Porphyrinatometall-Komplexe
Synthese und magnetische Charakterisierung

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte
Dissertation

eingereicht von
Diplom-Ingenieur Karsten Falk
aus Frankfurt

Berichterstatter:	Prof. Dr. W. Haase
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. H.-F. Klein
Tag der Einreichung:	15. April 2002
Tag der mündlichen Prüfung:	27. Mai 2002

Darmstadt 2002
D 17

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Physikalische Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Prof. Dr. W. Haase in der Zeit von Februar 1997 bis Dezember 2001 angefertigt.

Ich habe im Laufe meiner Dissertation mit vielen in- und ausländischen Wissenschaftlern zusammenarbeiten dürfen. Dabei konnte ich einige Einblicke in die Tätigkeiten anderer Gruppen auf diesem interdisziplinären Forschungsgebiet der Molekularen Ferromagnete erhalten.
Mein besonderer Dank gilt:

- Herrn Prof. Dr. W. Haase für die Möglichkeit, auf diesem aktuellen und hochinteressanten Forschungsgebiet arbeiten zu können und für die vielfältigen nationalen und internationalen Kontakte, die zum Gelingen dieser Arbeit außerordentlich beigetragen haben.

- Frau Dr. M. Balanda (Institut für Nuklearphysik, Krakau, Polen) und Herrn Dr. Z. Tomkowicz (Institut für Physik der Jagellonischen Universität Krakau, Polen) für die hilfreichen und interessanten Diskussionen zu den Auswertungen der AC-Suszeptibilitätsmessungen.

- Herrn Dr. Maurice Guillot (High Magnetic Field Laboratory, Grenoble, Frankreich) für die Hochfeldmagnetisierungsmessungen an zwei Substanzen.

- Herrn Prof. Dr. J. Schilling und Frau M. Sc. F. Mascarenhas (Institut für Physik, Washington University, St. Louis, USA) sowie Herrn Dr. P. Klavins (University of California, Davis, USA) für die druckabhängigen Messungen der AC-Suszeptibilität an Mn-OC_{14}-TCNE, Mn-OC_{10}-TCNE und Mn-F-TCNE.

- Herrn Prof. Dr. M. Drillon (IPCMS, Straßburg, Frankreich) für die Diskussionen zur Berechnung der Kopplungsparameter.

- Herrn Dr. K. Griesar und Herrn Dr. R. Werner, die mir bei den Anfängen zu dieser Arbeit mit Rat und Tat zur Seite gestanden haben.

- Frau I. Swoboda für die Lösung einer Kristallstruktur.

- Herrn Dr. M. Ebert und Herrn Dr. G. Miehe für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen, sowie Herrn Dr. H. Kaess für die Hilfe bei den EPR-Messungen.

- Herrn Prof. M. Sorai und Herrn Dr. A. Battarcharjee (Osaka University, Japan) für die mikrokalorimetrischen Wärmekapazitätsmessungen.

- Herrn Dr. Serghei Ostrovschi für die hilfreichen Diskussionen über das Modell der magnetisch geordneten Phase und das zur Verfügungstellen eines Fitprogramms für die Berechnung der kritischen Temperaturen.

Die Durchführung einer solchen zeitaufwendigen Arbeit wäre nicht möglich gewesen ohne die kleinen Hilfen bei der täglichen Arbeit und ohne eine angenehme Atmosphäre im Arbeitskreis. Allen Mitgliedern, ehemaligen Mitgliedern und Gästen des Arbeitkreises sei dafür herzlich gedankt.

„There are more things in earth and heaven, Horatio,
than are dreamt of in your philosophy.“

Hamlet, Prince of Denmark
William Shakespeare

Für Kristina und ihre Geduld

Inhaltsverzeichnis

INHALTSVERZEICHNIS **5**

1. EINLEITUNG UND MOTIVATION **7**

2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN **11**

2.1 MAGNETISCHE EIGENSCHAFTEN 11
2.1.1 Magnetische Suszeptibilität und effektives magnetisches Moment *11*
2.1.2 Die Austauschwechselwirkung und die dipolare Wechselwirkung *16*
2.1.3 Die Austauschwechselwirkung in linearen Ketten *18*
2.1.4 Die dipolare Wechselwirkung zwischen eindimensionalen linearen ferrimagnetischen Ketten: Der Superspin-Ansatz *21*
2.1.5 Die Nullfeldaufspaltung *23*
2.1.6 Kooperative magnetische Phänomene *24*
2.1.7 Die dynamische magnetische Suszeptibilität *30*
2.1.8 Der Magnetocircularagain dichroismus *32*
2.2 MAGNETISCHE MESSMETHODEN 34
2.2.1 Kraftmethoden *34*
2.2.2 Induktionsmethoden *36*
2.2.3 Die dynamische Magnetische Suszeptibilität *37*
2.2.4 Die Elektronenspinresonanz-Spektroskopie *38*
2.2.5 Messung der Wärmekapazität *39*
2.2.6 Neutronenstreuung und NMR-Spektroskopie *40*
2.3 MOLEKULARE FERROMAGNETE 40
2.4 FLÜSSIGKRISTALLINE PHASEN 43
2.5 FERROFLUIDE 47
2.6 UV/VIS-SPEKTROSKOPIE AN PORPHYRINEN 48

3. EXPERIMENTELLER TEIL **51**

3.1 APPARATIVES 51
3.1.1 Synthesen *51*
3.1.2 Magnetische Messungen *51*
3.1.3 Spektroskopische Methoden *54*
3.1.4 Charakterisierung der festen und flüssigkristallinen Phasen *56*
3.1.5 Analytik *57*
3.2 UNTERSUCHTE VERBINDUNGEN 57
3.3 SYNTHESEN 60
3.3.1 para-Alkylbenzaldehyde *60*
3.3.2 para-Alkoxybenzaldehyde *61*
3.3.3 Substituierte meso-Tetraphenylporphyrine *61*
3.3.4 Vanadyl-Porphyrin-Komplex *63*
3.3.5 Mangan(III)-Porphyrin-Chloride *63*
3.3.6 Eisen(III)-Porphyrin-Chloride *64*
3.3.7 Mangan(III)-Porphyrin/TCNE-Verbindungen *64*
3.3.8 Eisen(III)-Porphyrin/TCNE-Verbindungen *66*
3.3.9 Präparation von Ferrofluidmischungen auf Hexan-Basis *66*
3.4 ERMITTLUNG DER AUSTAUSCHPARAMETER 67
3.5 ANPASSUNG DER MCD-MESSUNGEN NACH THEORETISCHEN ANSÄTZEN 68

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION 69

4.1 SYNTHESE 69
4.2 SPEKTROSKOPISCHE CHARAKTERISIERUNG 71
4.2.1 UV/Vis-Spektroskopie 71
4.2.2 Infrarot-Spektroskopie 75
4.2.3 Elektronenspinresonanz 77
4.3 STATISCHE MAGNETISCHE SUSZEPTIBILITÄTSMESSUNGEN 79
4.3.1 Halogen- und Pseudohalogen-substituierte Mn^{III}-Porphyrin-Komplexe 80
4.3.2 Alkyl-substituierte Mn^{III}-Porphyrin-Komplexe 83
4.3.3 Alkoxy-substituierte Mn^{III}-Porphyrin-Komplexe 87
4.3.4 $Eisen^{III}$-Porphyrin-Komplexe 89
4.3.5 $Vanadium^{IV}$-oxo-Tetraphenylporphyrin 97
4.4 DYNAMISCHE SUSZEPTIBILITÄTSMESSUNGEN 93
4.4.1 Halogen- und Pseudohalogen-substituierte Mn^{III}-Porphyrin-Komplexe 93
4.4.2 Alkoxy-substituierte Mn^{III}-Porphyrin-Komplexe 95
4.4.3 Druckabhängige dynamische Suszeptibilitätsmessungen 98
4.5 MAGNETISIERUNGSMESSUNGEN 102
4.5.1 Hysterese, Remanenz und spontane Magnetisierung 102
4.5.2 Hochfelduntersuchungen der Sättigungsmagnetisierung 105
4.5.3 Metamagnetisches Verhalten und Spin flop 107
4.6 MAGNETOCIRCULARDICHROISMUS 109
4.6.1 Messungen des Magnetocirkulardichroismus 109
4.6.2 Theoretische Interpretation – MCD-Sättigungskurven 115
4.7 STRUKTURELLE UNTERSUCHUNGEN 121
4.7.1 Differentiell Scanning Calorimetry 121
4.7.2 Röntgenpulverdiffraktometrie 123
4.7.3 Einkristallstrukturuntersuchungen 125
4.8 KALORIMETRISCHE MESSUNGEN DER WÄRMEKAPAZITÄT 128
4.9 MAGNETISCHE UNTERSUCHUNGEN AN FERROFLUIDMISCHUNGEN 130
4.10 DISKUSSION DER DREIDIMENSIONAL GEORDNETEN MAGNETISCHEN PHASE 133

5. ZUSAMMENFASSUNG 138

6. LITERATUR 142

7. ANHANG 148

1. Einleitung und Motivation

Aus unserer technisierten Welt sind magnetische Materialien nicht mehr wegzudenken. Sie finden Anwendung in vielen verschiedenen Bereichen des täglichen Lebens - von Relais und Motoren über elektromagnetische Strahlungsabsorber bis hin zu Magnetspeichermedien in der elektronischen Datenverarbeitungstechnik.
Der Drang zur Miniaturisierung in allen Bereichen der Technik erfordert immer neue Konzepte und Entwicklungen. Die ersten Schritte zur Nanotechnologie sind dabei längst erfolgt.

Auch für magnetische Werkstoffe ist der Übergang weg von den klassischen metallischen Magneten hin zu neuen molekularen Materialien ein Themengebiet, das eine große Anzahl interdisziplinär tätiger Forschungsgruppen beschäftigt. Denkbar sind hierbei beispielsweise thermo-magnetische Schalter mit Hilfe von *spin-crossover* Verbindungen, die in Abhängigkeit von der Temperatur einen Phasenübergang von einem *high-spin* zu einem *low-spin* Zustand durchlaufen [Boc01] oder opto-magnetische Schalter, die durch das Einstrahlen von Licht einer bestimmten Wellenlänge ihre magnetischen Eigenschaften ändern können [Ver96].

Bei den sogenannten „Molekularen Ferromagneten“, die seit einigen Jahren bekannt sind, handelt es sich um spintragende organische Radikale oder metallorganische Komplexe der Übergangsmetalle. Genau wie die klassischen Magnete weisen sie unterhalb einer bestimmten kritischen Temperatur, der Curie-Temperatur T_C, eine weitreichende dreidimensionale Ordnung ihrer magnetischen Momente auf. Dabei bleibt zu beachten, dass ein einzelnes Molekül kein „Molekularer Ferromagnet“ sein kann, da es sich bei den kooperativen magnetischen Phänomenen um *Bulk*-Eigenschaften handelt.

In letzter Zeit sind vermehrt auch Untersuchungen an sogenannten „Hochspin-Molekülen“ in der Literatur beschrieben worden [Aro98, Epp95, Kar98, Dim99, Hal95]. Dabei handelt es sich um Cluster-Verbindungen, in denen eine große Anzahl wechselwirkender Metallionen vorliegt wie beispielsweise in den Mn_{12}-Clustern $[Mn_{12}O_{12}(OCR)_{16}(H_2O)_4]$ [Sun98]. Diese Moleküle besitzen einen sehr hohen Spin im Grundzustand. Der Gesamtspin beträgt beispielsweise bei Mn_{12}-Clustern bis zu S = 10. Unter anderem zeigen die Mn_4- und die Mn_{12}-Cluster Hysterese-Effekte. Aus diesem Grunde bezeichnet man diese Moleküle auch als *Single Molecule Magnets* (SMM). Diese *Single Molecule Magnets* können den Superparamagneten zugerechnet werden.

Bis heute sind in der Literatur nur einige wenige Vertreter der „Molekularen Ferromagnete“ beschrieben, die eine Curie-Temperatur aufweisen, die im Bereich der Raumtemperatur liegt oder diese sogar übersteigt. Diese Ferromagnete bestehen entweder aus amorphen Vanadium-Verbindungen [Man91, Mil94] oder sind von den Komplexen des Berliner Blaus abgeleitet [Ver96, Hol99]. Bei den restlichen bisher publizierten Verbindungen liegt die kritische Temperatur meist deutlich unterhalb von 300 K.

Im Jahre 1992 charakterisierten Miller und Epstein den Mangan-Komplex Mn^{III}-TPP-TCNE * 2 Toluol (TPP = Tetraphenylporphyrin, TCNE = Tetracyanoethylen) als einen „Molekularen Ferromagneten“ mit einer Curie-Temperatur von 16 K [Mil92].
Bereits im Jahre 1978 wurde von Jones und Mitarbeitern über diese Verbindung berichtet, dass sie „...ungewöhnliche magnetische Eigenschaften....“ aufzeigt [Jon78]. Mit Hilfe einer Kristallstrukturanalyse konnten Miller und Epstein zeigen, dass in dieser Verbindung lineare Ketten aus Mn^{III}-Porphyrin-Einheiten (S = 2) vorliegen, die über TCNE-Radikalanionen (s = ½) verbrückt werden. Dabei koppeln die Spins innerhalb dieser Ketten antiferromagnetisch, so dass eine ferrimagnetische Kette entsteht. Unterhalb der Curie-Temperatur tritt zusätzlich eine

ferromagnetische Wechselwirkung zwischen diesen linearen Ketten auf, so dass die klassischen ferromagnetischen Eigenschaften der Remanenz und Koerzivität (Hysterese) beobachtet werden konnten.

Nur kurze Zeit später konnte von Griesar et al. die erste davon abgeleitete Verbindung Mn-OC_{12}-TCNE untersucht werden, die sowohl die gewünschten magnetischen Eigenschaften als auch zusätzlich bei höheren Temperaturen eine flüssigkristalline Phase zeigte [Gri96, Gri97, Gri97b]. Das Porphyringerüst ist dabei an den Phenylringen jeweils in *para*-Position mit einer dodecyloxy-Kette substituiert. Der Übergang in eine hexagonal geordnete kolumnare Phase erfolgt bei 108 °C, die Curie-Temperatur liegt gegenüber der Stammverbindung trotz eines vergrößerten interkolumnaren Abstandes mit 21 K etwas höher als in der von Miller und Epstein untersuchten unsubstituierten Verbindung Mn-TPP-TCNE. Der hierin verwendete metallfreie Porphyrin-Ligand OC_{12}-TPP zeigt selbst keine flüssigkristallinen Eigenschaften.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte untersucht werden, wie sich der interkolumnare Abstand auf die kritische Temperatur auswirkt. Weiterhin galt es, die Unterschiede und Gemeinsamkeiten zwischen den Alkyl- und Alkoxy-Komplexen dieses Typs detailliert zu studieren. Auch der Einfluss weiterer Substituenten am Porphyringerüst auf die magnetischen Eigenschaften sollte herausgearbeitet werden.

Eine deutliche Änderung der Austauschkopplung innerhalb der Ketten ist zu erwarten, wenn die zentralen Mn^{III}-Ionen (S = 2) durch Metall-Ionen mit anderem Spin ersetzt werden. Im Rahmen dieser Arbeit sollte dies beispielhaft an zwei weiteren Metall-Ionen der 3d-Übergangsmetalle studiert werden.

Die Nullfeldaufspaltung und die magnetische Anisotropie der zentralen Metallionen sind über magnetische Standarduntersuchungen teilweise nur schwer zugänglich. Um diese Parameter auch an den hier synthetisierten Verbindungen zu untersuchen, wurde ein Messplatz für den

Magnetocirculardichroismus (MCD) aufgebaut, an dem ausgewählte Verbindungen studiert wurden. Durch die Variation des angelegten Magnetfeldes und der Temperatur (VTVH-MCD) lassen sich Aussagen über die Zeemann-Aufspaltung und lokale magnetische Anisotropie-Effekte herausarbeiten.

Die Synthese von *molekularen ferromagnetischen Metallomesogenen*, die in demselben Temperaturbereich nicht nur kooperative magnetische Eigenschaften sondern auch flüssigkristallines Verhalten zeigen, ist bislang noch nicht gelungen, würde aber auf jeden Fall weitere interessante Anwendungsgebiete erschließen. Das detaillierte Studium der potentiell flüssigkristallinen Metall-Porphyrin-Komplexe stellt neben den Untersuchungen an polymeren Nickel-Komplexen [Wer01] einen ersten Schritt in das Gebiet der molekularen ferromagnetischen Metallomesogene dar.

Eine weitere Thematik kommt hinzu, da in den letzten Jahren das Interesse an der Entwicklung neuartiger Ferrofluide und der Charakterisierung ihrer besonderen Eigenschaften stark angestiegen ist. Ferrofluide oder ferromagnetische Flüssigkeiten sind kolloidale Suspensionen ferro- oder ferrimagnetischer Teilchen (Durchmesser ~ 100 Å), verteilt in geeigneten Trägerflüssigkeiten. Sie zeigen als Besonderheit die Verbindung von Superparamagnetismus mit flüssigem Verhalten. Der Einsatz der in dieser Arbeit dargestellten *Molekularen Ferromagnete* als Ausgangsstoffe für solche Ferrofluide erscheint vielversprechend.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Magnetische Eigenschaften

In dieser Arbeit wird durchgehend das *cgs-emu*-System für die magnetischen Einheiten verwendet. Dieses System ist für das Arbeitsgebiet des molekularen Magnetismus praktikabler als das SI-System und wird deswegen auch hauptsächlich in der Literatur angewandt.

2.1.1 Magnetische Suszeptibilität und effektives magnetisches Moment

Aufgrund ihres Eigendrehimpulses $\vec{S}$ besitzen ungepaarte Elektronen ein magnetisches Moment μ:

$$m = -g m_B \vec{S}\,, \qquad (2.1.1)$$

wobei das Bohr'sche Magneton als $m_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$ definiert ist.

Der dimensionslose Landé-Faktor für ein freies Elektron beträgt 2.0023. In der Magnetochemie wird das Bohr'sche Magneton als Einheit des effektiven magnetischen Moments benutzt.
Ein Magnetfeld der Stärke **H** induziert in einer Probe eine Magnetisierung **M**. Diese beiden Größen stehen über die magnetische Suszeptibilität χ untereinander in Beziehung:

$$\boldsymbol{c} = \frac{\partial M}{\partial H}\,. \qquad (2.1.2)$$

Da es sich bei der Magnetisierung **M** um einen Vektor und bei dem magnetischen Feld **H** um einen axialen Vektor handelt, ergibt sich die resultierende magnetische Suszeptibilität als ein Tensor der zweiten Stufe. Ist die Verbindung magnetisch isotrop, wird sie zu einem Skalar [Kah93].

Bei einer genügend großen Feldstärke haben sich alle magnetischen Momente parallel zum Feld ausgerichtet, und die Probe erreicht ihre Sättigungsmagnetisierung M_S:

$$M_S = N_A \cdot g \cdot m_B \cdot S \,. \tag{2.1.3}$$

Der feldabhängige Verlauf der Magnetisierung lässt sich mit Hilfe der Brillouin-Funktion B(η) wie folgt darstellen:

$$M = N_A \cdot g \cdot m_B \cdot S \cdot B(\boldsymbol{h}), \tag{2.1.4}$$

wobei gilt:

$$B(\boldsymbol{h}) = \frac{2S+1}{2S}\coth\left(\frac{2S+1}{2S}\boldsymbol{h}\right) - \frac{1}{2S}\coth\left(\frac{1}{2S}\boldsymbol{h}\right) \text{ mit } \boldsymbol{h} = \frac{g \cdot m_B \cdot H}{kT}\,. \tag{2.1.5}$$

In Abbildung 2.1.1 ist der Verlauf der Magnetisierung beispielhaft an einem System mit S = ½ bei einer Temperatur von T = 4 K gezeigt.

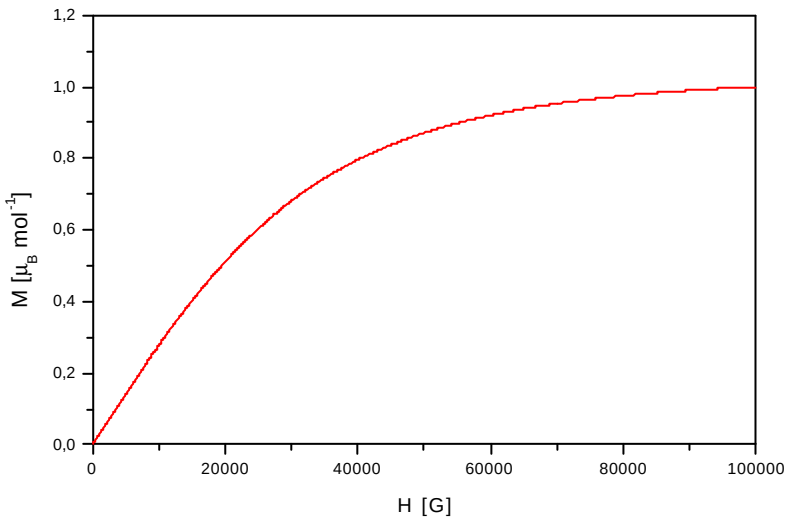


Abb. 2.1.1: Verlauf der feldabhängigen Magnetisierung für S = ½ und T = 4 K

In dieser Abbildung ist zu erkennen, dass sich die Magnetisierung bei kleinen Feldstärken annähernd linear verhält.
In einem solchen Fall vereinfacht sich die Definition der Suszeptibilität aus Gleichung 2.1.2 zu:

$$\boldsymbol{c} = \frac{M}{H} . \qquad (2.1.6)$$

Die messbare magnetische Suszeptibilität setzt sich nach Gleichung 2.1.7 aus drei Beiträgen zusammen: aus einem paramagnetischen und einem diamagnetischen Anteil, sowie aus dem sogenannten Temperatur-unabhängigen Paramagnetismus TIP (*temperature independend paramagnetism)*. Dieser wird durch folgende Gleichung dargestellt:

$$\boldsymbol{c} = \boldsymbol{c}_{para} + \boldsymbol{c}_{dia} + TIP . \qquad (2.1.7)$$

Bei den in dieser Arbeit vermessenen Metallkomplexen überwiegt der paramagnetische Anteil den diamagnetischen Anteil um mehrere Größenordnungen. Der TIP wurde im Falle der Eisen-Komplexe berücksichtigt. Bei Mangan-Verbindungen ist er vernachlässigbar. Der diamagnetische Beitrag zur Gesamtsuszeptibilität lässt sich nach einem Inkrementsystem berechnen. Für eine grobe Abschätzung bei einer paramagnetischen Verbindung kann nach [Kah93] eine „Faustformel“ (2.1.8) benutzt werden:

$$\boldsymbol{c}_{dia} = kM \cdot 10^{-6} cm^3 / mol . \qquad (2.1.8)$$

M beschreibt dabei die Molmasse und k einen Faktor, der zwischen 0.4 und 0.7 variiert.
Eine häufig verwendete Größe zur Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften, insbesondere bei Komplexen der 3-d-Übergangsmetalle, ist

das effektive magnetische Moment, das sich aus der Suszeptibilität und der korrespondierenden Temperatur berechnen lässt:

$$m_{eff} = \sqrt{\frac{3k_B}{N_A} cT} = \sqrt{8cT} \,. \qquad (2.1.9)$$

Hierbei beschreibt N_A die Avogadro-Zahl und k_B die Boltzmann-Konstante.

Treten die Spins untereinander nicht in Wechselwirkung, so ist das effektive magnetische Moment unabhängig von der Temperatur, und es gilt:

$$m_{eff} = m_B \sqrt{g^2 S(S+1)} \,. \qquad (2.1.10)$$

S ist hierbei die Spinquantenzahl, μ_B das Bohr'sche Magneton und g der Landé-Faktor.

Im Jahre 1895 zeigte Pierre Curie [Cur95], dass sich die magnetische Suszeptibilität paramagnetischer Verbindungen umgekehrt proportional zur Temperatur verhält:

$$c = \frac{C}{T} \,. \qquad (2.1.11)$$

Die von Curie empirisch gefundene Konstante C ist für eine Verbindung eine charakteristische Größe, die sich aus quantenmechanischen Größen zusammensetzt:

$$C = \frac{N_A g^2 m_B^2 S(S+1)}{3k_B} \,. \qquad (2.1.12)$$

Bei der Darstellung der reziproken Suszeptibilität gegen die Temperatur ergibt sich eine Gerade, die durch den Ursprung des Koordinatensystems verläuft.

Im Jahre 1907 modifizierte P. Weiss [Wei07] das Curie'sche Gesetz für den Fall, dass die Gerade nicht mehr durch den Ursprung des Koordinatensystems verläuft:

$$c = \frac{C}{T - \Theta}. \tag{2.1.13}$$

Dieses Verhalten ist in Abbildung 2.1.2 für drei verschiedene Fälle dargestellt.

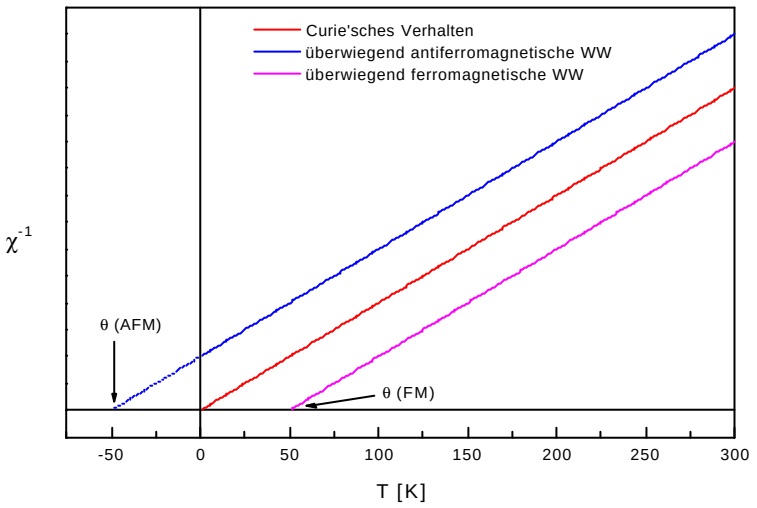


Abb. 2.1.2: Curie- und Curie-Weiss-Plots von Paramagneten

Die von Weiss eingeführte und nach ihm benannte Weiss'sche Konstante Θ beschreibt in der Substanz vorhandene magnetische Wechselwirkungen empirisch. Für überwiegend ferromagnetische Wechselwirkungen nimmt sie positive, für überwiegend antiferromagnetische Wechselwirkungen negative Werte an.

2.1.2 Die Austauschwechselwirkung und die dipolare Wechselwirkung

Nähern sich zwei Atome mit jeweils einem ungepaarten Elektron aneinander an, so erfahren die Elektronen eine abstoßende Coulomb-Energie. Werden die Atome so nah aneinander gebracht, dass ihre Orbitale sich überlappen, liefert die elektrostatische Theorie keine befriedigenden Ergebnisse mehr; eine weitere Wechselwirkung muss berücksichtigt werden. Dabei handelt es sich um die nur über das Pauli-Prinzip quantenmechanisch erklärbare Austauschwechselwirkung.

Befinden sich die Elektronen in orthogonalen Orbitalen, so richten sich ihre Spins parallel zueinander aus; es resultiert ein Triplett als Grundzustand. Wenn sich die Spins antiparallel ausrichten, ist der Grundzustand ein Singulett. Diese beiden Zustände unterscheiden sich in ihrem Energiegehalt um den Betrag ΔE_{ab}, der sich nach folgender Gleichung (2.1.14) berechnet:

$$\Delta E_{ab} = -2 J_{ab} \overline{S}_a \overline{S}_b \,. \qquad (2.1.14)$$

Der Faktor J_{ab} wird als Austauschintegral bezeichnet. Definitionsgemäß wird eine ferromagnetische Kopplung, also eine parallele Ausrichtung der Spins, mit einem positiven Vorzeichen, eine antiferromagnetische Ausrichtung mit einem negativen Vorzeichen gekennzeichnet. In Abbildung 2.1.3 ist dies dargestellt.

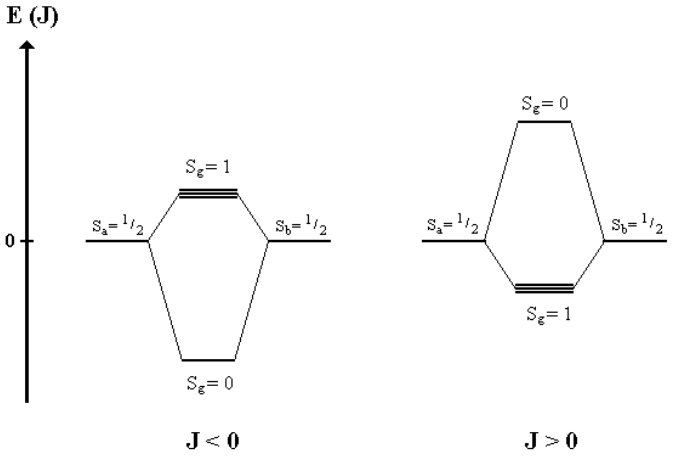


Abb. 2.1.3: Aufspaltung der Energie für zwei gekoppelte S = ½ -Zustände

Ein quantenmechanisches Modell der Austauschwechselwirkung wurde von Heisenberg [Hei28], Dirac [Dir29] und van Vleck [Vle32] entwickelt. Es wird dementsprechend als HDvV-Modell bezeichnet. In diesem Modell wird nur reiner Spinmagnetismus berücksichtigt.

Der isotrope Hamilton-Operator lautet dann:

$$\hat{H} = -2\sum_{a<b} J_{ab}\hat{S}_a\hat{S}_b \ . \qquad (2.1.15)$$

Die Austauschwechselwirkung kann durch direkte Überlappung zweier Orbitale oder indirekt über eine diamagnetische Brücke erfolgen. Der indirekte Mechanismus wird auch als Superaustausch bezeichnet [Kra34], da sich die Reichweite dieser Wechselwirkung über große Entfernungen erstrecken kann (>10 Å) [Fel78, Cha88].

Eine weitere Wechselwirkung, die bei der Beschreibung der magnetischen Eigenschaften von Molekularen Ferromagneten berücksichtigt werden muss, ist die dipolare Wechselwirkung. Sie erlaubt zusammen mit der *through-bond*-Wechselwirkung und der durch Orbitalüberlappung hervorgerufenen *through-space*-Wechselwirkung eine intermolekulare ferromagnetische oder antiferromagnetische Kopplung der spintragenden Moleküle untereinander. Vor allem für eine Kopplung von linearen Ketten über eine relativ große Distanz, wie sie im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurde, muss der Mechanismus der dipolaren Wechselwirkung berücksichtigt werden.
Im Gegensatz zur Austauschwechselwirkung ist die dipolare Wechselwirkung nur schwach. Allerdings hat sie eine größere Reichweite, da sie sich proportional zu r_{ab}^{-3} verhält, wobei r_{ab} den Abstand der Dipole a und b zueinander bezeichnet. Die Austauschwechselwirkung fällt nach dem Bloch'schen Gesetz [Blo66] proportional zu r_{ab}^{-10} ab, auch exponentielle Ansätze wurden in der Literatur beschrieben [Era94].

2.1.3 Die Austauschwechselwirkung in linearen Ketten

Die in dieser Arbeit behandelten Komplexe des Typs $Mn(R_4TPP)(TCNE)$ bilden kettenförmige Anordnungen [Mil92]. Das Metallzentrum trägt dabei einen klassischen Spin.

Im Falle der TCNE-verbrückten Verbindungen trägt das TCNE-Radikal einen quantenmechanischen Spin (s = ½). Dieser koppelt innerhalb der Kettenstruktur antiferromagnetisch mit dem Spin des Metall-Ions, so dass eine lineare ferrimagnetische Kette resultiert. Eine solche Kettenstruktur ist in Abbildung 2.1.4 beispielhaft dargestellt. Für lineare Kettenverbindungen wird meist ein Hamiltonian der Schreibweise $\hat{H} = -\sum_{a<b} J_{ab}\hat{S}_a\hat{S}_b$ verwendet.

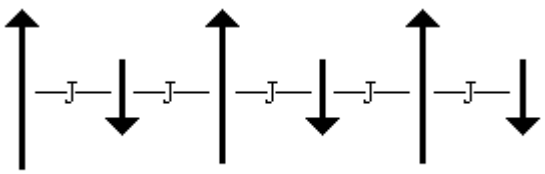


Abb. 2.1.4: Ferrimagnetische Kettenstruktur

Die theoretische Beschreibung der magnetischen Eigenschaften solcher ferrimagnetischer Ketten ist bislang meist auf den eindimensionalen Fall beschränkt, d.h. die Wechselwirkungen der Ketten untereinander werden vernachlässigt. Innerhalb der Kette werden ebenfalls nur die Wechselwirkungen direkt benachbarter Spinzentren beschrieben.

Für die theoretische Beschreibung geht man von einem Ringsystem des Typs $(AB)_n$ aus. Hierbei gilt $S_A \neq S_B$ und $J < 0$. Der energetisch niedrigste Zustand ist derjenige mit perfekt antiparallel ausgerichteten Spinmomenten (Abb. 2.1.5 a). Für den Gesamtspin gilt dann: $S_{ges}(min) = n(|S_A - S_B|) \neq 0$.

Der Zustand mit dem höchsten Energieinhalt besteht aus parallel ausgerichteten Spinzentren (Abb. 2.1.5 b). Sein Gesamtspin kann beschrieben werden als $S_{ges}(max) = n(|S_A + S_B|) \neq 0$.

In einer solchen ferrimagnetischen Kette resultieren zusätzliche Spinzustände mittlerer Energie, die allerdings einen niedrigeren Gesamtspin aufweisen. Für eine ungerade Anzahl n von Kettensegmenten kann ein $S_{ges} = |S_A - S_B|$–Zustand erreicht werden (Abb. 2.1.5 c), für eine gerade Anzahl ist auch ein $S_{ges} = 0$ – Zustand möglich (Abb. 2.1.5 d).

Durch diese sogenannte irreguläre Abfolge der Spinniveaus tritt bei einer ferrimagnetischen linearen Kette ein charakteristisches Minimum im $\mu_{eff}(T)$-Verlauf auf.

Im Gegensatz zu linearen Kettensystemen mit gleichen Spinzentren [Bon64], existieren nur wenige Ansätze, um das magnetische Verhalten einer solchen ferrimagnetischen Kette, die aus klassischen und quantenmechanischen Spins aufgebaut ist, zu simulieren. Am häufigsten werden die von Drillon [Dri83, Dri89] oder Seiden [Sei83] vorgeschlagenen theoretischen Modelle verwendet.

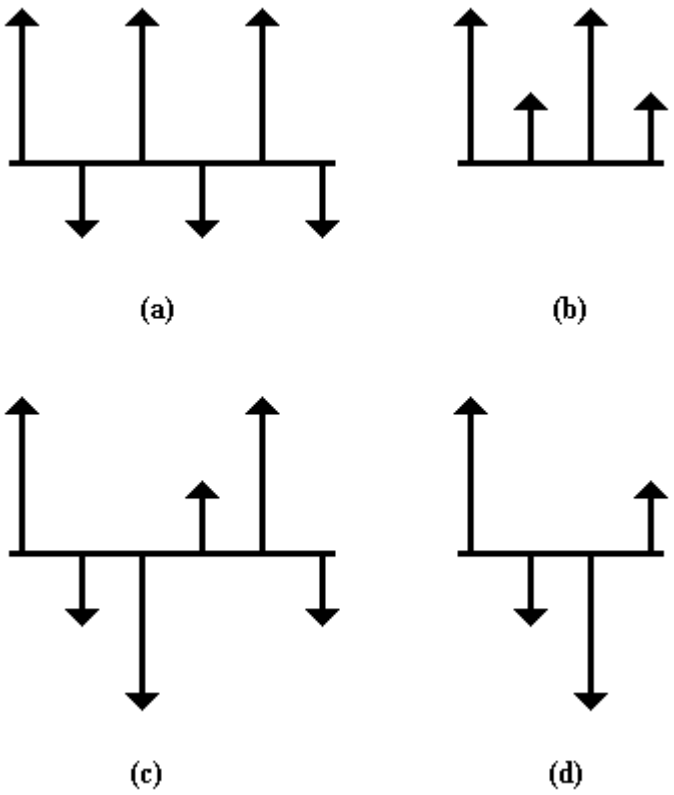


Abbildung 2.1.5 Mögliche Spinzustände in einem ferrimagnetischen Ring

Die Gleichung von Drillon wurde auf der Basis der oben angesprochenen Ringstrukturen entwickelt, wobei die Anzahl n der Kettensegmente gegen unendlich läuft (Gleichung 2.1.16):

$$\chi = \frac{N_A \mu_B^2}{3kT}\left[g^2 \frac{1+u}{1-u} + \delta^2 \frac{1-u}{1+u} \right]. \qquad (2.1.16)$$

$$g = (g_A^{eff} + g_B^{eff}) \big/ 2$$
$$\delta = (g_A^{eff} - g_B^{eff}) \big/ 2$$
$$u = \coth(J_{\text{intra}}^{eff} / kT) - (kT / J_{\text{intra}}^{eff})$$
$$J_{\text{intra}}^{eff} = J_{\text{intra}} \sqrt{[S_A(S_A+1)S_B(S_B+1)]}$$
$$g_A^{eff} = g_A \sqrt{S_A(S_A+1)}$$
$$g_B^{eff} = g_B \sqrt{S_B(S_B+1)}$$

Bei der Temperatur T_{min}, an der das Minimum im Verlauf $\mu_{eff}(T)$ auftritt, gilt für eine ferrimagnetische Kette mit S_A = 2, g_A = 2 und S_B = ½, g_B = 2 die Gleichung 2.1.17:

$$T_{\min} = 1.84 \cdot \frac{J_{\text{intra}}}{k}. \qquad (2.1.17)$$

Mit zunehmender Kopplung innerhalb der Kette nimmt T_{min} zu.

Der temperaturabhängige Verlauf der molaren Suszeptibilität kann auch mit der von Seiden analytisch entwickelten Näherungsformel (2.1.18) beschrieben werden:

$$\boldsymbol{c} = \frac{N_A m_B^2}{3kT}\left[\begin{array}{l} g_A^2 S_A^2 \left(\frac{S_A+1}{S_A} + 2\frac{\boldsymbol{d}}{1-\boldsymbol{d}} \right) - 4 g_A g_B \Lambda S_A S_B \frac{1}{1-\boldsymbol{d}} \\ + g_B^2 \left(S_B(S_B+1) + 2\Lambda^2 S_B^2 \frac{1}{1-\boldsymbol{d}} \right) \end{array} \right] \qquad (2.1.18)$$

$$\Lambda = 2\left[\frac{b_1}{3a_0} + \frac{b_0}{a_0}\right]; d = \frac{a_1}{3a_0}; g = \frac{JS}{kT}$$
$$a_0 = 4[g^{-1}\sinh g - g^{-2}\cosh g + g^{-2}]$$
$$a_1 = 12[(g^{-1} + 12g^{-3})\sinh g - (5g^{-2} + 12g^{-4})\cosh g - g^{-2} + 12g^{-4}]$$
$$b_0 = g^{-1}(\cosh g - 1)$$
$$b_1 = 3[(g^{-1} + 4g^{-3})\cosh g - 4g^{-2}\sinh g + g^{-1} + 4g^{-3}]$$

Auch aus dieser Gleichung lässt sich eine Beziehung zwischen J_{intra} und T_{min} herleiten:

$$\frac{J_{intra} S_A}{kT_{min}} = \frac{\sqrt{[(S_A^2 + 3S_B^2)^2 + 24(S_A S_B)]} - (S_A^2 + S_B^2)}{S_A S_B}. \qquad (2.1.19)$$

Wenn eine unendliche Kette aus $[Mn(III)R_4TPP]^+$ und TCNE-Radikalanionen, also ein S_A = 2; S_B = ½ -Spinsystem, vorliegt, ergibt sich auch hier ein linearer Zusammenhang zwischen T_{min} und der Kopplungskonstanten J_{intra}. Er unterscheidet sich im Vorfaktor geringfügig von dem von Drillon gefundenen:

$$T_{min} = 1.93\frac{J_{intra}}{k}. \qquad (2.1.20)$$

In dieser Arbeit erfolgte die Anpassung der experimentellen Werte der statischen magnetischen Suszeptibilität nach dem Modell von Drillon.

2.1.4 Die dipolare Wechselwirkung zwischen eindimensionalen linearen ferrimagnetischen Ketten: Der Superspin-Ansatz

Für die dipolare Wechselwirkung zwischen eindimensionalen linearen ferrimagnetischen Ketten kann nicht das Dipolmoment eines einzelnen Ions isoliert betrachten werden. Wenn die Spins innerhalb der linearen Kette miteinander in Wechselwirkung treten, muss die Korrelationslänge ξ

berücksichtigt werden. Diese Korrelationslänge ξ gibt an, über wieviele Spins innerhalb der Kette sich diese Wechselwirkung erstreckt. Für eine ferrimagnetische (½-2) Kette steht die Anzahl der korrelierten Spins mit der Suszeptibilität über die Gleichung 2.1.21 in Verbindung:

$$n = \frac{32}{9g^2} cT \qquad (2.1.21)$$

Die Abbildung 2.1.6 zeigt diese Korrelationslänge exemplarisch für ein System mit Mn^{III} (S = 2) und einem organischen Radikal (s = ½).

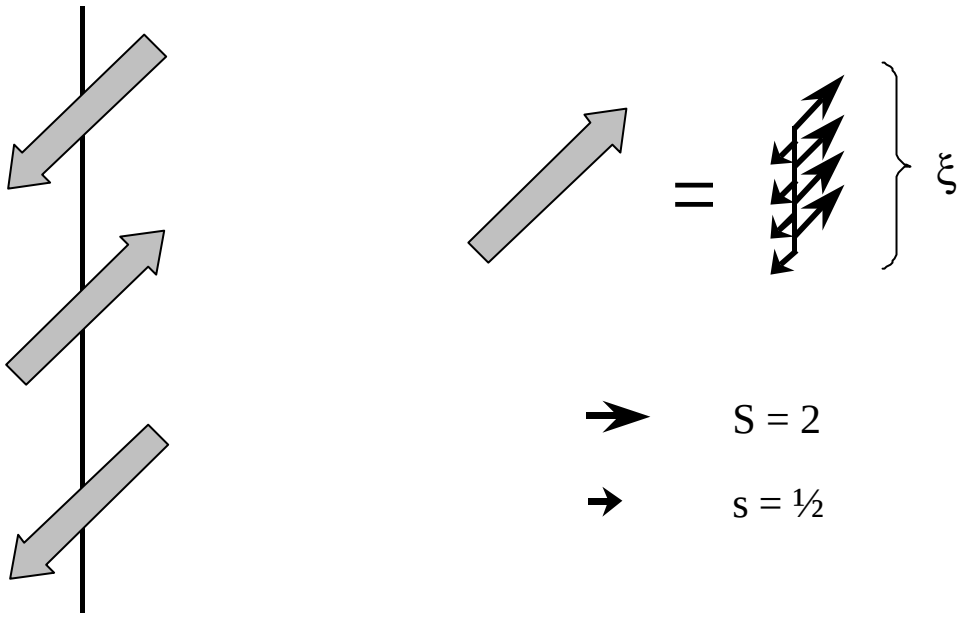


Abb. 2.1.6: Eine ferrimagnetische Kette mit räumlich verteilten Superspins

Das Dipolmoment dieser zusammengefassten Spins, des sogenannten Superspins, geht eine Wechselwirkung mit dem Dipolmoment aller benachbarten Superspins ein [Dri98, Ost01]. Die Energie dieser Wechselwirkung kann berechnet werden nach:

$$E_{dip} = m_B^2 g^2 \sum_{i \in CS} \sum_{j \in OS} \frac{1}{r_{ij}^3} \left[S_i S_j - \frac{3(S_i r_{ij})(S_j r_{ij})}{r_{ij}^2} \right] \qquad (2.1.22)$$

Die Summe über i beinhaltet alle Spins im zentralen Superspin (CS), die Summation über j berücksichtigt die Spins aller anderen Superspins (OS). Die Energie in Gleichung 2.1.22 hängt von der Korrelationslänge ξ und damit von der Temperatur ab. Die perfekte Spinausrichtung im Grundzustand tritt nur bei T = 0 K auf. Die Abweichungen von der perfekten Spinausrichtung bei Temperaturen oberhalb des absoluten Nullpunkts werden über eine Molekularfeld-Näherung eingeschlossen.

Unter Berücksichtigung einer starken lokalen Anisotropie entlang der Kettennormalen kann die ferrimagnetische Kette mit einem Ising-Hamiltonoperator beschrieben werden. Für die kritische Temperatur ergibt sich dann eine Abhängigkeit in Form von:

$$T_c = \frac{E_{dip}(T_c)}{k_B} \qquad (2.1.23)$$

Das Modell für eindimensionale lineare Ketten wurde ausgehend von den in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen entwickelt und kann über dipolare Wechselwirkungen zwischen den Ketten das Auftreten einer dreidimensional geordneten magnetischen Phase auch bei Abständen in der Größenordnung von d ~ 30 Å befriedigend erklären.

2.1.5 Die Nullfeldaufspaltung

Verbindungen mit Spinzuständen S > ½ weisen eine Entartung des Grundzustandes auf. Auch in Abwesenheit eines externen magnetischen Feldes können diese Zustände aufspalten. Im Bereich tiefer Temperaturen kann diese Aufspaltung der Zeeman-Komponenten zu Abweichungen zwischen den experimentell bestimmten Werten und den von der isotropen Betrachtung her erwarteten Werten führen. Der Hamilton-Operator muss in solchen Fällen um den Term der Nullfeldaufspaltung erweitert werden:

$$\hat{H} = \mu_B S\,\mathrm{g}\,H + S\,\mathrm{D}\,S$$
$$\hat{H} = \mu_B S\,\mathrm{g}\,H + D\left[S_z^2 - \tfrac{1}{3}S(S+1)\right] + E\left[S_x^2 - S_y^2\right] \qquad (2.1.24)$$

Die Zeeman-Wechselwirkung wird durch den ersten Term beschrieben, dabei ist **g** der Tensor des Landé-Faktors. Der Tensor der Nullfeldaufspaltung **D** kann - wie oben dargestellt - in einen axialen Term *D* und einen rhombischen Anteil *E* zerlegt werden. Der Wert der Nullfeldaufspaltung beträgt meist einige cm^{-1}. Bei tiefen Temperaturen liegt er im Bereich der thermischen Energie.
Durch die Nullfeldaufspaltung kann ein Grundzustand mit verändertem Gesamtspin erreicht werden. Im Gegensatz zum isotropen paramagnetischen Grundzustand resultiert meist ein niedrigerer Beitrag zur Suszeptibilität. Dieser Beitrag wird allerdings erst bei ausreichend hohen Werten von **D** im Tieftemperaturbereich relevant und kann auch durch die Anwesenheit paramagnetischer Verunreinigungen überdeckt werden.

2.1.6 Kooperative magnetische Phänomene

Unter kooperativen magnetischen Phänomenen versteht man weitreichende Wechselwirkungen der Spins in allen drei Dimensionen. Für die Art der Wechselwirkung ergeben sich verschiedene Möglichkeiten, die im Folgenden näher erläutert werden.

2.1.6.1 Ferromagnetismus

Richten sich in einem Paramagneten unterhalb einer bestimmten Temperatur - der Curie-Temperatur - sämtliche Spins innerhalb eines Bereiches, einer sog. Domäne oder eines Weiss'schen Bezirkes, parallel aus, so spricht man von einem Ferromagneten. Dieses Verhalten ist in Abbildung 2.1.7 dargestellt.
Da diese Domänen allerdings bei einem magnetisch noch nicht behandelten Material zueinander statistisch verteilt sind, zeigt die Verbindung keine

makroskopische Magnetisierung. Die Spinmomente mitteln sich gegenseitig heraus, und es resultiert kein permanentes magnetisches Moment.

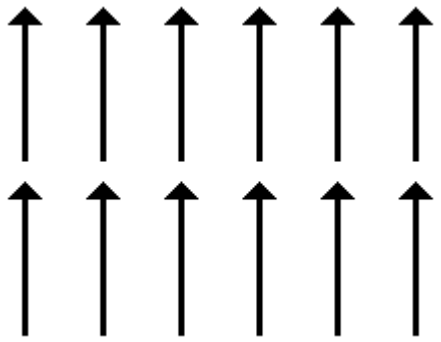


Abb. 2.1.7: Spinausrichtung in einem Ferromagneten

Wird ein Magnetfeld angelegt, so richten sich die einzelnen Domänen mit steigender Feldstärke parallel zueinander aus. Ab einem bestimmten Feld sind alle Domänen ausgerichtet, und die Sättigungsmagnetisierung M_S ist erreicht. Wird das Magnetfeld unterhalb der Curie-Temperatur wieder abgeschaltet, so verbleibt in der Substanz eine remanente Magnetisierung M_{rem}. Um die Probe wieder vollständig zu entmagnetisieren, muss das sogenannte Koerzitiv-Feld H_C angelegt werden. Die Magnetisierung beschreibt eine Hysterese. Ein typischer Verlauf ist in Abbildung 2.1.8 gezeigt.

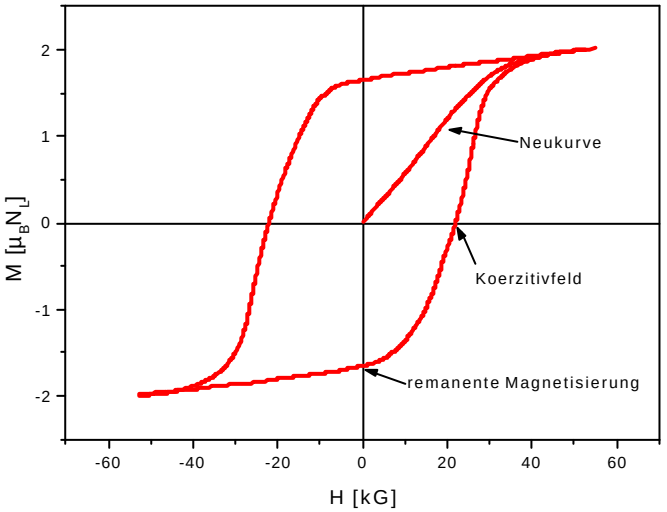


Abb. 2.1.8: Hysterese-Kurve eines Ferromagneten

Anhand des Verlaufes einer Hysterese lassen sich ferromagnetische Materialien in „harte“ und „weiche“ Magnete klassifizieren. Von weichen Magneten spricht man, wenn die Hysterese-Kurve einen schmalen Verlauf hat, das Material also niedrige Werte der Koerzivität und der Remanenz aufweist. Im Gegensatz dazu spricht man von einem harten Magneten, wenn die Hysterese einem breiten, rechteckigen Verlauf folgt, also hohe Werte für Koerzivität und Remanenz zeigt.

In der Technik finden weiche Magnete beispielsweise Anwendung in Transformatoren. Magnetisch harte Materialien werden in der magnetischen Datenspeicherung oder zur Herstellung von Permanentmagneten verwendet.

Oberhalb der Curie-Temperatur bricht die weitreichende magnetische Ordnung wieder zusammen. Die Verbindung zeigt nur noch paramagnetische Eigenschaften.
Klassische Ferromagnete sind beispielsweise Eisen, Kobalt oder Europiumoxid.

2.1.6.2 Antiferromagnetismus

Richten sich die Spins in den Domänen antiparallel zueinander aus, wie in Abbildung 2.1.9 skizziert, so wird die Verbindung als Antiferromagnet bezeichnet. In der Substanz verbleibt bei perfekt antiparalleler Ausrichtung kein Nettospinmoment.

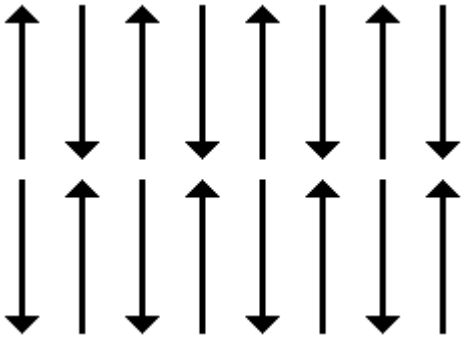


Abb. 2.1.9: Spinausrichtung in einem Antiferromagneten

Eine solche Verbindung zeigt diamagnetische Eigenschaften. Oberhalb der Neél-Temperatur bricht die weitreichende Ausrichtung der Spins zusammen, das System verhält sich paramagnetisch.
Als Beispiele können hier Mangan(II)fluorid oder Mangan(II)oxid genannt werden.

2.1.6.3 Ferrimagnetismus

Ist eine Verbindung aus zwei verschiedenen Spingittern aufgebaut, die zwar eine antiparallele Ausrichtung aber einen unterschiedlichen Betrag aufweisen (siehe Abbildung 2.1.10), so kompensieren sich die Spingitter gegenseitig nicht vollständig.

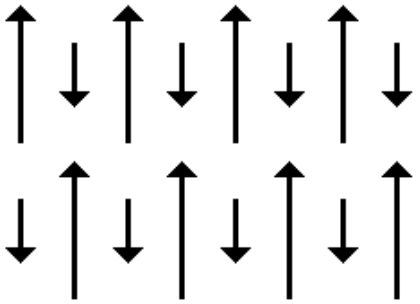


Abb. 2.1.10: Spinausrichtung in einem Ferrimagneten

In den Domänen verbleibt unterhalb der kritischen Temperatur ein Nettospinmoment. Eine solche Probe zeigt ein ähnliches Verhalten wie ein Ferromagnet (Hysterese), allerdings ist der Betrag der Magnetisierung entsprechend geringer.
Das klassische Beispiel für einen Ferrimagneten ist der Ferrit $FeO \cdot Fe_2O_3$.

2.1.6.4 Schwacher Ferromagnetismus

Schwacher Ferromagnetismus resultiert, wenn die Ausrichtung der Spinmomente innerhalb der Probe nicht perfekt parallel oder antiparallel verläuft, sondern leicht verkantet ist. In diesem Fall verbleibt ein

Nettospinmoment, das gegenüber dem erwarteten Wert einer perfekten Ausrichtung erniedrigt ist.

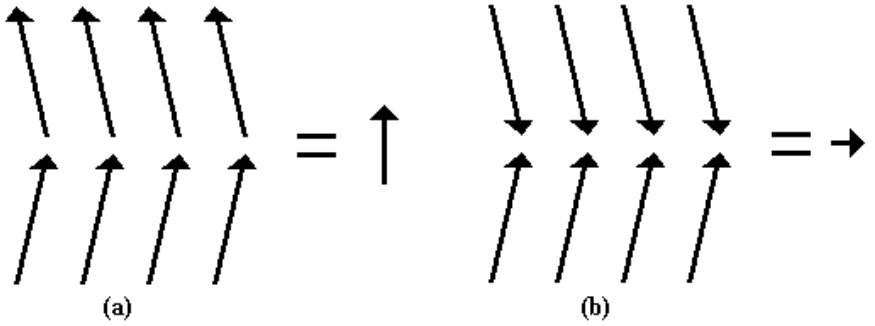


Abb. 2.1.11: Verkantete Spinausrichtungen (a: ferromagnetisch, b: antiferromagnetisch)

In der angelsächsischen Literatur werden diese Phänomene auch als *weak-ferromagnet* bezeichnet. Je nach vorliegender Kopplung spricht man von einem *canted-ferromagnet* oder einem *canted-antiferromagnet*.

2.1.6.5 Superparamagnetismus

Sind die Kristallite eines ferromagnetischen Materials sehr klein, so bestehen sie aus einer einzigen Domäne. Eine Magnetisierung solcher eindomäniger Teilchen erfolgt nur durch reversible Drehprozesse, so dass bei ihnen keine Hysterese auftritt. Jene Teilchen verhalten sich wie Riesenmoleküle mit extrem großem magnetischen Moment, weshalb die Erscheinung auch als Superparamagnetismus bezeichnet wird.
Ein in der Natur vorkommendes Beispiel hierfür ist das Ferritin [Hea79].
Auch die Hochspin-Moleküle der *Single Molecule Magnets* SMM, wie beispielsweise der Mn_{12}-Cluster [Sun98], werden den Superparamagneten zugerechnet. In diesem Fall stellt das Molekül die Domäne dar. In einem Molekül ist eine große Anzahl untereinander gekoppelter Spins enthalten. Zwischen den Molekülen liegt allerdings keine Wechselwirkungen vor. Auch für die Klasse der Ferrofluide spielen Superparamagnete ein große Rolle, da Ferrofluide aus kolloidal gelösten eindomänigen Teilchen aus Fe_3O_4 bzw.

anderen ferro- oder ferrimagnetischen Materialien in der Größe von ~ 10 nm bestehen [Lue99].

2.1.6.6 Metamagnetismus

Besitzt eine Verbindung eine antiferromagnetische Ausrichtung der Spinmomente, die sich in Abhängigkeit des angelegten Magnetfeldes in eine ferromagnetische Ausrichtung umwandelt, so spricht man von einem Metamagneten. Dabei muss die antiferromagnetische Ausrichtung nach Ausschalten des Magnetfeldes nicht wieder erreicht werden.
In einer feldabhängigen Magnetisierungsmessung äußert sich dies in einem sogenannten *spin flop*. (Abbildung 2.1.12) Dieser tritt bei der kritischen Feldstärke auf, an der die Spins ihre Orientierung vertauschen.

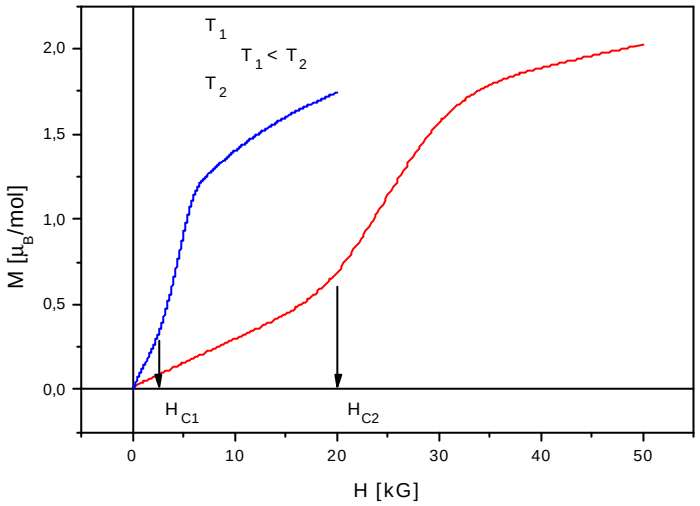


Abb. 2.1.12: Spin flop bei einem Metamagneten

2.1.6.7 Spingläser

Von einem Spinglas spricht man, wenn die magnetischen Momente der Substanz – ähnlich wie bei einem Paramagneten – statistisch verteilt sind. Im Gegensatz zum Paramagneten sind sie allerdings nicht frei beweglich, sondern in ihrer Position eingefroren. Wird der Spinglas-Zustand beim

Abkühlen nach dem Durchlaufen eines magnetisch geordneten Zustandes erreicht, so spricht man auch von einem *reentrant spin glas*.

2.1.7 Die dynamische magnetische Suszeptibilität

Wenn ein Magnetfeld eingeschaltet wird, benötigt die Magnetisierung eine gewisse Zeit, um das thermodynamische Gleichgewicht zu erreichen. In einem alternierenden Feld ist die Situation allerdings anders. Das alternierende Magnetfeld kann beschrieben werden durch die Gleichung:

$$H(t) = H_0 + h \cdot \exp(i\omega t) \,. \tag{2.1.25}$$

Hierbei ist H_0 die Feldamplitude und ω die Winkelfrequenz des alternierenden Feldes ($\omega = 2\pi\nu$).

Da die Magnetisierung M_{ac} dem alternierenden Feld nicht sofort folgen kann, ist sie mit der Phase θ verschoben:

$$M_{ac} = M_0 \cos(\omega t - \theta) \,. \tag{2.1.26}$$

Durch Umformung ergibt sich daraus:

$$M_{ac} = M_0 \cos\theta \cos(\omega\theta) + M_0 \sin\theta \sin(\omega\theta) = c' H_0 \cos(\omega\theta) + c'' H_0 \sin(\omega\theta) \,. \tag{2.1.27}$$

Damit ergeben sich die beiden Größen

$$c' = \frac{M_0}{H_0} \cos\theta \tag{2.1.28}$$

und

$$c'' = \frac{M_0}{H_0} \sin q \,. \tag{2.1.29}$$

Hierbei bezeichnet χ‘ den *in-phase* oder Realteil und χ“ den *out-of-phase* oder Imaginärteil der dynamischen Suszeptibilität. Der Imaginärteil χ“ beschreibt dabei die vom Material absorbierte magnetische Energie.
Die dynamische magnetische Suszeptibilität kann als eine komplexe Größe betrachtet werden:

$$c_{ac} = c' + ic'' \,. \tag{2.1.30}$$

Bei dem Übergang einer paramagnetischen in eine magnetisch geordnete Phase wird magnetische Energie absorbiert. In einem solchen Fall tritt ein Maximum im realen und im imaginären Anteil der dynamischen magnetischen Suszeptibilität auf.
Geht die Frequenz ω des alternierenden Feldes gegen 0, so ergibt sich aus der dynamischen magnetischen Suszeptibilität die statische magnetische Suszeptibilität.

Wenn die Reaktion des Materials auf das alternierende Magnetfeld nicht linear ist, folgen die magnetischen Oszillationen der fundamentalen Suszeptibilität nicht perfekt. Das perfekte sinusförmige AC-Feld induziert nicht-sinusförmige Oszillationen der Magnetisierung. Diese können als eine Summe verschiedener sinusförmiger Anteile mit den harmonischen Oberschwingungen der eingestellten Frequenz betrachtet werden:

$$M_{ac}(t) = H_0 \sum_n \left[c_n' \cos(n\omega t) + c_n'' \sin(n\omega t) \right]. \tag{2.1.31}$$

Diese sogenannten „Harmonischen“ können sowohl bei der Beschreibung magnetischer Phasendiagramme als auch bei der Identifizierung multipler

Phasenübergänge in Supraleitern mit hoher Sprungtemperatur [Boc98] zu Rate gezogen werden.

2.1.8 Der Magnetocirculardichroismus

Der Magnetocirculardichroismus (MCD = *magnetocirculardichroism*) beschreibt die unterschiedliche Absorption von links bzw. rechts zirkularpolarisiertem Licht innerhalb einer Absorptionsbande, die durch das Anlegen eines magnetischen Feldes in einer transparenten Probe induziert wird. Die Ursache ist der Zeeman-Effekt, wodurch es zu einer Aufspaltung der Zustände bei angelegtem Magnetfeld kommt. Die möglichen Aufspaltungen unterscheidet man in A-, B- und C-Terme. Ein A-Term tritt auf, wenn die angeregten Zustände durch das Magnetfeld aufgespalten werden. An der Stelle des Absorptionsmaximums des optischen Spektrums zeigt sich im MCD-Spektrum $\Delta\varepsilon = \varepsilon_L - \varepsilon_R$ ein Vorzeichenwechsel.

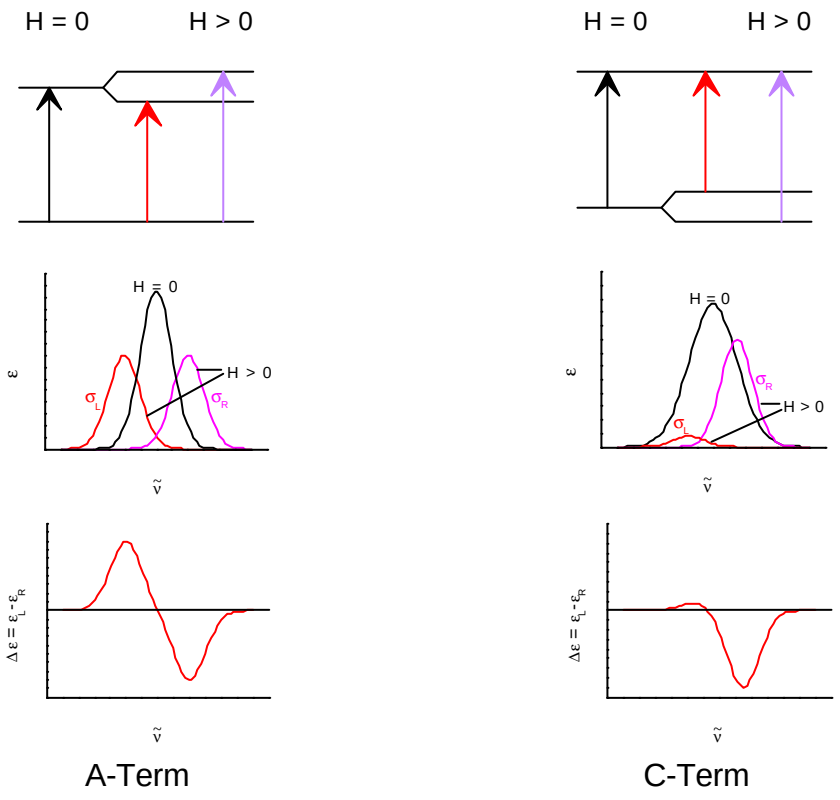


Abb. 2.1.13: Der A- und der C-Term im MCD-Spektrum

Im Falle des C-Terms ist der Grundzustand bei angelegtem Magnetfeld aufgespalten. Da aufgrund des Boltzmannschen Energieverteilungsgesetzes der energetisch höhere Zustand weniger populiert ist, unterscheiden sich die Extinktionskoeffizienten für links und rechts zirkularpolarisiertes Licht deutlich. Im MCD-Spektrum $\Delta\varepsilon$ kann ein Signal beobachtet werden, das im Absorptionsmaximum des optischen Spektrums einen Extremwert zeigt. In der Abbildung 2.1.13 sind der A- und der C-Term eines MCD-Spektrums skizziert.

Voraussetzung für einen B-Term ist das Vorliegen eines magnetischen Dipolübergangsmomentes. Hierbei tritt kein Zeeman-Effekt auf. Daher zeigen sich im MCD-Spektrum $\Delta\varepsilon = \varepsilon_L - \varepsilon_R$ zwei getrennte Banden unterschiedlichen Vorzeichens, die nicht vom angelegten Magnetfeld abhängen.
Untersuchungen des Magnetocirculardichroismus bei variabler Temperatur und variablem Magnetfeld (VTVH-MCD) ermöglichen Aussagen über die Elektronenstruktur des Metallions. Beispielsweise nimmt die Intensität des MCD-Signals eines paramagnetischen Metallions mit steigender Feldstärke und sinkender Temperatur zu, wenn das Verhalten durch den C-Term bestimmt wird.
Aus einem theoretischen Angleich an die Sättigungsmagnetisierungsdaten, die bei einer Serie konstanter Temperaturen mit wechselndem Magnetfeld aufgenommen werden, lassen sich die axiale (**D**) und die rhombische Komponente (**E**) des Ligandenfeldes bestimmen. Die VTVH-MCD-Spektroskopie erlaubt damit eine direkte und quantitative Bestimmung der Nullfeldaufspaltung, die von der jeweiligen Koordinationsgeometrie abhängig ist. Die Eignung dieser Methode für solche Untersuchungen wurde bereits 1983 von Browett et al. [Bro83] demonstriert. Die Autoren zeigten, dass über VTVH-MCD-Messungen an einem Fe^{III}-Porphyrin die gleichen Parameter für die Nullfeldaufspaltung berechnet wurden, wie sie auch durch Messungen der magnetischen Suszeptibilität, der ESR-, Mößbauer- und NMR-Spektroskopie bestimmt wurden.

2.2 Magnetische Messmethoden

Die Austauschintegrale J_{ab} zwischen zwei gekoppelten Spins sind über verschiedene Messmethoden zugänglich. Grundsätzlich kann man zwischen den direkten Methoden und den indirekten Methoden unterscheiden.
Bei indirekten Methoden werden temperaturabhängige Größen gemessen, die aus der thermischen Population der Spinzustände resultieren. Die direkten Methoden untersuchen den Unterschied zwischen den Energieniveaus.

Zur Bestimmung der statischen magnetischen Suszeptibilität können Messverfahren nach den Kraft- oder den Induktionsmethoden eingesetzt werden. Bei den Kraftmethoden wird über eine Waage üblicherweise eine Gewichtsänderung gemessen, die die Probe durch den Einfluss eines Magnetfeldes erfährt. Die Induktionsmethoden nutzen zur Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität die durch eine Magnetisierung der Probe in der Detektorspule bestimmte Änderung der Induktivität.

2.2.1 Kraftmethoden

Die Methode nach Gouy untersucht den Einfluss eines homogenen Magnetfeldes auf eine zylindrische Probe. Damit diese einen Feldgradienten erfährt, ist sie zum Teil innerhalb, zum Teil außerhalb des Magnetfeldes positioniert. Daher benötigt man für die Messungen auch eine große Probenmenge. Eine schematische Zeichnung eines Gouy-Magnetometers ist in Abbildung 2.2.1 dargestellt.

Die durch den Feldgradienten auf die Substanz wirkende Kraft ist proportional zu ihrer Volumensuszeptibilität. Hierin liegt ein weiterer bedeutender Nachteil dieser nur noch selten verwendeten Methode, da eine konstante Dichte über das gesamte Probenvolumen notwendig ist. Die

Anforderungen an die Probe werden von Flüssigkeiten oder Lösungen am besten erfüllt.

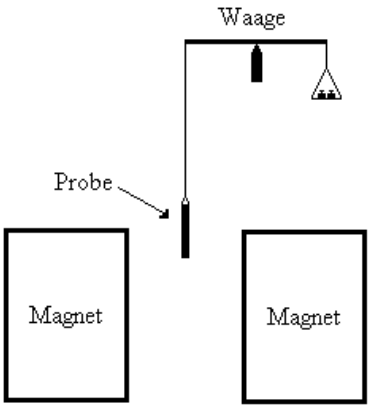


Abb. 2.2.1: Gouy-Waage

Die Methode nach Faraday und Curie unterscheidet sich von der vorher beschriebenen durch die Positionierung der Probe und durch die Art des Magnetfeldes. Aufgrund der Position der Probe komplett zwischen den Polschuhen des Magneten ist ein inhomogenes Magnetfeld notwendig, um einen Feldgradienten an der Probe zu erzeugen (Abbildung 2.2.2).

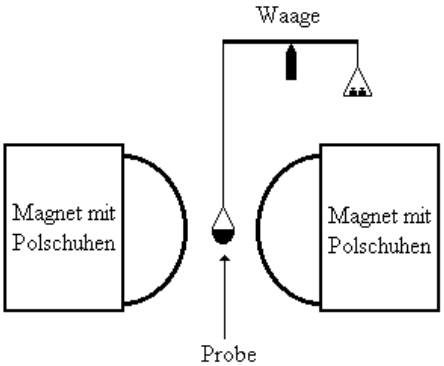


Abb. 2.2.2: Waage nach Faraday und Curie

Dieses Magnetfeld weist ein konstantes Produkt aus Feldstärke und Feldgradient auf. Da sich die Probe komplett innerhalb des Magnetfeldes befindet, ist eine regelmäßige Verteilung nicht mehr gefordert, die wirkende Kraft ist proportional zur Massensuszeptibilität. Daraus ergibt sich, dass auch

geringe Substanzmengen für eine Messung ausreichen. Die wirkende Kraft errechnet sich nach:

$$F = \frac{1}{2} c_m H \frac{dH}{dz} . \qquad (2.2.1)$$

Hierbei beschreibt F die wirkende Kraft, χ_m die molare Suszeptibilität, H das magnetische Feld und $^{dH}/_{dz}$ den Feldgradienten. Es ist anzumerken, dass bei der Methode nach Faraday und Curie das Produkt aus Feldstärke und Feldgradient über den Bereich der zu vermessenden Probe konstant ist.

2.2.2 Induktionsmethoden

Bei der Methode nach Foner [Fon56] wird eine Probe in einem homogenen Magnetfeld durch Schallwellen einer fest vorgegebenen Frequenz in Schwingung versetzt. Entsprechend dem magnetischen Moment der Substanz werden diese Schwingungen gedämpft. In einer um die Probe aufgebauten Spule wird die Spannung gemessen, die von dem magnetischen Moment induziert wird (Abbildung 2.2.3).

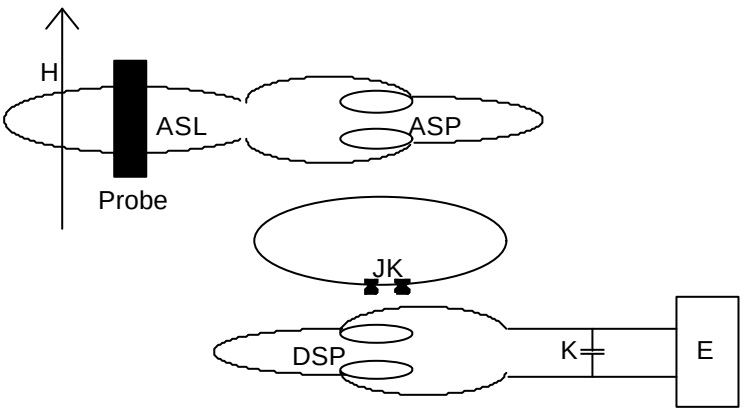


Abb. 2.2.3: Schematische Darstellung eines SQUID-Systems

Der in den 60er-Jahren des 20. Jahrhunderts entwickelten SQUID-Methode (***S**uperconducting **Q**uantum **I**nterference **D**evice*) [Jac67] liegt die BCS-Theorie der Supraleitung [Bar57] und die Quantelung der magnetischen

Flussdichte in supraleitenden Schleifen [Dea61] zu Grunde. Um die in einem Magnetfeld positionierte Probe ist eine Aufnehmerspule (ASL) aufgebaut.

Durch Bewegen der Probe innerhalb des angelegten Feldes wird in der Aufnehmerspule eine Änderung der magnetischen Flussdichte induziert, die in einer Detektorspule (DSP) als Spannungsabfall registriert wird. Dieser Spannungsabfall ist proportional zur magnetischen Suszeptibilität der Probe.

2.2.3 Die dynamische Magnetische Suszeptibilität

Das Prinzip der Messtechnik in einem AC-Susceptometer ist recht einfach. Eine Probe wird dem alternierenden magnetischen Feld einer Primärspule ausgesetzt und die Änderung des magnetischen Flusses durch die Probe wird in einer Detektorspule als induzierte Spannung gemessen. Die Spannung ist direkt proportional zur magnetischen Suszeptibilität der Pobe.
Die Anordnung der Primär- und der Detektorspulen bei dem in dieser Arbeit verwendeten Gerät ist in Abbildung 2.2.4 skizziert.

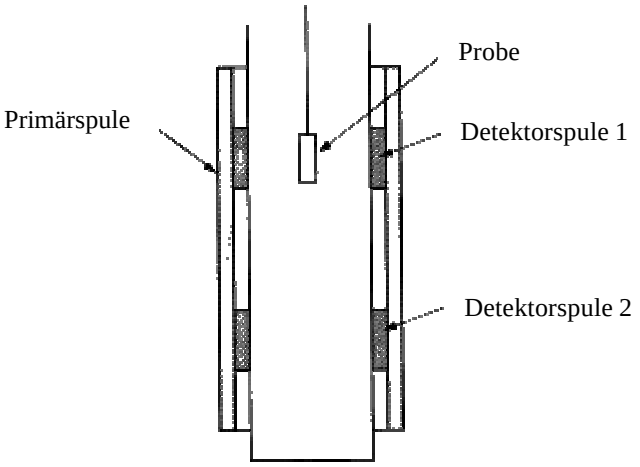


Abb. 2.2.4: Spulenanordnung im AC-Suszeptometer

Zwei identische Detektorspulen sind symmetrisch innerhalb der Primärspule angeordnet. Das Signal der Probe wird jeweils sowohl in der unteren als auch in der oberen Spule gemessen, um die Messgenauigkeit zu erhöhen und induzierte Störspannungen auszugleichen.

Wird eine Probe in einer Detektorspule platziert, so hängt die gemessene Spannung nicht nur von der Suszeptibilität χ ab, sondern auch von einigen experimentellen Parametern, die in der folgenden Gleichung zusamengefasst sind:

$$v = \frac{1}{\alpha} VfH\chi \qquad (2.2.2)$$

Hierbei beschreibt v die gemessene Spannung, α einen Kalibrierungskoeffizienten, V das Probenvolumen, f die Frequenz des alternierenden Feldes und H die Feldstärke.
Mithilfe eines Lock-in-Verstärkers können sowohl der *in phase*- als auch der *out of phase*-Anteil der dynamischen magnetischen Suszeptibilität bestimmt werden.

2.2.4 Die Elektronenspinresonanz-Spektroskopie

Die ESR-Spektroskopie beruht darauf, dass der Spin eines ungepaarten Elektronens zwei Orientierungen entlang der durch ein angelegtes magnetisches Feld definierten Richtung einnehmen kann. Die Methode liefert unter anderem Aussagen über den elektronischen Grundzustand bzw. über angeregte Zustände von Komplexen mit ungepaarten Elektronen und Radikalen. Die Energie der Zustände ist gegeben durch Gleichung 2.2.3:

$$E = m_S g m_B H \text{ , wobei } m_S = \pm \tfrac{1}{2} \text{ gilt.} \qquad (2.2.3)$$

Mit ansteigendem Magnetfeld H nimmt auch die Energie des Zustandes mit m_S = +½ zu, während die mit m_S = -½ abfällt. Die ESR-Spektroskopie misst die Energiedifferenz zwischen diesen Zustände im Magnetfeld.

Die Resonanzbedingung für einen Übergang zwischen diesen Zuständen lautet:

$$\Delta E = h\nu = g\mu_B H \ . \qquad (2.2.4)$$

Üblicherweise wird in der ESR-Spektroskopie die Frequenz der elektromagnetischen Strahlung fest vorgegeben und das Magnetfeld variiert, bis die Resonanzbedingung erfüllt ist. Dargestellt wird üblicherweise nicht die Absorption, sondern die erste Ableitung der Absorption nach der Zeit. Das Zentrum des Spektrums wird durch den g-Faktor des untersuchten Elektrons bestimmt.

Atomkerne mit einem von Null verschiedenen Kernspin wirken über die Kernspin-Elektronenspin-Wechselwirkung auf die Resonanzbedingung des untersuchten Elektrons ein. Ein Kern mit der Spinquantenzahl I kann $2I + 1$ verschiedene Orientierungen annehmen. Die Resonanzbedingung aus Gleichung 2.2.4 ist dann bei $2I + 1$ verschiedenen Feldern erfüllt und das ESR-Spektrum zeigt eine Hyperfeinstruktur.

Im X-Band der ESR-Spektroskopie werden Mikrowellen mit einer Frequenz von ~ 9 GHz als elektromagnetische Strahlung genutzt. Das Magnetfeld, bei dem Resonanz eintritt, liegt hier im Bereich um 0.3 T. Die ESR-Spektroskopie ist eine sehr empfindliche Methode zur Spinmessung, selbst ca. ~ 10^{-11} mol eines Radikals oder eines paramagnetischen Stoffes liefern noch ein erkennbares Signal [Moo90].

2.2.5 Messung der Wärmekapazität

Bei einem Übergang aus einer paramagnetischen in eine magnetisch geordnete Phase weist die Wärmekapazität C_p zusätzlich zu dem Gitterbeitrag auch einen magnetischen Beitrag auf. Es wird dann am Phasenübergangspunkt ein λ-Signal in einer Auftragung $C_p(T)$ detektiert [Sor96].

Wird während der Messung ein Magnetfeld angelegt, so können die Natur des Phasenüberganges sowie eventuell die Spin- und Gitterdimensionalität charakterisiert werden. Dabei ist allerdings anzumerken, dass im Bereich von ~ 20 K der Gitterbeitrag zur Wärmekapazität schon sehr beträchtlich ist. Damit wird es unter Umständen schwierig, einen magnetischen Phasenübergang in diesem Temperaturbereich zu detektieren.

2.2.6 Neutronenstreuung und NMR-Spektroskopie

Neutronen werden nicht nur von den Atomkernen gestreut, sondern können aufgrund ihres magnetischen Moments auch mit den magnetischen Momenten der untersuchten Substanz wechselwirken. Deswegen eignet sich die Neutronenstreuung auch zur Untersuchung der magnetischen Ordnung. Durch die Lage und die Intensität der magnetischen Beiträge können Aussagen über die Lage und Größe der magnetischen Dipole getroffen werden [Bac77, Pra78, Bal89]. Neben dieser elastischen Streuung liefert die inelastische Neutronenstreuung Informationen über Spinwellen [Hel88] und über die Austauschaufspaltung in polynuklearen Verbindungen [Güd85].
Da die chemische Verschiebung eines in Resonanz stehenden magnetischen Kerns von der Suszeptibilität abhängt, kann auch mit Hilfe der NMR-Spektroskopie eine Suszeptibilitätsmessung durchgeführt werden.
Mit ihrer Hilfe können insbesonders Gleichgewichte zwischen magnetischen Spezies mit unterschiedlichem magnetischen Moment untersucht werden [Cra71].

2.3 Molekulare Ferromagnete

Im Gegensatz zu den klassischen, aus Metallen oder Ionen aufgebauten Magneten, versteht man unter den Molekularen Ferromagneten organische oder metallorganische Molekülverbindungen, die unterhalb einer kritischen Temperatur eine dreidimensionale Ordnung ihrer Spins aufweisen. Sie

zeigen auch die für klassische Ferromagnete typischen Erscheinungen der Remanenz und Koerzivität. Dabei ist die Bezeichnung als Molekularer Ferromagnet nicht so eng definiert, wie bei den klassischen Magneten. Beispielsweise werden auch gekantete Ausrichtungen oder Ferrimagnete unter dem Oberbegriff Molekularer Ferromagnet zusammengefasst.

Obwohl schon in den sechziger Jahren aufgrund von theoretischen Konzepten postuliert wurden die ersten Vertreter dieser Klasse erst Mitte der achtziger Jahre in der Literatur beschrieben ([Mil94] und die dort zitierte Literatur).

Wichtig für die Ausbildung eines Molekularen Ferromagneten ist die Art der Wechselwirkung zwischen den spintragenden Zentren. Existieren nur Wechselwirkungen vom van-der-Waals-Typ, so liegt die kritische Temperatur im Bereich weniger Centikelvin (10^{-2} K). Steht zusätzlich noch ein Austauschweg über Wasserstoff-Brückenbindungen zur Verfügung, so kann die kritische Temperatur auch einige Kelvin erreichen [Kah93]. Stehen weitere Möglichkeiten für eine direkte Austauschwechselwirkung zwischen spintragenden Untereinheiten und eine dipolare Wechselwirkung zur Verfügung, so lassen sich auch deutlich höhere kritische Temperaturen in Molekularen Ferromagneten realisieren.

Gegenüber den klassischen metallischen Magneten besitzen Molekulare Ferromagnete einige Vorteile. Im einzelnen sind dies:

- Isolatoreigenschaften
- Löslichkeit
- Transparenz
- geringe Dichte
- magneto-optische Effekte

In der folgenden Tabelle 2.3.1 werden weitere Eigenschaften dieser beiden Typen von Magneten gegenübergestellt. Dabei fallen sofort beträchtliche Unterschiede der Verbindungsklassen ins Auge. Es wird auch ersichtlich, vor

allem in Verbindung mit Tabelle 2.3.2, dass die Molekularen Ferromagnete auch Nachteile gegenüber den klassichen Magneten zeigen.

Molekulare Ferromagnete	Klassische Magnete
Herstellung über Methoden der präparativen organischen oder metallorganischen Chemie bzw. über komplex-chemische Verfahren	Herstellung über metallurgische Verfahren bei sehr hohen Temperaturen
Aufbau aus diskreten Molekülen	3D-Festkörperstrukturen
Organische oder metallorganische Moleküle oder Polymere bzw. anorganische Komplexverbindungen	Ionen und Atome der 3d- bzw. 4d-Elemente oder der Lanthanoide
Geringe Volumensättigungsmagnetisierung	Hohe Volumensättigungsmagnetisierung
Bieten meist eine hohe mechanische Flexibilität	Oft starre und unflexible Erscheinungsformen
Oft sehr niedrige Curie-Temperaturen	Häufig hohe Curie-Temperaturen

Tab. 2.3.1: Vergleich von Molekularen Ferromagneten und klassischen Ferromagneten

Einer der gravierendsten Nachteile liegt immer noch in der meist deutlich geringeren kritischen Temperatur. Viele Vertreter der Molekularen Ferromagnete weisen Curie-Temperaturen auf, die zum Teil noch weit unterhalb der Siedetemperatur von flüssigem Stickstoff, die als eine Schwelle für die industrielle Anwendung betrachtet werden kann, liegen.

Material	T_c [K]	M_s [emuG/mol]	M_s [emuG/cm^3]	H_c [G]
Fe	1043	12175	1715	1
$SmCo_5$	993	66050	1275	56000
$[V(TCNE)_2]$ ½ CH_2Cl_2	> 350	6000	---	60 (300 K)
Mn(TPP)(TCNE)	16	30000	40.7	375 (5 K)
$Fe(Cp)_2(TCNE)$	4.8	16300	47	1000 (2 K)
$KV[Cr(CN)_6]$ 2 H_2O	376	700	---	165 (5K)

Tab. 2.3.2: Ausgewählte magnetische Eigenschaften

Die Realisierung von Molekularen Ferromagneten geschieht oft unter der Nutzung der nachfolgend aufgezählten Verbindungstypen:

- vom Berliner Blau abgeleitete Strukturen [z.B. Ver95, Ver96, Sat96, Hol99]
- aus metallfreien organischen Verbindungen aufgebaute Strukturen [Tam91]
- Metall-Nitronyl-Nitroxyl-Radikal-Komplexe [z.B. Gri96, Mil98]
- zwei- und dreidimensional amorphe Netzwerkstrukturen aus Metallionen und Polycyanokohlenwasserstoffen [z.B. Man91, Mil94]
- auf der Basis eindimensionaler ferrimagnetischer Ketten entwickelte Hochspinsysteme, die eine intermolekulare ferromagnetische Wechselwirkung eingehen [z.B. Mil92, Gri96]
- Metall-Komplexe mit Seitenkettenpolymeren [Wer00, Wer01]

In diesen Verbindungstypen ist die geordnete Ausrichtung der Spins in allen drei Dimensionen des Raumes möglich. Erst durch diese dreidimensionale Ordnung der Spins kann ein Nettospinmoment erzeugt werden, das für die Ausbildung eines Molekularen Ferromagneten nötig ist.
Gerade Vertreter der beiden letztgenannten Verbindungstypen bieten dabei noch die Möglichkeit, auch flüssigkristalline Eigenschaften in die Verbindungen mit einfließen zu lassen. Erste Schritte in diese Richtung wurden beispielsweise von Griesar et al. [Gri97] bzw. Werner et al. [Wer01] publiziert.

2.4 Flüssigkristalline Phasen

Unter Flüssigkristallen versteht man Verbindungen, die einen Zustand einnehmen, der zwischen der weitreichenden dreidimensionalen Ordnung des Festkörpers und der isotropen Phase der Flüssigkeit liegt.

Diese Mesophasen können entweder temperaturabhängig (thermotrope Phasen) oder konzentrationsabhängig (lyotrope Phasen) auftreten. Auch bei den lyotropen Phasen besteht natürlich eine Temperaturabhängigkeit.
Das Schema in Abbildung 2.4.1 zeigt einen groben Überblick über mögliche flüssigkristalline Phasen.

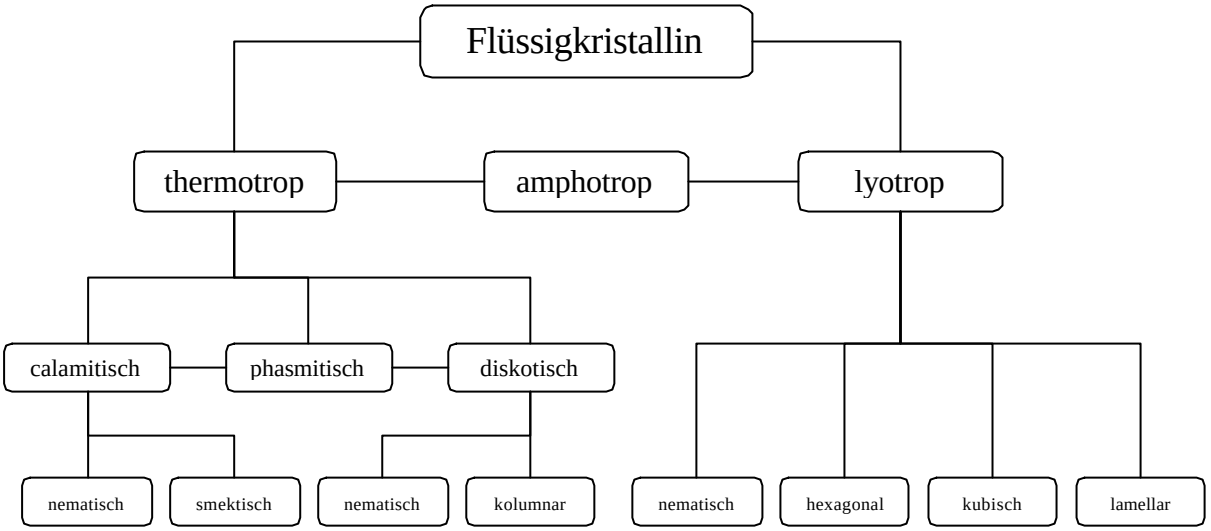


Abb. 2.4.1: Verschiedene flüssigkristalline Phasen

Handelt es sich um thermodynamisch instabile Phasen, so treten sie in der Regel nur beim Abkühlen auf (monotrope Phasen). Thermodynamisch stabile Phasen hingegen sind sowohl im Abkühl- als auch im Heizvorgang existent. Eine wichtige Voraussetzung zur Ausbildung flüssigkristalliner Phasen ist die Formanisotropie der Molekülstruktur. Während stäbchenförmige Moleküle calamitische Phasen ausbilden, zeigen scheibchenförmige Moleküle diskotische Phasen.

Je nach der vorhandenen Ordnung in den einzelnen Phasen können diese noch weiter unterteilt werden. Zeigen in einer calamitischen Phase nur die Längsachsen der zylinderförmigen Moleküle in eine Vorzugsrichtung ohne weitergehende Ordnung, so spricht man von einer nematischen Phase. Liegen die einzelnen Moleküle noch in Schichten vor, deren Direktor eine Vorzugsrichtung aufweist, so handelt es sich dabei um smektische Phasen. Diese smektischen Phasen können nun auch noch in Unterklassen eingeteilt werden, je nachdem, welche weiteren Ordnungsparameter sie zusätzlich

aufweisen. Beispielsweise stehen die Moleküllängsachsen in einer smektischen C-Phase gewinkelt zur Schichtennormalen.
In Abbildung 2.4.2 sind einige calamitische Phasen skizziert.

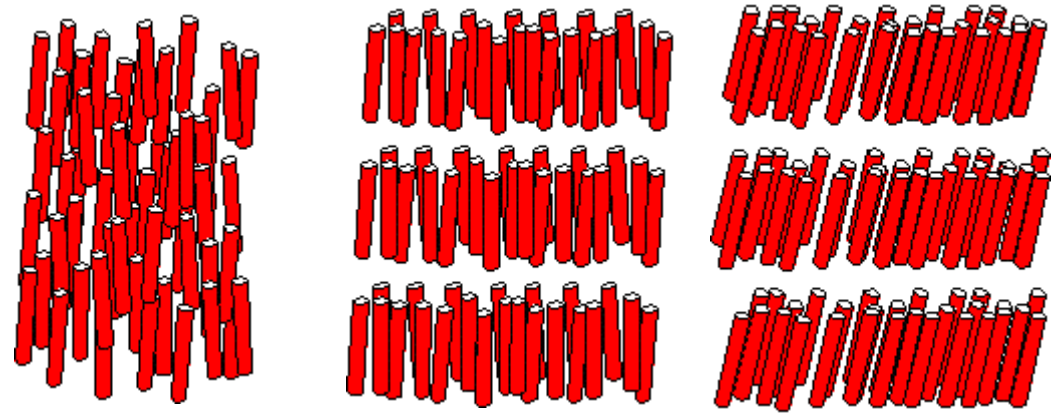
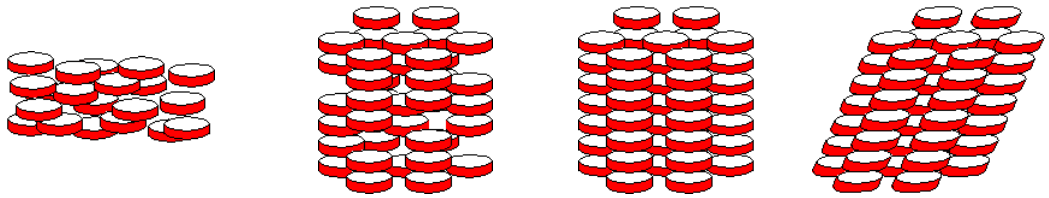


Abb. 2.4.2: Ausgewählte calamitische Phasen

Mesomorphe Eigenschaften von scheibchenförmigen Verbindungen sind erstmals 1977 beschrieben worden [Cha77]. Diese diskotischen Flüssigkristalle werden auch nach der Ordnung ihrer Phasen weiter unterteilt. Existiert nur eine nahezu parallele Orientierung der senkrecht zur Molekülebene stehenden Direktoren **n** der Moleküle mit einer gleichzeitigen statistischen Verteilung der Molekülschwerpunkte, so spricht man von einer nematisch-diskotischen Phase. Hierbei handelt es sich allerdings um einen recht seltenen Mesophasentyp [Des81, Des84].
Kolumnare Phasen treten auf, wenn die Moleküle zusätzlich noch säulenförmig gestapelt angeordnet sind. Diese Mesophasen werden nach der Art ihrer Stapelung und der Ausrichtung der einzelnen Kolumnen zueinander weiter charakterisiert. Bei Vorliegen einer regelmäßigen Stapelung handelt es sich um geordnete (o = ordered) Phasen; treten hingegen Fehler bei der Stapelung auf, so spricht man von ungeordneten Phasen (d = disordered). Für die zweidimensionale Gruppierung der Säulen sind sowohl hexagonale (h), tetragonale (tet), rechtwinklige (r) oder schiefwinklige (ob) Anordnungen beschrieben worden.

Abbildung 2.4.3 zeigt einige ausgewählte diskotische Phasen.



Diskotisch-nematisch Diskotisch-kolumnare Phasen

D_N Col_{hd} Col_{ho} $Col_{ob,o}$

Abb. 2.4.3: Ausgewählte diskotische Phasen

Zur Charakterisierung der flüssigkristalllinen Phasen eignet sich neben der Polarisationsmikroskopie vor allem die Röntgendiffraktometrie. Die Wellenlänge dieser Untersuchungsmethode liegt im Bereich der atomaren und molekularen Abstände. Somit kommt es beim Durchstrahlen von Materie zu Beugungseffekten. Mit Hilfe der Bragg'schen Gleichung 2.4.1 kann aus den Beugungsmustern, die durch konstruktive Interferenzen an benachbarten Netzebenen entstehen, der Netzebenenabstand berechnet werden (d = Netzebenenabstand, θ = Beugungswinkel, n = Ordnung des Reflexes, λ = Wellenlänge der Röntgenstrahlung):

$$2d * \sin q = n l \ . \qquad (2.4.1)$$

Kolumnar diskotische Phasen können als zweidimensionale periodische Anordnungen von parallelen Säulen betrachtet werden. Mit Hilfe von Röntgenbeugungsexperimenten erhält man Informationen über das zweidimensionale Gitter dieser Kolumnen. Der intrakolumnare Reflex im Weitwinkelbereich liefert dabei Aussagen über die Stapelung der Moleküle innerhalb der Säulen.

Von besonderem Interesse für diese Arbeit sind die kolumnaren Phasen, da die erste publizierte flüssigkristalline Mangan-Porphyrin-Verbindung mit weitreichenden magnetischen Eigenschaften dieser Klasse angehört [Gri97].

Generell erscheint eine Kombination der beiden physikalischen Eigenschaften der Flüssigkristallinität und des kooperativen Magnetismus vielversprechend für neue Materialien.

2.5 Ferrofluide

Unter Ferrofluiden versteht man kolloidale Suspensionen ferromagnetischer Teilchen in geeigneten Trägerflüssigkeiten. Die Teilchen weisen dabei Durchmesser bis zu ~ 100 Å auf.
Das besondere Interesse, das den Ferrofluiden in der aktuellen Forschung zuteil wird, ist begründet in der Kombination von Superparamagnetismus mit flüssigem Verhalten. Am häufigsten werden Ferrofluide verwendet, die als magnetischen Bestandteil Magnetit enthalten. Dieser ist in einer Polymerlösung und einer Trägerflüssigkeit suspensiert.
Die Substanzklasse der Ferronematen (ferromagnetische Flüssigkristalle) ergibt sich aus der Dotierung nematischer Flüssigkristalle mit Ferrofluiden. Die ersten thermotropen Ferronematen wurden von Chen und Amer dargestellt [Che83]. Die Darstellung lyotroper Ferronematen ist von Berejnov et al. [Ber98 a – c] beschrieben worden. Hier wird auch über die Änderung des Phasenverhaltens in Abhängigkeit von der Dotierung mit magnetischen Partikeln berichtet.

Das zur Ausrichtung notwendige Magnetfeld ist im Falle der Ferronematen meist um ~ 2 – 3 Größenordnungen geringer als bei den normalen Ferrofluiden. In Hinblick auf mögliche Anwendungen dürfte hier ein großer Vorteil liegen.
Ein möglicher Ansatzpunkt zur Darstellung von Ferronematen auf der Basis von paramagnetischen Metallomesogenen ist die Dotierung eines geeigneten Ferrofluids mit den flüssigkristallinen Molekularen Ferromagneten, die in dieser Arbeit untersucht wurden.

2.6 UV/Vis-Spektroskopie an Porphyrinen

Eine herausragende Eigenschaft der Porphyrine ist ihre intensive Farbigkeit. Verantwortlich dafür sind Absorptionen im optischen Bereich des elektromagnetischen Spektrums. Die Soret- oder B-Bande ist dabei für die Farbe der Porphyrine verantwortlich. Im UV/Vis-Spektrum fallen aber auch noch die Q-Banden auf, die bei höheren Wellenlängen als die B-Bande beobachtet werden. Eine Erklärung für diese Absorptionsbanden wurde von Goutermann vorgeschlagen. Er hat aufbauend auf Hückel-MO-Rechnungen für die Interpretation von Porphyrin-UV/Vis-Spektren das sogenannte Vier-Orbital-Modell entwickelt [Gou61, Gou78]. Damit lassen sich die Aufspaltung und die Intensitätsverteilung dieser B- und Q-Banden erklären.
Das Modell von Goutermann beschreibt Metalloporphyrine als cyclisch konjugierte 16-Zentren-Systeme mit 18 π-Elektronen. Die metallfreien Porphyrine bilden hingegen ein 18-Zentren-System mit 18 π-Elektronen. Dies ist begründet in dem stabilisierenden Einfluss der sich gegenüberliegenden Protonen im Falle der freien Porphyrinbase [Gou61].

Die Benennung des Porphyrin-Grundgerüstes ist in Abbildung 2.6.1 skizziert.

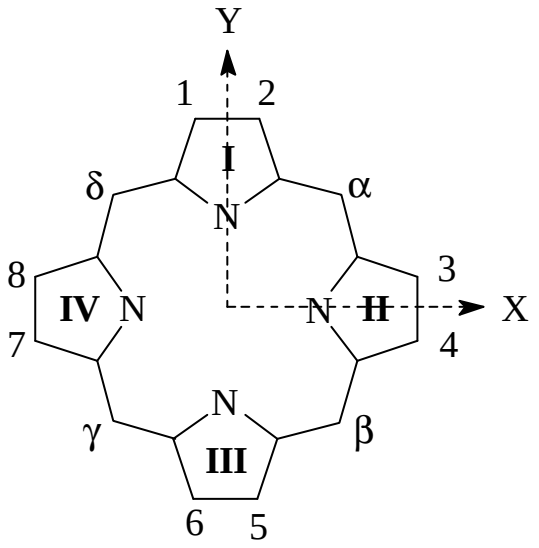


Abb. 2.6.1: Struktur und Benennung der Porphyrineinheit

Für das UV/Vis-Spektrum sind die höchsten besetzten Orbitale b_1 und b_2 sowie die tiefsten unbesetzten Orbitale c_1 und c_2 verantwortlich. Die Orbitale sind in der Abbildung 2.6.2 zusammengestellt [Gou61].

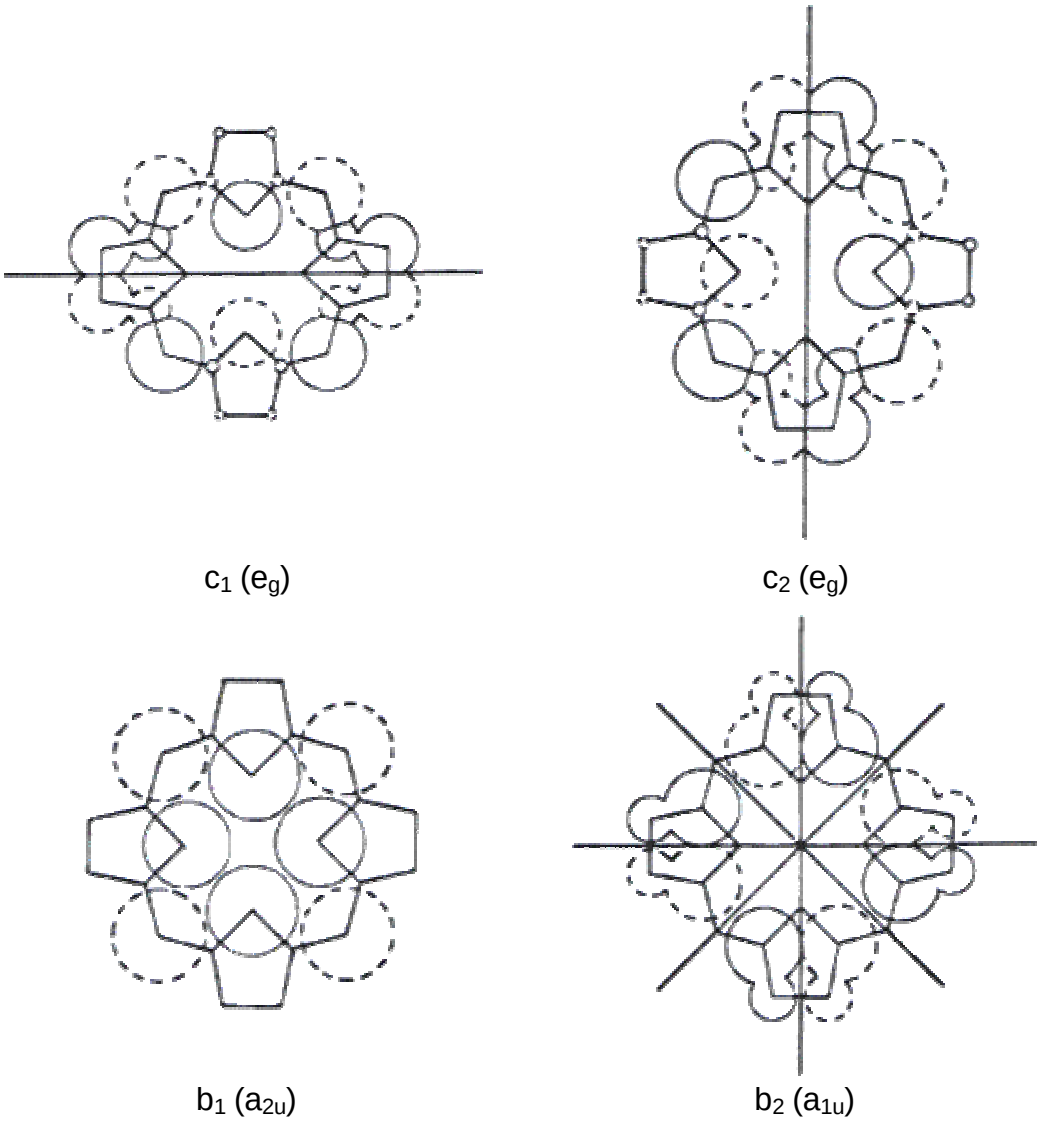


Abbildung 2.6.2: HOMO- und LUMO-Orbitale des Porphyrinsystems

Das b_1-Orbital besitzt die Symmetrie a_{2u}, das b_2-Orbital a_{1u}. Beide weisen jeweils vier Knoten auf. Die beiden c-Orbitale haben die Symmetrie e_g mit jeweils fünf Knoten. Aus MO-Rechnungen zeigt sich, dass die Übergänge aus dem b_1-Orbital ($b_1 \rightarrow c_1$, $b_1 \rightarrow c_2$) den B-Banden entsprechen, die Übergänge aus dem b_2-Orbital ($b_2 \rightarrow c_1$, $b_2 \rightarrow c_2$) den Q-Banden. Im Spektrum ist bei den Q-Banden neben den (0-0)-Übergängen aus dem