

Magnetismus im Molekülmaßstab

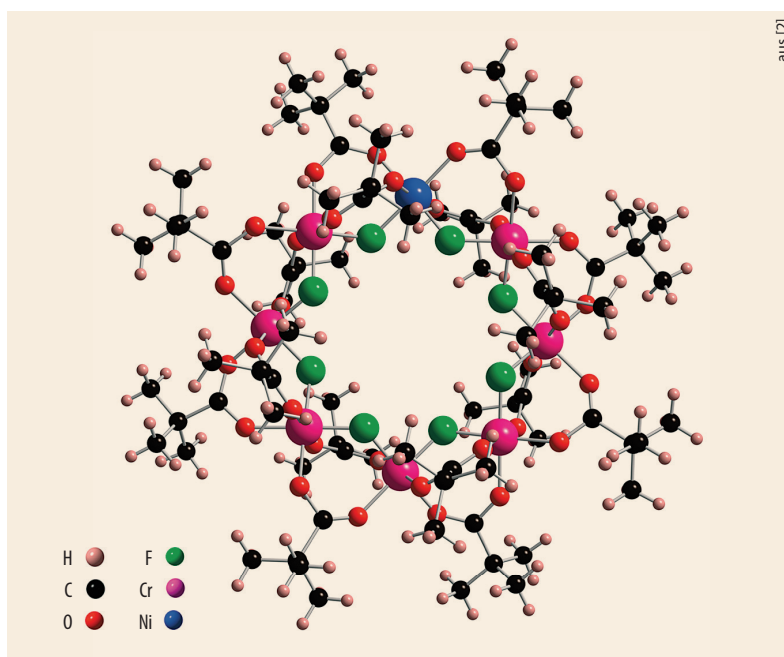
Der Quantenmagnetismus mesoskopischer Systeme eröffnet neue Fragen und Anwendungen.

Jürgen Schnack

Ob kleinste Datenspeicher, Qubits, Kühlmittel oder medizinische Kontrastmittel – magnetische Moleküle versprechen vielfältige Anwendungen. Diese und die zugrundeliegenden quantenmechanischen Mechanismen machen den molekularen Magnetismus zu einem hochaktuellen Forschungsgebiet über die Fächergrenzen hinweg. So ist hier eine Zusammenarbeit zwischen Chemie und Physik unverzichtbar, denn je besser man die magneto-strukturellen Zusammenhänge versteht, desto zielgerichteter lassen sich neue Moleküle synthetisieren. Aber auch aus rein physikalischer Sicht bietet die Forschung an magnetischen Molekülen spannende Fragestellungen.

Die Entdeckung einer magnetischen Hysterese, die rein molekularen Ursprungs ist, gilt als Geburtsstunde des molekularen Magnetismus [1]. Dies gelang erstmals am Molekül mit der chemischen Formel $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}\text{CH}_3\text{COO}_{16}\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Der Übersichtlichkeit halber wird diese etwas sperrige Formel oft auf die magnetischen Bestandteile reduziert, in diesem Fall also Mn_{12} . Mit der Hoffnung auf molekulare magnetische Speicherbits ist eine Euphorie verbunden, die dieses neue Forschungsgebiet antreibt. Im Gegensatz zur Physik ausgedehnter Festkörper, die Phasen und ihre Übergänge beschreibt, befasst sich der molekulare Magnetismus mit endlichen Systemen, deren Eigenschaften sich typischerweise aus dem Zusammenspiel von bis zu etwa 100 Konstituenten ergeben. Auch wenn die magnetischen Eigenschaften unterschiedlicher chemischer Verbindungen stark von den jeweiligen Details abhängen, gibt es trotzdem einige grundlegende Gemeinsamkeiten. Damit lassen sich Klassen von Molekülen charakterisieren und Anknüpfungspunkte zur Physik der ausgedehnten magnetischen Systeme herstellen.

Beim molekularen Magnetismus sind die Eigenschaften einzelner magnetischer Moleküle interessant. Doch anders als der Begriff suggeriert, werden die Moleküle als makroskopische Proben in Form von Kristallen, Kristalliten oder Lösungen untersucht. Oft sind die magnetischen Bestandteile der Moleküle durch das umgebende ausgedehnte chemische Gerüst (Liganden) weit genug voneinander entfernt, sodass die magnetischen Momente verschiedener Moleküle praktisch nicht miteinander wechselwirken. Dann geben die Messungen im thermodynamischen Gleich-



Magnetische Moleküle wie Cr_7Ni sind chemische Verbindungen, bei denen meist paramagnetische Ionen, also Ionen mit einem magnetischen Moment,

in ein chemisches Gerüst (Liganden) eingebettet sind. Die Momente der Ionen wechselwirken über die Liganden ferro- oder antiferromagnetisch.

gewicht tatsächlich die Ensembleeigenschaften einzelner Moleküle wieder. Um auch die kleinsten Wechselwirkungen zwischen Molekülen auszuschließen, ist es weiterhin möglich, makroskopische Proben durch Mischung mit diamagnetischen Analoga zu verdünnen. Die Untersuchung von einzelnen, nicht wechselwirkenden Molekülen wurde inzwischen erfolgreich in

KOMPAKT

- Dass Moleküle, die paramagnetische Ionen oder Radikale enthalten, magnetische Eigenschaften jenseits ihres Diamagnetismus besitzen, ist lange bekannt.
- Geburtsstunde des molekularen Magnetismus war die Entdeckung einer magnetischen Hysterese rein molekularen Ursprungs beim Molekül Mn_{12} .
- Das so genannte Magnetisierungstunneln verhindert den Einsatz eines molekularen Magneten als Speicher. Daher gilt es, dieses zu unterdrücken.
- Magnetische Moleküle eignen sich z. B. als Speicher oder Kühlmittel. Zudem tragen sie zur Theorieentwicklung in der Festkörperphysik bei.

Prof. Dr. Jürgen Schnack, Fakultät für Physik, Universität Bielefeld, Postfach 100 131, 33501 Bielefeld

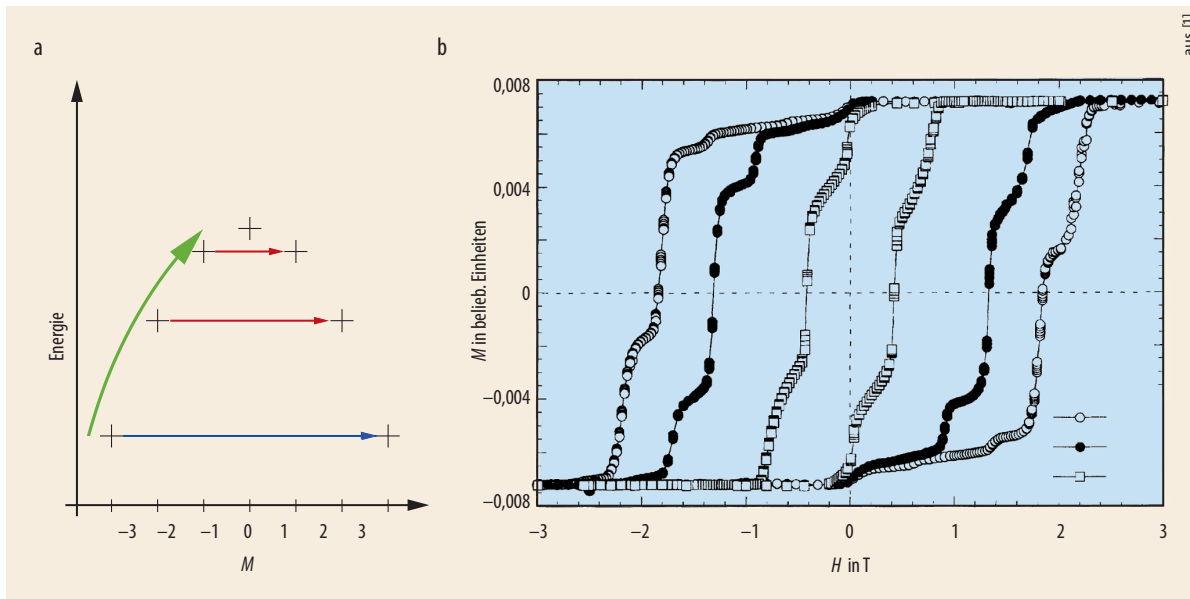


Abb. 1 Bei der Energiebarriere eines Einzelmolekülmagneten als Funktion der magnetischen Quantenzahl M stellen die Kreuze die Energieniveaus des Grundzustandsmultiplikts dar (a). Waagerechte Pfeile markieren mögliche Tunnelprozesse, der grüne Pfeil mögliche thermische Anregungen durch Phononen. In der gemessenen Hysterese (b) von Mn_{12} entstehen die Stufen durch Magnetisierungstunneln [2].

+ Die Community dieses Forschungsfeldes pflegt eine eigene Webseite: www.molmag.de.

Versuchen demonstriert, bei denen die Moleküle auf Substraten deponiert sind.

Der heutige molekulare Magnetismus⁺⁾ beschäftigt sich mit sehr unterschiedlichen Materialklassen, bei denen der Magnetismus auf verschiedenen Konstituenten beruht [3]. Dies wirkt sich auf die Eigenschaften und insbesondere auf die theoretische Beschreibung aus. Die paramagnetischen Ionen der 3d-Elemente (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) lassen sich in guter Näherung in effektiven Modellen wie dem Heisenberg-Modell als „Spins“ modellieren, da die Beiträge des Bahndrehimpulses zum magnetischen Moment unterdrückt sind. So ist es möglich, sie störungstheoretisch auf wechselwirkende Momente mit Anisotropie-terminen zu reduzie-

ren (Infokasten). Dies gelingt bei Lanthaniden (4f) aufgrund ihrer meist starken Spin-Bahn-Kopplung nicht.

In gemischt valenten Systemen, in denen Ionen unterschiedlicher Valenz wie Fe^{II} und Fe^{III} wechselwirken, können die Elektronen stark delokalisiert sein. Das führt zum so genannten Doppelaustausch, der als effektives Modell das Hubbard-Modell erfordert. Im Folgenden werde ich versuchen, die interessanten Phänomene und Ideen darzustellen, ohne auf zu spezielle theoretische Feinheiten einzugehen. Viele Phänomene sind bereits mit den effektiven Hamilton-Operatoren zu verstehen.

Einzelmolekülmagnete als Speicher

Die Hysterese eines ferromagnetischen Materials, z. B. eines Tafelmagneten, resultiert aus dem kooperativen Verhalten einer makroskopischen Anzahl von magnetischen Momenten in drei Raumdimensionen. Die auch bei $B = 0$ nicht verschwindende Magnetisierung (Remanenz) ist dabei unterhalb der materialtypischen Curie-Temperatur praktisch zeitlich unbegrenzt stabil. Von nanoskopischen, nicht wechselwirkenden magnetischen Objekten wie magnetischen Molekülen ist eine solche stabile Magnetisierung nicht zu erwarten. Eine durch ein äußeres Feld hervorgerufene Magnetisierung klingt ohne Feld sehr schnell wieder ab. Daher hängt die Hysteresekurve, sofern sie überhaupt beobachtbar ist, sehr stark von der Temperatur und der Geschwindigkeit ab, mit der sich das äußere Magnetfeld ändert. Die außergewöhnliche Beobachtung am Mn_{12} bestand deshalb darin, dass die magnetische Hysterese unterhalb einer Temperatur von etwa vier Kelvin praktisch nicht mehr von der Geschwindigkeit der Feldvariation abhängt. Abschätzungen zufolge

EFFEKTIVE HAMILTON-OPERATOREN FÜR SPINSYSTEME

Für 3d-Elemente und Gd lässt sich die Wechselwirkung zwischen den Spins innerhalb des betrachteten Moleküls oft im Heisenberg-Modell beschreiben:

$$\hat{H}_H = -2 \sum_{i < j} J_{ij} \hat{s}_i \cdot \hat{s}_j \quad (i)$$

J_{ij} gibt die Stärke der ferromagnetischen ($J_{ij} > 0$) oder antiferromagnetischen ($J_{ij} < 0$) Wechselwirkung zwischen den Spins an den Plätzen i und j an. Die einzelnen Spinquantenzahlen hängen von den betrachteten Ionen ab, beispielsweise $s = 2$ für Mn^{III} . Die Wechselwirkungen werden auch als Austausch bezeichnet.

Der Heisenberg-Hamilton-Operator ist isotrop, d. h. er hat keine Vorzugsrichtung. Der Beitrag der Einzelionen-Anisotropie hat in niedrigster Ordnung die folgende Form:

$$\hat{H}_A = \sum_i \hat{D}_i \cdot \hat{s}_i \quad (ii)$$

\hat{D}_i ist der lokale Anisotropietensor, dessen Hauptachsen häufig als „leicht“ (energetisch günstig) oder „hart“ (energetisch ungünstig) charakterisiert werden. Die Wechselwirkung mit dem äußeren Magnetfeld wird durch den Zeeman-Term modelliert:

$$\hat{H}_Z = \mu_B \mathbf{B} \cdot \sum_i \vec{g}_i \cdot \hat{s}_i \quad (iii)$$

\vec{g}_i vermittelt die (anisotrope) Ankopplung an das Magnetfeld; oft lässt sich g als Zahl (Landé-Faktor) wählen. Die langreichweitige aber schwache Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist insbesondere für Temperaturen $T > 1$ K vernachlässigbar.

könnte die Magnetisierung von Mn_{12} bei zwei Kelvin etwa 70 Tage stabil bleiben. Damit erscheint es möglich, in zukünftigen Technologien einzelne Moleküle zur magnetischen Speicherung einzusetzen – eine ungeheure Miniaturisierung! Moleküle mit dieser Eigenschaft heißen deshalb Einzelmolekülmagnete (Single-Molecule Magnets).

Ursache der unterdrückten magnetischen Relaxation ist die magnetische Anisotropie der einzelnen Ionen des Moleküls. Deren Stärke ergibt sich aus der Spin-Bahn-Kopplung und dem Ligandenfeld. Über die Wechselwirkung der einzelnen magnetischen Momente der Ionen führt sie zu einem anisotropen magnetischen Verhalten des Gesamtmoleküls. Das Spektrum des zugehörigen Hamilton-Operators besitzt bei Einzelmolekülmagneten ein energetisch gut separiertes Grundzustandsmultiplett mit Gesamtspinquantenzahl S , das durch eine effektive leichte Magnetisierungsachse die Form einer parabolischen Energiebarriere annimmt. Das Molekül verhält sich damit bei tiefen Temperaturen wie ein einzelner (möglicherweise großer) Spin. Die Barriere lässt sich im einfachsten Fall durch den folgenden effektiven Hamilton-Operator modellieren

$$\hat{H} = D \hat{S}_z^2, \text{ mit } D < 0, M = -S, -S + 1, \dots, S. \quad (1)$$

Dessen Spektrum lässt sich für ein fiktives Molekül mit Grundzustandsspin $S = 3$ als Punkte auf einer nach unten geöffneten Parabel darstellen (Abb. 1a). Die leichte Anisotropieachse der Stärke $D < 0$ wurde ohne Beschränkung der Allgemeinheit in z -Richtung gewählt. Ein einmal mittels eines äußeren Magnetfeldes B in z -Richtung im Zustand $|M = -S\rangle$ präpariertes Molekül sollte in diesem Zustand bleiben, solange die Temperatur niedrig genug ist, um eine Relaxation über die Barriere (grüner Pfeil in Abb. 1a) möglichst zu vermeiden. Die Relaxationszeit folgt dabei einem Arrhenius-Gesetz

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta E / k_B T), \quad (2)$$

mit $\tau_0 = 2,1 \cdot 10^{-7} \text{ s}$ und $\Delta E / k_B = 62 \text{ K}$ für Mn_{12} [3]. Bei einem solchen Quantenmagneten führt jedoch jeder

zusätzliche Term im Hamilton-Operator, der nicht mit dem ursprünglichen Operator (1) kommutiert, dazu, dass der präparierte Zustand $|M = -S\rangle$ selbst bei einer Temperatur von null Kelvin nicht stationär ist. Im Zeitverlauf baut sich daher eine Wahrscheinlichkeit dafür auf, das System in der entgegengesetzten Magnetisierung vorzufinden (waagerechte Pfeile in Abb. 1a). Dieser Quanteneffekt, das so genannte Magnetisierungstunneln (Abb. 1b), entsteht beispielsweise durch Streufelder, die nicht in z -Richtung zeigen. Das Magnetisierungstunneln verhindert leider eine Verwendung als Speicher, da diese Bistabilität (Spin rauf oder runter) voraussetzt.

Die heutigen Anstrengungen auf diesem Gebiet konzentrieren sich darauf, die Anisotropiebarriere möglichst groß zu machen und gleichzeitig das Magnetisierungstunneln zu unterdrücken. Neben dem verstärkten Einsatz von Lanthaniden mit großen Einzelionenanisotropien spielt das gezielte Einstellen von Symmetrien eine wichtige Rolle [4, 5]. So lässt sich beispielsweise zeigen, dass der zum Grundzustandsmultiplett gehörige Anisotropietensor unter der Symmetrie des gleichseitigen Dreiecks (C_3) keine Terme proportional \hat{S}_x^2 oder \hat{S}_y^2 enthält. Diese würden sonst in niedrigster Ordnung auftreten und das Magnetisierungstunneln verursachen. Mit dieser Erkenntnis gilt es „nur noch“, das C_3 -symmetrische Molekül zu synthetisieren [6], um es anschließend funktionstüchtig auf Oberflächen zu deponieren und einzeln anzusprechen. Es erweist sich allerdings als sehr schwierig, Moleküle mit interessanten Symmetrien wie C_3 oder D_{5h} zu synthetisieren – „Mutter Natur“ mag das nicht, daher gibt es zahlreiche Anstrengungen in diese Richtung [7].

Kontrollierte Kopplung

Ein erfolgreicher Quantencomputer erfordert neben einigen anderen Voraussetzungen Qubits, deren Dynamik über lange Zeiten kohärent verläuft und die sich identisch produzieren und als Multi-Qubit-Systeme

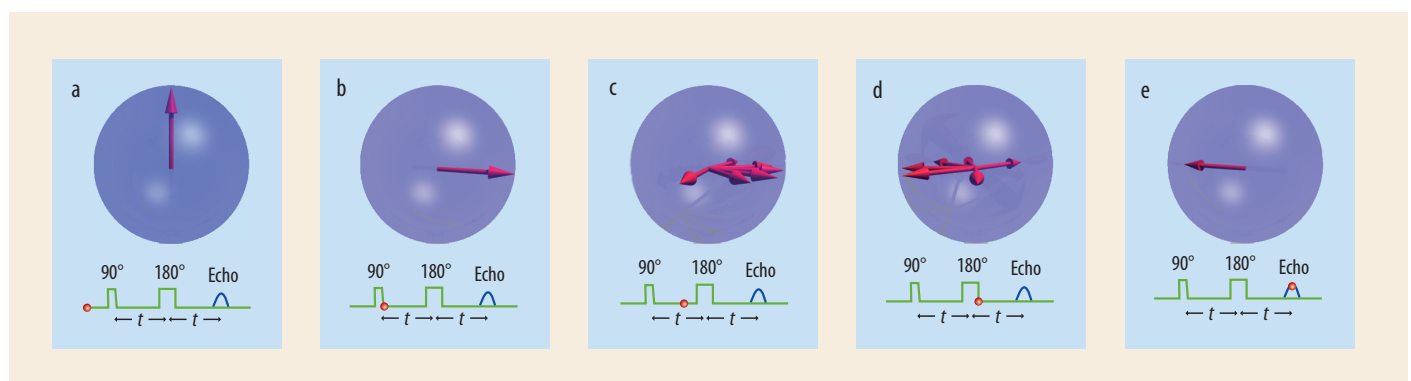


Abb. 2 Beim Hahn-Echo wird ein Ensemble von Spins (a, rote Pfeile) mit einem elektromagnetischen Puls (ESR-Puls 90°) in einen nichtstationären Zustand (b) gebracht, der sich in der Zeit entwickelt (c). Aufgrund kleiner lokaler Schwankungen des angelegten Feldes präzedieren die

Spins an unterschiedlichen Orten verschieden. Ein zweiter Puls (180°) nach einer Zeit t bringt das System in einen Zustand (d), in dem die vorige Zeitentwicklung rückwärts abläuft. Die lokalen Variationen werden dadurch rückgängig gemacht und verschwinden. Nach der Zeit t

sollte das System wieder im Anfangszustand oder einem anderen definierten Zustand (e) sein. Die Abweichung des Hahn-Echos vom Original bedeutet den Verlust von Kohärenz. Dieser lässt sich als exponentieller Abfall mit der Zeitkonstante T_2 modellieren.

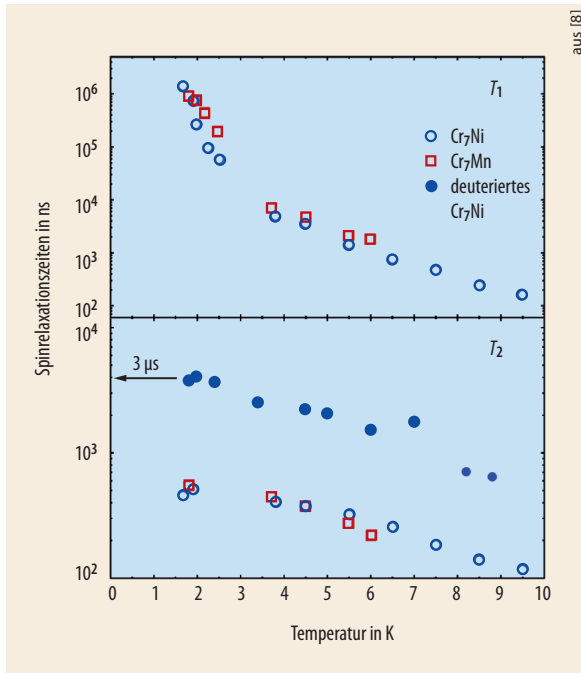


Abb. 3 Die gemessenen T_1 - und T_2 -Relaxationszeiten nehmen als Funktion der Temperatur für Cr_7Ni , Cr_7Mn und deuteriertem Cr_7Ni ab. Letzteres besitzt T_2 -Zeiten von bis zu $3 \mu\text{s}$. Die hier nicht weiter diskutierte T_1 -Zeit charakterisiert die exponentielle Relaxation der Magnetisierung zurück zur Gleichgewichtsmagnetisierung.

skalierbar anordnen lassen (DiVincenzo). Für magnetische Moleküle wurde inzwischen gezeigt, dass die nötigen (möglichst langen) Kohärenzzeiten T_2 erreichbar sind. Deuterierte Versionen von Cr_7Ni besitzen in Hahn-Echo-Experimenten T_2 -Zeiten von $3 \mu\text{s}$ (Abb. 2, 3) [9]. Hauptsächlich Wechselwirkungen mit den Kernspins und flexible Liganden mit Rotationsfreiheitsgraden begrenzen die T_2 -Zeiten. Neuartige Moleküle, bei denen die Liganden möglichst keine Kernspins tragen, erreichen inzwischen T_2 -Zeiten von etwa einer Millisekunde bei 80 K [9] und einer Mikrosekunde bei Raumtemperatur [10].

Die derzeitige Forschung beschäftigt sich mit der kontrollierten und schaltbaren Kopplung mehrerer Qubits. Ideen dazu umfassen die chemische Kopplung durch schaltbare Liganden oder das Aufbringen von Molekülen auf zweidimensionalen Gittern aus supraleitenden Kavitäten. Die Qubits müssen gekoppelt sein,

um korrelierte Vielteilchenzustände, z. B. für den Shor-Algorithmus, der Zahlen faktorisiert, herstellen zu können. Qubits lassen sich dabei mittels Elektronenspinresonanz einzeln ansprechen, wenn sich ihre lokalen g -Tensoren unterscheiden. Das ist im begrenzten Rahmen durch variierende chemische Umgebungen oder molekulare Ausrichtungen und vielleicht besser durch lokale elektrische Felder möglich.

Schon 2001 wurde gezeigt, dass der Grover-Algorithmus, der Daten in Datenbanken sucht, keine Superpositionen von Vielteilchenzuständen erfordert, die schwieriger herstellbar sind. Stattdessen genügen Superpositionen von Einteilchenzuständen, die sich in magnetischen Molekülen besonders gut realisieren lassen sollten, da für Moleküle mit großem Grundzustandspin und leichter Anisotropieachse eine ausreichende Anzahl leicht adressierbarer Energieniveaus vorliegt [11]. Ein Kristall kann eine Vielzahl gleichartiger (praktisch nicht wechselwirkender) Moleküle enthalten, die alle dieselbe Quantenrechnung ausführen. Daher resultiert für diesen Fall ein robuster Quantencomputer mit ausreichend starkem Signal.

Magnetisch tiefgekühlt

Magnetische Materialien können auch als Kühlmittel in Wärmepumpen dienen – sowohl bei Raumtemperatur als auch nahe des absoluten Nullpunkts. Betrachtet man die Entropie $S = S(T, \mathbf{B})$ als eine Funktion der Temperatur und des angelegten Feldes, so ist offensichtlich, dass sich in einem adiabatischen Prozess (d. h. $S = \text{konstant}$) mit der magnetischen Induktion \mathbf{B} auch die Temperatur ändert. Dies ist der magnetokalorische Effekt. Für ideale Paramagneten, also nicht wechselwirkende Spins, sind die Adiabaten in der T - B -Ebene Geraden durch den Ursprung (Abb. 4). Bei Abnahme des Feldes kühlt sich die Substanz demnach immer weiter ab. Wechselwirkende Quantenspinsysteme weisen völlig andere funktionale Zusammenhänge auf. Ein Beispiel dafür ist das Gd_7 -Molekül, das sieben Gadolinium-Ionen enthält (Abb. 4a) [12]. Verringert sich das Feld, tritt nicht nur Abkühlung auf, sondern auch Erwärmung. Diese Vorgänge können sich als Funktion des Feldes sogar abwechseln. Die mäandernden Adiabaten ermöglichen es, auf die

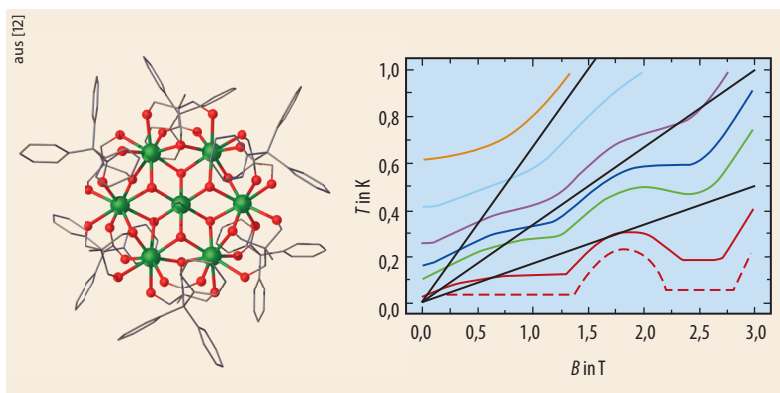


Abb. 4 Struktur des magnetischen Moleküls Gd_7 (a) und Contour-Plot seiner berechneten Adiabaten (b, farbige Kurven) im Vergleich zu den Adiabaten eines idealen Paramagneten (schwarze Geraden). Unterschiedliche Kurven gehören zu unterschiedlichen Werten der Entropie. Der „Buckel“ resultiert aus der verringerten Zustandsdichte bei niedrigen Anregungsenergien.

Zustandsdichte in der Nähe des Grundzustandes zu schließen. Diese ist hoch, wenn die Adiabate bei tiefen Temperaturen liegt, und klein, wenn sie bei höheren Temperaturen zu finden ist. Magnetokalorik erweist sich damit als ein zusätzliches Messverfahren, um quantenmechanische Spektren zu charakterisieren.

Solche Systeme sind deshalb nicht einfach nur Kühlmittel. Das chemische Design der Moleküle erlaubt es vielmehr, im T - B -Phasendiagramm Adiabaten maßzuschneidern, die komplett andere Charakteristika besitzen als Paramagneten, die nur kühlen. So sind hohe Kühlraten (Anstieg der Adiabaten mit dem Feld B) bei nichtverschwindenden Feldern möglich, wo Paramagneten nur noch sehr kleine Kühlraten hätten. Dies wäre beispielsweise am linken Rand des Buckels in Abb. 4b der Fall. Derzeit zielen viele Arbeiten darauf ab, magnetische Moleküle zu solchen Zwecken zu optimieren.

Spins vergrößern oder einzeln vermessen

Die Tatsache, dass sich sehr unterschiedliche magnetische Moleküle synthetisieren und mit Substraten kombinieren lassen, führt zu unterschiedlichen zukunftssträchtigen Fragestellungen:

Wie groß können wir den Grundzustandspin eines Moleküls machen? Welche Eigenschaften hat dieser Zustand? Was machen wir damit? Die vorläufige Antwort lautet $S = 83/2$. Der Zustand zeigt praktisch keine Nullfeldaufspaltung [13], aber neue Moleküle mit Grundzustand $S = 60$ und ungewöhnlichen magnetokalorischen Eigenschaften stehen kurz vor der Veröffentlichung. Große Spins würden es beispielsweise erlauben, den Grover-Algorithmus in Quantencomputern auf größere Datenmengen anzuwenden.

Können wir heutzutage einzelne Moleküle oder sogar einzelne Spins wirklich vermessen? Ja, auch das

gelingt inzwischen mit Molekülen, die auf Kohlenstoff-Nanoröhren aufgebracht oder in nanometergroßen Lücken in Metalldrähten („break junctions“) platziert werden (Abb. 5) [12]. Das Molekül wirkt dabei auf den durchfließenden Strom als Transistor, der am Arbeitspunkt kleinste Änderungen beispielsweise des magnetischen Zustands des Moleküls zu messbaren Änderungen der Stromstärke verstärkt. Auf diese Weise war es möglich, die Hyperfeinniveaus eines einzelnen Terbium-Ions mit elektronischem Spin $J = 6$ und nuklearem Spin $3/2$ auszumessen [15]. Im Vergleich dazu bestimmen gewöhnliche spektroskopische Methoden wie die Kernspinresonanz immer das Signal einer großen Menge gleichartiger Objekte.

Auf ähnliche Weise wurde erst kürzlich gezeigt, wie sich der Einstein-de-Haas-Effekt bei Drehimpulsänderung eines einzelnen quantenmechanischen Spins auswirkt. Dieser Effekt basiert auf Drehimpulserhaltung und besagt, dass sich die Änderung der Magnetisierung eines Körpers als mechanische Drehimpulsänderung messen lässt. Bei einem Molekül auf einer Kohlenstoff-Nanoröhre äußert sich die quantisierte mechanische Drehimpulsänderung darin, dass nur bestimmte Schwingungsmoden des Trägermaterials angeregt werden. Deren Messung bestätigt die Drehimpulserhaltung [16].

Magnetische Moleküle haben inzwischen auch zur Theorieentwicklung in der Festkörperphysik auf dem Gebiet der ausgedehnten Spinsysteme beigetragen. Dazu zählen Erkenntnisse über die magnetischen Eigenschaften ungeradzahlicher Spinringe (ringförmige Moleküle), die eine Erweiterung der Marshall-Peierls-Vorzeichenregel darstellen [17, 18]. Über solche Regeln lassen sich Eigenschaften des Grundzustands (oder angeregter Zustände) wie Spinquantenzahl und Impulsquantenzahl vorhersagen, ohne die Eigenzustände tatsächlich berechnen zu müssen. Das wäre oft wegen der numerischen Größe des Problems auch gar nicht mög-

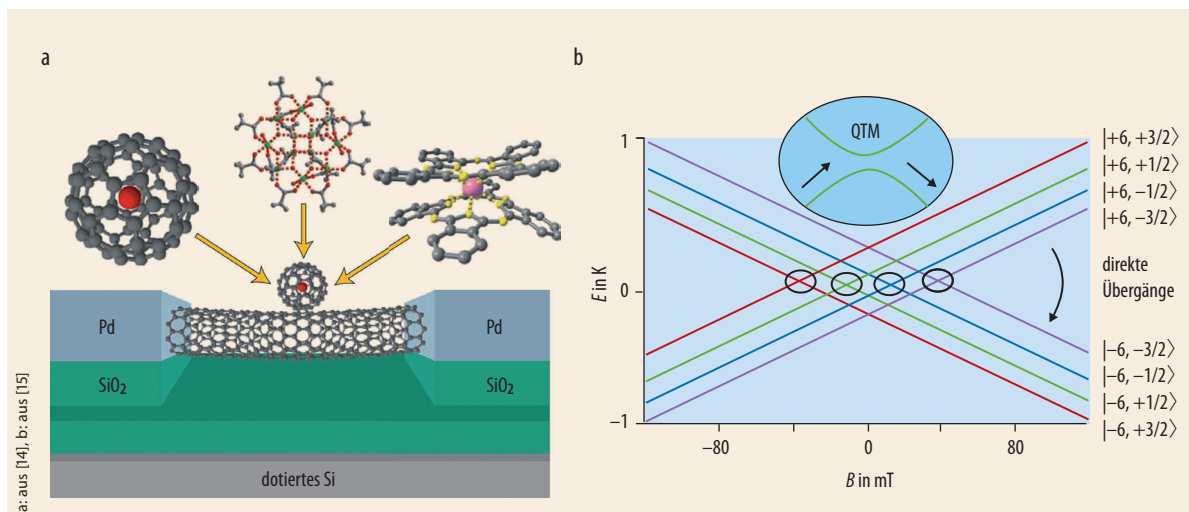


Abb. 5 Ein molekularer Quantenpunkt (a) besteht aus einer Kohlenstoff-Nanoröhre, deren Leitfähigkeit durch die quantenmechanischen Zustände der deponierten Moleküle beeinflusst wird.

Im Zeeman-Diagramm (b) der hyperfeinaufgespaltenen Grundzustandsniveaus zum Terbium-Gesamtdrehimpuls $J_z = \pm 6$ finden an den Kreuzungspunkten magnetische Übergänge

(Landau-Zener-Tunneln) statt, die sich auf die im Quantenpunkt gemessene Stromstärke auswirken.

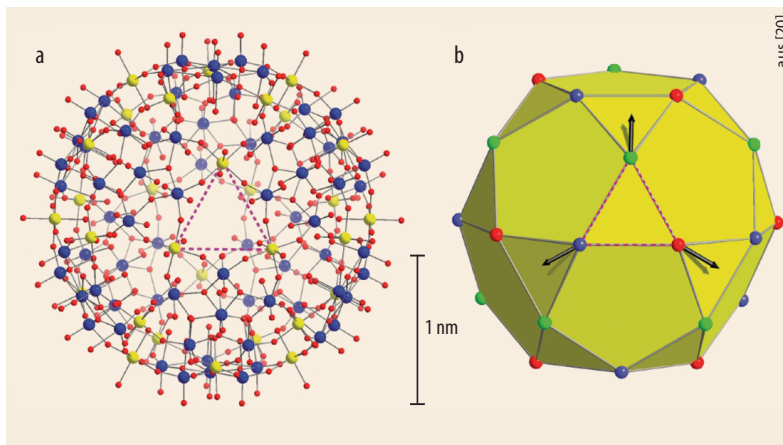


Abb. 6 Im Molekül $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ (a) sind die Mo- (blau), Fe- (gelb) und O-Atome (rot) zu erkennen; weitere Bestandteile sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Reduziert man das Molekül auf wechselwirkende paramagnetische Ionen (Fe) auf den Ecken und antiferromagnetische Wechselwirkungen zwischen diesen entlang der Kanten, ergibt sich als Struktur ein Ikosidodekaeder (b). Dabei hat der klassische magnetische Grundzustand eine 120° -Struktur (Pfeile).

lich. Für unendlich ausgedehnte Systeme verschwindet der Unterschied zwischen gerader und ungerader Spinanzahl, aber für magnetische Ringmoleküle unterscheiden sich die Eigenschaften zwischen geraden und ungeraden Exemplaren deutlich [19].

Als letztes Beispiel seien die lokalisierten Magnonen angeführt, die bei bestimmten geometrisch frustrierten magnetischen Molekülen auftreten. Ein Beispiel ist das Ikosidodekaeder (Abb. 6). Das ungewöhnlich große magnetische Molekül $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ ist nicht nur ein schönes Beispiel für die symmetriebedingte Ästhetik mancher Moleküle. Es steht auch für den Erkenntnistransfer zwischen molekularem Magnetismus und dem Magnetismus niedrigdimensionaler Spingitter. Reduziert man es auf die paramagnetischen Eisenionen an den Ecken und die Wechselwirkungen zwischen ihnen entlang der Kanten, resultiert ein Ikosidodekaeder. Dort treten Eigenzustände des Heisenberg-Hamilton-Operators auf, die eine lokalisierte Region enthalten, in der die Magnetisierung im Vergleich zum vollständig polarisierten (ferromagnetischen) Eigenzustand um die magnetische Quantenzahl Eins abgesenkt ist. Diese Lokalisierung erlaubt es, mehrere oder gar viele solcher lokalisierter Magnonen auf ausreichend großen Spinsystemen zu platzieren [21]. Unter bestimmten Umständen sind diese Zustände Grundzustände zu vorgegebener Magnonenzahl, was zu ungewöhnlich großen Sprüngen der Magnetisierung als Funktion des Feldes führt. Das ist eines der seltenen Beispiele, bei denen die quantenmechanischen Vielteilchenzustände exakt bekannt sind.

In unendlich ausgedehnten Spinsystemen wie dem Kagome-Gitter [22] oder der Deltakette, die jeweils aus Dreiecken aufgebaut sind, treten lokalisierte Magnonen ebenfalls auf. In Impulsdarstellung erscheinen sie dort als ein flaches Energieband. Damit ist der Zusammenhang mit früherer Festkörpertheorie hergestellt [23] und das Tor aufgestoßen für weitere spannende Forschung an magnetischen Festkörpern mit flachen Energiebändern.

*

Ich möchte Ben Balz, Hans Feldmeier, Johannes Richter, Heinz-Jürgen Schmidt und Wolfgang Wernsdorfer für das kritische Korrekturlesen und die hilfreichen Anregungen danken.

Literatur

- [1] L. Thomas et al., *Nature* **383**, 145 (1996)
- [2] F. K. Larsen et al., *Angew. Chem. Int. Edit.* **42**, 5978 (2003)
- [3] D. Gatteschi, R. Sessoli und J. Villain, *Molecular Nanomagnets*, Oxford University Press (2006)
- [4] Y. Rechkemmer et al., *Nat. Commun.* **7**, 10467 (2016)
- [5] J. M. Zadrozny et al., *Nat. Chem.* **5**, 577 (2013)
- [6] T. Glaser, *Chem. Commun.* **47**, 116 (2011)
- [7] C. Cervetti et al., *Nat. Mater.* **15**, 164 (2016)
- [8] A. Ardavan et al., *Phys. Rev. Lett.* **98**, 057201 (2007)
- [9] J. M. Zadrozny et al., *ACS Cent. Sci.* **1**, 488 (2015)
- [10] K. Bader et al., *Nature Comm.* **5**, 5304 (2014)
- [11] M. Leuenberger und D. Loss, *Nature* **410**, 789 (2001)
- [12] J.W. Sharples, D. Collison, E. J. L. McInnes, J. Schnack, E. Palacios und M. Evangelisti, *Nat. Commun.* **5**, 5321 (2014)
- [13] A. M. Ako et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 4926 (2006)
- [14] L. Bogani und W. Wernsdorfer, *Nat. Mater.* **7**, 179 (2008)
- [15] R. Vincent et al., *Nature* **488**, 357 (2012)
- [16] M. Ganzhorn et al., *Nature Comm.* **7**, 11443 (2016)
- [17] K. Bärwinkel, P. Hage, H.-J. Schmidt und J. Schnack, *Phys. Rev. B* **68**, 054422 (2003)
- [18] K. Nomura et al., *J. Phys. A: Math. Theor.* **48**, 375001 (2015)
- [19] A. Furrer und O. Waldmann, *Rev. Mod. Phys.* **85**, 367 (2013)
- [20] A. Müller et al., *ChemPhysChem* **2**, 517 (2001)
- [21] J. Schnack et al., *Eur. Phys. J. B* **24**, 475 (2001)
- [22] J. Schulenburg, A. Honecker, J. Schnack, J. Richter und H.-J. Schmidt, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 167207 (2002)
- [23] A. Mielke und H. Tasaki, *Commun. Math. Phys.* **158**, 341 (1993)

DER AUTOR

Jürgen Schnack (FV Magnetismus, Tiefe Temperaturen) studierte Physik in Dresden und Darmstadt. Nach einer Promotion in theoretischer Kernphysik wandte er sich den atomaren Gasen in Fallen und dem molekularen Magnetismus zu. Er habilitierte sich an der Universität Osnabrück und ist seit 2007 Professor für theoretische Physik an der Universität Bielefeld. Mit seiner Arbeitsgruppe entwickelt er numerische Methoden, um auch große magnetische Moleküle (quasi-)exakt quantenmechanisch beschreiben zu können.

