns stattdessen auf Systeme konzentrieren, deren strukturelle und/oder magnetische Eigenschaften am besten den Übergang von isolierten Ionen zu MNPs beschreiben. Unsere Auswahl beschränkt sich weiterhin auf solche Cluster, für die eine ausführliche magnetische Charakterisierung verfügbar ist. Auf der anderen Seite werden wir einige Beispiele von kleinen ( $d < 4$  nm) MNPs diskutieren, um nach der Möglichkeit zur Beobachtung von Quanteneffekten zu suchen. Insbesondere betrachten wir MNPs, die mit lösungsschemischen Techniken erzeugt werden können, oder bei deren Synthese man natürliche „Nanolaboratorien“ wie oligomere Ferritin-artige Proteine wie Dps (DNA-bindende Proteine aus verarmten Zellen) nutzt,<sup>[13]</sup> die eine innere Höhlung von ungefähr 4 nm Durchmesser zur Aufnahme von bis zu 600 Ionen besitzen. Es ist gelungen, in solchen Ferritin- und Dps-Höhlungen einheitliche Magnetit- oder Maghämít-Clusterkerne zu synthetisieren.<sup>[14,15]</sup>

Zunächst werden wir einige Aspekte des Nanomagnetismus betrachten, die sowohl in MNPs als auch MNMs auftreten. Insbesondere wollen wir hervorheben, wie wichtig es ist, magnetische Anisotropie und Sättigungsmagnetisierung in einer Weise zu definieren, die einen direkten und sinnvollen Vergleich zwischen den Eigenschaften der beiden Materialklassen erlaubt. Wir diskutieren außerdem, wie die elektronenmagnetischen Resonanzspektren (EMR-Spektren) von der Größe des Systems abhängen. Wir benutzen das Kürzel EMR anstatt EPR (elektronenparamagnetische Resonanz), um damit zu betonen, dass die Resonanzexperimente nicht nur an einfachen paramagnetischen Systemen durchgeführt

werden. Des Weiteren geben wir einen Überblick über die Strukturen und magnetischen Eigenschaften ausgewählter Beispiele von Eisen-Oxo-Clustern und heben vor allem diejenigen Eigenschaften heraus, die eine Tendenz hin zu den Merkmalen von MNPs zeigen (z.B. die Rolle der Oberflächenanisotropie, Verlust der Feinstruktur in EMR-Spektren). Schließlich geben wir einen kurzen Überblick über die kleinsten Eisenoxid-MNPs, die bisher synthetisiert wurden, und zeigen, wie EMR-Spektroskopie als eine sehr nützliche Methode zur Untersuchung der Eigenschaften solcher Systeme genutzt werden kann, um die Emergenz von Quantenverhalten bei schrumpfender Größe von MNPs nachzuweisen.

## 2. Nanomagnetismus: grundlegende Konzepte

Isolierte Ionen verhalten sich als Paramagnete, d.h., ihre Magnetisierung fluktuiert frei und mittelt sich auf null, so lange kein Magnetfeld angelegt wird. Nach Anlegen und Wiederausschalten eines Magnetfeldes relaxiert die Magnetisierung mit einer charakteristischen Zeit  $\tau$ . Die Relaxation hängt von mehreren verschiedenen Mechanismen ab, von denen der Orbach-Prozess, der mit der Gegenwart eines angeregten Niveaus bei der Energie  $\Delta$  verbunden ist, besonders wichtig ist. Die Relaxation hat ihren Ursprung in der Absorption und Emission von Phononen mit Energien nahe  $\Delta$ , und die Dynamik folgt einem Arrhenius-Gesetz. Das Entstehen einer Wechselwirkung zwischen Ionen bedingt eine Korrelation der individuellen Spins, die sich daraufhin kollektiv verhalten. Wenn die Zahl der korrelierten Spins,  $N$ , gegen unendlich geht, wird die Magnetisierung eingefroren.

In einem MNP, bei dem  $N$  groß, aber nicht unendlich ist, ist der Eindomänenzustand am meisten bevorzugt, d.h., alle



Dante Gatteschi ist seit 1980 Professor für Chemie an der Universität Florenz. Seine Forschungsinteressen, die anfangs auf der Untersuchung von Koordinationsverbindungen lagen, betreffen das Gebiet des molekularen Magnetismus, das er entscheidend mitprägte.



Claudio Sangregorio studierte Chemie an der Universität Florenz und promovierte dort im Gebiet Materialwissenschaften. Zurzeit forscht er am ISTM-Institut des italienischen CNR an nanoskopischen magnetischen Materialien für biomedizinische Anwendungen, magnetoplasmatisch aktiven Nanoheterostrukturen und molekularen High-Spin-Clustern.

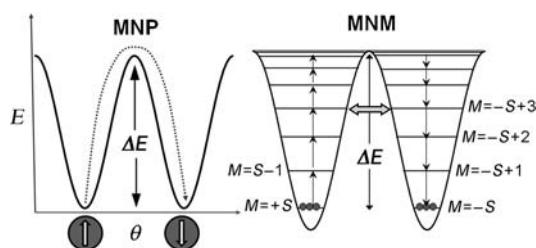


Maria Fittipaldi (Promotion in Physik, Leiden) ist Lecturer am Institut für Chemie der Universität Florenz. Ihre Forschungen gelten vor allem dem Studium nanostrukturierter magnetischer Materialien. Sie erforscht außerdem biologische und anorganische Systeme von Metallo- und Hämproteinen bis hin zu dotierten Halbleitern, mit dem Ziel, elektronische Strukturen mit Funktionen und Eigenschaften in Beziehung zu bringen.



Lorenzo Sorace (Promotion in Chemie, Florenz) ist Lecturer am Institut für Chemie der Universität Florenz. Seine Forschungsinteressen gelten der Anwendung von EPR-Spektroskopie zur Untersuchung der magnetischen Anisotropie in molekularen Nanomagneten, Seltenerdverbindungen und nanostrukturierten Systemen von organischen Radikalen bis hin zu Eisenoxid-Nanopartikeln.

beteiligten Spins bewegen sich simultan und verhalten sich wie ein einziger Gesamtspin. Die Magnetisierung relaxiert nach einem Arrhenius-Gesetz mit einer Barriere  $\Delta = KV$ , wobei  $V$  das Volumen des Partikels und  $K$  eine als Anisotropieenergiedichte bezeichnete Konstante ist. Wenn  $k_B T$  klein ist im Vergleich zur Energiebarriere der Reorientierung,  $\Delta$ , wird die Magnetisierung eingefroren, während sie bei hoher Temperatur wie in einem Paramagneten fluktuiert; man sagt, die Partikel sind in einem superparamagnetischen Zustand (Schema 1, links). Die Blocking-Temperatur,  $T_B$ , ist diejenige Temperatur, bei der die Relaxationszeit der Magnetisierung gleich der Zeitskala der für die Messung verwendeten Technik wird.<sup>[16]</sup>



**Schema 1.** Zusammenhang zwischen Energiebarriere und Reorientierung der Magnetisierung für MNPs (links) und MNMs (rechts).

Ein ähnliches Verhalten (Schema 1, rechts) wird in SMMs beobachtet: In diesem Fall ist das System durch einen Gesamtspin  $S$  charakterisiert, der aus der Kopplung zwischen den einzelnen paramagnetischen Zentren und der Anisotropie resultiert. Die Spinkopplung erzeugt eine Barriere für die Reorganisation der Magnetisierung gleich  $|D|S^2$  für ganzzahlige  $S$  und  $|D|(S^2-1/4)$  für halbzahlige  $S$ , wobei der Parameter  $D$  die Anisotropie beschreibt ( $D < 0$  für Anisotropie entlang der leichten Magnetisierungsachse). Das charakteristische magnetische Verhalten von MNMs und MNPs hängt dann von der magnetischen Anisotropie ab, und die entsprechende Beziehung zwischen den Parametern in MNMs und MNPs wird beschrieben durch  $K = -\alpha D S^2$  mit  $\alpha = N_A \rho / MW$  ( $N_A$  = Avogadro-Zahl,  $\rho$  = Dichte der Probe, MW = Molekulgewicht). Wir weisen darauf hin, dass ein systematischer Vergleich zwischen den beiden Größen bisher nicht versucht wurde. Die magnetische Anisotropie setzt sich aus mehreren Beiträgen zusammen: 1) Einzelionenanisotropie, die von der Geometrie der individuellen Ionen abhängt; 2) dipolare Anisotropie, die von der Wechselwirkung zwischen den Ionen verursacht wird; 3) Gestaltanisotropie. Für MNMs können mit Kenntnis des Kopplungsschemas die Terme für die Einzelionen- und dipolare Anisotropie berechnet werden, indem man die einzelnen Beiträge, gewichtet mit einem vom Spinzustand des Clusters abhängigen Koeffizienten, summiert. Da andererseits für MNPs der Beitrag jedes individuellen Ions nicht bestimmt werden kann, unterteilt man die Einzelionenanisotropie in zwei Klassen: 1) magnetokristalline Anisotropie, die sich auf den Partikelkern des MNP bezieht und gleich der Anisotropie des entsprechenden Festkörpers angenommen wird; 2) Oberflächenanisotropie, die von der niedrigen Symmetrie und Ko-

ordination der Oberflächenionen herröhrt, wie sie besonders bei ultrakleinen MNPs in großer Zahl vorkommen. Die Gestaltanisotropie schließlich hat ihren Ursprung in der magnetostatischen Energie und führt dazu, dass die Probe entlang ihrer längsten Achse leichter magnetisierbar ist. Dieser Term wird bei MNMs üblicherweise nicht berücksichtigt, obwohl gezeigt werden könnte, dass die räumliche Anordnung der magnetischen Ionen für die globale Anisotropie des Systems relevant ist.<sup>[12]</sup>

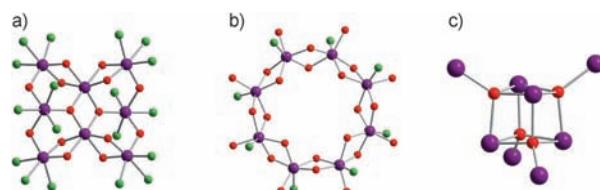
Ein anderer wichtiger Parameter für den Vergleich von MNMs und MNPs ist die Sättigungsmagnetisierung pro Eisenatom und pro Volumeneinheit. Sie liefert Informationen über die relative Orientierung der individuellen Spins und über die Spindichte im untersuchten Material. Mit dem Ziel, eine gemeinsame Basis für die Diskussion der magnetischen Eigenschaften dieser Systeme zu entwickeln, haben wir magnetische Sättigungsmomente und Anisotropiedichten aus Literaturdaten berechnet (Tabellen 1 und 2).<sup>[17]</sup>

Die Emergenz neuer Eigenschaften in Nanomagneten kann in EMR-Experimenten nachgewiesen werden.<sup>[12]</sup> Bei tiefer Temperatur werden diskrete Übergänge zwischen den aufgespaltenen Komponenten des Spingrundzustands  $S$  beobachtet. Mit steigendem  $n$  verkleinert sich die Lücke zwischen den niedrigen Energieniveaus, und die Quanteneigenschaften verschwinden. Ähnliche Ergebnisse werden bei steigendem  $T$  beobachtet. Auf der anderen Seite können die ersten Anzeichen von Quanteneffekten in kleinen MNPs durch die Beobachtung von Halbfeldresonanzen entsprechend Übergängen  $\Delta M = \pm 2$  nachgewiesen werden.<sup>[2,4]</sup>

### 3. Molekulare Nanomagnete: Strukturen und Eigenschaften

#### 3.1. Fe<sub>8</sub>

Die Zahl an molekularen Eisen-Oxo-Clustern ist sehr groß, und eine Entscheidung, ab welcher Zahl  $n$  von Eisenionen im Molekül wir unsere Übersicht beginnen, ist weitgehend willkürlich. Wir haben uns entschieden, bei  $n=8$  zu beginnen, da ein Cluster dieser Nuklearität (**Fe<sub>8</sub>Br**) der zweite je entdeckte SMM war<sup>[18]</sup> und sich als fundamental wichtig für das Verständnis von Quanteneffekten in dieser Klasse von Verbindungen erwiesen hat.<sup>[19]</sup> Die Struktur dieses Clusters, die von Wieghardt et al. beschrieben wurde,<sup>[20]</sup> ist in Abbildung 1a gezeigt, die seinen planaren Charakter erkennen lässt. Die Gegenwart vieler Eisen-Oxo-Dreiecke mit kon-



**Abbildung 1.** Unterschiedliche Topologien von Fe<sub>8</sub>-Clusterkernen:  
a) frustrierte planare Struktur, die zu  $S=10$  führt; b) Ringstruktur, die zu einem Grundzustand  $S=0$  führt; c) dreidimensionale Oxid-artige Struktur. lila Fe, rot O, grün Halogen.

kurrierenden antiferromagnetischen Wechselwirkungen er-  
gibt einen Grundzustand  $S=10$ .

Die Ergebnisse von EMR-Messungen und Studien mit inelastischer Neutronenstreuung lieferten Beweise für einen negativen  $D$ -Wert, entsprechend einer Anisotropie entlang der leichten Achse.<sup>[21]</sup> Die Spektren wurden im Rahmen des Gesamtspinmodells diskutiert<sup>[22]</sup> und zeigten eine gut aufge-  
löste Feinstruktur, was bedeutet, dass das magnetische Ver-  
halten der Moleküle völlig anders ist als das von MNPs. Die  
Anisotropiedichte des  $\text{Fe}_8$ -Kerns ist doppelt so groß wie die  
des kleinsten beschriebenen Maghämmit-MNP (Tabellen 1 und  
2). Die zugehörige Anisotropieenergie ist aber 10-mal klei-  
ner, weil das Volumen des  $\text{Fe}_8$ -Kerns ungefähr 25-mal kleiner  
ist als das des MNP.

Selbst für diesen relativ kleinen Wert  $n$  wurden unter-  
schiedliche Topologien und Strukturen beschrieben. Obwohl  
sich das Interesse bisher hauptsächlich auf Cluster mit einem  
Grundzustand  $S \neq 0$  konzentrierte, können auch Systeme mit  
Grundzustand  $S=0$  interessant sein, um den Übergang zwi-  
schen Paramagnet und Antiferromagnet bei zunehmender  
Größe des Clusters zu verfolgen. Der in Abbildung 1 b ge-  
zeigte oktagonale Ring, der zu der von Lippard et al.<sup>[23]</sup> ent-  
deckten Klasse von Fe-Rädern gehört, kann als Modell für  
eindimensionale Antiferromagnete betrachtet werden.<sup>[24]</sup>  
Tatsächlich sind die niedrigen Niveaus oberhalb des Grund-  
zustands  $S=0$  mit mehreren Techniken zugänglich. Eine de-  
taillierte Einkristall-HF-EPR-Studie ermöglichte die Be-  
stimmung der Spin-Hamilton-Parameter der niedrigsten  
Multipletts mit  $S \leq 4$ .<sup>[25]</sup> Die Daten konnten ebenfalls durch  
ein Dimermodell zweier Untergitter vom Zustand  $S=10$  mit  
uniaxialer Anisotropie reproduziert werden, was eine sehr  
präzise Bestimmung sowohl der Austauschkupplung als auch  
des Einzelionenbeitrags zur Anisotropie ermöglichte. Dies  
weist darauf hin, dass die Physik der Systeme hauptsächlich  
von diesen Termen des Spin-Hamiltonians bestimmt wird und  
andere Beiträge nur geringe Einflüsse haben.

Schließlich kann das in Abbildung 1 c gezeigte  $\text{Fe}_8$ -Mole-  
kül, bei dem vier  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Zentren über vier Sauerstoffatome mit  
vier äußeren  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Ionen verbrückt sind, als ein Analogon ei-  
ner 3D-Struktur aufgefasst werden. Tatsächlich erinnert diese  
Struktur an die  $\text{Fe}_8(\mu_4\text{-O})_4$ -Einheit in reinen Eisenmineralien,  
und die Fe-O-Bindungslängen befinden sich im Bereich der  
entsprechenden Bindungen im Maghämmit von Ferrihydrit.<sup>[26]</sup>  
Ein Grundzustand  $S=0$  wurde für diesen Cluster beschrie-  
ben.

### 3.2. Eisenoxid-Cluster

Abbildung 2 zeigt die Strukturen einiger typischer Mine-  
ralien, mit denen wir molekulare Systeme vergleichen wollen.  
Der  $\text{Fe}_{10}$ -Cluster, der erstmals von einem von uns beschrieben  
wurde,<sup>[27]</sup> entspricht einem Strukturausschnitt von Lepido-  
crocit,  $\alpha\text{-FeOOH}$  (Abbildung 3). Die Kernstruktur aus par-  
allelen Schichten von Fe- und O-Atomen und einer kubisch  
dichten Packung der Sauerstoffatome ist besonders stabil  
und wird in mehreren Verbindungen mit verschiedenen äu-  
ßeren Liganden gefunden.<sup>[28]</sup> Das magnetische Verhalten des  
 $\text{Fe}_{10}$ -Clusters ist durch einen Grundzustand  $S=0$  und das



Abbildung 3. Packung der Lepidocrocit-artigen  $\text{Fe}_{10}$ -Clusterkerne.<sup>[27]</sup>

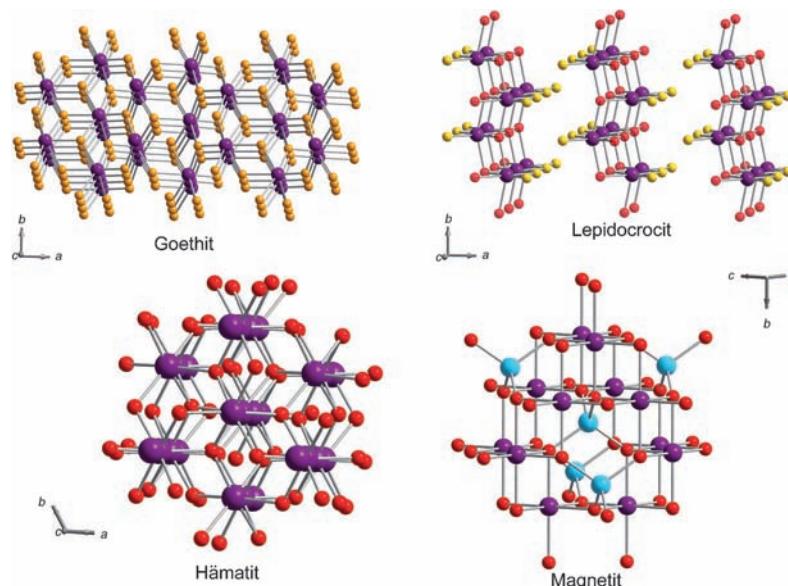


Abbildung 2. Strukturen von  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Mineralien. Lila oktaedrische Eisenzentren, cyan tetraedrische Eisenzentren, rot Sauerstoff, gelb Hydroxy.

Fehlen eines Maximums der Suszeptibilität charakterisiert, was auf Spinfrustrationseffekte hindeutet. Demzufolge führt die Gegenwart von eng benachbarten Spinzuständen nahe dem Grundzustand zu einem Bulk-artigen Verhalten. Etwas anders ist die Situation bei einem ähnlichen System, das von Godbole et al.<sup>[29]</sup> beschrieben wurde, bei dem die Messung der feldabhängigen Magnetisierung klare Indizien für einen feldabhängigen Spinzustandsübergang entsprechend einer mehr diskreten Niveaustuktur lieferte.

Bindungsweisen, wie sie für Hämatit typisch sind, wurden in einem System mit einem  $\text{Fe}_{14}\text{O}_{12}(\text{OH})_{16}$ -Kern beschrieben.<sup>[30]</sup> Magnetismusstudien sprechen für das Vorhandensein eines unkompenzierten magnetischen Moments, das infolge konkurrierender magnetischer Wechselwirkungen entsteht und dem Cluster eine gewisse Ähnlichkeit zu kleinen anti-ferromagnetischen MNPs verleiht, wie sie aus nanostrukturiertem Hämatit erhalten wurden.<sup>[31]</sup>

$\text{Fe}_9$ - und  $\text{Fe}_{17}$ -Cluster, die Strukturausschnitte von Magnetit entsprechen (**Fe<sub>9</sub>heiia** und **Fe<sub>17</sub>py**), wurden durch Evangelisti et al. beschrieben (Abbildung 4).<sup>[32]</sup> Suszeptibilitätsdaten für **Fe<sub>9</sub>heiia** und **Fe<sub>17</sub>py** lassen das Vorhandensein anti-

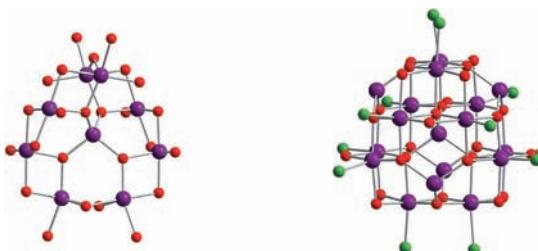


Abbildung 4. Magnetit-artige Clusterkerne **Fe<sub>9</sub>heiia** (links) und **Fe<sub>17</sub>py** (rechts).<sup>[32]</sup>

ferromagnetischer Wechselwirkungen erkennen, deren Tieftemperaturmaxima auf große Spingrundzustände schließen lassen. Für **Fe<sub>9</sub>heiia** wurde der beste Angleich mit  $S = 25/2$ ,  $g = 1.99$  und  $D = -0.07 \text{ cm}^{-1}$  erzielt, während für **Fe<sub>17</sub>py** die magnetischen Daten zunächst mit einem Grundzustand  $S = 35/2$  mit  $D = +0.33 \text{ cm}^{-1}$  angeglichen wurden;<sup>[32a]</sup> spätere Messungen bestätigten den Grundzustand, ergaben aber eine schwächere Anisotropie entlang der leichten Achse ( $D < 0$ ).<sup>[32b]</sup> Interessant ist vor allem, dass das magnetische Moment pro Volumeneinheit, das allein unter Berücksichtigung des Volumens des anorganischen Kerns erhalten wurde, sehr ähnliche Werte wie für Bulk-Magnetit annimmt (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1: Relevante Parameter ausgewählter Eisen-Oxo-Cluster als molekulare Nanomagnete.

Cluster <sup>[a]</sup>	$S$	$V_{\text{core}}^{[a]}$ [ $\text{\AA}^3$ ]	$D$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$K^{[b]}$ [ $10^6 \text{ erg cm}^{-3}$ ]	$M_S^{\text{vol}[c]}$ [ $\text{emu cm}^{-3}$ ]	$M_S^{[c]}$ [ $\mu_B/\text{Fe}$ ]	Oxidstruktur	Lit.
<b>Fe<sub>8</sub>Br</b>	10	441.8	-0.2	8.96	419.98	2.5	–	[18, 19]
<b>Fe<sub>9</sub>heiia</b>	25/2	426.3	-0.07	5.06	542.54	2.77	Magnetit	[32]
<b>Fe<sub>9</sub>hppta</b>	13/2	475.9	-0.15	2.62	257.91	1.47	–	[57]
<b>Fe<sub>10</sub>dbm</b>	0	418.2	–	–	–	k.A.	Lepidocrocit	[27]
<b>Fe<sub>10</sub>Mesal</b>	0	449.7	–	–	43.3	0.21	Lepidocrocit	[28]
<b>Fe<sub>10</sub>chp</b>	11	486.4	-0.03	1.51	400.55	2.1	–	[37ab]
<b>Fe<sub>11</sub>Bz</b>	1/2	529.8	–	–	59.71	0.31	–	[11]
<b>Fe<sub>11</sub>thme</b>	11/2	534.6	-0.46	5.19	187.07	0.98	–	[38]
<b>Fe<sub>12</sub></b>	2 <sup>[d]</sup>	488.98	k.A.	–	141.16	0.62	–	[58]
<b>Fe<sub>14</sub></b>	k.A.	k.A.	–	–	–	k.A.	Hämatit	[30]
<b>Fe<sub>16</sub></b>	15	719	0.09	2.82	386.9	1.87	–	[39]
<b>Fe<sub>17</sub>Bz</b>	2	k.A.	–	–	–	0.31	–	[10a]
<b>Fe<sub>17</sub>py</b>	35/2	718.1	-0.02	1.35	452.44	2.06	Magnetit	[32]
<b>Fe<sub>17</sub>heidi</b>	25/2	k.A.	–	–	–	1.47 <sup>[e]</sup>	Brucit	[33, 34]
<b>Fe<sub>19</sub>meth</b>	35/2	948.8	-0.03	1.52	343.7	1.85	Brucit	[35, 36]
<b>Fe<sub>30</sub></b>	0	5634	–	–	61.7 <sup>[f]</sup>	2.5 <sup>[f]</sup>	–	[40]

[a] Volumen des Clusterkerns, berechnet unter Berücksichtigung des Van-der-Waals-Volumens aller Eisenatome und der Atome der ersten Koordinationsphäre. k.A. = keine Angabe. [b] Anisotropieenergiendichte, berechnet mit  $K = |D| (\text{erg}) S^2 / V_{\text{core}} (\text{cm}^3)$ . [c] Sättigungsmagnetisierung, erhalten durch Messungen bei der niedrigsten berichteten Temperatur und 5 T, sofern nicht anders angegeben. [d] Der Grundzustand bezieht sich auf einen  $\text{Fe}_4^{III}\text{Fe}_4^{II}$ -Untercluster, die verbleibenden vier  $\text{Fe}^{II}$ -Zentren sind ungekoppelt. [e] Bestimmt aus der Differenz der Sättigungsmagnetisierungen aus Lit. [33, 34] und [35]. [f] Sättigungsmagnetisierung gemessen bei 0.5 K und 17.7 T.<sup>[40b]</sup>

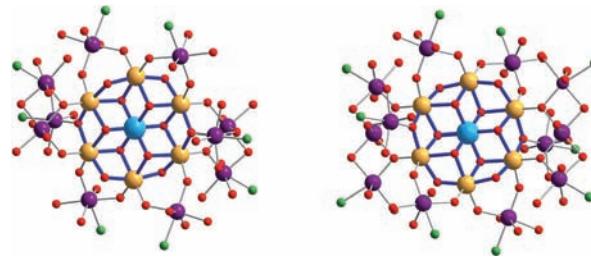


Abbildung 5. Strukturen der Cluster **Fe<sub>17</sub>heidi** und **Fe<sub>19</sub>heidi**, die im gleichen Kristall vorkommen. Die blauen Stäbe und unterschiedlichen Farben der Eisenzentren (blau, gelb, lila) verdeutlichen den Brucit-ähnlichen Aufbau der beiden Cluster (blau:  $\text{Fe}^{III}$ -Zentrum erster Generation, gelb:  $\text{Fe}^{III}$ -Zentren zweiter Generation, lila: periphere  $\text{Fe}^{III}$ -Zentren).

Powell et al. beschrieben gemischte Kristalle von Molekülen mit  $[\text{Fe}_{19}(\mu_3\text{-O})_6(\mu_3\text{-OH})_6(\mu_2\text{-OH})_8]$ - und  $[\text{Fe}_{17}(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_6(\mu_2\text{-OH})_{10}]$ -Kern (**Fe<sub>19</sub>heidi** bzw. **Fe<sub>17</sub>heidi**), die an der Oberfläche durch organische Liganden und Wassermoleküle koordiniert sind (Abbildung 5).<sup>[33]</sup> Die erhaltenen Cluster wurden von den Autoren als „crusts“ bezeichnet (für „cluster rust“ oder „captured rusts“), um damit deren starke Korrelation mit Eisenoxyhydroxid-Phasen zum Ausdruck zu bringen. Beide Cluster können als bestehend aus einem anorganischen Kern  $[\text{Fe}_7(\mu_3\text{-OH})_6(\mu_2\text{-OH})_4\{\mu_3\text{-O}\}\text{Fe}_2]^{3+}$  innerhalb einer Clusterschale beschrieben werden, wobei 10 (**Fe<sub>17</sub>heidi**) bzw. 12 (**Fe<sub>19</sub>heidi**) periphere  $\text{Fe}^{III}$ -Ionen außerhalb der Ebene liegen. Der Clusterkern stellt einen Ausschnitt aus einem planaren  $\{\text{Fe}(\text{OH})_2\}^+$ -Brucitgitter dar. Für die Spingrundzustände wurden Werte von  $S = 35/2$  für **Fe<sub>19</sub>heidi** und  $S = 25/2$  für **Fe<sub>17</sub>heidi** zugeordnet.<sup>[34]</sup> Die spätere magnetische Charakterisierung einer reinen Form der  $\text{Fe}_{19}$ -Spezies, die durch Verwendung eines anderen organischen Liganden er-

halten wurde (**Fe<sub>19</sub>meth**), deutete auf einen wahrscheinlicheren  $S = 33/2$ -Zustand hin.<sup>[35]</sup> Kürzlich wurde jedoch der  $S = 35/2$ -Zustand des letzteren Derivats durch Hochfeldmagnetisierungsmessungen und Einkristall-W-Band-EMR-Spektroskopie bestätigt.<sup>[36]</sup> Diese Technik lieferte interessante Ergebnisse, insofern die EMR-Pulverspektren keine aufgelöste Feinstruktur zeigten, was darauf schließen lässt, dass die große Zahl von Spins zu einem Verhalten in Richtung MNP führt. Die Einkristall-W-Band-Spektren kehren diese Sichtweise hingegen teilweise wieder um, da hier in bestimmten Orientierungen klare Feinstrukturen beobachtet werden. Des Weiteren deutete die Analyse der experimentell bestimmten magnetischen Anisotropie dieses Cluster unter Verwendung eines einfachen Modells auf einen dominanten Beitrag der äußeren Ionen zur Gesamtanisotropie des Moleküls hin – ganz analog zum dominanten Beitrag der Oberflächenionen zur magnetischen Anisotropie des MNP. Die Verbindung **Fe<sub>19</sub>meth** kann deshalb als ein wichtiges Brückenglied zwischen MNMs und MNPs betrachtet werden, da es magnetisches Verhalten beider Materialklassen aufweist.

### 3.3. Cluster mit nicht-natürlichen Kernstrukturen

Zum Abschluss unserer Betrachtungen beschreiben wir einige Beispiele von Clustern, bei denen durch geeignete Wahl der Liganden Strukturen erzeugt werden können, wie sie in der Natur nicht gefunden werden. Das erste Beispiel ist ein zehnkerniger Käfig mit  $S = 11$ -Grundzustand, den Winnpenny und Mitarbeiter im Jahr 1996 beschrieben haben<sup>[37a]</sup> und für den später SMM-Verhalten bei tiefer Temperatur nachgewiesen wurde.<sup>[37b]</sup> Ein anderes Beispiel ist ein elfkerniger Cluster mit  $S = 11/2$ -Grundzustand,<sup>[38]</sup> dessen magnetische Eigenschaften bei tiefer Temperatur mit dem Parameter  $D = -0.46 \text{ cm}^{-1}$  unter Annahme einer nicht vernachlässigbaren rhombischen Anisotropie interpretiert wurden. In Übereinstimmung mit der Anisotropie entlang der leichten Achse wurde eine magnetische Hysterese molekularen Ursprungs beobachtet. In einer kürzlich beschriebenen Studie wurde ein 16-kerniger Cluster mit hohem Spingrundzustand synthetisiert und durch magnetische Messungen und Mößbauer-Spektroskopie charakterisiert.<sup>[39]</sup>

Neben den oben beschriebenen Fällen wurden einige 17-kernige Cluster verschiedener Topologien beschrieben, die in ihren magnetischen Eigenschaften deutlich variieren (Tabelle 1).<sup>[10]</sup>

Mit Blick auf die Herstellung größerer Kerne wurden mit Polyoxyometallaten (POMs) spektakuläre Fortschritte erzielt.<sup>[40]</sup> Das relevanteste System aus dieser Klasse ist das **Fe<sub>30</sub>**-Molekül, bei dem sich 30 Fe<sup>III</sup>-Ionen an den Ecken eines hochsymmetrischen Ikositododekaeders befinden und dergestalt eine antiferromagnetische hohle Kugel aufbauen. Diese Spezies kann als ein nulldimensionales Analogon des planaren Kagomé-Gitters betrachtet werden, das aus eckenverknüpften Dreiecken, die um Sechsecke herum angeordnet sind, aufgebaut ist. Das klassische Heisenberg-Modell, das auf einem Tripartit-Gitter basiert, ist in guter Übereinstimmung mit den experimentellen magnetischen Daten. Der lineare Anstieg der Magnetisierung im zu einem Sättigungs-

wert ansteigenden Magnetfeld wurde dadurch erklärt, dass im Nullfeld die Vektoren, die die drei Untergitter beschreiben, koplanar sind und einen Winkel von  $120^\circ$  aufspannen und sich dann mit ansteigendem Magnetfeld in Feldrichtung ausrichten, um beim Sättigungsfeld schließlich kollinear zu werden.<sup>[41]</sup> Das Modell war jedoch nicht in der Lage, die differentiellen Suszeptibilitätsdaten unterhalb 5 K und die Abwesenheit charakteristischer Quanteneffekte in der  $M$ - $H$ -Kurve zu erklären (Plateau und Stufen), die Vorhersagen zufolge unterhalb ca. 50 mK auftreten sollten.<sup>[41]</sup> Beide Abweichungen vom einfachsten Modell konnten kürzlich begründet werden, wenn eine zweiparametrische Wahrscheinlichkeitsverteilung für die 60 direkten Nachbarwechselwirkungen mit einbezogen wurde.<sup>[42]</sup>

Der sicher interessante Aspekt im Kontext dieses Kurzaufsatzes ist die Feststellung, dass **Fe<sub>30</sub>** eine „tote“ Schale hat, d.h., eine magnetisch ungeordnete äußere Lage von der Art, wie sie kürzlich in ultrakleinen MNPs (siehe folgender Abschnitt) gefunden wurde. Eine Untersuchung von **Fe<sub>30</sub>** basierend auf diesem Ansatz könnte Ergebnisse über die Eigenschaften von MNPs liefern, wie sie vor kurzem ganz ähnlich für **Fe<sub>19</sub>meth** erzielt wurden.<sup>[36]</sup>

## 4. Magnetische Nanopartikel

Es gibt nur sehr wenige Berichte zu extrem kleinen Eisenoxid-MNPs ( $d < 2 \text{ nm}$ ; Tabelle 2).<sup>[43,44]</sup> Mehr Arbeiten wurden zu Eisenoxid-MNPs im Größenbereich zwischen 2 und 3 nm veröffentlicht (Tabelle 2).<sup>[45–48]</sup> Die Kontrolle der Struktur kleiner MNPs ( $d < 3 \text{ nm}$ ) ist nach wie vor mehr eine Kunst denn eine etablierte Technik. Mehrere Herstellungsprozeduren wurden vorgeschlagen, darunter thermische Zersetzung,<sup>[46]</sup> Ausfällung in räumlich eingeschränkten Medien,<sup>[14,45,49,50]</sup> Kopräzipitation,<sup>[43]</sup> polymerbasierte Methoden<sup>[51]</sup> und Sol-Gel-Verfahren.<sup>[52]</sup> Chaudret und Mitarbeiter beschrieben eine Methode, mit der ausgehend von der metallorganischen Vorstufe  $[\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)]_2$  und unter Einsatz

**Tabelle 2:** Sättigungsmagnetisierung ( $M_s$ ) und magnetische Anisotropie ( $K$ ) von Eisenoxid-MNPs unterschiedlicher Größen ( $d$ ).

Probe	$d$ [nm]	$M_s^{\text{vol}}$ [emu cm <sup>-3</sup> ]	$M_s$ [ $\mu_B/\text{Atom}$ ] <sup>[a]</sup>	$K$ [ $10^6 \text{ erg cm}^{-3}$ ]	Lit.
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	2.5	142.1	0.42 (5 K)	4.7	[45]
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	2.8–3	53.9–115.6	0.16–0.34 (2 K)	1.26	[46a]
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	3.5	292.5	0.85 (1.8 K)	2.3	[14]
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	3.1	156.8	0.46 (2.5 K)	0.67	[15]
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	7	349.9	1.02 (1.8 K)	0.16	[4]
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	5			0.58	[48]
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	2.5			< 0.5	[48]
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	3.5	48.5	0.14 (5 K)		[47]
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	3.9	207.3	0.6 (5 K)		[47]
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	1.5	63.7 <sup>[b]</sup>	0.19 (5 K)		[42b]
	2.2	254.8 <sup>[b]</sup>	0.74 (5 K)		
	3.0	249.9 <sup>[b]</sup>	0.73 (5 K)		
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Bulk	362.6	1.06	0.01	[59]
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Bulk	459	1.24	0.01, 0.11	[59, 60]

[a] Dies Messtemperatur ist in Klammern angegeben. [b] Daten wurden aus den Diagrammen in der Originalliteratur ermittelt.

von Aminen, um die Partikel gut voneinander getrennt zu halten, akzeptabel monodisperse Maghämít-Partikel von ungefähr 2.8 nm Durchmesser erhalten wurden; allerdings wurde die mittlere Größe nur durch magnetische Messungen ermittelt.<sup>[46a]</sup> Mößbauer- und HRTEM-Daten waren in Übereinstimmung mit kubischem Maghämít. Die ermittelten Abmessungen entsprechen ungefähr 420 Eisenionen für ein sphärisches MNP.

Empfindliche Parameter für die Partikelgröße sind die Sättigungsmagnetisierung,  $M_s$ , und die Anisotropiedichte,  $K$ . Qualitativ hängen beide vom Verhältnis  $N_s$  zwischen Oberflächenionen und Ionen im Partikelinneren ab. Ein großes  $N_s$  erniedrigt die Symmetrie des Partikels und induziert eine Abnahme von  $M_s$  und einen Anstieg von  $K$ . Tatsächlich wird eine Abnahme der Sättigungsmagnetisierung mit sinkender Größe von Maghämít-MNPs beobachtet (Tabelle 2). Dieser Trend wurde im Sinne eines Kern-Schale-Modells bestehend aus einem Clusterkern mit der Struktur des Festkörpers und einer magnetisch ungeordneten äußeren Lage mit anderer Koordinationszahl und -symmetrie der Fe-Ionen als im Kern interpretiert. Monte-Carlo-Simulationen auf der Grundlage dieses Kern-Schale-Modells<sup>[53]</sup> konnten die beobachteten Ergebnisse korrekt reproduzieren und ließen den Schluss zu, dass bereits bei Nanopartikeln von 2.5 nm Größe 95 % der Fe-Ionen zur äußeren Schale und nur 17 Fe-Ionen zum Kern gehören.

Für die ungeordnete Lage wurde experimentell eine gleichbleibende Dicke von 1 nm gefunden, unabhängig von der Größe des Partikels.<sup>[46]</sup> Demortière et al.<sup>[45]</sup> bemerkten, dass diese Dicke einer kristallinen Elementarzelle von  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$  entspricht (0.834/0.839 nm),<sup>[54]</sup> und dass dies signifikante Auswirkungen auf die Eigenschaften sehr kleiner Nanopartikel hat, die möglicherweise nur einige Elementarzellen enthalten.<sup>[47]</sup> Die Dicke dieser „toten“ Schale ist in Übereinstimmung mit durchschnittlichen Werten, wie sie mit verschiedenen Techniken für größere Partikel erhalten wurden (siehe Zitationen in Lit. [46]). Für die Sättigungsmagnetisierung der Schale wurde ein Wert von 30 emug<sup>-1</sup> gefunden. Für den Kern wurde ein Wert von 91 emug<sup>-1</sup> gefunden, der nahe dem Wert von Bulk- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  liegt (Tabelle 2).<sup>[46]</sup> Ähnliche Betrachtungen gelten für die Anisotropiedichte,  $K$ , die mit steigendem  $d$  in Richtung des Bulk-Wertes geht (Tabelle 2).

Es ist interessant, diese Trends mit dem Verhalten hinreichend großer MNMs zu vergleichen, unter anderem mit dem Ziel, einen Grenzwert für die magnetische Anisotropie sehr kleiner MNPs zu bestimmen (Tabelle 1 und Abbildung 6). Bei Systemen mit  $20 > n > 16$  steigt  $K$  mit sinkender Zahl der Fe-Ionen im Cluster: Dieser Trend folgt ungefähr dem für MNPs beobachteten Verhalten. Bei weiterer Verkleinerung der Cluster beginnt die relative Anordnung der Eisenionen eine immer wichtigere Rolle zu spielen, bis man schließlich beim Extremfall der Einzelionenanisotropie in einem einkernigen Komplex anlangt.

Ein anderer entscheidender Punkt, den es zu beachten gilt, ist der Vergleich der Schalendicken von MNMs und MNPs. Obwohl für MNMs eine klare Identifizierung der magnetischen Oberfläche in den meisten Fällen nicht möglich ist, kann eine Betrachtung von **Fe<sub>19</sub>meth** nützliche Einblicke in diesen Aspekt bieten. Wie in Abschnitt 3.2 erwähnt wurde,

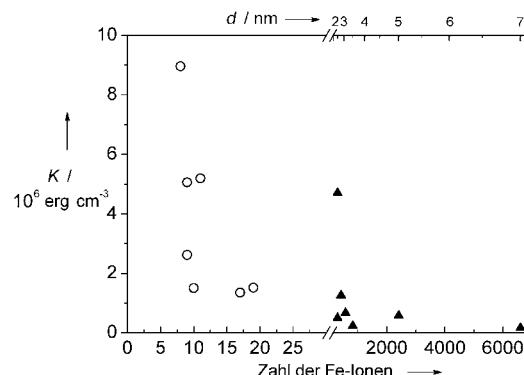
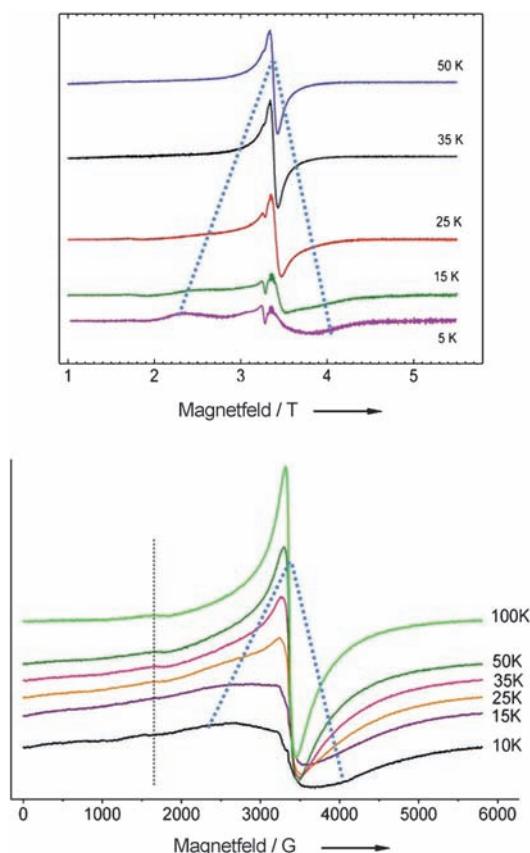


Abbildung 6. Verlauf der Anisotropiekonstanten (aus Literaturdaten) als Funktion der Größe von MNMs (leere Kreise und MNPs (schwarze Dreiecke).

liefern die 12 peripheren Fe<sup>III</sup>-Ionen, die auf der Grundlage der großen Ähnlichkeit ihrer Koordinationssphären als „Schale“ identifiziert werden können, einen dominanten Beitrag zur Gesamtanisotropie.<sup>[36]</sup> In diesem Fall befinden sich geschätzte 60 % der Fe<sup>III</sup>-Ionen auf der Oberfläche, woraus sich entsprechend der Koordinationslänge eines einzelnen Ions eine Schalendicke von 2 Å ergibt. Dieser Befund ist den Verhältnissen bei MNPs gegenüberzustellen, bei denen die „tote“ Schale jenseits der Oberflächenschicht deutlich tiefer in das Partikel hineinreicht.<sup>[43]</sup> Es ist jedoch zu bedenken, dass sich in **Fe<sub>19</sub>meth** die Fe<sup>III</sup>-Ionen der zweiten Generation strukturell von einem Bulk-Eisen(III) unterscheiden, da ihre nächsten Nachbarn die 12 Oberflächenionen sind. Es kann also argumentiert werden, dass das einzige reine Kern-Ion in **Fe<sub>19</sub>meth** das Ion der ersten Generation ist (siehe Abbildung 5 für die Ionengenerationen in Fe<sub>19</sub>-Clustern), das durch eine reguläre trigonale Verzerrung charakterisiert ist. Diese Situation würde ein Kern/Schale-Verhältnis von ungefähr 95 % ergeben, ähnlich wie es für MNPs beobachtet wird. Diese Überlegung ist aber rein spekulativ, weil sie nur auf einem einzelnen und relativ kleinen Cluster basiert. Viel mehr Beispiele größerer Eisen-Oxo-Cluster mit wohlcharakterisierten magnetischen Eigenschaften wären nötig, um eine Antwort auf die Frage zu finden, was in einem MNM die Schale darstellt.

Neben magnetischen Messungen wurden auch EMR-Messungen zur Charakterisierung von MNPs eingesetzt, wenngleich es keine breit akzeptierte Interpretation der experimentellen Spektren gibt.<sup>[55]</sup> In neueren Studien wurde gezeigt, dass EMR sehr empfindlich für Quanteneffekte in kleinen MNPs ist.<sup>[2-4, 14]</sup>

Besonders interessante Ergebnisse fand man in EMR-Messungen von Maghämít/Magnetit-MNPs, die in den Nanobioreaktoren Ferritin und LiDps synthetisiert wurden<sup>[3, 14]</sup> und ungefähr 4000 bzw. 400 Fe-Zentren enthalten. Die X-Band-EMR-Spektren (9 GHz) dieser MNPs zeigen ein Temperaturverhalten, das dem der W-Band-Pulverspektren (95 GHz) des **Fe<sub>19</sub>meth**-Clusters stark ähnelt (Abbildung 7).<sup>[4, 36]</sup> Die Hauptresonanz verbreitert sich mit sinkender Temperatur. Der Grund hierfür ist eine schwächer werdende Fluktuation der Magnetisierung mit sinkender Temperatur, was dazu führt, dass die thermische Mittelung reduziert wird, sodass



**Abbildung 7.** Vergleich des thermischen Verhaltens der EMR-Pulverspektren von **Fe<sub>19</sub>meth** im W-Band (links) und von **Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**-MNPs im X-Band (rechts). Die Kurven verdeutlichen den Effekt der Anisotropie (blaue gestrichelte Linie) auf das Spektrum. Die vertikale gepunktete Linie in den X-Band-Spektren zeigt den Übergang  $\Delta M = \pm 2$  an.

das Anisotropiefeld des MNP einen effektiveren Einfluss auf die Resonanzposition bekommt.

Die EMR-Spektren von MNPs weisen verschiedene Merkmale auf, die entsprechend auch in den **Fe<sub>19</sub>meth**-Spektren gefunden werden: ein Signal bei halbem Feld,  $B_0/2$ , und das Auftreten einer scharfen Linie bei hoher Temperatur, deren Ursprung allerdings noch nicht geklärt ist. Das Auftreten dieser Signale bot Grund zur Entwicklung eines quantenmechanischen Ansatzes zur Analyse der EMR-Spektren von MNPs, vor allem auch deshalb, weil klassische Modelle die experimentellen Spektren nicht zu reproduzieren vermochten.

In Analogie zu dem in Abschnitt 2 beschriebenen Ansatz zur Beschreibung molekularer Cluster wird bei der Anwendung eines quantenmechanischen Ansatzes jedem Partikel ein Gesamtspin  $S$  zugewiesen, der durch die Austauschwechselwirkung bestimmt ist. Der Spin-Hamiltonian, der zur Beschreibung der EMR-Spektren eines MNP verwendet wird, enthält dann sowohl Zeeman- als auch ZFS-Wechselwirkungen (ZFS=zero-field splitting) in Beziehung zum Gesamtspin. Wegen des dominanten Oberflächenbeitrages zur Anisotropie kann der ZFS-Term für sehr kleine MNPs als axial angenommen werden. In diesem Rahmen wird das Auftreten eines  $B_0/2$ -Signals der Nicht-Koinzidenz zwischen dem äußeren Feld ( $\mathbf{B}_0$  im Zeeman-Term) und der Richtung

der leichten Achse (ZFS-Term) zugeschrieben, d.h., die Quantisierungsachse befindet sich in einer Zwischenorientierung zwischen den beiden Richtungen. Dies führt zu einer Einmischung von benachbarten  $M$ -Zuständen, die in der Beobachtung eines Signals bei  $B_0/2$  resultiert, das durch anderfalls verbotene Übergänge  $M \rightarrow M + 2$  verursacht wird. Dieses Ergebnis lässt den diskreten Charakter von Energieniveaus erkennen und belegt damit die gequantelte Natur dieser Systeme.

Ein wichtiger Parameter, der die relative Intensität der Resonanzen  $B_0$  und  $B_0/2$  in den EMR-Spektren bestimmt, ist das Verhältnis zwischen den ZFS- und Zeeman-Termen. Dieser Wert ist für im X-Band vermessene MNPs, die in LiDps und Ferritin mineralisiert wurden, und für im W-Band vermessenes **Fe<sub>19</sub>meth** zufällig ähnlich. Diese zufällige Koinzidenz macht einen direkten Vergleich der beiden Systeme besonders geeignet.<sup>[4]</sup>

Bei der Anwendung des Gesamtspinmodells sind dessen Einschränkungen jedoch nicht außer Acht zu lassen, vor allem diejenige, dass es niedrige angeregte Spinnmultiplizitäten vernachlässigt. Mit dem, was wir über SMMs wissen, kommen wir zu der Einschätzung, dass das Temperaturverhalten der EMR-Spektren von MNPs größtenteils dem Beitrag angeregter  $S$ -Zustände zuzuschreiben ist, und nicht nur der Besetzung von  $M$ -Niveaus höherer Energien innerhalb des  $S$ -Grundzustandes.

Bei ansteigender Temperatur werden nicht nur angeregte Zustände besetzt, vielmehr kann sich auch der Einfluss des Spinaustauschs verändern. In erster Näherung kann die Oberfläche des MNP bezüglich der Austauschwechselwirkungen als ein zweidimensionales magnetisches Gitter betrachtet werden, im Unterschied zu dem dreidimensionalen Gitter der Kern-Ionen. Mit sinkender Größe des MNP wird dieses zweidimensionale magnetische Gitter eine immer wichtigere Rolle spielen. Die Austauschwechselwirkung wird hierbei geschwächt, sodass es sinnvoll ist anzunehmen, dass bei hoher Temperatur Kern- und Oberflächenspins effektiv unabhängig voneinander sind.

## 5. Schlussbemerkungen

In diesem Kurzaufsatz haben wir anhand einiger repräsentativer Beispiele gezeigt, wie der Vergleich der strukturellen und magnetischen Eigenschaften von MNMs und MNPs helfen kann, ein tieferes Verständnis des magnetischen Verhaltens im Zwischenbereich zwischen molekularen und Bulkobjekten zu gewinnen.

Insbesondere haben wir versucht, ein gemeinsames Fundament zu entwickeln, indem wir die relevantesten magnetischen Merkmale beider Klassen direkt miteinander verglichen und dazu die relevanten physikalischen Größen in den gleichen Einheiten ausdrücken und die gleichen Konzepte zur Beschreibung beider Klassen anwenden. Demnach kann das Studium zunehmend großer molekularer Cluster wertvolle Informationen liefern, um die Entwicklung von Oberflächenanisotropie und einer „Spin-toten“ Schicht zu modellieren, die entscheidende Merkmale zur Erklärung des Verhaltens sehr kleiner MNPs sind.

Aber auch wenn sich die Größen von MNMs und MNPs allmählich einander annähern, verbleibt doch eine beträchtliche Lücke aufgrund der großen Differenz in der Zahl der wechselwirkenden magnetischen Ionen (30 in MNMs und ca. 400 in MNP). Es besteht daher ein Bedarf einerseits an der Synthese sehr kleiner Eisenoxid-MNPs (< 1.5 nm) und andererseits an der Synthese molekularer Cluster mit einer sehr viel größeren Zahl an Oxo-verbrückten Fe-Ionen als bisher beschrieben. Es ist bemerkenswert, dass trotz zweier Jahrzehnte intensiver Bemühungen um die Synthese großer molekularer Eisen-Oxo-Cluster<sup>[56]</sup> sich die Zahl solcher Systeme, deren magnetische Eigenschaften hinsichtlich Grundzustand, Sättigungsmagnetisierung und Anisotropie (Größe und Orientierung) sorgfältig charakterisiert wurden, an den Fingern einer Hand abzählen lässt. Dieses Fehlen detaillierter Informationen hat zur Folge, dass das Erkennen von Trends und die Extrapolation auf MNP-Verhalten weitgehend auf qualitativen Betrachtungen beruht. Wir meinen, dass Forschungen in diese Richtung zu wichtigen Ergebnisse führen werden, um ein besseres Verständnis von der Emergenz von MNP-Eigenschaften in MNMs und umgekehrt zu erlangen.

Eingegangen am 1. August 2011,  
veränderte Fassung am 13. Januar 2012  
Online veröffentlicht am 3. April 2012

- [1] a) T. Hyeon, *Chem. Commun.* **2003**, 927; b) *Nanomagnetism and Spintronics* (Hrsg.: T. Shinjo), Elsevier, Amsterdam, **2009**; c) *Magnetism in Medicine: A Handbook* (Hrsg.: W. Andra, H. Nowak), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**; d) A. K. Gupta, M. Gupta, *Biomaterials* **2005**, 26, 3995; e) Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, J. Dobson, *J. Phys. D* **2003**, 36, R167.
- [2] N. Noginova, T. Weaver, E. P. Giannelis, A. B. Bourlinos, V. A. Atsarkin, V. V. Demidov, *Phys. Rev. B* **2008**, 77, 014403.
- [3] H. Li, M. T. Klem, K. B. Sebby, D. J. Singel, M. Young, T. Douglas, Y. U. Idzerda, *J. Magn. Magn. Mater.* **2009**, 321, 175.
- [4] M. Fittipaldi, C. Innocenti, P. Ceci, C. Sangregorio, L. Castelli, L. Sorace, D. Gatteschi, *Phys. Rev. B* **2011**, 83, 104409.
- [5] J. Tejada, X. X. Zhang, E. delBarco, J. M. Hernandez, E. M. Chudnovsky, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 79, 1754.
- [6] a) A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A. L. Barra, L. C. Brunel, M. Guillot, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5873; b) R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature* **1993**, 365, 141.
- [7] a) L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara, *Nature* **1996**, 383, 145; b) J. R. Friedman, M. P. Sarachik, J. Tejada, R. Ziolo, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 76, 3830.
- [8] R. Sessoli, J. Villain, D. Gatteschi, *Molecular Nanomagnets*, Oxford University Press, Oxford, **2006**.
- [9] a) „Metal Sites in Proteins and Models“: A. K. Powell in *Structure and Bonding*, Vol. 88 (Hrsg.: H. A. O. Hill, P. J. Sadler, A. J. Thomson), Springer, Berlin, **1997**, p. 1; b) D. J. Price, F. Lioni, R. Ballou, P. T. Wood, A. K. Powell, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **1999**, 357, 3099; c) K. L. Taft, G. C. Papaefthymiou, S. J. Lippard, *Science* **1993**, 259, 1302.
- [10] a) W. Micklitz, V. McKee, R. Lynn Rardin, L. E. Pence, G. C. Papaefthymiou, S. G. Both, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8061; b) S. Parsons, G. A. Solan, R. E. P. Winpenny, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1987.
- [11] S. M. Gorun, G. C. Papaefthymiou, R. B. Frankel, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 3337.
- [12] M. Fittipaldi, L. Sorace, A. L. Barra, C. Sangregorio, R. Sessoli, D. Gatteschi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 6555.
- [13] E. Chiancone, P. Ceci, A. Ilari, F. Ribacchi, S. Stefanini, *Bio-metals* **2004**, 17, 197.
- [14] P. Ceci, E. Chiancone, O. Kasyutich, G. Bellapadrona, L. Castelli, M. Fittipaldi, D. Gatteschi, C. Innocenti, C. Sangregorio, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 709.
- [15] M. Uchida, M. T. Klem, M. Allen, P. Suci, M. Flenniken, E. Gillitzer, Z. Varpniss, L. O. Liepold, M. Young, T. Douglas, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 1025.
- [16] A. H. Morrish, *The Physical Principles of Magnetism*, Wiley-Interscience, New York, **1962**.
- [17] Die Volumen der MNPs wurden anhand ihres mittleren Durchmessers ermittelt, während bei den MNMs die Volumen der Van-der-Waals-Oberfläche des Clusterkerns (d.h. der Eisenzentren und der Atome ihrer ersten Koordinationssphäre) mit dem Programm Discovery Studio 3.0 berechnet wurden. Siehe: <http://www.accelrys.com/products/discovery-studio/>.
- [18] A. L. Barra, P. Debrunner, D. Gatteschi, C. E. Schulz, R. Sessoli, *Europhys. Lett.* **1996**, 35, 133.
- [19] a) C. Sangregorio, T. Ohm, C. Paulsen, R. Sessoli, D. Gatteschi, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 4645; b) W. Wernsdorfer, R. Sessoli, *Science* **1999**, 284, 133.
- [20] K. Wieghardt, K. Pohl, I. Jibril, J. Huttner, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 66; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 77.
- [21] a) A. L. Barra, D. Gatteschi, R. Sessoli, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 1608; b) R. Caciuffo, G. Amoretti, A. Murani, R. Sessoli, A. Caneschi, D. Gatteschi, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 81, 4744.
- [22] a) A. L. Barra, A. Caneschi, A. Cornia, D. Gatteschi, L. Gorini, L. P. Heiniger, R. Sessoli, L. Sorace, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 10754; b) E. Livio, S. Carretta, G. Amoretti, *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 3361; c) A. Wilson, J. Lawrence, E. C. Yang, M. Nakano, D. N. Hendrickson, S. Hill, *Phys. Rev. B* **2006**, 74, 140403.
- [23] K. L. Taft, C. D. Delfs, G. C. Papaefthymiou, S. Foner, D. Gatteschi, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 823.
- [24] O. Waldmann, R. Koch, S. Schromm, J. Schülein, P. Müller, I. Bernt, R. W. Saalfrank, F. Hampel, E. Balthes, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 2986.
- [25] J. Dreiser, O. Waldmann, G. Carver, C. Dobe, H.-U. Güdel, H. Weihe, A.-L. Barra, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 8729.
- [26] P. Baran, R. Boća, I. Chakraborty, J. Giapintzakis, R. Herchel, Q. Huang, J. E. McGrady, R. G. Raptis, Y. Sanakis, A. Simopoulos, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 645.
- [27] A. Caneschi, A. Cornia, A. C. Fabretti, D. Gatteschi, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2862; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2716.
- [28] a) S. Asirvatham, M. A. Khan, K. M. Nicholas, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 2006; b) T. Glaser, T. Lugger, R.-D. Hoffmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2356.
- [29] M. D. Godbole, O. Roubeau, A. M. Mills, H. Kooijman, A. L. Spek, E. Bouwman, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 6713.
- [30] J. Burger, P. Klüfers, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 801; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 776.
- [31] C. Carbone, F. Di Benedetto, C. Sangregorio, P. Marescot, L. A. Pardi, L. Sorace, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 9988.
- [32] a) G. W. Powell, H. N. Lancashire, E. K. Brechin, D. Collison, S. L. Heath, T. Mallah, W. Wernsdorfer, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 5896; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5772; b) M. Evangelisti, A. Candini, A. Ghirri, M. Affronte, G. W. Powell, I. A. Gass, P. A. Wood, S. Parsons, E. K. Brechin, D. Collison, S. L. Heath, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 97, 167202.
- [33] A. K. Powell, S. L. Heath, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1290; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 930.
- [34] A. K. Powell, S. L. Heath, D. Gatteschi, L. Pardi, R. Sessoli, G. Spina, F. Del Giallo, F. Pieralli, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2491.
- [35] J. C. Goodwin, R. Sessoli, D. Gatteschi, W. Wernsdorfer, A. K. Powell, S. L. Heath, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 1835.

- [36] L. Castelli, M. Fittipaldi, A. K. Powell, D. Gatteschi, L. Sorace, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8145.
- [37] a) C. Benelli, S. Parsons, G. A. Solan, R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1967; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1825; b) C. Benelli, J. Cano, Y. Journaux, R. Sessoli, G. A. Solan, R. E. P. Winpenny, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 188.
- [38] L. F. Jones, E. K. Brechin, D. Collison, M. Helliwell, T. Mallah, S. Piligkos, G. Rajaraman, W. Wernsdorfer, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6601.
- [39] A. M. Ako, V. Mereacre, Y. Lan, C. E. Anson, A. K. Powell, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 4366.
- [40] a) A. Müller, S. Sarkar, S. Q. N. Shah, H. Bögge, M. Schmidt-mann, S. Sarkar, P. Kögerler, B. Hauptfleisch, A. Trautwein, V. Schünemann, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3435; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3238; b) A. Müller, M. Luban, C. Schröder, R. Modler, P. Kögerler, M. Axenovich, J. Schnack, P. C. Canfield, S. Bud'ko, N. Harrison, *ChemPhysChem* **2001**, *2*, 517.
- [41] C. Schröder, H. Nojiri, J. Schnack, P. Hage, M. Luban, P. Kögerler, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 017205.
- [42] C. Schröder, R. Prozorov, P. Kögerler, M. D. Vannette, X. Fang, M. Luban, A. Matsuo, K. Kindo, A. Müller, A. M. Todea, *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 224409.
- [43] A. Millan, A. Urtizberea, N. J. O. Silva, F. Palacio, V. S. Amaral, E. Snoeck, V. Serin, *J. Magn. Magn. Mater.* **2007**, *312*, L5.
- [44] D. Bonacchi, A. Caneschi, D. Dorignac, A. Falqui, D. Gatteschi, D. Rovai, C. Sangregorio, R. Sessoli, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2016.
- [45] A. Demortière, P. Panissod, B. P. Pichon, G. Pourroy, D. Guillou, B. Donnio, S. Begin-Colin, *Nanoscale* **2011**, *3*, 225.
- [46] a) A. Glaria, M. L. Kahn, A. Falqui, P. Lecante, V. Colliere, M. Respaud, B. Chaudret, *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 2035; b) B. H. Kim, N. Lee, H. Kim, K. An, Y. I. Park, Y. Choi, K. Shin, Y. Lee, S. G. Kwon, H. B. Na, J.-G. Park, T.-Y. Ahn, Y.-W. Kim, W. K. Moon, S. H. Choi, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12624.
- [47] M. P. Morales, M. Andres-Verges, S. Veintemillas-Verdaguer, M. I. Montero, C. J. Serna, *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, *203*, 146.
- [48] J. M. Vargas, E. Lima, R. D. Zysler, J. G. S. Duque, E. de Biasi, M. Knobel, *Eur. Phys. J. B* **2008**, *64*, 211.
- [49] K. Gilmore, Y. U. Idzerda, M. T. Klem, M. Allen, T. Douglas, M. Young, *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 10B301.
- [50] a) N. Feltin, M. P. Pileni, *Langmuir* **1997**, *13*, 3927; b) Y. Lee, J. Lee, C. J. Bae, J.-G. Park, H.-J. Noh, J.-H. Park, T. Hyeon, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 503.
- [51] J. Ramos, A. Millan, F. Palacio, *Polymer* **2000**, *41*, 8461.
- [52] C. Cannas, G. Concas, D. Gatteschi, A. Musinu, G. Piccaluga, C. Sangregorio, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 3141.
- [53] O. Iglesias, A. Labarta, *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 184416.
- [54] International Center for Diffraction Data: Magnetit JPCDS 19-0629; Maghämít JPCDS 39-1346.
- [55] a) Y. L. Raikher, V. I. Stepanov, *Sov. Phys. JETP* **1992**, *75*, 764; b) J. Kliava, R. Berger, *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, *205*, 328; c) N. Noginova, F. Chen, T. Weaver, E. P. Giannelis, A. B. Bourlinos, V. A. Atsarkin, *J. Phys. Condens. Matter* **2007**, *19*, 246208.
- [56] a) T. Taguchi, M. S. Thompson, K. A. Abboud, G. Christou, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9131; b) R. Bagai, K. A. Abboud, G. Christou, *Chem. Commun.* **2007**, 3359; c) D. Foguet-Albiol, K. A. Abboud, G. Christou, *Chem. Commun.* **2005**, 4282; d) W. Schmitt, L. Zhang, C. E. Anson, A. K. Powell, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 10279; e) I. A. Gass, C. J. Milios, A. Collins, F. J. White, L. Budd, S. Parsons, M. Murrie, S. P. Perlepes E. K. Brechin, *Dalton Trans.* **2008**, 2043.
- [57] W. Schmitt, C. E. Anson, W. Wernsdorfer, A. K. Powell, *Chem. Commun.* **2005**, 2098.
- [58] A. Caneschi, A. Cornia, S. J. Lippard, G. C. Papaefthymiou, R. Sessoli, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *243*, 295.
- [59] R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides*, Wiley-VCH, Weinheim, **1996**.
- [60] M. Schieber, *Experimental Magnetochemistry: Non-Metallic Magnetic Materials*, North-Holland, Amsterdam, **1967**.