

Spindynamik von zyklischen Spinclusterverbindungen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
von der Fakultät für Physik
der Universität Karlsruhe (TH)

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Phys. Roland Leppin
aus Rastatt

Tag der mündlichen Prüfung : 20.07.2007
Referent : Prof. PD Dr. B. Pilawa
Korreferent : Prof. Dr. H. v. Löhneysen

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Vorbemerkungen zur theoretischen Beschreibung der experimentellen Ergebnisse	7
2.1	Der Spinhamiltonian der Spinclusterverbindungen	7
2.2	Die Dynamik der Spinclusterverbindungen	9
3	Experimentelle Details	13
3.1	Gepulste ^1H -NMR	13
3.1.1	Hochfeldmessungen zur Untersuchung eines Levelcrossings	14
3.1.2	Messungen bei $\nu_0 = 52$ MHz und $B_0 = 1,2$ Tesla	14
3.1.3	Messungen bei $\nu_0 = 200$ MHz und $B_0 = 4,7$ Tesla	14
3.1.4	Messungen bei $\nu_0 = 72$ MHz und $B_0 = 1,7$ Tesla	15
3.2	Messung der Wechselfeldsuszeptibilität	15
4	Probesubstanzen und ihre Eigenschaften	17
4.1	Der $\text{Fe}_6(\text{tea})_6$ -Cluster	17
4.1.1	Die Kristallstruktur	18
4.1.2	Eigenschaften	19
4.2	Die $\text{Fe}_{2n}(\text{hpdt})_{n=1,2,3}$ -Cluster	21
4.2.1	Struktur	21
4.2.2	Eigenschaften	22
4.3	Mn_7 -Highspincluster	23
4.3.1	Struktur und Eigenschaften des $\text{Mn}_7(\text{A})$ -Clusters	24
4.3.2	Struktur und Eigenschaften des $\text{Mn}_7(\text{B})$ -Clusters	26
4.3.3	Struktur und Eigenschaften des $\text{Mn}_7(\text{C})$ -Clusters	28
5	Ergebnisse und Diskussion	31
5.1	T_1 -Messungen	31
5.1.1	Feldabhängige T_1 -Messungen	36

5.1.2	Temperaturabhängige T_1 -Messungen	39
5.2	Messung der Wechselfeldsuszeptibilität an den Mn_7 -Spinclustern	43
6	Zusammenfassung	49
	Literaturverzeichnis	53
A	Anhang	57
A.1	Aufbau der Versuchsanordnung für das 20 Tesla-System zur Messung der Wechselfeldsuszeptibilität	57

Kapitel 1

Einleitung

Unter einem Spincluster versteht man polynukleare Verbindungen aus magnetischen Ionen und organischen Liganden. Solche Komplexe bilden oft magnetische Strukturen, bei denen die magnetischen Zentren durch intramolekulare Austauschwechselwirkungen zu einem gesamten magnetischen Moment gekoppelt sind. Je nach dem, ob der Grundzustand $S \neq 0$ oder $S = 0$ ist, spricht man von Highspin- bzw. Lowspinclustern. Sowohl die Synthese als auch die magnetischen Eigenschaften solcher Moleküle werden seit einigen Jahren intensiv untersucht.¹ Von dem großen Interesse an diesem Forschungsgebiet zeugt, dass Projekte durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Schwerpunktprogramms *Molekularer Magnetismus* gefördert werden. Diese Arbeit wurde durch Mittel aus diesem Schwerpunkt finanziert.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit experimentellen Methoden, welche den Zugang zur Spindynamik dieser Cluster eröffnen. Hierzu wurden Kernspinresonanz- (NMR) und Wechselfeldsuszeptibilitätsmessungen an verschiedenen Spinclusterverbindungen durchgeführt. Da die Untersuchung dieser Substanzen häufig sehr tiefe Temperaturen unterhalb von 1 K und auch sehr hohe Magnetfelder erfordert, wurde eine Messanordnung zur Messung der Wechselfeldsuszeptibilität für ein ³He-Kryosystem in einem supraleitenden Hochfeldmagneten ($B \leq 20$ T) entwickelt. Parallel dazu wurde im Rahmen einer Diplomarbeit ein NMR Probenkopf ebenfalls für dieses Kryosystem gebaut.

Es werden sowohl Spincluster der Fe(III)-Ionen als auch gemischtvalente Spincluster der Mn-Ionen untersucht. Während die Fe(III)-Cluster ausnahms-

¹Die Dynamik wurde beispielsweise durch Mössbauerspektroskopie [CAN98], Neutronenbeugung [WAL03] oder NMR [LAS97][LAS98a][LAS98b] untersucht.

los durch ihren unmagnetischen Grundzustand gekennzeichnet sind, besitzen die Mn-Cluster ein großes magnetisches Moment und zeigen bei tiefen Temperaturen auch superparamagnetisches Verhalten.

Von den verschiedenen Eisen-Clustern wird der Spincluster $\text{Fe}_6(\text{tea})_6$ besonders eingehend untersucht. Der Spincluster bildet einen hexagonalen Ring aus antiferromagnetisch gekoppelten Eisen(III)-Ionen. Ein derartiges System wird auch häufig *Ferric Wheel* genannt. Von besonderem Interesse an derartigen Systemen ist die Dynamik im unmagnetischen Grundzustand. Die sechs Spins $5/2$ der Eisenionen sind zu einem $S = 0$ Gesamtspin gekoppelt, dessen Dynamik durch die Bewegung des Néel-Vektors beschrieben wird. Bei tiefen Temperaturen kann diese Bewegung, je nach betrachtetem System, entweder eine Quantenrotation oder eine Tunneldynamik sein. Theoretische Arbeiten (Gruppe um Daniel Loss [CHI97], [MEI01]) haben gezeigt, dass diese Dynamik prinzipiell durch NMR-Messungen beobachtet werden könnte.² $\text{Fe}_6(\text{tea})_6$ wurde in der Arbeitsgruppe bereits intensiv mittels Messungen der statischen Magnetisierung und der ESR untersucht und die magnetischen Eigenschaften im Detail charakterisiert. Aufgrund dieser Vorarbeiten und der einfachen axialen Kristallstruktur wurde $\text{Fe}_6(\text{tea})_6$ ausgewählt, um die Voraussetzung zur Beobachtung der Dynamik des Néel-Vektors zu untersuchen. Dazu wurden NMR-Messungen bei extrem tiefen Temperaturen (200 mK) und im Feldbereich um 15 T durchgeführt, da in diesem Feldbereich die Frequenz des Néel-Vektors vergleichbar zu den Präzessionsfrequenzen der Kerne wird.

Des Weiteren wird die Temperaturabhängigkeit der Spindynamik untersucht. Von besonderem Interesse ist dabei der Übergang von der bei tiefen Temperaturen vorherrschenden reinen Spindynamik hin zur Dynamik bei höheren Temperaturen,³ die durch die Spin-Phonon-Wechselwirkung charakterisiert werden kann.

Im Folgenden werden auch drei Mangan-Cluster untersucht, die eine Topologie haben, die der von Eisenringen verwandt ist. Die Mangan-Ionen bilden einen hexagonalen Ring, in dessen Zentrum sich ein siebtes Mangan-Ion befindet. Alle drei Cluster haben bei tiefen Temperaturen ein großes magnetisches Moment. Messungen der Wechselfeldsuszeptibilität bei tiefen Temperaturen unterhalb von 2 K ergeben, dass sich die Spindynamik dieser drei Cluster wesentlich unterscheidet. Zwei der Cluster können als Superparamagnete cha-

²siehe auch [WAL05].

³diese zeigt Parallelen zum Verhalten von Heisenberg-Spinketten [CAN96].

rakterisiert werden, während die Magnetisierung der dritten Verbindung bei tiefen Temperaturen spinglasähnlich erstarrt.

Kapitel 2

Vorbemerkungen zur theoretischen Beschreibung der experimentellen Ergebnisse

2.1 Der Spinhamiltonian der Spinclusterverbindungen

Spinclusterverbindungen, die Übergangsmetalle enthalten, deren Bahndrehimpuls durch die Ligandenfeldwechselwirkung ausgelöscht ist, können durch einen Heisenberg-Austauschhamiltonian beschrieben werden.¹

$$\mathcal{H}_{\text{ex}} = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} J_{ij} \vec{s}_i \vec{s}_j \quad (2.1)$$

Dabei bezeichnet J_{ij} die Austauschkonstanten zwischen den Metallionen, die jeweils den Spin \vec{s}_i und \vec{s}_j tragen. Sind die Strukturen der Wechselwirkungen zwischen diesen Ionen nicht zu kompliziert, so können die Austauschkonstanten direkt durch Messungen der statischen magnetischen Suszeptibilität bestimmt werden. In dieser Arbeit werden hauptsächlich zyklische Spinclusterverbindungen betrachtet, die mit wenigen Parametern beschrieben werden können.

Häufig wird der Spinhamiltonian der Spinclusterverbindungen durch die Austauschwechselwirkung dominiert. Die Austauschkonstanten liegen dabei im Bereich $|J| < \sim 100$ K. Daneben gibt es schwächere Wechselwirkungen, welche die Entartung der Spinzustände aufheben. Die wichtigste ist die Ligan-

¹[KAH93][BEN90]

denfeldwechselwirkung:

$$\mathcal{H}_{\text{ligand}} = \sum_i d_i \left[(s_i^z)^2 - \frac{1}{3} (\vec{s}_i)^2 \right] \quad (2.2)$$

Die Werte des Parameters d_i sind von der Größenordnung $\sim 0,5$ K. Die Parameter d_i können sowohl durch Messungen der ESR, als auch durch eine genaue Analyse der magnetischen Anisotropie mittels Drehmomentmagnetometrie bestimmt werden.²

Eine Größenordnung kleiner ist die Dipolwechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten der Metallionen. Auch anisotrope Austauschwechselwirkungen, wie beispielsweise die Dzyaloshinski-Moriya-Wechselwirkung (DM), können wichtig werden.

Insgesamt koppeln die Spins der einzelnen Metallionen zu Eigenzuständen des Gesamtspins. Beträgt der Gesamtspin im Grundzustand $S = 0$, spricht man von einem Lowspincluster. Bei größeren Spinwerten wird der Ausdruck Highspincluster verwendet. Im Folgenden werden hauptsächlich zyklisch gekoppelte Spincluster der Fe(III)-Ionen aus der Klasse der Lowspincluster und gemischtvalente Spincluster der-Mn Ionen aus der Klasse der Highspincluster mit Spinwerten zwischen $S = 11$ und $S = 14$ genauer analysiert.

Die Aufspaltungen gekoppelter Gesamtspinzustände können oft durch einen effektiven Spinhamiltonian der Form

$$\mathcal{H}_S = D(S_1^z)^2 + E((S_1^x)^2 - (S_1^y)^2) + \text{Terme höherer Ordnung}$$

beschrieben werden. Diese Form ist nützlich zur Analyse von ESR-Messungen an angeregten Spinzuständen (z.B. Analyse der ESR-Messungen bei den ringförmigen Eisenclustern, [PIL01], [PIL03]). Bei Highspinsystemen, deren magnetische Eigenschaften bei tiefen Temperaturen durch den Grundzustand bestimmt werden, werden die Fälle $D > 0$ und $D < 0$ unterschieden. Im Fall $D < 0$ kann vor allem bei axialen Systemen, bei denen $E = 0$ ist, superparamagnetisches Verhalten unterhalb der sogenannten Blocking-Temperatur beobachtet werden. Solche Cluster werden gerne als Einzelmolekülmagnete bezeichnet, da unterhalb der Blocking-Temperatur magnetische Hysteresen beobachtbar sind, die nicht auf die Kopplung zwischen den Spinclustern, sondern auf die intramolekularen Wechselwirkungen zurückzuführen sind.

²[PIL97][PIL01][PIL03][WAL02][WAL05]

2.2 Die Dynamik der Spinclusterverbindungen

Die Dynamik der Spinclusterverbindungen kann in zwei Bereiche aufgeteilt werden. Einerseits gibt es die Übergänge zwischen den Gesamtspinzuständen und andererseits die Bewegungen der Spins der einzelnen Ionen in den gekoppelten molekularen Gesamtspinzuständen.

Die Dynamik der einzelnen Spins wird dominiert vom intramolekularen Austauschhamiltonian (2.1) und den kleinen anisotropen Wechselwirkungen. So hängt es bei den zyklischen Eisenringen von der Größe des Parameters d_i ab, ob die Bewegung der einzelnen Spins im $S = 0$ Grundzustand durch eine Spinrotation bzw. durch eine Tunnelbewegung zwischen zwei Stellungen des Néel-Vektors³ beschrieben werden kann. Messungen der NMR, welche sensitiv auf die Bewegung der Spins der einzelnen Ionen sind, können ein direkter Zugang zur Beobachtung dieser Dynamik sein. Die Messungen am zyklischen Eisenring $\text{Fe}_6(\text{tea})_6$ werden diesbezüglich im Folgenden genauer diskutiert.

Die Übergänge zwischen den Gesamtspinzuständen werden einerseits durch den intramolekularen Hamiltonian und andererseits durch die kleinen intermolekularen Dipol- und Austauschwechselwirkungen, aber auch durch die Dynamik der molekularen Struktur und des Kristallgitters, also durch Phononen, bestimmt. Diese Übergänge können einerseits häufig direkt mittels Messungen der ESR beobachtet werden, so dass die Intensität, Form und Breite der Resonanzen die Analyse der Spindynamik ermöglicht. Andererseits bestimmen diese Übergänge auch die Relaxation der Kernmagnetisierung, so dass die Spindynamik komplementär zur ESR durch NMR analysiert werden kann. Schließlich wird auch die Relaxation der molekularen Magnetisierung, wie sie im Fall der Einzelmolekülmagnete z.B. durch Messungen der Wechselfeldsuszeptibilität bei tiefen Temperaturen beobachtet werden kann, durch diese Übergänge bestimmt. Beispielsweise mischt der Term $E(S_x^2 - S_y^2)$ die axialen Spinquantenzahlen mit $\Delta M_S = \pm 2$ und erniedrigt dadurch effektiv die Relaxationsbarriere, was zu einer stark erniedrigten Blocking-Temperatur führt.

³[CHI97][MEI01]

In mathematischer Form lässt sich das ESR-Signal durch die Formel

$$\chi''_{xx}(\nu) = \frac{1}{2\hbar V} [1 - \exp(-\frac{h\nu}{k_B T})] \int_{-\infty}^{\infty} \langle M_x(\tau) M_x(0) \rangle \exp(+i2\pi\nu\tau) d\tau \quad (2.3)$$

beschreiben.⁴ Dabei bezeichnet ν die Messfrequenz (üblicherweise im Bereich von ~ 9 GHz bis ~ 1 THz) und M die gesamte Magnetisierung der Probe, welche durch den intramolekularen Hamiltonian (s. Kap. 2.1) bestimmt wird. Die Dynamik der Magnetisierung $M(\tau)$ wird durch die kleinen intermolekularen Wechselwirkungen und die Phononen bestimmt.

Die Relaxation der Kernspins wird durch die Dynamik der Spins der Übergangsmetallionen dominiert. Die Formel für die longitudinale Relaxationsrate lautet

$$\frac{1}{T_1} = (1 + \exp(-h\nu_0/k_B T)) \int_{-\infty}^{\infty} \langle F^+(\tau) F^-(0) \rangle \exp(+i2\pi\nu_0\tau) d\tau. \quad (2.4)$$

Dabei bezeichnet ν_0 die Messfrequenz, die üblicherweise im Bereich von 30 MHz $< \nu_0 < 800$ MHz liegt.⁵ Die Größe F wird durch die Kopplung zwischen dem Kernspin und dem jeweiligen Spin des Metallions bestimmt. Im Fall einer isotropen Hyperfeinwechselwirkung

$$H_{\text{hf}} = \hbar \sum_{i=1}^6 A_i \vec{s}_i \vec{I} \text{ gilt}$$

$$F^{\mp} = \sum_{i=1}^6 \frac{1}{2} A(i) S_i^{\pm},$$

während im Fall der dipolaren Kopplung die kompliziertere Form

$$F^{\mp} = \sum_{i=1}^6 \left[-\frac{1}{6} D_0(i) s_i^{\mp} + D_{\pm 1}(i) s_i^z + D_{\pm 2}(i) s_i^{\pm} \right] \quad (2.5)$$

gilt.⁶ Die D_n bezeichnen dabei die geometrischen Faktoren der Dipolwechselwirkung

⁴[PIL05][WHI70]

⁵[MOR56]

⁶[ABR61]

$$\begin{aligned}D_0(i) &= \alpha_i(3 \cos \Theta_i - 1), \\D_{\pm 1}(i) &= \alpha_i \sin \Theta_i \cos \Theta_i \exp(\mp i \phi_i), \\D_{\pm 2}(i) &= \frac{1}{2} \alpha_i \sin^2 \Theta_i \exp(\mp 2i \phi_i)\end{aligned}$$

mit $\alpha_i = 3\gamma_I\gamma_S\hbar/2r_i^3$ und dem gyromagnetischen Verhältnis des Kernspins für die meist genutzten Protonen $\gamma_I/2\pi = 42,52$ MHz/T und des Elektrons $\gamma_S/2\pi = g\mu_B/\hbar = 27,99$ GHz/T mit $g = 2$.

Kapitel 3

Experimentelle Details

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurden in Karlsruhe an Apparaturen der Arbeitsgruppen von Prof. E. Dormann und Prof. H. v. Löhneysen durchgeführt. Der Aufbau zur Messung der Wechselfelsuszeptibilität wurde an ein 20 Tesla-System mit ^3He -Kryostat angepasst. Die NMR Messungen bei Magnetfeldern oberhalb von 5 Tesla wurden am Hochfeldlabor in Grenoble (GHMFL) durchgeführt.

3.1 Gepulste ^1H -NMR

Bei den durchgeführten NMR-Experimenten wurden die Protonen, die an den Liganden der Spincluster sitzen, als Sonden verwendet, da sie über die Dipol-Dipol- bzw. die transferierte Hyperfeinfeld-Wechselwirkung an die Fluktuationen der einzelnen Eisenspins koppeln. Von besonderem Interesse war dabei die Messung der Spin-Gitter-Relaxationskonstanten T_1 . Hierfür können die Verfahren der Erholung der Magnetisierung nach einer Inversion (Inversion Recovery) oder der Erholung der Magnetisierung nach einer Sättigung des Systems¹ (Saturation Recovery) verwendet werden. Abbildung 3.1 zeigt schematisch die dabei verwendeten Pulsfolgen. Die Winkelangaben beziehen sich dabei auf den Klappwinkel der Magnetisierung infolge des Pulses. Zur Detektion der Relaxation misst man entweder den freien Induktionsabfall (FID) oder ein durch einen zusätzlichen 180° -Puls erzeugtes Echo. Zur Messung von T_1 sind beide Methoden geeignet. Wenn durch eine Fouriertransformation ein Spektrum bestimmt werden soll, ist das Echo besser geeignet, da man dabei die apparativ bedingte Totzeit direkt nach einem Puls umgeht.

¹das Messsignal ist direkt nach einer Sättigung gleich Null, da die magnetischen Momente in der Probe gleichverteilt sind.

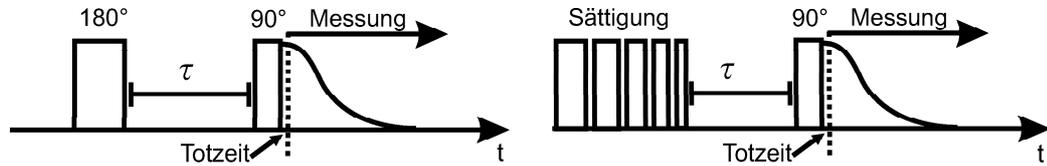


Abbildung 3.1: Pulsfolgen für die Messverfahren Erholung nach Inversion (links) und Erholung nach Sättigung (rechts).

3.1.1 Hochfeldmessungen zur Untersuchung eines Levelcrossings

Die Versuchsanordnung im Hochfeldlabor in Grenoble bestand aus einem supraleitenden Magnet für Felder bis 17 T. Für NMR-Messungen standen zwei Kryosysteme zur Verfügung. Ein ^4He -Kryostat für Temperaturen bis unter 2 K sowie ein Mischungskryostat für Temperaturen bis zu 50 mK. Als Messverfahren wurde die Inversion-Recovery-Pulsfolge mit einer Echodetektion gewählt. Bei tiefen Temperaturen war die Relaxation so langsam, dass eine Sättigungs-Pulsfolge verwendet werden musste. Der gemessene Feldbereich war 12-17 T.

3.1.2 Messungen bei $\nu_0 = 52$ MHz und $B_0 = 1,2$ Tesla

Die Messung bei 52 MHz und 1,2 T wurde mit einem CXP-200 Spektrometer der Firma Bruker durchgeführt. Die Probe befand sich in einem Austauschgas-Kryostat, der sich in einem Elektromagnet mit einem Maximalfeld von 1,9 T befand. Der verwendete Probenstab enthielt einen Schwingkreis, in dessen Spule sich die Probe befand. Mit den über Gewindestangen justierbaren Kondensatoren wurden die Frequenz und die Impedanz des Schwingkreises abgestimmt. Zur Messung wurde eine Inversion-Recovery-Pulsfolge ohne Echodetektion verwendet. Aufgrund einer Breite des Protonenspektrums von ~ 100 kHz (volle Breite auf halber Höhe) wurden Invertierungspulse $\leq 3 \mu\text{s}$ gewählt.

3.1.3 Messungen bei $\nu_0 = 200$ MHz und $B_0 = 4,7$ Tesla

Das CXP-Spektrometer verfügt über eine spezielle Ausrüstung zur Messung von ^1H -NMR bei 200 MHz. Hierzu gehört ein auf das gyromagnetische Verhältnis des Protonenspins eingestellter supraleitender Magnet der Feldstärke 4,7 T, ein ^4He Durchflusskryostat für Temperaturen bis 4,2 K

und ein NMR Probenstab der Firma Bruker für 200 MHz. Sämtliche Messungen wurden mit einer Inversion Recovery Pulsfolge und Echodetektion gemacht. Die Invertierungspulse waren mit max. $3 \mu\text{s}$ Dauer kurz genug, um das gesamte Protonenspektrum anzuregen.

3.1.4 Messungen bei $\nu_0 = 72 \text{ MHz}$ und $B_0 = 1,7 \text{ Tesla}$

Diese Messungen wurden mit dem Apollo-Spektrometer der Firma Tecmag durchgeführt, welches als Breitbandsystem konzipiert ist und über moderne Pulsprogrammierungsmöglichkeiten verfügt. Allerdings stand für die Messung lediglich ein Verstärker der Firma Amplifier Research mit einer Pulsleistung von 30 Watt zur Verfügung. Es war damit nicht möglich, die gesamte Breite des Spektrums mit einem einzelnen Puls zu invertieren. Nach der Optimierung der Parameter konnte aber eine Echodetektion mit Anregung des ganzen Spektrums verwirklicht werden, die in Verbindung mit der Saturation-Recovery-Methode eine T_1 -Messung ermöglichte. Es wurden der selbe Kryostat, Probenstab und Magnet wie bei den 52 MHz-Messungen verwendet.

3.2 Messung der Wechselfeldsuszeptibilität

Zur Messung der Wechselfeldsuszeptibilität werden üblicherweise zwei koaxiale Spulenkörper eingesetzt, wobei eine möglichst homogen gewickelte Primärspule ein Erregersignal auf die zweite, sogenannte Sekundär- oder Pickupspule induziert. Diese Pickupspule besteht aus zwei gegensinnigen Wicklungen, deren induzierte Spannungen sich möglichst gut kompensieren sollten, wenn sich keine Probe in der Anordnung befindet. Bringt man eine Probesubstanz ein, so kann man mit Hilfe eines Lockin-Verstärkers, der die Verschiebung zwischen Erregersignal und induziertem Signal misst, eine Gleichspannung im Phasenraum darstellen, die proportional zur Suszeptibilität der Probe ist [WEI96]. Das für diese Arbeit realisierte Spulendesign ist in Abbildung 3.2 zu sehen. Der supraleitende Magnet der Anordnung ist für Felder bis zu 20 T geeignet.² Der ^3He -Kryostat erreicht Temperaturen unter 0,5 K, unter guten Bedingungen auch unter 0,35 K.

Für die Messungen wurde ein zur Apparatur gehörender Probenstab verwendet, auf dessen Spitze das Spulensystem aufgesetzt wurde. Der Stab wurde

²Die in dieser Arbeit gezeigten Messungen wurden im Nullfeld gemacht.

durch einen Umbau auf vier fest installierte Koaxialleitungen aufgerüstet, was die Abschirmung des Messsignals gegen Fremdeinflüsse nachhaltig verbesserte. Details zum Messaufbau sind im Anhang zu finden.

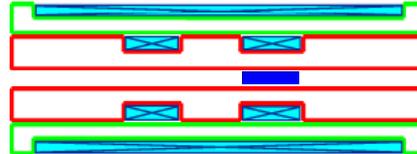


Abbildung 3.2: *Prinzipieller Aufbau des Spulensystems, der primäre (grün) und der sekundäre (rot) Spulenkörper mit Andeutung der Spulenwicklungen (hellblau) und der Position des Probenhalters (blau).*

Kapitel 4

Probesubstanzen und ihre Eigenschaften

4.1 Der $\text{Fe}_6(\text{tea})_6$ -Cluster

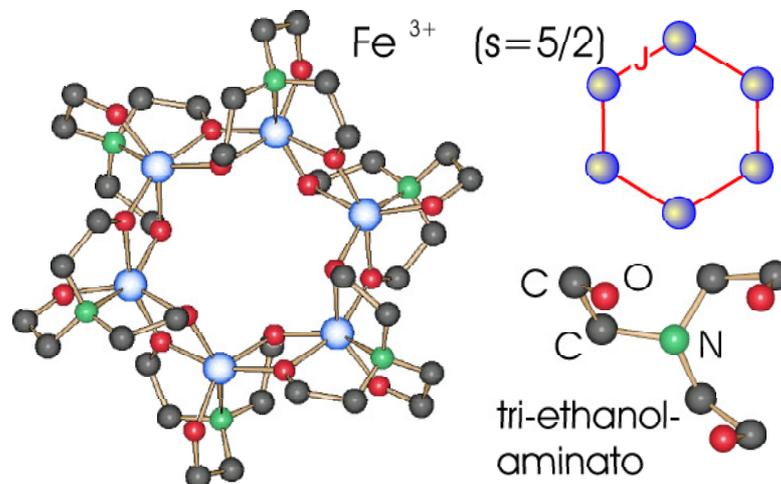


Abbildung 4.1: Molekülstruktur des $\text{Fe}_6(\text{tea})_6$ -Clusters.

Der $\text{Fe}_6(\text{tea})_6$ -Cluster ist ein Lowspincluster, in dem sechs antiferromagnetisch wechselwirkende $\text{Fe}(\text{III})$ -Ionen zu einem System mit Gesamtspin $S = 0$ koppeln. Die ringförmige Anordnung der Ionen liegt dabei nahezu in einer Ebene, welche senkrecht zur Symmetrieachse des Clusters steht [GEI96]. Die

Ionen sind durch den tea-Ligand (tri-ethanol-aminato) verknüpft und magnetisch gekoppelt, wie Abbildung 4.1 deutlich macht.

4.1.1 Die Kristallstruktur

Die Cluster im Einkristall, wie bei Abbildung 4.2 dargestellt, sind auf einem hexagonalen Gitter angeordnet, wobei die Symmetrieachsen parallel zueinander liegen. Die Längsrichtung \vec{c} der nadelförmigen Kristalle deckt sich dabei mit der Symmetrieachse der einzelnen Cluster. Dies ermöglicht eine definierte Ausrichtung der Probe, beispielsweise in einem externen Magnetfeld. Die Wechselwirkung zwischen den Clustern ist gering genug, um die Eigenschaften des Einzelclusters makroskopisch messbar zu machen.

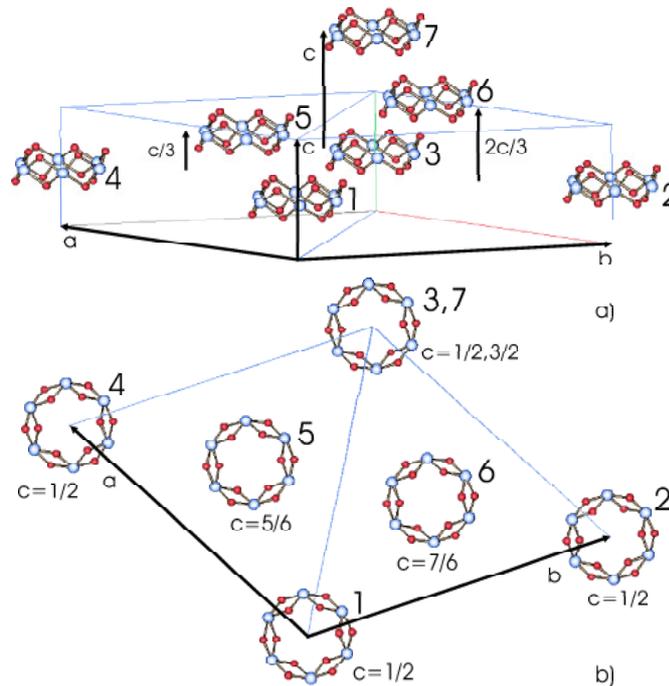


Abbildung 4.2: Die Anordnung der $\text{Fe}_6(\text{tea})_6$ -Cluster im Kristall.

4.1.2 Eigenschaften

Durch Messung der statischen magnetischen Suszeptibilität, welche in Abbildung 4.3 dargestellt ist, lässt sich die Größe der Heisenberg-Austauschwechselwirkungskonstanten zu $J/k_B = -31,5$ K bestimmen [PIL97]. Die Suszeptibilität des Clusters verhält sich bei hohen Temperaturen wie eine unendliche antiferromagnetische Spin $5/2$ Heisenbergspinkette [CAN96]. Mit abnehmender Temperatur geht die Suszeptibilität über ein breites Maximum (bei $Fe_6(tea)_6$ bei ~ 150 K). Bei tiefen Temperaturen zeigt sich die diskrete Levelstruktur des endlichen Spinsystems, wobei die Cluster unterhalb von 20 K in den unmagnetischen Grundzustand $S = 0$ übergehen. Durch den Einbau von Ionen im Zentrum des Ringes lässt sich der Cluster modifizieren, was unter anderem zu einer Veränderung der Kopplung der Ionen führt.

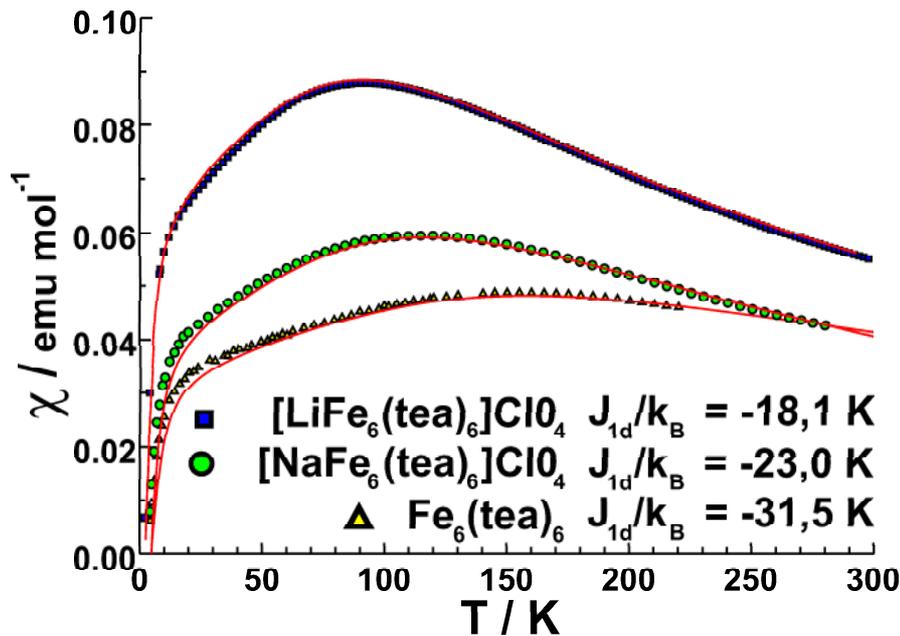


Abbildung 4.3: Die statische Suszeptibilität verschiedener $Fe_6(tea)_6$ -Systeme mit den zugehörigen Austauschkonstanten J .

Mit Hilfe von ESR-Messungen konnte das Energieniveauschema bis zu einer Anregungsenergie von $E/k_B < \sim 220$ K ($S = 4$, Abb. 4.4) bestimmt werden [PIL01][PIL03]. Dies geht auch durch Magnetisierungsmessungen bei hohen Feldern [COR99] [WAL01] [SHA02] oder Neutronenbeugung [GÜD96]. Abbildung 4.4 zeigt das Niveauschema bis ~ 300 K sowie die Aufspaltung im

Magnetfeld bis 30 T für die Terme mit $S = 0$, $S = 1$ und $S = 2$, wobei das Magnetfeld parallel und senkrecht zur Clusterachse angelegt war.

Aufgrund der besonderen Geometrie des Clusters lässt sich der Spinhamiltonian bereits mit einem Parameter der Austauschwechselwirkung und einem Parameter der Ligandenfeldwechselwirkung beschreiben. Neben der Austauschkonstanten, die sich bereits aus der Messung der magnetischen Suszeptibilität ergeben hat, ergibt sich aus den Messungen der ESR die Konstante der Ligandenfeldwechselwirkung zu $d/k_B = 0,603 \pm 0,008$ K (siehe Gleichung 2.2).

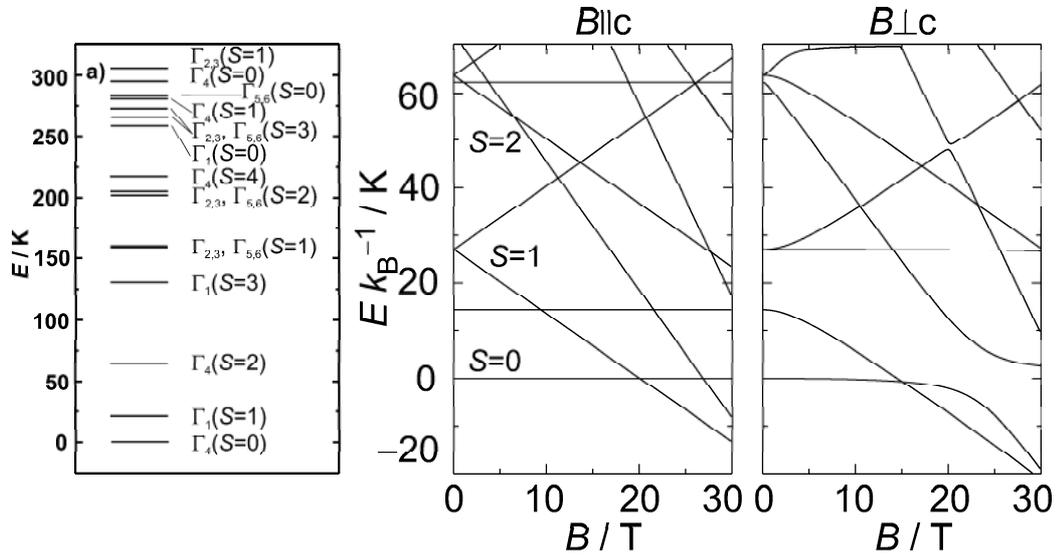


Abbildung 4.4: Aus ESR-Untersuchungen evaluiertes Levelschema des Gesamtelektronensystems des $\text{Fe}_6(\text{tea})_6$ -Clusters mit Aufspaltung im Magnetfeld. Die Termbezeichnungen Γ_n beziehen sich auf die sechszählige Permutationssymmetrie des Rings. Die Spinquantenzahlen sind nicht mehr exakt, wenn neben dem Heisenberg-Austauschhamiltonian auch die anisotropen Wechselwirkungen berücksichtigt werden. Sie sind deshalb im linken Teilbild in Klammern angegeben.

Die Dynamik des $\text{Fe}_6(\text{tea})_6$ -Clusters wird mittels ^1H -NMR untersucht. Gemessen wurde sowohl die Temperaturabhängigkeit der T_1 Rate als auch die Feldabhängigkeit am Kreuzungspunkt zwischen dem Grundzustand $\Gamma_4(S = 0)$ und $\Gamma_1(S = 1)$ im senkrechten Feld bei 15 T. Abbildung 4.5 zeigt das $\text{Fe}_6(\text{tea})_6$ -Molekül zusammen mit den in der Kristallstruktur eingebauten

Methanol-Molekülen. Die Positionen der Protonen sind durch Nadeln angedeutet. Die große Anzahl unterschiedlicher Protonenpositionen führt zu einem inhomogenen NMR-Spektrum.

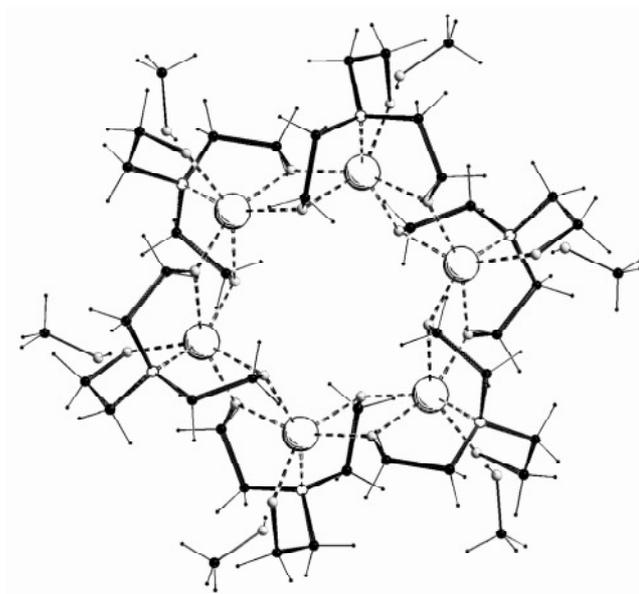


Abbildung 4.5: Darstellung des $Fe_6(tea)_6$ -Moleküls mit den in die Kristallstruktur eingebauten Methanol Molekülen. Die Protonenpositionen sind als Nadeln dargestellt.

4.2 Die $Fe_{2n}(hpdt\alpha)_{n=1,2,3}$ -Cluster

4.2.1 Struktur

Bei diesen Clustern dient das Dimer Fe_2 als Grundbaustein (Abbildung 4.6). Zwei $Fe(III)$ -Ionen werden dabei über ein O-Atom des (hpdt α)-Liganden koordiniert. Durch Kondensation zweier solcher Bausteine erhält man $Fe_4(hpdt\alpha)_2$, in dem sich die Ionen in Form eines ebenen Rechtecks anordnen. Weitere Kondensation führt zu einem dachähnlichen Cluster, $Fe_6(hpdt\alpha)_3$.

Die Cluster wurden von W. Schmitt aus der Arbeitsgruppe von A. Powell (Institut für Anorganische Chemie, Karlsruhe) hergestellt und charakterisiert [SCH02].

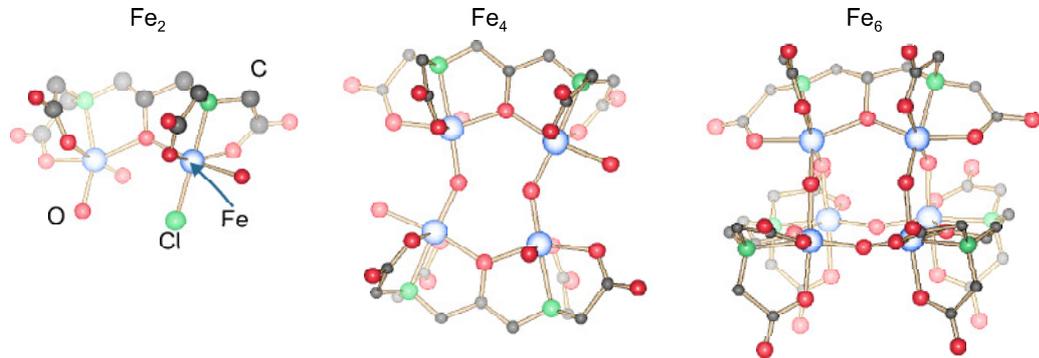


Abbildung 4.6: Molekülstrukturen von $Fe_2(hpdta)$, $Fe_4(hpdta)_2$ und $Fe_6(hpdta)_3$.

4.2.2 Eigenschaften

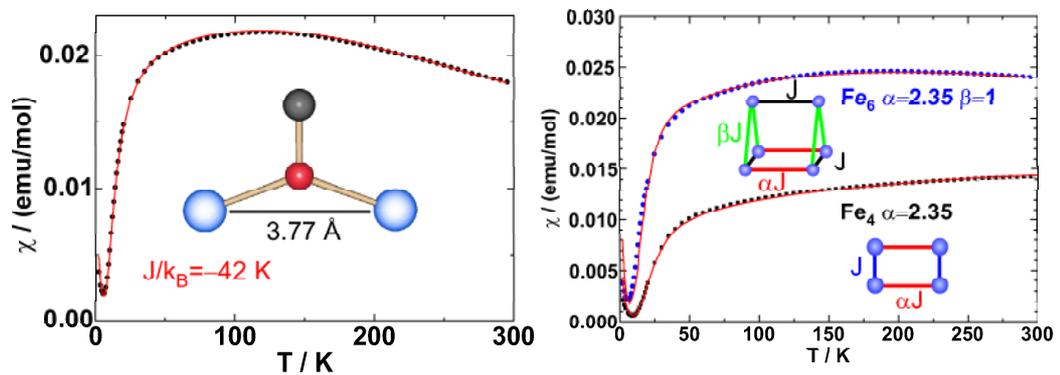


Abbildung 4.7: Messungen der statischen Suszeptibilität von $Fe_2(hpdta)$ (linkes Teilbild), sowie $Fe_4(hpdta)_2$ und $Fe_6(hpdta)_3$ (rechtes Teilbild). Es sind jeweils die berechneten Austauschkonstanten J angegeben.

Abbildung 4.7 zeigt die statische Suszeptibilität von $Fe_{2n}(hpdta)_{n=1,2,3}$. Alle drei Spincluster realisieren offensichtlich Lowspin-Systeme mit einem unmagnetischen Grundzustand. Jedoch wird bei tiefen Temperaturen zusätzlich ein kleiner Beitrag aufgrund von Defektspins sichtbar. Die Austauschkonstanten wurden in drei Schritten ermittelt. Zunächst wurde die Austauschkonstante für das Dimer $Fe_2(hpdta)$ zu $J/k_B = -42$ K bestimmt. Mit diesem Wert wurde dann die Suszeptibilität des Tetramers $Fe_4(hpdta)_2$ analysiert und die zusätzliche Austauschkonstante der Brücke zwischen den Dimern

zu $\alpha J = -98,7$ K bestimmt. Mit diesen Werten wurde sodann die Suszeptibilität des Hexamers $Fe_6(\text{hpdt})_3$ angepasst, wobei sich zeigte, dass für die zusätzlichen Fe-O-Fe Brücken, welche das dritte $Fe_2(\text{hpdt})$ Dimer an das Tetramer binden, keine zusätzliche Austauschkonstante benötigt wird ($\beta = 1$). Die Austauschkopplung entspricht der des Dimers. Schematisch ist diese Situation auch in den Graphen von Abbildung 4.7 dargestellt.

Da von diesen Proben lediglich Pulverproben zur Verfügung standen, brachten Messungen der ESR keine Informationen zum Einfluss der Ligandenfeldwechselwirkung in diesen Substanzen. Das genaue Energieniveauschema bei kleinen Anregungsenergien konnte also nicht ermittelt werden. Die NMR-Messungen können somit nicht mit Rechnungen zu diesen Systemen verglichen werden.

4.3 Mn_7 -Highspincluster

Im Jahr 1997 wurde von Bolcar et al. erstmals die topologische Struktur der Mn_7 -Cluster gefunden und als vielversprechender Ausgangspunkt zur Synthese von Highspinclustern vorgeschlagen [BOL97]. Das Kennzeichen der Struktur ist ein sechskerniger Ring von Übergangsmetallionen, dem im Zentrum ein weiteres 3d-Ion eingelagert ist. Die Struktur begünstigt die Bildung gemischtvalenter Komplexe, so dass sich orthogonale magnetische Orbitale und damit ferromagnetische Austauschkopplungen ergeben können. In der Arbeitsgruppe von Prof. P. Klüfers (LMU-München) wurde diese Struktur mit Mn, Fe und Co Ionen sowie dem bereits oben eingeführten (tea)-Liganden realisiert. Beim $Fe_7(\text{tea})_6$ dominierte die antiferromagnetische Wechselwirkung, $Co_7(\text{tea})_6$ zeigte ein kompliziertes magnetisches Verhalten, das aufgrund der schlechten Probenqualität nicht weiter untersucht wurde. $Mn_7(\text{tea})_6$ zeigte superparamagnetisches Verhalten und wurde im Detail untersucht [GEI98]. In der Zwischenzeit wurden zahlreiche weitere Mn_7 -Cluster dieses Typs mit anderen Liganden realisiert. Zwei dieser Cluster wurden im Rahmen dieser Arbeit genauer untersucht. Der eine wurde in der Gruppe von Prof. A. Powell an der Universität Karlsruhe [HEW07] und der andere in der Gruppe von Prof. R. Saalfrank an der Universität Erlangen [SAA06] synthetisiert. Es zeigte sich, dass trotz der topologisch gleichartigen Struktur durch die Wahl des Liganden und die Anordnung der Valenzen im Molekül sehr unterschiedliche magnetische Eigenschaften realisiert werden können. Im folgenden Teil dieses Kapitels wird zunächst der von Andreas Geisselmann gefundene Cluster $Mn_7(A)$, sodann der von Andreas Scheurer in der Gruppe Saalfrank

hergestellte Cluster $\text{Mn}_7(\text{B})$ und schließlich der von Ian Hewitt synthetisierte Cluster $\text{Mn}_7(\text{C})$ beschrieben. Die Messungen und Ergebnisse dieser Arbeit werden in Kap. 5.2 diskutiert.

4.3.1 Struktur und Eigenschaften des $\text{Mn}_7(\text{A})$ -Clusters

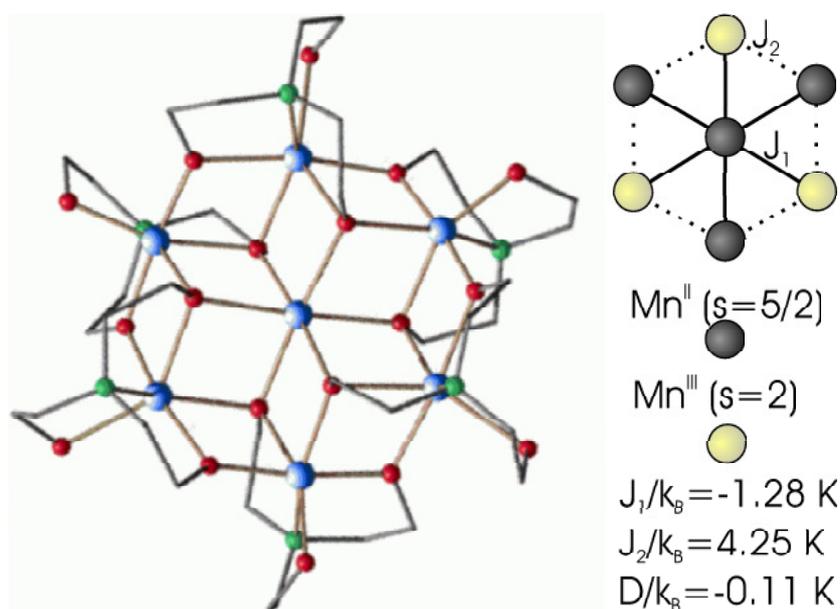


Abbildung 4.8: Struktur des $\text{Mn}_7(\text{A})$ -Clusters und eine schematische Darstellung der Valenzen mit den berechneten Austauschkonstanten.

Beim Spincluster $[\text{Mn}^{\text{II}}_4\text{Mn}^{\text{III}}_3(\text{teaH})_3(\text{tea})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{MeOH}$, der in der Gruppe Klüfers hergestellt wurde, sind die Valenzen Mn(II) (Spin $5/2$) und Mn(III) (Spin 2) alternierend auf dem Ring angeordnet. Das vierte Mn(II)-Ion befindet sich im Zentrum. Abbildung 4.8 zeigt die Struktur. Die Moleküle kristallisieren in einer kubischen Struktur, wobei die molekularen Symmetrieachsen parallel zu den Raumdiagonalen ausgerichtet sind [GEI98]. Die Messungen der statischen Suszeptibilität zeigen, dass der Grundzustand von einem Spin $S = 11$ Zustand gebildet wird, d.h. die Spins auf dem Ring sind ferromagnetisch gekoppelt, während der zentrale Spin antiferromagnetisch an den Ring koppelt (siehe Abbildung 4.9 links).

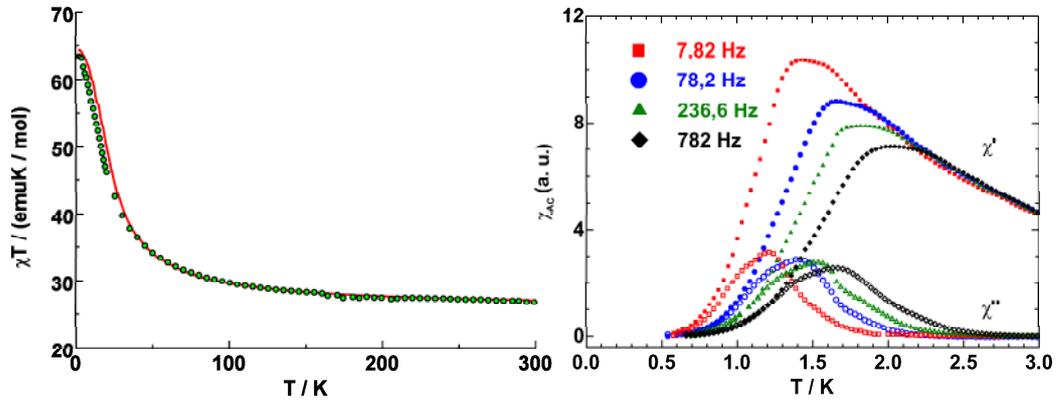


Abbildung 4.9: Darstellung der statischen magnetischen Suszeptibilität (links) und der Wechselfeldsuszeptibilität (rechts) für den $Mn_7(A)$ -Cluster.

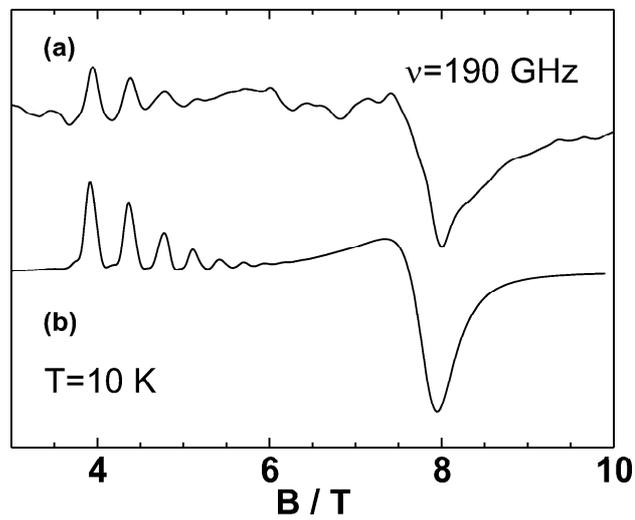


Abbildung 4.10: ESR Messung (a) und Simulation (b) bei einer Frequenz von 190 GHz und einer Temperatur von 10 K für den $Mn_7(A)$ -Cluster.

Die genauere Analyse der Suszeptibilität ergibt die Austauschkonstanten $J_1/k_B = -1,28$ K für das zentrale Ion und $J_2/k_B = +4,25$ K für die Ionen auf dem Ring. Messungen der Elektronenspinresonanz, die am Hochfeldlabor in Grenoble durchgeführt wurden, spiegeln die axiale Struktur des Moleküls wieder und bestätigen den Spin-11-Grundzustand. Der Grundzustand kann durch den effektiven Spinhamiltonian $H = D(S_z)^2 + \beta(S_z)^4$ mit den Parametern $D/k_B = -0,115$ K und $\beta/k_B = 3 \times 10^{-4}$ K beschrieben werden [PIL98]. Die in Abbildung 4.9 dargestellten Messungen der Wechselfeldsuszeptibilität zeigen bei tiefen Temperaturen ein superparamagnetisches Verhalten, das durch die thermische Relaxation über eine Energiebarriere von $\Delta E/k_B = -19,5$ K mit der Relaxationszeit $\tau_0 \approx 10^{-8}$ s hervorgerufen wird. Dieser Wert entspricht der durch die ESR-Messungen bestimmten Aufspaltung des Grundterms (siehe Abbildung 4.10).

4.3.2 Struktur und Eigenschaften des $Mn_7(B)$ -Clusters

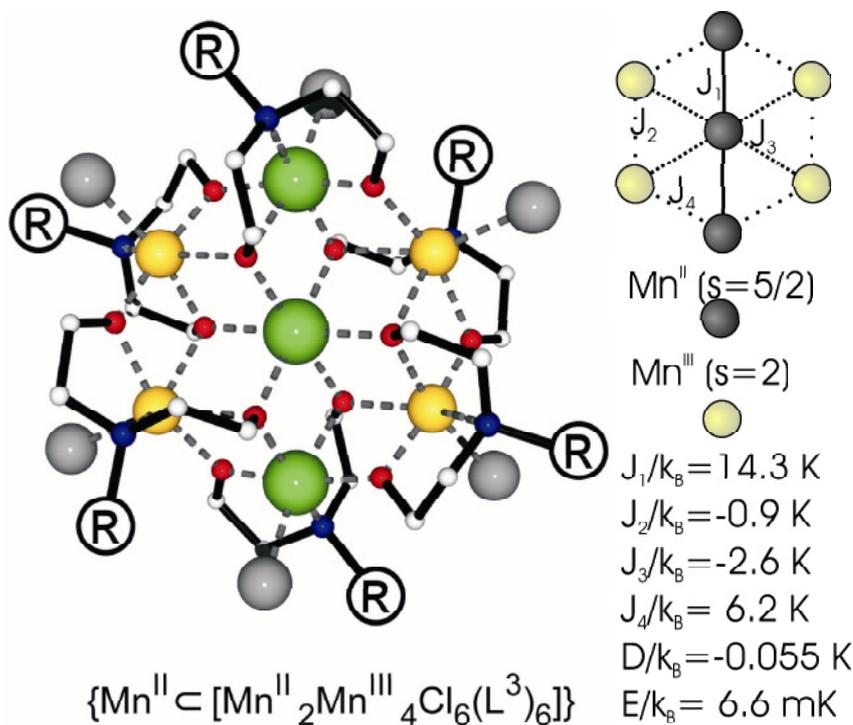


Abbildung 4.11: Struktur des $Mn_7(B)$ -Clusters und schematische Darstellung der Valenzen mit Austauschkonstanten.

Beim Spincluster der Gruppe Saalfrank $\{\text{Mn}^{\text{II}}\subset[\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Cl}_6(\text{L}^3)_6]\}(4)\cdot 2\text{CHCl}_3$, dargestellt in Abbildung 4.11, wobei L den Liganden bezeichnet, wurde die Verteilung der Valenzen durch die Analyse der Ladungsverhältnisse sowie der Bindungslängen und die Jahn-Teller-Verzerrungen der Umgebung der Mangan-Ionen bestimmt [SAA06]. Das Molekül enthält vier Mn(III)-Ionen und drei Mn(II)-Ionen, so dass nun halbzahlige Spinzustände auftreten. Das Zentrum wird wie beim Cluster Mn₇(A) von einem Mn(II)-Ion eingenommen. Die Mn(III)-Ionen bilden auf dem Ring zwei Pärchen, die jeweils durch ein Mn(II)-Ion getrennt sind (vergleiche Abbildung 4.11).

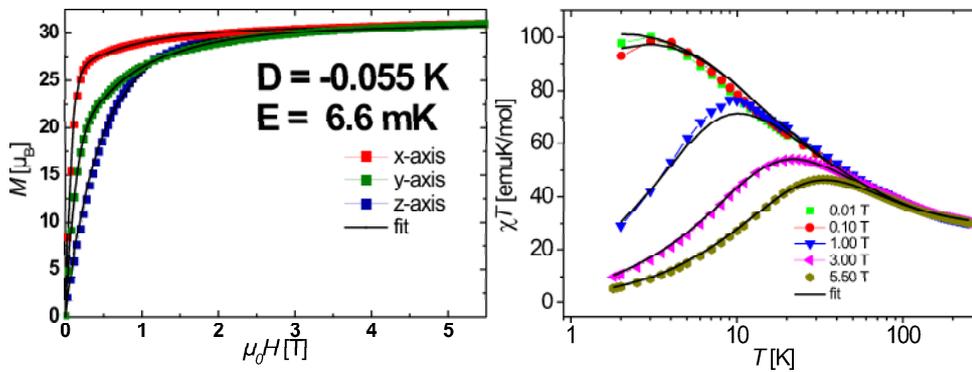


Abbildung 4.12: Darstellung der statischen Magnetisierung (links) und des Produktes aus Temperatur und statischer magnetischer Suszeptibilität (rechts) für den Mn₇(B)-Cluster.

Die Moleküle kristallisieren in einer triklinen Gitterstruktur. Dennoch konnten in der Gruppe von Prof. P. Müller an der Universität Erlangen Messungen der Magnetisierung an einem Einkristall in drei orthogonalen Richtungen durchgeführt werden, die in Abbildung 4.12 links dargestellt sind. Die Messdaten konnten mit dem effektiven Spinhamiltonian $\mathcal{H}_S = D(S_i^z)^2 + E((S_i^x)^2 - (S_i^y)^2)$ und den Parametern $D = -0,055 \text{ K}$ und $E = 0,0066 \text{ K}$ und dem maximal möglichen Spin $31/2$ beschrieben werden. Im Gegensatz dazu weisen Messungen der statischen Suszeptibilität, welche in Abbildung 4.12 rechts dargestellt sind, auf einen Spin $27/2$ im Grundzustand hin. Zur Analyse dieser Messung ist ein relativ komplizierter Spinhamiltonian mit vier Austauschkonstanten nötig. Die Anordnung der Austauschkonstanten zeigt die schematische Darstellung in Abbildung 4.11. Die Anpassung ergibt die folgenden Werte für die Austauschkonstanten: $J_1 = 14,3 \text{ K}$, $J_2 = -0,9 \text{ K}$,

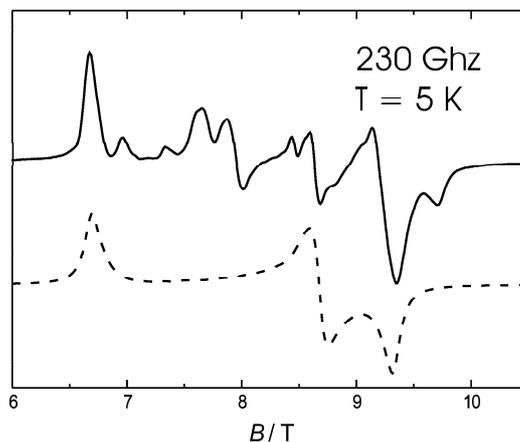


Abbildung 4.13: ESR-Messung und Simulation (gestrichelte Linie) bei einer Frequenz von 230 GHz und einer Temperatur von 5 K für den Mn₇(B)-Cluster.

$$J_3 = -2,6 \text{ K}, J_4 = 6,2 \text{ K}.$$

Messungen der ESR, die am Hochfeldlabor in Grenoble durchgeführt wurden, bestätigen zwar die zweizählige Symmetrie des Moleküls, geben aber keine Information zum Spin und der Anisotropie des Grundzustands (siehe Abbildung 4.13).

4.3.3 Struktur und Eigenschaften des Mn₇(C)-Clusters

Der Spincluster Na[Mn^{II}₄Mn^{III}₃(teaH)₆(N)₃]·2MeOH der Gruppe Powell, dessen Struktur¹ in Abbildung 4.14 dargestellt ist, entspricht in der Verteilung der Valenzen dem bekannten Spincluster Mn₇(A). Messungen der statischen Magnetisierung an einer polykristallinen Probe deuten auf den maximal möglichen Spin 16 im Grundzustand hin. Die Abhängigkeit der Magnetisierung vom Magnetfeld und der Temperatur, welche in Abbildung 4.15

¹[HEW07]

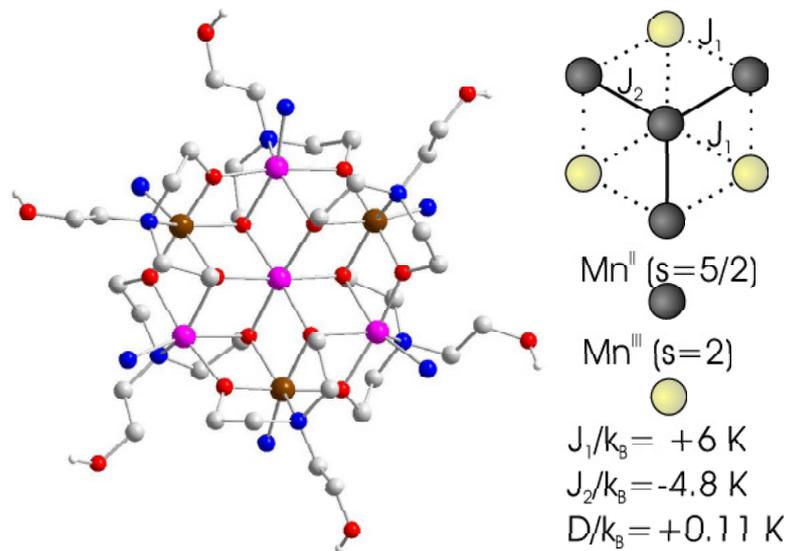


Abbildung 4.14: Struktur des $Mn_7(C)$ -Clusters und schematische Darstellung der Valenzen mit Austauschkonstanten.

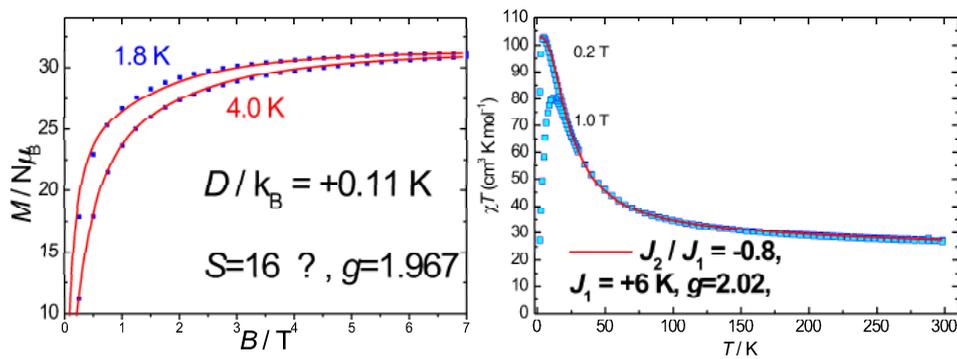


Abbildung 4.15: Darstellung der statischen Magnetisierung (links) und des Produktes aus Temperatur und statischer magnetischer Suszeptibilität (rechts) für den $Mn_7(C)$ -Cluster.

links zu sehen ist, weist auf einen positiven Wert des Parameters $D = +0,11$ K hin.

Die im rechten Teilbild dargestellten Messungen der statischen Suszeptibilität sind jedoch nur mit einem Spin $S = 14$ im Grundzustand kompatibel. Zur Analyse der Temperaturabhängigkeit der statischen Suszeptibilität wurde das Kopplungsschema in Abbildung 4.14 verwendet. Es ergeben sich die Austauschkonstanten $J_1 = +6$ K und $J_2 = -4,8$ K. ESR Messungen am Hochfeldlabor in Grenoble ergaben für diesen Cluster kein Messsignal.

Insgesamt ergeben diese Untersuchungen zu den Spinclustern Mn_7 (B und C) kein klares Bild des magnetischen Grundzustands. Aufgrund dieser Vorarbeit kann für den Spincluster (B) wegen des negativen D Wertes ein superparamagnetisches Verhalten bei tiefen Temperaturen erwartet werden, welches für den Cluster (C) wegen des positiven D Wertes nicht auftreten sollte. Deshalb wurden im Rahmen dieser Arbeit Messungen der Wechselfeldsuszeptibilität an diesen Substanzen durchgeführt. Ausserdem wurden numerische Simulationen zum Grundzustand und den nächsthöheren Niveaus durchgeführt.

Kapitel 5

Ergebnisse und Diskussion

5.1 T_1 -Messungen

In dieser Arbeit werden NMR-Messungen an Protonen diskutiert. Ein Teil der Protonen (72 beim $\text{Fe}_6(\text{tea})_6$) ist an die Liganden des Spinclusters gebunden, während ein anderer Teil zu den Molekülen gehört, die zwischen den Clustern in die Kristallstruktur eingebaut sind. Die Kernspinrelaxation der Protonen wird durch die Fluktuationen der magnetischen Momente der Übergangsmetallionen dominiert, mit welchen der Protonspin durch die direkte dipolare Kopplung aus Gleichung 2.5 bzw. die transferierte Hyperfeinwechselwirkung verknüpft ist. Andere Spinflips können aufgrund der Wechselwirkung mit Phononen im Vergleich dazu vernachlässigt werden. Der statische Anteil der 3d-Magnetisierung führt am Kernort zu einem lokalen Zusatzfeld, das die Resonanzfrequenz verschiebt. Diese Verschiebung ist vergleichbar mit derjenigen, welche sich aus der direkten Wechselwirkung benachbarter Protonen einer CH_2 -Gruppe ergibt (~ 50 kHz, [PAK48], [LEP02]).

Abbildung 5.1 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Fe}_6(\text{tea})_6$ bei einer Temperatur von 1,5 K bei 11,9 T, 15,59 T und 16,98 T. Also unterhalb, an bzw. oberhalb der Feldstärke, bei der die Kreuzung zwischen dem $S = 0$ Grundzustand und dem ersten angeregten $S = 1$ Zustand geschieht, was Abbildung 4.4 verdeutlicht. Die Breite des Spektrums erhöht sich von 100 kHz unterhalb des Kreuzungspunktes auf 200 kHz oberhalb. Die Asymmetrie des Spektrums spiegelt die Verteilung der Protonen um die Eisen(III)-Ionen wider. Protonen, deren Resonanzfrequenzen weiter vom Zentrum des Spektrums entfernt sind, erfahren eine stärkere Wechselwirkung mit dem paramagnetischen Fe(III)-Moment als solche, deren Resonanzfrequenz sich im Zentrum befindet.

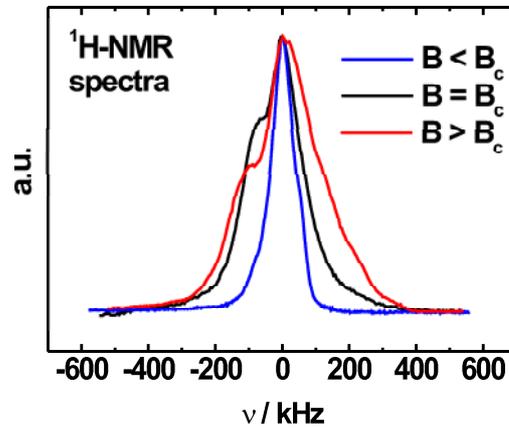


Abbildung 5.1: Protonenspektren für verschiedene Magnetfeldstärken.

Dieser Verteilung der Wechselwirkungsstärken entsprechend, könnte auch eine Verteilung der nuklearen Relaxationszeiten erwartet werden, was z.B. durch einen nicht exponentiellen Zerfall der Kernmagnetisierung beobachtet werden könnte. Aufgrund der sogenannten Spindiffusion¹ kommt es jedoch zu einem Ausgleich im Kernspinsystem, was zu einer exponentiellen Relaxation der Kernmagnetisierung führt.

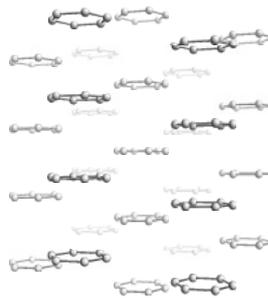


Abbildung 5.2: Perspektivische Darstellung der für die Dipolwechselwirkung verwendeten Clusterumgebung.

Zwar ist eine quantitative Berechnung der T_1 -Rate mittels Formel 2.4 we-

¹[PHU83].

gen dieses Mittelungseffektes für die Protonen nicht möglich, dennoch ist es sinnvoll, sich für die einfachen Verhältnisse beim $\text{Fe}_6(\text{tea})_6$ einen Überblick zu verschaffen. Gemäß den Gleichungen 2.3 und 2.4 wurden die ESR Spektren und T_1 Raten berechnet. Dazu wurde angenommen, dass die Dynamik von $M(\tau)$ in Gleichung 2.3 sowie $F(\tau)$ in Gleichung 2.4 durch die Dipolwechselwirkung zwischen den Clustern dominiert wird. Das zweite Moment² der spektralen Dichten wurde gemäß den Formeln von M. McMillan und W. Opechowski berechnet [MCM60] (siehe auch [ZEV66]). Abbildung 5.2 zeigt die Spincluster um das zentrale $\text{Fe}_6(\text{tea})_6$ -Molekül herum, welche zur Berechnung der Dipolwechselwirkung berücksichtigt wurden.

Abbildung 5.3 zeigt die T_1 -Rate als Funktion der Frequenz und der magnetischen Feldstärke $B < 5$ T. Eine weiße Linie deutet die Feldabhängigkeit der Larmorfrequenz eines Protons an. Die Farbe blau entspricht kleinen, die Farbe rot großen T_1 -Raten. Zu erkennen sind einzelne Resonanzen, die Übergängen im Termschema zugeordnet werden können. Um $\nu = 0$ gibt es eine Nullresonanz, zu der alle Energieniveaus gemäß ihrer thermischen Besetzung beitragen, und die bei kleinen Magnetfeldern die T_1 -Rate bestimmen sollte.

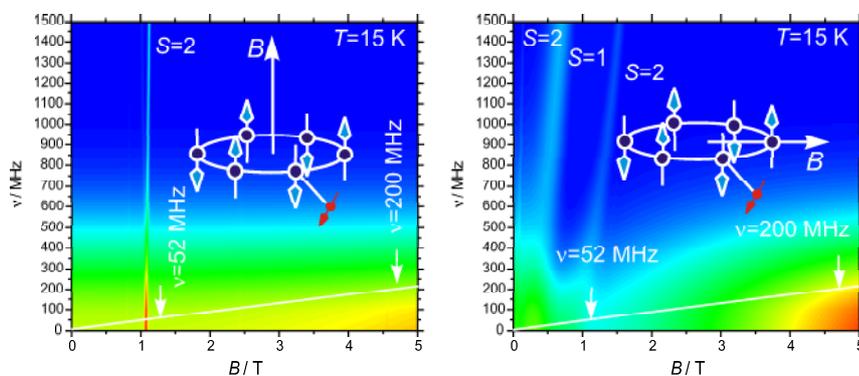


Abbildung 5.3: Darstellung der spektralen NMR-Dichte in Feldern bis 5 T. Die weiße Linie stellt den durch ^1H -NMR messbaren Bereich dar. Die Orientierung der Clusterachse ist hierbei parallel bzw. senkrecht zum Magnetfeld.

²basiert auf der Methode der Momente [VVL48].

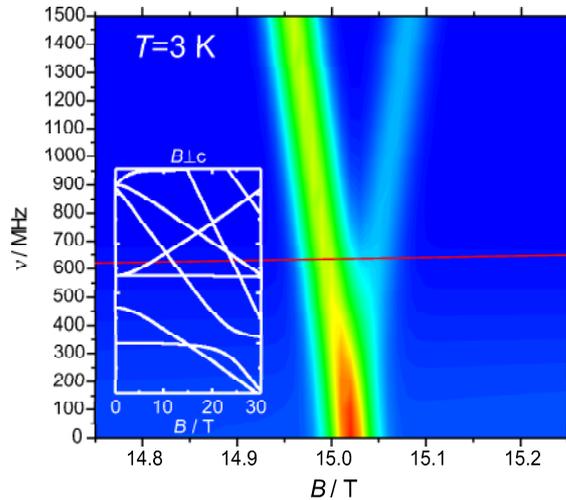


Abbildung 5.4: Darstellung der spektralen NMR-Dichte im Bereich des Levelcrossings. Die rote Linie stellt den durch ^1H -NMR messbaren Bereich dar. Im kleinen Fenster ist das Elektronenenergielevelschemata mit dem Kreuzungspunkt der beiden niedrigsten Levels bei $B_0 \approx 15$ T zu sehen.

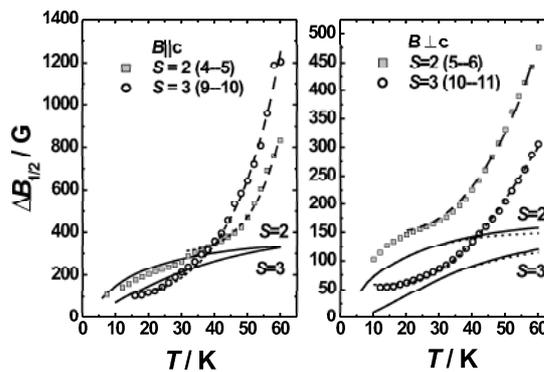


Abbildung 5.5: Darstellung der gemessenen ESR-Linienbreite für einige exemplarische Übergänge in paralleler und senkrechter Ausrichtung zum Feld. Die durchgezogene Linie stellt den angepassten Beitrag der dipolaren Intercluster Wechselwirkung dar, während die gestrichelte Linie den erwarteten Beitrag der Spin-Gitter-Relaxation skizziert.

Abbildung 5.4 zeigt die Resonanz aufgrund des Kreuzungspunktes bei 15 T, die eine Breite von einigen 100 G hat. Interessant ist in diesem Zusammenhang die Berechnung des ESR-Spektrums gemäß Gleichung 2.3.

Die Temperaturabhängigkeit von vier verschiedenen ESR-Übergängen, die in der Diplomarbeit von R. Boffinger gemessen wurden, wird in Abbildung 5.5 mit den numerischen Ergebnissen verglichen [BOF98]. Abbildung 5.6 zeigt die Lage dieser Resonanzen im Energieniveauschema.

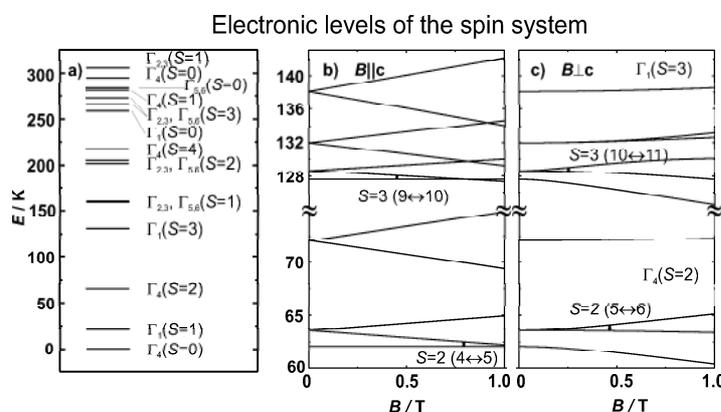


Abbildung 5.6: Teilbild a) stellt die Eigenzustände des Austausch-Hamiltonians bis zu einer Energie von 300 K dar. Teilbild b) und c) zeigt die Nullfeld- und Zeemanaufspaltungen für parallele und senkrechte Orientierung der Cluster im Feld. Für die eingezeichneten Übergänge wurde die ESR-Linienbreite analysiert.

Es fällt auf, dass die Breite der Resonanzen beinahe richtig wiedergegeben wird, was dafür spricht, dass die intermolekulare Dipolwechselwirkung tatsächlich die Dynamik der Magnetisierung dominiert. Für Temperaturen oberhalb von ~ 40 K jedoch steigt die Breite der Resonanzen stark an. Das ist ein Zeichen dafür, dass nun die Spin-Phonon-Wechselwirkung zu dominieren beginnt, welche in der Rechnung nicht enthalten ist. Die gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen und numerischen Ergebnissen der ESR-Linienbreiten ist ein Hinweis darauf, dass sich möglicherweise auch einigermaßen vernünftige Breiten der Resonanzen bei der Berechnung der T_1 -Rate ergeben.

Nach diesen Bemerkungen folgt nun die Diskussion der experimentellen Ergebnisse.

5.1.1 Feldabhängige T_1 -Messungen

Die feldabhängigen T_1 -Messungen am Kreuzungspunkt von $S = 0$ mit $S = 1$ wurden durchgeführt, um $\text{Fe}_6(\text{tea})_6$ in dem Feld- und Temperaturbereich zu charakterisieren, in dem gemäß den theoretischen Vorhersagen die Bewegung des Néel-Vektors mittels NMR beobachtbar werden sollte [CHI97][MEI01][WAL02][HON02]. Tatsächlich ist der Néel-Vektor durch eine ungerade Parität (Γ_4) gekennzeichnet und verbindet somit die Energieniveaus $\Gamma_4(S = 0)$ und $\Gamma_4(S = 1)$. Im Fall des exakten Levelcrossings sollte die Frequenz auf Null abgesenkt werden. Als Funktion der Ligandenfeldstärke d wird im Fall $(Ns)^2d/2J > 4$ ein Übergang von einer reinen Quantenrotation hin zu einer Tunnelbewegung erwartet. $\text{Fe}_6(\text{tea})_6$ liegt mit $J/k_B = -31,5$ K und $d/k_B = -0,603 \pm 0,008$ K bei $(Ns)^2d/2J = 2,15$ im Bereich der Quantenrotation [WAL05].

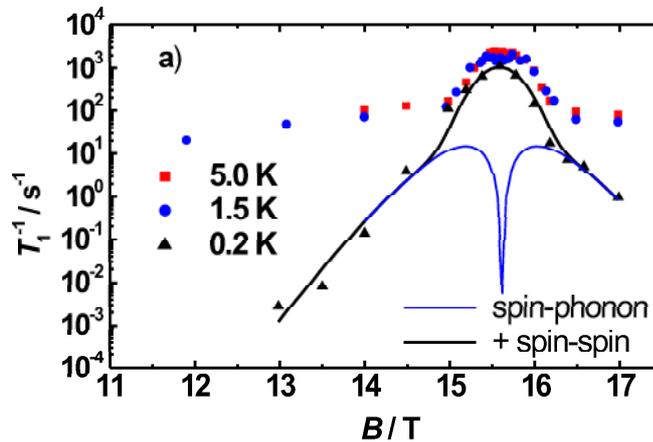


Abbildung 5.7: T_1 -Raten im Bereich des Levelcrossings für verschiedene Temperaturen bei senkrechter Orientierung der Clusterachse zum Feld. Die schwarze Linie zeigt die Anpassung der im Text beschriebenen phänomenologischen Formel, die blaue den Einfluss des Spin-Gitter-Anteils allein.

Abbildung 5.7 zeigt die T_1 -Rate der Protonen im Feldbereich zwischen 12 und 17 T. Die Resonanz aufgrund des Übergangs $S = 0 \leftrightarrow S = 1$ tritt bei 15,6 T auf. Da die Lage der Resonanz in der senkrechten Feldorientierung nur wenig vom Winkel zwischen dem Magnetfeld und der molekularen Symmetrieachse abhängt, zeigt dieses Ergebnis an, dass die Austauschkonstante auf der Basis der magnetischen Suszeptibilität etwas zu klein bestimmt wurde und ein Wert von $J/k_B = -32,7 \pm 0,2$ K der NMR-Messung entspricht. Zudem fällt auf, dass die Resonanz gaussförmig ist.³ Dieses spricht für eine inhomogene Linie. Außerhalb der Resonanz fällt die T_1 -Rate exponentiell ab, was für die Messung bei 0,2 K besonders ausgeprägt ist und andeutet, dass der Spinflip mit der Anregung zum nächsten Energieniveau verknüpft ist. Wird angenommen, dass die Anregung durch Phononen verursacht wird, kann mit der von Orbach eingeführten Gleichung $T_1^{-1} \propto (\Delta/g\mu_B)^3/[\exp(\Delta/k_B T) - 1]$ geschrieben werden, wobei die Energielücke durch $\Delta = g\mu_B |B_c - B|$ gegeben ist [ORB61]. Die Resonanz kann dann gemäß der phänomenologischen Formel⁴ $T_1^{-1} = a(\Delta/g\mu_B)^3/[\exp(\Delta/k_B T) - 1] + b \exp(-(\hbar\gamma_1 B - \Delta)^2/2\Gamma^2)$ angepasst werden (siehe Abbildung 5.7). Es ergibt sich eine Breite der Resonanz von $\Gamma = 0,20 \pm 0,02$ T. Dieser Wert ist um eine Größenordnung höher, als gemäß den ESR-Messungen, die Breiten im Bereich um 100 G zeigten, und den anfangs erwähnten numerischen Rechnung zu erwarten gewesen wäre.

Ein Gedanke, der als mögliche Ursache diskutiert wurde, war der Einfluss der Dzyaloshinski-Moriya-Wechselwirkung, welche die sechszählige Permutationssymmetrie bricht und zu einer Mischung der Zustände $\Gamma_4(S = 0)$ und $\Gamma_1(S = 1)$ führt [MOR60]. Diese Mischung wiederum führt zu einem Level-anticrossing, welches im obigen phänomenologischen Ansatz eine scheinbare Verbreiterung bewirkt. Wird jedoch die Dzyaloshinski-Moriya-Wechselwirkung in den Spinhamiltonian des $\text{Fe}_6(\text{tea})_6$ -Moleküls mit eingeschlossen und die numerische Berechnung der spektralen Dichten in Gleichung 2.4 wiederholt, so ergibt sich, wie Abbildung 5.8 zeigt, tatsächlich die erwartete Abstoßung der Energieniveaus, aber keine Verbreiterung der Resonanz, deren Breite eben weiterhin durch die intermolekulare Dipolwechselwirkung bestimmt bleibt.

Eine mögliche Erklärung des experimentellen Ergebnisses wäre die Existenz gewisser Inhomogenitäten im Probenkristall. Da die Austauschkonstante empfindlich vom Winkel $\alpha_1 = \angle(\text{Fe-O-Fe})$ der Eisen – Sauerstoff – Eisen Brücke abhängt $J[\text{K}] = -2,91\alpha_1[^\circ] + 276$ und die Feldstärke für das Levelcrossing im Bereich um 15 T gemäß $\Delta B_c/\Delta |J| = 0,512$ T/K ebenfalls emp-

³in anderen Arbeiten wurden lorentzförmige Resonanzen gefunden [JUL99][COR00].

⁴siehe hierzu [AFF02].

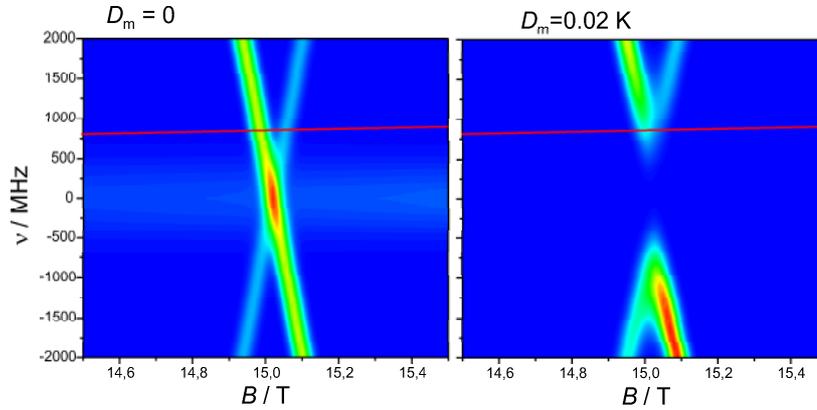


Abbildung 5.8: *Simulierte spektrale Dichte im Bereich des Levelcrossings vor (linkes Teilbild) und nach (rechtes Teilbild) Einschalten der Dzyaloshinski-Moriya-Wechselwirkung.*

findlich auf den Wert der Austauschkonstante reagiert, könnte es sein, dass die gaussförmige Gestalt der Resonanz auf eine Verteilung der Austauschkonstanten zurückzuführen ist. In der Tat würde in diesem Fall die Breite $\Gamma = 0,20 \pm 0,02$ T der Resonanz eine Breite der Verteilung der Austauschkonstanten von $\Delta J/k_B \approx 0,4$ K erfordern, was wiederum einer nun sehr geringen Verteilung der Verbrückungswinkel von $\Delta\alpha_1 \approx 0,14^\circ$ entspräche.

Allerdings kann nicht erwartet werden, dass beim Auftreten solcher Verzerrungen die Symmetrie des Rings erhalten bleibt. Tatsächlich kann der Austauschhamiltonian in einem solchen Fall jedoch nach seinen Symmetriekomponenten entwickelt werden, wobei die Komponente der Symmetrie Γ_1 die gemeinsame mittlere Austauschkonstante enthält und die Feldstärke des Levelcrossings bestimmt, während die Komponente der Symmetrie Γ_4 in Analogie zur Dzyaloshinski-Moriya-Wechselwirkung zu einem Levelanticrossing der Zustände $\Gamma_4(S=0)$ und $\Gamma_1(S=1)$ führt.

Einen experimentellen Hinweis, der diese Interpretation der gaussförmigen Resonanz stützt, liefert die Relaxation der Magnetisierung, welche in Abbildung 5.9 dargestellt ist. Außerhalb der Resonanz relaxiert die Kernmagnetisierung aufgrund der Spindiffusion exponentiell. Im Bereich der Resonanz werden die Relaxationsraten der einzelnen Cluster jedoch so unterschiedlich, dass sich insgesamt keine exponentielle Relaxation mehr ergibt.

Diese Inhomogenität der Resonanz am Levelcrossing, die bereits durch sehr

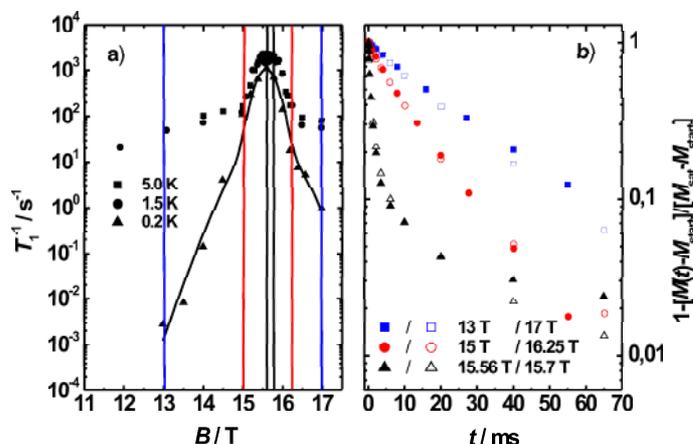


Abbildung 5.9: Relaxation der Magnetisierung (rechtes Teilbild) in der Mitte (schwarz), im Randbereich (rot) und ausserhalb (blau) der Resonanz (linkes Teilbild).

kleine Deformationen der Moleküle hervorgerufen werden kann, verhindert vermutlich, dass man eine kohärente Bewegung des Néel-Vektors an einer makroskopischen Probe beobachten kann.

5.1.2 Temperaturabhängige T_1 -Messungen

Die Temperaturabhängigkeit der ^1H - T_1 -Rate wurde im Bereich von 4 K bis 300 K für den zyklischen Spincluster $\text{Fe}_6(\text{tea})_6$ sowie für die drei Spincluster $\text{Fe}_{2n}(\text{hpdt})_{n=1,2,3}$ gemessen. Die Messfrequenzen betragen 52, 72 und 200 MHz, den Protonenlarmorfrequenzen für die Feldstärken 1,2 T, 1,7 T und 4,7 T entsprechend. Aufgrund der nadelförmigen Gestalt der $\text{Fe}_6(\text{tea})_6$ -Kristalle konnte zudem auch die Winkelabhängigkeit der T_1 -Rate bestimmt werden. Für die drei Spincluster $\text{Fe}_{2n}(\text{hpdt})_{n=1,2,3}$ waren lediglich Messungen an polykristallinen Proben möglich.

Abbildung 5.10 fasst die Messergebnisse am $\text{Fe}_6(\text{tea})_6$ zusammen. Von tiefen Temperaturen kommend wächst die T_1 -Rate bei 52 bzw. 72 MHz mit wachsender Temperatur zunächst kräftig an, um bei ~ 40 K ein Plateau bzw. ein Maximum zu erreichen. Erst bei höheren Temperaturen beginnt die Rate dann wieder anzusteigen. Die Rate wird auch kontinuierlich größer, wenn die

Magnetfeldrichtung aus der Senkrechten hin zur molekularen Symmetrieachse gedreht wird. Es fällt auf, dass die Raten bei 72 MHz durchweg oberhalb der entsprechenden Raten bei 52 MHz liegen. Jedoch wird bei 200 MHz nur noch ein sehr langsam relaxierendes Signal gefunden, das zudem unabhängig von der Feldrichtung ist.

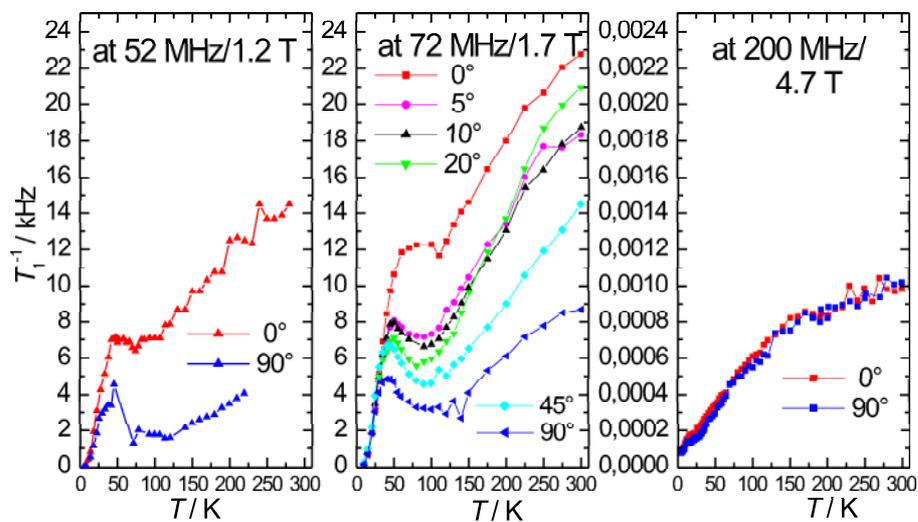


Abbildung 5.10: Darstellung der T_1 -Raten des $\text{Fe}_6(\text{tea})_6$ -Clusters für 52, 72, und 200 MHz. Die Winkelangaben beziehen sich auf die Ausrichtung der Clusterachse \vec{c} bezüglich des externen Magnetfeldes \vec{B}_0 .

Hilfreich für die qualitative Interpretation der Messergebnisse ist die in der Einleitung beschriebene numerischen Berechnung der spektralen Dichte von $F(\tau)$, die in Abbildung 5.3 dargestellt ist. Gemäß dieser Rechnungen kann erwartet werden, dass die T_1 -Rate durch die Resonanz um Null bestimmt wird. Die Abhängigkeit der T_1 -Rate von der Magnetfeldorientierung zeigt an, dass die Breite und Intensität dieser Resonanz ebenfalls orientierungsabhängig sind. Die Null-Resonanz gewinnt mit wachsender Feldstärke an Intensität wobei die Breite von einigen 100 MHz jedoch von der intermolekularen Dipolwechselwirkung bestimmt wird und somit nur unwesentlich von der Feldstärke beeinflusst wird. Demnach scheint die Zunahme der T_1 -Rate mit wachsender Feldstärke bei 52 bzw. 72 MHz plausibel. Die dramatische

Abnahme der T_1 -Rate, wie sie bei der Messung bei 200 MHz beobachtet wird, muss als der Verlust des eigentlichen Messsignals interpretiert werden. Die T_1 -Rate der Protonen des Spinclusters wird so groß, dass sie experimentell nicht mehr detektiert werden kann. Übrig bleiben die Protonen, die nicht oder nur sehr schwach an das paramagnetische Spinsystem gekoppelt sind, beispielsweise die Protonen der umliegenden Methanolmoleküle. Da sich für diese Protonen weder ein Plateau noch ein Maximum um ~ 40 K ausbildet, kann tatsächlich angenommen werden, dass das Messsignal nicht von den Eisenringen stammt. Abbildung 5.11 zeigt eine Messung der nuklearen Magnetisierung bei 72 MHz, welche sowohl die Relaxation der schnellen als auch die Relaxation der langsamen Protonen zeigt. Diese Abbildung verdeutlicht auch die experimentellen Grenzen der zeitlichen Auflösung.

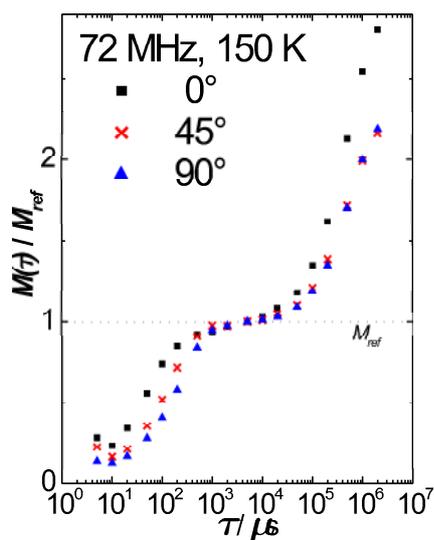


Abbildung 5.11: *Erholung der Magnetisierung nach der Sättigung durch die Pulsfolge. Man erkennt die Existenz von zwei verschieden schnell relaxierenden Signalkomponenten.*

In Bezug auf das Plateau bzw. Maximum in der T_1 -Rate, das sich für Temperaturen oberhalb von ~ 40 K ausbildet, ist eine Analogie zu den ESR-Messungen auffallend, wo die Spin-Gitter-Relaxation bei diesen Temperaturen zu dominieren beginnt und die reine Spindynamik unbedeutend wird,

wie in Abbildung 5.5 zu sehen ist. Da sowohl das ESR-Signal als auch die T_1 -Rate in analoger Weise durch die spektralen Dichten von $M(\tau)$ bzw. $F(\tau)$ bestimmt sind, liegt die Annahme nahe, dass auch das Plateau bzw. das Maximum der T_1 -Rate ihre Ursache im Übergang von der reinen Spindynamik hin zur Spin-Gitter-Relaxation haben. Werden die Resonanzen der spektralen Dichte von $F(\tau)$ (siehe Abbildung 5.3) in ähnlicher Weise wie die ESR-Linien durch die Spin-Gitter-Relaxation verbreitert, so hat dies auch eine Verringerung der T_1 -Rate zur Folge.

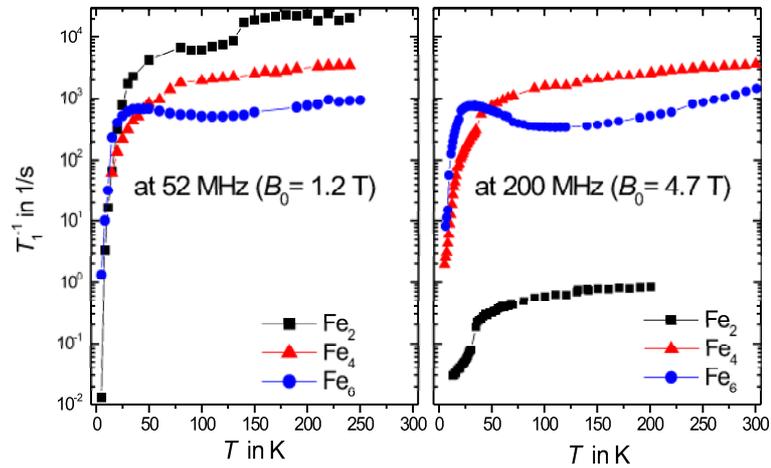


Abbildung 5.12: Logarithmische Auftragung der T_1 -Raten für polykristalline $Fe_{2n}(hpdta)_{n=1,2,3}$ -Proben bei 52 und 200 MHz 1H -Frequenz.

Abbildung 5.12 fasst die Messungen bei 52 MHz und 200 MHz an polykristallinen Proben der Spinclustern $Fe_{2n}(hpdta)_{n=1,2,3}$ zusammen. Die T_1 -Raten werden bei allen drei Systemen kleiner, wenn die Frequenz von 52 MHz auf 200 MHz erhöht wird. Besonders dramatisch fällt die Reduktion der T_1 -Rate beim Dimer $Fe_2(hpdta)$ aus, während die Abnahme beim Tetramer bzw. Hexamer sehr moderat ist. Detaillierte Aussagen, wie sie im Fall der $Fe_6(tea)_6$ möglich sind, können für diese Systeme aufgrund der geringen Symmetrie der Cluster und der Orientierungsmittelung nicht gewonnen werden. Im Modell der Nullresonanz deuten die Messungen an, dass die 1H -Larmorfrequenz sich mit wachsender Magnetfeldstärke aus dem Zentrum der

Resonanz hinausbewegt und die Verringerung der T_1 -Rate nicht durch eine magnetfeldabhängige Vergrößerung der Intensität der Resonanz kompensiert wird. Die dramatische Abnahme der T_1 -Rate beim Dimer $Fe_2(\text{hpdt})$ könnte entweder ein Anzeichen einer besonders schmalen Nullresonanz sein oder ähnlich wie beim $Fe_6(\text{tea})_6$ -Cluster auf das Auswandern des Messsignals der an das Elektronensystem koppelnden Protonen aus dem beschränkten NMR-Zeitfenster zurückzuführen sein.

Es fällt auch auf, dass lediglich beim Hexamer $Fe_6(\text{hpdt})_3$ der charakteristische Peak der T_1 -Rate um ~ 40 K beobachtet wird. Deutet dieser Peak, so wie es die Messungen am $Fe_6(\text{tea})_6$ nahelegen, den Einsatz der Spingitterrelaxation an, dann deutet das Fehlen dieses Merkmals beim Dimer und Tetramer darauf hin, dass diese Strukturen robuster sind und weniger stark durch Gitterschwingungen gestört werden können.

Da für diese Substanzen keine Einkristalle hergestellt werden konnten, wurden keine weitergehenden Untersuchungen durchgeführt.

5.2 Messung der Wechselfeldsuszeptibilität an den Mn_7 -Spinclustern

In Abschnitt 4.3 wurden die Eigenschaften der Highspincluster $\{Mn^{II}_C[Mn^{II}_2Mn^{III}_4Cl_6(L^3)_6]\}(4) \cdot 2 CHCl_3$ ($Mn_7(B)$) und $Na[Mn^{II}_4Mn^{III}_3(\text{teaH})_6(N)_3] \cdot 2MeOH$ ($Mn_7(C)$) vorgestellt. Für $Mn_7(B)$ ergab sich ein negativer Wert des Parameters $D = -0,055$ K, während sich für $Mn_7(C)$ Hinweise auf einen positiven Wert des Parameters $D = +0,11$ K ergaben. Für beide Cluster wurde die Wechselfeldsuszeptibilität im Temperaturbereich zwischen $\sim 0,4$ K und $1,7$ K gemessen, um das erwartete Verhalten bezüglich des Einsetzens von Superparamagnetismus zu überprüfen.

Nach den bisherigen Untersuchungen blieb auch für beide Cluster die Frage offen, welcher genaue Spinwert für den Grundzustand angenommen werden soll. Dazu wurde versucht, durch numerische Simulationen ein realistisches Bild des Grundzustands zu entwerfen.

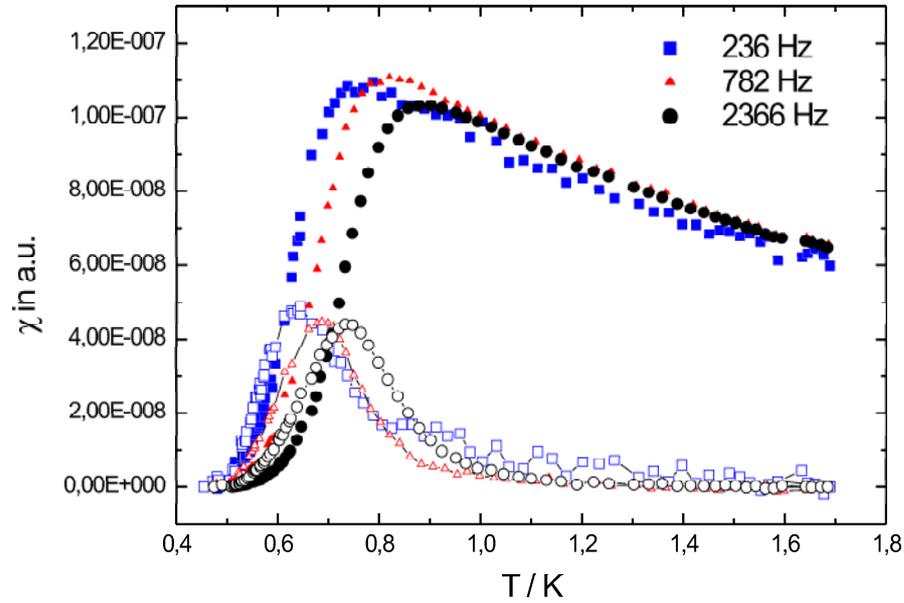


Abbildung 5.13: Messung der Wechselfeldsuszeptibilität an $Mn_7(B)$.

Abbildung 5.13 zeigt das Ergebnis der Wechselfeldsuszeptibilitätsmessungen für $Mn_7(B)$. Als Funktion der Temperatur bricht der Realteil der Suszeptibilität bei tiefen Temperaturen ein und es bildet sich im Imaginärteil der Suszeptibilität ein Peak, wie er für ein superparamagnetische System typisch ist (siehe Abbildung 4.9). Das Maximum des Imaginärteils der Suszeptibilität verschiebt sich mit wachsender Messfrequenz zu höheren Temperaturen. Aus der Verschiebung kann auf die Relaxation über eine Barriere von $\Delta E/k_B = 10,0 \pm 0,5$ K mit der Relaxationszeit $\tau_0 = (10 \pm 8)10^{-11}$ s geschlossen werden.

Die Messung der Wechselfeldsuszeptibilität für den Cluster $Mn_7(C)$ ist in Abbildung 5.14 gezeigt. Zwar bricht auch hier der Realteil der Suszeptibilität bei tiefen Temperaturen ein, doch hängt weder die Temperatur des Maximums von der Frequenz ab, noch ergibt sich eine nennenswerte imaginäre Suszeptibilität. Ein solches Messergebnis entspricht nicht einem superparamagnetischen Verhalten, sondern zeigt Parallelen zum Verhalten eines Spin-

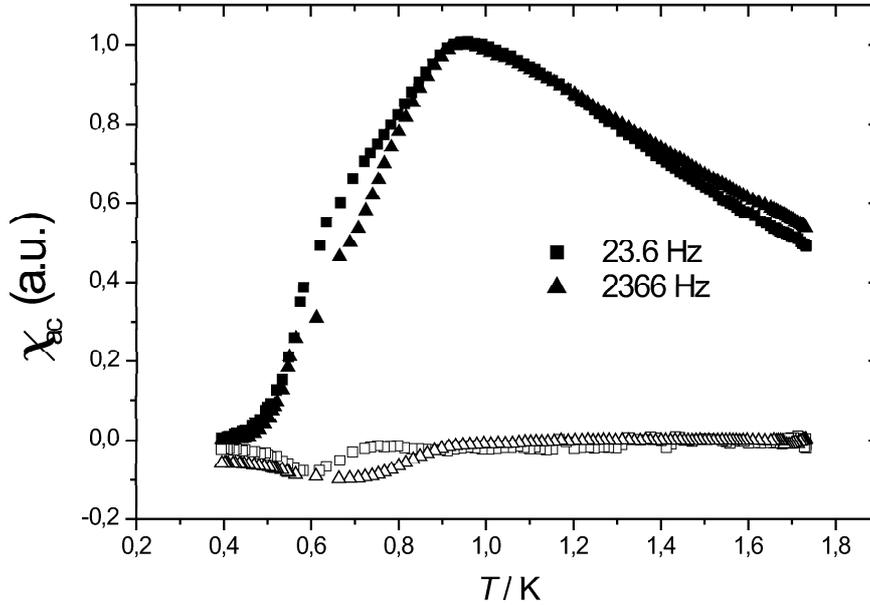


Abbildung 5.14: Messung der Wechselfeldsuszeptibilität an $Mn_7(C)$.

glases [MAT95]. Damit konnte gezeigt werden, dass sich die Anisotropie der Highspingrundzustände der Cluster (B) und (C) grundsätzlich unterscheidet.

Damit bleibt noch die Frage zu klären, wie man sich die Grundzustände der beiden Cluster vorzustellen hat. Abbildung 5.15 zeigt die tiefsten Spineigenzustände der Cluster (A), (B) und (C), die sich mit den Werten der Austauschkonstanten ergeben, welche aus den Anpassungen der in Abschnitt 4.3 gezeigten Messungen der statischen Suszeptibilität gewonnen wurden. Im Fall von Cluster (A) ist der Grundzustand $S = 11$ relativ gut von den angeregten Zuständen separiert. Beachtet man jedoch die Aufspaltung des Grundterms von ~ 20 K, so wird deutlich, dass ein Überlapp mit den Komponenten der angeregten Zustände möglich ist. Im Fall der Cluster (B) und (C) sind die Energieabstände zwischen den Spinzuständen sehr viel kleiner und man kann davon ausgehen, dass diese Zustände durch die intramolekularen anisotropen Wechselwirkungen, d.h. die Ligandenfeld-Wechselwirkung der einzelnen Mn-

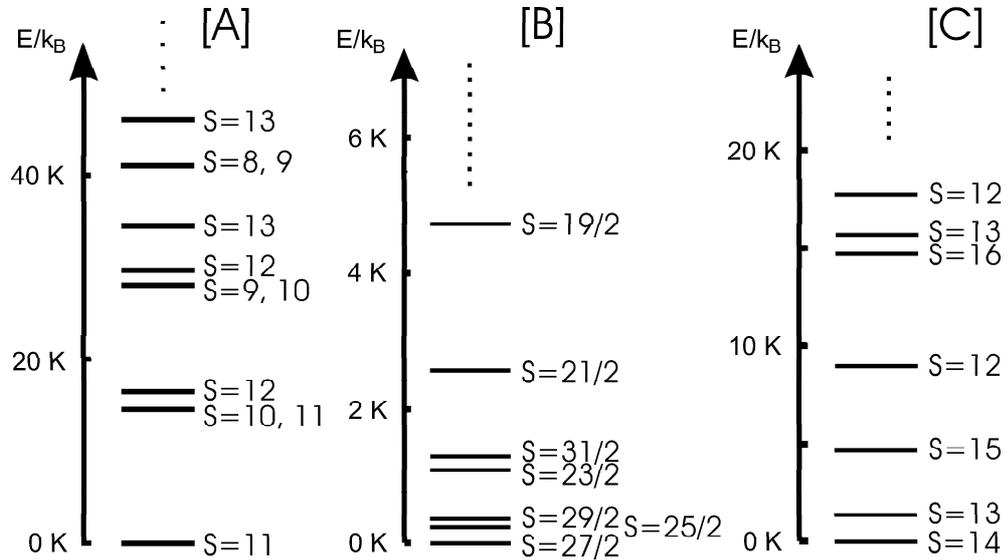


Abbildung 5.15: Gegenüberstellung der durch numerische Berechnungen evaluierten Levelschemas für Cluster (A), (B) und (C) (von links nach rechts).

Ionen und die Dipolwechselwirkung, gemischt werden.

Um ein Bild dieser Situation zu gewinnen wurde der Austauschhamiltonian aus Gleichung 2.1 um die Ligandenfeldwechselwirkung der einzelnen Ionen aus Gleichung 2.2 ergänzt. Da keine quantitativen Ergebnisse erwartet werden können, wurde für jedes Ion der gleiche Parameter d angesetzt. Abbildung 5.16 zeigt die Aufspaltung der tiefsten Spinzustände aufgrund der Ligandenfeldwechselwirkung als Funktion des Parameters d . Dabei wird deutlich, dass im Fall von Cluster (A) der Grundzustand tatsächlich von den angeregten Spinzuständen separiert ist. Im Fall der Cluster (B) und (C) verändert die Ligandenfeldwechselwirkung jedoch schon für kleine Werte des Parameters d die Struktur des Energieniveauschemas. Bereits oberhalb von $d \approx 0,22$ K geht bei Cluster (B) der Grundzustand aus dem $S = 31/2$ Term hervor. Im Fall von Cluster (C) sind die negativen Werte von d zu beachten. Hier ergibt sich ein sehr dichtes Energieniveauspektrum, für das im Fall von Anregungen keine Energiebarriere mehr erwartet werden kann. Werden nun die Parameter $D/k_B = -0,115$ K für Cluster (A) und $D/k_B = -0,055$ K für Cluster (B) ernst genommen, so ergibt sich ein Abstand von $\Delta E = 2,4$ K bzw. von $\Delta E = 1.65$ K zwischen den beiden tiefsten Dubletts. Die Lage dieser Abstände ist in Abb. 5.16 eingetragen, wobei sich ein Wert für den Parame-

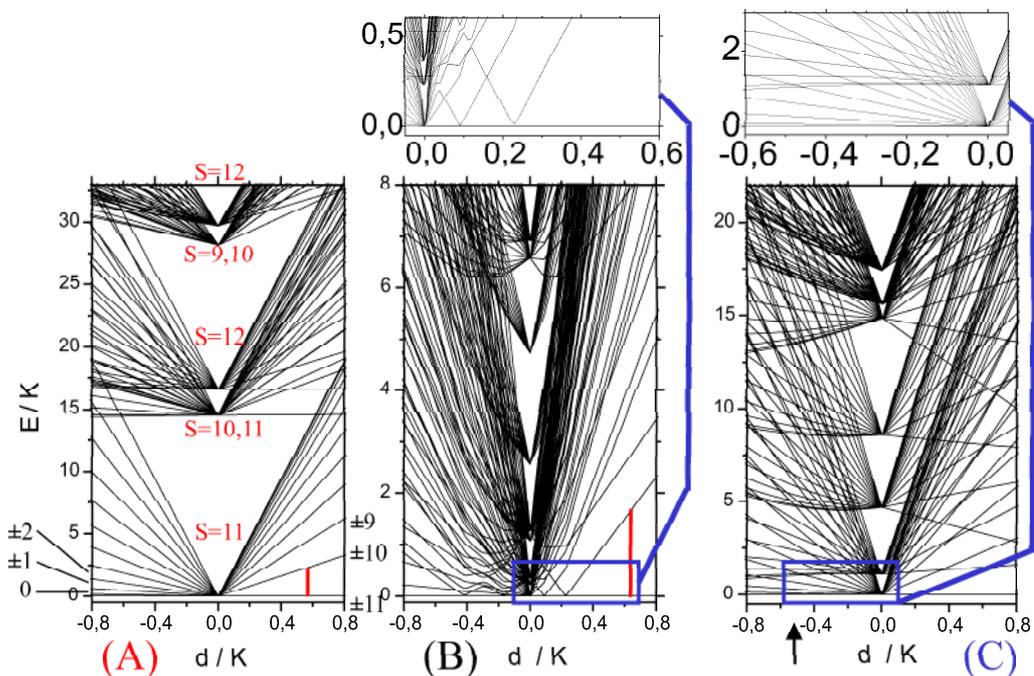


Abbildung 5.16: Darstellung einer einfachen Modellrechnung zur Abschätzung des Einflusses der Ligandenfeldwechselwirkung auf das Levelschema für Cluster (A), (B) und (C) (von links nach rechts), sowie Vergrößerungen der interessanten Bereiche.

ter d von 0,57 K für Cluster (A) bzw. von 0,64 für Cluster (B) ergibt. Trotz der groben Vereinfachung, welche das gerechnete Modell enthält, entsprechen diese Werte denen, die aus den detaillierten, in Kapitel 4.1.2 gezeigten ESR-Messungen für die $Fe_6(\text{tea})_6$ -Ringe bei den $Fe(\text{III})$ -Ionen ermittelt wurden. Dieses Ergebnis scheint plausibel, da es sich in beiden Fällen um eine $3d^5$ - bzw. $3d^4$ -Konfiguration handelt, und die Metallionen jeweils von Sauerstoffatomen koordiniert sind.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Im Zentrum dieser Arbeit standen die verschiedenen Aspekte der Spindynamik metallorganischer Spinclusterverbindungen. Betrachtet wurden Spincluster der Eisen- und Mangan-Ionen, die durch Sauerstoffatome sowohl koordiniert und untereinander verbrückt, als auch magnetisch gekoppelt sind. Untersucht wurden hexagonale Eisen- und Mangan-Cluster sowie eine Gruppe von Spinclustern, die sich durch die sukzessive Addition von Eisendimeren ergeben. Bearbeitet wurde die Frage nach der Beobachtbarkeit der Dynamik des Néel-Vektors bei zyklischen Eisenclustern mittels NMR, die Temperaturabhängigkeit der Spindynamik bei Lowspinclustern der Eisen-Ionen sowie die Spindynamik von Highspinclustern der Manganionen bei tiefen Temperaturen. Dazu wurden ^1H -NMR und Wechselfeldsuszeptibilitätsmessungen bis hinab zu sehr tiefen Temperaturen und bei hohen Magnetfeldern bis zu 17 T durchgeführt.

Im Einzelnen wurden die folgenden Erkenntnisse gewonnen:

Hinsichtlich der Dynamik des Néel-Vektors wurde der antiferromagnetisch gekoppelte Ring $\text{Fe}_6(\text{tea})_6$ im Bereich des Levelcrossings zwischen dem $S = 0$ Grundzustand und dem ersten angeregten $S = 1$ Zustand mittels ^1H -NMR untersucht. Durch die Verringerung der Übergangsenergien zwischen diesen Zuständen¹ kommt es in diesem Feldbereich zu einer starken Erhöhung der longitudinalen Relaxationsrate. Es zeigte sich, dass der entsprechende Peak der Relaxationsrate sehr viel breiter war, als es nach den Messungen der ESR an diesem System erwartet werden kann. Es ergaben sich Hinweise darauf, dass die gaussförmige Verbreiterung durch Verzerrungen des $\text{Fe}_6(\text{tea})_6$ Moleküls innerhalb der Kristallstruktur verursacht wird, die über die Modi-

¹sie sind dann in der gleichen Größenordnung wie die Larmorfrequenz für Protonen

fikationen der Austauschkonstanten auf unterschiedliche Feldstärken des Levelcrossingpunktes abgebildet werden. Aus dieser Annahme folgt, dass eine Interferenz zwischen der Bewegung des Néel-Vektors und der Kernpräzession nicht beobachtet werden kann.

Hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit der Spindynamik wurden neben dem Modellsystem $\text{Fe}_6(\text{tea})_6$ drei weitere Spincluster der Fe(III)-Ionen $\text{Fe}_{2n}(\text{hpdt})_{n=1,2,3}$ mittels $^1\text{H-NMR}$ untersucht. Basierend auf numerischen Berechnungen der Spindynamik kann ein monotoner Anstieg der T_1 -Rate mit wachsender Temperatur erwartet werden. Diese Erwartung wird durch die Messungen am Dimer $\text{Fe}_2(\text{hpdt})$ und Tetramer $\text{Fe}_4(\text{hpdt})_2$ bestätigt. Bei den sechskernigen Spinclustern $\text{Fe}_6(\text{hpdt})_3$ und $\text{Fe}_6(\text{tea})_6$ jedoch bricht die T_1 -Rate im Temperaturbereich oberhalb von ~ 40 K deutlich ein. Temperaturabhängige Messungen der ESR Linienbreite am $\text{Fe}_6(\text{tea})_6$ zeigen aber gerade in diesem Temperaturbereich einen deutlichen Anstieg, der darauf hindeutet, dass die Dynamik bei höheren Temperaturen durch die Spin-Gitter-Relaxation dominiert wird. Da sowohl das ESR-Signal als auch die T_1 -Rate der Kernspins durch sehr ähnliche spektrale Dichten der Spinoperatoren bestimmt werden, kann vermutet werden, dass die Anomalie der T_1 -Rate ebenfalls auf den Einsatz der Spin-Gitter-Relaxation zurückzuführen ist. Die beiden Komplexe $\text{Fe}_2(\text{hpdt})$ und $\text{Fe}_4(\text{hpdt})_2$, deren T_1 -Rate monoton bis hin zu Raumtemperatur anwächst, wären demnach wesentlich unempfindlicher gegenüber inelastischen Phononstreuungen als die sechskernigen Spincluster.

Hinsichtlich der Dynamik der Highspincluster wurden die beiden verwandten Systeme $\{\text{Mn}^{\text{II}}\subset[\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Cl}_6(\text{L}^3)_6]\}(4)\cdot 2\text{CHCl}_3$ ($\text{Mn}_7(\text{B})$) und $\text{Na}[\text{Mn}^{\text{II}}_4\text{Mn}^{\text{III}}_3(\text{teaH})_6(\text{N})_3]\cdot 2\text{MeOH}$ ($\text{Mn}_7(\text{C})$) mittels Wechselfeldsuszeptibilitätsmessungen im Temperaturbereich zwischen $\sim 0,4$ und $1,8$ K untersucht. Messungen der feldabhängigen statischen Magnetisierung zeigen bei beiden Systemen, dass der Grundzustand vom maximal möglichen Spin $31/2$ ($\text{Mn}_7(\text{B})$) bzw. 16 ($\text{Mn}_7(\text{C})$) gebildet wird. Dieser Befund kann jedoch in beiden Fällen nicht durch Messungen der statischen Suszeptibilität bestätigt werden, da die erforderlichen Suszeptibilitäten von $\chi T = 128$ emuK/mol ($\text{Mn}_7(\text{B})$) bzw. 136 emuK/mol ($\text{Mn}_7(\text{C})$) bei tiefen Temperaturen nicht erreicht werden. Zudem ergeben die Magnetisierungsmessungen, dass nur der Spincluster $\text{Mn}_7(\text{B})$ bei tiefen Temperaturen ein superparamagnetisches Verhalten zeigen sollte. Diese Erwartung konnte durch Messungen der Wechselfeldsuszeptibilität bestätigt werden. Für den Spincluster $\text{Mn}_7(\text{B})$ ergibt sich eine aktivierte Relaxation über eine Energiebarriere von $\Delta E/k_{\text{B}} = 10,0 \pm 0,5$ K mit einer Relaxationszeit von $\tau_0 = (10 \pm 8)10^{-11}$ s. Trotz des hohen Spin-

wertes ist die Energiebarriere klein und die Relaxationszeit extrem kurz. Im Fall des Spinclusters $\text{Mn}_7(\text{C})$ zeigen die Messungen der Wechselfeldsuszeptibilität ein spinglasartiges Einfrieren der Magnetisierung und kein superparamagnetisches Verhalten. Die besonderen Eigenschaften der beiden Spincluster konnten durch eine modellhafte numerische Berechnung des Energieniveauschemas veranschaulicht werden.

Literaturverzeichnis

- [ABR61] A. Abragam; *The Principles of Nuclear Magnetism* ; Oxford, Clarendon Press (1961).
- [AFF02] M. Affronte, A. Cornia, A. Lascialfari, F. Borsa, D. Gatteschi, J. Hinderer, M. Horvatić, A.G.M. Jansen, M.-H. Julien; *Phys. Rev. Lett.* 88, 167201 (2002).
- [BEN90] A. Bencini, D. Gatteschi; *EPR Of Exchange Coupled Systems*; Berlin, Heidelberg, Springer (1990).
- [BOL97] M.A. Bolcar, S. Aubin, K. Folting, D. Hendrickson, G. Christou; *Chem. Commun.*, S. 1485-1486 (1997).
- [BOF98] R. Boffinger; *Diplomarbeit, Universität Karlsruhe* (1998).
- [CAN96] A. Caneschi, A. Cornia, A.C. Fabretti, S. Foner, D. Gatteschi, R. Grandi, L. Schenetti; *Chem. Eur. J.* 2, 1379 (1996).
- [CAN98] A. Caneschi, M. Capaccioli, L. Cianchi, A. Cornia, F. DelGiallo, F. Pieralli, G. Spina; *Hyperfine Interactions* 116, 215 (1998).
- [CHI97] A. Chiolero, D. Loss, *Phys. Rev. Lett.* 80, 169 (1997).
- [COR99] A. Cornia, A.G.M. Jansen, and M. Affronte; *Phys. Rev. B* 60, 12177 (1999).
- [COR00] A. Cornia, A. Fort, M.G. Pini, A. Rettori; *Europhys. Lett.* 50, 88 (2000).
- [GEI96] A. Geißelmann; *Diplomarbeit, Universität Karlsruhe* (1996).
- [GEI98] A. Geißelmann; *Dissertation* (1998).
- [GÜD96] H. U. Güdel; *Molecular Magnetism* 229-242, E. Coronado et. al. (eds.) Kluwer Academic Publishers (1996).

- [HEW07] I.J. Hewitt, B. Pilawa, C.E. Anson, A.K. Powell; *A mixed-valent Mn₇ aggregate with a large spin ground state*, unveröffentlicht (Institut für anorg. Chemie, Universität Karlsruhe) (2007).
- [HON02] A. Honecker, F. Meier, D. Loss, B. Normand; *Eur. Phys. J. B* 27, 487 (2002).
- [JUL99] M.-J. Julien, Z.H. Jang, A. Lascialfari, F. Borsa, F. Horvatić, M. Caneschi, D. Gatteschi; *Phys. Rev. Lett.* 83, 227 (1999).
- [KAH93] O. Kahn; *Molecular magnetism*; New York: VCH (1993).
- [LAS97] A. Lascialfari, D. Gatteschi, F. Borsa, A. Cornia; *Phys. Rev. B* 55, 14341 (1997).
- [LAS98a] A. Lascialfari, Z.H. Jang, F. Borsa, D. Gatteschi, A. Cornia; *J. Appl. Phys.* 83, 6946 (1998).
- [LAS98b] A. Lascialfari, D. Gatteschi, A. Cornia, U. Balucani, M. G. Pini, A. Rettori; *Phys. Rev. B* 57, 1115 (1998).
- [LEP02] R. Leppin; Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (2002).
- [MAT95] J. Mattsson, T. Jonsson, P. Nordblad; *Am. Phys. Soc.*, VOL74, 21, 4305-4308 (1995).
- [MCM60] M. McMillan, W. Opechowski; *Can. J. Phys.* 38, 1168 (1960).
- [MEI01] F. Meier, D. Loss; *Phys. Rev. Lett.* 86, 5373 (2001).
- [MOR56] T. Moriya; *Prog. Theor. Phys.* 16, 23 (1956).
- [MOR60] T. Moriya; *Phys. Rev.* 120, 91 (1960).
- [ORB61] R. Orbach; *Proc. Roy. Soc. A*264, 458 (1961).
- [PAK48] G.E. Pake; *J. Chem. Phys.* 16, 327 (1948).
- [PHU83] T.-T. Phua, B. J. Beaudry, D.T. Peterson, D.R. Torgeson, R.G. Barnes, M. Belhoul, G.A. Styles, and E.F.W. Seymour; *Phys. Rev. B* 28, 6227 (1983).
- [PIL97] B. Pilawa, R. Desquiotz, M.T. Kelemen, M. Weickenmeier, A. Geißelmann; *J. Magn. Magn. Mater.* 177-181, 748 (1997).
- [PIL98] B. Pilawa, M.T. Kelemen, S. Wanka, A. Geißelmann, A. L. Barara; *Europhys. Lett.*, 43(1) 7 (1998).

- [PIL01] B. Pilawa, I. Keilhauer, R. Bofinger, D. Marinov, S. Knorr, A. Grupp; *Appl. Magn. Reson.* 21, 527 (2001).
- [PIL03] B. Pilawa, I. Keilhauer, G. Fischer, S. Knorr, J. Rahmer, A. Grupp; *Eur. Phys. J. B.* 33, 321 (2003).
- [PIL05] B. Pilawa, R. Boffinger, I. Keilhauer, R. Leppin, I. Odenwald, W. Wendl, C. Berthier, M. Horvatic; *Phys. Rev. B* 71, 184419 (2005).
- [SAA06] R.W. Saalfrank, A. Scheurer, R. Prakash, F.W. Heinemann, T. Nakajima, F. Hampel, R. Leppin, B. Pilawa, H. Rupp, P. Müller; *Inorganic Chemistry*, Band 46, Heft 5, S. 1586-1592 (2007).
- [SCH02] W. Schmitt, C.E. Anson, B. Pilawa, A.K. Powell; *Z. Anorg. und Allg. Chemie*, 628, 2443-2457 (2002).
- [SHA02] Y. Shapira, V. Bindilatti; *J. Appl. Phys.* 92, 4155 (2002).
- [VVL48] J.H. van Vleck; *Phys. Rev.* 74, 1168 (1948).
- [WAL01] O. Waldmann, R. Koch, S. Schromm, J. Schülein, P. Müller, I. Bernt, R.W. Saalfrank, F. Hampel, E. Balthes; *Inorg. Chem.* 40, 2986 (2001).
- [WAL02] O. Waldmann; *Europhys. Lett.*, 60, 302 (2002).
- [WAL03] O. Waldmann, T. Guidi, S. Carretta, C. Mondelli, and A.L. Dearden; *Phys. Rev. Lett.* 91, 237202 (2003).
- [WAL05] O. Waldmann, C. Dobe, H. Mutka, A. Furrer, and H.U. Güdel; *Phys. Rev. Lett.* 95, 057202 (2005).
- [WEI96] M. Weickenmeier; *Diplomarbeit*, Universität Karlsruhe (1996).
- [WHI70] R. M. White, *Quantum Theory of Magnetism* (McGRAW-HILL 1970).
- [ZEV66] V. Zevin, B. Shanina; *Ukr. Fiz. Zh.* 11, 1089 (1966).

Anhang A

Anhang

A.1 Aufbau der Versuchsanordnung für das 20 Tesla-System zur Messung der Wechselfeldsuszeptibilität

Das 20 T-System der Arbeitsgruppe v. Löhneysen¹ besteht aus einem supraleitenden Magnet, regelbar von 0-20 T, mit einem ³He-Kryostateinsatz (Abb. A.1 zeigt einen Querschnitt der Apparatur). Die verwendeten Probenstäbe müssen mit Hilfe eines Schleusenaufsatzes montiert und vor dem Absenken evakuiert werden, um das ³He im Probenraum nicht zu verunreinigen. Für diesen Messaufbau wurde ein schon vorhandener Probenstab verwendet, der anfangs mit zwei koaxialen Zuleitungen zum Probenraum und weiteren paarweise verdrehten Leitungen aus Kupfer und Manganindraht ausgestattet war (für die in Kapitel 1 erwähnten NMR-Messungen wurde ein eigener, neuer Probenstab entwickelt).

Nach Absenkung in die unterste Position bekommt der am Probenstab sitzende Konus Wärmekontakt zu einem ⁴He-Tank, der durch Abpumpen auf unter 2 K gekühlt wird. Auf diese Weise kann das ³He im Probenraum kondensieren (der Druck im Probenraum wird dabei durch Temperaturregulation einer Sorbpumpe eingestellt). Wird nach dem Einkondensieren des ³He durch die Sorbpumpe Unterdruck erzeugt, so kann der Probenraum Temperaturen unter 500 mK, unter guten Bedingungen auch unter 350 mK erreichen. Die Temperaturregelung im Bad erstreckt sich folglich auf $\sim 0,5$ bis $\sim 1,8$ K.

¹Physikalisches Institut, Universität Karlsruhe.

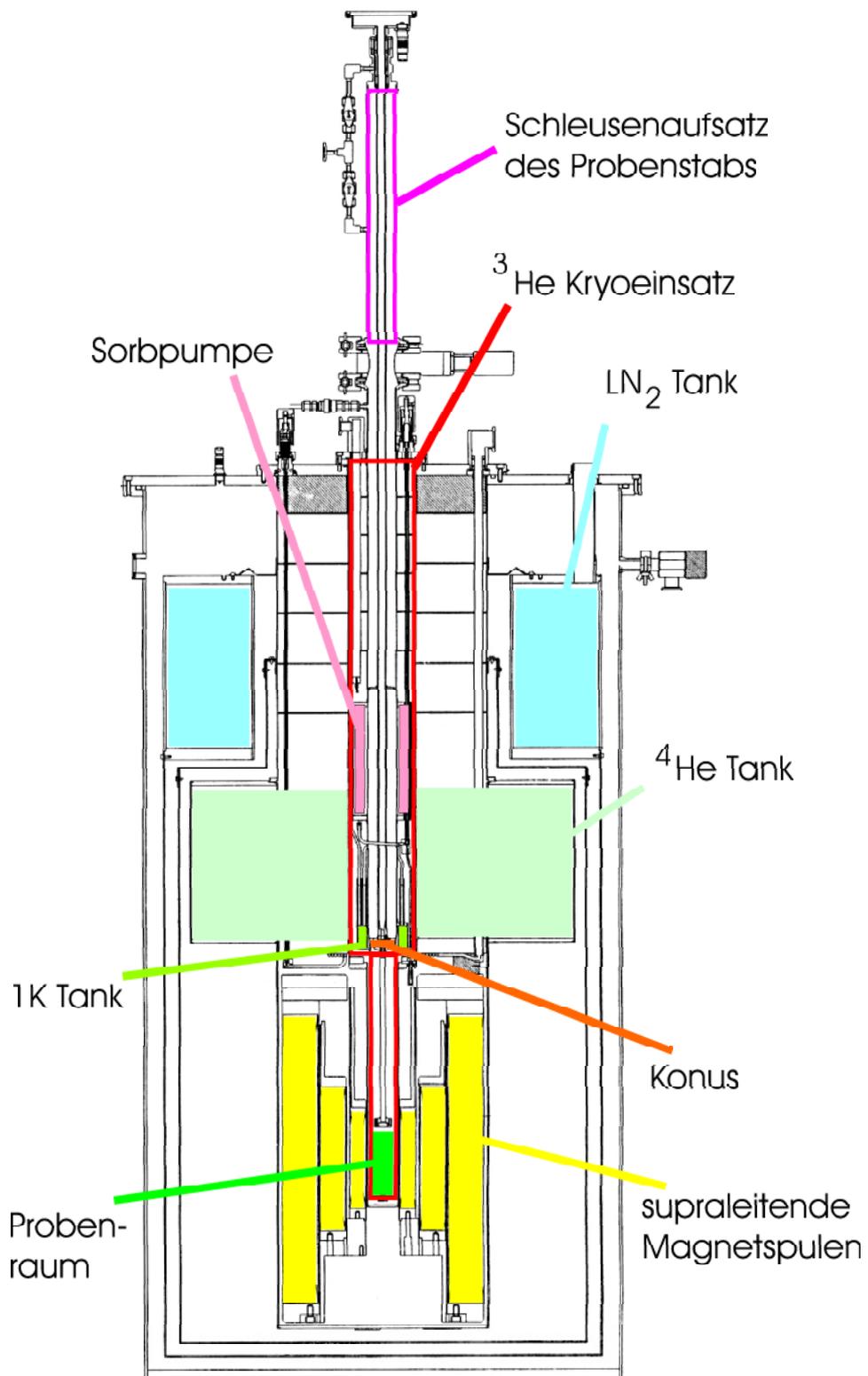


Abbildung A.1: Querschnitt durch das 20 Tesla-System mit supraleitendem Magnet, ³He-Kryo-Einsatz und montiertem Probenstab.

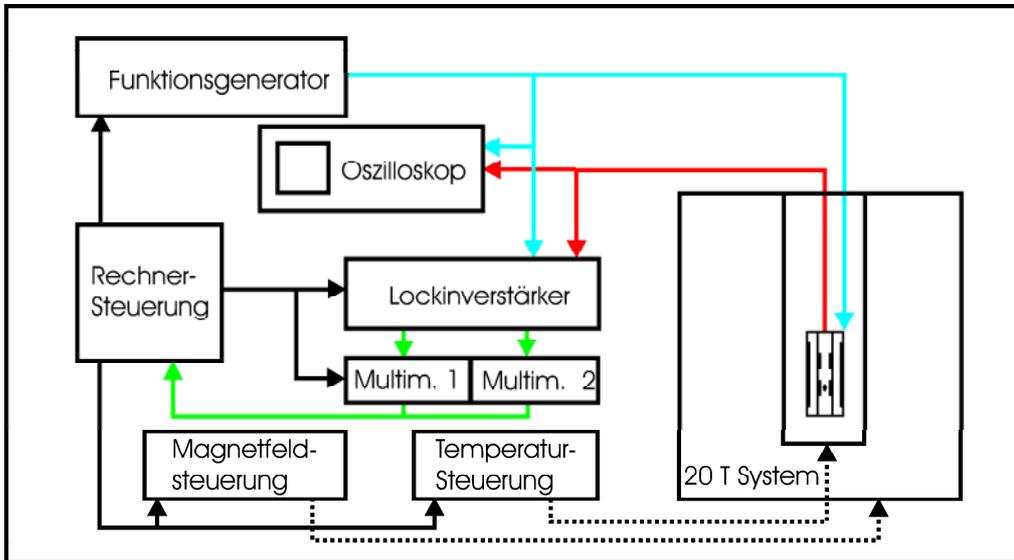


Abbildung A.2: Prinzipieller Aufbau der Messanordnung (Steuersignale schwarz, Erregersignal blau, Pickupsignal rot, AC-Signal grün).

Das Spulensystem wurde so gebaut, dass es für niedrige Frequenzen verwendet werden kann (die Erregerspule mit ca. 1200 Windungen, die Pickupspule mit 2×700). Der Spulenstrom bleibt für beide Spulen bis ~ 20 kHz konstant, bevor er anzusteigen beginnt zur ersten Resonanz bei > 100 kHz. Der Funktionsgenerator kann Sinussignale zwischen 0,5 und 10 V_{pp} an 50 Ω erzeugen. Mit Hilfe der LabView-Software wurde eine Automation für den Messaufbau realisiert.

Die Abbildung A.2 zeigt den Signalfluss zwischen den Geräten und Abb. A.3 den realisierten Aufbau. Das Erregersignal induziert in der Apparatur ein (schwaches) Pickupsignal, welches in den Eingang eines Lockinverstärkers gespeist wird. Dort wird es mit der Erregerfrequenz gekoppelt und die Signalverschiebung als Real- und Imaginärteil getrennt an zwei Multimeter übergeben. Parallel dazu kann man die oszillierenden Signale auf einem Oszilloskop darstellen und Störsignale oder Rauschen direkt beobachten. Das Rechnerprogramm liest die Messdaten der Multimeter aus und steuert den Ablauf der Messung.

Die Proben­temperatur wird über das eingebaute und geeichte Thermometer am unteren Ende des Proben­raumes gemessen. Zusätzlich wurde oberhalb des Spulensystems ein (ungeeichter) Cernox-Widerstand angebracht, um festzustellen, ab welchem Zeitpunkt der ^3He -Spiegel unter die Oberkante des Spulensystem abtaucht. Das Messsignal ist nur so lange zuverlässig, wie beide Wicklungen der Pickupspule die gleiche Temperatur haben.

Zur Messwertmittelung werden mehrere Datenpaare nacheinander aufsummiert. Während dieser Dauer sinkt die Temperatur aber weiter, obwohl nur der Anfangswert notiert wird. Deshalb ist es wichtig, die Kühlleistung der Sorbpumpe sowie die Dauer der Messwertmittelung in vertretbaren Grenzen zu halten. Es haben sich Messwertmittelungen um 30 s bei mittlerer Kühlleistung bewährt.

Während der Inbetriebnahme des Experimentes konnte die Empfindlichkeit nachhaltig verbessert werden. Hauptproblem war die anfängliche Induktion von Störsignalen auf dem langen Leitungsweg, da mit den beiden Koaxialkabeln, deren Aussenleiter auf dem gleichen Potential liegen wie der Kryostat, keine wirksame Abschirmung realisierbar war. Durch einen Umbau wurden zwei weitere Koaxialkabel eingezogen und an einer unter den Konus geschraubten Platte durch Buchsen fixiert (vgl. Abb. A.3(c)). Das Spulensystem kann so über die vier Innenleiter angeschlossen werden, während die Abschirmung auf dem Massepotential des Kryostaten liegt. Zur weiteren Verbesserung wurden die Messgeräte an ein stabilisiertes, galvanisch entkoppeltes Netzgerät angeschlossen, um Masseschleifen über den gemeinsamen Schutzleiter der üblichen Laboranschlüsse zu vermeiden.

Trotz aller Verbesserungen sind Rausch- und Störsignale am Eingang des Lockinverstärkers immer noch der begrenzende Faktor bei der Messempfindlichkeit. Obwohl der Lockinverstärker durch die eingebauten Filtermöglichkeiten sehr kleine Signale noch stabilisieren kann, muss die Empfindlichkeit des Einganges auf die Gesamtamplitude des ankommenden Signales eingestellt bleiben, da er sonst übersteuert. Für die Zukunft wäre ein vor dem Eingang platzierter Filter denkbar, hierzu muss man aber zuerst die störenden Frequenzen genau analysieren.

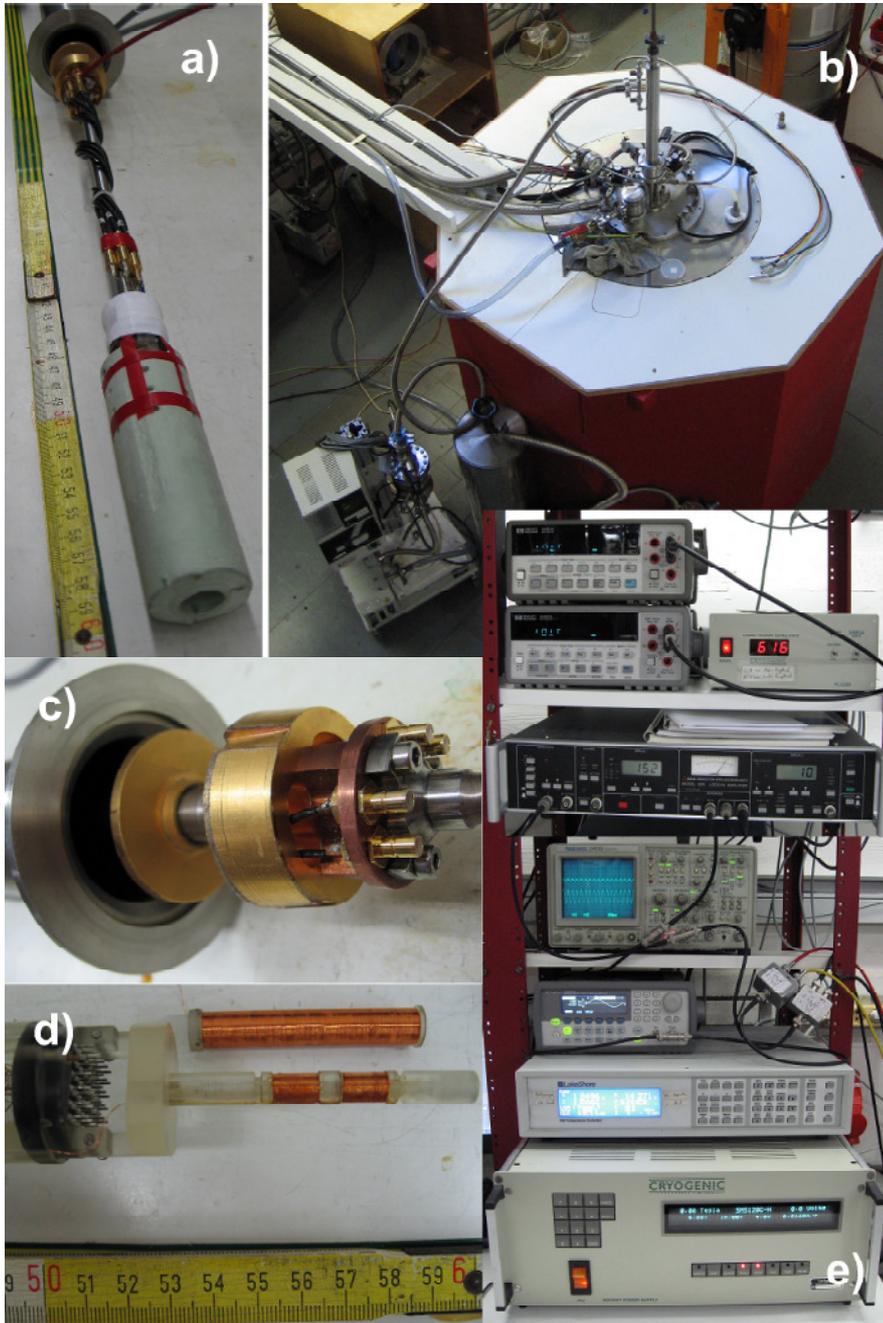


Abbildung A.3: Versuchsaufbau am 20 T-System: Unterer Teil des Probenstabs (a), Ansicht von schräg oben (b), Konus mit Koaxialanschlüssen der Signalleitungen (c), Spulensystem am Probenkopf (d), Anordnung der Mess- und Steuergeräte (e) - von oben nach unten: 2 Multimeter, ^4He -Füllstandsanzeige, Lockinverstärker, Oszilloskop, Generator, Temperatursteuerung, Magnetfeldsteuerung.

Die Ansteuerung der Geräte und das Messprogramm wurden mit LabView realisiert. Die Programmierung basiert auf der Vernetzung von sogenannten *virtuellen Instrumenten* auf der Benutzeroberfläche eines PCs. Die Knotenpunkte dieser Struktur stellen dabei jeweils Variablenoperationen oder Kommunikationsvorgänge mit externen Geräten dar, während die Verbindungen die übergebenen Variablen repräsentieren, die je nach Typ farblich gekennzeichnet sind. Die Programmstruktur hat am Ende in der Tat Ähnlichkeit mit einem Stromlaufplan. Dazu gibt es eine Bedienoberfläche, wo nach Bedarf Eingabefelder für Variablen und Dateinamen, Fortschrittsanzeigen und Anzeigen für Messergebnisse und Graphen platziert werden können.

Auf diese Weise können die Programme sehr schnell auf individuelle Wünsche angepasst werden. Neben einem Programm für temperaturabhängige Messungen wurden weitere Programme realisiert, die beispielsweise feldabhängige Messungen mit festen Feldintervallen oder unter kontinuierlicher Feldänderung ermöglichen. Ausserdem können während einem Messzyklus, also einem Abkühlvorgang oder Felddurchlauf, bis zu drei verschiedene Frequenzen gemessen werden.

Das Hauptaugenmerk bei der Entwicklung des Messprogramms lag bei der sicheren, fehlerfreien Ansteuerung der Geräte, vor allem des Magnetnetzteils. Hierzu wurden Unterprogramme (SubVIs) geschrieben, die die Steuer- und Lesebefehle an die einzelnen Geräte erzeugen und durch Parameterübergabe aktiviert werden. Die Messdaten werden nach jedem einzelnen Messpunkt gespeichert und enthalten alle eingestellten Parameter, so dass der gesamte Messvorgang im nachhinein analysiert werden kann.

Liste der verwendeten Geräte:

- Zwei Hewlett Packard 34401A Multimeter.
- eine Cryogenic HLG 200 Helium-Füllstandsanzeige.
- ein EG+G Princeton Applied Research Lockinverstärker, Model 5210.
- ein Tektronix 2465B Oszilloskop.
- ein Agilent 33220A Funktionsgenerator.
- ein Lakeshore 340 Temperatur Controller.
- ein Cryogenic Leistungnetzteil zur Steuerung des Magneten.

Danke!

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen bedanken, die mich bei meiner Arbeit unterstützt haben und dafür gesorgt haben, dass mir die Zeit meiner Promotion immer in guter Erinnerung bleiben wird.

Besonderer Dank geht an

- Prof. PD Dr. B. Pilawa für die Betreuung und Unterstützung meiner Arbeit, der mir viel Handlungsfreiraum liess und sich immer Zeit für meine Fragen und Probleme nahm.
- Prof. Dr. H. v. Löhneysen für die Übernahme des Korreferates und die Erlaubnis, die 20 Tesla-Apparatur für meine Messungen zu nutzen.
- Prof. Dr. E. Dormann, der mich in vielen kritischen Fragen immer gut beraten und unterstützt hat.
- Dr. M. Horvatic und Prof. C. Berthier für die Möglichkeit, in Grenoble Hochfeldmessungen durchzuführen.
- M. Marz, A. Cosceev, T. Görlach und G. Goll, die mir bei der Nutzung und Modifizierung der Apparatur in der Technikumshalle fachlich, praktisch und rückendeckend zur Seite standen.
- Tim, Marko und Lars, die als Zimmerkollegen für ein angenehmes Umfeld sorgten und mir in fachlicher und privater Hinsicht mit Rat und Tat zur Seite standen.
- Gerda, Silvia, David, Jens und Max, die in der klein gewordenen Arbeitsgruppe für ein angenehmes Betriebsklima sorgen.
- Dominik und Richard, die noch engen Kontakt zur Arbeitsgruppe haben.
- all die ehemaligen Mitglieder der Arbeitsgruppe, die mir auf meinem Weg geholfen haben. Im Besonderen fehlte mir Tim, der mich mit seiner offenen, kritischen aber freundlichen Art motiviert hat und mir so manchen Fehler am Spektrometer repariert hat.
- Simone und Rolf, die besser Deutsch können als ich.
- die Mitglieder meines Orchesters, meine Band und meine engsten Freunde, die meine stressbedingten Launen immer gut abgefedert haben.

- meine Mutter und Gerhard, die mir geholfen haben, das Haus und den Garten während der Promotion einigermaßen in Schuss zu halten, und mich auch in jeder anderen Hinsicht unterstützt haben.
- die zwischenzeitlich verstorbenen Familienmitglieder, die diesen Moment sicherlich gerne miterlebt hätten.

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet zu haben.

Karlsruhe, den