

Spindynamik an zyklischen Eisen-Rädern in hohen magnetischen Feldern

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

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Phys. Lars Schnelzer
aus Karlsruhe

Tag der mündlichen Prüfung : 15. Februar 2008
Referent : Prof. PD Dr. B. Pilawa
Korreferent : Prof. Dr. H. v. Löhneysen

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	3
2 Messaufbau und Messprinzip	7
2.1 Kernspinresonanzmessungen	7
2.2 Magnete, Kryostate und Probenköpfe	8
2.3 Prinzip der Messungen	9
2.3.1 Die klassischen Bewegungsgleichungen	9
2.3.2 Blochgleichungen	9
2.3.3 Pulsfolgen	10
3 Theoretische Grundlagen	15
3.1 Kernquadrupolwechselwirkung	15
3.1.1 Wechselwirkungen des Kerns mit seiner Umgebung	15
3.1.2 Quadrupol-Hamilton	16
3.2 Beschreibung der Spindynamik der zyklischen Spincluster	17
4 Die zyklischen Eisenräder $\text{Na@Fe}_6(\text{tea})_6$ und $\text{Li@Fe}_6(\text{tea})_6$	23
4.1 Charakterisierung der Spincluster	24
4.1.1 Statische Eigenschaften der Spincluster	24
4.1.2 Untersuchung der Spindynamik mittels ^1H -NMR	27
4.2 ^7Li - und ^{23}Na -NMR-Untersuchungen der Spincluster	29
4.2.1 Die Linienverschiebung und Temperaturabhängigkeit der T_1 -Rate	29
4.2.2 Quadrupolaufspaltung von ^{23}Na	33
4.2.3 Quadrupolaufspaltung von ^7Li	36
4.2.4 Spin-Gitter-Relaxation der Zentrallinie und der Quadrupolsatelliten	37
4.2.5 Paramagnetische Verschiebung der ^{23}Na -Linienposition	39
4.3 Magnetfeldabhängige Untersuchungen der zyklischen Eisencluster	40
4.3.1 Feldabhängige paramagnetische Verschiebung der ^{23}Na -Linienposition	40
4.4 Die Untersuchung der T_1 -Rate um das Levelcrossing	43
4.4.1 Temperaturabhängigkeit der ^{23}Na - T_1 -Rate	43
4.5 Die Feldabhängigkeit der T_1 -Rate	48
4.5.1 Feldabhängige Untersuchung des $\text{Na@Fe}_6(\text{tea})_6$ -Clusters	48
4.5.2 Bestimmung der Orientierung der Kristallachse	51
4.5.3 Feldabhängige Untersuchung des $\text{Li@Fe}_6(\text{tea})_6$ -Clusters	52

4.6	Numerische Analyse der magnetfeldabhängigen T_1 -Raten	55
4.6.1	Analyse des zweiten Moments	57
4.6.2	Berechnung der longitudinalen Relaxationsrate	62
4.6.3	Die Breite der elektronischen Resonanzen	62
4.6.4	Numerische Analyse der magnetfeldabhängigen ${}^7\text{Li}$ - T_1 -Raten	66
5	Untersuchung des Phasenübergangs beim zyklischen Eisenrad	
	Cs@Fe₈(tea)₈	73
5.1	Der Spincluster Cs@Fe ₈ (tea) ₈	73
5.1.1	Magnetische Drehmomentmessungen	74
5.2	NMR Untersuchungen an Cs@Fe ₈ (tea) ₈	76
5.2.1	Quadrupolaufspaltung von ${}^{133}\text{Cs}$	76
5.2.2	T_1 -Rate von ${}^{133}\text{Cs}$ am Levelcrossing	77
5.3	Untersuchung der Phase am ersten Levelcrossing mittels ${}^1\text{H}$ -NMR	78
5.3.1	${}^1\text{H}$ -NMR-Spektren	78
5.3.2	Magnetfeldabhängigkeit der ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektren	79
5.3.3	Transversale Relaxationsrate T_2^{-1}	81
5.3.4	Temperaturabhängigkeit der ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektren	81
5.3.5	Ordnungsparameter des Phasenübergangs	82
5.3.6	Transversale Magnetisierung	84
5.3.7	Temperaturabhängigkeit der long. Relaxationsrate T_1^{-1}	90
	Zusammenfassung	93
	Literaturverzeichnis	97

Einleitung

Spincluster sind polynukleare Metallkomplexe, deren Übergangsmetallionen über die dazwischenliegenden Liganden miteinander gekoppelt sind. Die neuen und manchmal unerwarteten magnetischen Eigenschaften werden weder bei normalen Metallkomplexen, noch bei anderen magnetischen Festkörpern beobachtet, weswegen diese molekularen Magnete in den letzten Jahren Gegenstand intensiver Forschung wurden. Das Gebiet des molekularen Magnetismus bildet dabei einen interdisziplinären Grenzbereich zwischen der Festkörperphysik und der supramolekularen Chemie. Die zyklischen Eisenräder stellen eine besondere Gruppe von Spinclustern dar, deren magnetische Ionen ringförmig angeordnet sind.

Gegenstand dieser Arbeit sind die drei Eisen(III)-Cluster $\text{Li@Fe}_6(\text{tea})_6$, $\text{Na@Fe}_6(\text{tea})_6$ und $\text{Cs@Fe}_8(\text{tea})_8$. Die magnetischen Eigenschaften dieser Ringe werden durch die Superaustausch-Wechselwirkung dominiert, die über die Liganden übertragen wird. Bei den drei untersuchten Clustern ist die Kopplung der magnetischen Ionen aufgrund ihres Verbrückungswinkels antiferromagnetisch, d. h. der Grundzustand ist $S = 0$. Weitere zu berücksichtigende Beiträge sind die Dipol-Dipol-Wechselwirkung der Ionen untereinander und die lokale Anisotropie, die durch das Ligandenfeld hervorgerufen wird. Die geringe Anzahl an magnetischen Ionen und die hohe Symmetrie der Ringe ermöglichen den exakten numerischen Zugang zur Analyse der experimentellen Daten.

Die magnetische Kernresonanz (NMR) eignet sich, mit den Kernen als lokale (magnetische) Sonden, in hervorragender Weise, die Spindynamik zu erproben. Die hohe Empfindlichkeit der Messmethode ermöglicht es, selbst einkristalline Proben von geringer Größe zu untersuchen.

Die Relaxationsraten der Kerne geben neben den Informationen über die Dynamik der

Fe^{III}-Spins auch Aufschluss über eventuell auftretende Ordnungsphänomene innerhalb der Probe. Anhand der NMR-Spektren können sowohl Rückschlüsse auf die Kernumgebung gezogen als auch die Kern-Elektron-Kopplungsstärke bestimmt werden.

Die Levelcrossings, d. h. Feldbereiche, in denen sich die Energieniveaus aufgrund des Zeeman-Effekts kreuzen, bieten sich zur Untersuchung der Spindynamik besonders an, da um diese Kreuzungspunkte die Übergangsfrequenzen der elektronischen Energieniveaus die Kern-Larmorfrequenzen kreuzen und dadurch die Relaxationsraten der Kerne direkt beeinflusst werden.

Julien et al. untersuchte mittels ¹H-NMR die ersten Levelcrossings eines Fe₁₀-Clusters [1], Pilawa et al. analysierte das erste Levelcrossing eines Fe₆-Rings [2]. Die Vielzahl an Protonen, die über einen Ring verteilt sind, machen eine quantitative Analyse der Daten unmöglich. Dieser Nachteil besteht bei den im Zentrum des Ringsystems eingelagerten Alkaliatomen nicht. Deshalb wurden in dieser Arbeit erstmals Untersuchungen eines Levelcrossings anhand der zentral eingelagerten Alkaliatome in den Ringen berichtet.

Die unterschiedlichen Larmorfrequenzen der jeweiligen NMR-Sonde gestatten es, das Fluktuationsspektrum der Fe^{III}-Spins in verschiedenen Bereichen zu testen. Über die Bestimmung der feldabhängigen Relaxationsraten der einzelnen Kerne, kann man auf die Form und Intensität der elektronischen Resonanzen rückschließen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Messaufbau entwickelt, der eine Bestimmung der Relaxationsraten einerseits über einen sehr großen Frequenzbereich erlaubt und andererseits eine hohe Leistung der Radiofrequenzpulse zulässt.

Messungen am oktanuklearen Eisenrad Cs@Fe₈(tea)₈ ergaben bei tiefen Temperaturen (T ≈ 0.7 K) im magnetischen Feldbereich um das erste Levelcrossing Anomalien, die auf einen Phasenübergang hinweisen [3]. Dieser Bereich wurde mit ¹H- und ¹³³Cs-NMR sehr detailliert untersucht. Entgegen dem makroskopischen Zugang über die Drehmomentmessungen prüft die NMR auf mikroskopischer Skala. Der Bereich um das erste Levelcrossing zwischen S = 0 und S = 1 wird untersucht, um einen möglichen Phasenübergang charakterisieren zu können.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert: das zweite Kapitel beschreibt die Grundzüge des Messprinzips der NMR und erläutert den verwendeten Messaufbau, der im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde. Die zur Messung der Relaxationsraten verwendeten Pulsfolgen werden am Ende dieses Abschnitts kurz vorgestellt. Das dritte Kapitel beschäftigt sich mit den theoretischen Grundlagen. Die Kernquadrupolwechselwirkung wird beschrieben, die sich anschließend in der Auswertung der Satellitenlinien des NMR-Spektrums wiederfindet. Weiterhin werden die Formeln zur Beschreibung der Spindynamik eingeführt, die zur numerischen Analyse der Messdaten benötigt werden. Das vierte Kapitel behandelt die hexanuklearen Ringe. Ihre magnetischen Eigenschaften werden zu Beginn vorgestellt und im Anschluss daran die experimentellen Ergebnisse präsentiert. Der abschließende Teil dieses Kapitel stellt die ausführliche Analyse der experimentell gewonnenen Daten dar. Das fünfte Kapitel ist der Untersuchung des oktanuklearen Eisenrings Cs@Fe₈(tea)₈ gewidmet.

Die bekannten Eigenschaften werden vorangestellt, gefolgt von den NMR-Untersuchungen der ^{133}Cs - und ^1H -Kerne in den Ringen. Die Analyse der Daten wird im Anschluss an die Messungen dargeboten. In der Zusammenfassung werden die einzelnen Ergebnisse dieser Arbeit nochmals in Kürze präsentiert.

Kapitel 2

Messaufbau und Messprinzip

Im Folgenden werden die für die in Kapitel 4 und 5 gezeigten Messungen verwendeten Apparaturen beschrieben, und das dazugehörige Messprinzip erläutert. Die Messungen in Karlsruhe wurden an Apparaturen der Arbeitsgruppen Prof. E. Dormann und Prof. H. von Löhneysen durchgeführt. Weitere Hochfeldmessungen erfolgten im Rahmen eines Gastaufenthaltes am Grenoble High Magnetic Field Laboratory (GHMFL/LCMI¹).

2.1 Kernspinresonanzmessungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei verschiedene NMR-Spektrometer verwendet. Für die Messungen bei 7 T stand ein Bruker-MSL-300-Spektrometer zur Verfügung. An einem 4.7 T-Magnet und für die Messungen am 20 T-System wurde das Apollo-Spektrometer der Firma Tecmag verwendet. Der Aufbau des Hochfeldlabors in Grenoble beinhaltete ein selbstgebautes Spektrometer, welches für den Frequenzbereich bis zu einem Gigahertz verwendbar ist.

Das MSL-Spektrometer ist mit seinem 300 MHz-Protonensender für einen Magnet mit der Feldstärke 7 T ausgelegt². Der Breitbandsender arbeitet im Bereich 3.6 bis 125 MHz und deckt dabei die Resonanzfrequenzen fast aller übrigen Kerne ab³. Das Apollo-Spektrometer ist ein Breitbandsystem, welches für den Frequenzbereich 5-450 MHz geeignet ist.

Ein elementarer Bestandteil eines Spektrometers stellt der Prozesscontroller dar, der für die Pulsgenerierung, die Ansteuerung des Synthesizers sowie für die Durchführung der Pulsprogramme zuständig ist. Im Synthesizer wird die Frequenz des Pulses bereitgestellt, dessen Amplitude beim Apollo-Spektrometer, je nach Frequenz, stark variiert.

Das Apollo-System unterscheidet sich von anderen kommerziellen Spektrometern dadurch, dass die Firma Tecmag keine Komplettlösung bietet und der Messaufbau, im Gegensatz zu beispielsweise den Bruker-Systemen, durch Fremdgeräte erweitert werden muss. Im Rah-

¹Le Laboratoire des Champs Magnétiques Intenses de Grenoble.

²Für Protonen gilt $\nu = 300$ MHz bei 7.0463 T.

³Bei 7.0463 T liegen neben den Protonen und Fluor alle außer den in der NMR selten verwendeten Elemente Thallium und ³He im Bereich unter 125 MHz.

men des von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) geförderten Schwerpunktprogramms „Molekularer Magnetismus“ wurde ein BLAX-300-Breitbandverstärker der Firma Bruker bewilligt.

Um den empfindlichen Receiverkanal des Apollo-Spektrometers zu schützen, wurde der in Abb. 2.1 skizzierte Aufbau entwickelt. Dabei dient ein 90°-Hybrid-Duplexer als passive Weiche, der den Hochspannungspuls des Verstärkers auf den Probenkopf umleitet, und dadurch die aktive Weiche⁴ von den Pulsen weitestgehend trennt. Die Weiche hat hierbei die Aufgabe, dass das Verstärkerrauschen und der Anteil des Pulses, der vom Hybrid durchgelassen wird, vom Receiver abzukoppeln, wohingegen der DOTY-Vorverstärker⁵ zum einen für eine Verstärkung des Messsignals sorgt, und zum anderen als zusätzlichen Schutz für den empfindlichen Receiveringang dient.

Die breitbandige Abstimmung wurde durch den Einsatz eines Phasenschiebers⁶ und variabler Kabellänge möglich. Die Impedanzanpassung an 50 Ω im Resonanzfall wurde mit Hilfe eines variablen Kondensators⁷ gewährleistet.

2.2 Magnete, Kryostate und Probenköpfe

Für die temperaturabhängigen Messungen standen zwei supraleitende NMR-Magnete mit Feldstärken von 4.7 T und 7 T der Firma Oxford zur Verfügung. Am Grenobler Hochfeldmagnetlabor wurde an einem variablen, supraleitenden 17 T-Magneten gemessen. Für Untersuchungen der Feldabhängigkeit der Relaxationsraten konnte in der Arbeitsgruppe von Prof. H. von Löhneysen ein 20 T-System der Firma Cryogenics verwendet werden.

Als Kryostaten standen für die beiden Oxford-Magnete sowohl ein statischer als auch ein dynamischer Durchflusskryostat (CF 1200) der Firma Oxford bereit. Zur Temperierung der Probe am Hochfeldmagnetlabor wurde ein Mischungskryostat in den Magneten eingesetzt. Das 20 T-System beinhaltet einen statischen Kryostaten, dessen Kühlmittel im Probenraum (³He oder ⁴He) mittels 1 K-Topf und Sorbpumpe gekühlt wird.

Die Probenstäbe bestehen im Wesentlichen aus einem elektrischen Schwingkreis. Dieser Schwingkreis beinhaltet eine Spule, in der das eingestrahlte Wechselfeld \vec{H}_1 erzeugt wird und die Probe umgibt sowie zwei Kondensatoren veränderlicher Kapazität, mit denen man die Resonanzfrequenz und die Impedanz variieren kann.

Für diese Arbeit wurde eigens ein Probenstab entwickelt, der ohne Gewinde im Probenraum auskommt, um Kontaktprobleme zu minimieren. In Grenoble wurde ein selbstgebauter Probenstab bereitgestellt, der in die Mischungskammer eingebaut war und als Einheit in den Kryostaten eingesetzt wurde. Der Probenstab des 20 T-Systems wurde im Rahmen der Diplomarbeit [4] konzipiert.

Die Abstimmung der 50 Ω -Impedanz des Schwingkreises bei der Messfrequenz erfolgte mit einem Spektrum-Analysator des Herstellers Hewlett Packard (Typ 4155 A).

⁴Universal Microwave Components Corporation (UMCC), Typen SR-3800-2S/SR-0600-2S.

⁵Doty Scientific Inc., Typ LN-2M.

⁶Firma SAGE Laboratories, Typ 6802.

⁷Firma Voltronics, Typ NMAP40HV.

2.3 Prinzip der Messungen

Die folgenden Teilkapitel handeln von Methoden der Nuklear-Magnetischen-Resonanz für die in diesem Abschnitt eine kurze Einführung gegeben werden soll. Ausführliche Lehrbücher zu diesem Thema sind z.B. [5, 6, 7].

2.3.1 Die klassischen Bewegungsgleichungen

Ein freier Spin kann durch sein Drehimpuls \vec{I} und durch sein magnetisches Moment

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I} \quad (2.1)$$

beschrieben werden. Dabei ist γ das gyromagnetische Verhältnis. Befindet sich dieses Moment in einem äußeren Magnetfeld, erfährt es ein Drehmoment der Größe:

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \vec{\mu} \times \vec{H} \quad (2.2)$$

welches versucht, das Moment in Richtung des Feldes auszurichten. In einem Magnetfeld \vec{H}_0 führt ein Spin dementsprechend eine Präzessionsbewegung mit der Larmor-Frequenz:

$$\vec{\omega}_0 = -\gamma \vec{H}_0 \quad (2.3)$$

um die Richtung des Feldes aus.

Eine Probe beinhaltet sehr viele solcher Kernspins, die sich gegenseitig beeinflussen und deswegen nicht mehr von freien Spins gesprochen wird. Ihre gegenseitige Wechselwirkung führt dazu, dass man eine Änderung der Gesamtmagnetisierung der Probe, welche nichts anderes als die Summe der Polarisierungen der einzelnen Kernmomente ist, nicht als Summe der Änderungen der Einzelmagnetisierung beschreiben kann. Eine vereinfachte Bewegungsgleichung lässt sich trotzdem angeben und wird im folgenden Abschnitt eingeführt.

2.3.2 Blochgleichungen

Felix Bloch schlug 1946 die nach ihm benannten Gleichungen vor, die das zeitliche Verhalten der Magnetisierung, hervorgerufen durch ein Ensemble von vielen Spins, beschreibt [8]. Die Gleichungen sind rein phänomenologisch. Fasst man die drei räumlichen Komponenten zu einer Gleichung zusammen, lautet sie:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{H} - \frac{M_x \vec{e}_x + M_y \vec{e}_y}{T_2} - \frac{(M_z - M_0) \vec{e}_z}{T_1}. \quad (2.4)$$

Hierbei werden zwei wichtige Größen der NMR eingeführt, die Spin-Spin- oder transversale Relaxationszeit T_2 und die Spin-Gitter- oder longitudinale Relaxationszeit T_1 . T_2 rührt von Wechselwirkungen der Spins untereinander her, die zwar die resultierende transversale

Magnetisierung verringern, dabei aber energierhaltend wirken. Die longitudinale Relaxationszeit T_1 beschreibt die Zeit, die die Magnetisierung benötigt, um wieder ins Gleichgewicht zurückzukehren und dabei ihre Energie an das Gitter abgibt. Im rotierenden Bezugssystem, welches sich mit ω um die z-Achse dreht und mit \vec{H}_1 in x-Richtung eingestrahlt wird, lauten die drei Komponenten:

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma M_y H_0^* - \frac{M_x}{T_2} \quad (2.5)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma(M_z H_1 - M_x H_0^*) - \frac{M_y}{T_2} \quad (2.6)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = -\gamma M_y H_1 + \frac{M_0 - M_z}{T_1}, \quad (2.7)$$

wobei $H_0^* = H_0 + (\omega/\gamma)$ entspricht. Die Blochgleichungen geben eine idealisierte Beschreibung an, die in realen Systemen häufig zutrifft, sie aber nicht exakt widerspiegelt.

2.3.3 Pulsfolgen

Um die im letzten Abschnitt eingeführten Relaxationszeiten T_1 und T_2 bestimmen zu können, bedient sich die NMR verschiedener Pulssequenzen⁸. Die verwendeten Pulsfolgen werden nachfolgend ausführlicher beschrieben.

In Abb. 2.2 sind die drei Pulsfolgen Hahnsches-Echo (I), Inversion-Recovery (II) und der Sättigungskamm (III) gezeigt. Beim Hahnschen Echo wird die Magnetisierung um 90° ($\frac{\pi}{2}$ -Puls, vgl. (IV)) aus der Gleichgewichtslage geklappt und nach einer variablen Zeit τ in der x-y-Ebene um 180° erneut gedreht. Das Auffächern (Dephasieren) der Spins in der x-y-Ebene wird nach dem π -Puls umgekehrt, weshalb die Magnetisierung zum Zeitpunkt 2τ refokussiert wird. Trägt man die Magnetisierung über dem Pulsabstand τ auf, erkennt man den Abfall durch nichtreversible Prozesse. Die Zeitkonstante mit der man den Abfall der Kurve charakterisieren kann, nennt man die transversale Relaxationszeit T_2 . Die longitudinale Relaxationszeit T_1 wird dadurch bestimmt, dass man einen definierten Ausgangszustand der Magnetisierung herstellt, z. B. durch Inversion und anschließend das Wiederansteigen der Magnetisierung nach einer Zeit τ mittels Echosequenz ausliest. In Abb. 2.2 ist unter Punkt (V) der Verlauf der Magnetisierung nach einem Inversionspuls skizziert. Die zugehörige Inversion-Recovery-Pulsfolge ist unter (II) aufgezeigt.

Unter Umständen ist eine Inversion nicht möglich. Verbreiterte Linien und inhomogene Linien können oftmals schwerlich invertiert werden. Um trotzdem einen definierten Ausgangszustand zu erhalten, kann man die unter (III) gezeigte Pulssequenz wählen. Die Sättigungskamm-Pulsfolge besteht aus einem Kamm von mehreren Pulsen (~ 10), die dafür sorgen, dass sich die Magnetisierung beliebig auffächert und somit die Resultierende verschwindet. Durch Spindiffusion können darüberhinaus extrem breite Linien angeregt

⁸Siehe z. B. Hahn [9], Fukushima und Roeder [6] oder Braun [10].

werden. Nach einem Zeitintervall τ wird eine 2-Puls-Echosequenz zum Auslesen der Magnetisierung verwendet. Ein Vorteil dieser Methode ist die kurze Wiederholzeit zwischen den einzelnen Pulssequenzen, jedoch bedarf es einer größeren Kühlleistung, was Messungen im Bereich von einigen Millikelvin erschweren kann.

Die Parameter wurden wie folgt gewählt: die Länge der Pulse waren der entsprechenden Messung angepasst. Bei Protonenspektren wurde die apparativ-bedingt minimalste Pulslänge für einen $\pi/2$ -Puls von $0.6 \mu s$ gewählt, um eine maximale Anregungsbreite der Linie zu gewährleisten⁹. Für eine spektrale Selektion wurden Pulslängen von bis zu $15 \mu s$ für einen $\pi/2$ -Puls gewählt. Die Länge des variablen Pulsabstands τ liegt im Bereich von $5 \times T_1$ oder $5 \times T_2$. Eine Relaxationskurve bestand dabei aus etwa 16 - 20 logarithmisch äquidistanten Messpunkten. Die Wiederholzeit D_0 zwischen den einzelnen Pulssequenzen muss für die Echo- und Inversionssequenz mindestens so groß wie der größte Tauwert ($\approx 5 \times T_1$) gewählt sein, um eine vollständige Relaxation nach einer Sequenz sicherzustellen. Bei einer Sättigungskamm-Pulsfolge kann die Wiederholzeit bei ausreichender Kühlleistung beliebig gering eingestellt werden.

Die Relaxationskurven erhält man folgendermaßen: die erhaltenen Spin-Echos werden ab der Mitte ausgeschnitten und anschließend die Hälfte des Echos fouriertransformiert. Die Fläche unter der Kurve des resultierenden Spektrums ist ein Maß für die Magnetisierung. Die aufintegrierten Spektren werden über dem variablen Pulsabstand aufgetragen wodurch sich die Relaxationskurve ergibt.

⁹Die spektrale Anregungsbreite entspricht in erster Näherung dem Inversen der Pulslänge [11].

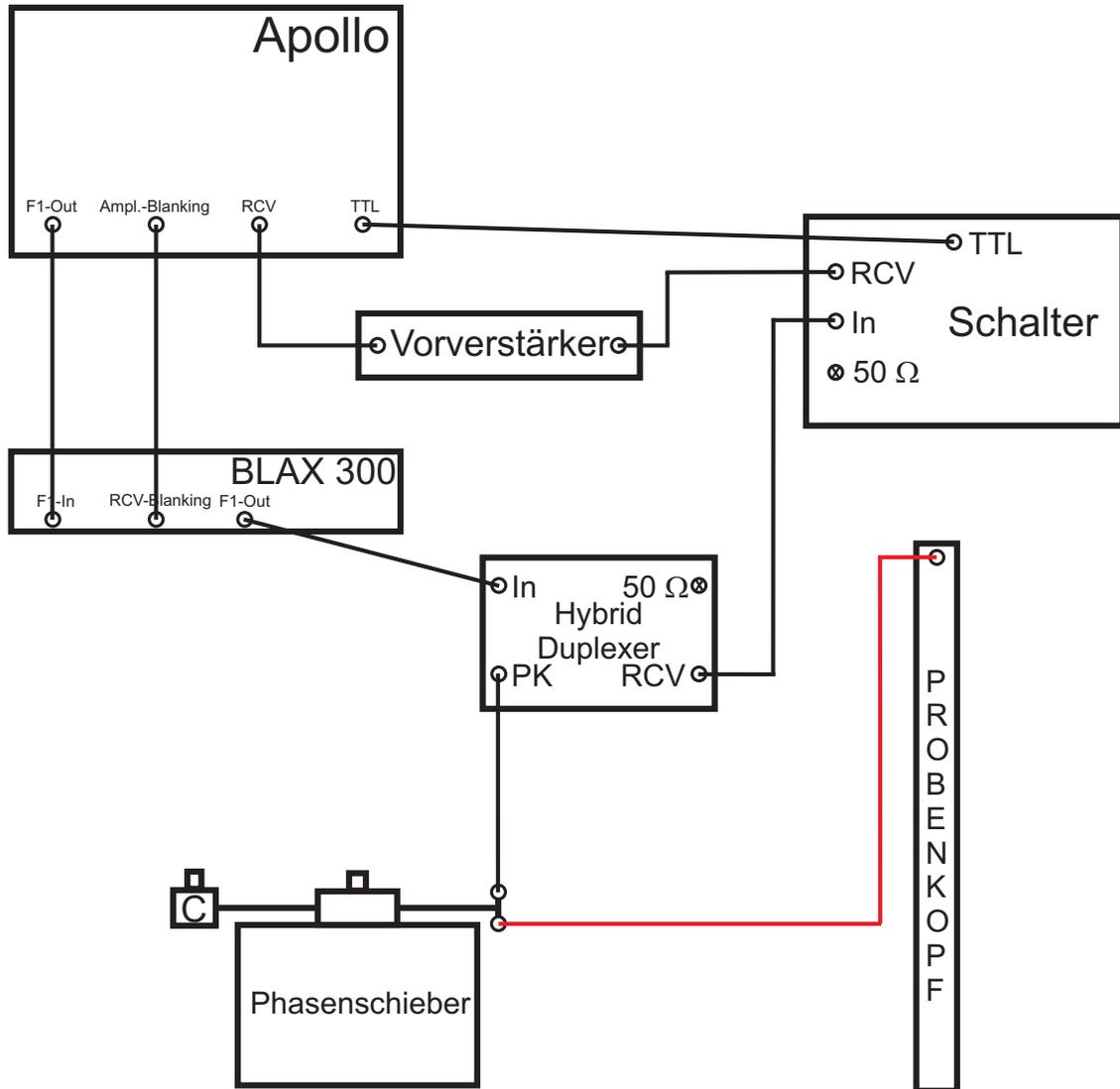


Abbildung 2.1: Experimenteller Breitband-Aufbau des Apollo-Systems. Die rote Farbe deutet das Kabel variabler Länge an, welches zur Einstellung der Resonanzbedingung im Probenkopf verwendet wird.

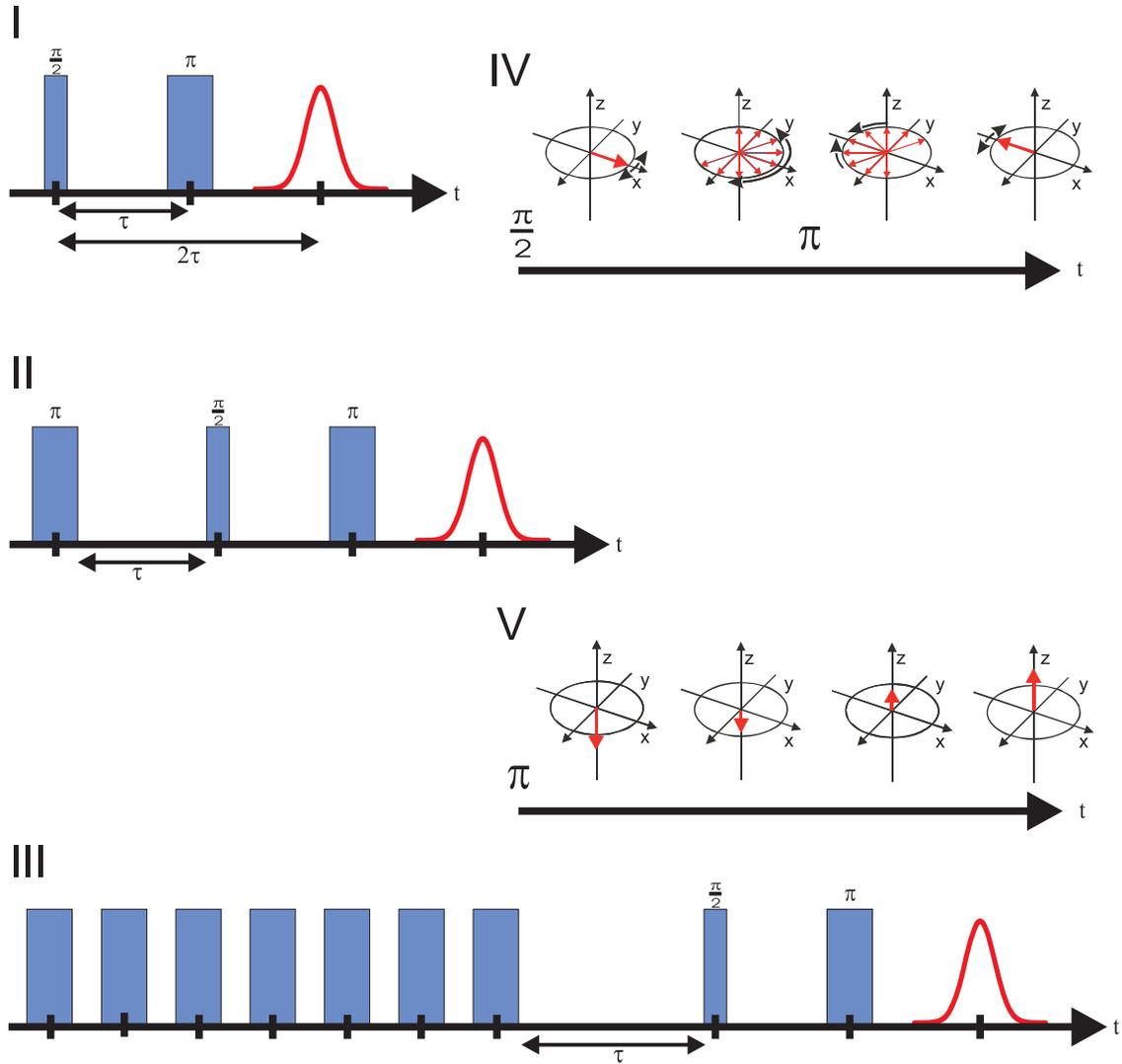


Abbildung 2.2: Angewandte Pulsfolgen: I) Hahnsches Echo zur T_2 -Bestimmung und zur Messung der longitudinalen Relaxationszeit: II) Inversion-Recovery-Sequenz und III) Sättigungskamm. IV) Verlauf der Magnetisierung nach einem $\pi/2$ -Puls und einem π -Puls in der x-y-Ebene, V) Wiederansteigen der resultierenden Magnetisierung in z-Richtung nach einem Inversionspuls π .

Kapitel 3

Theoretische Grundlagen

3.1 Kernquadrupolwechselwirkung

Die Wechselwirkung zwischen dem Quadrupolmoment eines Kerns mit dem elektrischen Feldgradienten am Kernort, die Quadrupolwechselwirkung, soll im Folgenden eingeführt werden.

3.1.1 Wechselwirkungen des Kerns mit seiner Umgebung

Betrachtet man einen Kern mit der Kernladungszahl Z , dessen elektrische Ladung Ze auf das Kernvolumen mit der Dichte $\rho(x)$ verteilt ist und der sich in einem elektrostatischen Potential $V(x)$ befindet, so lässt sich die elektrostatische Wechselwirkungsenergie am Punkt x folgendermaßen ausdrücken:

$$\mathcal{H} = \int \rho(x)V(x)d^3x. \quad (3.1)$$

Dabei wird angenommen, dass das Potential $V(x)$ nur durch Ladungen außerhalb des Kernvolumens hervorgerufen wird und sich die Änderung des Potentials über das endliche Kernvolumen nicht vernachlässigen lässt. Unter dieser Annahme kann man das Potential um das Schwerpunktsystem des Kerns entwickeln und man erhält aus (3.1):

$$\mathcal{H} = ZeV_0 + \sum_j P_j \left(\frac{\delta V}{\delta x_j} \right)_0 + \frac{1}{2} \sum_{jk} Q_{jk} \left(\frac{\delta^2 V}{\delta x_j \delta x_k} \right)_0 + \dots \quad (3.2)$$

mit folgenden Abkürzungen:

$$\int \rho(x)d^3x = Ze = \text{Kernladung}, \quad (3.3)$$

$$\int \rho(x)x_j d^3x \equiv P_j = \text{elektrisches Dipolmoment}, \quad (3.4)$$

$$\int \rho(x)x_jx_kd^3x \equiv Q_{jk'} = \text{elektrischer Quadrupoltensor.} \quad (3.5)$$

Der Ausdruck (3.2) des elektrostatischen Wechselwirkung-Hamilton-Operators gilt sowohl für den klassischen als auch für den quantenmechanischen Fall. In letzterem ist es legitim anzunehmen, dass für die Quadrupolwechselwirkung nur die Matrixelemente der Form $\langle Im|H|Im' \rangle$ in Betracht kommen, die, außer für die Quantenzahl m , diagonal sind. I bezeichnet den Kernspin und charakterisiert zugleich den Grundzustand des Kerns, m ist die Magnetquantenzahl und beschreibt die Orientierung des Kernspins I im äußeren Feld¹. Für die Magnetresonanz ist nur der Beitrag der Wechselwirkung interessant, der von der Orientierung des Kernspins abhängt. Der erste Term in Gleichung (3.2) entspricht der elektrostatischen Energie einer Punktladung und ist somit uninteressant. Der zweite Term ist identisch Null, da Kerne kein permanentes elektrisches Dipolmoment besitzen [5]. Für die weiteren Betrachtungen ist nur der dritte Term von Bedeutung, der Quadrupolterm², wodurch sich für den Hamilton-Operator ergibt:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_{jk} Q_{jk'} V_{jk} \quad (3.6)$$

mit:

$$V_{jk} \equiv \left(\frac{\delta^2 V}{\delta x_j \delta x_k} \right). \quad (3.7)$$

Dabei stellen die beiden Größen $Q_{jk'}$ und V_{jk} Tensoren 2. Stufe dar. Die Definition (3.7) kann in $V_{jk} = -\delta E_k / \delta x_j$ umgeschrieben werden, um zu verdeutlichen, dass das Kernquadrupolmoment mit dem elektrischen Feldgradient $E_k = \delta V / \delta x_k$ am Kernort wechselwirkt.

3.1.2 Quadrupol-Hamilton

In Gegenwart eines angelegten äußeren Magnetfeldes, lässt sich der magnetische Hamilton-Operator der Kernspins schreiben als [5]:

$$\mathcal{H} = -\gamma \hbar \vec{B} \cdot \vec{I} + \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - I(I+1) + \frac{1}{2} \eta (I_+^2 + I_-^2)]. \quad (3.8)$$

Der erste Term ist der Zeemanterm und beschreibt die Wechselwirkung des Spins mit dem äußeren Feld, der zweite Term folgt aus Gleichung 3.6, wobei der elektrische Feldgradient in Kugelflächenfunktionen ausgedrückt wurde und das Koordinatensystem entlang der Hauptachsen des elektrischen Feldgradienten gewählt ist, dass gilt: $e q = V_{zz}$, $\eta = (V_{xx} - V_{yy}) / V_{zz}$ mit der Nebenbedingung: $|V_{zz}| \geq |V_{xx}| \geq |V_{yy}|$, mit $\eta \leq 0 \leq 1$, die Komponenten V_{xz}, V_{yz}, V_{xy} sind identisch null.

¹In der Tat gibt es in diesem Ausdruck nicht-diagonal Elemente, die zu verschiedenen Energiezuständen des Kerns gehören. Da die Energiedifferenzen zwischen angeregten Kernniveaus und dem Grundzustand jedoch bei weitem größer sind als die hier betrachteten Energien, ist die Annahme berechtigt.

²Der nächsthöhere, nichtverschwindende Term wäre der Hexadekapol, der hier vernachlässigt werden kann.

Im Falle der zyklischen Eisenringe ist der Zeemanterm dominierend und es empfiehlt sich, das Koordinatensystem so zu wählen, dass das äußere Feld in z -Richtung angelegt ist. Aufgrund der Ringgeometrie kann man von einer axialen Symmetrie des elektrischen Feldgradienten ausgehen, in diesem Falle ist der Asymmetrieparameter η gleich null. Für den Hamilton-Operator ergibt sich:

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_Q, \\ \mathcal{H}_Z &= -\gamma\hbar\vec{B}I_z, \\ \mathcal{H}_Q &= \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)} \begin{bmatrix} \frac{1}{2}(3\cos^2\theta-1)(3I_z^2-1I(I+1)) \\ +\frac{3}{2}\sin\theta\cos\theta[I_z(I_+ + I_-) + (I_+ + I_-)I_z] \\ +\frac{3}{4}\sin^2\theta(I_+^2 + I_-^2) \end{bmatrix}. \quad (3.9)\end{aligned}$$

θ beschreibt den Winkel zwischen Magnetfeld und der Achse des Feldgradienten, wobei $I_{\pm} = I_x \pm iI_y$ gilt. Anhand der Gleichung 3.9 erkennt man die diagonalen ($\Delta m = 0$) und die nicht-diagonalen ($\Delta m = \pm 1, \pm 2$) Matrixelemente. Letztere kann man als Störung betrachten. Aus der Störungsrechnung 2. Ordnung ergeben sich die in Abschnitt 4.2.2 verwendeten Formeln für die Übergangsfrequenzen der einzelnen NMR-Linien im Spektrum.

3.2 Beschreibung der Spindynamik der zyklischen Spincluster

Die Dynamik der Fe^{III} -Spins wird durch den Hamilton-Operator des Eisenrings in Gleichung 4.2 bestimmt, der im nachfolgenden Kapitel eingeführt wird. Zur Untersuchung der Spindynamik wurden in dieser Arbeit der Einfluss der elektronischen Spins auf das Kernspinsystem analysiert. Die theoretischen Grundlagen sollen nachfolgend kurz eingeführt werden.

Die Kopplung des Kernspins an die Spins der Fe^{III} -Ionen erfolgt über die dipolare Wechselwirkung $\mathcal{H}_1^{\text{dipolar}} = \sum_{i=1}^6 \hbar^2(\gamma_s\gamma_I/r_i^3)[\vec{s}_i\vec{I} - 3(\vec{s}_i\vec{r}_i)(\vec{I}\vec{r}_i)/r_i^2]$ und die transferierte Hyperfeinwechselwirkung $\mathcal{H}_1^{\text{Hf}} = \hbar\sum_{i=1}^6 A_i\vec{s}_i\vec{I}$, die beide als $\mathcal{H}_1 = \hbar(F^zI^z + F^+I^- + F^-I^+)$ geschrieben werden können [7].

Für die Dipol-Wechselwirkung lauten die Operatoren:

$$\begin{aligned}F^z &= \sum_{i=1}^6 \left[\frac{2}{3}D_0(i)s_i^z + D_{+1}(i)s_i^+ + D_{-1}(i)s_i^- \right], \\ F^{\mp} &= \sum_{i=1}^6 \left[-\frac{1}{6}D_0(i)s_i^{\mp} + D_{\pm 1}(i)s_i^z + D_{\pm 2}(i)s_i^{\pm} \right] \quad (3.10)\end{aligned}$$

und

$$F^z = \sum_{i=1}^6 A(i)s_i^z,$$

$$F^\mp = \sum_{i=1}^6 \frac{1}{2} A(i) s_i^\pm \quad (3.11)$$

für die transferierte Hyperfeinwechselwirkung. Die eingeführten Geometriefaktoren der Dipol-Wechselwirkung lassen sich mit $\alpha_i = 3\gamma_I\gamma_S\hbar/2r_i^3$ als: $D_0(i) = \alpha_i(3\cos^2\theta_i - 1)$, $D_{\pm 1}(i) = \alpha_i\sin\theta_i\cos\theta_i\exp(\mp i\varphi_i)$ und $D_{\pm 2}(i) = \frac{1}{2}\alpha_i\sin^2\theta_i\exp(\mp 2i\varphi_i)$ schreiben. γ_I ³ ist das gyromagnetische Verhältnis des Kerns, $\gamma_S/2\pi = g\mu_B/\hbar = 27.99$ GHz/T das des Elektrons ($g = 2$). Die Quantisierungsachse z ist gegeben durch das äußere Magnetfeld, die beiden Winkel θ_i und φ_i geben die Orientierung des Vektors \vec{r}_i bezüglich des Feldes \vec{B} an. Moriya [12] berechnete die Formel für die Relaxationsrate von Protonen, die an die Elektronen eines antiferromagnetischen Systems gekoppelt sind:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} &= \int_{-\infty}^{+\infty} \langle F^-(\tau)F^+(0) \rangle \exp(-i2\pi\nu_0\tau) d\tau \\ &+ \int_{-\infty}^{+\infty} \langle F^+(\tau)F^-(0) \rangle \exp(+i2\pi\nu_0\tau) d\tau \\ &= [1 + \exp(-h\nu_0/k_B T)] \int_{-\infty}^{+\infty} \langle F^+(\tau)F^-(0) \rangle \exp(+i2\pi\nu_0\tau) d\tau. \end{aligned} \quad (3.12)$$

$2\pi\nu_0 = \gamma_I B$ ist die Kern-Larmorfrequenz. Die Verschiebung der Larmorfrequenz aufgrund lokaler Felder in den Ringen, liegt für gewöhnlich im kHz-Bereich (vgl. Abb. 4.19) und kann im Vergleich zu dem sich über hunderte von MHz erstreckenden Fluktuationsspektrum $\int_{-\infty}^{+\infty} F^+(\tau)F^-(0)\exp(+i2\pi\nu_0\tau)d\tau$ (vgl. Abb. 4.5) vernachlässigt werden. Die Relaxation der Kernspins wird durch die fluktuierenden Fe^{III}-Spins \vec{s}_i verursacht. Die meisten Übergangsfrequenzen der beteiligten Elektronenniveaus liegen fernab der Kern-Larmorfrequenz ν_0 und tragen deswegen nicht zur Relaxation bei. In diesem Falle wird die Relaxation von den Beiträgen proportional zum Operator s_i^z dominiert. Zu s_i^z tragen alle Fluktuationen bei, für die $\nu = 0$ gilt und die Gesamtenergie des elektronischen Systems erhalten bleibt. Die endliche Breite dieser Resonanz liefert Beiträge im Bereich der Kern-Larmorfrequenz ν_0 des Fluktuationsspektrums und beeinflusst die Relaxation.

Im Bereich von Levelcrossings laufen die Energieniveaus der Fe^{III}-Spins zusammen und kommen in den Bereich der Kern-Zeemanfrequenz. In diesem Falle tragen auch die Komponenten, die proportional zu s_i^\pm sind, zur Relaxation bei.

Die Beschreibung der Kernspinrelaxation führt zu einem Ausdruck der spektralen Dichte der Form: $\int_{-\infty}^{+\infty} \langle F^+(\tau)F^-(0) \rangle \exp(+i2\pi\nu_0\tau) d\tau$. Die Dynamik des Eisenspins \vec{s}_i wird durch den Hamilton-Operator $\mathcal{H}_{\text{Fe}_6}$ dominiert. Man kann, für den Fall, dass alle Eisenringe innerhalb der Probe identisch und voneinander unabhängig sind, die spektrale Dichte $f(\nu)$ in Abhängigkeit der Eigenwerte und Eigenzustände eines Ringes berechnen. Für die spektrale

³für ²³Na: $\gamma_I/2\pi = 11.26$ MHz/T, ⁷Li: $\gamma_I/2\pi = 16.55$ MHz/T und ¹H: $\gamma_I/2\pi = 42.52$ MHz/T.

Dichte $f(\nu)$ gilt [2]:

$$f(\nu) = \frac{2\pi}{Z} \sum_{\mu\mu'} \exp(-E_\mu^{(j)}/k_B T) \langle \mu | F_j^+ | \mu' \rangle \langle \mu' | F_j^- | \mu \rangle \delta \left(\frac{(E_\mu^{(j)} - E_{\mu'}^{(j)})}{h} + \nu \right). \quad (3.13)$$

Für die Eigenwerte gilt: $\mathcal{H}_\mu^{(j)}|\mu\rangle = E_\mu^{(j)}|\mu\rangle$ und die Zustandssumme $Z = \sum_\mu \exp(-E_\mu^{(j)}/k_B T)$. Das Fluktuationsspektrum $f(\nu)$ beinhaltet δ -förmige Übergänge zwischen den Eigenzuständen von $\mathcal{H}^{(j)}$ bei den Frequenzen $\nu = 0$ und $\nu_{\mu,\mu'} = (E_\mu^{(j)} - E_{\mu'}^{(j)})/h$. Die Operatoren F^\pm bestehen in der NMR aus den Einzelspins \vec{s}_i der Fe^{III}-Spins. Außerhalb der Levelcrossings dominiert die gerade Komponente von \vec{s}_i , die proportional zu $\sum_{i=1}^6 \vec{s}_i^j$ ist, da die Bedingung $\nu_{\mu,\mu'} = (E_\mu^{(j)} - E_{\mu'}^{(j)})/h = \nu_0 \approx 0$ nur von gleichen Eigenzuständen realisiert werden kann. Im Bereich des Levelcrossings laufen zwei Energieniveaus zusammen, wobei Komponenten von \vec{s}_i zur Relaxation beitragen können, die zu $\sum_{i=1}^6 (-1)^i \vec{s}_i^j$ proportional sind. Bei Übergängen zwischen den beiden Niveaus $S = 0$ und $S = 1$ im Bereich des Levelcrossings wird die NMR für die Bewegung des Néel Vektors $\vec{n} \propto \sum_{i=1}^6 \vec{s}_i$, aufgrund der ungeraden Parität des Vektors und der unterschiedlichen Parität der beiden Niveaus, sensitiv.

Spin-Phonon-Wechselwirkungen und Spin-Spin-Wechselwirkung der Cluster untereinander tragen als Störterme zu $\mathcal{H}^{(j)}$ bei und führen zu einer endlichen Breite der Resonanzen in Gleichung 3.13. Die δ -Funktionen werden durch Kurven endlicher Breite ersetzt. Die Form und Breite der Resonanzen hat nach Gleichung 3.12 Einfluss auf die longitudinale Relaxationsrate T_1^{-1} und kann deswegen mittels NMR untersucht werden.

Die spektrale Dichte kann mit der sogenannten Methode der Momente berechnet werden [13]. Van Vleck zeigte, dass man eine Resonanzlinie aus einer kleinen Anzahl an Momenten konstruieren kann. Der Hamilton-Operator der Intercluster-Wechselwirkung, mit dem die Momente berechnet werden, ist dabei auf den Säkularbeitrag beschränkt, d.h. die Intercluster-Wechselwirkung spaltet zwar die Eigenzustände der Cluster auf, führt aber nicht zur Mischung der Eigenzustände. Wobei der Störanteil des Operators mit dem ungestörten kommutieren muss. Der nichtsäkulare (nichtkommutierende) Anteil des Operators wird hierbei vernachlässigt. Letzterer führt zu den Nebenlinien des Spektrums. Die Verwendung des vollen Hamilton-Operators würde die Berechnung einer Einzelleinie verfälschen, da sämtliche Nebenlinien zum betrachteten Moment beitragen. Jedoch zeigen sich in ESR-Experimenten keine Nebenlinien, was die Vernachlässigung des Nichtsäkularanteils des Hamilton-Operators rechtfertigt.

Das nullte Moment $m_0 = \int_{\text{um } \nu_0} f(\nu) d\nu$ beschreibt die Intensität, das erste Moment $m_1 = (1/m_0) \int (\nu - \nu_0) f(\nu) d\nu$ entspricht der Linienverschiebung und das zweite Moment $m_2 = (1/m_0) \int (\nu - \nu_0)^2 f(\nu) d\nu$ der Breite der Resonanz bei $\nu_0 = (E_\mu - E_{\mu'})/h$. Mit diesen beiden Momenten können gaussförmige Linienprofile exakt beschrieben werden. In ESR-Experimenten werden jedoch durchgängig lorentzförmige Linien beobachtet, die folgendermaßen beschrieben werden: $f(\nu)|_{\nu \approx \nu_0} = m_0 \sqrt{m_2 2 \ln 2} / ((\nu - \nu_0)^2 + m_2 2 \ln 2)$. Lorentzförmige Linienprofile treten auf, wenn Resonanzen durch Bewegung oder Austauschwechselwirkungen verschmälert werden. Für eine vollständige Beschreibung der Resonanzlinien sind zu-

dem noch komplexere höhere Momente notwendig. Die für die Berechnung der spektralen Dichten verwendeten Formeln wurden erstmals von McMillan und Opechowski [14] und Zevin und Shanina [15] berichtet. Die Momente lauten [16]:

$$m_0 = \frac{1}{Z} \sum_{\mu}^I e^{(-\beta E_{\mu}^{(j)})} \langle \mu | F_j^+ | \mu' \rangle \langle \mu' | F_j^- | \mu \rangle, \quad (3.14)$$

$$m_1 = \frac{1}{Z^2 m_0} \left[\sum_{\mu}^I \sum_{\lambda}^I e^{(-\beta E_{\lambda}^{(i)})} (e^{(-\beta E_{\mu}^{(j)})} - e^{(-\beta E_{\mu'}^{(j)})}) \Lambda_{11}(\mu\lambda) + \sum_{\mu}^I \sum_{\lambda}^I e^{(-\beta(E_{\mu}^{(j)} + E_{\lambda}^{(i)}))} \Lambda_{12}(\mu\lambda) \right] \quad (3.15)$$

und

$$\begin{aligned} m_2 = & \frac{1}{Z^2 m_0} \left[\sum_{\mu}^I \sum_{\lambda}^I e^{(-\beta E_{\lambda}^{(i)})} (e^{(-\beta E_{\mu}^{(j)})} - e^{(-\beta E_{\mu'}^{(j)})}) \Lambda_{21}(\mu\lambda) + \sum_{\mu}^I \sum_{\lambda}^I e^{(-\beta(E_{\mu}^{(j)} + E_{\lambda}^{(i)}))} \Lambda_{22}(\mu\lambda) \right] \\ & + \frac{1}{Z^3 m_0} \sum_{\mu}^I \sum_{\lambda}^I \sum_{\zeta}^I e^{(-\beta E_{\lambda}^{(i)})} (e^{(-\beta E_{\mu}^{(j)})} - e^{(-\beta E_{\mu'}^{(j)})}) (e^{(-\beta E_{\zeta}^{(k)})} - e^{(-\beta E_{\zeta'}^{(k)})}) \Lambda_{23}(\mu\lambda\zeta) \\ & + \frac{1}{Z^3 m_0} \sum_{\mu}^I \sum_{\lambda}^I \sum_{\zeta}^I e^{(-\beta(E_{\lambda}^{(i)} + E_{\zeta}^{(k)}))} (e^{(-\beta E_{\mu}^{(j)})} - e^{(-\beta E_{\mu'}^{(j)})}) \Lambda_{24}(\mu\lambda\zeta) \\ & + \frac{1}{Z^3 m_0} \sum_{\mu}^I \sum_{\lambda}^I \sum_{\zeta}^I e^{(-\beta(E_{\mu}^{(j)} + E_{\lambda}^{(i)} + E_{\zeta}^{(k)}))} \Lambda_{25}(\mu\lambda\zeta), \end{aligned} \quad (3.16)$$

mit folgenden Abkürzungen:

$$\beta = 1/(k_B T), \quad (3.17)$$

$$Z = \sum_{\mu} e^{(-\beta E_{\mu}^{(j)})} \quad (3.18)$$

$$\Lambda_{11}(\mu\lambda) = \sum_{ij \neq} \langle \mu | F_j^+ | \mu' \rangle \langle \lambda' | F_i^- | \lambda \rangle \langle \mu' \lambda | \frac{1}{h} \mathcal{H}_{ij}^{(1)} | \mu \lambda' \rangle \quad (3.19)$$

$$\Lambda_{12}(\mu\lambda) = \sum_{ij \neq} |\langle \mu | F_j^{\pm} | \mu' \rangle|^2 \left[\langle \mu' \lambda | \frac{1}{h} \mathcal{H}_{ij}^{(1)} | \mu' \lambda \rangle - \langle \mu \lambda | \frac{1}{h} \mathcal{H}_{ij}^{(1)} | \mu \lambda \rangle \right] \quad (3.20)$$

$$\Lambda_{21}(\mu\lambda) = \sum_{ij \neq} \langle \mu | F_j^+ | \mu' \rangle \langle \lambda' | F_i^- | \lambda \rangle \sum_{\varepsilon\eta}^* \langle \mu' \lambda | \frac{1}{\hbar} \mathcal{H}_{ij}^{(1)} | \varepsilon \eta \rangle \langle \varepsilon \eta | \frac{1}{\hbar} \mathcal{H}_{ij}^{(1)} | \mu \lambda \rangle \quad (3.21)$$

$$\begin{aligned} \Lambda_{22}(\mu\lambda) = & \sum_{ij \neq} \langle \mu | F_j^+ | \mu' \rangle \langle \mu' | F_j^- | \mu \rangle \left[\sum_{\varepsilon\eta} |\langle \mu \lambda | \frac{1}{\hbar} \mathcal{H}_{ij}^{(1)} | \varepsilon \eta \rangle|^2 + \sum_{\varepsilon\eta}^* |\langle \mu' \lambda | \frac{1}{\hbar} \mathcal{H}_{ij}^{(1)} | \varepsilon \eta \rangle|^2 \right] \\ & - 2 \sum_{ij \neq} \sum_{\varepsilon\eta}^{II} \langle \varepsilon | F_j^+ | \varepsilon' \rangle \langle \mu' | F_j^- | \mu \rangle \langle \mu \lambda | \frac{1}{\hbar} \mathcal{H}_{ij}^{(1)} | \varepsilon \eta \rangle \langle \varepsilon' \eta | \frac{1}{\hbar} \mathcal{H}_{ij}^{(1)} | \mu' \lambda \rangle \\ & - 2 \sum_{ij \neq} \sum_{\varepsilon\eta}^{II} \langle \mu' | F_j^+ | \mu \rangle \langle \varepsilon | F_i^- | \varepsilon' \rangle \langle \mu \lambda | \frac{1}{\hbar} \mathcal{H}_{ij}^{(1)} | \eta \varepsilon \rangle \langle \eta \varepsilon' | \frac{1}{\hbar} \mathcal{H}_{ij}^{(1)} | \mu' \lambda \rangle \end{aligned} \quad (3.22)$$

$$\Lambda_{23}(\mu\lambda\zeta) = \sum_{ijk \neq} \langle \mu | F_j^+ | \mu' \rangle \langle \lambda' | F_i^- | \lambda \rangle \langle \mu' \zeta | \frac{1}{\hbar} \mathcal{H}_{ij}^{(1)} | \mu \zeta' \rangle \langle \lambda \zeta' | \frac{1}{\hbar} \mathcal{H}_{ik}^{(1)} | \lambda' \zeta \rangle \quad (3.23)$$

$$\begin{aligned} \Lambda_{24}(\mu\lambda\zeta) = & \sum_{ijk \neq} \langle \mu | F_j^+ | \mu' \rangle \langle \lambda' | F_i^- | \lambda \rangle \langle \mu' \lambda | \frac{1}{\hbar} \mathcal{H}_{ij}^{(1)} | \mu \lambda' \rangle \left[\langle \mu' \zeta | \frac{1}{\hbar} \mathcal{H}_{ik}^{(1)} | \mu' \zeta \rangle \right. \\ & \left. + \langle \lambda' \zeta | \frac{1}{\hbar} \mathcal{H}_{ik}^{(1)} | \lambda' \zeta \rangle - \langle \mu \zeta | \frac{1}{\hbar} \mathcal{H}_{ik}^{(1)} | \mu \zeta \rangle - \langle \lambda \zeta | \frac{1}{\hbar} \mathcal{H}_{ik}^{(1)} | \lambda \zeta \rangle \right] \end{aligned} \quad (3.24)$$

$$\begin{aligned} \Lambda_{25}(\mu\lambda\zeta) = & \sum_{ijk \neq} |\langle \mu | F_j^\pm | \mu' \rangle|^2 \left[\langle \mu' \lambda | \frac{1}{\hbar} \mathcal{H}_{ij}^{(1)} | \mu' \lambda \rangle - \langle \mu \lambda | \frac{1}{\hbar} \mathcal{H}_{ij}^{(1)} | \mu \lambda \rangle \right] \\ & \cdot \left[\langle \mu' \zeta | \frac{1}{\hbar} \mathcal{H}_{ik}^{(1)} | \mu' \zeta \rangle - \langle \mu \zeta | \frac{1}{\hbar} \mathcal{H}_{ik}^{(1)} | \mu \zeta \rangle \right] \end{aligned} \quad (3.25)$$

Die aufgetretenen Summen bedeuten:

$$\sum_{\mu} \quad \text{Summation über } \mu, \text{ mit : } \mu \in \mathbb{R}$$

$$\sum_{\mu}^I \quad \text{Summation über } \mu, \text{ mit : } \mu \in \mathbb{G}$$

$$\sum_{\varepsilon\eta} \quad \text{Summation über } \varepsilon, \eta, \text{ mit : } E_\varepsilon + E_\eta = E_\mu + E_\lambda \quad \wedge \varepsilon \in \mathbb{R} \quad \wedge \eta \in \mathbb{R}$$

$$\sum_{\varepsilon\eta}^* \quad \text{Summation über } \varepsilon, \eta, \text{ mit : } E_\varepsilon + E_\eta = E_{\mu'} + E_\lambda \quad \wedge \varepsilon \in \mathbb{R} \quad \wedge \eta \in \mathbb{R}$$

$$\sum_{\varepsilon\eta}^{II} \quad \text{Summation über } \varepsilon, \eta, \text{ mit : } E_\varepsilon + E_\eta = E_\mu + E_\lambda \quad \wedge \varepsilon \in \mathbb{G} \quad \wedge \eta \in \mathbb{R}$$

Angenommen wurde ein Energieniveauschema mit R verschiedenen, nicht-entarteten Energieniveaus E_1, E_2, \dots, E_R , die den Übergangsfrequenzen des Hamilton-Operators in Gleichung 4.2 entsprechen. Die Anzahl G an Energiedifferenzen zur gleichen Übergangsfrequenz $h\nu^*$ lauten:

$$E_{x'} - E_x = E_{y'} - E_y = \dots = E_{z'} - E_z = h\nu^* \quad (3.26)$$

Die beiden Mengen \mathbb{G} und \mathbb{R} sind definiert als:

$$\mathbb{G} = \{a | E_{a'} - E_a = h\nu^*\} \quad (3.27)$$

$$\mathbb{R} = \{a | 1 \leq a \leq R\} \quad (3.28)$$

Für die Untersuchung der Fluktuationsspektren des Kernspinsystems verschwinden die Terme Λ_{21} , Λ_{23} und Λ_{24} , da in diesen Termen die Hyperfein-Wechselwirkungen der verschiedenen Cluster i und j vorkommen. Berechnet wird jedoch die Relaxation eines Kernspins, der nur an einen einzigen Cluster gekoppelt ist. Die Terme Λ_{21} , Λ_{23} und Λ_{24} tragen jedoch zur ESR bei, da in diesem Falle die Operatoren durch den totalen Spin der gesamten Probe ersetzt wird. Dieser Spin wird folglich von allen Clustern beeinflusst. Numerische Rechnungen zeigen, dass der Term Λ_{25} aufgrund der auftretenden Differenzen im Vergleich zu den übrigen Beiträgen vernachlässigt werden kann.

Kapitel 4

Die zyklischen Eisenräder $\text{Na@Fe}_6(\text{tea})_6$ und $\text{Li@Fe}_6(\text{tea})_6$

Die Untersuchung des zyklischen Eisenclusters $\text{Na@Fe}_6(\text{tea})_6$ wurde bereits in der Diplomarbeit begonnen [4], worin die T_1 -Rate für eine Pulverprobe bis zum ersten Levelcrossing bestimmt wurde. An einem ähnlichen Ring, dem $\text{Fe}_6(\text{tea})_6$ -Cluster, ist die Spindynamik des Eisenrings anhand von ^1H -NMR [2] untersucht worden. Der Nachteil dieser Methode besteht darin, dass eine quantitative Analyse, bedingt durch die große Anzahl an Protonen (72 verteilt über den Ring), unmöglich ist, da das NMR-Signal durch Diffusionsprozesse und Mittelungen vieler Einzelsignale beeinflusst wird. Die Alkaliatome hingegen haben einen definierten Platz im Zentrum des Rings und bieten sich somit ideal als Sonde für die Untersuchung der Spindynamik an.

Diese hexanuklearen Ringe sind in der Gruppe von Saalfrank [17] synthetisiert worden.

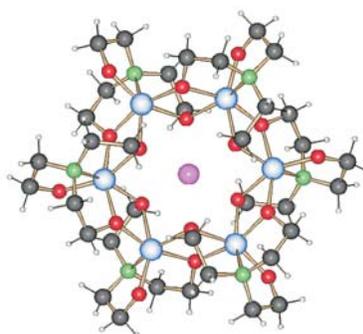


Abbildung 4.1: *Struktur von $\text{Na@Fe}_6(\text{tea})_6$. Im Zentrum das ^{23}Na -Ion, umgeben von einem Ring aus sechs Eisen(III)-Ionen (hellblau), an das Natrium koordiniert ist der Sauerstoff (rot). Zusätzlich besteht der Ligand aus Stickstoff (grün) und Kohlenstoff (grau).*

Unabhängig von dieser Arbeit wurden von Andreas Geißelmann aus der Arbeitsgruppe von Prof. Klüfers ebenfalls die Moleküle dargestellt [18]. Die verwendeten Kristalle wurden im Kristall- und Materiallabor des Physikalischen Instituts der Universität Karlsruhe

gezüchtet. Dabei entstehen bei der Umsetzung von Triethanolamin mit Natriumhydrid (oder Lithiumhydrid) und Eisen(III)chlorid in THF, wie in Abb. 4.1 abgebildet, ringförmige Eisen(III)-Komplexe.

Die Charakterisierung durch Röntgenstrukturanalyse hat gezeigt, dass sich das Natriumion bei $\text{Na}@Fe_6(\text{tea})_6$ im Zentrum des Rings befindet, es bildet sich das Kation $[\text{Na} \subset Fe_6 \{N(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\}_6]^+$ mit Chlorid als Gegenion. Die sechs Eisenatome bilden ein reguläres Sechseck, wobei die Abstände der Eisenatome 3.216 \AA und die Innenwinkel des Sechsecks 120° betragen. Die Symmetrie ist annähernd S_6 , die Raumgruppe $R\bar{3}$. Die Eisenatome sind über die Sauerstoffatome mit dem Liganden Triethanolamin koordiniert und magnetisch gekoppelt. Die Struktur von $\text{Li}@Fe_6(\text{tea})_6$ ist dazu fast identisch.

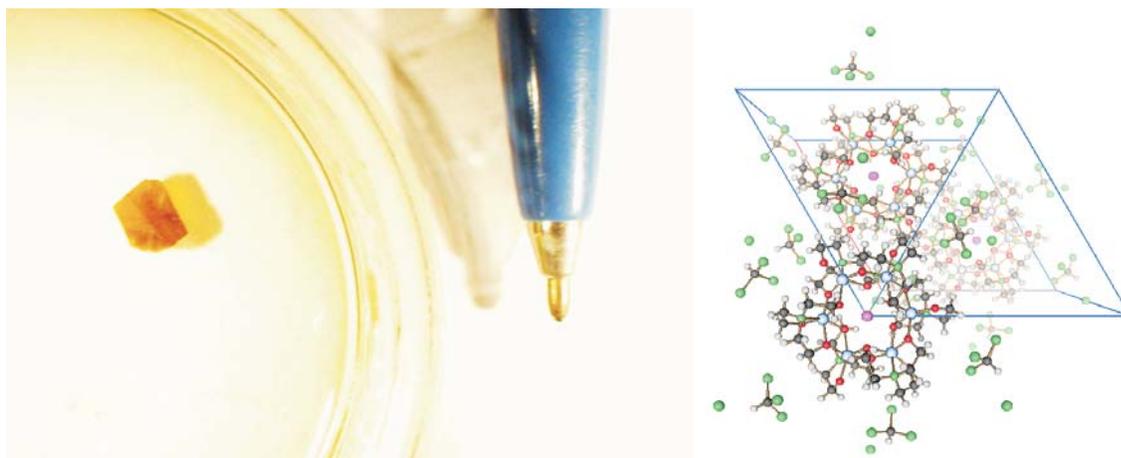


Abbildung 4.2: Links: Typischer $\text{Na}@Fe_6(\text{tea})_6$ -Kristall der Größe $3 \text{ mm} \times 2 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm}$. Rechts: Einheitszelle mit jeweils drei Cluster je Zelle gleicher Orientierung.

Abb. 4.2 zeigt einen typischen Kristall dieser Eisenringe. Innerhalb der Mutterlauge sind die Kristalle sehr lange stabil, jedoch verwittern sie an Luft innerhalb von wenigen Stunden. Jede Einheitszelle enthält drei Eisenringe, die alle in gleicher Weise orientiert sind. Anhand des Kristallhabitus ist es unmöglich, die Symmetrieachse der Ringe auszumachen. Aus diesem Grund war es notwendig, die Lage der Ringebenen zum äußeren Magnetfeld durch das Experiment zu bestimmen.

4.1 Charakterisierung der Spincluster

4.1.1 Statische Eigenschaften der Spincluster

Messungen der statischen Suszeptibilität und der ESR haben gezeigt [19, 20], dass der Hamilton-Operator (Gl. 4.2) von der isotropen Heisenberg-Austauschwechselwirkung do-

miniert wird¹ (vgl. Abb. 4.3). Die Elektronenspins $S = 5/2$ der Fe^{III} -Ionen koppeln dabei im Grundzustand antiferromagnetisch.

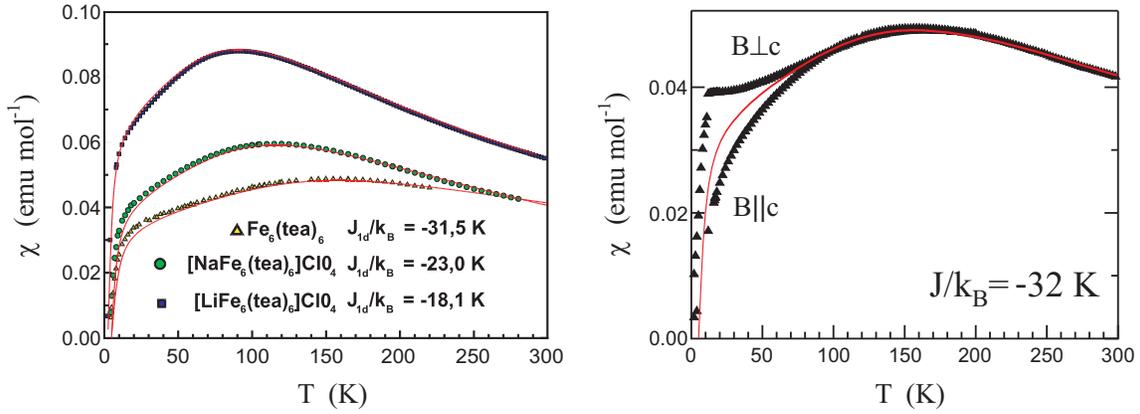


Abbildung 4.3: Statische Suszeptibilität dreier hexanuklearer Ringe [19].

In Abb. 4.3 links ist die statische Suszeptibilität für drei verschiedene hexanukleare Ringe gezeigt. Bei tiefen Temperaturen spiegelt die Kurve den unmagnetischen Grundzustand $S = 0$ der Ringe wider, zu höheren Temperaturen sieht man durch den steilen Anstieg der Suszeptibilität die Besetzung der angeregten Niveaus $S = 1$, $S = 2$ usw. Oberhalb des Maximums folgt das paramagnetische Verhalten gemäß dem Curie-Weiß-Gesetz.

Die anisotropen Beiträge des Hamilton-Operators in Gl. 4.2, d. h. die Ligandenfeldwechselwirkung und die Dipolwechselwirkung der Fe^{III} -Ionen, ergeben eine easy-plane-Anisotropie (siehe Abb. 4.3 rechts) und die große Nullfeldaufspaltung der angeregten Niveaus (vgl. Abb. 4.4). Durch die unterschiedlichen Liganden sowie durch Einbau von Alkaliatomen, verändert sich der Verbruckungswinkel zwischen Fe-O-Fe, der die Austauschkonstante J stark beeinflusst. Waldmann berichtete folgenden Zusammenhang zwischen dem Verbruckungswinkel $\alpha_1 = \angle(\text{Fe-O-Fe})$ und J [21]:

$$J[\text{K}] = -2.91\alpha_1[\text{Grad}] + 276. \quad (4.1)$$

Das System von Ringen ist gegeben durch den Hamiltonian des Ringes, dazu der Intercluster-Wechselwirkung, der Spin-Phonon-Wechselwirkung und der Hyperfeinwechselwirkung:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{Fe}^{\text{III}}} = & -J \sum_{i=1}^6 s_i s_{i+1} + d \sum_{i=1}^6 (s^z)^2 + g\mu_B \sum_{i=1}^6 s_i B + \\ & \mathcal{H}_{\text{Dipol}} + \mathcal{H}_{\text{Dipol-Intercluster}} + \mathcal{H}_{\text{Spin-Phonon}} + \mathcal{H}_{\text{Hyperfein}}. \end{aligned} \quad (4.2)$$

Mittels dieses Hamilton-Operators lassen sich die Energieniveaus unter Vernachlässigung der letzten drei Terme berechnen. In Abb. 4.4 ist die Zeemanaufspaltung der untersten

¹Der Bahndrehimpuls wird bei diesen Spinclustern durch die Ligandenfeldwechselwirkung ausgelöscht (d. h. gequencht).

drei Energieniveaus, für die zwei Orientierungen $c \parallel B$ und $c \perp B$, gezeigt. Die Nullfeldaufspaltung, sichtbar bei den Niveaus $S = 1$ und $S = 2$, wird dominiert durch die Größe der Ligandenfeldwechselwirkung und somit durch den Parameter d , die sich mittels Elektronenspinresonanz untersuchen lässt [22]. Der Abstand der Energieniveaus sowie die Lage der Levelcrossings ist bei einem festen Winkel θ abhängig von der Größe des Austauschintegrals J . Die Berechnung der Niveaus erfolgte mit den Parametern $J = -23.9$ K und $d = -0.34$ K. Ist das äußere Feld nicht entlang der Symmetrieachse c des Rings angelegt, so beinhaltet der Zeemanterm \mathcal{H}_{Zee} aus Gl. 4.2 auch Komponenten, die proportional zu s^x und s^y sind, wodurch die M-Zustände anfangen zu mischen. Dies hat Einfluss (bei festem J) auf die Levelcrossings, so verschiebt sich zum Beispiel das Levelcrossing von $S = 0$ und $S = 1$ von ≈ 13 T ($c \parallel B$) auf ≈ 11 T ($c \perp B$).

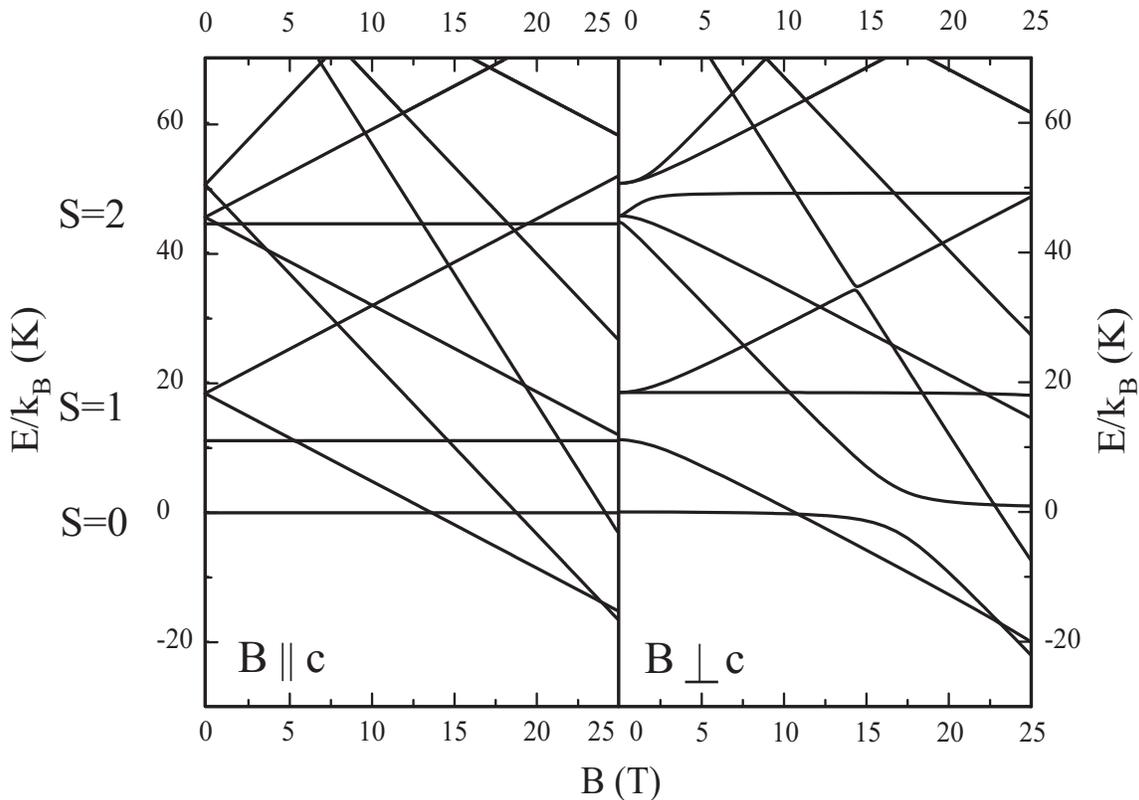


Abbildung 4.4: Zeemanaufspaltung von $\text{Na}@Fe_6(\text{tea})_6$ der untersten drei Zustände bis zu $B = 25$ T. Berechnet für die zwei Orientierungen der Symmetrieachse c des Kristalls zum äußeren Feld B , $\theta=0^\circ$ (links) und $\theta=90^\circ$ (rechts). Sichtbar sind die durch anisotropen Beiträge verursachte Nullfeldaufspaltung ($\propto d$) der angeregten Niveaus sowie die Winkelabhängigkeit der Levelcrossings im Grundzustand ($\propto J$).

4.1.2 Untersuchung der Spindynamik mittels $^1\text{H-NMR}$

Die Fluktuationen der Elektronenspins auf dem Ring modifizieren das magnetische Feld am Kernort, wodurch die Kernrelaxationsrate stark beeinflusst wird. Die longitudinale Relaxationsrate T_1^{-1} ist direkt proportional zur Fouriertransformierten der Korrelationsfunktion, d. h. zur spektralen Dichte. Abb. 4.5 ist aus Referenz [2] entnommen, in der bereits die Spindynamik der Fe^{III} -Spins mittels $^1\text{H-NMR}$ an dem zyklischen Eisencluster $\text{Fe}_6(\text{tea})_6$ untersucht wurde. Für den Fall $c \perp B$ ist das Fluktuationsspektrum berechnet. Das linke Bild in Abb. 4.5 zeigt das Energieniveauschema, bei dem man das Levelcrossing des Grundzustands bei etwa 15 T beobachten kann. Im mittleren Bild ist das Fluktuationsspektrum im unteren Feldbereich $B \leq 5$ T berechnet. Zwischen 0 und 2 T sind die Übergänge der angeregten Niveaus $S = 1$ und $S = 2$ erkennbar. Durch den quadratischen Zeemaneffekt werden die Energiedifferenzen der auseinanderlaufenden Niveaus schnell größer, so dass sie bereits ab einem Feldwert von $B = 2$ T aus dem Fenster schieben und damit weitab der Frequenzen liegen, die mittels NMR zugänglich sind. Die Breite der Resonanzen wird durch die Intercluster-Wechselwirkung bestimmt. Somit sind die zu $S = 2$ gehörigen Resonanzen aufgrund der geringeren thermischen Besetzung schmaler als die Resonanzen zwischen den Niveaus $S = 1$. Die weiße Linie entspricht der $^1\text{H-NMR}$ -Larmorfrequenz und markiert den Bereich des Spektrums, welcher für die $^1\text{H-NMR}$ zugänglich ist. Ein großer Beitrag zur spektralen Dichte liefert die sogenannte Nullresonanz um $\nu = 0$, zu der alle Niveaus gemäß ihrer thermischen Besetzung beitragen. Mit der Larmorfrequenz durchläuft man die Flanke dieser Nullresonanz, wodurch die T_1 -Rate, abhängig von der Breite der Resonanz, verschieden stark beeinflusst wird.

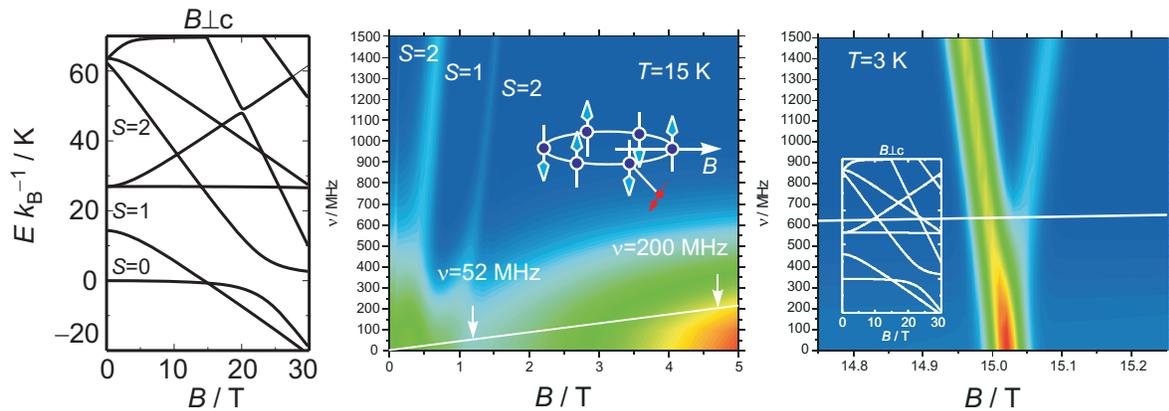


Abbildung 4.5: Links: Energieniveauschema von $\text{Fe}_6(\text{tea})_6$, für $c \perp B$. Mitte: Berechnetes Fluktuationsspektrum der Elektronenspins im Feldbereich von $B = 0$ bis 5 T bei $T = 15$ K, die weiße Linie deutet die $^1\text{H-NMR}$ -Larmorfrequenz und somit den für die $^1\text{H-NMR}$ zugänglichen Bereich an. Rechts: Fluktuationsspektrum um das Levelcrossing bei $B = 15$ T und $T = 3$ K (die weiße Linie stellt die $^1\text{H-NMR}$ -Larmorfrequenz dar) [2].

Das rechte Bild in Abb. 4.5 verdeutlicht die Situation am Levelcrossing. Die beiden unte-

ren Energieniveaus laufen am Levelcrossing zusammen und die Energiedifferenz kommt in den Bereich der Kern-Larmorfrequenz. Das Bild zeigt, wie am Levelcrossing die Resonanz fast senkrecht in das berechnete Fenster hineinschiebt und für ein exaktes Kreuzen der beteiligten zwei Niveaus, bis zu $\nu = 0$ reicht. Man erwartet somit einen starken Anstieg der longitudinalen Relaxationsrate am Levelcrossing.

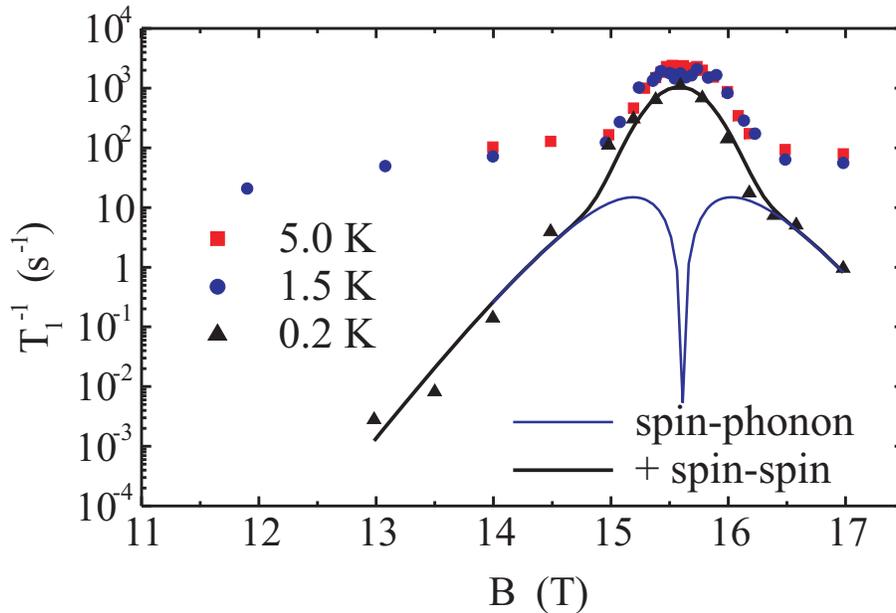


Abbildung 4.6: ^1H -Relaxationsrate T_1^{-1} für drei verschiedene Temperaturen im Bereich des Levelcrossings um 15 T [2].

Abb. 4.6 zeigt die gemessene ^1H - T_1 -Rate um das Levelcrossing für drei unterschiedliche Temperaturen. Vergleicht man die berechnete spektrale Dichte mit den experimentell erhaltenen Werten, erkennt man einen Unterschied in der Breite des Peaks. Die gemessene Kurve ist um etwa eine Größenordnung breiter. Als Lösung wurde vorgeschlagen, dass eine Verteilung von Austauschkonstanten mit einer Breite von $\Delta J/k_B \approx 0.4\text{ K}$, was nach Gl. 4.1 einer Winkelstreuung von 0.14° entspricht, vorliegt.

Die gemessene T_1 -Rate lag ebenso um etwa eine Größenordnung unterhalb der theoretischen. Dies wurde mit den schnell und langsam relaxierenden Komponenten erklärt, die man im Bereich des Levelcrossings, trotz der vorliegenden Spindiffusion, im Experiment sehen kann. Dies bedeutet, dass die gemessenen Relaxationsraten den langsam relaxierenden Protonen zuzuordnen sind, wohingegen die schnellen Beiträge nicht mehr im messbaren Bereich liegen.

Ein weiterer Unterschied zwischen der Rechnung und den gemessenen Daten liegt außerhalb des Kreuzungspunktes. Die Rechnung deutet einen steilen Abfall der Rate an, sofern man mit der Larmorfrequenz den Bereich der Fluktuationen am Kreuzungspunkt verlässt. Jedoch ist im Experiment ein aktiviertes Verhalten zu sehen. Die Flanke der gemessenen T_1 -Rate zeigt einen temperaturabhängigen Abfall, bei der die T_1 -Raten, entgegen den Er-

wartungen, hoch bleiben. Als Relaxationsprozess wurde deswegen der Orbach-Prozess vorgeschlagen, der aktiviert über das nächstnähere Energieniveau eine Relaxation über Phononen beschreibt und im Bereich des Levelcrossings in eine Spin-Spin-Relaxation übergeht. Jedoch sind Phononenprozesse bei einer Temperatur von $T = 200$ mK eher unwahrscheinlich.

Im Gegensatz zu den Protonen besteht bei den Alkaliatomen das NMR-Signal nicht aus verschiedenen Einzelsignalen, wodurch auch eine quantitative Analyse in Betracht gezogen werden kann. Des Weiteren ist es möglich, durch die unterschiedlichen Larmorfrequenzen der Alkaliatome, die Nullresonanz der elektronischen Spins bei verschiedenen Messfrequenzen zu untersuchen, um somit einen Hinweis auf das Linienprofil dieser Resonanz zu erhalten. Die folgenden Abschnitte beschäftigen sich mit der Analyse der Spincluster anhand von ^7Li - und ^{23}Na -NMR.

4.2 ^7Li - und ^{23}Na -NMR-Untersuchungen der Spincluster

4.2.1 Die Linienverschiebung und Temperaturabhängigkeit der T_1 -Rate

Das temperaturabhängige Verhalten der ^{23}Na -Linienposition und der T_1 -Rate wurde von Erik Herrling für einen ähnlichen Kristall untersucht, siehe Abb. 4.7. Es zeigt sich, wie die Linienposition mit steigender Temperatur der Suszeptibilität folgt. Bei tiefen Temperaturen erfolgt der steile Anstieg, bedingt durch die Besetzung der angeregten Zustände. Ab einer Temperatur von etwa 100 K koppelt sich die Linienposition von der Suszeptibilität ab und fällt zu höheren Temperaturen im Vergleich stärker ab. Dieses Verhalten deutet möglicherweise eine Oszillation des Natrium-Ions an, wodurch das lokale Feld am Kernort vermindert wird und sich deshalb die Resonanzfrequenz verringert. Das rechte Bild in Abb. 4.7 zeigt die temperaturabhängige T_1 -Rate für eine Pulverprobe von $\text{Na@Fe}_6(\text{tea})_6$ in einem magnetischen Feld von $B = 4.7$ T. Die Streuung der Messpunkte ist überaus groß, man erkennt allerdings, dass sich ein linearer Verlauf der T_1 -Rate abzeichnet.

Die Temperaturabhängigkeit der longitudinalen Relaxationsrate wurde bereits in mehreren Arbeiten untersucht [2, 23]. Die Messungen von $\text{Li@Fe}_6(\text{tea})_6$ sollten zeigen, ob die Ergebnisse an den Ringen, mit den vorangegangenen Ergebnissen in Einklang zu bringen sind. Die Temperaturabhängigkeit der T_1 -Rate von $\text{Li@Fe}_6(\text{tea})_6$ wurde bei $B = 7$ T (rote Punkte) und $B = 4.7$ T (schwarze Punkte) mit einer Inversion-Recovery-Pulsfolge ($\pi - \frac{\pi}{2} - \pi$) aufgenommen. Dabei wurden, wie in Abschnitt 4.2.3 ersichtlich wird, sowohl die Zentrallinie als auch die beiden Quadrupolsatelliten gleichzeitig angeregt. Die Relaxation erfolgt deswegen monoexponentiell (vgl. Abschnitt 4.2.4).

Deutlich sichtbar ist in Abb. 4.8, dass beide Kurven ein Maximum bei etwa 30 K aufweisen. Oberhalb von 30 K sinken die T_1 -Raten und bilden ein Minimum aus, gefolgt von einem linearen Verlauf mit weiter steigender Temperatur. Ein ähnliches Verhalten zeigen auch

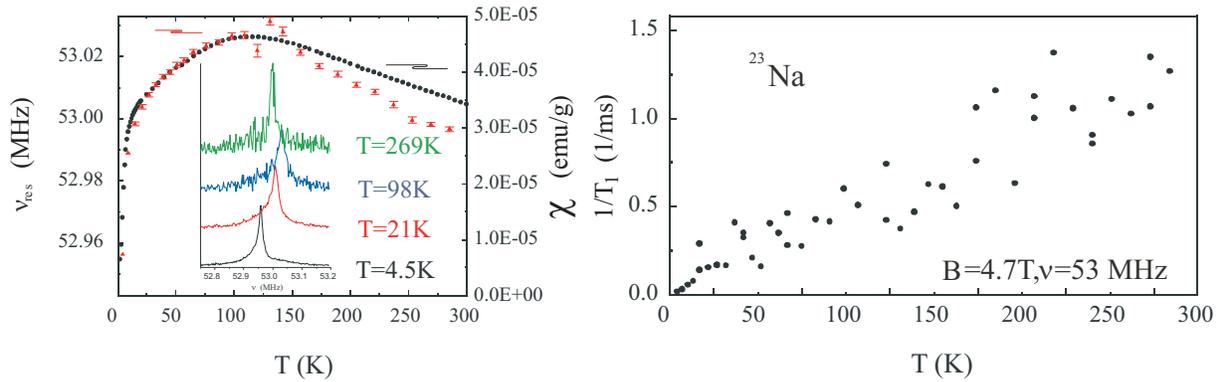


Abbildung 4.7: Links: temperaturabhängige Verschiebung der ^{23}Na -Linienposition im Vergleich zur statischen Suszeptibilität. Rechts: Temperaturabhängigkeit der Relaxationsrate von ^{23}Na bei einem magnetischen Feld $B = 4.7\text{ T}$.

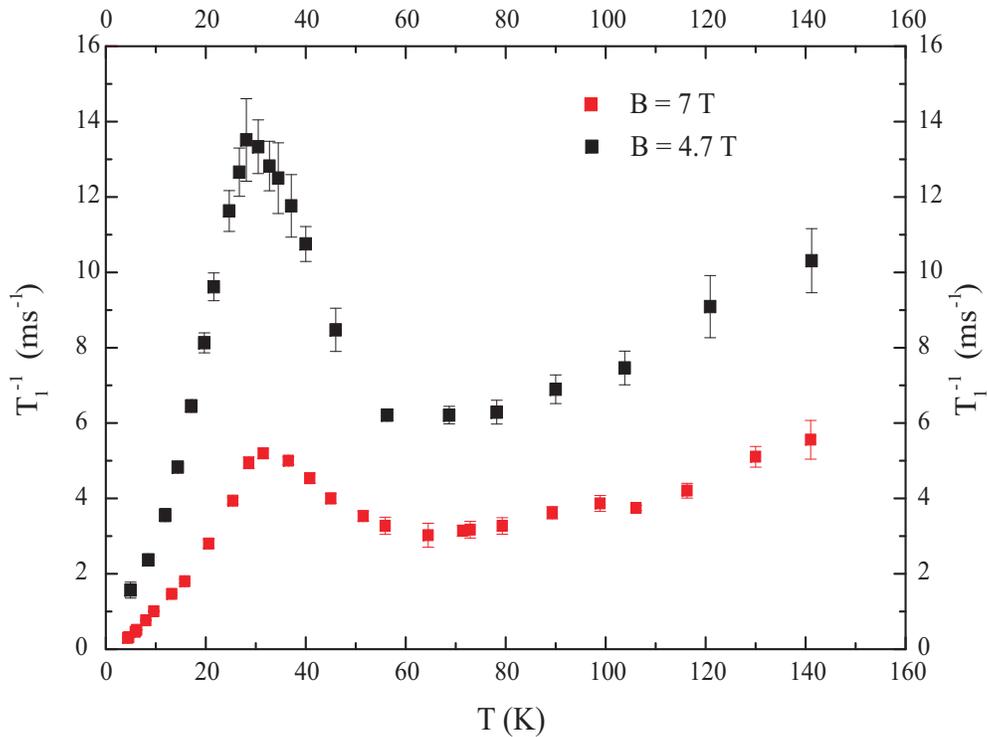


Abbildung 4.8: Temperaturabhängigkeit der T_1 -Rate von ^7Li . Gemessen bei einem magnetischen Feld $B = 7\text{ T}$ (rot) und $B = 4.7\text{ T}$ (schwarz).

Protonen (siehe [2, 23]) und wurde ebenso für eine $\text{Li@Fe}_6(\text{tea})_6$ -Pulverprobe berichtet (Referenz [24]).

Die Fluktuation der Eisenspins bilden ein zeitabhängiges Hyperfeinfeld am Kernort und rufen die Spin-Gitter-Relaxation hervor. Der unmagnetische Grundzustand spiegelt sich durch die niedrige Relaxationsrate bei tiefen Temperaturen wider. Mit zunehmender Temperatur werden die angeregten Niveaus (vgl. Abb. 4.4) bevölkert, wobei die T_1 -Rate bei ≈ 30 K ein Maximum erreicht. Dabei konnte man sowohl bei Protonen als auch bei Lithium eine Frequenzunabhängigkeit dieses Maximums feststellen [2, 23].

Betrachtet man nur die Fluktuationen der Eisenspins, so würde man eine steigende Intensität der Resonanz der Eisenspins (das nullte Moment m_0 der Resonanz wird mit zunehmender Temperatur größer) und eine kleiner werdende Breite (m_2 sinkt mit steigender Temperatur) erwarten [2]. Letzteres würde zu einem Minimum der T_1 -Rate führen, jedoch auch eine Frequenzabhängigkeit derselben nach sich ziehen. Die experimentell beobachtete ESR-Linienbreite nimmt jedoch aufgrund von Phononenprozessen oberhalb von 30 K zu. Nimmt man nun an, dass auch die Resonanzen im Fluktationsspektrum, das von den Kernen beobachtet wird, verbreitert werden, könnte das in der T_1 -Rate beobachtete Maximum, den Einsatz der Spin-Phonon-Relaxation andeuten.

Der absolute Wert von T_1^{-1} ist dagegen magnetfeldabhängig. Das Fluktuationsspektrum der Eisenspins hängt von der Stärke des äußeren Magnetfelds ab, was zu unterschiedlichen T_1 -Raten führt.

Das Verhalten der T_1 -Rate am $\text{Na@Fe}_6(\text{tea})_6$ -Ring wurde bei einem Feld von $B = 7$ T gemessen, um es mit den Ergebnissen der Lithiummessungen vergleichen zu können. Es zeigt ebenfalls die starke Zunahme der longitudinalen Relaxationsrate durch die Bevölkering der angeregten Niveaus. Die Absolutwerte der T_1 -Rate des Natriumkerns sind trotz der niedrigeren Larmorfrequenz ($\gamma_{\text{Na}}/2\pi = 11.2615$ MHz/T) geringer, als die des Lithiumkerns ($\gamma_{\text{Li}}/2\pi = 16.5463$ MHz/T). Dies wird in Abschnitt 4.6.4 wieder aufgegriffen. Auffallend ist, dass der Natriumkern kein Minimum im temperaturabhängigen Verlauf zeigt. Die Messung der Pulverprobe bei $B = 4.7$ T (Abb. 4.7 rechts) lieferte bereits Hinweise auf einen linearen Anstieg der Relaxationsrate zu höheren Temperaturen. Ebenso zeigt die Messung bei $B = 7$ T einen linearen Anstieg gefolgt von einem leichten Abknicken der Rate. Aufgrund der geringen Größe des Kristalls und der niedrigeren NMR-Sensitivität des Natriumkerns (ca. 1/3 der Lithiumsensitivität) verliert sich das ^{23}Na -Signal zu höheren Temperaturen. Eine Erklärung für den linearen Verlauf der T_1 -Rate könnte von quadrupolarer Relaxation herrühren. Diese Möglichkeit wird aber in den nächsten beiden Kapiteln ausgeschlossen. Ein weiteres mögliches Szenario wird durch verschiedene ESR-Messungen gestützt: Abb. 4.10 zeigt Konturbilder der Winkelabhängigkeit $\angle(B, c)$ der ESR-Spektren. Die erste Ableitung des Absorptionsspektrums ist bei einer Frequenz von $\nu = 9.44$ GHz und einer Temperatur von $T = 20$ K in Schritten von 5° für den $\text{Li@Fe}_6(\text{tea})_6$ -Cluster links und den $\text{Na@Fe}_6(\text{tea})_6$ -Cluster rechts aufgetragen. Eine detaillierte Analyse zyklischer Spinclusterverbindungen mittels Elektronenspinresonanz findet sich in Referenz [22]. Deutlich unterscheiden sich die ESR-Linien der beiden Cluster. Im Spektrum des $\text{Li@Fe}_6(\text{tea})_6$ -Clusters erhält man klare, schmale Linien, wohingegen die ESR-Linien des $\text{Na@Fe}_6(\text{tea})_6$ -Rings bei gleicher Temperatur breite verschwommene Linien zeigt. Die Breite der ESR-Resonanzen

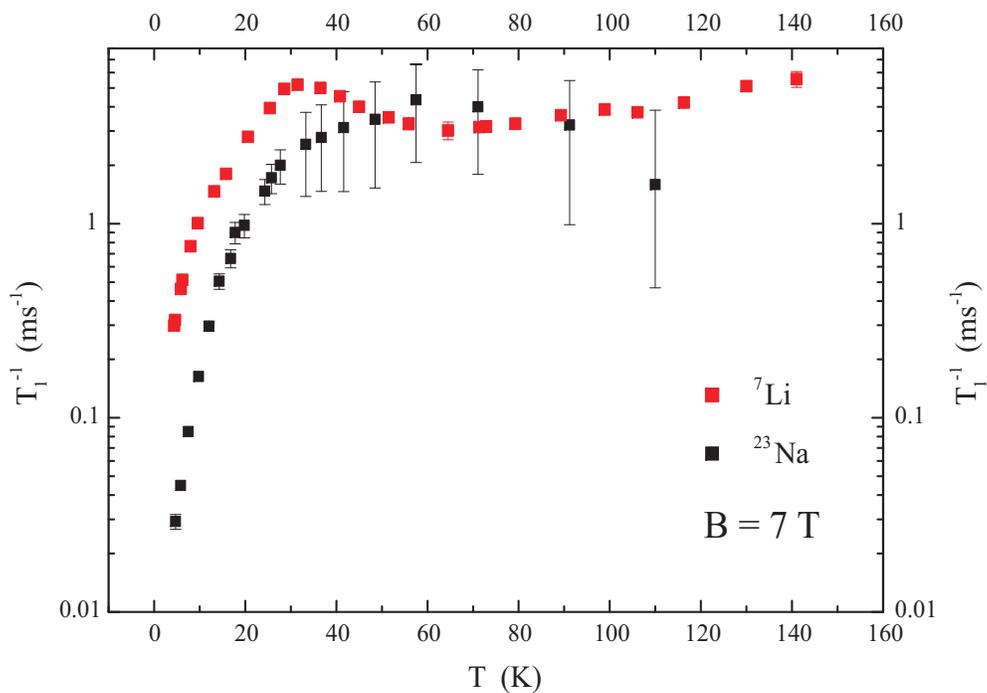


Abbildung 4.9: Temperaturabhängigkeit der T_1 -Rate von ${}^7\text{Li}$ (rot) und ${}^{23}\text{Na}$ (schwarz). Gemessen bei einem magnetischen Feld $B = 7\text{ T}$.

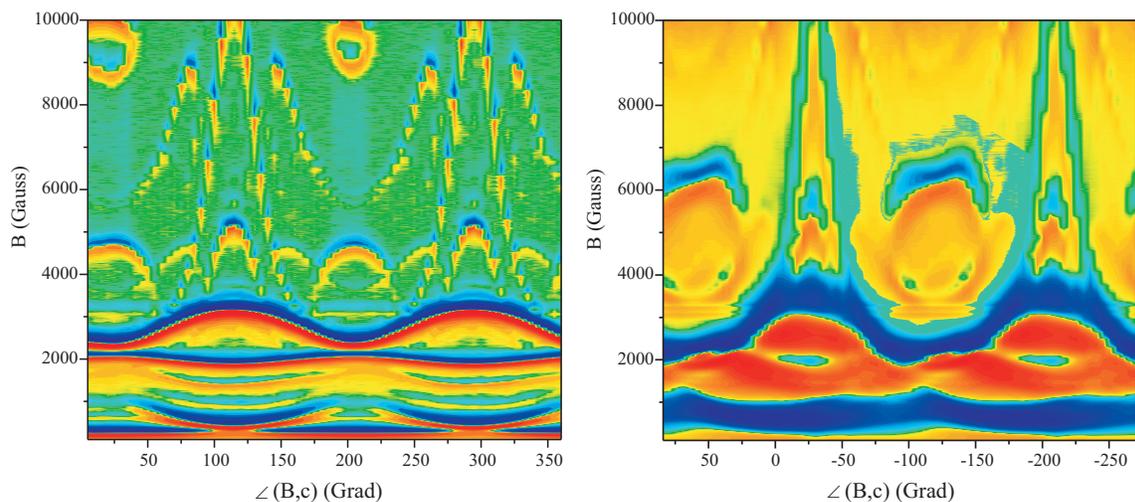


Abbildung 4.10: Konturbild der Winkelabhängigkeit der ESR-Spektren bei einer Frequenz von $\nu = 9.44\text{ GHz}$ in Schritten von 5° bei einer Temperatur $T = 20\text{ K}$ für die Cluster $\text{Li@Fe}_6(\text{tea})_6$ (links) und $\text{Na@Fe}_6(\text{tea})_6$ (rechts).

sind in beiden Clustern sehr unterschiedlich. Es ist ersichtlich, dass die Fe^{III} -Spins im $\text{Na@Fe}_6(\text{tea})_6$ -Ring einen weiteren Relaxationskanal besitzen, der die Verbreiterung der Linie hervorruft. Eine weitere Zunahme der Linienbreite, durch die angesprochenen Spin-Phonon-Prozesse, beeinflusst deshalb die longitudinale Relaxationsrate nicht mehr, was das Fehlen des Maximums der ^{23}Na - T_1 -Rate in Abb. 4.9 erklärt. Eine Vermutung, woher dieser Relaxationskanal herrührt, besteht bisher noch nicht.

4.2.2 Quadrupolaufspaltung von ^{23}Na

Die Analyse des elektrischen Feldgradienten wurde in Kooperation mit der Gruppe von Prof. Dr. W. Klopper vom Institut für Physikalische Chemie im Rahmen des CFN² getätigt. Florian Bischoff berechnete mittels DFT³ den elektrischen Feldgradienten, der mit den experimentellen Werten verglichen wurde.

Das ^{23}Na -Spektrum wurde bei einer Temperatur von 440 mK und bei einem Feld von 10.5 T gemessen. ^{23}Na hat einen Kernspin $I = 3/2$ und ein Quadrupolmoment $Q =$

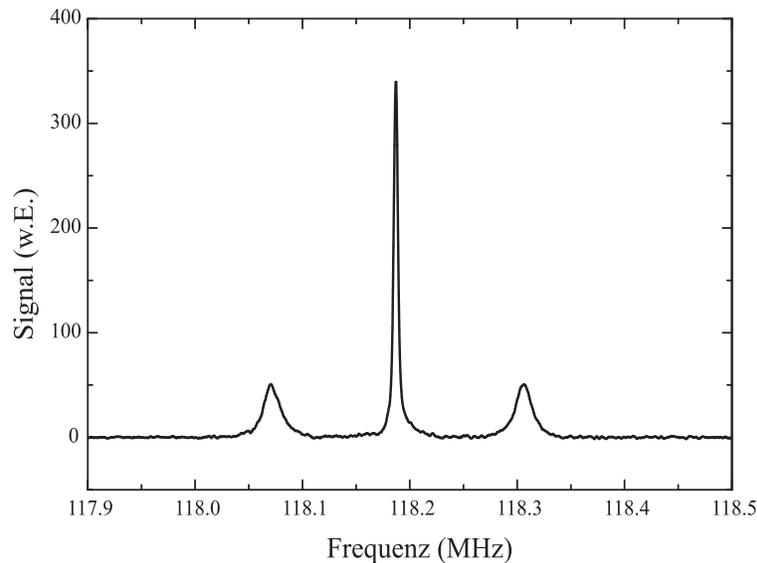


Abbildung 4.11: ^{23}Na -Einkristallspektrum von $\text{Na@Fe}_6(\text{tea})_6$ gemessen bei $T = 0.44$ K und $B_0 = 10.5$ T.

$+109(3) \cdot 10^{-31} \text{ m}^2$ [25] (die Resonanzfrequenz beträgt: $\gamma_0/2\pi = 11.2615$ MHz/T). Durch den elektrischen Feldgradienten des Rings am Ort des Zentralatoms spaltet die ^{23}Na -Linie in eine Zentrallinie und zwei Satelliten auf. Die $\text{Na@Fe}_6(\text{tea})_6\text{Cl}$ -Probe wurde zusammen mit metallischem Aluminium (^{27}Al : $\gamma_{\text{Al}}/2\pi = 11.094$ MHz/T, Knight-Shift $K = 0.161\%$) als Frequenzreferenz in die Spule eingebaut. Dabei konnte allerdings die Orientierung der Symmetrieachse c des Moleküls bezüglich des statischen magnetischen Feldes vor dem

²Center for Functional Nanostructures (CFN), Universität Karlsruhe (TH).

³Dichtefunktionaltheorie.

Experiment nicht bestimmt werden. Das ^{23}Na -Spektrum wurde mit einer 2-Puls $\frac{\pi}{2}$ - τ - π -Echosequenz gemessen. Um jeweils nur eine Linie anzuregen, wurde eine Pulsdauer $\frac{\pi}{2}$ von $10 \mu\text{s}$ gewählt.

Abbildung 4.11 zeigt das Spektrum bei einem Feld $B_0 = 10.5 \text{ T}$. Die Linienpositionen wurden bei einem Feld von $B_0 = 10.4938 \text{ T}$ ($\nu_{0,AI} = 116.6057 \text{ MHz}$) präzise bestimmt. Die Frequenz der Zentrallinie ($+1/2 \leftrightarrow -1/2$ -Übergang) war $\nu_C = 118.1870 \text{ MHz}$ und die des oberen (H) und unteren (L) Quadrupolsatelliten ν_H und ν_L ($+1/2 \leftrightarrow +3/2$ - und $-1/2 \leftrightarrow -3/2$ -Übergänge) 118.3060 MHz bzw. 118.0706 MHz .

Um das NMR Spektrum quantitativ analysieren zu können, ist es möglich, für den Fall der axialen Symmetrie des hexanuklearen Eisenrings, die Frequenzen der drei NMR Linien zu berechnen. Für eine gegebene Orientierung θ der c -Achse bezüglich des äußeren Feldes

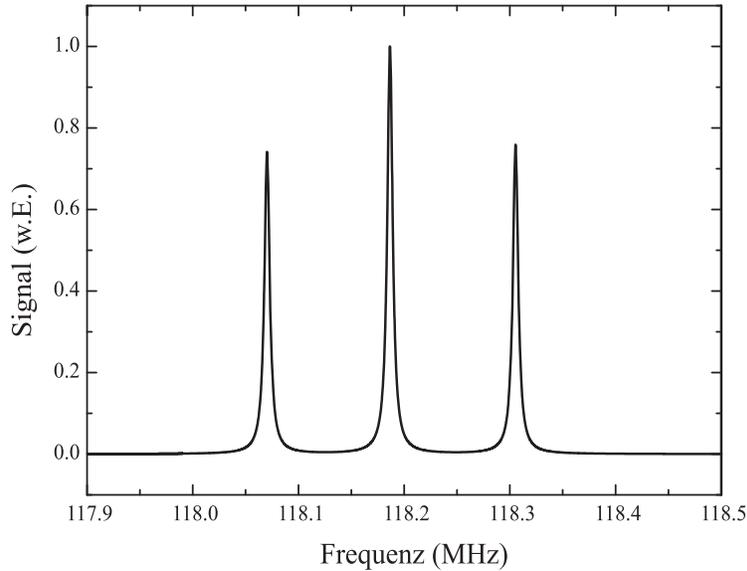


Abbildung 4.12: *Simuliertes ^{23}Na -Einkristallspektrum. Berechnet für $T = 0.44 \text{ K}$, $\nu_Z = 118.1870 \text{ MHz}$, $\nu_Q = 630 \text{ kHz}$ und einer Linienbreite von 3 kHz . Das Spektrum wurde auf die Höhe 1 normiert.*

berechnet sich der Zentralübergang gemäß [26, 27]

$$\nu_c = \nu_z + \Delta\nu_{Q_{1/2}}^{(2)} \quad (4.3)$$

und

$$\nu_{H,L} = \nu_z + \Delta\nu_{Q_{3/2}}^{(2)} \pm |\Delta\nu_Q| \quad (4.4)$$

für den oberen und unteren Quadrupolsatelliten. Dabei gilt:

$$\nu_z = \nu_{0,z} (1 + \delta), \quad (4.5)$$

mit $\nu_{0,z} = (\gamma_0/2\pi)B_0$ und der chemischen Verschiebung δ ($\sim 94 \text{ ppm}$),

$$\Delta\nu_Q = \frac{1}{2}\nu_Q [3 \cos^2 \vartheta - 1], \quad (4.6)$$

mit $\nu_Q = e^2qQ/2h$ und dem elektrischen Feldgradienten $eq = V_{zz}$,

$$\Delta\nu_{Q_{1/2}}^{(2)} = -\frac{3\nu_Q^2}{16\nu_z} (1 - \cos^2 \vartheta) (9 \cos^2 \vartheta - 1) \quad (4.7)$$

und

$$\Delta\nu_{Q_{3/2}}^{(2)} = +\frac{3\nu_Q^2}{2\nu_z} (1 - \cos^2 \vartheta) \cos^2 \vartheta. \quad (4.8)$$

Mit den experimentellen Daten erhält man für die erste Ordnung Quadrupolaufspaltung $\Delta\nu_Q = 117.7$ kHz und die zweite Ordnung $\delta_H = \nu_H - \nu_c - \Delta\nu_Q = \Delta\nu_{Q_{3/2}}^{(2)} - \Delta\nu_{Q_{1/2}}^{(2)} = 1.3$ kHz. Für diese Zahlenwerte gibt es zwei verschiedene Lösungen. Die Orientierung der molekula-

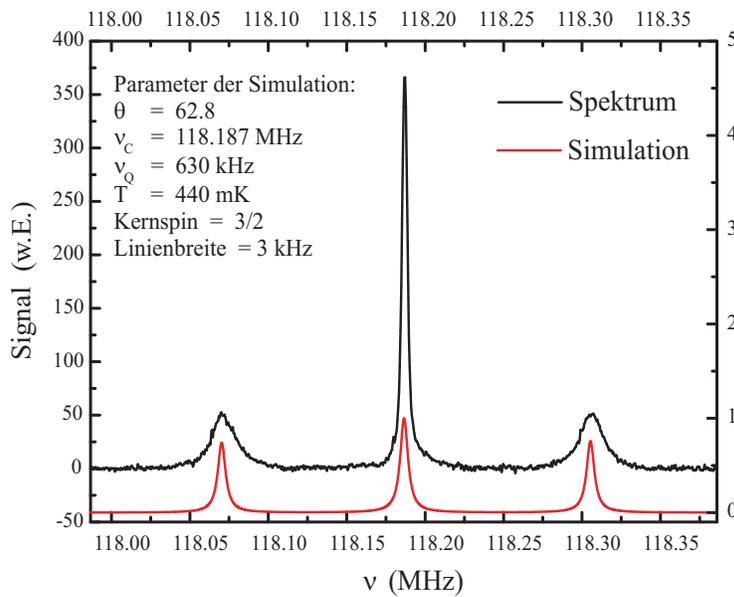


Abbildung 4.13: Vergleich zwischen Experiment und Simulation des ^{23}Na -Einkristallspektrums. Die Parameter der Simulation sind im Bild angegeben.

ren Symmetrieachse ist entweder $\vartheta_1 = 45.0(2)^\circ$ und $\nu_{Q,1} = 470(10)$ kHz oder $\vartheta_2 = 62.8(2)^\circ$ und $\nu_{Q,2} = 630(15)$ kHz. Mit der Quadrupolfrequenz $\nu_Q = e^2qQ/2h$ wird der zugehörige Feldgradient zu $V_{zz,1} = 3.57(8) \cdot 10^{20}$ V/m² und $V_{zz,2} = 4.78(11) \cdot 10^{20}$ V/m² (das Vorzeichen von V_{zz} kann nicht aus dem Experiment bestimmt werden). Diese experimentellen Ergebnisse müssen mit der berechneten zz -Komponente des EFG aus Referenz [28] verglichen werden $|V_{zz}| = 48.9(1.5) \text{ ma.u.} = 4.75(15) \cdot 10^{20}$ V/m². Dieser Wert stimmt hervorragend mit der zweiten Lösung der experimentellen Daten überein, und deutet eine Orientierung der molekularen Symmetrieachse von $\vartheta_2 = 62.8(2)^\circ$ an.

In Abb. 4.12 ist das simulierte Spektrum gezeigt. Die Simulation wurde anhand Gleichung 3.9 mit den Parametern $\vartheta = 62.8(2)^\circ$, $\nu_z = 118.1870$ MHz, $\nu_Q = 630$ kHz und einer Linienbreite von 3 kHz durchgeführt. Der Vergleich mit dem gemessenen Spektrum ist in Abb.

4.13 gegeben. Die experimentell bestimmte Aufspaltung der drei ^{23}Na -NMR-Linien wird sehr gut wiedergegeben.

4.2.3 Quadrupolaufspaltung von ^7Li

Das ^7Li -NMR-Spektrum wurde an einem Einkristall von $\text{Li@Fe}_6(\text{tea})_6$ bei einer Temperatur von $T = 4.95\text{ K}$ und einem Feld von $B = 4.7\text{ T}$ gemessen. Im Bild rechts oben in Abb. 4.14 ist das ^7Li -Spektrum in einem Bereich $\pm 1\text{ MHz}$ um die Resonanz gezeigt, in dem keine Quadrupolsatelliten sichtbar sind. Betrachtet man die Resonanz genauer, so erkennt

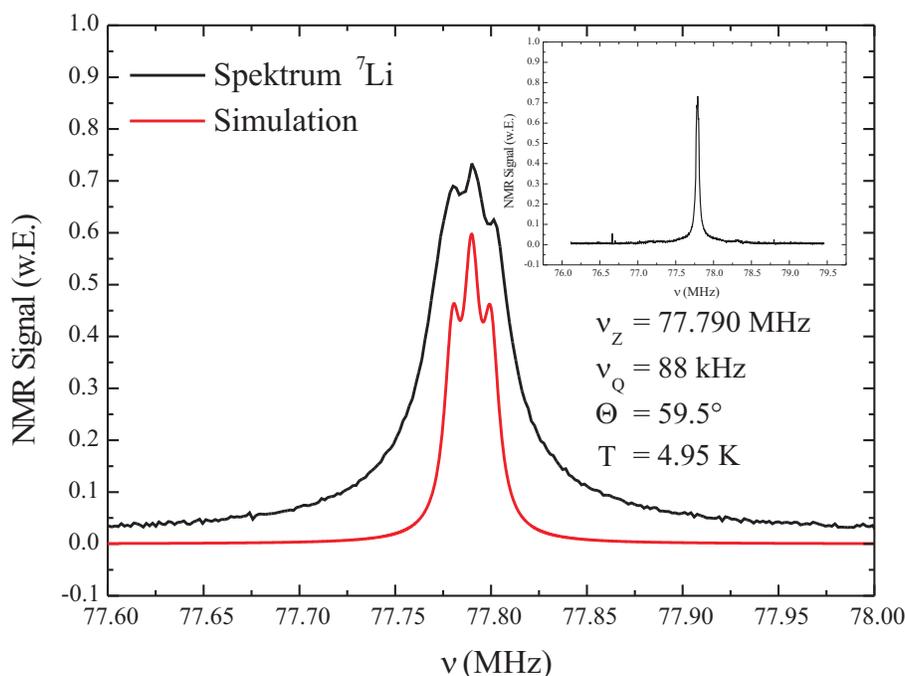


Abbildung 4.14: Spektrum von ^7Li (schwarze Kurve) und simuliertes ^7Li -Einkristallspektrum (rote Kurve). Berechnet für $T = 4.95\text{ K}$, $\nu_z = 77.79\text{ MHz}$, $\nu_Q = 88\text{ kHz}$, $\theta = 59.5^\circ$ und einer Linienbreite von 6.5 kHz . Die Höhe der Spektren sind in willkürlichen Einheiten angegeben. Das eingesetzte Bild rechts oben zeigt das gesamte Spektrum.

man, dass der Peak geringfügig aufgespalten ist. In Abb. 4.14 sieht man die drei Linien der Quadrupolaufspaltung. Die Simulation entspricht dem besten Fit und wurde mit einer Quadrupolfrequenz von 88 kHz und einem Winkel $\theta = 59.5^\circ$ berechnet. Die Aufspaltung ist sehr gering, weswegen die Analyse fehleranfällig ist. Die nachfolgende Rechnung kann aber als obere Schranke betrachtet werden. Eine Quadrupolfrequenz von 88 kHz entspricht einem Feldgradienten (EFG) von $V_{zz} = 1.82(11) \cdot 10^{20}\text{ V/m}^2$ (das Kernquadrupolmoment von ^7Li beträgt $Q = -40.1 \cdot 10^{-31}\text{ m}^2$). Dieser Wert ist um etwa einen Faktor fünf größer als der theoretisch bestimmte Wert [28], allerdings wurde der EFG des $\text{Li@Fe}_6(\text{tea})_6$ -Rings für eine leicht unterschiedliche Symmetrie berechnet.

4.2.4 Spin-Gitter-Relaxation der Zentrallinie und der Quadrupolsatelliten

Mit einer Inversion-Recovery-Pulsfolge wurde die T_1 -Rate bei einem Feld von $B = 12$ T und einer Temperatur von 221 mK an der Zentrallinie und dem höherfrequenten Satelliten bestimmt. Die Relaxationskurve der Zentrallinie des ^{23}Na -Spektrums ist in Abb. 4.15 gegeben. Der Messpunkt mit dem kleinsten Wert τ zwischen Inversionspuls und Auslese-Echopulse beträgt ≈ -145 (in willkürlichen Einheiten). Verglichen mit dem Sättigungswert bei großem Pulsabstand τ von ≈ 200 , erkennt man eine sehr gute Inversion der Magnetisierung von etwa 70% der Ausgangsmagnetisierung.

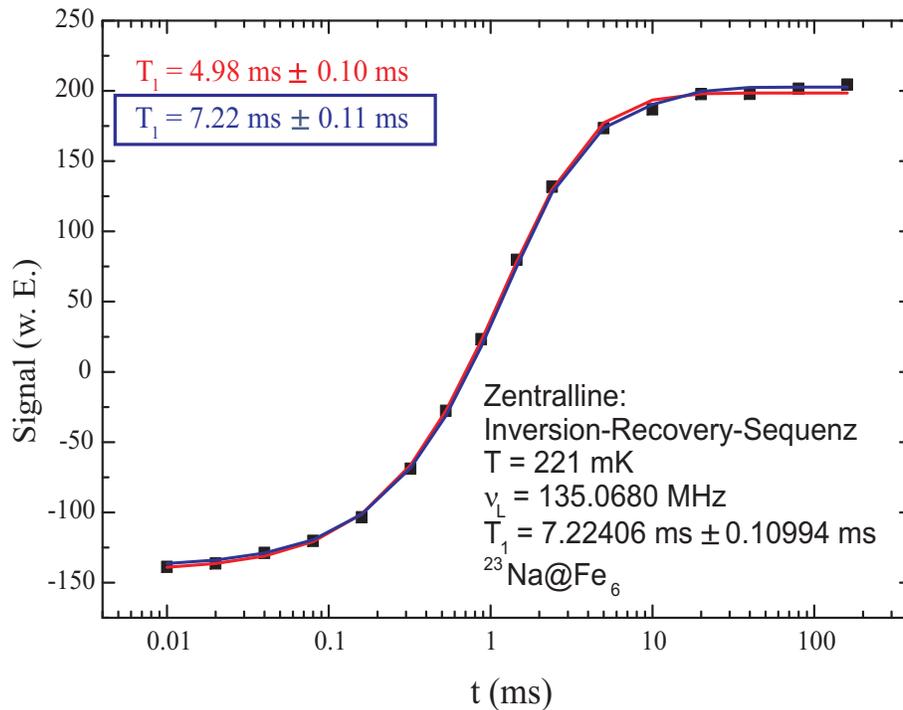


Abbildung 4.15: Relaxationskurve der Zentrallinie bei $B = 12$ T und $T = 221$ mK. Die blaue Kurve entspricht dem Fit für die Zentrallinie, die rote Kurve entspricht dem Fit für eine Satellitenlinie.

Das Relaxationsverhalten eines Kernspins $I = 3/2$ ist für den zentralen ($+\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$) Übergang bei magnetischer Relaxation gegeben durch [29, 30]:

$$M(t) = A(e^{-\frac{t}{T_1}}) + 9 \cdot e^{-\frac{6t}{T_1}} + r, \quad (4.9)$$

für den Fall, dass nur die Zentrallinie angeregt wird. Dabei entspricht A der τ -abhängigen Amplitude der Magnetisierung und r steht für den Untergrund des Signals. Bei Anregung

eines Satelliten, relaxiert dieser gemäß⁴:

$$M(t) = A(e^{-\frac{t}{T_1}}) + 5 \cdot e^{-\frac{3t}{T_1}} + 4 \cdot e^{-\frac{6t}{T_1}} + r. \quad (4.10)$$

Anhand Gleichung 4.9, die der schnelleren Relaxation der Zentrallinie gegenüber den Satelliten Rechnung trägt, kann man die longitudinale Relaxationszeit der Zentrallinie zu $T_1 = 7.22(11)$ ms ermitteln. Um die Frage zu klären, welcher Natur die Relaxation ist, wurde das Relaxationsverhalten auch an einem der Satelliten untersucht. Abb. 4.10 zeigt die Relaxationskurve des oberen Satelliten bei $\nu = 135.1870$ MHz. Passt man die Messkurve des

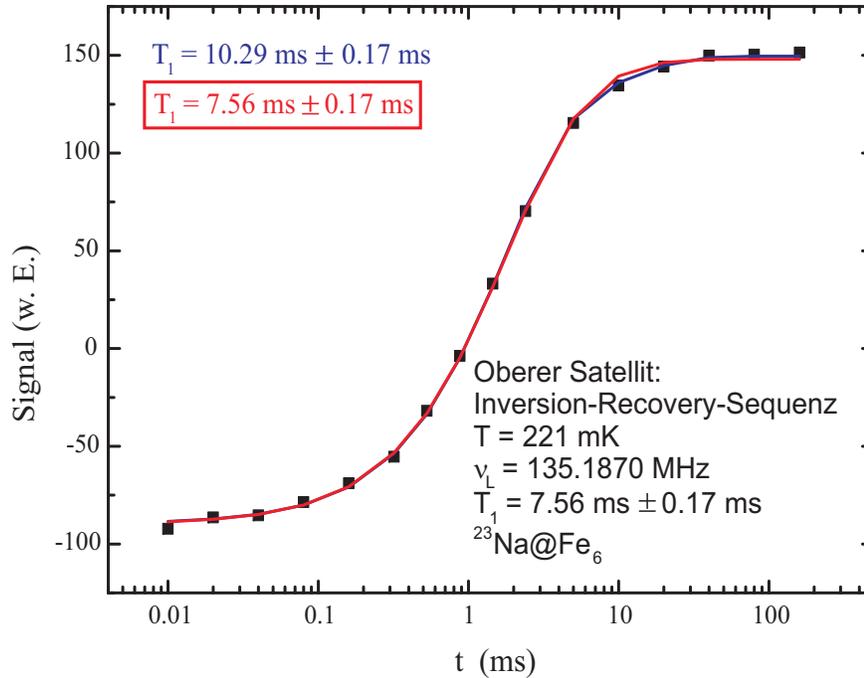


Abbildung 4.16: Relaxationskurve des höherfrequenten Satelliten bei $B = 12$ T und $T = 221$ mK. Die rote Kurve entspricht dem Fit für die Satellitenlinie, die blaue Kurve ist mit der Formel für die Zentrallinie berechnet.

oberen Satelliten mit Gl. 4.10 an, ergibt sich ein Wert $T_1 = 7.56(17)$ ms, welcher in guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Zentrallinie steht. Verwendet man die Formel des Satelliten für die Zentrallinie und umgekehrt, werden die gemessenen Punkte ebenfalls gut abgebildet, jedoch unterscheiden sich die absoluten Werte für T_1 enorm ($T_1 = 4.98(10)$ ms für die Zentrallinie und $T_1 = 10.29(17)$ ms für den oberen Satelliten). Dieses Verhalten ist nicht trivial. Nur für den Fall, dass die T_1 -Zeit der Zentrallinie aus Gleichung 4.9 mit der T_1 -Zeit der Satellitenlinie aus Gleichung 4.10 übereinstimmt, lassen sich Rückschlüsse auf die Art der Relaxation ziehen.

Die Gleichungen 4.9 und 4.10 beschreiben die Situation, dass die Kernspins magnetisch an

⁴Für den Fall, dass die spektralen Linien teilweise überlappen, wie es beispielsweise die Spektren in Abb. 4.14 oder 4.30 zeigen, erfolgt die Relaxation monoexponentiell.

die Umgebung gekoppelt sind und darüber relaxieren. Die Relaxationskurven der Satellitenlinie und der Zentrallinie lassen sich hervorragend mit der magnetischen Relaxation beschreiben, womit eine elektrische Relaxation über den elektrischen Feldgradienten (EFG) ausgeschlossen werden kann.

4.2.5 Paramagnetische Verschiebung der ^{23}Na -Linienposition

Die Kernspins der Alkaliatome dienen als lokale Sonde, um das örtliche magnetische Feld zu untersuchen. In den Abbildungen 4.17 und 4.18 ist die Temperaturabhängigkeit der NMR-Linienposition im Vergleich zur statischen Suszeptibilität für die beiden Cluster $\text{Na@Fe}_6(\text{tea})_6$ sowie $\text{Li@Fe}_6(\text{tea})_6$ gezeigt. Die Linienpositionen wurden bei einem magnetischen Feld $B = 7$ T gemessen; die (unverschobenen) Larmorfrequenzen der Kerne entsprechen hier: $\nu_{\text{Na}} = 79.353$ MHz bzw. $\nu_{\text{Li}} = 116.590$ MHz. Im Grundzustand $S = 0$

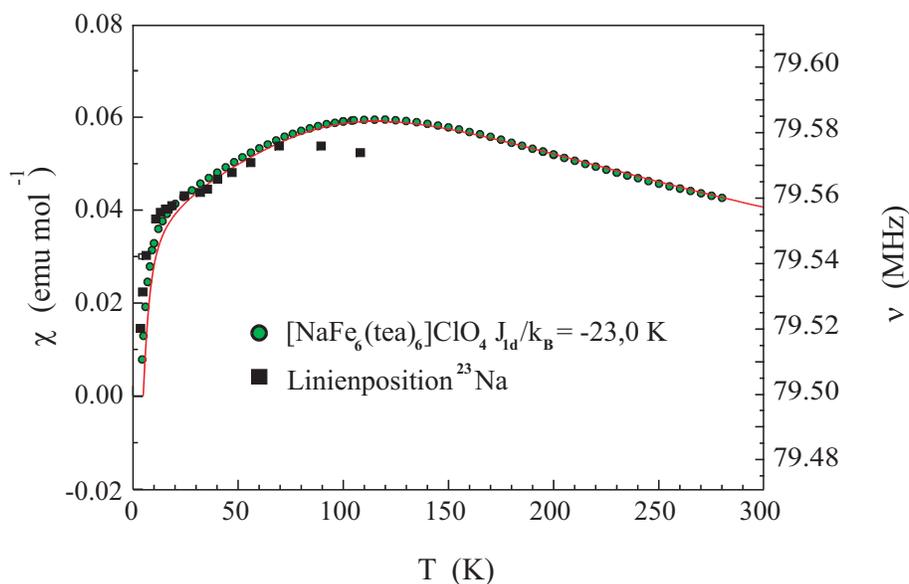


Abbildung 4.17: Temperaturabhängige Verschiebung der Linienposition der ^{23}Na -Linie mit der Suszeptibilität.

erfahren die Kernspins kein zusätzliches magnetisches Feld und die Frequenz der Resonanz fällt gleichzeitig mit der Suszeptibilität ab. Mit höherer Temperatur werden die angeregten Niveaus der Fe^{III} -Ionen bevölkert und die Linie verschiebt sich zu höheren Frequenzen. Unterhalb des Maximums der statischen Suszeptibilität weicht die Linienposition der ^7Li - und ^{23}Na -Resonanz deutlich von der Kurve ab. Anzunehmen ist eine zunehmende Oszillation der Kerne mit höherer Temperatur. Dies führt zu einer Erniedrigung des lokalen effektiven Feldes am Kernort und somit zu einer Abnahme der Frequenzverschiebung.

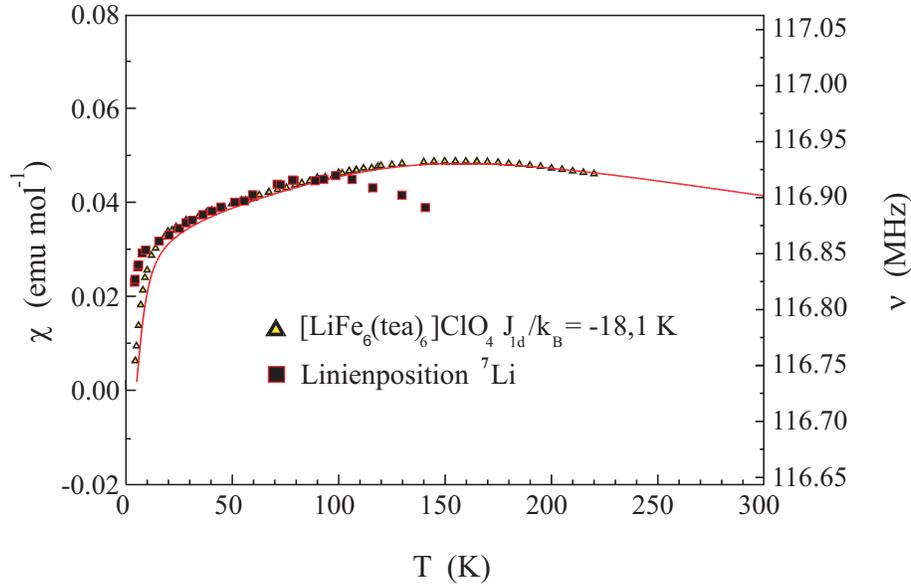


Abbildung 4.18: Temperaturabhängige Verschiebung der Linienposition der ${}^7\text{Li}$ -Linie mit der Suszeptibilität.

4.3 Magnetfeldabhängige Untersuchungen der zyklischen Eisencluster

4.3.1 Feldabhängige paramagnetische Verschiebung der ${}^{23}\text{Na}$ -Linienposition

Die vorangegangenen Kapitel haben gezeigt, dass sich die temperaturabhängigen Messungen nicht alleine durch die Spindynamik der Fe^{III} -Spins beschreiben lassen. Die Temperaturabhängigkeit der T_1 -Rate ließ sich nur durch das Einsetzen von phononischen Prozessen erklären, ebenso ist die paramagnetische Linienverschiebung mit der Temperatur durch Schwingungen des Alkaliatoms modifiziert. Aus diesem Grund wurden die folgenden Untersuchungen bei tiefen Temperaturen durchgeführt, um die Spindynamik zu analysieren. Die Feldabhängigkeit der Linienposition wurde bei einer Temperatur von $T = 221$ mK im Feldbereich zwischen $B = 10$ und $B = 13$ T am $\text{Na}@\text{Fe}_6(\text{tea})_6$ -Cluster gemessen. Als Frequenzreferenz war metallisches Aluminium in die NMR-Spule eingebaut (siehe Abschnitt 4.2.2). In Abb. 4.19 ist die Linienposition von ${}^{23}\text{Na}$ bezüglich der linear magnetfeldabhängigen ${}^{27}\text{Al}$ -Resonanz über dem magnetischen Feld B aufgetragen. Ab dem Levelcrossing erfahren die Kernspins, aufgrund des magnetischen Grundzustands $S = 1$ der Ringe, einen zusätzlichen Beitrag zum äußeren Magnetfeld. Die Frequenzverschiebung durch die Kopplung des ${}^{23}\text{Na}$ -Kernspins an den Fe^{III} -Ring kann man mit den Gleichungen 3.10 und 3.11

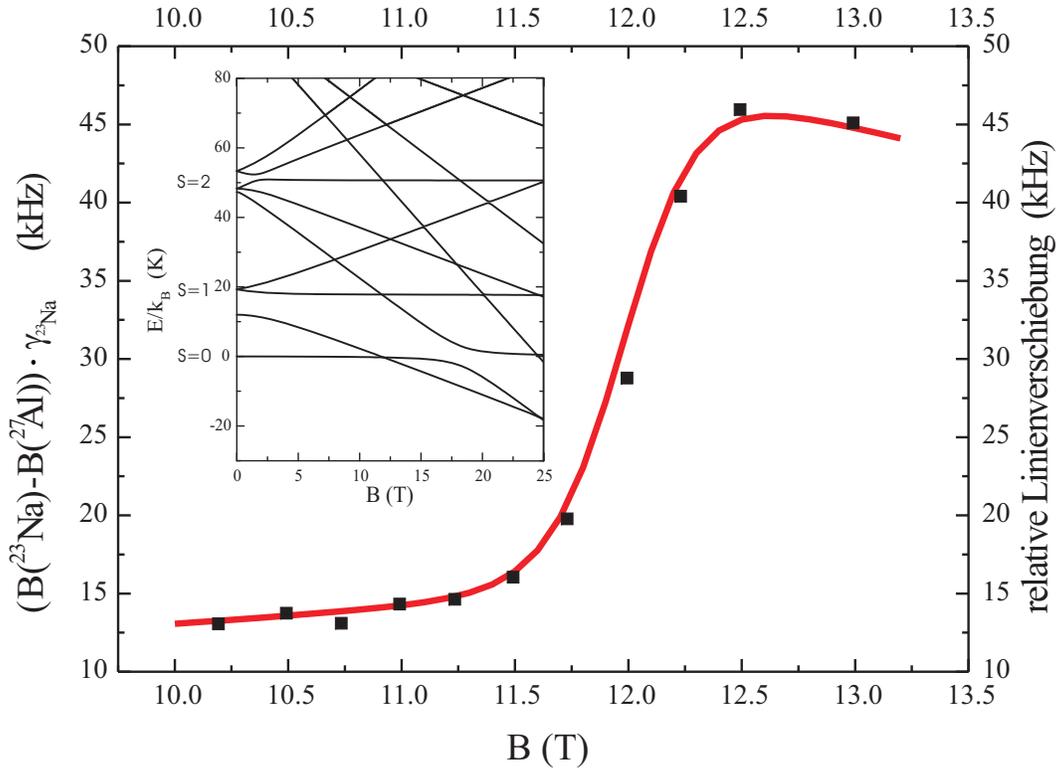


Abbildung 4.19: Paramagnetische Verschiebung der ^{23}Na -Resonanz über dem magnetischen Feld B . Die rote Kurve entspricht der berechneten Linienverschiebung. Bild links oben: berechnetes Energieniveauschema der untersten drei Energieniveaus.

wie folgt schreiben:

$$\Delta\nu_{(^{23}\text{Na})} = \frac{1}{2\pi} \left\langle \left[\sum_{i=1}^6 \left(\frac{2}{3} D_0(i) + A_{\text{tHf}} s_i^z + D_{+1}(i) s_i^+ + D_{-1}(i) s_i^- \right) \right] \right\rangle. \quad (4.11)$$

Die Dipol-Faktoren (vgl. Abschnitt 3.2) sind durch die bekannte Struktur der Eisenringe vorgegeben. Neben der dipolaren Kopplung trägt auch die transferierte Hyperfeinwechselwirkung zur Linienverschiebung bei, deren Größe über die Anpassung an die Messkurve bestimmt werden kann. Die rote Kurve in Abb. 4.19 wurde nach Gleichung 4.11 mit einem Wert von $A_{\text{tHf}}/2\pi = 140$ kHz berechnet. Durch die tiefe Temperatur von $T = 221$ mK sind die Einflüsse der Energieniveaus zu $S \geq 2$ vernachlässigbar klein. Die einzelnen Beiträge zur berechneten Linienverschiebung sind in Abb. 4.20 zu sehen. Die violette Linie entspricht der transversalen Polarisation, die zum Erwartungswert der x-Komponente der Fe^{III} -Spins proportional ist, aus Gleichung 4.11. Der Beitrag der transferierten Hyperfeinwechselwirkung wirkt nur auf den Säkularanteil. Die Dipolwechselwirkung und die Hyperfeinwechselwirkung verschieben die NMR-Linie in unterschiedliche Richtungen (vgl. Abb. 4.21).

Anhand der schwarzen Linie in Abb. 4.20 ist erkennbar, dass sich beide Beiträge fast kompensieren. Der säkulare Anteil der Verschiebung wird negativ und vergleichbar mit den

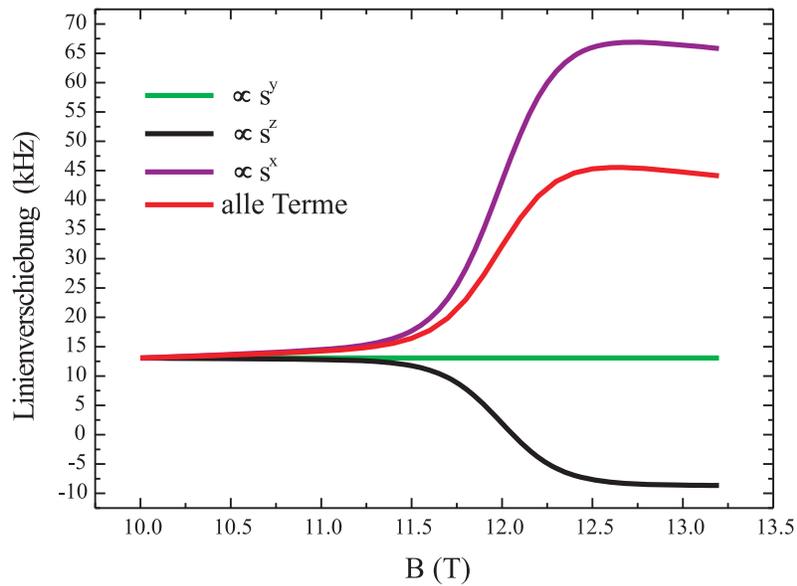


Abbildung 4.20: Einzelbeiträge der paramagnetischen Verschiebung der ^{23}Na -Resonanz über dem magnetischen Feld B . Die rote Kurve entspricht der gesamten Linienverschiebung. Schwarz ist der Beitrag der s^z -Komponente der Fe^{III} -Spins, die violette Kurve entspricht dem zu $\langle s^x \rangle$ proportionalen transversalen Beitrag.

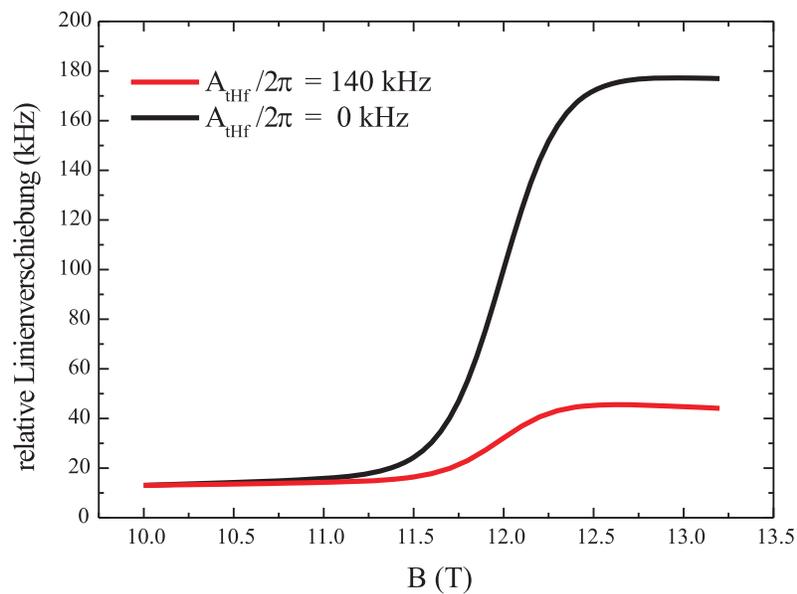


Abbildung 4.21: Vergleich der Linienverschiebung durch a) reine Dipol-Wechselwirkung (schwarze Linie) und b) Dipol- und transferierte Hyperfeinwechselwirkung (rot).

transversalen Komponenten. Die rote Linie deutet die Summe der Einzelbeiträge an und entspricht der gesamten Linienverschiebung.

Um die Größe der transferierten Hyperfeinwechselwirkung einschätzen zu können, ist in Abb. 4.21 der Vergleich zwischen der relativen Linienverschiebung, die durch reine Dipol-Wechselwirkung verursacht wird (schwarze Linie), und der bereits besprochenen Linienverschiebung, die sowohl den Einfluss der Dipol-Wechselwirkung als auch den der transferierten Hyperfeinwechselwirkung (rote Linie) berücksichtigt, gezeigt. Ohne transferierte Hyperfeinwechselwirkung würde sich die Linie zu größeren Frequenzen um etwa 165 kHz am Levelcrossing verschieben.

Durch die Bestimmung des Parameters A_{tHf} der transferierten Hyperfeinwechselwirkung ist die Kopplung des ^{23}Na -Kernspins an die elektronischen Fe^{III} -Spins vollständig bestimmt, wodurch es möglich sein sollte, einen quantitativen Zugang zur Analyse der Relaxationszeiten zu erhalten.

4.4 Die Untersuchung der T_1 -Rate um das Levelcrossing

Die longitudinale Relaxationsrate wurde für den $\text{Na@Fe}_6(\text{tea})_6$ -Cluster um das erste Levelcrossing herum gemessen. Im Bereich $B = 10.5 \text{ T}$ bis $B = 13.5 \text{ T}$ und bei einer Temperatur von $T = 221 \text{ mK}$ zeigte sich ein starker Anstieg der Relaxationsrate zum ersten Levelcrossing hin, welches für die Orientierung des Clusters bei $B_{LC} = 12 \text{ T}$ lag (siehe Abb. 4.22). Ein ähnliches Verhalten zeigt sich bei einer Temperatur $T = 83 \text{ mK}$ (rote Punkte in Abb. 4.22). Es ergibt sich ein steiler, temperaturabhängiger Abfall der Relaxationsrate außerhalb des Levelcrossings. Im Bereich des Levelcrossings ist die T_1 -Rate annähernd temperaturunabhängig. Zum Vergleich wurde die Relaxationsrate der Protonen gemessen. Es zeigt sich der bekannte Verlauf: ebenso wie am zentralen Alkaliatom erhält man bei den Protonen ein aktiviertes Relaxationsverhalten in der Flanke der Kurve, jedoch ergibt sich eine erhöhte Rate im Levelcrossing, die das Natrium nicht zeigt. In Abbildung 4.23 ist das Levelcrossing detaillierter gezeigt. Die starke Temperaturabhängigkeit der Flanken ist im Zentrum des Levelcrossings weniger stark ausgeprägt. Es ist nur eine geringfügig niedrigere Rate bei tieferer Temperatur sichtbar. Entgegen dem Verhalten der Protonen ergibt sich für das Natrium kein zusätzlicher Peak am Levelcrossing, im Gegenteil: die Rate wird im Levelcrossing unterdrückt und zeigt ein leichtes Einknicken.

4.4.1 Temperaturabhängigkeit der ^{23}Na - T_1 -Rate

Um das Verhalten der longitudinalen Relaxationsrate genauer analysieren zu können, wurde die T_1 -Rate am Natrium bei $B = 11 \text{ T}$, $B = 11.5 \text{ T}$ und am Levelcrossing bei $B = 12 \text{ T}$ temperaturabhängig bestimmt (siehe Abb. 4.24). Zusätzlich wurde die Protonenrate am Levelcrossing gemessen. Aufgrund der großen Breite der ^1H -Resonanz wurde als Pulsfolge der Sättigungskamm verwendet, die Ermittlung der ^{23}Na -Rate erfolgte mittels einer Inversion-Recovery-Sequenz. Angeregt wurde nur der Zentralübergang des Natriums. Auf

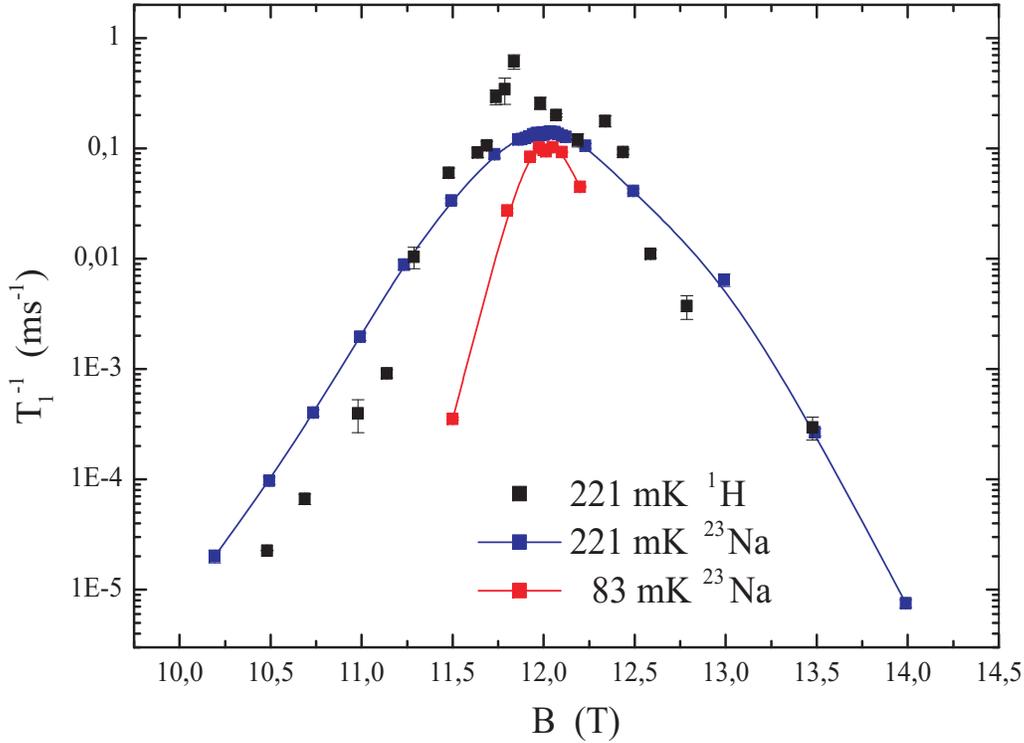


Abbildung 4.22: Feldabhängigkeit der ^{23}Na - T_1 -Rate um das Levelcrossing bei $B = 12\text{ T}$, bei den Temperaturen $T = 221\text{ mK}$ (blaue Punkte) und $T = 83\text{ mK}$ (rote Punkte). Die Verbindungslinien dienen der Übersichtlichkeit. Zum Vergleich die ^1H - T_1 -Rate (schwarze Punkte).

der Flanke der T_1 - B -Kurve bei $B = 11\text{ T}$ fällt die T_1 -Rate ab einer Temperatur von 1 K rapide ab und erreicht bei $T = 120\text{ mK}$ einen um fast 4 Größenordnungen kleineren Wert von $21.4\ \mu\text{s}^{-1}$ ($T_1 = 47\text{ s}$). Die Relaxation der ^{23}Na -Kernspins erfolgt über die Energielücke zwischen dem Grundzustand und dem ersten angeregten Energieniveau. Man erkennt an den Messungen bei $B = 11\text{ T}$ und $B = 11.5\text{ T}$ ein aktiviertes Verhalten der Relaxationsrate. Zu höheren Temperaturen erreicht die T_1 -Rate einen annähernd konstanten Wert. Bei einem Feld von $B = 12\text{ T}$ und einer Temperatur $T = 960\text{ mK}$ beispielsweise beträgt $T_1^{-1} = 0.145\text{ ms}^{-1}$.

Die Relaxationsrate des Natriumkerns ist im Levelcrossing bei $B = 12\text{ T}$ weitgehend konstant, wohingegen bei sehr tiefen Temperaturen die Messung ein Abknicken der Rate zu kleineren Werten zeigt (siehe Kurve rechts unten in Abb. 4.24). Bedingt durch die notwendige Kamm-Pulsfolge, waren Messungen an Protonen bei sehr tiefen Temperaturen aufgrund der fehlenden Kühlleistung nicht möglich. Im zugänglichen Temperaturbereich bis 125 mK erwies sich die ^1H - T_1 -Rate ebenfalls als konstant.

Im Falle einer aktivierten Relaxation über eine Energielücke Δ , kann die Abhängigkeit der Rate von der Energielücke wie folgt angegeben werden:

$$T_1^{-1} \propto \exp\left[-\frac{\Delta}{k_B T}\right]. \quad (4.12)$$

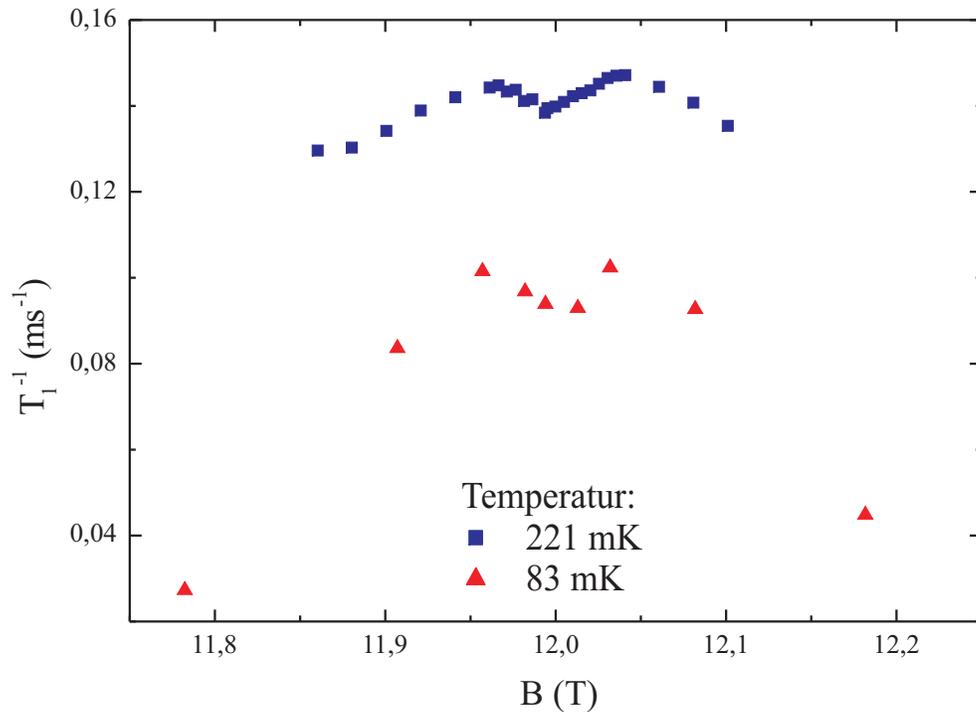


Abbildung 4.23: Feldabhängigkeit der ^{23}Na - T_1 -Rate im Zentrum des Levelcrossings ($B = 12 \text{ T}$). Bei den Temperaturen $T = 221 \text{ mK}$ (blaue Punkte) und $T = 83 \text{ mK}$ (rote Punkte).

Abb. 4.25 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsrate T_1^{-1} bei $B = 11,5 \text{ T}$ und $B = 11 \text{ T}$. Nach Gleichung 4.12 ergibt sich, unter logarithmischer Auftragung, die Energielücke Δ anhand der Steigung. Es lassen sich für die Energielücke die Werte $\Delta_{11,0 \text{ T}} = 0,55 \text{ K}$ und $\Delta_{11,5 \text{ T}} = 1,18 \text{ K}$ ermitteln, die exakt mit der Differenz der berechneten Energieniveaus des $\text{Na@Fe}_6(\text{tea})_6$ -Clusters übereinstimmen. Die Messung an Protonen lässt keine Rückschlüsse auf eine Energielücke zu. Anhand des Abfalls der ^{23}Na - T_1 -Rate am Levelcrossing wird jedoch deutlich, dass kein exaktes Levelcrossing vorliegen kann. Durch die Krümmung der temperaturabhängigen Kurve kann man eine maximale Energielücke von 60 mK abschätzen. Es wäre somit gezeigt, dass das $\text{Na@Fe}_6(\text{tea})_6$ -System ein Levelanticrossing bzw. Avoided Levelcrossing mit der maximalen Energielücke von 60 mK aufweist. Abb. 4.26 zeigt das Energieniveauschema des Natriumclusters. Der Bereich des Levelcrossings ist herausgespreizt, um die Aufhebung der Entartung der Energieniveaus und die daraus entstehende Energielücke zu verdeutlichen. Um den experimentell bestimmten Wert der Energielücke von 60 mK im Energieniveauschema nachzubilden, ist es notwendig, in den Hamilton-Operator des Eisenrings aus Gleichung 4.2 einen weiteren Term beizufügen. Dieser muss die Entartung am Levelcrossing aufheben, indem die beiden beteiligten Ener-

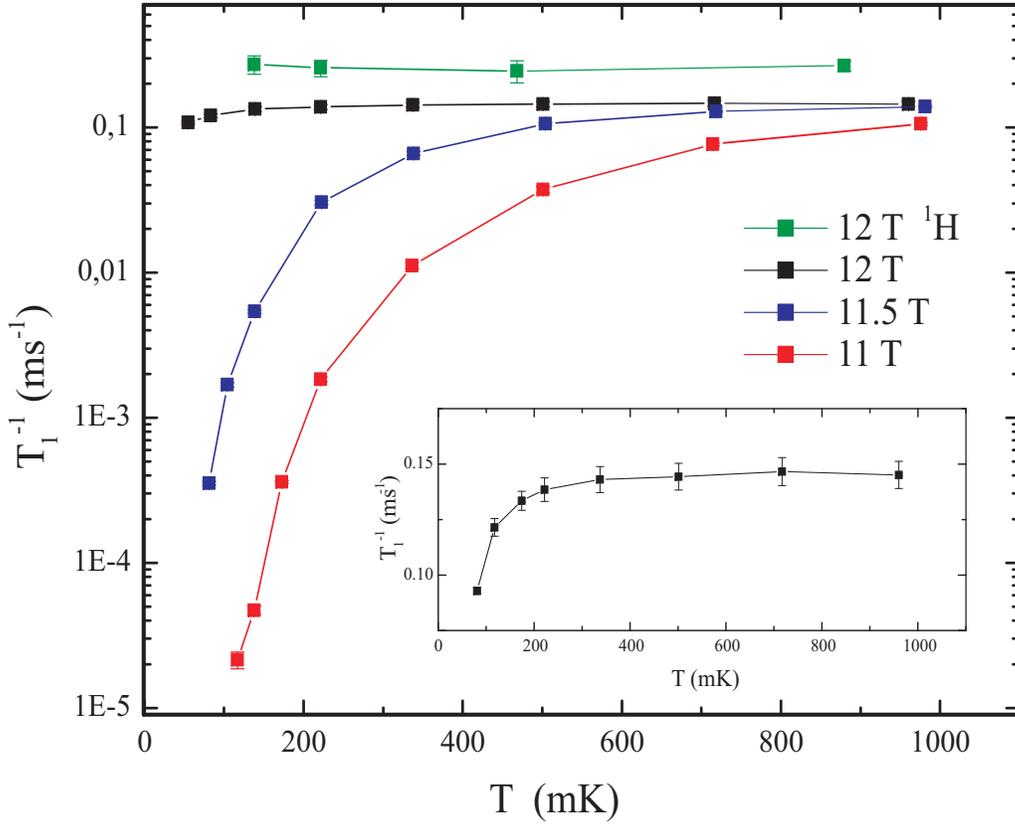


Abbildung 4.24: Temperaturabhängigkeit der ^{23}Na - T_1 -Rate im Zentrum des Levelcrossings bei $B = 12\text{ T}$ und außerhalb des Levelcrossings bei $B = 11.5\text{ T}$ (blaue) und $B = 11\text{ T}$ (rote Punkte). Die grünen Quadrate markieren die ^1H - T_1 -Rate im Levelcrossing. Die Kurve rechts unten in der Abbildung zeigt das Abfallen der Relaxationsrate bedingt durch die Energielücke im Levelcrossing.

gieniveaus mischen. Die Dzyaloshinski-Moriya-Wechselwirkung

$$\mathcal{H}_{DM} = \sum_{i=1}^6 \vec{D}(-1)^i (\vec{s}_i \times \vec{s}_{i+1}) \quad (4.13)$$

zum Beispiel, ist in der Lage, die beiden Energieniveaus $S = 0$ und $S = 1$ zu mischen und führt somit zu einem Levelanticrossing, wie es die NMR Messungen gezeigt haben. Der Vektor \vec{D} liegt parallel zur Symmetrieachse des Rings. Die Parameter der Simulation sind $J = -23.9\text{ K}$, $d = -0.34\text{ K}$ und für die Dzyaloshinski-Moriya-Wechselwirkung $D = 0.02\text{ K}$.

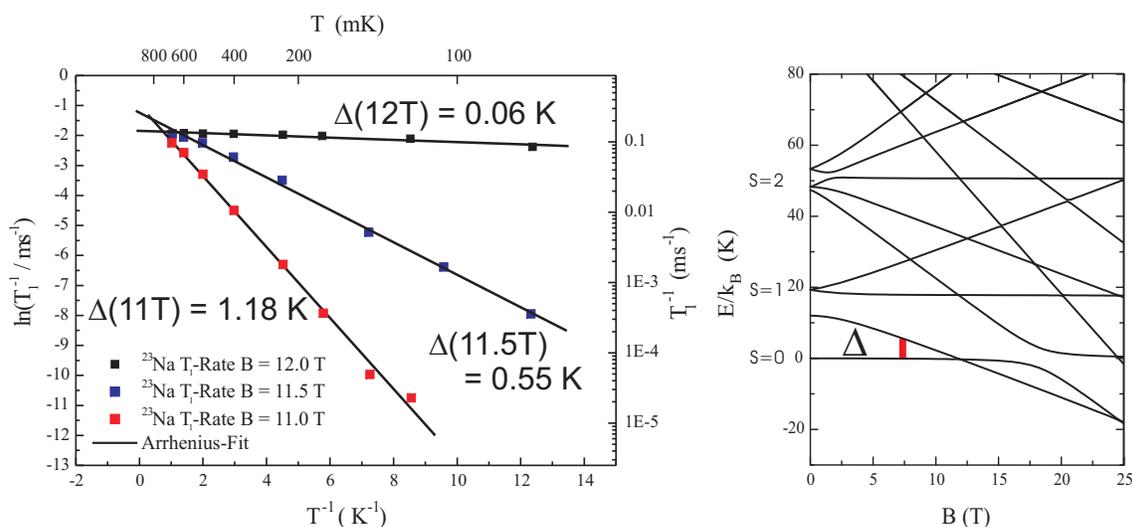


Abbildung 4.25: Links: Temperaturabhängigkeit der ^{23}Na - T_1 -Rate bei $B = 12.0 \text{ T}$ (schwarze), $B = 11.5 \text{ T}$ (blaue) und $B = 11 \text{ T}$ (rote Punkte). Die schwarze Linie entspricht einem Arrhenius-Fit. Die zugehörigen Energielücken Δ sind angegeben. Rechts: zum Vergleich das Energieniveauschema für $\text{Na@Fe}_6(\text{tea})_6$.

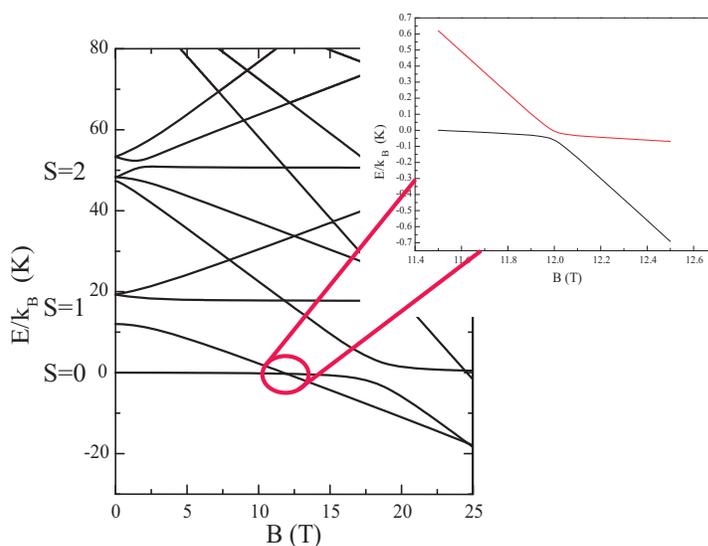


Abbildung 4.26: Energieniveauschema des $\text{Na@Fe}_6(\text{tea})_6$ -Clusters unter Berücksichtigung der Energielücke am Levelcrossing.

4.5 Die Feldabhängigkeit der T_1 -Rate

4.5.1 Feldabhängige Untersuchung des $\text{Na@Fe}_6(\text{tea})_6$ -Clusters

Die nachfolgenden feldabhängigen Messungen wurden an einer Apparatur der Arbeitsgruppe von Prof. H. von Löhneysen durchgeführt. Dabei stand ein 20 T-System der Firma Cryogenics Limited zur Verfügung, an dem, mit dem in Kapitel 2.1 beschriebenen Breitbandaufbau, die feldabhängige Bestimmung der T_1 -Rate möglich war.

Die Messung am Levelcrossing hat gezeigt, dass bei sehr tiefen Temperaturen die longitudinale Relaxationsrate außerhalb des Levelcrossings rapide abfällt. Aus diesem Grund

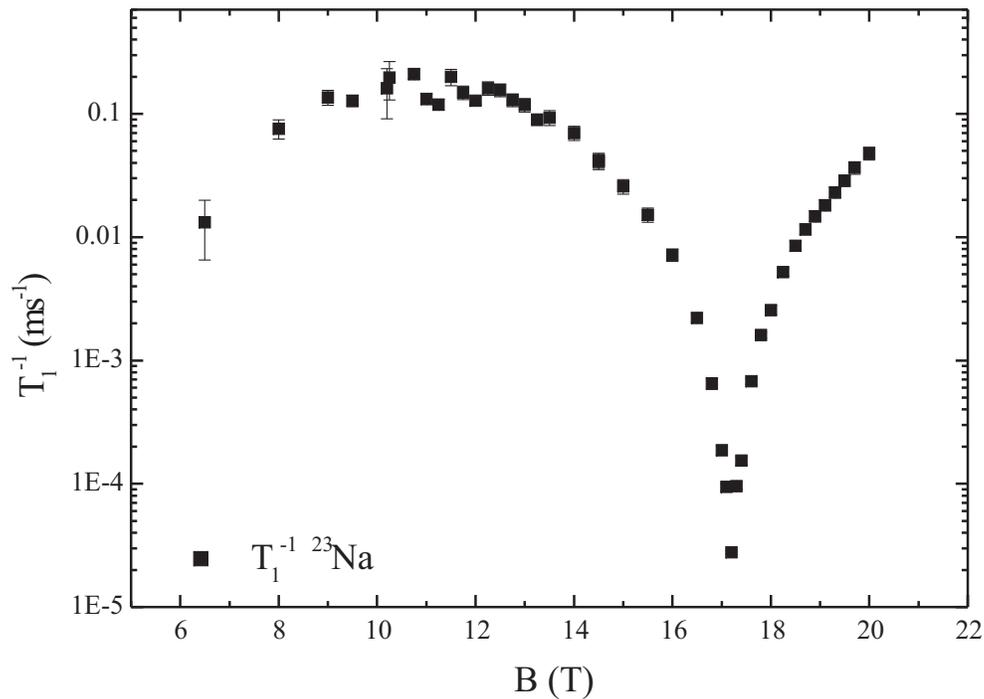


Abbildung 4.27: Magnetfeldabhängige Bestimmung der longitudinalen Relaxationsrate T_1^{-1} bei $T = 2$ K des $\text{Na@Fe}_6(\text{tea})_6$ -Clusters.

wurde eine höhere Temperatur von $T = 2$ K gewählt, um den kompletten Feldbereich zu untersuchen. Aus messtechnischen Gründen war eine Invertierung der Magnetisierung nicht möglich, weswegen eine Sättigungskamm-Pulsfolge zur T_1 -Bestimmung verwendet wurde. Abb. 4.27 zeigt die feldabhängige T_1 -Rate über dem Feldbereich ≤ 20 T. Die Bestimmung der Orientierung des Kristalls wird im nächsten Abschnitt besprochen. Um das Levelcrossing, welches unter dieser Orientierung der Symmetrieachse der Ringe zum äußeren Feld bei $B = 11.24$ T liegt, bildet die T_1 -Rate ein breites Maximum aus. Wie die temperaturabhängigen Messungen in Abschnitt 4.4.1 gezeigt haben, ist die Relaxationsrate für Temperaturen, die einer Energie entsprechen, die größer als die Energielücke ist, annähernd

konstant. Aus diesem Grund ist bei einer Temperatur von $T = 2$ K die T_1 -Rate um das Levelcrossing annähernd konstant. Es bildet sich ein breites Maximum um das Levelcrossing. Das nächste Levelcrossing an dem der Grundzustand von $S = 1$ zu $S = 2$ übergeht, liegt bei $B = 23.28$ T und war im Experiment nicht zugänglich. Jedoch erkennt man deutlich den Anstieg der Rate aufgrund des zweiten Levelcrossings zu hohen Feldern.

Bemerkenswert ist das starke Abfallen der T_1 -Rate im Bereich zwischen den ersten beiden Levelcrossings. Die Rate fällt hier um mehrere Größenordnungen ab, so beträgt der Wert

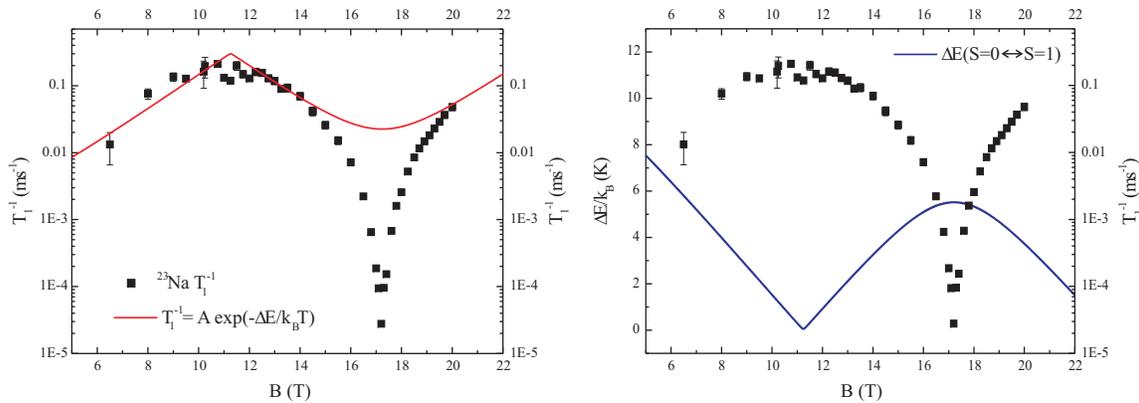


Abbildung 4.28: Links: Vergleich zwischen der magnetfeldabhängigen Messung der longitudinalen Relaxationsrate T_1^{-1} und dem erwarteten Verlauf der T_1 -Rate nach dem Aktivierungsgesetz (rote Kurve) bei $T = 2$ K für den $\text{Na@Fe}_6(\text{tea})_6$ -Cluster. Rechts: Vergleich zwischen T_1 -Rate und der Energielücke Δ zwischen den beiden Energieniveaus $S = 0$ und $S = 1$ (blaue Kurve).

bei $B = 11.5$ T für $T_1^{-1} = 1.9 \cdot 10^{-1} \text{ms}^{-1}$ und im Minimum bei $B = 17.2$ T ist $T_1^{-1} = 2.8 \cdot 10^{-5} \text{ms}^{-1}$. Versucht man das Relaxationsverhalten ausschließlich auf die Energielücke zwischen dem Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand zurückzuführen, erhält man die in Abb. 4.28 links gezeigte rote Kurve. Sie entspricht dem Relaxationsverhalten der T_1 -Rate nach dem Aktivierungsgesetz $T_1^{-1} \propto A \cdot \exp(-\Delta E/k_B T)$. ΔE ist der Betrag der Energielücke zwischen $S = 0$ und $S = 1$. Man erkennt eine deutliche Abweichung zwischen der experimentellen Kurve und dem simulierten Verlauf. Die Relaxationsrate fällt steiler ab, als es durch die zunehmende Energielücke (vgl. Abb. 4.28 rechts) zu erwarten wäre, obwohl erkennbar ist, dass das Minimum der T_1^{-1} -Kurve mit dem maximalen Abstand der beiden unteren Energieniveaus zusammenfällt.

In Abb. 4.29 sind zum Vergleich die beiden Messungen aus Grenoble bei $T = 221$ mK und Karlsruhe bei $T = 2$ K gegenübergestellt. Der Winkel θ zwischen Symmetrieachse c und dem äußeren Feld B betrug in der Messung bei $T = 2$ K 64° . Die Lage des Levelcrossings ist stark von der Größe des Austauschintegrals J abhängig, ebenso wird der Feldwert des Levelcrossings vom Winkel θ beeinflusst. Eine Änderung von J um 0.2 K verschiebt das Levelcrossing um 0.1 T. Aus der Rechnung ergaben sich für die beiden verwendeten Kristalle folgende Austauschkonstanten: $J = -22.5$ K (Karlsruhe) und $J = -23.9$ K (Grenoble). In der Literatur finden sich für den $\text{Na@Fe}_6(\text{tea})_6$ -Cluster angegebene Zahlenwerte für $J = -23$ K [21], aber auch Streuungen der Werte im Bereich zwischen $J = -22.6$ K und -23.8

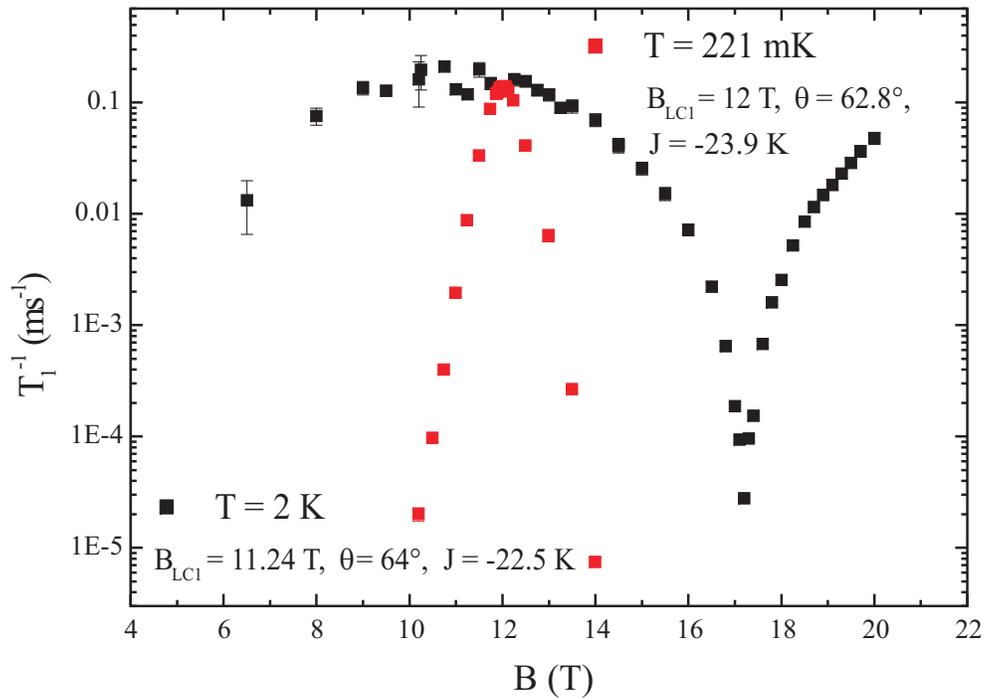


Abbildung 4.29: Vergleich der Messungen der longitudinalen Relaxationsrate T_1^{-1} bei $T = 2$ K (schwarze Punkte) und $T = 221$ mK (rote Punkte) des $\text{Na@Fe}_6(\text{tea})_6$ -Clusters.

K, die mittels Drehmomentmessungen gewonnen wurden [31]. Dieser Wertebereich ist vergleichbar mit den hier gefundenen Werten für die Austauschkonstante J . Denkbar wäre eine Art Alterungsprozess, dadurch, dass sich die Lösungsmittel mit der Zeit verflüchtigen. Zwischen den beiden Messungen lagen etwa anderthalb Jahre, was die Vermutung bestätigt.

Die Messung bei $T = 221$ mK zeigt eine vergleichbare Relaxationsrate im Levelcrossing zur Messung bei $T = 2$ K, obwohl sich in der Auswertung der Daten leicht unterschiedliche Austauschkonstanten ergeben. Die geringfügig differierenden Werte des Austauschintegrals J haben aber keinen Einfluss auf die absolute T_1 -Rate im Levelcrossing.

Aufgrund der sehr langen T_1 -Zeit von $T_1 = 133.5$ s bei $B = 14$ T und der Temperatur $T = 221$ mK, wurde die Messung nur bis zu diesem Feldwert durchgeführt.

Vergleichbar mit diesem Wert für T_1 ist das Minimum der Kurve bei $T = 2$ K. Hier liegt die T_1 -Zeit bei $T_1 = 38.9$ s. Jedoch unterscheiden sich die Boltzmannfaktoren, die die Besetzung der beiden beteiligten Energieniveaus beschreiben, erheblich ($6.3 \cdot 10^{-2}$ bei $T = 2$ K und $B = 17.2$ T und $1.6 \cdot 10^{-5}$ bei $T = 221$ mK und $B = 14$ T). Es wird deutlich, dass der starke Einbruch der T_1 -Rate nicht durch die Relaxation über die Energielücke beschrieben werden kann.

4.5.2 Bestimmung der Orientierung der Kristallachse

Alle verwendeten Kristalle wurden in der gleichen Weise in die NMR-Spule eingebaut. Die größere Grundfläche des Kristalls, wie sie in Abb. 4.2 zu sehen ist, war sowohl zum äußeren Magnetfeld B als auch zum angelegten rf-Feld B_1 parallel ausgerichtet. Anhand der Quadrupolaufspaltung der NMR-Linie konnte, unter Berücksichtigung der in Abschnitt 4.2.2 ermittelten Quadrupolfrequenz $\nu_Q = 630$ kHz, auf eine Orientierung des Kristalls von $\theta(c,B) = 64^\circ$ geschlossen werden. In der Abb. 4.30 sind die drei Linien des ^{23}Na -Spektrums aufgetragen. Die Zentrallinie liegt bei einem Feld $B = 12.75$ T bei $\nu = 143.382$ MHz, die beiden Satelliten sind um $\Delta\nu \approx \pm 150$ kHz verschoben. Die Linienbreite $\Delta\nu_{\text{FWHM}} = 130.0$ kHz beinhaltet einen zusätzlichen Beitrag bedingt durch die Inhomogenität des Magneten (zum Vergleich: bei $T = 221$ mK und $B = 10.5$ T, ebenfalls im $S = 1$ Grundzustand, betrug die Linienbreite der ^{23}Na -Linie $\Delta\nu_{\text{FWHM}} = 30.6$ kHz).

Im Gegensatz zum ^{23}Na -Spektrum in Abb. 4.13 sind die drei Linien in diesem Spektrum

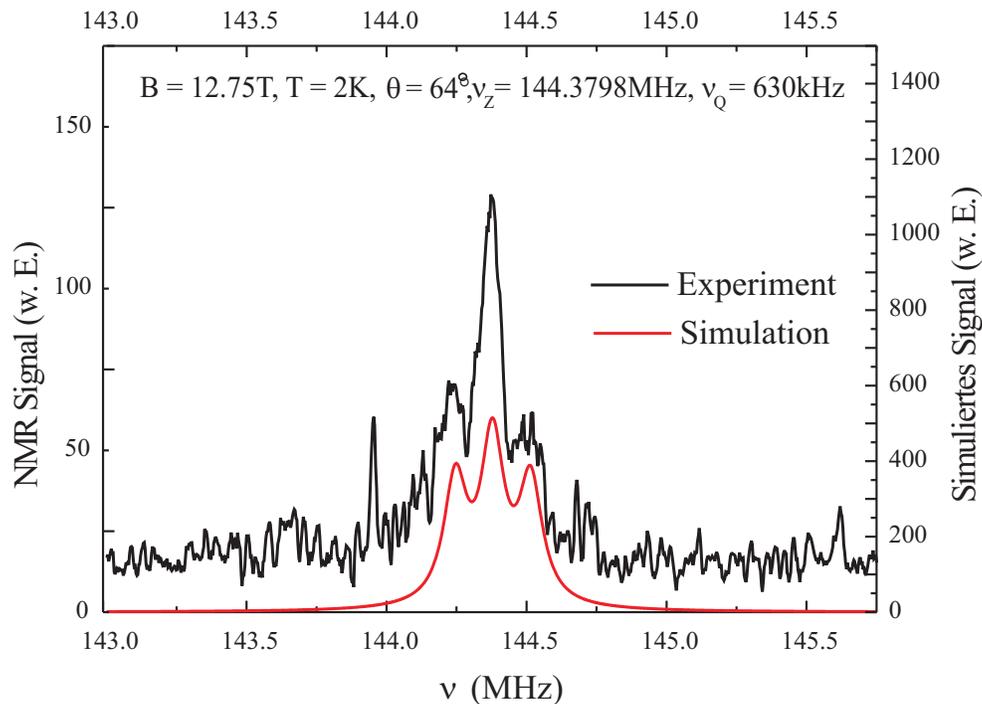


Abbildung 4.30: Quadrupolaufspaltung der ^{23}Na -Linie bei $B = 12.75$ T und $T = 2$ K des $\text{Na@Fe}_6(\text{tea})_6$ -Clusters. Die rote Linie ist das simulierte Spektrum mit $\nu_Q = 630$ kHz.

aufgrund der inhomogenen Linienverbreiterung nicht einzeln auflösbar. Die beiden Satelliten überlappen jeweils die zentrale Linie, was der bei der Bestimmung der T_1 -Raten dazu führt, dass bei Anregung der Zentrallinie, diese monoexponentiell relaxiert. Die Relaxationskurve bei $B = 12.75$ T ist in Abb. 4.31 gegeben. Die Anpassung einer einzelnen Exponentialfunktion liefert einen Wert für T_1 von 7.7 ms.

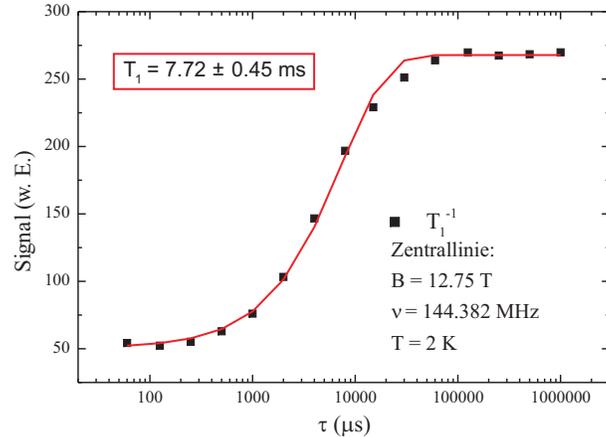


Abbildung 4.31: *Monoexponentielle Relaxationskurve der Zentrallinie bei $B = 12.75$ T und $\nu = 144.382$ MHz.*

4.5.3 Feldabhängige Untersuchung des $\text{Li@Fe}_6(\text{tea})_6$ -Clusters

Eine weitere Sonde, mit der die Form und Breite der spektralen Linien der Elektronenspindynamik untersucht werden kann, ist der ^7Li -Kern⁵. Die Parameter des Lithium-Rings, die den Hamilton-Operator beschreiben, unterscheiden sich etwas von denen des Natrium-Rings. So liegt die Austauschkonstante bei $J = -18.2$ K, was dazu führt, dass das erste Levelcrossing schon bei kleineren magnetischen Feldern liegt. Ebenso gibt es leichte Unterschiede in der Kristallstruktur. Jedoch sollte davon die Form und Breite der spektralen Dichte unbeeinflusst sein.

Abb. 4.32 zeigt die Magnetfeldabhängigkeit der ^7Li - T_1 -Rate des $\text{Li@Fe}_6(\text{tea})_6$ -Clusters bei einer Temperatur $T = 2$ K, aufgenommen zwischen $B = 1.78$ T und $B = 19$ T. Die T_1 -Rate steigt mit zunehmendem Magnetfeld bis zum ersten Levelcrossing bei $B = 9.15$ T an. Ähnlich wie die Messung am Natrium-Cluster zeigt sich ein starker Abfall der Rate oberhalb des ersten Kreuzungspunktes. Unterhalb von 19 T erkennt man das zweite Levelcrossing bei $B = 18.76$ T. Die blauen Pfeile deuten auf die beiden Levelcrossings hin. An beiden Levelcrossings sieht man ein Einknicken der T_1^{-1} -Kurve.

Das Levelcrossing bei $B = 9.15$ T ermöglicht es, diesen Bereich auch mittels Protonen zu untersuchen. Die maximale Sendefrequenz des Spektrometers beschränkt jedoch die Protonenmessungen auf Feldwerte $B \leq 10.5$ T.

Die ^1H - T_1 -Rate zeigt ein ähnliches Verhalten wie das Lithium. Man erkennt den Anstieg der Rate in Richtung des Levelcrossings. Unterschiedlich ist nur das Verhalten im Levelcrossing. Hier erkennt man einen zusätzlichen Peak im Levelcrossing, wohingegen die Alkaliatome unterdrückte Raten zeigen. Die Absolutwerte der T_1 -Raten beider Kerne sind nicht vergleichbar. Die eingangs erwähnten Probleme der Protonenmessungen, wie z. B. die Mittelung vieler Einzelsignale, liegt auch hier vor und erschweren die Analyse der ^1H -

⁵Natürliche Häufigkeit 92.6%, Kernspin $I = 3/2$, $\gamma_0/2\pi = 16.5463$ MHz/T.

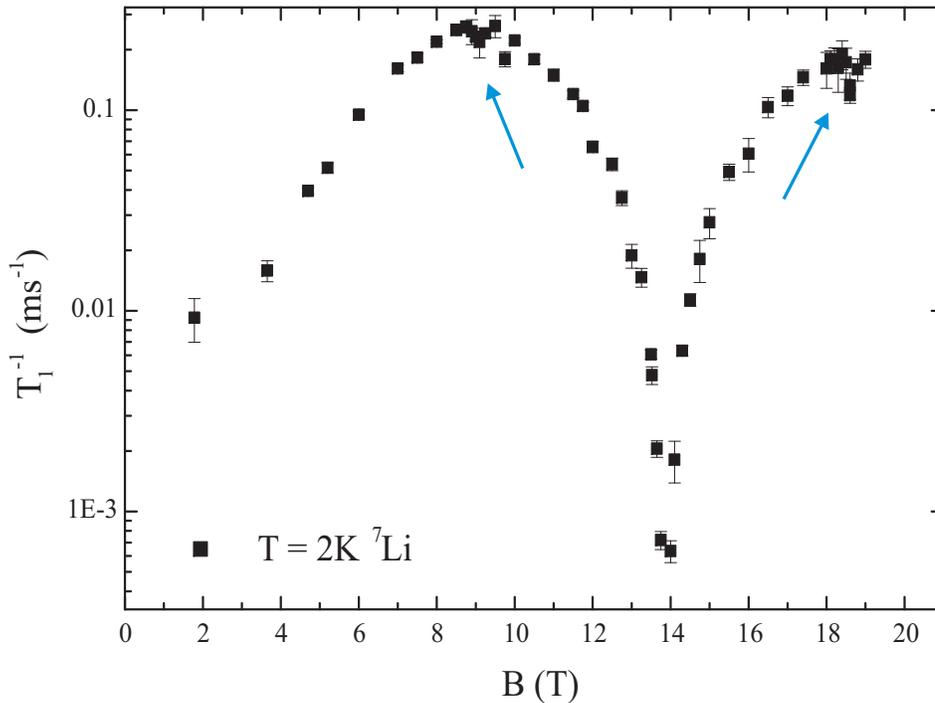


Abbildung 4.32: Magnetfeldabhängigkeit der T_1 -Rate des $\text{Li@Fe}_6(\text{tea})_6$ -Clusters bei $T = 2$ K. Die blauen Pfeile markieren die Levelcrossings zwischen $S = 0$ und $S = 1$ sowie zwischen $S = 1$ und $S = 2$.

Raten.

Mit den Parametern $J = -18.2$ K, $d = -0.17$ K und $T = 2$ K ist das Energieniveauschema in Abb. 4.34 dargestellt. Durch die geringe Quadrupolaufspaltung des ^7Li -Kerns und die inhomogene Linienverbreiterung, verursacht durch den Magneten (vgl. Abschnitt 4.2.3 und 4.5.2), ist es nicht möglich, die Orientierung der Symmetrieachse des Rings bezüglich des äußeren Feldes anhand der Quadrupolaufspaltung zu bestimmen. Die Simulationen wurden mit einem Winkel von $\theta = 64^\circ$ durchgeführt. Dieser Winkel ist mit denen der Natriumkristalle vergleichbar, was aufgrund der Übereinstimmung der Raumgruppe der beiden Cluster zusammen mit der Tatsache, dass der Einbau in die NMR-Spule auf die gleiche Weise durchgeführt wurde, plausibel erscheint. Ebenso gilt die Übereinstimmung der Simulation mit dem Experiment nur für dieses Paar an Parametern (J und θ), dies rechtfertigt die Wahl des Winkels zu $\theta = 64^\circ$.

Die blauen Pfeile in Abb. 4.34 links, zeigen auf die beiden Levelcrossings, die beide im Experiment bestimmt werden konnten. Das linke Levelcrossing bei $B = 9.15$ T markiert den Übergang des Grundzustands zwischen $S = 0$ und $S = 1$, der rechte Pfeil deutet auf den Übergang $S = 1$ nach $S = 2$. Rechts im Bild werden die experimentellen Daten mit der Energiedifferenz zwischen Grundzustand und erstem angeregten Zustand verglichen. Die Minima der Energiedifferenzen am Levelcrossing stimmen mit dem Experiment übere-

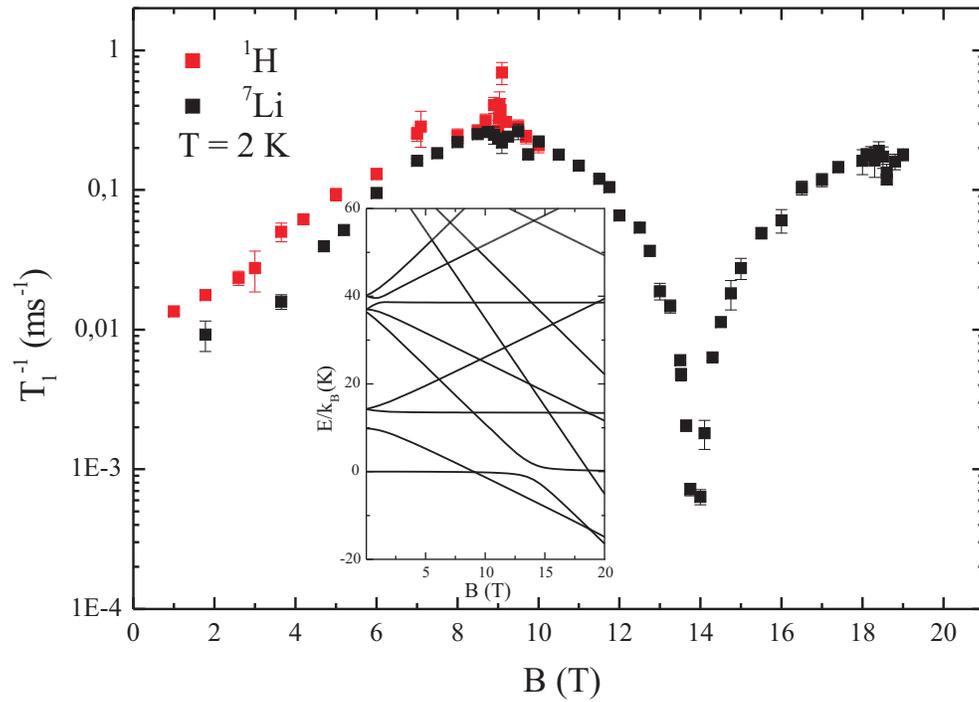


Abbildung 4.33: Longitudinale Relaxationsrate des $\text{Li@Fe}_6(\text{tea})_6$ -Clusters bei $T = 2 \text{ K}$: rote Punkte: ^1H , schwarze Punkte: ^7Li .

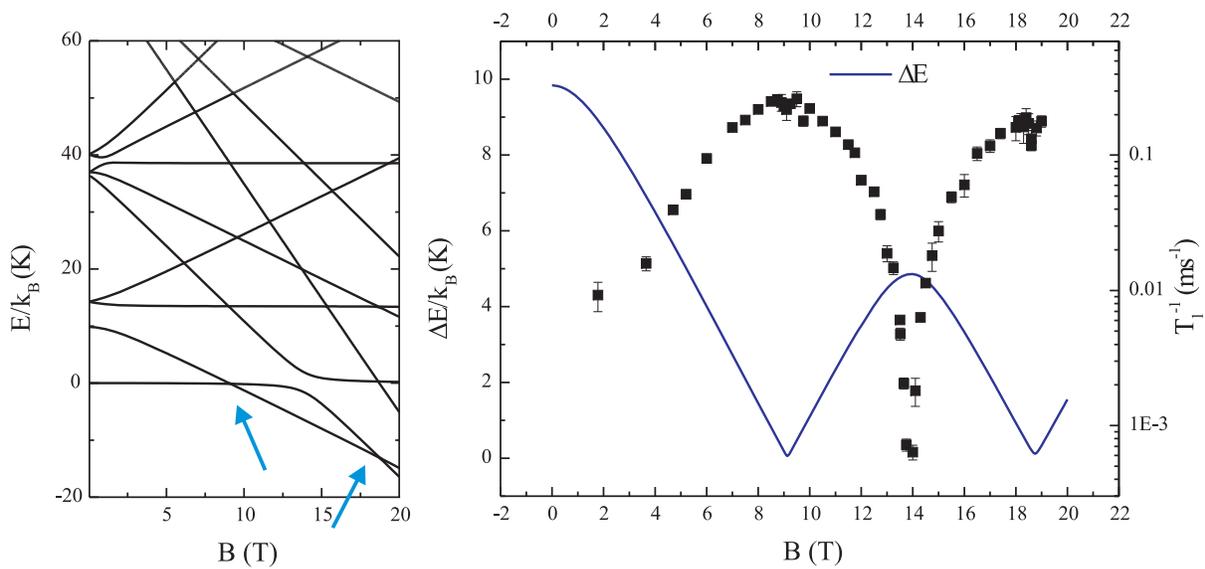


Abbildung 4.34: Links: Energieniveauschema des $\text{Li@Fe}_6(\text{tea})_6$ -Clusters mit den Parametern $J = -18.2 \text{ K}$, $d = -0.17 \text{ K}$, $\theta = 64^\circ$. Rechts: Vergleich zwischen longitudinaler Relaxationsrate T_1^{-1} und der Energielücke zwischen dem Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand.

rein. Ebenso wie bereits bei der Natriumsubstanz fallen das Maximum von ΔE und die minimale T_1 -Rate zusammen, obwohl die sehr kleine Relaxationsrate nicht in Verbindung mit der Energiedifferenz gebracht werden kann.

4.6 Numerische Analyse der magnetfeldabhängigen T_1 -Raten

Die bisherige Analyse konnte bereits wichtige Parameter liefern, um das Ringsystem zu charakterisieren. Anhand der Quadrupolaufspaltung war es möglich die Orientierung des $\text{Na@Fe}_6(\text{tea})_6$ -Clusters bezüglich des angelegten Feldes zu bestimmen. Durch die paramagnetische Verschiebung konnte die Kopplung des Kernspins an den Ring festgelegt werden. Somit sollte es möglich sein, auch quantitative Aussagen über die Relaxation des Zentralionen-Kerns zu machen.

In Abb. 4.35 ist die berechnete spektrale Dichte des Natrium-Rings gezeigt. Rechts dane-

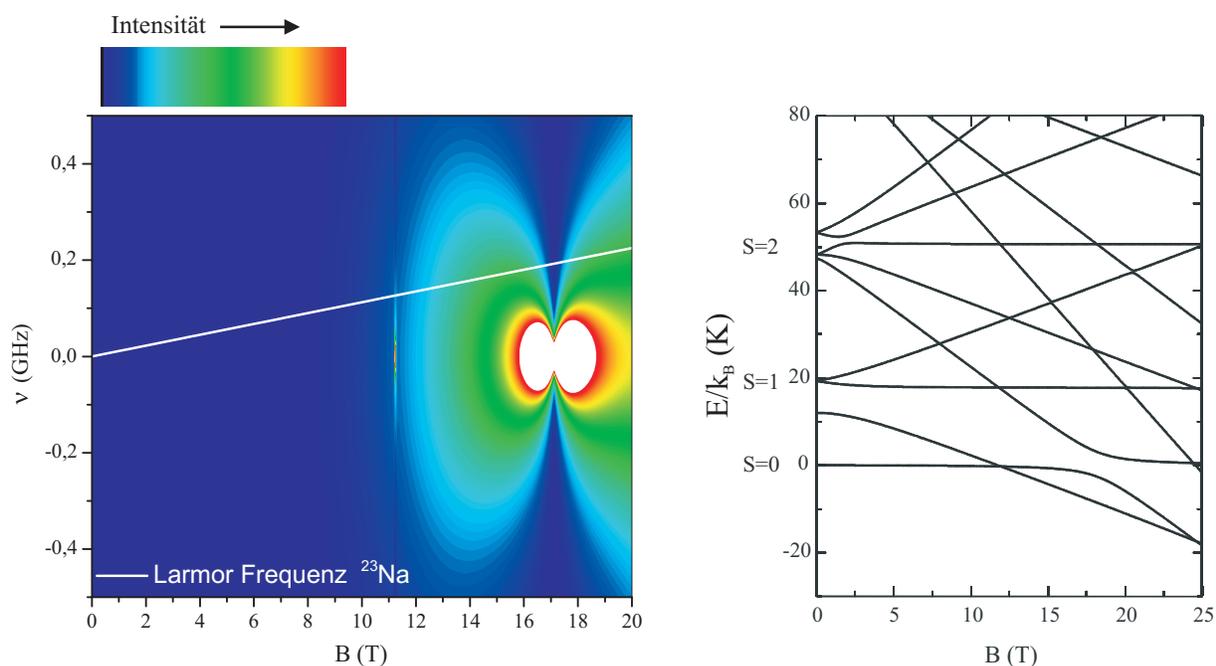


Abbildung 4.35: Links: spektrale Dichte des $\text{Na@Fe}_6(\text{tea})_6$ -Clusters bei $T = 2$ K. Die weiße Linie markiert den für die ^{23}Na -NMR zugänglichen Bereich, die ^{23}Na -Larmorfrequenz. Rechts: das zugehörige Energieniveauschema.

ben ist das Energieniveauschema dargestellt. Die spektrale Dichte berechnet sich, indem man wie folgt vorgeht: für die untersten vier Energieniveaus der Fe^{III} -Spins (in Abb. 4.35 rechts sind der Übersicht wegen nur die ersten drei Energieniveaus gezeigt) wurden nach Gleichung 3.14 das nullte Moment und nach Gleichung 3.16 das zweite Moment, für die

Übergänge zwischen den einzelnen Niveaus, berechnet. Als verbreiteter Mechanismus, der die Resonanzen zwischen den elektronischen Energieniveaus über das zweite Moment beeinflusst, wurde die Dipol-Wechselwirkung der Ringe untereinander angesetzt. Die meisten Übergänge zwischen den elektronischen Niveaus wirken sich nicht auf das Kernsystem aus. Ihre Übergangsfrequenzen liegen viel höher als die Kern-Larmorfrequenzen. Die Beziehung $h\nu = k_B T$ besagt, dass 100 MHz etwa 4.8 mK entsprechen. Die Larmorfrequenzen liegen im Bereich bis 20 T bei 225 MHz (^{23}Na) bzw. 331 MHz (^7Li). Aus diesem Grund blieben alle Übergänge, die zu Energiedifferenzen ≥ 1 K gehören, unberücksichtigt. Alle anderen Übergänge werden durch Lorentz-Linien der Form:

$$f(\nu)|_{\nu \approx \nu_0} = \frac{m_0 \sqrt{m_2 2 \ln 2}}{(\nu - \nu_0)^2 + m_2 2 \ln 2} \quad (4.14)$$

angenähert. Die Bilder der spektralen Dichte entstehen, indem man alle berücksichtigten Übergänge je Feldwert aufsummiert und über dem zugehörigen Magnetfeldwert aufträgt. Die farbcodierte Intensität ist in z-Richtung abgebildet und entspricht der longitudinalen Relaxationsrate T_1^{-1} . Blau bedeutet eine Intensität von null, die weißen Flächen entsprechen Gebiete schneller Relaxation und somit großer Relaxationsraten. Zur Berechnung der spektralen Dichte wurden keine freien Parameter verwendet.

Wie Abb. 4.35 angesehen werden kann, ergibt die Rechnung für den unteren Feldbereich eine vergleichsweise geringe Rate. Aufgrund des begrenzten Auflösungsvermögens und der hohen Intensität bei hohen Feldern, erscheint der Bereich ≤ 10 T komplett in blauer Farbe. Dieses Verhalten deckt sich nicht mit dem Experiment. In Abb. 4.28 ist ein symmetrisches Relaxationsverhalten um das Levelcrossing zu erkennen. Das Levelcrossing liegt in der Rechnung bei $B = 11.24$ T. Dadurch, dass der Feldbereich, in dem das ± 500 MHz breite Frequenzband gezeigt wird, sich über den gesamten Feldbereich bis 20 T erstreckt, erscheint das Levelcrossing nur als schmaler vertikaler Strich. Dies verdeutlicht, dass die meisten Beiträge zur spektralen Dichte, die für das Kernsystem relevant sind, von der Resonanz bei $\nu = 0$, welche energieerhaltende Prozesse beschreibt, herrühren. Diese treten über den gesamten Feldbereich auf, für sie gilt die Bedingung: $\nu = 0$.

Auch oberhalb des Levelcrossings dominieren die Beiträge dieser sogenannten Nullresonanz. Es wird sichtbar, dass diese Resonanz bei $B = 17.2$ T stark zusammengeschnürt ist. Die Linie, die die ^{23}Na -Larmorfrequenz markiert, läuft aus dem Bereich hoher Fluktuation hinaus und tritt erst bei höheren Feldern wieder in einen solchen Bereich ein. Dies hat einen starken Abfall der Relaxationsrate zur Folge.

Die Berechnung der spektralen Dichte kann bereits den Einbruch der T_1 -Rate erklären, jedoch stellt sich die Frage, warum es zu solch einer einschneidenden Verjüngung der spektralen Dichte um $B = 17.2$ T kommt.

Die berechneten Momente, mit denen man nach Gleichung 4.14 die elektronischen Übergänge beschreibt, sind in Abb. 4.36 dargestellt. Im linken Bild ist das nullte Moment zu sehen, mit dem erwarteten Anstieg zu höheren Feldern. Am Levelcrossing bei $B = 11.24$ T ist ein kleiner Abfall des nullten Moments erkennbar. Außerhalb des Levelcrossings nimmt das nullte Moment weiterhin monoton zu. Ein Abfall der T_1 -Rate um $B = 17.2$ T lässt sich anhand des nullten Moments nicht ableiten.

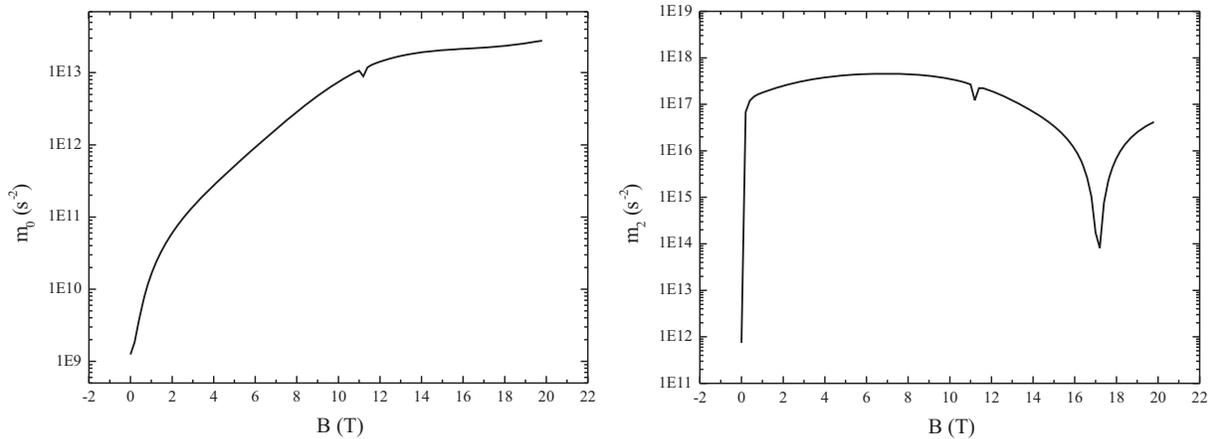


Abbildung 4.36: Links: Magnetfeldabhängigkeit des nullten Moments. Rechts: zweites Moment über dem magnetischen Feld aufgetragen.

Das zweite Moment jedoch, verhält sich anders. Über einen großen Bereich bleibt die Linienbreite konstant, es zeigt sich nur ein kleines Einknicken am Levelcrossing. Um den markanten Punkt bei $B = 17.2$ T sieht man einen starken Abfall des zweiten Moments. Die Rechnung ergibt, dass sich die elektronischen Resonanzen um $B = 17.2$ T stark verschmälern.

4.6.1 Analyse des zweiten Moments

Das zweite Moment wurde in Gleichung 3.16 in allgemeiner Form gegeben. Für die NMR vereinfacht sich der Ausdruck weiter. Die Terme Λ_{21} , Λ_{23} und Λ_{24} werden nur für die Beschreibung von ESR-Experimenten benötigt. Bei letzteren werden die Operatoren F^\pm durch den Gesamtspin $\vec{S} = \sum_j \sum_{i=1}^6 \vec{s}_i^j$ ersetzt, wobei die unterschiedlichen Auswahlregeln⁶ ein Berücksichtigen dieser Terme erfordern⁷. Die numerischen Rechnungen zeigen, dass der Ausdruck Λ_{25} durch die zwei auftretenden Differenzen vernachlässigbar klein ist und zur Rechenzeitoptimierung ausgelassen werden kann. Der verbleibende Beitrag zum zweiten Moment lautet:

$$\Lambda_{22}(\mu\lambda) = \sum_{ij \neq} \langle \mu | F_j^+ | \mu' \rangle \langle \mu' | F_j^- | \mu \rangle \left[\sum_{\varepsilon\eta} |\langle \mu\lambda | \frac{1}{\hbar} \mathcal{H}_{ij}^{(1)} | \varepsilon\eta \rangle|^2 + \sum_{\varepsilon\eta}^* |\langle \mu'\lambda | \frac{1}{\hbar} \mathcal{H}_{ij}^{(1)} | \varepsilon\eta \rangle|^2 \right] - 2 \sum_{ij \neq} \sum_{\varepsilon\eta} \langle \varepsilon | F_j^+ | \varepsilon' \rangle \langle \mu' | F_j^- | \mu \rangle \langle \mu\lambda | \frac{1}{\hbar} \mathcal{H}_{ij}^{(1)} | \varepsilon\eta \rangle \langle \varepsilon'\eta | \frac{1}{\hbar} \mathcal{H}_{ij}^{(1)} | \mu'\lambda \rangle \quad (4.15)$$

Die Operatoren F^\pm beschreiben die Kern-Elektron-Wechselwirkung aus den Gleichungen 3.10 und 3.11, $\mathcal{H}_{ij}^{(1)}$ entspricht der Dipol-Intercluster-Wechselwirkung zwischen den einzelnen Ringen. Das Verhalten von Λ_{22} wird im Folgenden untersucht.

⁶Für die Analyse des Kernspinsystems wird nur der zentrale Ring betrachtet, es gilt $F_{j \neq 1} = 0$

⁷Das gleiche Argument gilt für den letzten Term von Λ_{22}

Die Berechnung der Energieniveaus sowie der Kern-Elektron-Wechselwirkung wurden für einen einzelnen Cluster durchgeführt. Für die Wechselwirkung zwischen den unterschiedlichen Clustern, wurden alle Ringe, deren Zentrum einen Abstand kleiner gleich 25 \AA zum betrachteten Ring besitzt, berücksichtigt. Insgesamt befinden sich 27 Ringe in dieser Kugel. Die Beiträge der einzelnen Cluster zu den Matrixelemente von Λ_{22} wurden exemplarisch für einen festen Wert $B = 17.2 \text{ T}$ berechnet.

In Abb. 4.37 ist im linken Bild der Beitrag des Übergangs $1 \rightarrow 2$ zu Λ_{22} für die 26 Cluster der näheren Umgebung über dem Abstand zum betrachteten Ring aufgetragen. Farblich

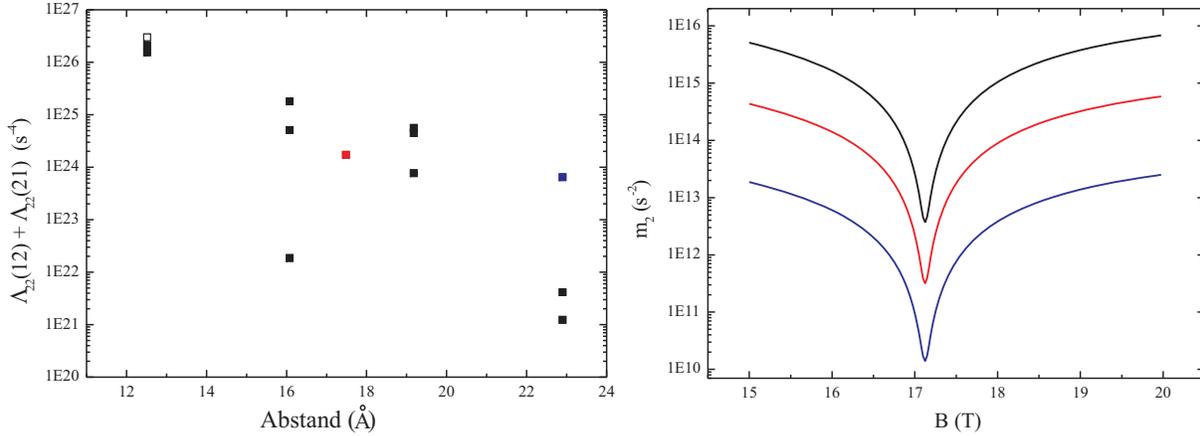


Abbildung 4.37: *Linkes Schaubild: Beitrag der einzelnen Cluster zum zweiten Moment über dem Abstand zum betrachteten Ring aufgetragen. Rechts: Feldabhängiger Verlauf des Beitrags der drei ausgewählten Cluster zum zweiten Moment.*

markiert sind drei Ringe, deren Beitrag zu m_2 im rechten Bild miteinander verglichen werden. Es wird deutlich, dass nur die nächsten Nachbarringe im Abstand von 12.51 \AA einen entscheidenden Beitrag liefern. Die Ursache hierin liegt an der r^{-3} -Abhängigkeit der Dipolwechselwirkung, die quadratisch zu Λ_{22} beiträgt, so dass nur die sechs nächsten Nachbarn entscheidend zum zweiten Moment m_2 beitragen können.

Die drei farblich markierten Cluster sind im rechten Bild zu sehen. Der Feldverlauf des zweiten Moments m_2 der drei Cluster unterscheidet sich durch die verschiedenen Abstände der Ringe zum Zentrum der betrachteten Kugel. Der zum zentralen Eisenring nächstgelegene Cluster mit einem Abstand von $r = 12.51 \text{ \AA}$, hat einen um den Faktor zehn größeren Beitrag als zum Beispiel ein Cluster mit Abstand 16.06 \AA und sogar um den Faktor hundert größeren Beitrag als ein noch weiter außen liegender Cluster. Folglich dominieren die benachbarten Ringe die Verbreiterung, der vom Kernspinsystem gesehenen, spektralen Dichte.

Das zweite Moment wird nach den in Abschnitt 3.2 formulierten Summationsregeln berechnet. Für den Fall der ($\nu=0$)-Resonanz vereinfacht sich Formel 4.15 zu:

$$\Lambda_{22}(\mu\lambda) = 2 \sum_{ij \neq} \sum_{\varepsilon\eta} (|\langle \mu | F_j^+ | \mu \rangle|^2 - \langle \varepsilon | F_j^+ | \varepsilon \rangle \langle \mu | F_j^- | \mu \rangle) |\langle \mu\lambda | \frac{1}{h} \mathcal{H}_{ij}^{(1)} | \varepsilon\eta \rangle|^2. \quad (4.16)$$

Ist das Energieniveauspektrum wie vorausgesetzt nicht entartet, so ergeben sich die Möglichkeiten:

$$\mu = \varepsilon, \lambda = \eta \quad (1), \text{ bzw. } \mu = \eta, \lambda = \varepsilon \quad (2).$$

Im Fall (1) heben sich die Summanden in Formel 4.16 auf. Es bleibt Fall (2), der besagt, dass die Breite der Resonanzen durch den Austausch von Energie zwischen den Clustern, vermittelt durch die dipolare Kopplung, hervorgerufen wird. Im Folgenden wird untersucht, wodurch das zweite Moment weiter beeinflusst wird.

Der für die NMR relevante Term des zweiten Moments Λ_{22} , wird für die meisten Feldwerte

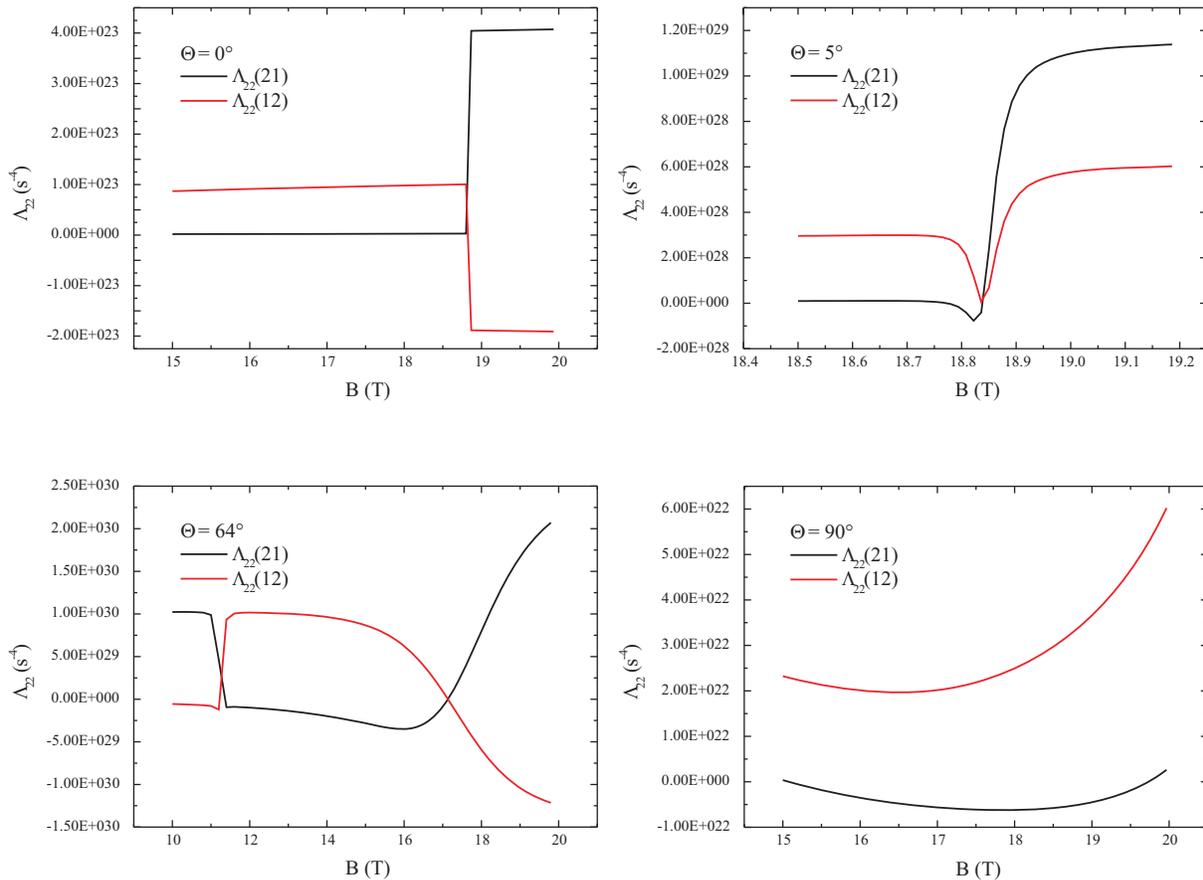


Abbildung 4.38: Die Beiträge zu Λ_{22} der Übergänge $1 \rightarrow 2$ und $2 \rightarrow 1$ zu verschiedenen Winkeln. Im Uhrzeigersinn beginnend von links oben: 0° , 5° , 90° und 64° .

von den Übergängen $1 \rightarrow 2$ und $2 \rightarrow 1$ dominiert, wobei in dieser Notation die Energieniveaus mit 1 (tiefstes Niveau), 2, 3 usw. durchnummeriert sind. Im Bereich des Levelcrossings $S = 0$ und $S = 2$ bei $B = 18.8$ T (vgl. Abb. 4.4) tragen zusätzlich die Übergänge $1 \rightarrow 3$ und $3 \rightarrow 1$ bei. Alle anderen spielen durch den Boltzmannfaktor in Gleichung 3.16 nur eine untergeordnete Rolle. In Abb. 4.38 ist für vier unterschiedliche Winkel θ der Verlauf

von Λ_{22} für die beiden Übergänge $1 \rightarrow 2$ und $2 \rightarrow 1$ dargestellt. Im linken oberen Bild sind die Beiträge zu Λ_{22} für die Orientierung $\theta = 0^\circ$ zwischen Magnetfeld und Symmetrieachse c des Rings gezeigt. Oberhalb von $B = 15$ T liefert der Übergang $1 \rightarrow 2$ (rote Kurve) den größten Beitrag. Am Levelcrossing zwischen $S = 0$ und $S = 2$ löst der Übergang $2 \rightarrow 1$ den $1 \rightarrow 2$ -Übergang als dominierenden Beitrag ab. Der Erwartungswert der Matrixelemente von Λ_{22} verläuft stufenförmig am Levelcrossing, ohne dass sich eine Erniedrigung des zweiten Moments ergibt.

Rechts daneben ist die Winkelorientierung von $\theta = 5^\circ$ gezeigt. Der Kurvenverlauf von Λ_{22} ist unter diesem Winkel nicht mehr stufenförmig. Der Beitrag des $1 \rightarrow 2$ -Übergangs nimmt mit zunehmendem Feld ab und steigt nach einem Minimum wieder an. Der dominierende Übergang wechselt im Bereich des Levelcrossings zwischen $S = 0$ und $S = 2$. Im Schaubild links unten ist die Rechnung für $\theta = 64^\circ$ dargestellt. Oberhalb des ersten Levelcrossings ($S = 0/S = 1$) bei $B = 11.24$ T stellt wieder der Übergang $1 \rightarrow 2$ den Hauptbeitrag. Mit zunehmendem Feld wird dieser Beitrag geringer und fällt im Bereich um $B = 17.2$ T stark ab. Umgekehrt verhält sich der Übergang $2 \rightarrow 1$. Der anfänglich geringe Beitrag wird mit zunehmendem Feld größer, schneidet die $1 \rightarrow 2$ -Kurve und dominiert oberhalb von $B = 17.2$ T.

Dieses Wechselspiel der beiden Übergänge führt zu der starken Abnahme des zweiten Moments. Im Bereich des Schnittpunkts beider Kurven bei $B = 17.2$ T fällt Λ_{22} um viele Größenordnungen ab.

Unter einem Winkel von $\theta = 90^\circ$ tauschen die beiden Übergänge nicht aus (vgl. Abb. 4.38 rechts unten) und es ergibt sich keine Erniedrigung des zweiten Moments.

Zur weiteren Analyse des zweiten Moments wurde untersucht, welche Spinkomponenten über die Kern-Elektron-Wechselwirkung zu Λ_{22} beitragen. Hierzu wurde bei den Operato-

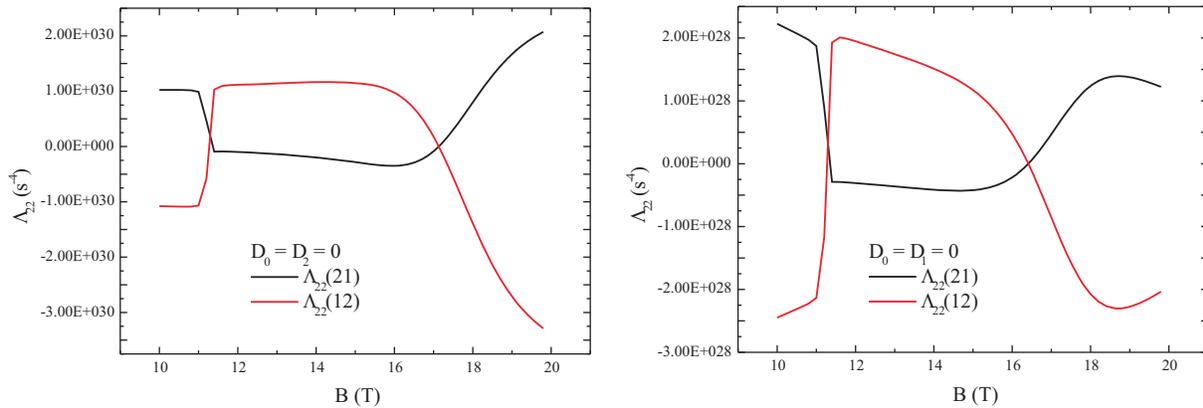


Abbildung 4.39: Λ_{22} der Übergänge $1 \rightarrow 2$ und $2 \rightarrow 1$, berechnet für $\theta = 64^\circ$ mit dem Dipolfaktor $D_1 \propto s^z$ (links) und $D_2 \propto s^+$ (rechts).

ren F^\pm aus Gleichung 3.10 jeweils nur einer der Dipolfaktoren D_0 , D_1 oder D_2 berücksichtigt. Abb. 4.39 zeigt im linken Bild das nur mit dem Dipolfaktor $D_1 \neq 0$ berechnete Λ_{22} . Die Form der beiden Kurven stimmt mit der überein, die mit allen Dipoltermen berech-

net wurde (vgl. Abb. 4.38 links unten). Im rechten Bild ist der Beitrag Λ_{22} zum zweiten Moment unter Berücksichtigung von D_2 gegeben. Beide Ergebnisse unterscheiden sich um fast zwei Größenordnungen. Nicht gezeigt ist der Fall, in dem nur D_0 beiträgt. Dieser ist wiederum viel kleiner als der Beitrag von D_2 .

D_1 entspricht nach Gleichung 3.10 der z-Komponenten der Fe^{III} -Spins, das bedeutet, dass der Erwartungswert der Matrixelemente von s^z den Hauptbeitrag zu Λ_{22} liefert.

Die Winkelabhängigkeit des zweiten Moments ist in Abb. 4.40 im Bereich $15 \text{ T} \leq B \leq$

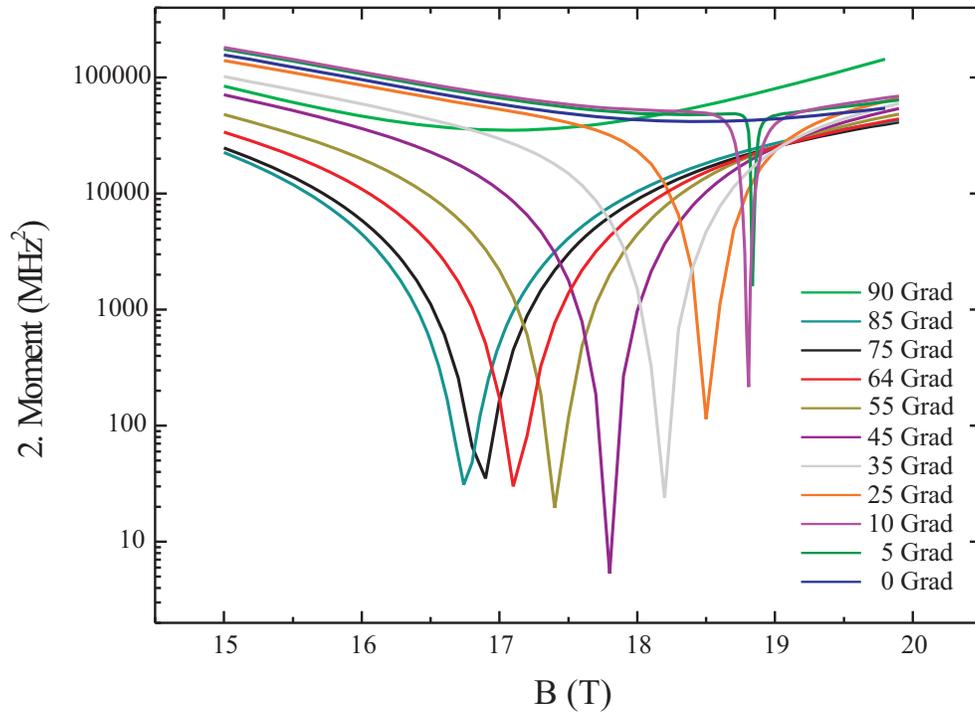


Abbildung 4.40: Winkelabhängigkeit des zweiten Moments m_2 bei $T = 2 \text{ K}$.

20 T dargestellt. Für verschiedene Winkel zwischen $\theta = 0^\circ$ und $\theta = 90^\circ$ ist das zweite Moment m_2 berechnet. Wie die Berechnung von Λ_{22} für $\theta = 0^\circ$ gezeigt hat (vgl. Abb. 4.38 links oben), geschieht der Wechsel zwischen $1 \rightarrow 2$ und $2 \rightarrow 1$ als dominierender Beitrag sprunghaft. Das Energieniveauschema für $\theta = 0^\circ$ zeigt bei einem Feldwert $B = 18.8 \text{ T}$ das Levelcrossing zwischen $S = 0$ und $S = 2$ (siehe Abb. 4.4). An dieser Stelle tauschen die Wellenfunktionen aus. Die m-Quantenzahl, die das erste angeregte Niveau beschreibt, wechselt an diesem Punkt von 0 nach -2. Die z-Komponente der Fe^{III} -Spins bildet die Magnetquantenzahl ab und führt zu diesem Sprung von Λ_{22} bei $B = 18.8 \text{ T}$. Für das zweite Moment bedeutet dies einen δ -förmigen Peak bei $\theta = 0^\circ$, der jedoch nicht mehr aufgelöst werden kann.

Mit zunehmender Abweichung des Winkels von der Parallelstellung, beginnen die Zustände zu mischen. Der δ -förmige Peak verbreitert sich, wie die Abb. 4.40 für $\theta \leq 10^\circ$ zeigt. Eine

weitere Zunahme des Winkels verstärkt das Mischen, wodurch die Energielücke zwischen den elektronischen Niveaus $S = 0$ und $S = 2$ größer wird. Dies hat einen tieferen Einschnitt des zweiten Moments zur Folge, die Struktur verliert zunehmends an Kontur.

Unter einem Winkel von $\theta = 90^\circ$ ist die Mischung beider Niveaus, und damit die Energielücke, maximal. Λ_{22} erfährt keinen Wechsel des dominierenden Übergangs, wodurch im zweiten Moment kein Einbruch entsteht.

Diese Situation verdeutlicht den starken Einfluss des elektronischen Fluktuationsspektrums auf die longitudinale Relaxationsrate T_1^{-1} bei tiefen Temperaturen. Der Einbruch der T_1 -Rate spiegelt den Einfluss der elektronischen Wellenfunktionen wider und unterstreicht die Wichtigkeit des zweiten Moments m_2 zur Analyse der Relaxationsraten.

4.6.2 Berechnung der longitudinalen Relaxationsrate

Mit der Berechnung der spektralen Dichte erhält man gleichzeitig Zugang zu den Relaxationsraten. Die Intensität der in Abb. 4.35 dargestellten spektralen Dichte entspricht der T_1 -Rate. Der Schnitt durch das Fluktuationsspektrum mit der Larmor-Frequenz, die als weiße Linie skizziert ist, ergibt die magnetfeldabhängige longitudinale Relaxationsrate T_1 . Sie ist in Abb. 4.41 angedeutet.

Mit zunehmendem Magnetfeld steigen die Raten zum Levelcrossing hin an. Oberhalb des Levelcrossings zeigen Messung und Rechnung ein unterschiedliches Verhalten. So nimmt die gemessene Rate wieder mit zunehmendem Feld ab, die Simulation jedoch behält ihren Verlauf bei und die Relaxationsrate nimmt weiter zu. Am Punkt des Levelcrossings bei $B = 11.24$ T ergibt die Rechnung eine kleine zusätzliche Spitze auf der Kurve. Das Experiment lässt eher eine verminderte Rate am Levelcrossing vermuten. Aufgrund der Streuung der Messpunkte an dieser Stelle kann aber keine genaue Aussage getätigt werden. Sowohl die gemessene als auch die berechnete Kurve ergeben einen deutlichen Abfall der T_1 -Rate um $B = 17.2$ T, in dem Bereich, in dem bereits das starke Zusammenschnüren der spektralen Dichte gesehen werden konnte. Unterschiede zwischen experimenteller und berechneter Kurve sind aber in der Form beider Kurven ersichtlich. Ebenso weicht die absolute Rate der simulierten Kurve von der gemessenen deutlich ab. Das Experiment liefert über den gesamten Feldbereich niedrigere Relaxationsraten als die Simulation.

4.6.3 Die Breite der elektronischen Resonanzen

Außerhalb des Levelcrossings wird die longitudinale Relaxationsrate der Alkaliatome, wie aus Abb. 4.35 ersichtlich ist, über den gesamten Feldbereich hinweg von elektronischen Fluktuationen dominiert, die der Bedingung $\nu = 0$ genügen. Die Übergänge der Fe^{III} -Spins mit $\nu \neq 0$ erfolgen mit Frequenzen, die der Energiedifferenz zwischen den beteiligten Energieniveaus entsprechen. Sie liegen weit über dem Frequenzbereich des Kernsystems und tragen deswegen nicht zur Relaxation bei.

Die Larmorfrequenz des Kerns befindet sich im Flügel der elektronischen Resonanz um

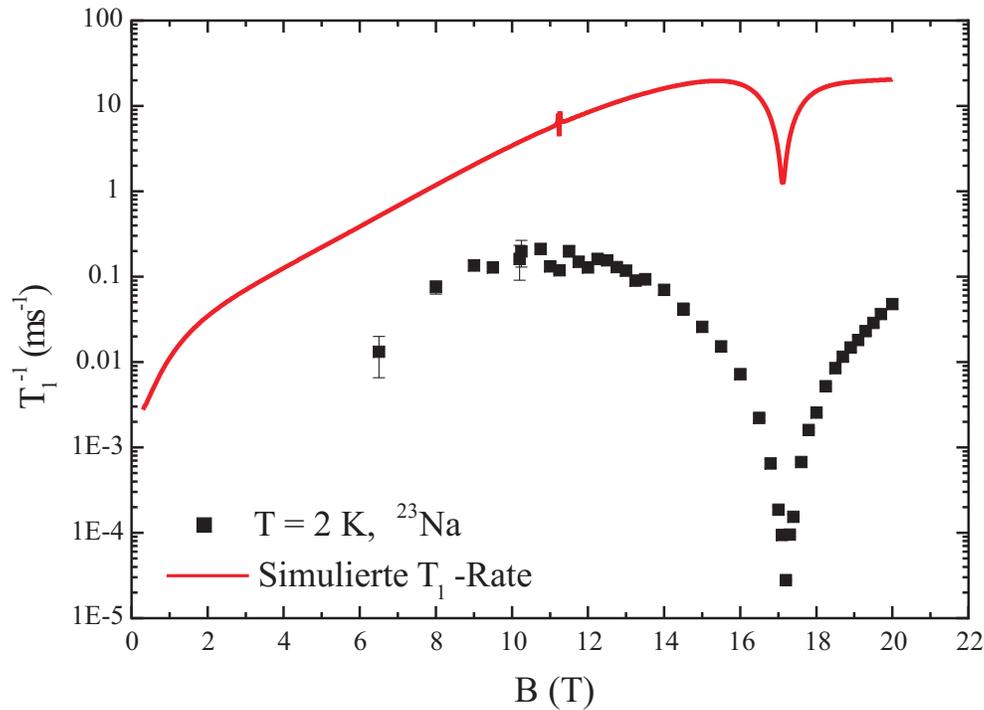


Abbildung 4.41: Vergleich zwischen experimenteller (schwarze Punkte) und simulierter (rote Kurve) T_1 -Rate.

$\nu = 0$. Das bedeutet, je höher die Larmorfrequenz des Kerns bei einem bestimmten magnetischen Feldwert ist, desto niedriger wird die T_1 -Rate erwartet. Dies wurde bei den temperaturabhängigen Messungen der beiden Kerne ^7Li und ^{23}Na jedoch nicht beobachtet (vgl. Abschnitt 4.2.1).

In Abb. 4.42 sind für die zwei Feldwerte $B = 12$ T im linken Bild und $B = 17.2$ T im rechten Bild die elektronischen Resonanzen der spektralen Dichte gezeigt. Die schwarze Lorentzkurve ist gemäß dem berechneten nullten und zweiten Moment nach Gleichung 4.14 dargestellt. Die vertikale blaue Linie kennzeichnet die ^{23}Na -Larmorfrequenz am entsprechenden Feldwert. Das berechnete zweite Moment beträgt $m_2 = 193 \cdot 10^3 \text{ MHz}^2$ bei $B = 12$ T und $m_2 = 81 \text{ MHz}^2$ bei $B = 17.2$ T für den $\nu = 0$ -Übergang. Die nullten Momente sind vergleichbar, sie betragen $m_0 = 14.2 \cdot 10^6 \text{ MHz}$ ($B = 12$ T) bzw. $m_0 = 22.5 \cdot 10^6 \text{ MHz}$ ($B = 17.2$ T). Die Berechnung der spektralen Dichte mittels dieser Linien, lieferte eine T_1 -Rate, wie sie in der roten Kurve in Abb. 4.41 sichtbar ist. Die berechneten und die experimentellen Werte unterscheiden sich jedoch um mehrere Größenordnungen.

Im Falle einer Verschmälerung der elektronischen Resonanzen, wie sie beispielsweise durch eine Austauschverschmälerung entstehen könnte, würde sich auch die berechnete longitudinale Relaxationsrate der Kerne reduzieren. Um dieses Szenario nachzubilden, wurden die berechneten zweiten Momente mit einem zusätzlichen Faktor α verkleinert. Durch diese

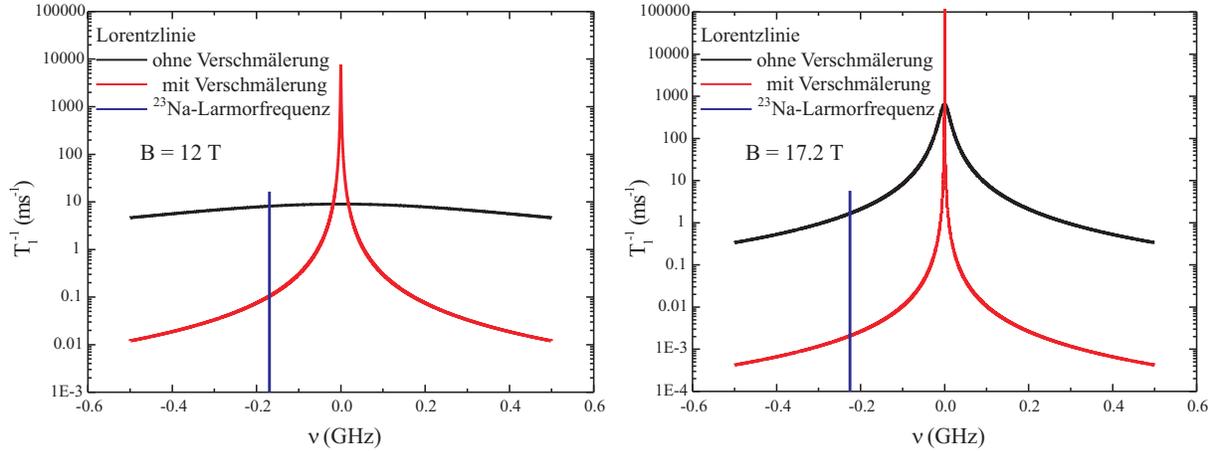


Abbildung 4.42: Lorentzförmige Resonanzen der Fe^{III} -Spins um $\nu = 0$ bei $B = 12 \text{ T}$ (links) und $B = 17.2 \text{ T}$ (rechts). Die schwarzen Kurven haben eine Breite entsprechend dem zweiten Moment, die roten Kurven sind mit einer zusätzlichen Verschmälerung berechnet. Die blaue Linie entspricht der ^{23}Na -Larmorfrequenz.

Modifikation wird Gleichung 4.14 zu:

$$f(\nu)|_{\nu \approx \nu_0} = \frac{m_0 \sqrt{\alpha m_2 2 \ln 2}}{(\nu - \nu_0)^2 + \alpha m_2 2 \ln 2} \quad (4.17)$$

Die resultierenden Lorentzlinien sind für die Feldwerte $B = 12 \text{ T}$ und $B = 17.2 \text{ T}$ in Abb. 4.42 in rot dargestellt, die mit einem Faktor $\alpha = 1.25 \cdot 10^{-3}$ berechnet wurden. Die Verringerung der T_1 -Rate am Ort der Larmorfrequenz im gezeigten Spektrum ist deutlich erkennbar.

Die mit dem Faktor α simulierte feldabhängige T_1 -Rate ist in Abb. 4.43 wiedergegeben. Es wird eine sehr gute Übereinstimmung zwischen der berechneten und der experimentellen longitudinalen Relaxationsrate sichtbar. Die berechnete Kurve verläuft zu kleineren Feldern leicht oberhalb der gemessenen Daten und im oberen Feldbereich stimmen die Form beider Kurven nicht exakt überein. Durch die Anpassung der Breite der elektronischen Resonanzen sind die berechneten und experimentellen Daten in mehreren Punkten in Einklang gebracht: so stimmen die Absolutwerte der Rate größtenteils überein, der symmetrische Verlauf der T_1 -Rate um das Levelcrossing ist widergespiegelt und die im vorangegangenen Abschnitt analysierten Punkte, in der die Rate deutlich unterdrückt wird, werden in der Simulation am Levelcrossing und bei $B = 17.2 \text{ T}$ reflektiert.

Zum Vergleich sind in Abb. 4.44 die spektralen Dichten des $\text{Na}@\text{Fe}_6(\text{tea})_6$ -Rings aufgetragen. Die Darstellung erforderte eine unterschiedliche Skalierung der Fluktuationsstärke in z -Richtung. Die Intensität entlang der Linie der ^{23}Na -Larmorfrequenz ist jeweils als T_1 -Rate in den Abbildungen 4.41 und 4.43 aufgetragen.

Die Verschmälerung der elektronischen Resonanzen führt im rechten Bild gleichzeitig zu einer erhöhten Intensität im Zentrum der Resonanz um $\nu = 0$. Die Linie der Larmorfrequenz

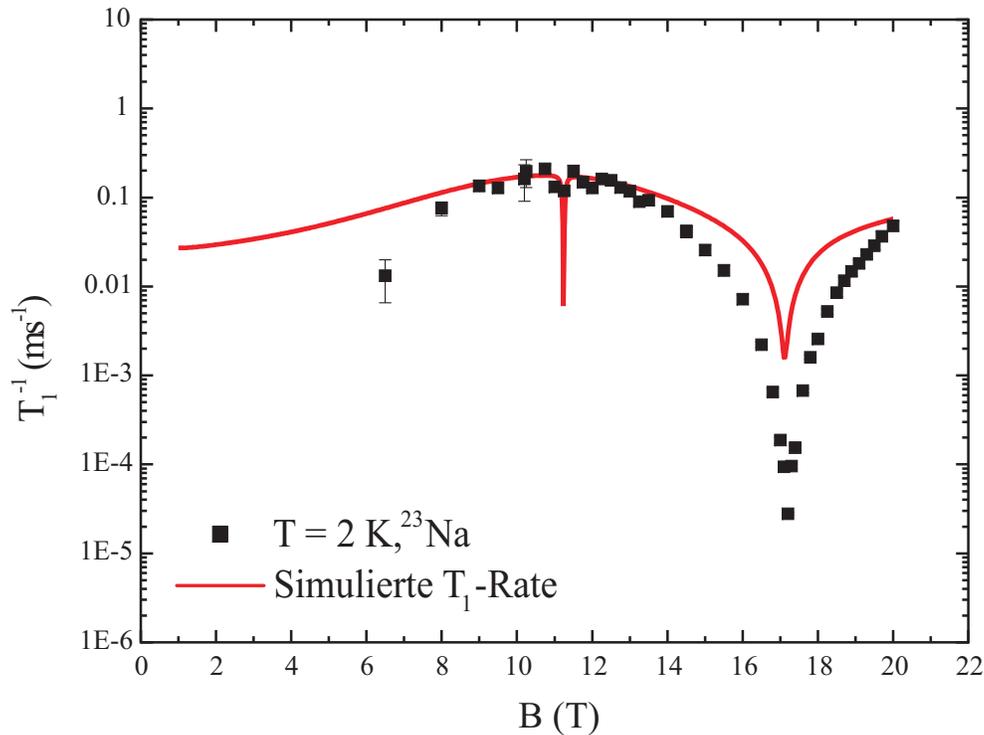


Abbildung 4.43: Vergleich zwischen experimenteller und simulierter T_1 -Rate. Die Simulation erfolgte mittels einer verschmälerten elektronischen Resonanz bei $\nu = 0$ (für Details siehe Text).

des ^{23}Na durchläuft ein Gebiet symmetrisch hoher Intensität um das Levelcrossing, wie es auch im Experiment beobachtet wird. Die Larmorfrequenz verlässt an zwei Stellen das Gebiet der hohen elektronischen Fluktuationen, am Levelcrossing und bei höherem Feld. Im Bereich des Levelcrossing tritt der Einbruch der T_1 -Rate nur in einem kleinen Feldbereich auf. Im Experiment bei $T = 221 \text{ mK}$ zeigt sich dieser Einbruch besonders deutlich. Die Kurve bei $T = 2 \text{ K}$ kann diesen Bereich nur andeuten, die Messpunkte unterliegen einer zu großen Streuung, um eindeutige Aussagen machen zu können. Der starke Abfall der experimentellen Werte um $B = 17.2 \text{ T}$ wird durch die Simulation sehr gut wiedergegeben. Es zeigte sich, dass die Bestimmung der longitudinalen Relaxationsrate T_1^{-1} Hinweise auf eine extreme Verschmälerung der elektronischen Resonanzen um $\nu = 0$ gibt. Die spektralen Linien der Fluktuationen um $\nu = 0$ sind um einen Faktor $\alpha = 1.25 \cdot 10^{-3}$ kleiner, als durch das zweite Moment m_2 erwartet. Die Berechnung der longitudinalen Relaxationsrate mit einer um den Faktor α konstant kleineren Breite der Resonanzen, liefert über den gesamten, dem Experiment zugänglichen, Messbereich eine hohe Konformität der Messergebnisse mit der Simulation. Allerdings muß beachtet werden, dass die genaue Linienform der $\nu = 0$ -Resonanz nicht bekannt ist. Die Annahme eine verschmälerten Lorentzlinie ist lediglich ein erster Ansatz. Die Abweichungen zwischen dem Experiment und der Simulation deuten an, dass es sicherlich Abweichungen von der Lorentzform gibt.

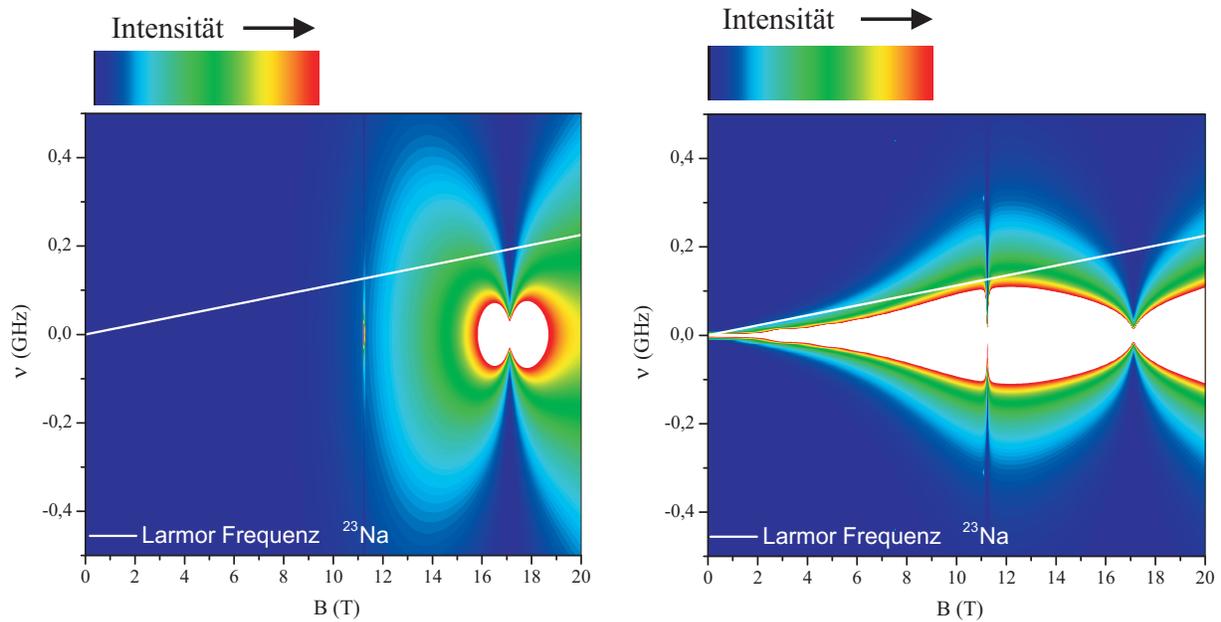


Abbildung 4.44: Vergleich der spektralen Dichten berechnet nach dem zweiten Moment (links) und mit zusätzlichem Verschmälerrungsfaktor α (rechts) bei einer Temperatur $T = 2$ K. Zu beachten ist die unterschiedliche Skalierung der Intensität beider Diagramme (siehe Text).

Ein weiterer interessanter Test, der zeigt, wie aussagekräftig die Simulation ist, stellt die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit dar. Der Vergleich der Messungen bei $T = 2$ K und $T = 221$ mK ist in Abb. 4.45 dargestellt. Die Simulation der blauen Kurve wurde mit einer Austauschkonstanten $J = -23.9$ K und $T = 221$ mK durchgeführt. Abgesehen von J und der unterschiedlichen Temperatur wurden für beide Rechnungen die gleichen Parameter verwendet ($\alpha = 1.25 \cdot 10^{-3}$). Der veränderte Wert der Austauschkonstanten führt zu einer Verschiebung des Levelcrossings zu höherem Feld, ändert jedoch nichts an den Absolutwerten der Relaxationsrate. Wie im Experiment stimmen die absoluten T_1 -Raten beider Simulationen im Levelcrossing überein.

Der Einfluss der unterschiedlichen Temperaturen zeigt sich deutlich an den Flanken der Kurve. Der Boltzmannfaktor führt bei diesen Temperaturen zu einer niedrigen Besetzung des elektronischen $S = 1$ -Zustands außerhalb des Levelcrossings. Deshalb fallen die Flanken der T_1 -Rate bei $T = 221$ mK sehr steil ab. Dies wird in der Simulation widerspiegelt, die Flanken der experimentellen und der berechneten Kurve fallen in gleichem Maße ab.

4.6.4 Numerische Analyse der magnetfeldabhängigen ${}^7\text{Li}$ - T_1 -Raten

Die Analyse der Daten des ${}^7\text{Li}$ -Clusters wurde analog zur Analyse des ${}^{23}\text{Na}$ -Rings durchgeführt. Aufgrund der Austauschkonstanten $J = -18.2$ K liegt das zweite Levelcrossing ($S = 1 \leftrightarrow S = 2$) im Bereich unterhalb von $B = 20$ T und konnte im Experiment bestimmt werden. Wird die longitudinale Relaxationsrate anhand von elektronischen Resonanzen errechnet, deren Breite dem zweiten Moment entspricht, erhält man die in Abb. 4.46 dar-

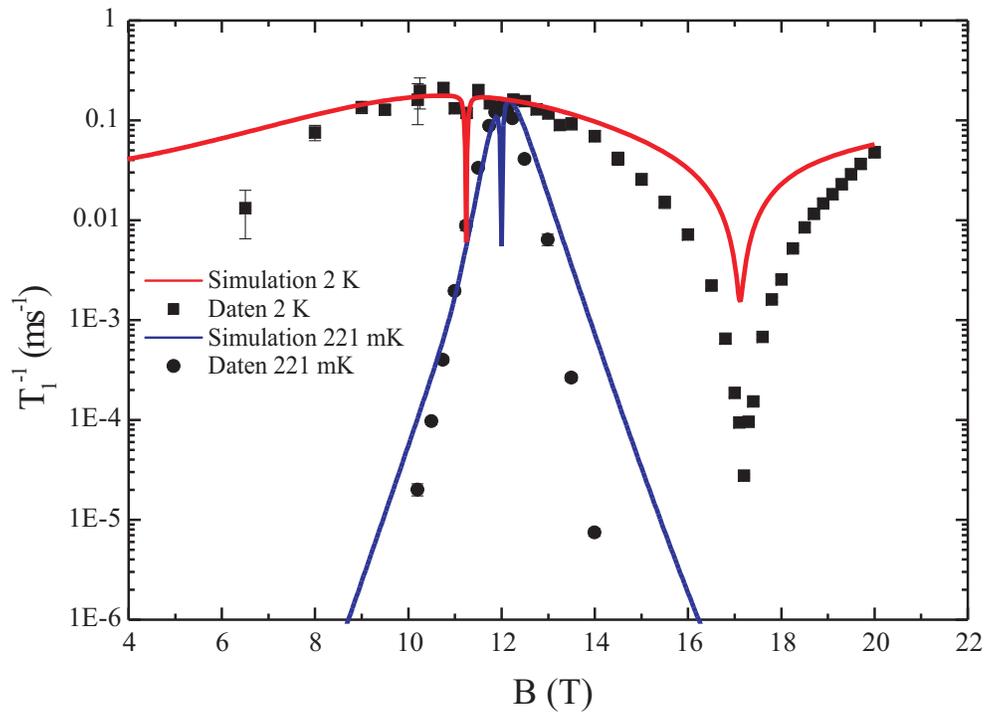


Abbildung 4.45: Experimentelle und berechnete T_1 -Rate bei $T = 2\text{ K}$ (schwarze Punkte und rote Kurve) und $T = 221\text{ mK}$ (schwarze Kreise und blaue Kurve).

gestellte Kurve. Deutlich zu sehen sind die beiden Levelcrossings und der tiefe Einschnitt der T_1 -Rate bei $B = 13.8\text{ T}$. Jedoch ist, ähnlich zur Simulation des ^{23}Na -Clusters, die berechnete longitudinale Relaxationsrate um zwei Größenordnungen größer, als im Experiment.

Wird die Breite der elektronischen Resonanzen um $\nu = 0$ verringert, ergibt sich nach erneuter Berechnung der longitudinalen Relaxationsrate die in Abb. 4.47 gezeigte Kurve. Der Faktor α wurde so gewählt, dass die Raten oberhalb des Levelcrossings übereinstimmen. Im Gegensatz zum Wert beim Natriumcluster beträgt der Faktor für den Lithiumring: $\alpha(^7\text{Li}) = 2.5 \cdot 10^{-3}$, was einer zusätzlichen Verkleinerung des zweiten Moments um den Faktor zwei entspricht im Vergleich zum ^{23}Na .

Die longitudinalen Relaxationsraten der beiden Kerne sind wie folgt vergleichbar: die höhere Rate der ^7Li - T_1 -Messung lässt sich durch die höhere Larmorfrequenz erklären ($\gamma_{^7\text{Li}}^2 / \gamma_{^{23}\text{Na}}^2 = \gamma^2 = 2.16$). Rechnet man den Faktor γ^2 aus den Daten heraus, ergibt sich die in Abb. 4.48 gezeigte Situation. Die T_1 -Raten sind dabei über dem Quotienten aus magnetischem Feld B und der Austauschkonstanten J aufgetragen, um die Feldabhängigkeit beider Ringe vergleichbar zu machen. Es zeigt sich, dass der Lithium- und der Natriumkern ein gleiches Fluktuationsspektrum sehen. Obwohl die Larmorfrequenz des ^{23}Na deutlich kleiner ist, als die von ^7Li , ergeben sich keine erhöhten T_1 -Raten in der Natriummessung.

Die berechnete spektrale Dichte des $\text{Li@Fe}_6(\text{tea})_6$ -Clusters ist in Abb. 4.49 dargestellt. Die

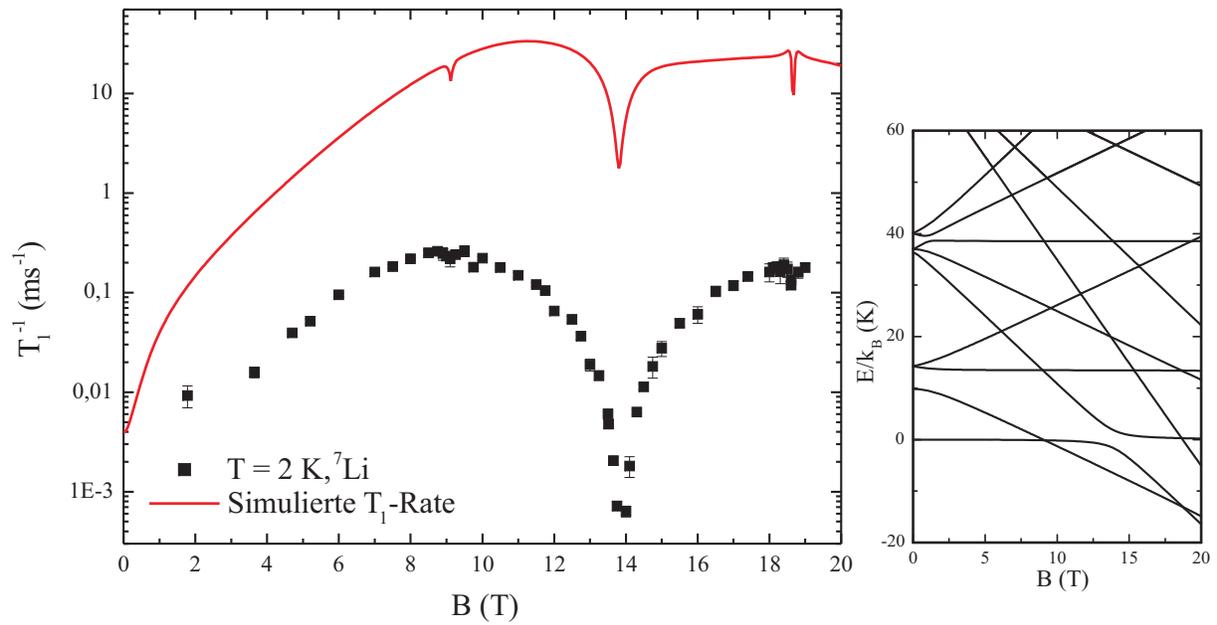


Abbildung 4.46: Experimentelle und berechnete T_1 -Rate bei $T = 2$ K (schwarze Punkte und rote Kurve). Rechts: berechnetes Energieniveauschema des Li-Clusters.

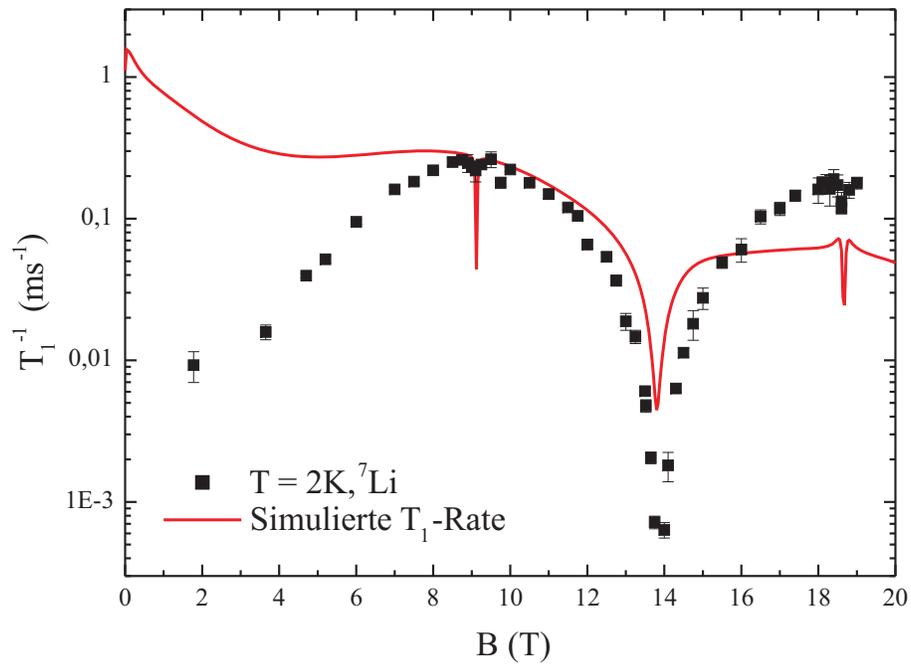


Abbildung 4.47: Experimentelle (schwarze Punkte) und berechnete (rote Kurve) T_1 -Rate bei $T = 2$ K.

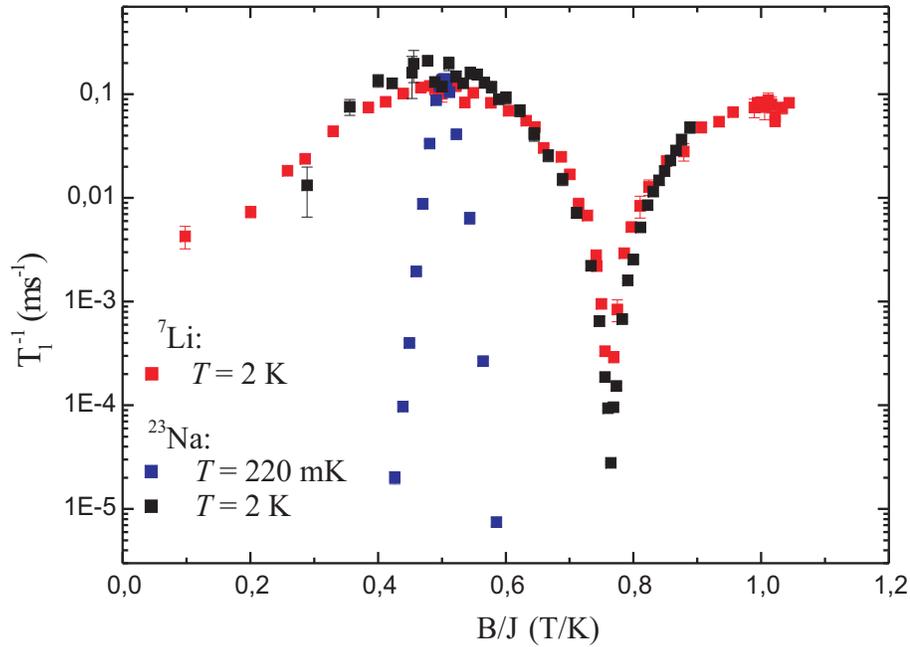


Abbildung 4.48: Vergleich der feldabhängigen T_1 -Raten bei $T = 2\text{ K}$ von ${}^7\text{Li}$ (rote) und ${}^{23}\text{Na}$ (schwarze) und bei $T = 220\text{ mK}$ von ${}^{23}\text{Na}$ (blaue Punkte). Die Raten der Lithiummessung sind mit $1/\gamma^2$ skaliert.

der T_1 -Rate entsprechende Intensität reicht von geringer (≈ 0 , blaue Farbe) bis zu hoher Intensität (weiß). Der Feldbereich 0 bis 20 T sind im Frequenzbereich von -500 MHz bis 500 MHz gezeigt. Die beiden Levelcrossings bei $B = 9.15\text{ T}$ und $B = 18.76\text{ T}$ sind anhand der schmalen Einschnitte in die elektronische Resonanz zu sehen. Noch deutlicher erscheint die Einschnürung der Resonanz bei $B = 13.8\text{ T}$. Auch in dieser Simulation zeigen sich markante Abweichungen zum Experiment. Bei kleinen Feldern verläuft die Gerade der ${}^7\text{Li}$ -Larmorfrequenz durch den Bereich der sehr hohen Intensität und führt zu schneller Relaxation. Im Gegensatz dazu zeigt das Experiment einen Abfall der Rate zu kleinen magnetischen Feldern. Im asymmetrischen Verlauf der berechneten T_1 -Rate wird deutlich, dass oberhalb des ersten Levelcrossings die Larmorfrequenz aus dem Gebiet hoher Intensität herausläuft. Insgesamt wird durch die Berechnung der spektralen Dichte die gemessene T_1 -Rate sehr gut wiedergespiegelt. Die drei signifikanten Punkte, bestehend aus erstem Levelcrossing, dem tiefen Einschnitt der Rate zwischen erstem und zweitem Levelcrossing sowie dem zweiten Levelcrossing, sind in der Rechnung sichtbar.

Der Vergleich der Ergebnisse des Lithiums mit den am Lithiumring gemessenen Protonen ergibt den bekannten Verlauf der T_1 -Rate am Levelcrossing. Im Gegensatz zu der erniedrigten Rate des Lithiums, ist in Abb. 4.50 sichtbar, dass Protonen einen zusätzlichen Peak am Levelcrossing zeigen. Um den Absolutwert der Rate an das Experiment anzupassen, musste ein Faktor α gewählt werden, der mit dem Parameter der Auswertung der Lithiumdaten vergleichbar ist ($\alpha_{1H} = 0.005$). Jedoch besteht das Protonensignal aus vielen Einzelsignalen, was eine genaue Analyse ausschließt.

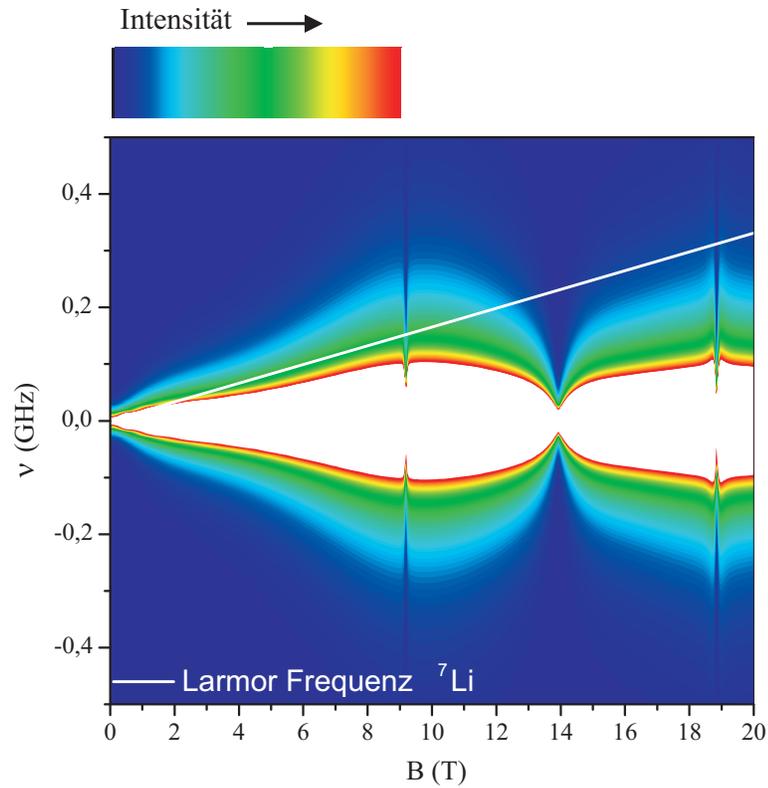


Abbildung 4.49: Berechnete spektrale Dichte von $\text{Li@Fe}_6(\text{tea})_6$ bei $T = 2 \text{ K}$. Die weiße Linie entspricht der ${}^7\text{Li}$ -Larmorfrequenz.

Die berechnete spektrale Dichte ist in Abb. 4.51 dargestellt. Die beiden Levelcrossings zwischen $S = 0$ und $S = 1$ sowie zwischen $S = 1$ und $S = 2$ sind durch fast senkrechte Linien erkennbar. Die Resonanz um $\nu = 0$ verbreitert sich mit zunehmendem Feld, zeigt jedoch ebenfalls eine Verjüngung zwischen den ersten beiden Levelcrossings.

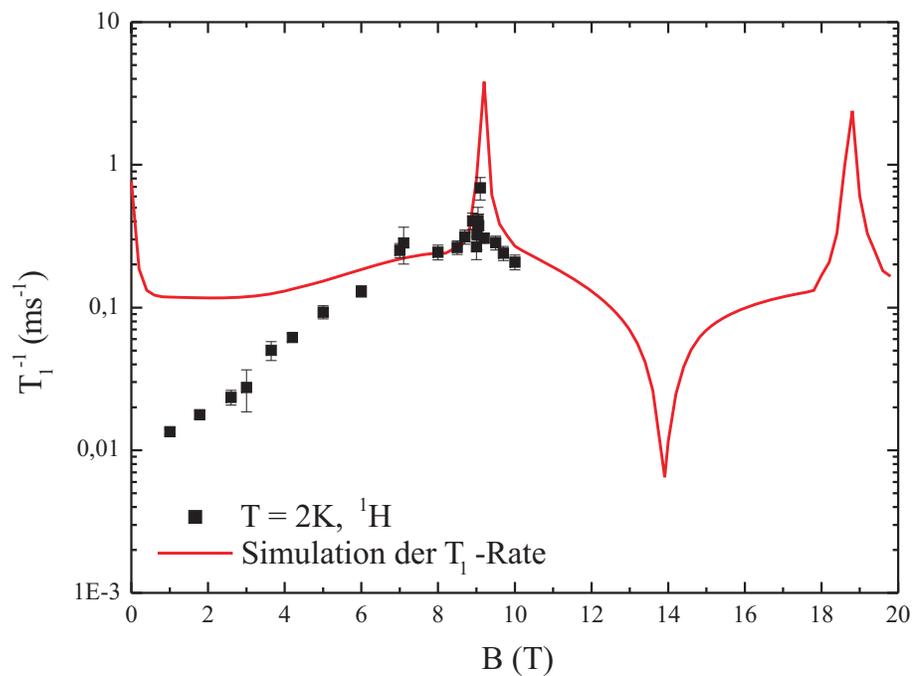


Abbildung 4.50: Berechnete longitudinale T_1 -Rate für ein ausgewähltes Proton am $\text{Li@Fe}_6(\text{tea})_6$ -Ring bei $T = 2\text{ K}$.

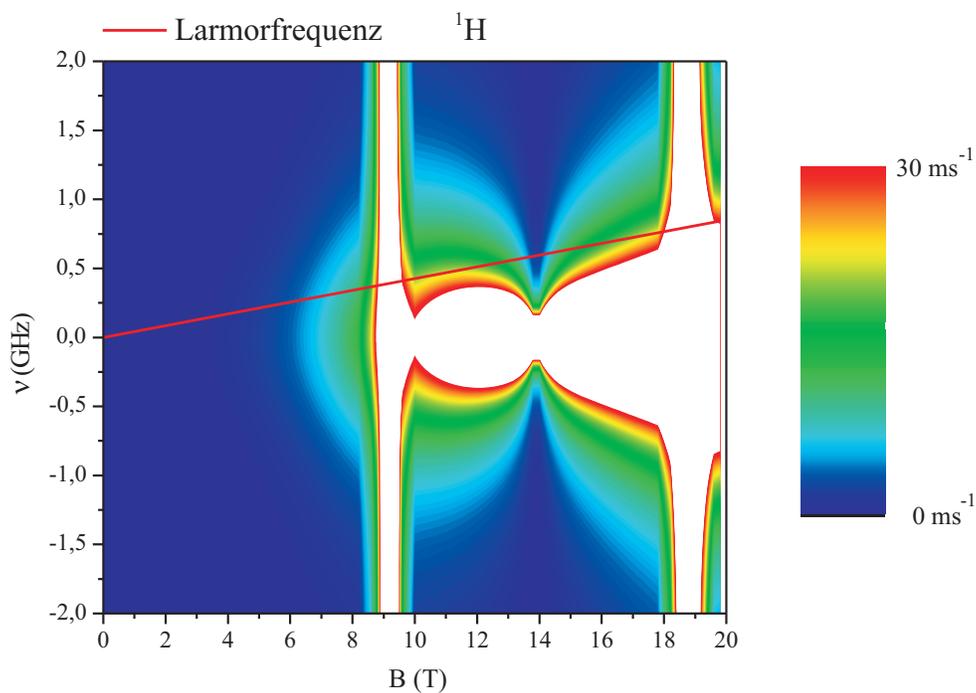


Abbildung 4.51: Berechnete spektrale Dichte von $\text{Li@Fe}_6(\text{tea})_6$ für ein einzelnes Proton bei $T = 2\text{ K}$. Die rote Linie entspricht der ^1H -Larmorfrequenz.

Kapitel 5

Untersuchung des Phasenübergangs beim zyklischen Eisenrad $\text{Cs@Fe}_8(\text{tea})_8$

Der zyklische Eisencluster $[\text{Cs@Fe}_8\{\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\}_8]\text{Cl}$, kurz Cs@Fe_8 , war bereits mehrfach Gegenstand der Forschung. Dabei wurden zahlreiche Untersuchungsmethoden wie Magnetisierungsmessungen, ESR, Neutronenstreuung oder Drehmoment-Magnetometrie eingesetzt, um die magnetischen Eigenschaften des Rings zu charakterisieren. In den meisten Punkten entsprechen die Ergebnisse für den Fe_8 -Ring denen der Fe_6 -Ringe. Ein besonders interessantes Ergebnis fand O. Waldmann mittels Drehmoment-Magnetometrie. Untersuchungen im Bereich des 1. Levelcrossings deuten auf einen Phasenübergang bei sehr tiefen Temperaturen hin. Zur genaueren Untersuchung der Natur dieses Phasenübergangs (z.B. ob es sich um eine Art Jahn-Teller-Übergang handelt) bot sich die NMR als Untersuchungsmethode an. Die folgenden NMR-Messungen wurden im Rahmen eines Gastaufenthaltes am Hochfeldmagnetlabor/CNRS¹ Grenoble durchgeführt.

5.1 Der Spincluster $\text{Cs@Fe}_8(\text{tea})_8$

Der Ring $\text{Cs@Fe}_8\text{Cs@Fe}_8$ ist aus acht sauerstoffverbrückten Fe^{III} -Atomen aufgebaut und ist ein weiteres Beispiel für die Gruppe der zyklischen Eisencluster. Der Ring wurde ebenfalls in der Gruppe von Saalfrank synthetisiert und beschrieben [17]. Die Raumgruppe des Rings ist $\text{P}21/\text{n}$ und hat in guter Näherung C_4 -Symmetrie entlang der Symmetrieachse c des Moleküls, wobei die Abstände der Eisenatome zwischen 3.143 und 3.162 Å variieren, die Innenwinkel ihrer Verbindungsachse zwischen $135,17^\circ$ und $133,33^\circ$.

Das Cs-Ion befindet sich senkrecht über dem Zentrum des Kations, etwa 0.5 Å in Richtung des Chloridanions verschoben (in Abbildung 5.1 nicht eingezeichnet). Dabei wird es von den acht $\mu_3\text{O}$ -Atomen quadratisch-antiprismatisch koordiniert. Die Kristalle wachsen in bernsteinfarbenen Plättchen; eine typische Größe ist 2 x 3 x 0.5 (Länge, Breite, Höhe in

¹Centre national de la recherche scientifique

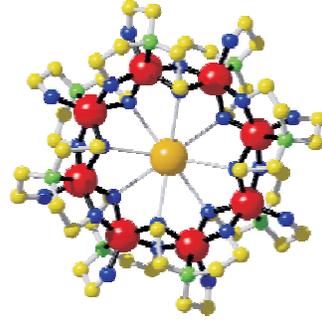


Abbildung 5.1: Struktur von $\text{Cs@Fe}_8(\text{tea})_8$. Im Zentrum das Cs-Ion, umgeben von einem Ring aus acht Eisen(III)-Ionen (rot), an das Cäsium koordiniert ist der Sauerstoff (blau, helle Linien), Stickstoff (grün) und Kohlenstoff (gelb).

mm). Das Kristallwachstum erfolgt dergestalt, dass die Ringebene mit der Grundfläche des Plättchens zusammenfällt, was die Orientierung im Experiment sehr vereinfacht.

Waldmann [21] berichtete erstmals über die magnetischen Eigenschaften. Bei der Kristallisation der Ringe kann man auf verschiedene Lösungsmittel zurückgreifen. Beim Ausfällen der Kristalle aus der Lösung lagern sich im Kristall die Lösungsmittelmoleküle zwischen den Eisenringen an, die selbst unverändert bleiben. Durch die verschiedenen Größen der Lösungsmittelmoleküle wird der Abstand der Ringe variiert, wodurch die intermolekularen Wechselwirkungen direkt beeinflusst werden. Die intramolekularen Wechselwirkungen bleiben durch die unveränderte Ringgeometrie unbeeinflusst, wie Waldmann auch gezeigt hat.

5.1.1 Magnetische Drehmomentmessungen

Waldmann berichtete von Drehmomentmessungen an verschiedenen Einzelkristallen des Cs@Fe_8 -Rings [3]. Bild 5.2 zeigt das Drehmoment bis zu einem Feld von 28 T. Dabei wurden die ersten drei Kreuzungspunkte unter einem Winkel $\varphi \approx 90^\circ$ zwischen der Symmetrieachse des Rings und dem äußeren Magnetfeld untersucht. Es zeigten sich Anomalien im Bereich der Kreuzungspunkte, die insbesondere in der Ableitung des Drehmoments (kleines Bild rechts) ersichtlich werden. In den Bereichen der Kreuzungspunkte, bei 7.7 T, 16.5 T und 24 T, zeigt das Drehmoment eine lineare Feldabhängigkeit. Die Abbildungen 5.3 zeigen $d\tau/dB$ in der linken Abbildung und das hieraus gewonnene B - T -Phasendiagramm rechts daneben. Die Ableitungen des Drehmoments sind über der Temperatur aufgetragen, wie sie aus verschiedenen Messungen zwischen 55 mK und 1 K erhalten wurden. Die Kurven $d\tau/dB$ zeigen eine Gauss-förmige Linienform, deren Breite Γ aufgrund der sinkenden Temperatur abnimmt. Unterhalb einer kritischen Temperatur T_C hingegen, bei etwa 650 mK, bilden sich durch den linearen Verlauf des Drehmoments plateauartige Kurven aus, deren Breite mit abnehmender Temperatur zunimmt. Der rechte Teil der Abbildung 5.3 deutet den Phasenbereich an. Die eingezeichneten gefüllten Punkte entsprechen der Lini-

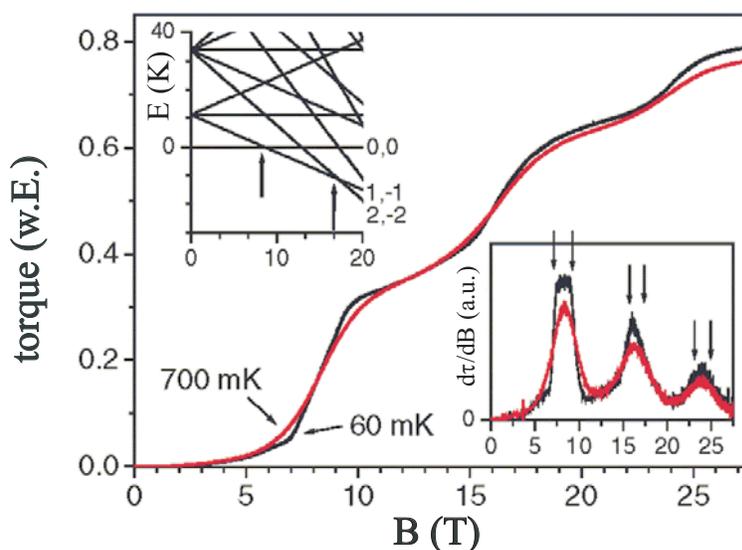


Abbildung 5.2: Feldabhängigkeit des Drehmoments τ , bei einer Temperatur von 60 mK (schwarz) und 700 mK (rot) unter einem Winkel von 93.6° zwischen der Symmetrieachse c bezüglich des äußeren Feldes. Links im Bild ist das berechnete Energieniveauschema unter Vernachlässigung der magnetischen Anisotropie, rechts die Ableitungen des Drehmoments ($d\tau/dB$) gezeigt ($J = -20.6$ K. Die Pfeile links deuten die beiden Kreuzungspunkte an, rechts den Beginn der Anomalie; die beteiligten Niveaus sind mit S,M gekennzeichnet) [3].

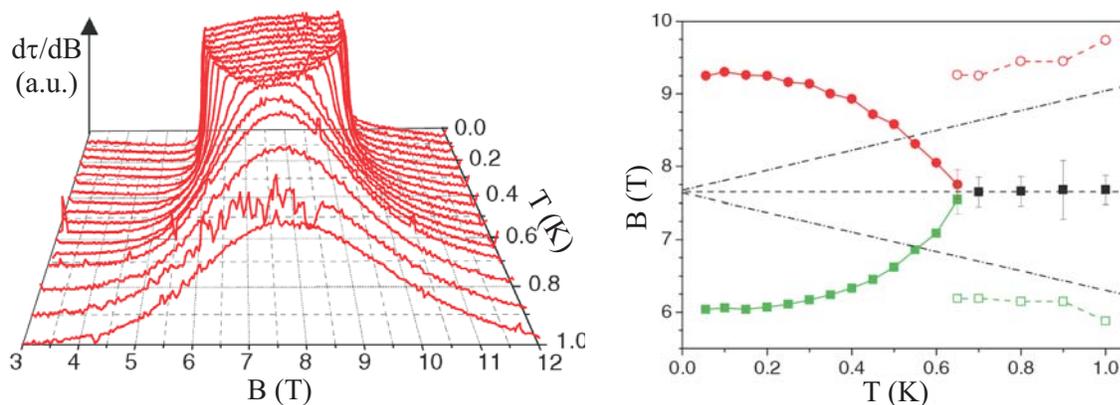


Abbildung 5.3: Linkes Bild: $d\tau/dB$ am ersten Kreuzungspunkt im Temperaturbereich von 55 mK bis 1 K. Rechtes Bild: dazugehöriges Phasendiagramm um den ersten Kreuzungspunkt über der Temperatur aufgetragen. Die gefüllten Symbole deuten die kritischen Felder an, die offenen Symbole stehen für den Feldwert des halben Maximalwertes oberhalb von T_C . Die gestrichelte Linie entspricht dem Kreuzungspunkt, die strichpunktierte Linie ist der Feldwert bei halber Linienbreite, welchen man für thermische Verbreiterung erwarten würde [3].

enposition der Gausslinie oberhalb der kritischen Temperatur T_C . Unterhalb von T_C sind die Punkte durch den Knick in der $d\tau/dB$ -Kurve gegeben und bilden die Phasengrenze ab. Ebenso eingezeichnet ist der Feldwert des Levelcrossings und die Position des erwarteten halben Maximums der Linie, die man durch thermische Verbreiterung erwarten würde. Die zugehörigen gemessenen Punkte oberhalb der kritischen Temperatur T_C sind zusätzlich eingetragen. Man erkennt, dass unterhalb der kritischen Temperatur T_C eine Phase entsteht, die sich durch Anomalien in der Drehmomentmessung auszeichnet.

Diese Drehmomentdaten geben bereits starke Hinweise auf einen Phasenübergang. Als Ursache für diese Anomalien wurden zwei mögliche Szenarien bedacht: zum einen, eine magnetische Ordnung zwischen den einzelnen Cluster, zum anderen einen magnetoelastischen Effekt. Eine magnetische Ordnung ist unwahrscheinlich, da die Dipolwechselwirkung zwischen den einzelnen Clustern sehr schwach ist (sie liegt im Bereich von weniger als 10 mK). Durch den großen Abstand der Cluster untereinander gibt es auch keinen Austauschpfad. Die Anomalien tauchen bei verschiedenen $\text{Cs@Fe}_8(\text{tea})_8$ -Proben auf, die mit unterschiedlichen Lösungsmitteln hergestellt wurden. Eine Austauschwechselwirkung hingegen, wäre stark vom Lösungsmittel und der Kristallstruktur abhängig, weswegen man diese auch ausschließen kann.

Durch die Entartung der elektronischen Niveaus des Grundzustands im Levelcrossing, wurde ein magnetoelastischer Effekt vorgeschlagen, bei dem sich die Struktur des Ringes in einem Bereich um das Levelcrossing verändert. Eine Verformung des Moleküls führt zu einer Mischung der beiden Grundzustandsniveaus, was wiederum zu einer gegenseitigen Abstoßung der beiden beteiligten Levels führt. Dabei entsteht eine Lücke zwischen den beiden vorher entarteten Energieniveaus der Größe Δ und der Grundzustand wird um die Größe $\Delta/2$ abgesenkt.

Eine genauere Untersuchung der Phase um das erste Levelcrossing wird in den nächsten Abschnitten erläutert.

5.2 NMR Untersuchungen an $\text{Cs@Fe}_8(\text{tea})_8$

Der nachfolgende Teil der Arbeit wurde am Hochfeldmagnetlabor in Grenoble gemessen. Besonders wichtig für diese Messungen war die Möglichkeit, gleichzeitig bei sehr tiefen Temperaturen und hohen magnetischen Feldern, Experimente durchführen zu können, um die Phase weiter zu charakterisieren. Anhand des zentralen Alkaliatoms ^{133}Cs wurde die Quadrupolaufspaltung untersucht. Das Verhalten der longitudinalen Relaxationsrate um das Levelcrossing wurde bestimmt, um diese mit den Ergebnissen des Natrium-Clusters vergleichen zu können. Für die mikroskopische Untersuchung der Phase wurden ^1H -NMR-Spektren und Relaxationsraten aufgenommen.

5.2.1 Quadrupolaufspaltung von ^{133}Cs

Bei einem Feld von $B = 5.8$ T wurde die Quadrupolaufspaltung von ^{133}Cs gemessen (Abb. 5.4). Es konnten fünf der erwarteten sieben Linien aufgelöst werden. Das verhältnismäßig

kleine Quadrupolmoment des ^{133}Cs von $Q = -3.43$ mb (im Vergleich zu ^{23}Na : $Q = 108.9$ mb) wird durch den großen Feldgradienten von $eq = -1.3(1) \cdot 10^{21} \frac{\text{V}}{\text{m}^2}$ [32] (^{23}Na : $eq = 4.78 \cdot 10^{20} \frac{\text{V}}{\text{m}^2}$) fast kompensiert. Man erhält eine Quadrupolfrequenz $\nu_Q = 55$ kHz. Dabei ist der Feldgradient, der die Polarisation der Elektronenhülle des betrachtenden Atoms beschreibt, bei ^{133}Cs um den Faktor 2.7 größer als beim viel kleineren Alkaliatom ^{23}Na .

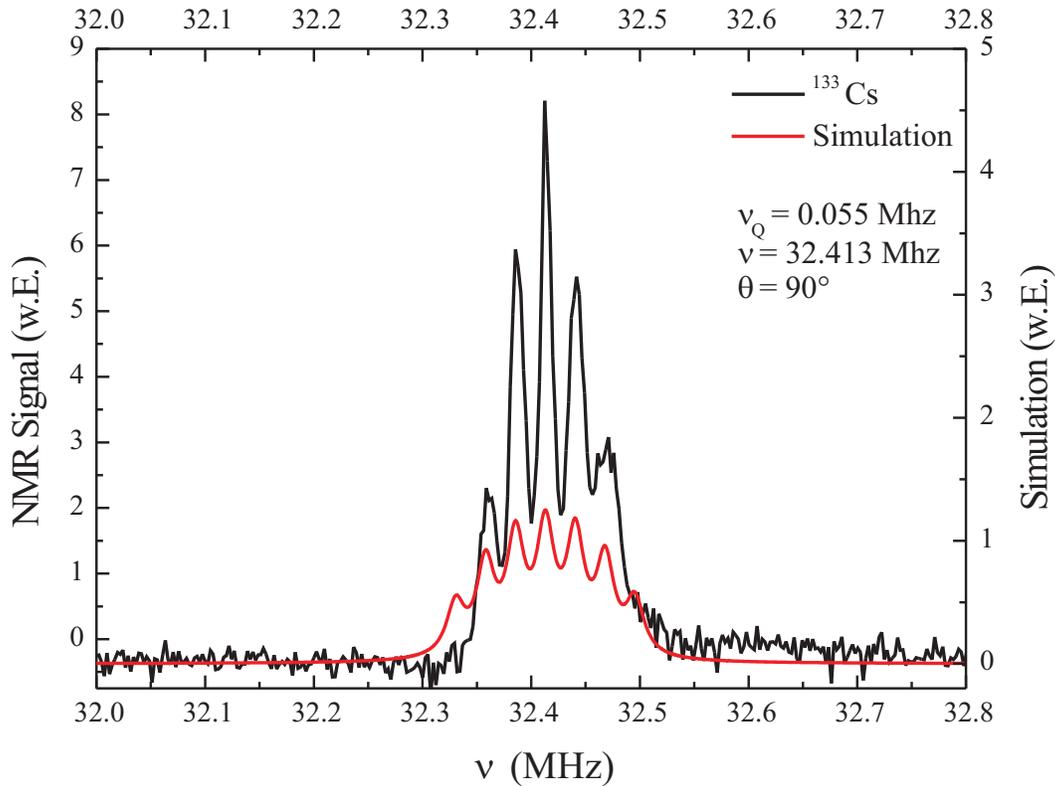


Abbildung 5.4: ^{133}Cs -Spektrum bei einer Temperatur von $T = 220$ mK und einem magnetischen Feld von $B = 5.8$ T. Die Orientierung des Feldgradienten zum äußeren Feld lag bei 90° . Dabei konnten 5 Linien aufgelöst werden. Die Simulation (rot) wurde mit den angegebenen Parametern durchgeführt.

5.2.2 T_1 -Rate von ^{133}Cs am Levelcrossing

Bei einer Temperatur von $T = 670$ mK wurde das Levelcrossing des Achterrings am Cäsium-Kern untersucht. Analog zu den Tieftemperaturmessungen an ^{23}Na zeigt sich das aktivierte Verhalten der Relaxation über die Energielücke zwischen den Energieniveaus $S = 0$ und $S = 1$, durch die steilen Flanken der T_1 -Rate außerhalb des Levelcrossings bei $B = 7.15$ T. Im Bereich des Levelcrossings um $B = 7.15$ T sieht man wieder den Knick der T_1 -Rate durch die Verschmälerung der elektronischen spektralen Dichte, wie sie bereits in Abschnitt 4.6.3 diskutiert wurde.

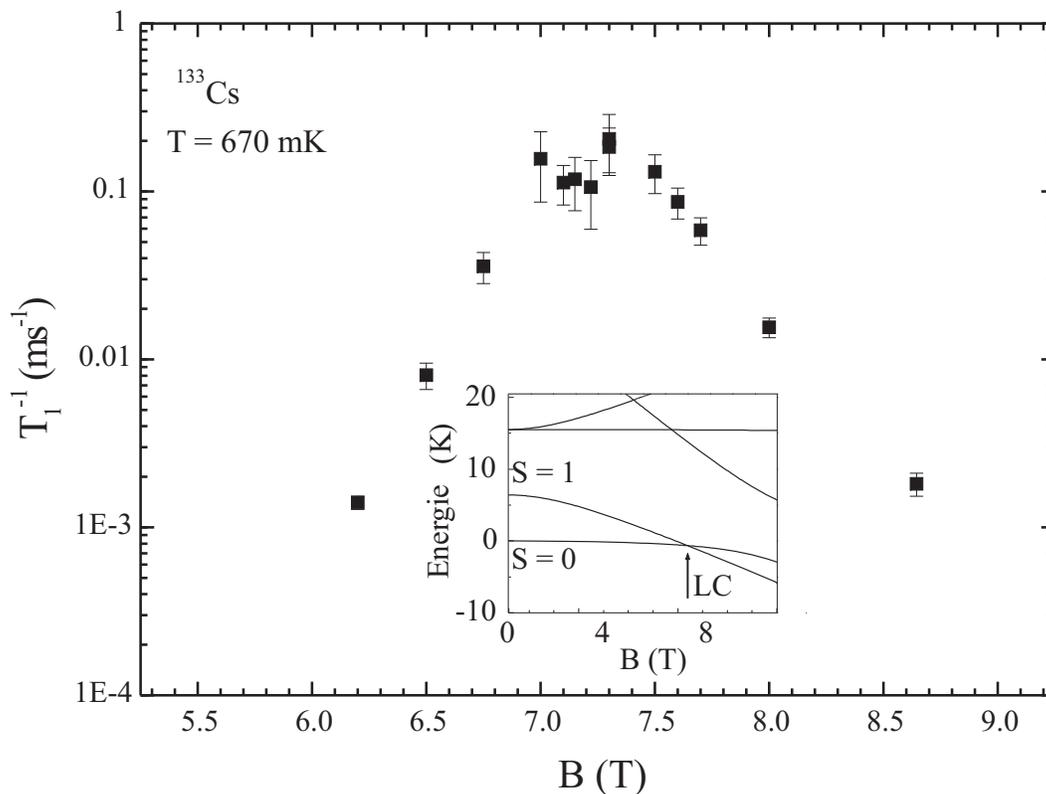


Abbildung 5.5: *Levelcrossing* zwischen $S = 0$ und $S = 1$ bei $B = 7.15$ T und $T = 670$ mK von $\text{Cs@Fe}_8(\text{tea})_8$. Zusätzlich eingefügt ist das berechnete Energiediagramm des Rings.

5.3 Untersuchung der Phase am ersten Levelcrossing mittels ^1H -NMR

Durch die Quasientartung am Levelcrossing sind die magnetischen Eigenschaften dieser Moleküle im Bereich um das Levelcrossing sehr empfindlich gegenüber Wechselwirkungen mit der Umgebung oder den magnetischen Nachbarmolekülen. Dies hat sich bereits bei den Drehmomentmessungen gezeigt, bei denen ein Phasenübergang unterhalb einer kritischen Temperatur von ≈ 700 mK festgestellt wurde. Als geeignete Sonde haben sich die Protonen angeboten. Durch ihre Vielzahl auf dem Ring (96, je 12 pro Fe^{III} -Ion) ergeben die Protonensignale Informationen von unterschiedlichen Bereichen des Rings. Dies hat sich als sehr nützlich erwiesen, um die Phase untersuchen zu können.

5.3.1 ^1H -NMR-Spektren

Um mikroskopische Einblicke in die Phase zu gewinnen, wurden an Einkristallen von $\text{Cs@Fe}_8(\text{tea})_8$ Protonenspektren aufgenommen, um damit die lokale Spinkonfiguration der Fe^{III} -Spins bestimmen zu können.

5.3.2 Magnetfeldabhängigkeit der ^1H -NMR-Spektren

Die Phasengrenze wurde wie folgt bestimmt: in 0.1 T-Schritten wurden die Protonenspektren gemessen. Bei jedem Feldwert wurde mit einer $\frac{\pi}{2}$ - τ - π Echosequenz in zehn Schritten zu 250 kHz das Zentrum der Protonenlinie bestimmt. Anhand des sprunghaften Anstiegs des linken Flügels der Linie in Abb. 5.6 kann man die Phasengrenze bestimmen. Der deutlich erhöhte Flügel des Spektrums bei $B = 6.3$ T deutet den Phasenbereich an. Mit der gleichen Methode wurde der obere Rand der Phase bestimmt, wobei hier die Grenze bei $B_{c2} = 9.7$ T lag. Insgesamt wurden sechs Kristalle untersucht. Die hier gezeigten Ergebnisse stammen

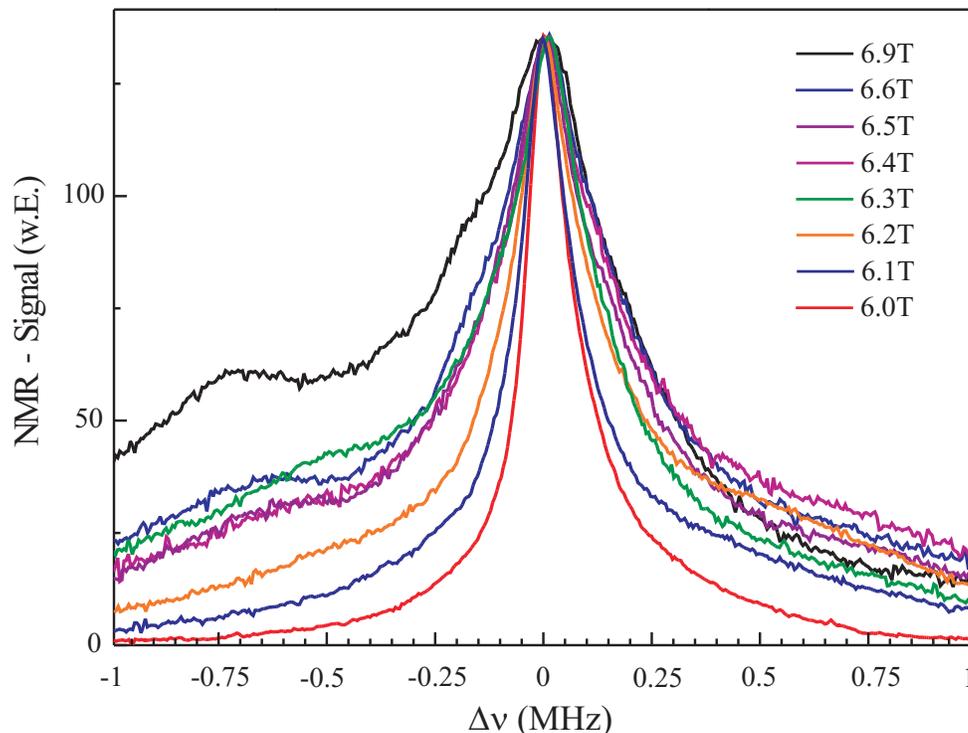


Abbildung 5.6: *Niederfeld-Grenze der Phase, aufgenommen bei $T = 105$ mK. Die Spektren wurden in der Höhe normiert. Man sieht den starken Anstieg des linken Flügels der Linie beim Phasenübergang zwischen 6.2 T (außerhalb) und 6.3 T (innerhalb der Phase).*

von einem Kristall mit einer Orientierung von $\varphi = 95(2)^\circ$ zwischen der c -Achse und dem magnetischen Feld.

Abbildung 5.7 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum bei $T = 105$ mK im Feldbereich zwischen $B = 6$ und 10 T. Aufgrund des gyromagnetischen Verhältnisses von Protonen $\gamma = 42.537$ MHz/T [33] verschiebt sich die Zentrallinie mit dem magnetischen Feld. Um diese Verschiebung zu umgehen, sind alle Spektren relativ zu $\nu_0 = \gamma B$ dargestellt. Unterhalb des kritischen Punktes B_{c1} ist bei einem Feld von 6 T eine einzelne NMR Linie, mit einer Breite (FWHM)² von 139 kHz zu sehen. Dieser Wert ist vergleichbar mit der Breite der

²Full Width at Half Maximum, (volle Breite auf halber Höhe)

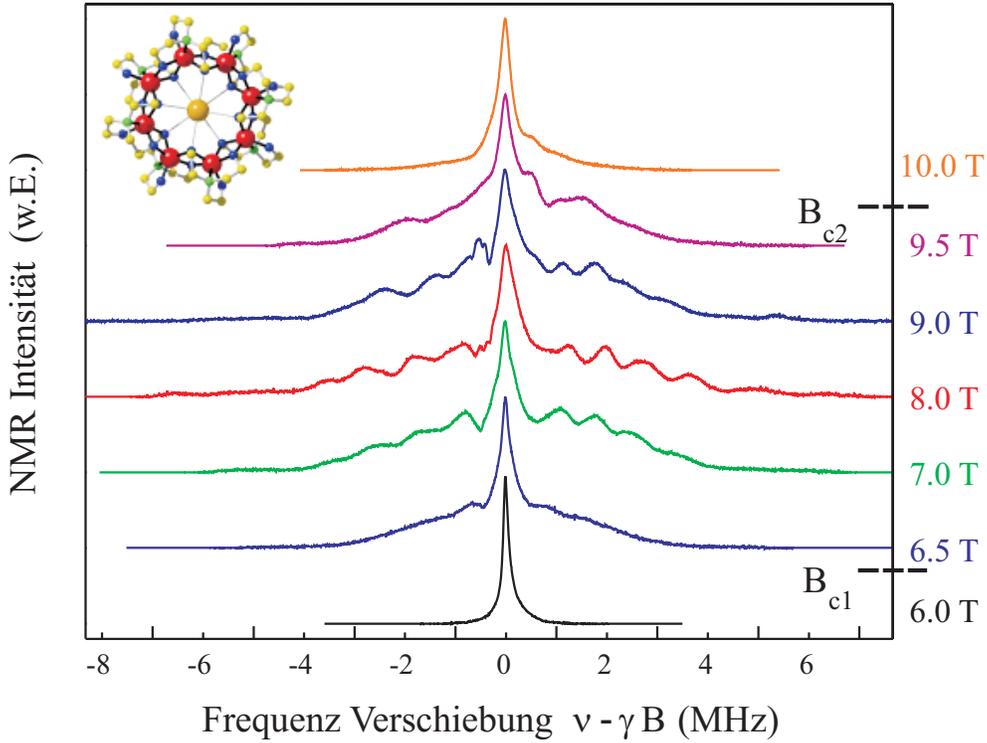


Abbildung 5.7: Feldabhängigkeit der ^1H -NMR-Spektren bei $T = 105 \text{ mK}$. Der Einsatz zeigt die Struktur von $\text{Cs@Fe}_8(\text{tea})_8$.

Protonenlinie von $\text{Fe}_6(\text{tea})_6$ bei einem Feld von 11.6 T weit unterhalb des Levelcrossings (15.63 T), der Wert lag hier bei 83 kHz [2]. Oberhalb des kritischen Feldes B_{c2} besteht das Spektrum aus einer leicht verbreiterten Linie mit einer Schulter auf der niederfrequenten Seite, wie sie ebenfalls bei $\text{Fe}_6(\text{tea})_6$ beobachtet werden konnte.

Außerhalb des Levelcrossings kann man die Energie eines Protonenspins I wie folgt angeben:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}_1 &= \hbar\gamma_I B I^Z \\
 &+ (\hbar\gamma_I)^2 \sum_{I'} \frac{3}{2} (1 - 3\cos^2\theta_{I,I'}) \left(\frac{1}{r_{I,I'}} \right)^3 \times (I^Z I'^Z - \frac{1}{3} \vec{I} \cdot \vec{I}') \\
 &+ \sum_{i=1}^8 \left[\hbar^2 \gamma_I \gamma_S (1 - 3\cos^2\theta_{I,s_i}) \left(\frac{1}{r_{I,s_i}} \right)^3 + \hbar A_i \right] I^Z \langle s_i^Z \rangle.
 \end{aligned} \tag{5.1}$$

Der erste Term entspricht der dominierenden Kern-Zeemanenergie, die die Resonanzfrequenz bestimmt. Der zweite Term beschreibt die Dipolwechselwirkung zwischen zwei Protonenspins I und I' , welche unabhängig von der Stärke des äußeren Magnetfelds ist [5]. Dabei steht $\theta_{I,I'}$ für den Winkel zwischen dem Vektor $\vec{r}_{I,I'}$ und dem angelegten Feld, welches

in z-Richtung zeigt. Der dritte Term ist die dipolare- und transferrierte Hyperfeinkopplung des Kernspins an die Spins der Fe^{III} -Ionen, wobei Θ_{I,s_i} der Winkel zwischen dem Vektor \vec{r}_{I,s_i} und dem angelegten Feld ist. Durch den Erwartungswert $\langle s_i^Z \rangle = \left(\frac{1}{8}\right) \cdot \left(\frac{\chi H}{g\mu_B}\right)$ wird das NMR-Spektrum der Protonen feldabhängig. D. h., wenn der Grundzustand oberhalb des Levelcrossings magnetisch wird und somit der Erwartungswert der Fe^{III} -Spins nicht mehr vernachlässigbar ist, verbreitert sich die Protonenlinie zusätzlich durch die Kopplung an den Ring. Im unmagnetischen Bereich $S = 0$ ist die Verbreiterung der Linie viel geringer, da hier nur die Dipolwechselwirkung der Protonen untereinander eine Rolle spielt.

Wie sich aber im Folgenden zeigen wird, gilt Ausdruck 5.1 nur außerhalb des Levelcrossings und insbesondere außerhalb der Zwischenphase. Im Bereich um das Levelcrossing sind auch die Erwartungswerte von $\langle s^+ \rangle$ und $\langle s^- \rangle$ in Operator F^z aus Gleichung 3.10 ungleich null und müssen berücksichtigt werden. Im Fall eines nicht exakten Levelcrossings mischen die beteiligten Zustände miteinander, so dass die transversalen Spinkomponenten nicht länger vernachlässigbar sind.

Für magnetische Felder zwischen B_{c1} und B_{c2} in Abbildung 5.7 ist die 1H -Linie durch eine enorm verbreiterte Linie mit einer Breite bis zu 14 MHz gegeben. Neben der Zentrallinie tauchen dabei mehrere Satellitenlinien im Bereich ± 5 MHz um die Mitte des Spektrums auf, schwächere Ausläufer sogar bis in den Bereich ± 7 MHz (siehe Abbildung 5.11).

5.3.3 Transversale Relaxationsrate T_2^{-1}

Die transversale Relaxationszeit wurde mit einer $\frac{\pi}{2}$ - τ - π - Pulssequenz mit variablem Pulsabstand τ aufgenommen. An einem Protonenspektrum innerhalb der feldinduzierten Zwischenphase wurden bei einem magnetischen Feld von 7.35 T und einer Temperatur von 100 mK die T_2 -Rate gemessen. In Abb. 5.8 sieht man, dass die T_2 -Rate nahezu konstant bleibt. Die Protonenbereiche, die den Fe^{III} -Ionen am nächsten liegen, erfahren die größte Frequenzverschiebung und haben damit in ihrem spektralen Bereich eine geringere Zahl an wechselwirkenden Nachbarn. Dies schlägt sich in der etwas geringeren T_2 -Rate nieder. Im Zentrum der Linie ist die transversale Relaxationszeit am kleinsten (T_2^{-1} ist am größten) und liegt bei $T_2 \approx 40 \mu s$ ($T_2^{-1} \approx 25 \text{ ms}^{-1}$).

Eine T_2 -Zeit von $40 \mu s$ entspricht unter Annahme einer lorentzförmigen Linie einer Linienbreite $\Delta\nu_{1/2} = (2\pi T_2)^{-1} \approx 4 \text{ kHz}$ (halbe Breite auf halber Höhe); alle bisher gezeigten Protonenspektren wurden mit einem festen Pulsabstand τ von nur $3 \mu s$ aufgenommen, was kurz im Vergleich zur T_2 -Zeit ist.

Somit wurde gezeigt, dass die Spektren weder durch die Pulssequenz moduliert wurden, noch ist ein schneller Kohärenzverlust der Protonen verantwortlich für die enorme Breite der NMR-Spektren.

5.3.4 Temperaturabhängigkeit der 1H -NMR-Spektren

Die 1H -NMR-Spektren wurden im Levelcrossing temperaturabhängig bestimmt. Die Temperaturabhängigkeit der Linienform in Abb. 5.9 zeigt ein ähnliches Verhalten wie die

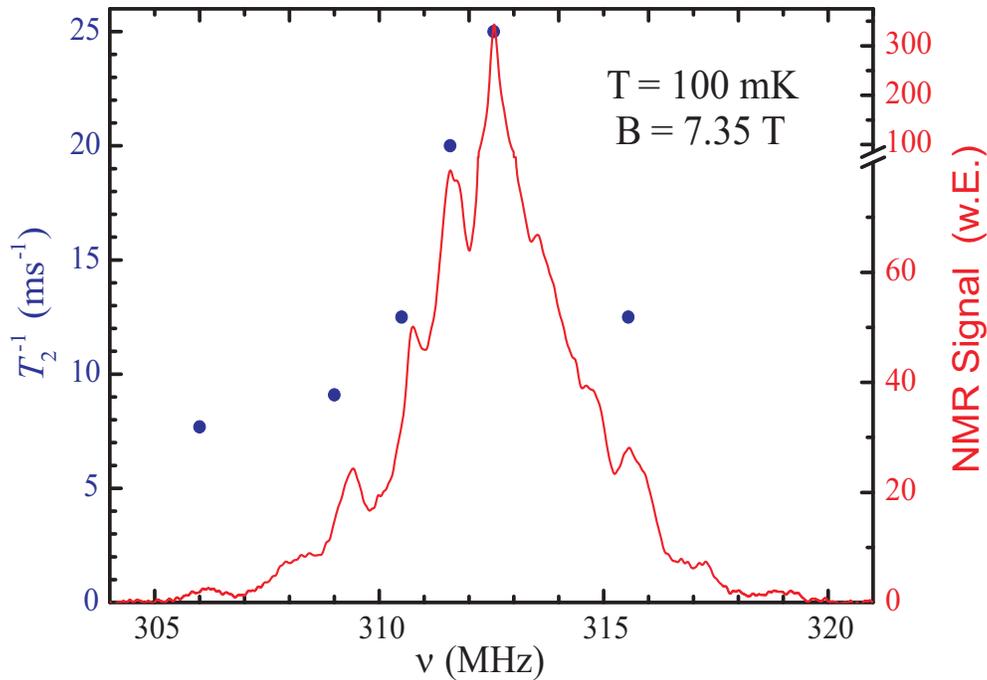


Abbildung 5.8: ^1H -NMR-Spektrum bei $T = 100 \text{ mK}$ und einem Feld $B = 7.35 \text{ T}$. Die blauen Punkte zeigen die transversale Relaxationsrate T_2^{-1} der verschiedenen Protonenbereiche an.

Feldabhängigkeit. Bei einer Temperatur von $T = 975 \text{ mK}$ erhält man eine schmale Linie, die sich unterhalb der kritischen Temperatur von $T_C = 720 \text{ mK}$ schlagartig verbreitert. Somit wäre die Phase auch anhand von NMR Spektren sichtbar. Die Phasengrenze konnte an drei signifikanten Stellen bestimmt werden.

5.3.5 Ordnungsparameter des Phasenübergangs

Um einen Ordnungsparameter zu erhalten, der die feldinduzierte Phase charakterisiert, wurde die Intensität einer der NMR-Satellitenlinien des Protonenspektrums gemessen. Diese ist proportional zur Magnetisierung bei $B = 7, 8$ und 9 T . Die Magnetisierung wurde aufgenommen mittels einer Zweipuls-Echosequenz ($\frac{\pi}{2}$ - τ - π). Dabei wurden zwei Punkte pro Minute gemessen, während die Probe kontinuierlich abgekühlt wurde (der Pulsabstand τ lag bei $3 \mu\text{s}$ und die Wiederholzeit war 1 min). Danach wurden die Echos fouriertransformiert und die erhaltenen Spektren in einem Bereich von $\pm 150 \text{ kHz}$ um die Zentrallinie ausgeschnitten. Das mit der Temperatur multiplizierte NMR-Signal ist in Abb. 5.10 gezeigt. Das Produkt aus NMR-Signal und der Temperatur ist proportional zur Anzahl der Spins im angeregten, spektralen Bereich, was als Ordnungsparameter dienen könnte.

Die zunehmende Spinpolarisation, die die Zunahme des Signals hervorruft, weist indirekt auf eine aufgehende Energielücke hin. Die Mischung der Wellenfunktionen zu $S = 0$ und $S = 1$ bildet, wie im nächsten Abschnitt erläutert wird, das Aufgehen einer Energielücke

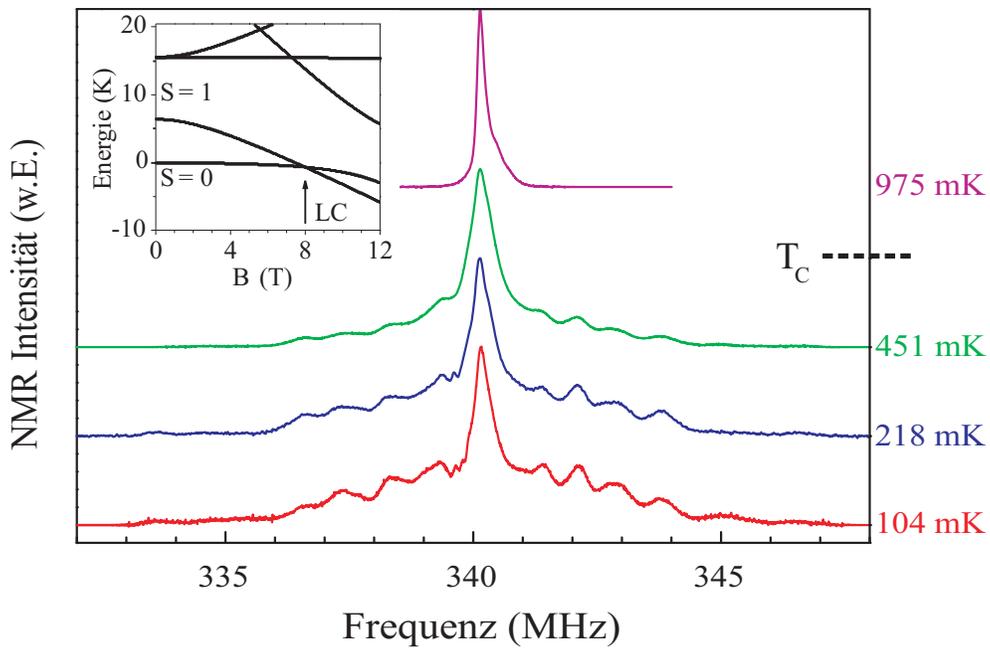


Abbildung 5.9: Temperaturabhängigkeit bei $B = 8$ T der 1H -NMR-Spektrum von $Cs@Fe_8$. Links im Bild ist das Energieniveauschema der unteren beiden Energieniveaus gezeigt.

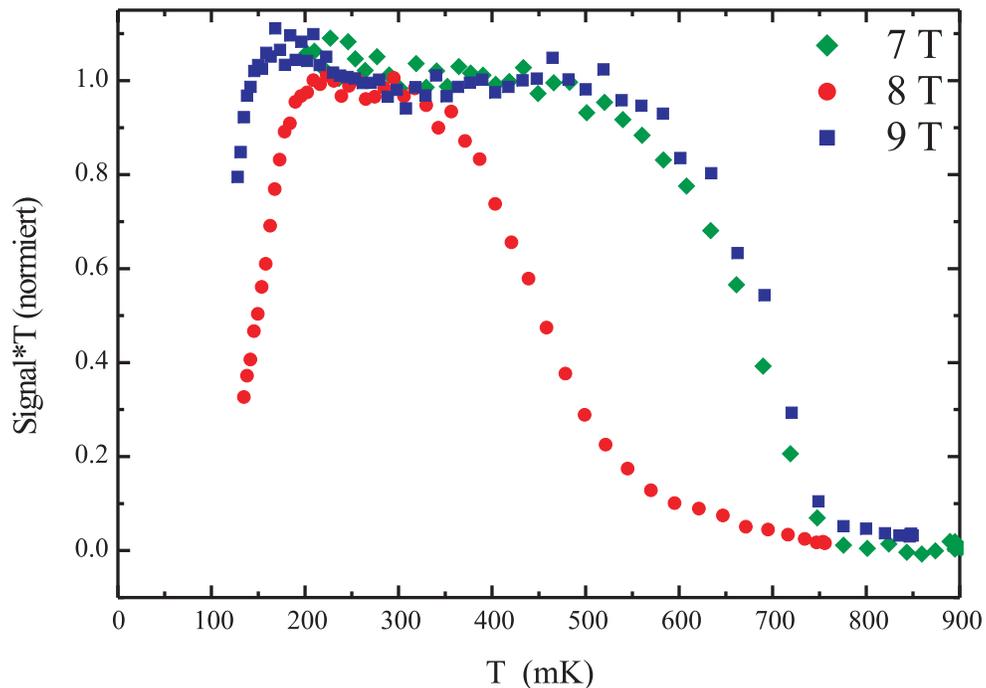


Abbildung 5.10: Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters bei $B = 7$ T (grüne Karos), 8 T (rote Punkte) und 9 T (blaue Quadrate) gemessen an dem Satelliten der Protonenlinie, angedeutet mit rotem Pfeil linkes Bild in Abb. 5.15.

nach. Eine Energielücke führt zu einer erhöhten Quermagnetisierung, die direkt abgebildet wird.

Die Zunahme des Ordnungsparameters hin zu tiefen Temperaturen weist bei $B = 7$ und 9 T auf einen Phasenübergang 2. Ordnung hin, wobei man die Übergangstemperatur mit $T = 750$ mK (± 10 mK) angeben kann. Bei $B = 8$ T hingegen zeigt die Kurve am Level-crossing ein unterschiedliches Verhalten. Der Ordnungsparameter nimmt ab der kritischen Temperatur von $T_C = 750$ mK linear zu und steigt erst unterhalb von etwa $T = 540$ mK rapide an. Dies könnte zwei Phasenübergänge andeuten.

Unterhalb von $T = 200$ mK stürzt das NMR-Signal aus messtechnischen Gründen, aufgrund der länger werdenden T_1 -Zeit und der gleichbleibenden Wiederholrate signifikant ab. Dies führt zu einer Sättigung des NMR-Signals in diesem Temperaturbereich.

5.3.6 Transversale Magnetisierung

Im folgenden Teil wird die Konzentration auf die enorme Verbreiterung des ^1H -Spektrums im Bereich der feldinduzierten Phase gelegt. Es wird gezeigt, dass die Spektren ein Abbild der enormen transversalen Magnetisierung des Cs@Fe_8 -Moleküls darstellen. Aufgrund der symmetrischen Verbreiterung, muss diese transversale Polarisation von Fe^{III} -Ion zu Fe^{III} -Ion ihr Vorzeichen wechseln, was mit der antiferromagnetischen Wechselwirkung des Rings konsistent ist.

Ausgehend von Gleichung 5.1 kann nun der Hamiltonoperators für die 96 Protonenspins und 8 elektronischen Eisenspins des $\text{Cs@Fe}_8(\text{tea})_8$ wie folgt geschrieben werden:

$$\mathcal{H}_1 = \hbar\gamma_I B I^z + \hbar \sum_{i=1}^8 \left\langle \frac{2}{3} D_0(i) s_i^z + D_{+1}(i) s_i^+ + D_{-1}(i) s_i^- \right\rangle I^z \quad (5.2)$$

Berücksichtigt sind dann die transversalen Komponenten der Kern-Elektron-Wechselwirkung. Sowohl die Dipolwechselwirkung der einzelnen Protonen untereinander als auch die transferierte Hyperfeinwechselwirkung werden vernachlässigt, da sie im Vergleich zu der enormen Verbreiterung der Linie nicht ins Gewicht fallen. Durch die bekannte Struktur des Clusters, sind die Geometriefaktoren genau bestimmt.

Wenn nur der Grundzustand $|B\rangle$ thermisch besetzt ist und wählt man die x- und y-Richtung dermaßen, dass gilt: $\langle B|s_i^y|B\rangle = 0$, erhält man für die Verschiebung der Resonanzfrequenz des k. Protons bezüglich der Larmorfrequenz ν_0 :

$$\delta\nu_k = - \sum_i^8 D_{ki}^{zz} \langle B|s_i^z|B\rangle - \sum_i^8 D_{ki}^{zx} \langle B|s_i^x|B\rangle \quad (5.3)$$

mit:

$$D_{ki}^{\nu\mu} = - \frac{78.973 \text{ MHz}\text{\AA}^3}{r_{ki}^3} \left(\delta_{\nu\mu} - 3 \frac{r_{ki,\nu} r_{ki,\mu}}{r_{ki}^2} \right). \quad (5.4)$$

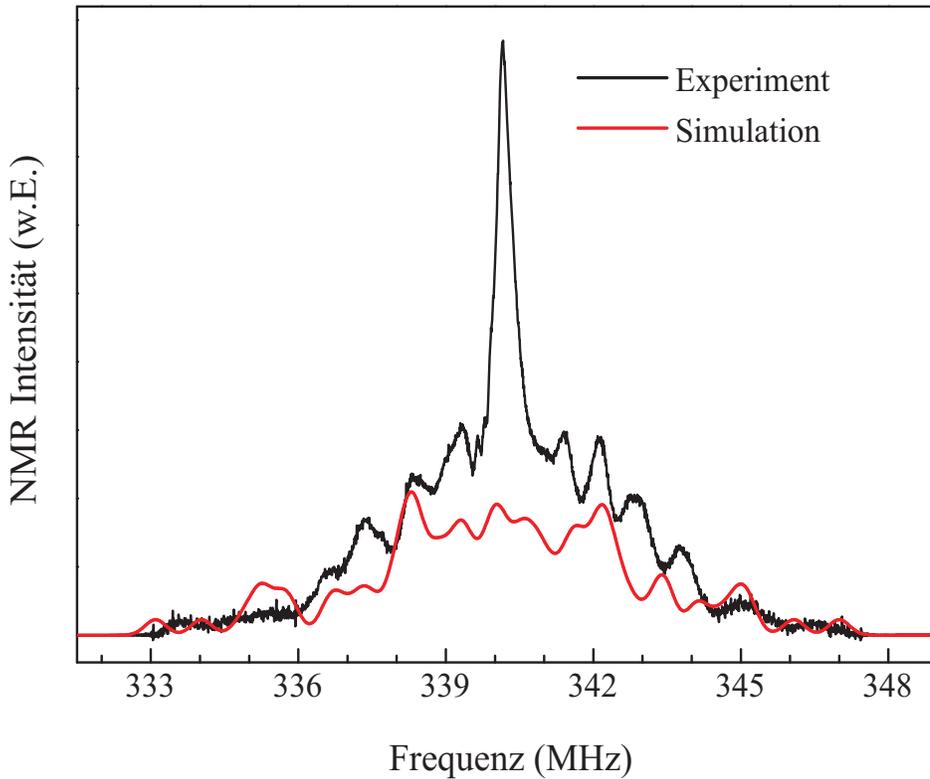


Abbildung 5.11: ^1H -NMR-Spektrum bei $T = 105 \text{ mK}$ und $B = 8 \text{ T}$ (schwarze Kurve). Die Rote Kurve entspricht dem simulierten Spektrum der Protonen, die direkt am Ring positioniert sind.

Der erste Term in Gleichung 5.3 entspricht der Verschiebung durch die longitudinale, der zweite Term der Verschiebung durch die transversale Polarisation. Hierbei muss man beachten, dass die durch die NMR gemessene Polarisation, auf der Zeitskala des NMR-Experiments, konstant sein muss [5].

Bei kleinen magnetischen Feldern ist $\text{Cs@Fe}_8(\text{tea})_8$ unmagnetisch und es kommt zu keiner Verschiebung der Linienposition ($\delta\nu_k = 0$). Bei hohen Feldern hingegen, befindet sich das Molekül im $S = 1$ Zustand, welcher durch eine gleichmäßige longitudinale Polarisation der Größe $1/8 g\mu_B$ für jedes Fe^{III} -Ion gegeben ist, d. h. $\langle B|s_i^z|B\rangle = -1/8$ und $\langle B|s_i^x|B\rangle = 0$. Den größten Beitrag liefern die zum Eisenring nächstgelegenen Protonen. Der geringste Abstand zwischen Proton und Eisenion beträgt 3.05 \AA . Somit liegt die maximale longitudinale Verschiebung bei $\Delta\nu = 0.7 \text{ MHz}$, in sehr guter Übereinstimmung mit dem Experiment bei hohen Feldern. Diese obere Schranke von $\Delta\nu = 0.7 \text{ MHz}$ wiederum beinhaltet, dass das zehnfach breitere Spektrum innerhalb der feldinduzierten Phase nicht auf die longitudinale Polarisation zurückgeführt werden kann. Deswegen wird eine transversale Polarisation betrachtet. In der Tat kann eine solche Komponente durch Mischung der beiden Zustände am Levelcrossing erhalten werden. Bezeichnet man die beiden Zustände als $|0\rangle$ und $|1\rangle$, kann man den Grundzustand als $|B\rangle = \alpha(B)|0\rangle + \beta(B)|1\rangle$, mit $\alpha^2 + \beta^2 = 1$ schreiben [34]. Bei

$T = 0$ K ist die longitudinale Polarisation dann $\langle B | s_i^z | B \rangle = \beta^2 \langle 1 | s_i^z | 1 \rangle$ und die Mischung induziert eine transversale Magnetisierung der Größe $\langle B | s_i^x | B \rangle = 2\alpha\beta \langle 0 | s_i^x | 1 \rangle$.

Die Matrixelemente wurden wie folgt erhalten: Zuerst muss man den elektronischen Spin-Hamilton

$$\hat{\mathcal{H}} = -J \sum_i \hat{\mathbf{s}}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_{i+1} + d \sum_i \hat{s}_{ic}^2 + \mu_B g \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{s}}, \quad (5.5)$$

bestehend aus der antiferromagnetischen nächste-Nachbarn Heisenbergwechselwirkung des Rings ($J = -21.5$ K), der Einzelionen-Anisotropie ($d = -0.55$ K) und des elektronischen Zeemanterms ($\hat{S} = \sum_i \hat{s}_i$) [35, 36], für die beiden Zustände $\langle 1 | \hat{s}_i^z | 1 \rangle$ und $\langle 0 | \hat{s}_i^x | 1 \rangle$ lösen. Dies wurde mittels numerischer Diagonalisation von $\hat{\mathcal{H}}$, für ein gegebenes Feld B und einen Winkel ϕ , der die Orientierung des Feldes beschreibt, erreicht. Anschließend wurden die lokalen Spinmatrixelemente für gegebene α und β ausgewertet. Um die feldinduzierte Phase darzustellen, wurde das Mischen der beiden Zustände so dargestellt, dass β^2 für niedrige Magnetfelder unterhalb B_{c1} gleich null ist, zwischen B_{c1} und B_{c2} linear von 0 nach 1 zunimmt, und oberhalb von B_{c2} dem Wert 1 entspricht. Dadurch wird sichergestellt, dass außerhalb des Bereichs $[B_{c1}, B_{c2}]$ das Mischen (und damit die transversale Polarisation) null ist. Die lineare Zunahme des Beitrags der transversalen Polarisation wurde gewählt, um der experimentellen Beobachtung einer zunehmenden Verbreiterung der Linie innerhalb der Phase Rechnung zu tragen, d. h. $-\langle B | \hat{s}^z | B \rangle = -\sum_i \langle 1 | \hat{s}_i^z | 1 \rangle$. Genau im Levelcrossing ist $\beta^2 = 1/2$ und die transversale Polarisation maximal.

Die beiden oberen Schaubilder in Abb. 5.12 zeigen die berechneten Beiträge der longitudinalen und transversalen Polarisation zur NMR-Linienverschiebung $\delta\nu_k$. Die in der unteren Reihe von Abb. 5.12 dargestellten Kurven entsprechen den zur Polarisation zugehörigen NMR Spektren. Sie wurden aus den berechneten Daten der oberen Reihe gewonnen, indem sie mit einer Gaußkurve gefaltet wurden, um der NMR Linienbreite Rechnung zu tragen. Die Berechnung führt, in Übereinstimmung mit dem bereits erwähnten Maximalwert, zu einer asymmetrischen Verschiebung der Linien durch die longitudinale Polarisation bis zu 0.7 MHz. Im unteren Feldbereich besteht das Spektrum aus einer schmalen Linie. Mit zunehmendem Feld wird die Zentrallinie etwas verschoben, und es bildet sich eine Schulter aus, was dem Experiment außerhalb der feldinduzierten Phase entspricht. In Bezug auf die transversale Polarisation ergibt die Simulation sehr große Linienverschiebungen bis hin zu 7 MHz. Die Linienverschiebungen sind selbst für sehr kleine Mischungen der zwei beteiligten Zustände $S = 0$ und $S = 1$ enorm hoch. Um die Rechnung mit dem Experiment vergleichen zu können, müssen die longitudinalen und transversale Beiträge aufaddiert werden. Das Ergebnis ist in Abb. 5.11, nach Faltung mit einer Gaußkurve, am Levelcrossing gezeigt.

Der Vergleich des Experiments mit der Simulation in Abb. 5.11 zeigt eine sehr gute Übereinstimmung, dabei liefert die Rechnung einen zuverlässigen Nachweis für die Spinkonfiguration in der feldinduzierten Phase. Dabei muss man beachten, dass die Zentrallinie im Experiment hauptsächlich von Protonen herrührt, die sich im Lösungsmittel zwischen den einzelnen Ringen befinden. Diese wurden in der Simulation nicht berücksichtigt. Abgesehen von der Annahme, dass $\alpha = \beta$ gewählt wurde, was sicherlich für das Levelcrossing begründet ist, kann man betonen, dass in die Simulation keine freien Parameter einfließen.

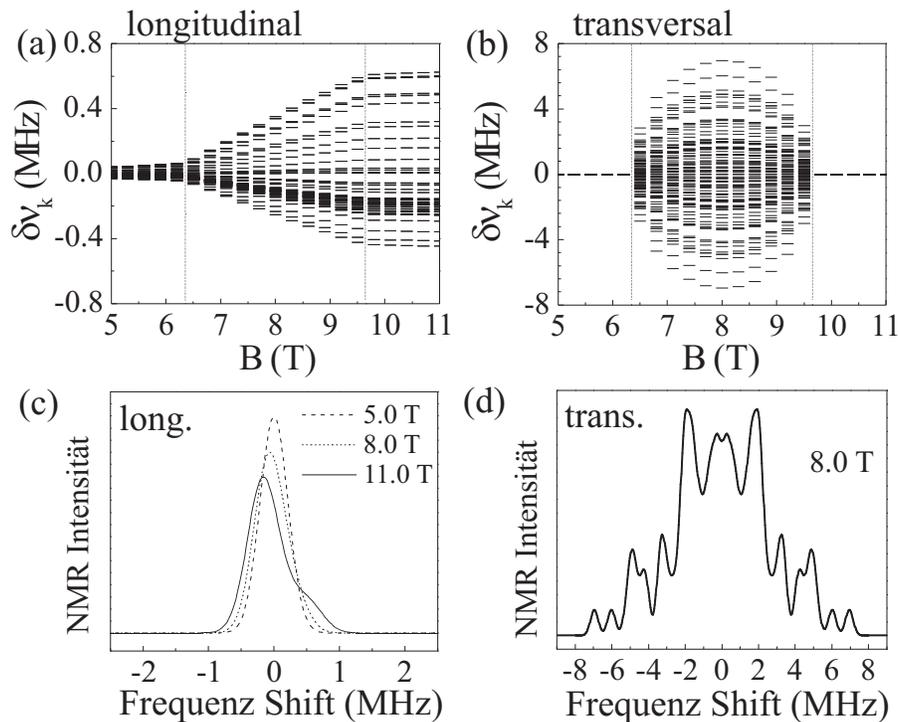


Abbildung 5.12: Simulation der NMR-Linienverschiebungen $\delta\nu_k$ aufgrund der (a) longitudinalen und (b) transversalen Polarisation. (c) und (d) sind die entsprechenden NMR Spektren nach Faltung mit einer Gausskurve ($\text{FWHM} = 0.5 \text{ MHz}$) für die jeweiligen Magnetfelder. Um die Simulationen mit dem Experiment vergleichen zu können, muss man (a) und (b) miteinander addieren.

Die berechnete transversale Polarisation ist antiferromagnetisch versetzt angeordnet, mit einer Größe von $1.7 (g\mu_B)$. Somit ist sie verblüffenderweise 27 mal größer als die longitudinale Polarisation $\beta^2/8 = 1/16$. Anschaulich trägt zur transversalen Komponente fast der komplette Spin $5/2$ je Fe^{III} -Ion bei, wohingegen der longitudinale Beitrag von $S = 1 (\times\beta^2)$, über die acht Fe^{III} -Plätze verteilt, herrührt. Ein ähnliches Ergebnis erhält man, wenn man den Anisotropieparameter $D = 0$ wählt. Die transversale Magnetisierung bleibt mit 1.1 je Fe^{III} -Ion sehr groß. Daraus folgt, dass der entscheidende Faktor für die große transversale Polarisation nicht die Anisotropie D , sondern das Mischen der Energieniveaus $|0\rangle$ und $|1\rangle$ ist, wobei man berücksichtigen muss, dass die Größe des Parameters D ein entscheidender Faktor für das Entstehen der feldinduzierten Phase sein kann.

In Abb. 5.11 kann man kleine Abweichungen zwischen der berechneten und gemessenen Kurve feststellen. Eine mögliche Ursache dafür könnte sein, dass die transferierte Hyperfeinwechselwirkung in Gleichung 5.1 vernachlässigt wurde. Die transferierte Hyperfeinwechselwirkung ist eine isotrope Wechselwirkung und somit ist ihre transversale Komponente null. Sie trägt deswegen nicht zur dominierenden transversalen Komponente des NMR-

Spektrums bei (siehe Abb. 5.12(d)). Jedoch liefert sie einen Beitrag zur kleineren longitudinalen Polarisation (Abb. 5.12(c)) und kann deswegen die Details des berechneten Spektrums in geringem Maße modifizieren. Ein weiterer Grund könnte die (implizite) Annahme eines strukturell symmetrischen Rings im Spin-Hamilton-Operator $\hat{\mathcal{H}}$ sein. Eine leichte Verzerrungen des Moleküls, entweder aus kristallographischen Gründen und/oder durch eine vorgeschlagene magnetoelastische Verformung, wird zu einer leichten Änderung der lokalen Spinpolarisation führen.

Interessant ist ein Vergleich mit dem hexanuklearen Ring $\text{Na@Fe}_6(\text{tea})_6$. Abb. 5.13 zeigt

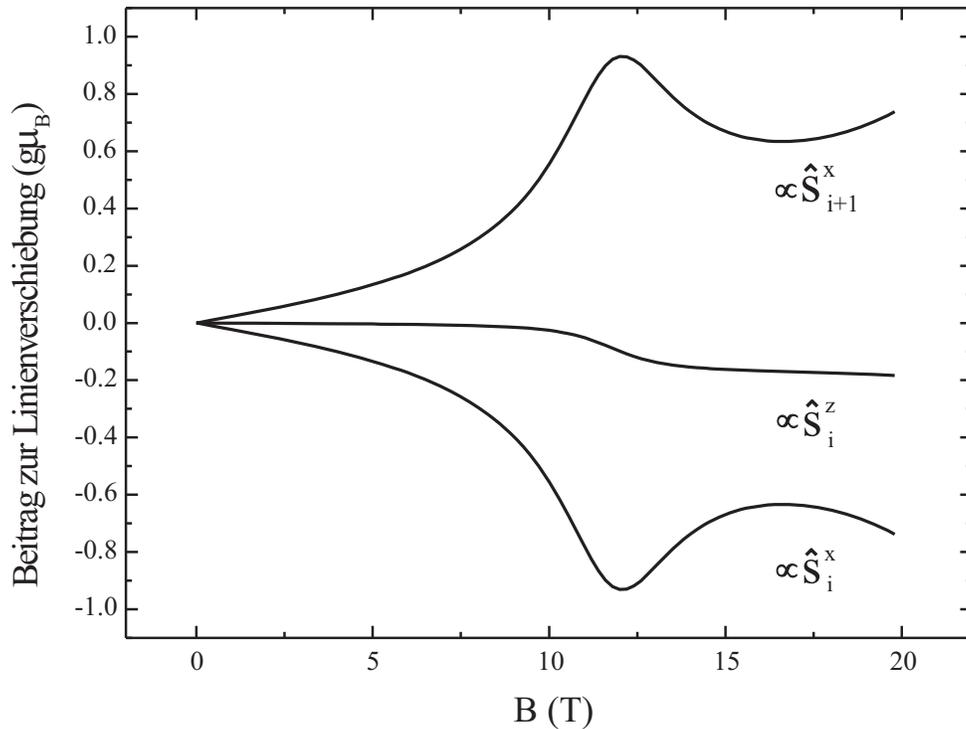


Abbildung 5.13: Verschiedene Beiträge der Operatoren $\langle \hat{s}^z \rangle$ und $\langle \hat{s}^x \rangle$ zur Linienverschiebung, berechnet für zwei aufeinanderfolgende Fe^{III} -Spins des $\text{Na@Fe}_6(\text{tea})_6$ -Clusters unter einer Orientierung von $\theta = 90^\circ$.

die Beiträge der beteiligten Matrixelemente für die Linienverschiebung des hexanuklearen Rings. Als Parameter der Rechnung wurde die Austauschkonstante $J = -23.9$ K gewählt, der Anisotropieparameter zu $d = -0.34$ K und eine Dzialoshinski-Moriya-Wechselwirkung der Größe 0.72 K. Letztere führt zu einer Energielücke am ersten Levelcrossing von 2 K (vgl. Abb. 5.14 links unten). Im Vergleich zum Cs@Fe_8 -Ring ist die dominierende transversale Komponente der Polarisation nur 1 ($g\mu_B$). Man kann die antiferromagnetische Konfiguration der Spins erkennen, d. h. das Vorzeichen der Verschiebung ändert sich von Fe^{III} -Spin zu Fe^{III} -Spin. Aus diesem Grund erfährt der zentrale Alkali-Kernspin auch nur die resultierende Komponente $\propto \sum_i \hat{s}_i$, der große transversale Beitrag mittelt sich hier weitgehend

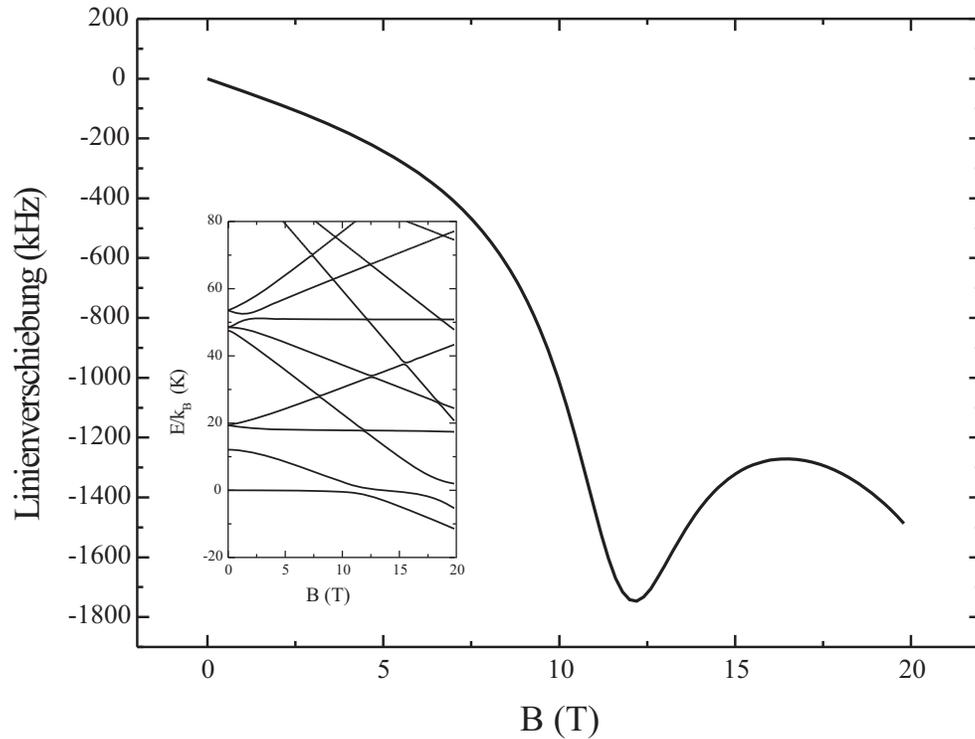


Abbildung 5.14: *Linienverschiebung eines willkürlich ausgewählten Protons des $\text{Na@Fe}_6(\text{tea})_6$ -Clusters. Zusätzlich eingefügt ist das Energieniveauschema des hexanuklearen Rings mit einer Energielücke von 2 K am ersten Levelcrossing bei 11.5 T ($\theta = 90^\circ$).*

aus. Der Verlauf des Erwartungswerts des Matrixelements \hat{s}_i^z ist ebenfalls in Abb. 5.13 gezeigt.

Die feldabhängige Linienverschiebung eines zufällig ausgewählten Protons ist in Abb. 5.14 aufgetragen. Dieses ausgewählte Proton erfährt eine maximale Verschiebung der NMR-Linie um -1.7 MHz im Bereich des Levelcrossings, wo die Mischung der beiden unteren Energieniveaus am größten ist. Mit zunehmendem Magnetfeld wird das Mischen kleiner und die transversale Polarisation geringer. Ab $B = 16$ T steigt die Linienverschiebung durch den Beitrag des $S = 2$ -Niveaus und des nächsten Levelcrossings oberhalb von 20 T weiter an. Unterhalb des Levelcrossings bei $B = 11.5$ T nimmt die Linienverschiebung gleichmäßig zu, im Gegensatz zum abrupten Anstieg im Experiment für $\text{Cs@Fe}_8(\text{tea})_8$ (vgl. Abb. 5.7). Hier wird deutlich, dass sich die Energielücke in der feldinduzierten Phase öffnet und außerhalb der Phase einen verschwindenden Beitrag liefert. Bestünde eine Energielücke der angegebenen Größe permanent, dann sähe man eine gleichmäßig starke Zunahme der Linienverschiebung.

5.3.7 Temperaturabhängigkeit der long. Relaxationsrate T_1^{-1}

In den vorangegangenen Abschnitten wurde gezeigt, dass die extreme Zunahme der Linienbreite durch den Beitrag der transversalen Polarisation zu erklären ist. Dieser Beitrag wiederum wird umso größer, je größer die Energielücke zwischen dem Grundzustand $S = 0$ und dem ersten angeregten Zustand $S = 1$ ist. Somit könnte man durch die Größe der Linienaufspaltung zurück auf die Lücke schließen oder die Energielücke im Experiment direkt messen. Im Anschluss wird die Messung der T_1 -Rate am Levelcrossing gezeigt. Die

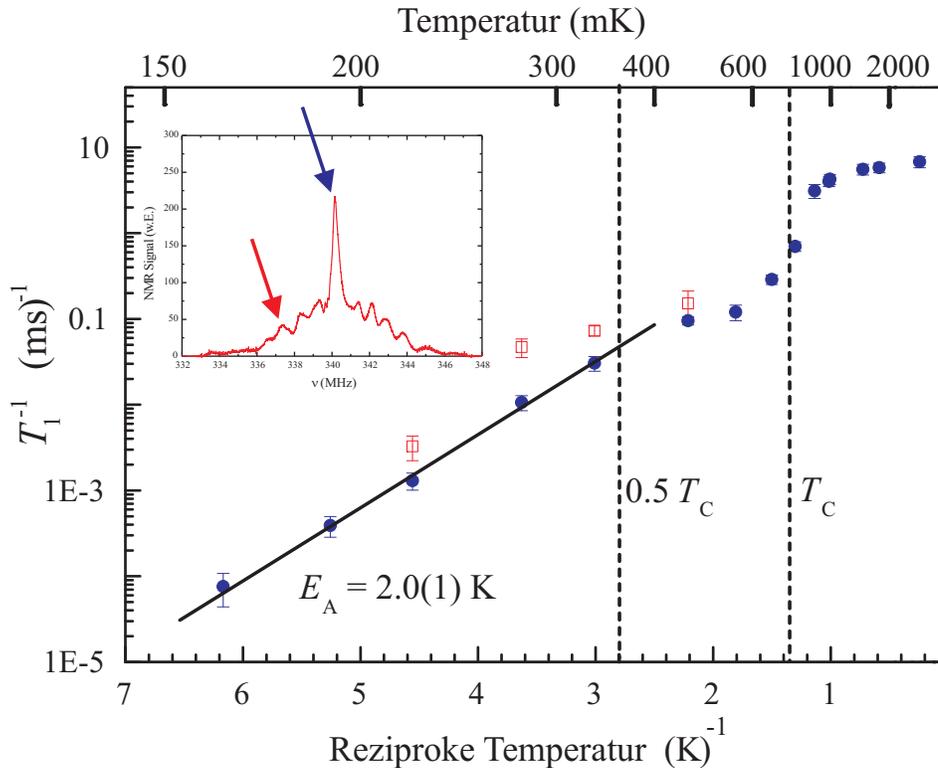


Abbildung 5.15: ^1H -Relaxationsrate T_1^{-1} über der reziproken Temperatur bei $B = 8\text{ T}$, gemessen auf der Zentrallinie (blau) und auf dem Flügel der Linie 3 MHz unterhalb der Zentrallinie. Die gestrichelten Linien deuten die drei Temperaturbereiche an. Die durchgezogene Linie entspricht einem Arrhenius Fit der Tieftemperatur-Daten. Das eingefügte Bild links zeigt das Protonenspektrum bei $B = 8\text{ T}$ und $T = 100\text{ mK}$. Die Pfeile zeigen die beiden Peaks, an denen die T_1 -Rate gemessen wurde.

T_1 -Rate wird, wie auch bei den beiden hexanuklearen Ringen, hauptsächlich durch die Fluktuation der Fe^{III} -Spins hervorgerufen. Bei Protonen tritt zusätzlich ein Modifizieren (Homogenisieren) durch nukleare Spindiffusion auf [5]. Abb. 5.15 zeigt die T_1 -Rate der Protonen am Levelcrossing bei $B = 8\text{ T}$ und zwischen $T = 160\text{ mK}$ und $T = 4.2\text{ K}$. Ein Teil der Datenpunkte wurde an der Zentrallinie bei 340.150 MHz aufgenommen. Dabei sind deutlich drei verschiedene Temperaturbereiche sichtbar. Oberhalb von T_C , ist T_1^{-1} annähernd konstant, mit einem leichten Abfall zu niedrigen Temperaturen, wie es für den

höheren Temperaturbereich zu erwarten ist und auch bei den temperaturabhängigen Messungen an $Na@Fe_6(tea)_6$ beobachtet wurde. Bei T_C fällt die Relaxationsrate deutlich ab, wodurch sich der Übergang in die feldinduzierte Phase abzeichnet. Aufgrund der riesigen Verbreiterung des NMR-Spektrums, wird der Abfall der Rate zusätzlich durch die starke Reduzierung der nuklearen Spindiffusion verstärkt. Unterhalb von $0.5T_C$, zeigt die T_1 -Rate ein thermisch aktiviertes Verhalten, $T_1^{-1} \propto \exp[-E_A/(k_B T)]$, mit einer Aktivierungsenergie von $E_A = 2.0(1)$ K.

Um zu bestätigen, dass die T_1 -Rate der Zentrallinie die feldinduzierte Phase widerspiegelt, wurde auch auf einem der Nebenpeaks die T_1 -Rate zur Kontrolle aufgenommen. Bei einer Frequenz von $\nu = 337.400$ MHz auf dem linken Flügel des NMR-Spektrums (siehe Bild links oben in Abb. 5.15). Dabei wurde das gleiche temperaturabhängige Verhalten festgestellt. Die Relaxationsraten sind dabei etwas erhöht, wie man es für stärker gekoppelte Kerne erwarten würde.

Der Übergangsbereich bedarf eines weiteren Kommentars. Bestünde der Grund des Phasenübergangs darin, dass die Ringdeformationen mit Schwingungen der molekularen Struktur verknüpft sind, die unterhalb von T_C ausfrieren, dann würden die entsprechenden Frequenzen mit abnehmender Temperatur kleiner werden und schließlich beim „Ausfrieren“ der Struktur in den Bereich der kleinen NMR-Frequenzen kommen. Dies wiederum würde eine Erhöhung der T_1 -Rate ergeben. Die temperaturabhängige Messung legt deswegen nahe, dass aufgrund der fehlenden Erhöhung der T_1 -Rate um die kritische Temperatur, die Möglichkeit ausgeschlossen werden kann, dass der Übergang durch ausfrieren („freeze out“) von molekularen Schwingungsmoden verursacht wird.

Bei einem magnetischen Phasenübergang würde das System auch in eine Fluktuationsmode kondensieren, deren Frequenz gegen null strebt, die sogenannte „soft mode“. So kann die Möglichkeit nicht ausgeschlossen werden, dass die Ringe in den Kristallen nur als Beobachter fungieren, selbst jedoch am Phasenübergang unbeteiligt sind. Die Aufhebung der Quasientartung könnte dabei das Ergebnis der Vorgänge außerhalb der Ringe sein. Eine weitere mögliche Erklärung wäre, dass der kritische Bereich sehr scharf ist und die Bestimmung der T_1 -Rate von Protonen, die sehr unterschiedliche Plätze im und zwischen den Molekülen einnehmen, zur Charakterisierung des Übergangs nicht ausreicht.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Spindynamik von zyklischen Spinclusterverbindungen, den sogenannten „Ferric Wheels“, mit Hilfe der NMR untersucht. In den Eisenrädern $\text{Li/Na@Fe}_6(\text{tea})_6$ und $\text{Cs@Fe}_8(\text{tea})_8$ standen als Sonden der NMR sowohl die Protonen als auch die zentral liegenden Alkaliatome ^7Li , ^{23}Na und ^{133}Cs zur Verfügung. Zu diesem Zweck wurden Messungen im magnetischen Feldbereich bis $B = 20$ T und bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und $T = 50$ mK durchgeführt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Messaufbau entwickelt, der es ermöglicht, im gesamten Feldbereich breitbandige NMR-Messungen zu realisieren.

Die longitudinale Relaxationsrate T_1^{-1} wurde temperaturabhängig an zwei Feldwerten am Lithium-Cluster untersucht und es ergab sich ein frequenzunabhängiges Maximum der Relaxationsrate bei einer Temperatur von $T \approx 30$ K. Dieses Verhalten wurde mit dem Einsetzen von Gitterschwingungen ab dieser Temperatur gedeutet. Diese Schwingungen verbreitern das magnetische Fluktuationsspektrum das entscheidend zur Relaxation der Kernspins beiträgt und führt so zu einer abgesenkten T_1 -Rate. Unterschiedliches Verhalten zeigte die Messung am Natrium-Cluster. Die longitudinale Relaxationsrate verläuft linear mit der Temperatur und zeigt kein Maximum. Der Vergleich mit ESR-Messungen deutet auf verbreiterte elektronische Resonanzen am Natriumcluster hin. Eine zusätzliche Verbreiterung, aufgrund der einsetzenden Gitterschwingungen, beeinflusst somit die Relaxation nicht mehr.

Die beiden Quadrupolsatelliten des ^{23}Na konnten aufgelöst werden. Aus dem Abstand der Satelliten zum Zentralübergang konnte sowohl auf den Feldgradienten des Eisenrings zurückgeschlossen werden, als auch auf die Orientierung der Symmetrieachse zum externen

Magnetfeld. Der aus dem Experiment ermittelte Feldgradient des $\text{Na@Fe}_6(\text{tea})_6$ von $eq = 4.78(11) \cdot 10^{20} \text{ V/m}^2$ lag in sehr guter Übereinstimmung mit dem vorhandenen theoretisch berechneten Wert. Die Orientierung des Kristalls wurde zu $\theta(c,B) = 62.8^\circ$ bestimmt.

Die sehr kleine Aufspaltung des ^7Li -NMR-Spektrums des Lithium-Clusters gestattet es, als Obergrenze für den Wert des Feldgradienten $eq = 1.82(11) \cdot 10^{20} \text{ V/m}^2$ anzugeben. Von den theoretisch zu erwarteten sieben Linien des Cäsiumspektrums wurden fünf aufgelöst. Die Auswertung ergab für den Cäsiumring einen Wert von $eq = -1.3(1) \cdot 10^{21} \frac{\text{V}}{\text{m}^2}$ für den Feldgradienten.

Eine Analyse des Relaxationsverhaltens der einzelnen Natriumlinien ergab, dass nicht der elektrische Feldgradient die Relaxation des Kernspins verursacht, sondern dass der Relaxationsmechanismus magnetischer Natur ist.

Die Untersuchung der feldabhängigen Linienposition der ^{23}Na -NMR-Linie führte zur Bestimmung des Parameters der transferierten Hyperfeinwechselwirkung zu $A_{\text{tHF}}/2\pi = 140 \text{ kHz}$. Zusammen mit der aus der Struktur berechenbaren Größe der dipolaren Wechselwirkung des Kernspins mit dem Eisenring, ist die Kopplung des Kernspins an den Ring vollständig bestimmt.

Erstmals konnte an einem zyklischen Eisencluster ein Levelcrossing anhand des Zentral-ions untersucht werden. Mit den drei Alkaliatomen ^{23}Na , ^7Li und ^{133}Cs war das erste Levelcrossing zwischen $S = 0$ und $S = 1$ im Experiment sichtbar. Mit dem Lithium-Cluster wurde das erste Levelcrossing zusätzlich mit Protonen untersucht, und es war sogar möglich das zweite Levelcrossing zwischen $S = 1$ und $S = 2$ etwas unterhalb von $B = 20 \text{ T}$ zu erkunden.

Die Temperaturabhängigkeit der longitudinalen Relaxationszeit ergab eine annähernd temperaturunabhängige Rate im Levelcrossing sowohl für das ^{23}Na als auch für die Protonen, im für die Protonenmessungen zugänglichen Temperaturbereich bis zu $T = 125 \text{ mK}$. Aus dem Abfall der ^{23}Na -Rate zu sehr tiefen Temperaturen bis zu $\approx 80 \text{ mK}$ konnte eine Energielücke von $\Delta = 60 \text{ mK}$ bestimmt werden, woraus folgt, dass kein exaktes Levelcrossing, sondern ein Level-Anticrossing, vorliegt. Die Messung außerhalb des Levelcrossings zeigte ein aktiviertes Verhalten, wobei die jeweilige Energielücke hervorragend mit dem berechneten Wert der Energiedifferenz zwischen $S = 0$ und $S = 1$ übereinstimmt.

Die feldabhängigen Untersuchungen des Natrium- und Lithium-Clusters bei einer Temperatur von $T = 2 \text{ K}$ ergab neben dem Anstieg der T_1 -Rate zum Levelcrossing auch eine stark unterdrückte T_1 -Rate oberhalb des ersten Levelcrossings. In der unmittelbaren Umgebung um diese Punkte fallen die Relaxationsraten um mehrere Größenordnungen ab. Alle Messungen der Alkaliatome zeigten im Levelcrossing eine leicht verminderte Rate. Im Gegensatz hierzu ergab die T_1 -Rate der Protonen eine Erhöhung im Levelcrossing.

Die Relaxationsraten wurden numerisch analysiert. Die Berechnung des zweiten Moments des Fluktuationsspektrums ergab eine starke Verringerung im Bereich zwischen dem ersten und zweiten Levelcrossing. Diese starke Reduktion der Breite der spektralen Dichte

in einem kleinen Feldbereich erklärt die stark unterdrückte longitudinale Relaxationsrate in diesem Feldbereich.

Es hat sich gezeigt, dass für die Analyse der longitudinalen Relaxationsraten sowohl das nullte Moment m_0 als auch das zweite Moment m_2 unbedingt erforderlich ist. Der Einfluss der Wellenfunktionen, die das Levelcrossing zwischen $S = 0$ und $S = 2$ beschreiben, führt zu einer starken Verjüngung des zweiten Moments und somit zum Einbruch der T_1 -Rate, wohingegen die Intensität der elektronischen Resonanz in diesem Feldbereich unbeeinflusst bleibt.

Die experimentell bestimmten absoluten Werte der T_1 -Raten konnten mit einer extrem verschmälerten Resonanz der elektronischen Übergänge mit $\nu = 0$ beschrieben werden. Jedoch muss festgehalten werden, dass die tatsächliche Linienform des Fluktuationsspektrums nicht bekannt ist. So fällt auf, dass die Relaxationsraten des ^{23}Na durchweg vergleichbar sind mit denen des ^7Li , obgleich die Larmorfrequenz des ^{23}Na kleiner ist, als die des ^7Li und somit näher am Zentrum der Nullresonanz liegt. Dieses kann damit zusammenhängen, dass das Fluktuationsspektrum des ^{23}Na -Systems, ähnlich wie es die Messungen der ESR nahe legen, aus Gründen, die bislang nicht bekannt sind, extrem verbreitert ist. Weitere Messungen an verwandten Systemen wären deshalb wünschenswert.

Anhand von fünf aufgelösten Linien des ^{133}Cs -Spektrums konnte auf den Feldgradient des Fe_8 -Rings am Kernort zurückgeschlossen werden. Die longitudinale Relaxationsrate des ^{133}Cs zeigt am untersuchten ersten Levelcrossing das gleiche Verhalten wie die Fe_6 -Ringe. Die Rate steigt steil zum Levelcrossing an und erfährt am Levelcrossing eine leichte Unterdrückung. Oberhalb des Levelcrossing ergibt sich wieder ein starker Abfall der Relaxationsrate.

Die Untersuchung des als magnetoelastischen Instabilität vorgeschlagenen Effekts wurde mit ^1H -NMR um das erste Levelcrossing zwischen $S = 0$ und $S = 1$ durchgeführt. Die NMR-Spektren der Protonen zeigten in einem Feldbereich um das Levelcrossing und unterhalb einer kritischen Temperatur T_c eine enorme Verbreiterung. Es wurden Protonenspektren beobachtet, deren Breite bis zu 14 MHz betrug, ein um zwei Größenordnungen größerer Wert, als die Protonenspektren der Eisenringe außerhalb des Phasengebiets aufweisen. Es konnte gezeigt werden, dass das Mischen der beiden Zustände am Levelcrossing zu einer sehr großen transversalen Polarisation führt, die die Verbreiterung der Protonenspektren erklärt. Die berechnete transversale Polarisation von $1.7 (g\mu_B)$ ist antiferromagnetisch versetzt angeordnet. Sie ist erstaunlicherweise 27 mal größer als die longitudinale Polarisation $\beta^2/8 = 1/16$.

Die Intensität eines NMR-Satelliten wurde temperaturabhängig am Levelcrossing und bei $\Delta B = \pm 1 \text{ T}$ um das Levelcrossing bestimmt. Die gemessene Intensität weist über die große transversale Polarisation indirekt auf das Öffnen einer Energielücke hin. Es ergab sich ein unterschiedliches Verhalten am Levelcrossing zu den Punkten außerhalb. Im Levelcrossing spiegelt die Kurve einen Übergangsbereich wider. Außerhalb deutet die Messkurve auf ein Phasenübergang 2. Ordnung hin.

Die Temperaturabhängigkeit der longitudinalen Relaxationsrate T_1^{-1} des Cs@Fe₈-Clusters zeigt das Öffnen einer Energielücke, die zu einer Größe von 2 K bestimmt werden konnte. Im Temperaturbereich oberhalb des starken, aktivierten Abfalls der T_1 -Rate sind keine Fluktuationen sichtbar und es zeigt sich kein Maximum der Relaxationsrate. Dies deutet darauf hin, dass die Ringe selbst nicht am Phasenübergang beteiligt sind oder der kritische Bereich des Phasenübergangs enger ist, als mit Protonen-Relaxationszeitmessungen bestimmt werden kann.

Literaturverzeichnis

- [1] M.-H. Julien, Z. H. Jang, A. Lascialfari, F. Borsa, M. Horvatić, A. Caneschi, and D. Gatteschi; *Proton NMR for Measuring Quantum Level Crossing in the Magnetic Molecular Ring Fe10*; Phys. Rev. Lett., **83** 227 - 230 (1999).
- [2] B. Pilawa, R. Boffinger, I. Keilhauer, R. Leppin, I. Odenwald, W. Wendl, C. Berthier, M. Horvatić; *Spindynamics of the ferric wheel Fe₆(tea)₆ studied by electron and nuclear spin resonance*; Phys. Rev. B, **71** 184419 (2005).
- [3] O. Waldmann, C. Dobe, S. T. Ochsenbein, H. U. Güdel, and I. Sheikin; Phys. Rev. Lett., **96** 027206 (2006).
- [4] L. Schnelzer; *Na-NMR-Untersuchungen an zyklischen Eisenspinclustern*; Diplomarbeit Universität Karlsruhe (TH), (2005).
- [5] A. Abragam: *Principles of Nuclear Magnetism*; Clarendon Press, Oxford (1961).
- [6] E. Fukushima, S. B. W. Roeder: *Experimental Pulse NMR, A Nuts and Bolts Approach*; Addison-Wesley, Reading (1981).
- [7] C. Slichter: *Principles of Magnetic Resonance*; Springer Verlag, Berlin/Heidelberg (1966).
- [8] F. Bloch; W. W. Hansen; Phys. Rev., **69** (1946).
- [9] E. L. Hahn: *Spin Echos*, Phys. Rev., **80** 4 580 (1950).
- [10] T. C. Farrar, E.D. Becker: *Pulse and Fourier transform NMR : introd. to theory and methods*, New York: Acad. Pr., (1971).
- [11] E. Oran Brigham: *FFT Schnelle Fourier-Transformation*; R. Oldenbourg Verlag München Wien (1992).
- [12] T. Moriya: *Nuclear Magnetic Relaxation in Antiferromagnetics*; Progress of Theoretical Physics, **16** 1 23-44 (1956).
- [13] J. H. van Vleck: *The Dipolar Broadening of Magnetic Resonance Lines in Crystals*; Phys. Rev., **74** 1168 - 1183 (1948).

- [14] M. McMillan, W. Opechowski: *On The Temperature Dependence Of The Shape Of Paramagnetic Resonance Lines*; Can. J. Phys., **38** 1168-1186 (1960).
- [15] V. Zevin, B. Shanina; Ukr. Fiz. Zh., **11** 1089 (1966).
- [16] J. Weizenecker: *Spindynamik in Thulium-van Vleck-Paramagneten*; Dissertation Universität Karlsruhe (TH), (1999).
- [17] R. W. Saalfrank, I. Bernt, E. Uller und F. Hampel: *Templatgesteuerter Selbstaufbau sechs- und achtegliedriger Eisencoronate*; Angew. Chem., **109** Nr. 22 (1997).
- [18] A. Geißelmann: *Polyolato-Komplexe in Festkörper und Lösung - Mangan und andere Metalle*; Dissertation Universität Karlsruhe (TH), (1998).
- [19] B. Pilawa, R. Desquiotz, M. T. Kelemen, M. Weickenmeier und A. Geißelmann: *Magnetic properties of new $Fe_6(\text{triethanolaminat}e^{3-})_6$ spin-clusters*; Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **177-181** 748-749 (1998).
- [20] B. Pilawa, I. Keilhauer, R. Boffinger, D. Marinov, S. Knorr und A. Grupp; Applied Magnetic Resonance, **21** 527-534 (2001).
- [21] O. Waldmann, R. Koch, S. Schromm, J. Schülein, P. Müller, I. Bernt, R. W. Saalfrank, F. Hampel, and E. Balthes; Inorg. Chem., **40** 2986-2995 (2001).
- [22] I. Keilhauer: *Elektronenspinresonanz an zyklischen Spincluster-Verbindungen*; Dissertation Universität Karlsruhe (TH), (2003).
- [23] (a) A. Lascialfari, D. Gatteschi, F. Borsa und A. Cornia: *Spin dynamics in mesoscopic size magnetic systems: A 1H -NMR study in rings of iron (III) ions*; Phys. Rev. B, **55** 14341 (1997); (b) A. Lascialfari, Z. H. Jang, F. Borsa, D. Gatteschi und A. Cornia: *Comparison of the spin dynamics in different types of molecular rings from 1H NMR*; J. Appl. Phys., **83** 6946 (1998); (c) A. Lascialfari, D. Gatteschi, A. Cornia, U. Balucani, M.G. Pini und A. Rettori: *Nuclear-spin relaxation in magnetic rings*; Phys. Rev. B, **57** 1115 (1998).
- [24] A. Lascialfari, F. Borsa, M. Corti, E. Micotti, Y. Furukawa, A. Cornia und D. Gatteschi: *7Li nuclear magnetic resonance in the hexairon(III) antiferromagnetic molecular ring $Fe_6:Li$* ; J. Appl. Phys., **95** 11 6879 (2004).
- [25] D. Sundholm, J. Olsen: *"Atomic" Determination of the ^{23}Na , ^{25}Mg , and the ^{27}Al Nuclear Quadrupole Moments: How Accurate Are the "Muonic" Values?*; Phys. Rev. Lett., **68** Nr. 7 (1992).
- [26] R. P. Das and E. L. Hahn: *Solid State Physics*; F. Seitz and D. Turnbull, Academic Press, New York (1958).

- [27] G. C. Carter and L. H. Bennett and D. J. Kahan: *Physics in Material Science*; **20** B. Chalmers and J.W. Christian and T. B. Massalski, Pergamon Press, Oxford (1977).
- [28] F. A. Bischoff, W. Klopper, L. Schnelzer, B. Pilawa, M. Horvatić and C. Berhier: *Density-functional calculation of the quadrupole splitting in the ^{23}Na NMR spectrum of the ferric wheel $\text{Na}@\text{Fe}_6(\text{tea})_6^+$* ; Eur. Phys. J. B, **55** 229-235 (2007).
- [29] W. W. Simmons, W. J. O'Sullivan, W.A. Robinson: *Nuclear Spin-Lattice Relaxation in Dilute Paramagnetic Sapphire*; Phys. Rev., **127** 1168-1178 (1962).
- [30] D. G. Hughes: *Non-exponential magnetic relaxation of $I = 3/2$ nuclear spins in solids*; J. Phys. Condens. Matter, **5** 2025-2032 (1993).
- [31] R. Koch: *Faraday- und Drehmoment-Magnetometrie an idealen Quanten-Spin-Systemen*; Diplomarbeit Friedrich-Alexander-Universität Erlangen Nürnberg, (1999).
- [32] P. Pyykkö: *Spectroscopic nuclear quadrupole moments*; Molecular Physics, **99** No. 19 1617-1629 (2001).
- [33] Bruker; *Almanac 2000*, Rheinstetten/Karlsruhe (2000).
- [34] L. Schnelzer, O. Waldmann, M. Horvatić, S. T. Ochsenein, S. Krämer, C. Berthier, H. U. Güdel, B. Pilawa: *Huge Transverse Magnetic Polarization in the Field-Induced Phase of the Antiferromagnetic Molecular Wheel CsFe_8* ; Phys. Rev. Lett., **99** 087201 (2007).
- [35] A. Cornia *et al.*; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **38** 2264 (1999); O. Waldmann *et al.*; Inorg. Chem., **38** 5879 (1999); *ibid.* **40** 2986 (2001).
- [36] O. Waldmann; Phys. Rev. B, **74** 054429 (2006).

Abschließend ein großes Dankeschön an alle, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben:

Ein besonderer Dank gilt Herrn Prof. PD Dr. Bernd Pilawa für die interessante Aufgabenstellung, die große Hilfs- und Diskussionsbereitschaft und die exzellente Betreuung.

Herrn Prof. Dr. Hilbert von Löhneysen danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats und die Erlaubnis am 20 T-System Relaxationszeiten untersuchen zu können.

Herrn Prof. Dr. Elmar Dormann für die anregenden Diskussionen und die Möglichkeit, die apparative Ausrüstung der Arbeitsgruppe zu benutzen.

Dr. Mladen Horvatić und Dr. Claude Berthier für die große Unterstützung bei den Messungen am „Grenoble High Magnetic Field Laboratory“ und besonders Mladen für seine stete Bereitschaft über physikalische Problemstellungen zu diskutieren.

Prof. Dr. Oliver Waldmann für die sehr gute Zusammenarbeit beim Cäsiumprojekt.

Dr. Wolfgang Wendl und Frau Ilse Odenwald für die Kristallzucht.

Danke an die Mitglieder und die Ehemaligen der klein gewordenen Arbeitsgruppe für das tolle Arbeitsklima. Insbesondere den beiden Administratoren Jens und David für die Aufrechterhaltung des in die Jahre gekommenen Netzwerks und Silvia für die ESR-Messungen.

Michael Marz möchte ich danken für seine Hilfsbereitschaft am Magnetsystem.

Herrn Bernhard Saschin für den reichlichen Nachschub an Helium.

Stefan Brendelberger und Michael Glied, mit denen man nicht nur über die Physik sehr gut diskutieren kann, ebenso wie den namentlich nicht genannten Freunden und ehemaligen Studienkollegen.

Meinem Bruder Jens.

Sarah.

Ich bedanke mich bei meinen Eltern, für ihre uneingeschränkte Unterstützung.

